

Oral presentation | R1: Characterization and description of minerals (Joint Session with The Gemmological Society of Japan)

📅 Fri. Sep 17, 2021 2:00 PM - 4:45 PM JST | Fri. Sep 17, 2021 5:00 AM - 7:45 AM UTC | 🖥️ Zoom Session 2

R1: Characterization and description of minerals (Joint Session with The Gemmological Society of Japan)

Chairperson: Masanori Kurosawa, Koichi Momma, Yasuyuki Banno

[Chairperson]

Masanori Kurosawa: R1-01 - R1-04

Koichi Momma: R1-05 - R1-07

Yasuyuki Banno: R1-08 - R1-11

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[R1-01] Characteristics and problems of absorption correction in quantitative chemical analysis by ATEM

*Kiyoshi Fujino¹, Naotaka Tomioka², Hiroaki Ohfuji³ (1. Non, 2. JAMSTEC, 3. Tohoku Univ.)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R1-02] Compositional dependence of EFG tensor of Fe²⁺ in M1 site of Ca-rich pyroxene

Daiki Fukuyama¹, *Keiji Shinoda¹, Yasuhiro Kobayashi² (1. Osaka City Univ. Sci., 2. KURNS)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R1-03] Preliminary report on ICP-MS quantitative analysis of U, Th, and Pb in mantle-derived olivine and serpentine

*Takenori Kato¹, Yukiko Kozaka³, Yoshihiro Asahara², Yui Kouketsu², Katsuyoshi Michibayashi² (1. ISEE, Nagoya Univ., 2. Nagoya Univ., 3. ISEE, Nagoya Univ, Kochi Univ.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R1-04] Differences of trace element in Japanese Akoya Cultured Pearl

*Kentarō Emori¹, Hiroshi Kitawaki¹, Masahiro Sato², Junko Yazaki² (1. Central Gem Laboratory, 2. Pearl Science Laboratory)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[R1-05] Sulphur atom positions of katoite from Tadano, Fukushima Prefecture, Japan

*Yasuyuki Banno¹, Koichi Momma², Ritsuro Miyawaki², Michiaki Bunno³ (1. AIST, 2. NMNS, 3. Univ. of Tokyo)

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[R1-06] Occurrence and genesis of Ca-rich nepheline and associated minerals in the Kajishiyama basanite, Tsuyama, Okayama Prefecture, SW Japan

[Presentation award entry]

*Keiya Yoneoka¹, Maki Hamada¹, Syoji Arai¹ (1. Kanazawa Uni. Nat.)

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[R1-07] Local structure of Ni and Ni minerals in listvenite in the Nishisonogi unit Nagasaki metamorphic rocks

*Kohei Unoki¹, Tadao Nishiyama¹, Ginga Kitahara¹, Akira Yoshiasa¹, Makoto Tokuda², Kunio Yubuta³, Kazumasa Sugiyama² (1. Kumamoto Uni. Sci., 2. Tohoku Uni., 3. Kyushu Uni.)

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

休憩

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[R1-08] Cylindrical amesite from Yakiyama, Iizuka, Fukuoka Prefecture, Japan

Yuki Isshiki², Yuya Takeda², *Seiichiro Uehara¹, Satomi Enju³ (1. Kyushu Univ. Museum, 2. Kyushu Univ. Fac. Sci., 3. Ehime Univ.)

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[R1-09] Follow-up report on Chibaite from north Fossa Magna area, central Japan

*Koichi Momma¹, Hiroshi Miyajima², Norimasa Shimobayashi³, Takashi Ishibashi⁴, Nobuyuki Takayama⁵, Toshiro Nagase⁶, Ritsuro Miyawaki¹, Satoshi Matsubara¹, Akira Ijiri⁷, Yoshihiro Furukawa⁸ (1. NMNS, 2. Itoigawa City Council Member, 3. Kyoto Univ., 4. Masutomi Mus. Geo. Sci., 5. Friends of Fossa Magna Museum, 6. Tohoku Univ., Mus., 7. Kobe Univ., 8. Tohoku Univ.)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[R1-10] Mn-dominant variety of tetrahedrite from Teine mine, Hokkaido

*Koichi Momma¹, Masaaki Shimizu², Yoko Kusaba¹, Yoshiya Ohki³ (1. NMNS, 2. Hokuriku Polytechnic College, 3. Nippon Chigaku Kenkyu-kai)

分析電顕での吸収補正による定量分析の特徴と問題点

藤野清志*, 富岡尚敬(海洋研究開発機構), 大藤弘明(東北大)

Characteristics and problems of absorption correction in quantitative chemical analysis by ATEM

Kiyoshi Fujino*, Naotaka Tomioka (JAMSTEC), Hiroaki Ohfuchi (Tohoku Univ.)

1. はじめに

分析電顕による化学組成の定量分析では、以下の Cliff-Lorimer の式が広く用いられる。

$$\frac{C_i}{C_j} = k_{ij} \frac{I_i}{I_j} \quad (1)$$

ここに、 C_i , C_j は i , j 元素の重量%, I_i , I_j は i , j 元素の X 線強度, k_{ij} は k ファクターと呼ばれる。 k_{ij} が既知なら、 I_i , I_j を測ることで C_i , C_j が得られる。逆に C_i , C_j が既知の試料で I_i , I_j を測れば、 k ファクターが実験的に得られる。多くの場合は、同じ鉱物種の同じような組成で k ファクターの厚さに対する検量線を求めておき、未知試料の k ファクターをその検量線上に求めて定量計算を行っている。この方法は簡便ではあるが、平均原子番号が大きく異なる試料には使えない。しかし、同じ鉱物種の検量線を外挿して厚さ 0 での k ファクターを実験的に求めておけば、理論的な吸収補正計算によって幅広い組成範囲で試料の定量分析を行う事ができる。

吸収補正計算による定量分析はこのような利点を持つが、適正な使用法が確立されていないため、あまり広く使われていない。我々はこの吸収補正計算による定量分析で、簡便で有効な使用法を見出したので、紹介する。

2. 吸収補正計算による定量分析

吸収補正計算による定量分析では、式(1)の k_{ij} として、 $k_{ij} = k_{ij}^0 A(\Delta t)$ を用いる。 k_{ij}^0 は厚さ 0 での k ファクター、 $A(\Delta t)$ は厚さ Δt での吸収補正項で、以下の式になる。

$$A(\Delta t) = \frac{\mu_i^m}{\mu_j^m} \cdot \frac{\{1 - \exp(-\mu_j^m \rho \Delta t \alpha)\}}{\{1 - \exp(-\mu_i^m \rho \Delta t \alpha)\}} \quad (2)$$

$$\alpha = \text{cosec } \theta$$

ここで、 μ_i^m , μ_j^m は i , j X 線に対する質量吸収係数、 ρ は試料の密度、 θ は検出器の X 線取り込み角である。最近の分析ソフトでは、どれもこの計算式を用いている。

吸収補正計算では、酸素を独立の元素として計算する場合と、すべて酸化物として計算する場合の 2 通りがある。前者の場合は、未知な薄膜の厚さを選ぶのに、酸素の値が理想化学式通りになるようにする、あるいは電荷中和となるようにする (E. Van Cappellen の方法) 等の選択が行われている。一方、後者の場合は、すでに電荷中和は成り立っているため、酸素の値が理想化学式通りになるようにする等の選択が行われている。しかし、どのように厚さを選択すれば正確な組成が得られるかの方法が確立されておらず、選んだ薄膜の厚さが実際の厚さと同じかどうかについても、ほとんど議論されてこなかった。

3. 結果

今回、我々はあらかじめ厚さを実測した組成既知の試料を用いて、それぞれの計算法で得られた組成が正確なのはどの方法か、またその時に選んだ厚さは実測の値と合うかどうかを調べた。結論として、酸素を独立元素として計算するよりも、酸化物として計算した方が正確な組成が得られることが分かった。その際の厚さを選ぶのに用いた有効な方法と、そうして選んだ厚さが実測に比べてどうであるか等について、講演で報告したい。

Keywords: Analytical TEM, quantitative chemical analysis, absorption correction.

*Corresponding author: kfujino7241@gmail.com

Caに富む輝石のM1席Fe²⁺の電場勾配テンソルと鉄の固溶成分の相関

福山大毅(阪市大・理), 篠田圭司(阪市大・理), 小林康浩(京大・複合研)

Compositional dependence of EFG tensor of Fe²⁺ in

M1 site of Ca-rich pyroxene

Daiki Fukuyama (Osaka City Univ.), Keiji Shinoda* (Osaka City Univ.),

Yasuhiro Kobayashi (KURNS)

⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy has been used widely to analyze Fe²⁺ and Fe³⁺ ratio in minerals. Recently, Mössbauer microspectroscopy is used to measure the spectra of individual single crystal in a thin section. There are two crystallographically different cation sites named *M1* and *M2* in pyroxene structure. Fe²⁺ ions which occupy *M1* and *M2* sites give similar and overlapping quadrupole doublet. For powdered samples, intensity of quadrupole doublet can be assumed to be equal. However, intensity of quadrupole doublet of single crystal thin section is not equal and depends on the direction between γ -ray and crystallographic axes. Therefore, peak intensities of two doublets are necessary for reliable peak analyses of Mössbauer spectra which include similar and overlapping quadrupole doublets. The electric field gradient (EFG) tensor of the ⁵⁷Fe Mössbauer nucleus gives a constraint on the intensity of quadrupole doublet. Zimmermann (1975, 1983) introduced an experimental determination method of the EFG tensor from the Mössbauer spectrum of a single crystal and proposed a formulation of the EFG tensor from the intensities of the component peaks of an asymmetric Mössbauer doublet. Using Zimmermann's formulation, Shinoda and Kobayashi revealed the EFG tensor of Fe³⁺ in the octahedral *M1* site of aegirine (JMPS, 2019). In this study, we measured Mössbauer spectra of thin sections of single crystal of Ca-rich pyroxenes (diopside, augite and hedenbergite) and calculated EFG tensors of three different compositional pyroxene from intensity variation of quadrupole doublet. Crystallographic orientation of three pyroxenes were determined using X-ray precession camera. From three EFG tensors of this study and an EFG tensor studied by Tennant et al. 2000, we will discuss compositional dependence of EFG tensor of Fe²⁺ in *M1* site of Ca-rich pyroxene.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, microspectroscopy, electric field gradient, Ca-rich pyroxene

*Corresponding author: shinodakeiji@osaka-cu.ac.jp

マントル起源のカンラン石・蛇紋石に含まれる U・Th・Pb の ICP-MS 定量分析結果

加藤丈典 (名古屋大)・小坂由紀子 (名古屋大・高知大)・浅原良浩・瀬瀬佑衣・道林克禎 (名古屋大)

Preliminary report on ICP-MS quantitative analysis of U, Th, and Pb in mantle-derived olivine and serpentine

Takenori Kato* (Nagoya Univ.), Yukiko Kozaka (Nagoya Univ, Kochi Univ.), Yoshihiro Asahara, Yui Kouketsu and Katsuyoshi Michibayashi (Nagoya Univ.)

マントルの化学的不均質性が地震波や Sr、Nd、Pb 同位体比などから議論されている。しかし、厳密なモデルは確立されておらず、より多くの情報が必要とされている。また、マントル物質に含まれる微量元素濃度も、上部マントルをモデル化するうえで重要な役割を果たすと考えられる。

カンラン石は上部マントルの主要構成鉱物である。しかし、カンラン石の微量元素濃度分析は玄武岩・斑レイ岩に含まれるものや熔融実験の結果などがほとんどであり、マントルに直接由来するカンラン石中の微量元素濃度の報告は多くない。特に、アクチノイドであるウラン (U) やトリウム (Th) と、その放射壊変で生成される鉛 (Pb) については、限られた報告しかない (Heier & Carter, 1964; Cargnan et al., 1996; De Hoog et al., 2010 など)。本研究では、マントル由来のカンラン石、および、蛇紋石について U、Th および Pb の濃度を定量分析し、それらの元素の濃度範囲を明らかにすることにした。

カンラン石試料は、ハルツバージャイト

Keyword: olivine, serpentine, trace elements, ICP-MS, mantle

*Corresponding author: kato@nendai.nagoya-u.ac.jp

(トンガ海溝)、レルズライト (マリアナ海溝)、キンバーライト中のザクロ石レルズライト捕獲岩 (南アフリカ・キンバリー) 及び玄武岩中の捕獲岩 (中国・大麻坪) を用いた。

蛇紋石類は、蛇紋岩 (マリアナ海溝)、アンチゴライト (京都府)、リザーダイト及びクリソタイル (鉱物標本) の各試料を用いた。

岩石試料については鉱物を粉碎し、包有物の認められない試料を実体顕微鏡で採取した。試料を酸分解し、名古屋大学環境学研究科の ICP-MS (アジレント・テクノロジー製 7700x) を使い、XSTC-331 (SPEX) を標準物質として定量分析を行った。

カンラン石中の U、Th、Pb の濃度はいずれも数百 pg/g~数十 ng/g であった。また、蛇紋石はいずれも数 ng/g~数百 ng/g の範囲内であった。

(1) いずれの試料も検出可能な濃度の U、Th、Pb を含んでいること、(2) 産状によるばらつきがあること、および、(3) 蛇紋石はカンラン石よりも多くの U、Th、Pb を含んでいることが示された。

国産アコヤ真珠の養殖地による微量元素の相違

江森健太郎、北脇裕士(中央宝石研究所)、
佐藤昌弘、矢崎純子(真珠科学研究所)

Differences of trace element in Japanese Akoya Cultured Pearl

Kentaro Emori*, Hiroshi Kitawaki (Central Gem Laboratory),
Masahiro Sato, Junko Yazaki (Pearl Science Laboratory)

In order to try for origin determination of pearl using LA-ICP-MS, we analyzed changes through the treatments of pearls and differences among “Shima, Mie”, “Komobuchi, Ehime”, “Amakusa, Kumamoto”, “Iki, Nagasaki”, “Tsushima, Nagasaki” and “Sasebo, Nagasaki”.

近年、アコヤ養殖真珠は、海外でも養殖がおこなわれているが、JAPAN ブランドとしての国産アコヤ養殖真珠の人気は高い。また、他分野でよく話題となるトレーサビリティーの問題からも国産アコヤ養殖真珠の産地鑑別は商業的な意義があり、養殖地による微量元素の相違は自然科学的にも興味深い。

毎年母貝から取り出され加工される宝石である。加工は薬品等に浸漬する作業を伴うため、真珠層中のタンパク質に含まれる成分が流出、もしくは薬品成分の沈着が想定される。また、養殖する海域の化学組成も毎年均一でない可能性があるため、浜揚げされた年による微量元素濃度差がある可能性も存在する。

本研究では真珠の産地鑑別の可能性を探るため、LA-ICP-MS による真珠の加工による真珠の微量元素の変化、また、浜揚げ産地による微量元素の差を比較した。

加工による微量元素の変化は、産地毎に行うべきであるが、産地・加工過程が多く、煩雑になるため、比較的近い同一県内である長崎県対馬・壱岐・佐世保で浜揚げされたアコヤ養殖真珠計 20 点をサンプルとして用いた。未加工の浜揚げ珠 5 点、浜揚げ後、メタノールを用い 50°C で一晩前処理を行った真珠 5 点(前処理珠)、前処理後に 2% 過酸化水素水を用い 1~6 週間漂白した真珠 5 点(漂白珠)、漂白後 0.1% の染色溶液を用

Keywords: Akoya Cultured Pearl, LA-ICP-MS

*Corresponding author: emori@cgl.co.jp

い一晩調色を行った 5 点(調色珠)に分け、分析を行った。

また、産地による違いを確認するため、2021 年三重県志摩、愛媛県寿海、熊本県天草、長崎県壱岐・対馬・佐世保の 6 つの産地で浜揚げされたアコヤ養殖真珠 10 点ずつ分析を行った。

分析に用いた LA-ICP-MS 装置は LA 装置として NWR UP-213、ICP-MS 装置として Agilent 7900rb を用いた。

加工の変化を追った結果、それぞれの元素に多少の変動が見られたが、誤差範囲で違いを見出すことはできず、加工過程による元素の動きを追うことはできなかった。

また 2021 年浜揚げを行った 6 つの産地の真珠について三重県志摩産の真珠からは他産地と比較し Mn が多く、長崎県の産地は Mg が少ないという特徴が見いだされた。また、線形判別分析のアルゴリズムを用いて分別したところ、長崎県の 3 つの産地(壱岐・対馬・佐世保)の区別は難しいが、三重県、愛媛県、熊本県、長崎県の 4 つの県の区別が可能であることが判った。

LA-ICP-MS を用いた真珠の産地鑑別については、加工による影響、海洋による影響が存在する上、生産地も多く、調査しなければいけない項目は非常に多い。しかし、本研究において県別の区別を行うことができた。これは、海域による影響の違いが真珠に影響を与えていると推測される。

福島県多田野産加藤石榴石に含まれる

硫黄の原子位置について

坂野靖行* (産総研)・門馬綱一・宮脇律郎 (国立科博)・豊 遙秋 (東大総博)

Sulphur atom positions of katoite from Tadano, Fukushima Prefecture, Japan

Yasuyuki Banno* (AIST), Koichi Momma, Ritsuro Miyawaki (NMNS),
Michiaki Bunno (Univ. of Tokyo)

加藤石榴石は石榴石超族鉱物の 1 種である。石榴石超族の一般組成式は $\{X_3\}[Y_2](Z_3)\varphi_{12}$ と表現され、灰礬石榴石—加藤石榴石系列の一般組成式は $\{Ca_3\}[Al_2](Si_{3-x}\square_x)O_{12-4x}(OH)_{4x}$ と表現でき、Ca が X 席 (8 配位, 24c 位置), Al が Y 席 (6 配位, 16a 位置), Si 及び空孔(\square)が Z 席 (4 配位, 24d 位置) を占める。加藤石榴石は少量の硫黄(S)を含むことが知られており、S は $(SO_4)^{2-}$ として、すなわち S^{6+} として Z 席を占めると考えられている(e.g., Passaglia and Rinaldi, 1984)。

坂野・豊(2019:日本鉱物科学会講演要旨)は福島県郡山市多田野産加藤石榴石の EPMA による化学組成分析を行い、加藤石榴石は少量の S, F, Cl を含むことを明らかにし、S は $(SO_4)^{2-}$ として Z 席を占めるとした場合、Y 席には最大で 0.27 apfu の空孔(\square)が存在すると結論づけた。今回この仮説を検証するために多田野産加藤石榴石の単結晶構造解析を行なった。

構造解析用の試料は EPMA により分析を行なった薄片から掘削した加藤石榴石断片 (100 x 50 x 30 μm) を使用した。断片の実験式(S は Z 位置を占めると仮定, n = 1)は $\{Ca_3\}[Al_{1.466}Fe^{3+}_{0.260}Mg_{0.103}Ti_{0.016}\square_{0.155}]_{\Sigma 2.000}(Si_1.$

$_{191}S^{6+}_{0.154}\square_{1.655})_{\Sigma 3}[(OH)_{6.689}O_{5.140}F_{0.119}Cl_{0.052}]_{\Sigma 12}$ である。最初の解析結果は R1 = 3.8 % で、Y 席の電子数は 29.6 epfu, Z 席は 16.9 epfu であった。これらは EPMA 実験式から計算される値 (Y = 27.4 epfu, Z = 19.1 epfu) に比べ、Y 席は予想よりも重く Z 席は予想より軽い結果となった。そこで S はすべて Y 席を占めるとした EPMA 実験式を仮定して電子数を計算すると Y = 29.9 epfu, Z = 16.7 epfu となり、解析結果から得られる値とよく一致した。差フーリエ図において Y 席の周囲に残差が認められたため、それを S と仮定して解析を進めた結果 (S 席を設定。S 席の占有率を EPMA 値の S = 0.154 apfu とするよう固定。Y 席占有率 + S 席占有率 = 1 を仮定), R1 は 3.5 % に低下し、S 席は 32e 位置を占め、原子座標 x = 0.0285(16), y = 0.0285(16), z = 0.0285(16) が得られた。原子間距離から S は $(SO_3)^{2-}$ もしくは $(S_2O_6)^{2-}$ として存在していると解釈できる。この解析結果から得られる Y 席 + S 席の電子数は 31.4 epfu, Z 席は 17.0 epfu であった。

Keywords: katoite, structure refinement, Tadano

*Corresponding author: y-banno@aist.go.jp

岡山県津山地域加治子山に産するベイサナイト中の Caに富むネフェリン及び共生鉱物の産状と成因

米岡佳弥*、濱田麻希、荒井章司（金沢大・院自）

Occurrence and genesis of Ca-rich nepheline and associated minerals in the Kajishiyama basanite, Tsuyama, Okayama Prefecture, SW Japan

Keiya Yoneoka*, Maki Hamada and Shoji Arai (Kanazawa Uni. Nat.)

準長石族鉱物に属するネフェリンはシリカに不飽和なアルカリ岩に産する鉱物であり、理想化学式は $K_2Na_6Al_8Si_8O_{32}$ ($Z=1$) で表される。これまでに Ca に富むネフェリンは、エチオピアの Korath Range (0.28 atoms per formula unit) や静岡県南崎 (0.319 apfu) から報告されているが、報告例が少なく成因は不詳である。岡山県津山市加治子山ベイサナイトの全岩化学組成およびノルム組成は、鷹村 (1973) により報告され、Hirai and Arai (1983) は初めて同地域のベイサナイト中からネフェリンを発見した。そして、加治子山ベイサナイトのネフェリンは、理想的なものよりも Ca に富むことが明らかになった。そこで、加治子山ベイサナイトを構成する鉱物、特に Ca に富むネフェリンについて詳細な記載および化学分析を行い、その成因を明らかにしたい。

加治子山ベイサナイトは暗青灰色で塊状細粒であり、カンラン岩捕獲岩及びそれら由来の外来結晶を含む。また、沸石や稀に方解石を含む晶洞が存在する。斑晶はカン

ラン石と単斜輝石であり、石基はネフェリン、カンラン石、単斜輝石、スピネル、斜長石、アルカリ長石、アパタイト及び沸石で構成される。ネフェリンは不定形の間隙充填鉱物として結晶の間を埋めており、一部、沸石に変質している。

ネフェリンは Ca を最大 0.467 apfu (CaO, 2.31 wt.%) 含み、他地域の Ca に富むネフェリンと比べても Ca に富んでいる。また、ネフェリンの CaO 量と全岩の P_2O_5 含有量には負の相関が認められる。

加治子山ベイサナイト中の Ca に富む鉱物は、単斜輝石、斜長石及びアパタイトである。産状より、ネフェリンは間隙充填鉱物であるため結晶化の最後のステージで晶出し、針状のアパタイトはネフェリンと前後して晶出したと考えられる。これらから、低 P のベイサナイト質マグマ中ではアパタイトの晶出量が少なくなり、残留メルト中の Ca 量が高くなるために Ca に富むネフェリンが形成したと考えられる。

Keywords: nepheline, basanite, apatite, calcic

*Corresponding author: kei8.103a@stu.kanazawa-u.ac.jp

長崎変成岩西彼杵ユニット中に産するリストベナイト中の Ni の局所構造と Ni 鉱物

鶴木康平* (熊本)、西山忠男(熊本)、北原銀河(熊本)、吉朝朗 (熊本)、
徳田誠(東北大)、湯蓋邦夫(九大)、杉山和正 (東北大)

Local structure of Ni and Ni minerals in listvenite in the Nishisonogi unit Nagasaki metamorphic rocks.

Kohei Unokia* (Kumamoto Univ.), Tadao Nishiyama (Kumamoto Univ.), Ginga Kitahara (Kumamoto Univ.), Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ.), Makoto Tokuda (Tohoku Univ.), Kunio Yubuta (Kyushu Univ.), Masakazu Sugiyama (Tohoku Univ.)

Mineralogical studies of Ni minerals in listvenite in Nagasaki metamorphic rocks were performed by chemical analyses, single crystal structure analyses and XAFS measurements.

長崎変成岩西彼杵ユニット中に産するリストベナイト(炭酸塩化蛇紋岩:石英炭酸塩岩)に含まれる Ni 鉱物の鉱物学的検討を行った。西彼杵半島西部雪浦には超高压変成条件を示す蛇紋岩メランジュが産し、その温度圧力条件は 450°C, 2.8GPa 程度と推定されている[1]。リストベナイトは一般的には Cr と Ni に富む岩石であるが、雪浦のリストベナイトには Cr 鉱物は少なく、多様な Ni 鉱物が産出する。Ni 鉱物は、Millerite、Ulmannite、Gersdorffite、Violarite、Pentlandite など多様であり、Pyrite や Chalcopyrite も産する。Co は特に Violarite に凝集している。Ni を非常に多く含む Phengite も産する。これらの鉱物は複合粒子を形成しておりその組織から、Chalcopyrite や Chromite、Pyrite が初生鉱物であり、その後 Violarite、Millerite、Pentlandite が産し、Gersdorffite、Ulmannite、の順に晶出したと考えられる。化学組成分析と単結晶構

造解析、XAFS 測定を行った。これらの結果より、デバイ温度の θ_D 計算した。 θ_D は高い順から pyrite、Violarite、Millerite、Pentlandite、Ulmannite、Gersdorffite の順となり、産出順序と良い一致が見られた。Ulmannite と Gersdorffite の固溶体の産状と化学組成から、これらの間に不混和領域が存在することが判明した。この系の新たな相図を提唱する。また、Pentlandite の結晶構造と化学組成から温度・圧力の推定を行った[2]。雪浦のリストベナイト細粒部分は特徴的な明るい緑色を呈する。XAFS 解析から、6 配位 Ni^{2+} の特徴的な占有が確認できた。Cr は Chromite に主に存在し、Co や Ni がカルコゲンやニクトゲン鉱物として沈殿していることなど、他の産地のリストベナイトと異なった点が多く見られた。

[1] T. Nishiyama et al. 2020

[2] K. Tsukimura et al. 1992

Keywords: listvenite (listwanite), Ni minerals, Ulmanite, Gersdorffite, Pentlandite

*Corresponding author: 194d8151@st.kumamoto-u.ac.jp

福岡県飯塚市八木山産の円筒状アメサイト

一色優希・武田侑也(九大・理・地惑)・上原誠一郎* (九大・博物館)・

延寿里美 (愛媛大・理工)

Cylindrical amesite from Yakiyama, Iizuka, Fukuoka Prefecture, Japan

Yuki Isshiki, Yuya Takeda (Dept. Earth & Planet. Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.), Seiichiro Uehara*

(Kyushu Univ. Museum) and Satomi Enjyu (Ehime Univ.)

1. はじめに

蛇紋石は理想組成 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ で、一般に少量の Fe や Al を含む。Mg に富む蛇紋石鉱物は円筒状のクリソタイル、板状で波状の超構造を持つアンチゴライト、板状のリザーダイトに分類される。蛇紋石と固溶体関係にある鉱物としてアメサイト(理想組成 $(Mg_2Al)(SiAl)O_5(OH)_4$) があり、一般に比較的粗粒の板状結晶として産する。昨年の年会で本産地の蛇紋岩体に伴うロジン岩中の Al-蛇紋石とアメサイトの産状等について報告した。今回、Al-蛇紋石とアメサイトの微細組織観察及び化学組成の検討を行った。その結果、ナノスケールの化学組成不均質および新しい蛇紋石鉱物の微細構造を見いだした。

2. 試料および実験

Al-蛇紋石・アメサイトの微細組織観察と化学組成を走査電子顕微鏡(SEM-EDS: JEOL JSM-7001F 等)および九州大学超顕微解析研究センターの透過電子顕微鏡 (TEM-EDS JEOL JEM-ARM 200CF 等)を使用し検討した。

3. 結果

ロジン岩を切る Mg 端成分組成に近い蛇紋石あるいは Al-蛇紋石からなる細脈

に沿ってロジン岩の構成鉱物の変質部があり、Al-蛇紋石、アメサイトなどを生じている。試料 Rod3 では薄茶色透明のアメサイト中に白色不透明の Al-蛇紋石を産すると昨年報告したが、この白色部は微細な結晶で(約 50-300 nm), 化学組成の異なる円筒状、板状、繊維状、不定形の粒子からなっていた(Fig.)。化学組成は3相(アメサイト、蛇紋石、蛇紋石+タルク)に分けられる。この中で円筒状の粒子は内直径 80-250 nm, 外直径 120-350 nm, 長さ(最長) 2 μm で、Al 陽イオン数 1.3 (O=7) のアメサイト組成である。また、内部に板状結晶を伴うことが多い(Fig. 中の矢印の先)。この円筒状結晶は異常に大きな内径と外径を持つ特徴がある。

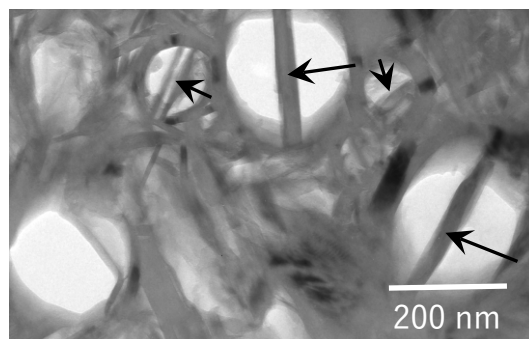


Fig. STEM BF image of large cylindrical amesites in the specimen Rod3 from Yakiyama, Iizuka, Fukuoka Prefecture, Japan. Arrows indicate platy crystals in cylindrical amesite.

Keywords: cylindrical amesite, Al-serpentine, new structure, Yakiyama

Corresponding author: uehara@geo.kyushu-u.ac.jp

北部フォッサマグナ地域から産出した千葉石の続報

門馬綱一・(国立科博)・宮島宏(糸魚川市議会議員)・下林典正(京大・院理)・
石橋隆(益富地学会館)・高山信之(フォッサマグナミュージアム友の会)・
長瀬敏郎(東北大総学博)・宮脇律郎・松原 聡(国立科博)・井尻暁(神戸大学)・
古川善博(東北大・院理)

Follow-up report on Chibaite from north Fossa Magna area, central Japan

Koichi Momma* (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), Hiroshi Miyajima (Itoigawa City Council Member),
Norimasa Shimobayashi (Kyoto Univ.), Takashi Ishibashi (Masutomi Mus. Geo. Sci.), Nobuyuki Takayama
(Friends of Fossa Magna Museum), Toshiro Nagase (Tohoku Univ., Mus.), Ritsuro Miyawaki, Satoshi Matsubara
(Nat'l. Mus. Nat. Sci.), Akira Ijiri (Kobe Univ.), Yoshihiro Furukawa (Tohoku Univ.)

千葉石は千葉県南房総市荒川から産出し、2011年に記載されたシリカクラスレート鉱物で、結晶構造中にメタンやエタンなどの炭化水素ガス分子を含むことが特徴である。その後、2013年の鉱物科学会年会において、世界で2番目となる千葉石の産地として「北部フォッサマグナ地域から産出した千葉石」の報告を行なった。その際、私有地内に位置する露頭の荒廃を懸念して詳細位置は伏せていたが、このたび、地元自治体において天然記念物に指定されたことから、改めて続報として報告する。

千葉石の産出が確認されたのは長野県小谷村沖で、母岩は後期中新世の前沢層に貫入した鮮新世の安山岩の小岩体である。この安山岩体は、破碎構造が顕著であり、一部は角礫状を呈す。安山岩の裂隙および角礫の間を埋めて方解石・石英脈が発達し、部分的には炭酸塩岩質の砂岩が取り込まれている。こうした特徴から、この火成岩体は、未固結の海底堆積物に貫入したハイアロクラスタイトと考えられる。周囲には、堆積岩層に貫入した類似の小規模な火成岩体がいくつか存在するが、顕著な破碎構造を示し、千葉石の産出を確認できたのは、今のところ1つの岩体だけである。

Keywords: chibaite, silica clathrate, pseudomorph, Fossa Magna

*Corresponding author: k-momma@kahaku.go.jp

産出する結晶の大半は石英の仮晶に変化しているが、一部、未変質の千葉石が確認された。原産地の千葉石は室温にて立方晶系から正方晶系への対称性低下が見られたが、本産地の千葉石は、単結晶 X 線構造解析の結果、平均構造については、骨格構造の最高の対称性である $Fd\bar{3}m$ であった。しかし、差フーリエ図では、酸素原子の周囲に顕著に残差がみられ、酸素原子がその平均位置の周囲に統計的にディスオーダーすることで、ローカルな対称性は依然として $Fd\bar{3}m$ よりも低下していることが示唆される。ガスクロマトグラフ同位体質量分析計による分析の結果、千葉石中のガス分子のモル比は、メタン 55%、CO₂ 38%、その他 *i*-ブタン、プロパン、エタン、*n*-ブタンの順であった。メタンの $\delta^{13}C$ は -42.2‰ であった。この同位体比は、熱分解起源のメタンの同位体比(およそ -25‰ ~ -50‰) と整合的である。

千葉石を産出した「沖岩体」そのもの、および「シリカクラスレート鉱物とその仮晶」の2件が、2021年4月に長野県小谷村の天然記念物に指定され、露頭の一部には盗掘を防止するための防護柵が設置された。

北海道手稲鉱山から産出した Mn^{2+} が卓越する安四面銅鉱

門馬綱一・(国立科博)・清水正明(北陸能開大)・

草葉陽子(国立科博)・大木良弥(日本地学研究会)

Mn-dominant variety of tetrahedrite from Teine mine, Hokkaido

Koichi Momma* (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), Masaaki Shimizu (Hokuriku Polytechnic College),

Yoko Kusaba (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), Yoshiya Ohki (Nippon Chigaku Kenkyu-kai)

四面銅鉱の結晶構造は歪んだソーダライト型とみなすことができ、空間群 $\bar{I}43m$, 一般構造式は $M(2)_6M(1)_6X(3)_4S(1)_{12}S(2)$ ($Z = 2$) と書ける。 $M(2)$ および $M(1)$ の双方を Cu^+ が主に占める種として、従来は安四面銅鉱 (tetrahedrite, $X = Sb$) と砒四面銅鉱 (tennantite, $X = As$) に分類されていた。しかし、電荷バランスを保つためには2価の陽イオンが必須であるため、それぞれの組成式は $Cu_6[Cu_4(Fe,Zn)_2]Sb_4S_{13}$, $Cu_6[Cu_4(Fe,Zn)_2]As_4S_{13}$ といった形で書かれていた。一般に、たとえある元素がいずれの結晶学的サイトにおいても卓越しない場合であっても、それが電荷バランス上必須の元素である場合、本質的な構成元素として鉱物種を分ける基準として扱うことが基本である。そこで、四面銅鉱グループにおいても、2価の陽イオンにより種名を細分化するよう命名規約が改定された (Biagioni, *et al.*, 2020)。従来の安四面銅鉱と砒四面銅鉱は、2 価の陽イオンとして鉄が卓越するものと、亜鉛が卓越するもの、双方が古くから知られているため、鉄安四面銅鉱と亜鉛安四面銅鉱、鉄砒四面銅鉱と亜鉛砒四面銅鉱に細分され、その他の2価陽イオンを主体とする種は新鉱物として扱われることとなった。その後、水銀安四面銅鉱などが報告されているが、このたび、2価イオンとして Mn^{2+} が卓越する安四面銅鉱を見出したので報告する。

試料は手稲鉱山のズリより採集された 2 個体

の石英片で、 Mn^{2+} が卓越する安四面銅鉱は石英中に 2mm 以下の結晶粒として点在する。共生鉱物は重晶石、黄鉄鉱、および微細な鉄砒四面銅鉱である。鉄砒四面銅鉱は常に黄鉄鉱に接する一方、安四面銅鉱は黄鉄鉱と直接接することはなく、また個々の結晶粒には累帯や離溶組織は見られず均質であった。波長分散型の EPMA により決定した実験式は $[Cu_{5.99}Ag_{0.01}]_{\Sigma 6}[Cu_{4.20}(Mn_{1.73}Zn_{0.14}Fe_{0.05})_{\Sigma 1.12}]_{\Sigma 6.12}(Sb_{2.22}As_{1.78})_{\Sigma 4}S_{12.75}$ である。単結晶 X 線回折法による結晶構造解析を行い、信頼度因子 $R1 = 0.0098$ の結果が得られた。 Mn^{2+} は $M(1)$ サイトに入ることが確認され、これは他の四面銅鉱グループの傾向と調和的である。また、 $M(2)$ サイト (ワイコフ位置 $12e$) を占める Cu の一部は、 $24g$ の位置に統計的にディスオーダーしていることが確認された。

この鉱物は四面銅鉱グループの新種に相当すると考えられるため、申請を準備中である。

参考文献

Biagioni, C., George, L. L., Cook, N. J., Makovicky, E., Močlo, Y., Pasero, M., *et al.* (2020). *Am. Mineral.*, **105**, 109–122.

Keywords: tetrahedrite group, tetrahedrite, tennantite, Teine mine,

*Corresponding author: k-momma@kahaku.go.jp