

**2023年9月15日(金)**

ポスター | S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

**S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)**

12:00 ~ 14:00

[S2P-01] 弾性波速度と比抵抗のジョイントモデルに基づく海洋地殻でのクラックや水質変成の変遷

\*片山 郁夫<sup>1</sup>、谷本 和優<sup>1</sup>、赤松 祐哉<sup>2</sup> (1. 広島大学、2. 海洋研究開発機構)

12:00 ~ 14:00

[S2P-02] 愛媛県四国中央市浦山川に産するリスウェナイト及び蛇紋岩

\*高垣 光<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>1</sup> (1. 愛媛大・理)

12:00 ~ 14:00

[S2P-03] 愛媛県西部、頃時鼻超苦鉄質岩体の蛇紋岩類

「発表賞エントリー」

\*城口 結衣<sup>1</sup>、延寿 里美<sup>1</sup> (1. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[S2P-04] マントルウェッジ起源超苦鉄質岩中の輝石仮像組織と化学組成

\*和仁 拓望<sup>1</sup>、市山 祐司<sup>1</sup>、森下 知晃<sup>2</sup>、田村 明弘<sup>2</sup> (1. 千葉大学、2. 金沢大学)

12:00 ~ 14:00

[S2P-05] オマーンオフィオライトと西アルプスシュナイエ・ラゴネロオフィオライト蛇紋岩の多世代の炭酸塩脈中の流体包有物が記録する熱水流体

「発表賞エントリー」

\*犬飼 知宏<sup>1</sup>、川本 竜彦<sup>1</sup>、影田 樹哉<sup>1</sup>、田阪 美樹<sup>1</sup>、谷内 元<sup>2</sup>、Kenneth Koga<sup>3</sup>、Estelle Rose-Koga<sup>3</sup>、Christian Nicolle<sup>4</sup>、Baptiste Debret<sup>5</sup>、Marguerite Godard<sup>6</sup> (1. 静岡大学、2. 産業技術総合研究所、3. オルレアン大学・CNRS、4. クレルモン・オーベルニュ大学・CNRS、5. パリ地球物理学研究所・CNRS、6. モンペリエ2大学・CNRS)

12:00 ~ 14:00

[S2P-06] 東南極セール・ロンダーネ山地メーニパに産する含V緑色グロッシュラーに伴う石墨の炭素同位体組成とCOH流体の起源

\*河上 哲生<sup>1</sup>、足立 達朗<sup>3</sup>、M Satish-Kumar<sup>2</sup>、東野 文子<sup>1</sup>、宇野 正起<sup>4</sup> (1. 京都大・院理、2. 新潟大・院自然、3. 九州大・院比文、4. 東北大・院環境)

ポスター | R1: 鉱物記載・分析評価 (宝石学会(日本)との共催セッション)

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

**R1: 鉱物記載・分析評価 (宝石学会(日本)との共催セッション)**

12:00 ~ 14:00

[R1P-01] 福島県石川地方産モナズ石の化学組成とCHIME年代

\*坂野 靖行<sup>1</sup> (1. 産総研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-02] エジリンーオーゾイトのM1席を占めるFe<sup>3+</sup>のメスバウアー四極子ダブレットの強度テンソル

\*篠田 圭司<sup>1</sup>、小林 康浩<sup>2</sup> (1. 大工大・院理、2. 京大・複合研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-03] 単結晶X線回折を用いたcordieriteのSiとAlの秩序度指標の作成

\*西川 千尋<sup>1</sup>、篠田 圭司<sup>1</sup>、瀬戸 雄介<sup>1</sup> (1. 大工大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R1P-04] EPMAによる斜長石中のSr濃度定量分析手法の提案

\*岩橋 くるみ<sup>1</sup>、安田 敦<sup>2</sup>、西原 歩<sup>1</sup> (1. 産総研、2. 地震研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-05] イラク北東部ヤシン・テペ遺跡出土の青銅腐食片の鉱物学的・化学的特徴

\*黒澤 正紀<sup>1</sup>、池端 慶<sup>1</sup>、西山 伸一<sup>2</sup> (1. 筑波大・生命環境、2. 中部大・人間力創成)

12:00 ~ 14:00

[R1P-06] 群馬県南牧村三ツ岩岳産アメシストについて

\*川崎 雅之<sup>1</sup> (1. つくば市)

12:00 ~ 14:00

[R1P-07] 栃木県足尾鉱山産Claraite

\*丹羽 健文<sup>1</sup>、浜根 大輔<sup>2</sup>、土井 正一<sup>1</sup>、櫻井 浩<sup>1</sup>、沼尾 淳 (1. 名古屋鉱物同好会、2. 東大・物性研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-08] 愛媛県梶島に産出する斑れい岩中に見られる電気石と斑れい岩ペグマタイトに関する鉱物学的研究  
「発表賞エントリー」

\*太田 一樹<sup>1</sup>、下岡 和也<sup>1</sup>、斉藤 哲<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>1</sup> (1. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[R1P-09] 広島県能美島の花崗岩ペグマタイト産プロト鉄直閃石

\*大西 政之<sup>1</sup>、下林 典正<sup>2</sup>、浜根 大輔<sup>3</sup>、篠田 圭司<sup>4</sup>、延寿 里美<sup>5</sup> (1. 無所属、2. 京大・院理、3. 東大・物性研、4. 阪公大・院理、5. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[R1P-10] 岩手県舟子沢鉱山および小玉川鉱山から産出するノリッシュ雲母について

\*浜根 大輔<sup>1</sup>、永島 真理子<sup>2</sup>、鈴木 保光 (1. 東大・物性研、2. 山口大・創成科学)

12:00 ~ 14:00

[R1P-11] 西オーストラリア、ピルバラ地域、クリーパービル層におけるBIF中のチャート中のベルチェリンとシャモサイト

\*井口 祐輔<sup>1</sup>、清川 昌一<sup>2</sup>、武田 侑也<sup>3</sup>、上原 誠一郎<sup>4</sup> (1. 九大・院理・地惑、2. 九大・理・地惑、3. 九大・院地球社会、4. 九大・博物館)

12:00 ~ 14:00

[R1P-12] 長野県大鹿村のカンラン岩中の自然鉄を含む蛇紋石脈の微細構造

\*武田 侑也<sup>1</sup>、桑原 義博<sup>2</sup>、上原 誠一郎<sup>3</sup> (1. 九大・地球社会、2. 九大・比文、3. 九大・博物館)

ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

**R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物**

12:00 ~ 14:00

**[R2P-01] 動力学散乱理論に基づく電子顕微鏡像および電子回折パターンのシミュレーションソフトウェアの開発**\*瀬戸 雄介<sup>1</sup>、大塚 真弘<sup>2</sup> (1. 大阪公立大・院理、2. 名古屋大・未来材料・システム研)

12:00 ~ 14:00

**[R2P-02] 漂着軽石を出発物質としたカリ質ケイ酸質鉱物肥料合成の試み**

「発表賞エントリー」

\*浦添 春記<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup> (1. 東北大学)

12:00 ~ 14:00

**[R2P-03] 低温下または高圧下X線回折によるNH<sub>4</sub>Clの相転移その場観察**\*小松 一生<sup>1</sup>、村上 喬紀<sup>1</sup>、中野 智志<sup>2</sup>、鍵 裕之<sup>1</sup> (1. 東大・院理、2. 物材機構)

12:00 ~ 14:00

**[R2P-04] アルカリフラックスを用いた風化花崗岩（マサ土）からのケイ酸質カリ質鉱物肥料の合成**

「発表賞エントリー」

\*石田 大輝<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup> (1. 東北大・院理)

12:00 ~ 14:00

**[R2P-05] イソプロピルアミンを包接するシリカクラスレート自形結晶の合成とその特徴**\*磯谷 舟佑<sup>1</sup>、玉井 伸幸<sup>1</sup>、横山 優花<sup>1</sup>、谷 篤史<sup>1</sup>、瀬戸 雄介<sup>2</sup> (1. 神戸大・院人間発達環境、2. 大阪公立大・院理)

12:00 ~ 14:00

**[R2P-06] 微細組織と包有物から探る多結晶ダイヤモンド，カーボナードの起源**

「発表賞エントリー」

\*種谷 渉<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup> (1. 東北大学)

12:00 ~ 14:00

**[R2P-07] vateriteのcalcite化に与えるNaとKの効果の相違**\*古川 登<sup>1</sup>、木之田 亜海<sup>1</sup> (1. 千葉大学理学部地球科学科)

12:00 ~ 14:00

**[R2P-08] アルファリコイルトラック検出のための合成ジルコンの作成・検証**\*濱田 麻希<sup>1</sup>、長谷部 徳子<sup>2</sup> (1. 金沢大学・理工、2. 金沢大学環日本海域環境研究センター)

12:00 ~ 14:00

**[R2P-09] ラマンスペクトルによるAl-Fe<sup>3+</sup>系緑簾石中のFe<sup>3+</sup>含有量の見積り**\*永嶋 真理子<sup>1,2</sup>、Mihailova Boriana<sup>2</sup> (1. 山口大・院創成、2. Erdsystemwiss. Uni Hamburg)

ポスター | R4：地球表層・環境・生命

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

**R4：地球表層・環境・生命**

12:00 ~ 14:00

[R4P-01] アラゴナイトとカルサイトを含有する人工飼育サンゴの骨格組織観察

\*齋 聡子<sup>1</sup>、波利井 佐紀<sup>2</sup>、富岡 尚敬<sup>3</sup>、伊藤 元雄<sup>3</sup> (1. 山形大・理、2. 琉大・熱生研、3. JAMSTEC・高知コア研)

---

12:00 ~ 14:00

[R4P-02] 陽イオンの水和状態の違いが炭酸塩鉱物形成プロセスに与える影響：非水和溶媒を用いた検討

\*岩根 直<sup>1</sup>、川野 潤<sup>1</sup>、篠崎 彩子<sup>1</sup>、永井 隆哉<sup>1</sup> (1. 北海道大・院理)

---

12:00 ~ 14:00

[R4P-03] 超高感度STEMイメージング法を用いたクロシドライト石綿断面微細組織観察

大西 市朗<sup>1</sup>、\*三浦 颯人<sup>1</sup> (1. 日本電子(株))

ポスター | R7: 岩石・鉱物・鉱床 (資源地質学会 との共催 セッション)

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

**R7: 岩石・鉱物・鉱床 (資源地質学会 との共催 セッション)**

12:00 ~ 14:00

[R7P-01] 北海道然別地域産蛍光オパール<sup>1</sup>の蛍光スペクトルおよび蛍光寿命

\*飯森 俊文<sup>1</sup>、藤井 悠菜<sup>2</sup> (1. 室蘭工大・院工、2. 室蘭工大・工)

12:00 ~ 14:00

[R7P-02] 石川県富来鉱山生神地区の変質帯と鉱床の形成温度の推定

「発表賞エントリー」

\*川崎 大樹<sup>1</sup>、瀨田 麻希<sup>1</sup> (1. 金沢大学)

12:00 ~ 14:00

[R7P-03] 愛媛県八幡浜市に産出する含クロム石榴石脈

\*延寿 里美<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>1</sup>、島村 洋輔 (1. 愛媛大学・理)

12:00 ~ 14:00

[R7P-04] 茨城県常陸太田市妙見山リチウムペグマタイトの成因

「発表賞エントリー」

\*石寄 拓海<sup>1</sup> (1. 秋田大・院資源)

12:00 ~ 14:00

[R7P-05] 山口県東部、玖珂層群に胚胎する層状マンガン鉱床～荒瀬谷鉱山・倉谷鉱山

「発表賞エントリー」

\*秋本 悠作<sup>1</sup>、永島 真理子<sup>1</sup>、大和田 正明<sup>1</sup> (1. 山口大・創成科学)

12:00 ~ 14:00

[R7P-06] 秋田県荷葉岳大黒溶岩に含まれている灰長石巨晶の包有物からの成因の考察

「発表賞エントリー」

\*西脇 健凱<sup>1</sup>、越後 拓也<sup>1</sup> (1. 秋田大学・院国際資源)

12:00 ~ 14:00

[R7P-07] 海底火山活動地域に産する玉髓の形成過程2 秋田県男鹿地域

\*佐野 菜津子<sup>1</sup>、宮本 毅<sup>2</sup>、栗林 貴弘<sup>1</sup>、長瀬 敏郎<sup>3</sup> (1. 東北大・院理、2. 東北大・東北アジア研セ、3. 東北大・総学博)

12:00 ~ 14:00

[R7P-08] 福岡ノ場の2021年噴火由来軽石に見られるクリストバライトを含む長石集合体岩片

\*吉田 健太<sup>1</sup>、沢田 輝<sup>2</sup>、丸谷 由<sup>3</sup>、松田 渉<sup>3</sup> (1. 海洋研究開発機構、2. 富山大学、3. ネコのわくわく自然教室)

12:00 ~ 14:00

[R7P-09] 伊豆－マリアナ前弧域のマントル加水作用とマグマ形成史

\*山岡 璃音<sup>1</sup>、秋澤 紀克<sup>1</sup>、市山 祐司<sup>2</sup>、田村 明弘<sup>3</sup>、森下 知晃<sup>3</sup> (1. 東大、2. 千葉大、3. 金沢大)

12:00 ~ 14:00

[R7P-10] 北部マリアナトラフ、Central Grabenの最上部マントルの不均質性について—KR02-01航海から得られたかんらん岩類の(再)微細構造解析

\*針金 由美子<sup>1</sup>、田村 明弘<sup>2</sup>、仙田 量子<sup>3</sup>、森下 知晃<sup>2</sup>、山下 浩之<sup>4</sup> (1. 産業技術総合研究所、2. 金沢大学、3. 九州大学、4. 神奈川県立生命の星・地球博物館)

12:00 ~ 14:00

[R7P-11] 北極圏ウラル、ライ・イズ岩体の直方輝石に富む変成カンラン岩の形成過程

\*石丸 聡子<sup>1</sup>、藺田 梨衣<sup>1</sup>、三浦 真<sup>2,3</sup>、シュメレフ ウラジミール<sup>4</sup>、荒井 章司<sup>3</sup> (1. 熊大、2. GIA、3. 金沢大、4. Zavaritskii Inst. Geol. Geochem., RAS)

## ポスター | S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

■ 2023年9月15日(金) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

## S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

12:00 ~ 14:00

[S2P-01] 弾性波速度と比抵抗のジョイントモデルに基づく海洋地殻でのクラックや水質変成の変遷

\*片山 郁夫<sup>1</sup>、谷本 和優<sup>1</sup>、赤松 祐哉<sup>2</sup> (1. 広島大学、2. 海洋研究開発機構)

12:00 ~ 14:00

[S2P-02] 愛媛県四国中央市浦山川に産するリスウェナイト及び蛇紋岩

\*高垣 光<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>1</sup> (1. 愛媛大・理)

12:00 ~ 14:00

[S2P-03] 愛媛県西部、頃時鼻超苦鉄質岩体の蛇紋岩類

「発表賞エントリー」

\*城口 結衣<sup>1</sup>、延寿 里美<sup>1</sup> (1. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[S2P-04] マントルウェッジ起源超苦鉄質岩中の輝石仮像組織と化学組成

\*和仁 拓望<sup>1</sup>、市山 祐司<sup>1</sup>、森下 知晃<sup>2</sup>、田村 明弘<sup>2</sup> (1. 千葉大学、2. 金沢大学)

12:00 ~ 14:00

[S2P-05] オマーンオフィオライトと西アルプスシュナイエ・ラゴネロオフィオライト蛇紋岩の多世代の炭酸塩脈中の流体包有物が記録する熱水流体

「発表賞エントリー」

\*犬飼 知宏<sup>1</sup>、川本 竜彦<sup>1</sup>、影田 樹哉<sup>1</sup>、田阪 美樹<sup>1</sup>、谷内 元<sup>2</sup>、Kenneth Koga<sup>3</sup>、Estelle Rose-Koga<sup>3</sup>、Christian Nicollet<sup>4</sup>、Baptiste Debret<sup>5</sup>、Marguerite Godard<sup>6</sup> (1. 静岡大学、2. 産業技術総合研究所、3. オルレアン大学・CNRS、4. クレルモン・オーベルニュ大学・CNRS、5. パリ地球物理学研究所・CNRS、6. モンペリエ2大学・CNRS)

12:00 ~ 14:00

[S2P-06] 東南極セール・ロンダーネ山地メーニパに産する含V緑色グロッシュラーに伴う石墨の炭素同位体組成とCOH流体の起源

\*河上 哲生<sup>1</sup>、足立 達朗<sup>3</sup>、M Satish-Kumar<sup>2</sup>、東野 文子<sup>1</sup>、宇野 正起<sup>4</sup> (1. 京都大・院理、2. 新潟大・院自然、3. 九州大・院比文、4. 東北大・院環境)

## 弾性波速度と比抵抗のジョイントモデルに基づく海洋地殻でのクラックや水質変成の変遷

### Crack and alteration changes in oceanic crust inferred from joint model of elastic-wave velocity and electrical resistivity

\*片山 郁夫<sup>1</sup>、谷本 和優<sup>1</sup>、赤松 祐哉<sup>2</sup>

\*Ikuo KATAYAMA<sup>1</sup>, Kazumasa Tanimoto<sup>1</sup>, Yuya Akamatsu<sup>2</sup>

1. 広島大学、2. 海洋研究開発機構

1. Hiroshima University, 2. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

地震波速度や電気比抵抗は岩石中のクラックの存在に敏感なのに加え、岩石の水質変成にも影響を受ける。我々のグループでは、実験室で地震波速度と電気比抵抗の同時測定を実施し、それらのジョイントモデルを弾性有効媒質理論とパーコレーション理論を組み合わせることで提案している (Akamatsu et al. 2023 JGR)。本研究では、オマーンオフィオライトの苦鉄質岩の弾性波速度と電気比抵抗の同時測定を静水圧下で200MPa (地殻深部圧力に相当) まで行い、本モデルの妥当性を検証したのでその結果を報告する。また、弾性波速度と比抵抗のジョイントモデルをHole 504Bの掘削データに適用し、海洋地殻内でのクラックの変化に加え水質変成の影響についても考察した。コスタリカ海嶺近傍で実施されたHole 504Bでは海底下1.8kmまで掘削され、深さとともに地震波速度が連続的に増加し、約1.2kmでその増加率が低下しほぼ横ばいとなる。地殻内の1.2km以浅の地震波速度が急激に増加する領域はLayer2に相当し、1.2km以深の速度変化が緩やかになった領域がLayer3に相当すると考えられている。一方、電気比抵抗はLayer2に位置する深さ0.6kmあたりから急激に増加し、1.2km以深ではほぼ一定となる。このような地震波速度と電気比抵抗の深さ変化の違いは、クラックの分布だけでは説明がつかない。地震波速度はクラックの密度や変質の程度に敏感であるのに対し、電気比抵抗はクラックの連結性に敏感な特徴を持つ。ジョイントモデルを適用すると、クラック密度は深さとともに連続的に低下するのに対し、クラックの連結性は深さ0.6kmあたりで急激に低下することが示唆される。また、地震波速度は岩石の水質変成にも影響を受けることを考慮し、モデルインバージョンからクラック密度と連結性に加え水質変成の程度を推定すると、浅部では著しく水質変成を被っているのに対し、深さ0.8kmあたりから変質の程度は急激に下がることが推察される。これはクラックの連結度が低下することで流体移動のフラックスが限定的になることと関係していると考えられる。

キーワード：地震波速度、電気比抵抗、海洋地殻

Keywords: Seismic velocity, Electrical resistivity, Oceanic crust

## 愛媛県四国中央市浦山川に産するリスウェナイト及び蛇紋岩

## Listvenite and serpentinite from Urayama River, Shikokuchuo City, Ehime Prefecture, Japan

\*高垣 光<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>1</sup>\*Hikaru Takagaki<sup>1</sup>, Yohei Shirose<sup>1</sup>

1. 愛媛大・理

1. Ehime Univ. Sci.

【はじめに】リスウェナイトは蛇紋岩などの超苦鉄質岩及び苦鉄質岩の変質によって形成され、苦灰石や菱苦土石などの炭酸塩鉱物や石英を主とし、含クロム白雲母や硫化鉱物を伴うことを特徴とする緑色の岩石である。またリスウェナイトは剪断帯の中や近くに位置することが多い (Hall and Zhao, 1995)。日本では四国の中央構造線の活動に伴う剪断帯及び三波川帯の変成岩中から、蛇紋岩および泥質片岩が原岩と考えられるリスウェナイトなどが報告されている (皆川ほか, 2008; 白勢ほか, 2022)。本研究では愛媛県四国中央市浦山川の中央構造線の活動に伴う剪断帯より、蛇紋岩や泥質片岩が起源のリスウェナイト及び塊状の変質した蛇紋岩を見出したのでそれらの産状と鉱物学的な特徴、成因について報告する。

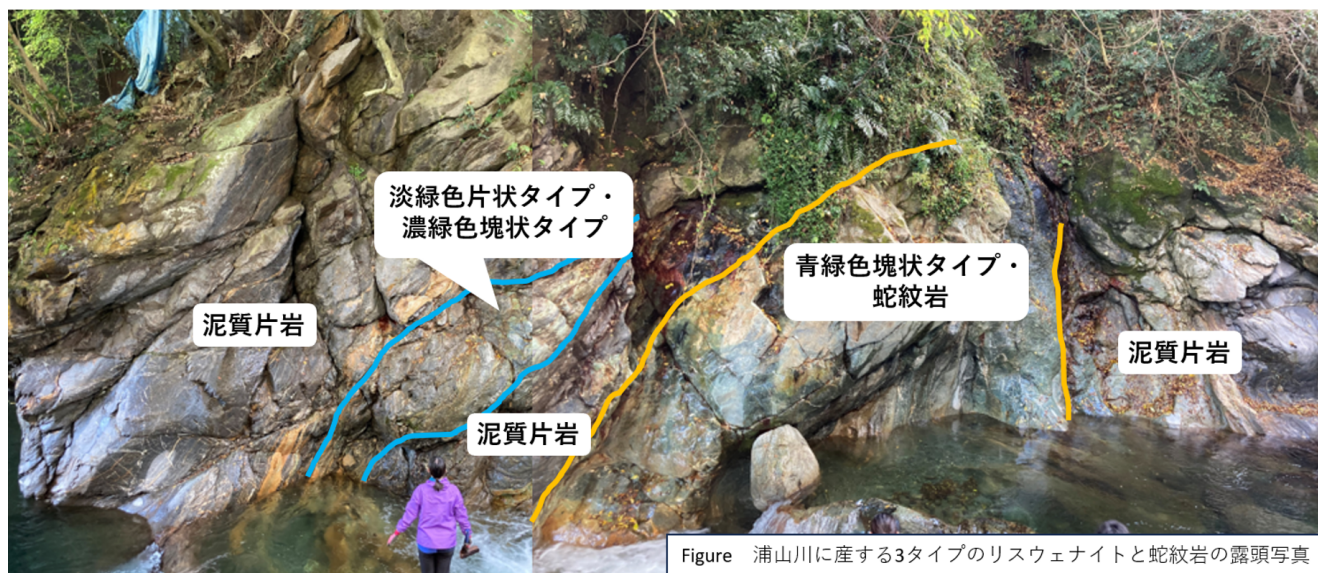
【産状・試料】中央構造線付近の浦山川には三波川変成帯に属する泥質片岩の剪断帯が分布している。剪断帯中に幅20 cm - 2 m程度の特徴の異なる3タイプの緑色の層状~塊状のリスウェナイトが共に産する。それぞれのリスウェナイトは下流から淡緑色で脆く片状、濃緑色で硬く塊状、青緑色で硬く塊状である (Figure)。いずれも緑色部には数mmの針ニッケル鉱などの硫化鉱物が含まれる。また青緑色の硬く塊状のリスウェナイトに伴って2 m程度の塊状の暗緑色の蛇紋岩が産する。【実験手法】観察、分析にはJEOL製走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-6510LV及びRIGAKU製粉末X線回折装置Ultima IVを用いた。

【結果・考察】分析の結果、3タイプのリスウェナイトはいずれも石英、菱苦土石、苦灰石を主とし、淡緑色片状リスウェナイトでは菱鉄鉱、含クロムカオリナイト、濃緑色塊状リスウェナイトではクロム鉄鉱、細粒の含クロム白雲母、青緑色塊状リスウェナイトでは菱鉄鉱、細粒の含クロムモンモリロナイトを含む。また、微量の針ニッケル鉱、ゲルスドルフ鉱、黄鉄鉱、輝コバルト鉱、チタン酸化物、ビオラル鉱が含まれる。淡緑色片状リスウェナイトは石英と菱苦土石、苦灰石による脈状の組織、濃緑色塊状リスウェナイトでは苦灰石脈、青緑色塊状リスウェナイトでは菱苦土石と苦灰石からなる炭酸塩脈が石英や菱苦土石を切るような組織が観察された。淡緑色片状リスウェナイト中の菱苦土石はコアとリムとで鉄の含有量に大きく差があり、コアでは0.09-0.12 (apfu)、リムでは0.40-0.45 (apfu) となり、リム部ではFe<sup>2+</sup>によるMgの置換が顕著である。淡緑色片状リスウェナイトの肉眼にて緑色が認められる部分では菱苦土石と苦灰石中に50~500 μmの含クロムカオリナイトが脈状に含まれる。濃緑色塊状リスウェナイトでは緑色部はブロック状で、細粒の石英の集合からなり、25 μm程度の含クロム白雲母が含まれる。青緑色塊状リスウェナイトは試料全体が緑色を呈しており、細粒の石英中に5 μm程度の含クロムモンモリロナイトが含まれる。塊状蛇紋岩はアンチゴライト、菱苦土石、苦灰石、石英を主とし、クロム鉄鉱、輝コバルト鉱、針ニッケル鉱、紅砒ニッケル鉱、ゲルスドルフ鉱を含む。またSEM観察の結果、アンチゴライトの化学組成は鉄を多く含み、0.26-0.31 (apfu) となる。苦灰石付近のアンチゴライト短冊状結晶は周縁部が菱苦土石に置換されていた。塊状蛇紋岩と濃緑色塊状リスウェナイトではクロム鉄鉱が含まれ、共にコアとリムとで組成差を有する。塊状蛇紋岩のクロム鉄鉱のコアではMg = 0.13-0.18, Al = 0.70-0.74, Fe<sup>3+</sup> = 0.14-0.18 (apfu)、リムではMg = 0.02-0.03, Al = 0.15-0.26, Fe<sup>3+</sup> = 0.71-0.78 (apfu) となる。濃緑色塊状リスウェナイトのクロム鉄鉱のコアではMg = 0.09-0.29, Al = 0.73-0.79, Fe<sup>3+</sup> = 0.15-0.23 (apfu)、リムではMg = 0.02-0.03, Al = 0.15-0.26, Fe<sup>3+</sup> = 0.63-0.81 (apfu) となる。リムはコアと比較するとMgとAlが少なく、Fe<sup>3+</sup>が多い。またリムはコアと比較すると、Tiがわずかに増加する。浦山川の3タイプのリスウェナイトはCa、COに富む流体との反応によって形成され、蛇紋岩のリスウェナイト化に伴い、Mg、Siに富む流体へと流体の組成が変化したと考えられる。クロ

ムを含む粘土鉱物の種類がいずれも異なり、変質した環境や時期が異なることが考えられる。また濃緑色塊状リスウェナイトと塊状蛇紋岩はいずれもクロム鉄鉱を含み、類似の化学組成と組織を有するため、起源を同じとする蛇紋岩が完全にリスウェナイト化したものとほとんど未変質の蛇紋岩が共に産していると考えられる。

キーワード：リスウェナイト、蛇紋岩、アンチゴライト、浦山川、クロム鉄鉱

Keywords: listvenite, serpentinite, antigorite, Urayama River, chromite



## 愛媛県西部、頃時鼻超苦鉄質岩体の蛇紋岩類

## Serpentinites from the Udonohana ultramafic body, Western Ehime Prefecture, Japan.

\*城口 結衣<sup>1</sup>、延寿 里美<sup>1</sup>\*Yui Joguchi<sup>1</sup>, Satomi Enju<sup>1</sup>

1. 愛媛大・院理工

1. Ehime Univ. Sci. &amp; Eng.

## 【はじめに】

蛇紋岩は超苦鉄質岩であるかんらん岩や輝岩が熱水変質をうけることで形成され、主にプレートの沈み込み帯や海嶺、海洋底に分布している。また蛇紋岩化作用に伴う反応として、蛇紋岩化過程を経験した熱水が斑レイ岩や玄武岩と反応することでロジン岩、CO流体との反応にて炭酸塩鉱物が形成される。

愛媛県八幡浜市の三瓶超苦鉄質岩体は東部の嶋山超苦鉄質岩体と西部の頃時鼻超苦鉄質岩体から構成され、島弧環境下で生成された様々な枯渇度を持つマグマから形成されたキュームレートの一部であったと考えられている(Ichihama 2015)。嶋山超苦鉄質岩体はダナイトやウェールライト、輝岩、頃時鼻超苦鉄質岩体はダナイトやウェールライト起源の蛇紋岩から構成される。頃時鼻超苦鉄質岩体は蛇紋岩化した後、400~500℃で脱水したといわれているが蛇紋岩化の過程やその多様性については明らかになっていない。本調査地域である頃時鼻海岸では頃時鼻超苦鉄質岩体と隣接する北部秩父帯の連続した露頭が見られ、蛇紋岩が広く分布している。本研究では蛇紋岩の多様性を明らかにし、それらの形成過程について考察を行う。

## 【研究手法】

調査地域における22地点で野外調査と観察できた岩相ごとに55サンプルの採取を行った。RIGAKU製 Ultima IVを使用して粉末X線回折実験(XRD)と、偏光顕微鏡にて組織観察を行った。また代表的な蛇紋岩の試料に関してはOxford製エネルギー分散型X線分析装置EDSを装着したJEOL製 走査型顕微鏡(SEM)JSM-6510LVを用いて分析を行った。

## 【結果・考察】

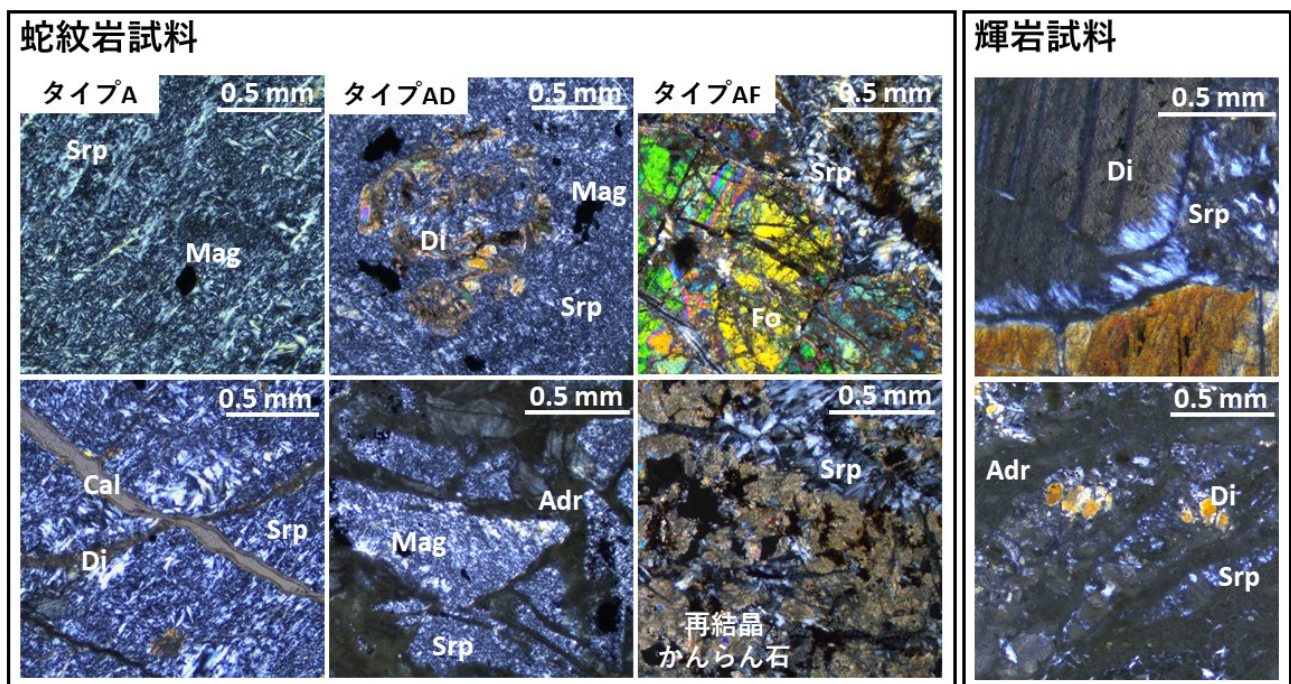
本調査地域では蛇紋岩が最も多く見られ、輝岩、ロジン岩、緑色片岩が共存している。蛇紋岩は片状と塊状のものが見られ、透輝石脈、灰鉄ザクロ石脈、炭酸塩鉱物脈、クロム鉄鉱脈を含む。輝岩は塊状~片状を呈しており、断面では粗粒な結晶の劈開が発達していた。輝岩の一部に灰鉄ザクロ石脈を含んでいた。蛇紋岩や透輝石脈は比較的全域に分布しているが、ロジン岩や緑色片岩、灰鉄ザクロ石脈は北部、輝岩、炭酸塩鉱物脈やクロム鉄鉱脈は南部で特に多く見られた。蛇紋岩試料を蛇紋石・苦土かんらん石・透輝石の含有量から3タイプに分類した。いずれのタイプでも蛇紋石のほとんどはアンチゴライトであり、一部の試料でクリノクリソタイルが見られた。タイプAは主にアンチゴライトから構成され、苦土かんらん石や透輝石を含まない。アンチゴライトは主に短冊状結晶として産し、タイプAのものが他の2タイプに比べ粗粒であった(図)。タイプADは主にアンチゴライトと少量の透輝石から構成される。透輝石は0.5mm~1.0mmの粗粒な結晶として産する。タイプADと輝岩は透輝石と蛇紋石の量比で区別しているが、両者の間には大きなギャップがあり中間的なものは見られなかった。タイプAFは主にアンチゴライトと苦土かんらん石から構成され、一部の試料は少量の透輝石を含む。苦土かんらん石は0.2mm~0.6mmの粗粒な結晶と細粒な再結晶かんらん石が見られた。本調査地域ではタイプA、タイプADは普遍的に分布しており、タイプAFは南部に分布していた。蛇紋岩はタイプごとに蛇紋石のFeの含有量や磁鉄鉱・クロム鉄鉱のコア部分のCrやAlの含有量に差が見られ、タイプAF、タイプAD、タイプAの順に蛇紋石中のFeが増加していた(0.03-0.06 *apfu*, 0.08-0.12 *apfu*, 0.22-0.28 *apfu*)。透輝石脈、炭酸塩鉱物脈は全てのタイプの蛇紋岩で観察され、灰鉄ザクロ石脈はタイプAとタイプAD、一部の輝岩、クロム鉄鉱脈はタイプAFでのみ見られた。透輝石脈と炭酸塩鉱物脈は比較的直線的な亀裂を充填するような産状を示したが、灰鉄ザクロ石脈は破碎された蛇紋岩の角礫の間を埋めるような産状であった。一部の試料

にて炭酸塩鉱物脈が透輝石脈や灰鉄ザクロ石脈を切っている様子が見られた。

タイプごとの蛇紋石の割合やその化学組成の傾向からタイプAFが最も変質の程度が弱く、タイプAとタイプADは強い変質を受けていると考えられる。タイプADと輝岩の蛇紋石の割合に大きなギャップがあることからタイプADは輝岩ではなくタイプAFのうち少量の透輝石を含むものが変質して形成された可能性が高い。これらのことから、調査地域における蛇紋岩と輝岩の原岩はダナイト～ダナイトよりのウェールライトと単斜輝石岩であり、透輝石よりも苦土かんらん石の方が優先的に蛇紋石へと変化したと考えられる。また脈の前後関係を示す組織などから、超苦鉄質岩が蛇紋岩化作用を受けたのちにCaに富む(あるいはロジン岩のようにCaの活動度が高い)流体によって透輝石脈、灰鉄ザクロ石脈が形成され、その後、COに富む流体によって炭酸塩鉱物脈が形成されたと考えられる。

キーワード：蛇紋岩、超苦鉄質岩

Keywords: serpentinite, ultramafic rocks



図：蛇紋岩と輝岩の偏光顕微鏡写真(クロスニコル)

Srp:蛇紋石 Mag:磁鉄鉱 Fo:苦土かんらん石 Di:透輝石 Adr:灰鉄ザクロ石 Cal:方解石

## マントルウェッジ起源超苦鉄質岩中の輝石仮像組織と化学組成

### Texture and chemical composition of pyroxene pseudomorphs in ultramafic rocks derived from mantle wedges

\*和仁 拓望<sup>1</sup>、市山 祐司<sup>1</sup>、森下 知晃<sup>2</sup>、田村 明弘<sup>2</sup>

\*Takumi Wani<sup>1</sup>, Yuji Ichiyama<sup>1</sup>, Tomoaki Morishita<sup>2</sup>, Akihiro Tamura<sup>2</sup>

1. 千葉大学、2. 金沢大学

1. Chiba University, 2. Kanazawa University

マントルウェッジでは、スラブ起源流体の浸透とそれによる交代作用によって含水鉱物が形成され、Ca, Na, Kなどの流体移動元素がマントルウェッジ中に固定されると考えられる。含水鉱物のうち金雲母と角閃石は、アルカリ元素の貯蔵庫として、島弧のマグマ組成変化に関与するなど(Tatsumi, 1989)、沈み込み帯における元素移動・元素循環を解明する上で重要な含水鉱物である。キンバーライトに捕獲されたかんらん岩中には、メルトや流体による交代作用によって金雲母やクリヒター閃石が形成され(例えば、Aoki, 1975; Kargin et al., 2019)、幌満岩体やフィネロ岩体のようなアルプス型かんらん岩体からも、メルト/流体の交代作用によって金雲母が形成される(例えば、Zanetti et al., 1998; Arai and Takahashi, 1989)。また、早池峰・宮守オフィオライトからはメルト由来のKに富むホルンブレンドや金雲母(Ozawa, 1988)が含まれ、大江山オフィオライトのNaに富むトレモラ閃石はマントルウェッジにおけるNa, K交代作用を示唆する(町・石渡, 2010)。関東山地山中地溝帯には、黒瀬川帯相当の蛇紋岩が分布しており、古生代のマントルウェッジに由来すると考えられる(荒井・久田, 1991)。関東山地黒瀬川帯に産する蛇紋岩中には、金雲母と角閃石等で置き換えられた輝石仮像が含まれ、スラブ由来のH<sub>2</sub>O流体による交代作用によって形成されたことが示唆される。本研究では、この黒瀬川帯蛇紋岩中の輝石の交代組織に着目し、古生代沈み込み帯マントルウェッジの交代作用について考察する。関東山地では、山中地溝帯の白亜紀堆積物の分布域に黒瀬川帯相当の小規模な超苦鉄質岩が存在する。超苦鉄質岩類はハルツバージャイト、ダナイト、単斜輝岩で、ダナイトと単斜輝岩はクロミタイト鉱床を伴って空間的に隣接して産する。いずれも様々な程度に蛇紋岩化し、蛇紋石鉱物としてアンチゴライトが卓越する。主要な変成鉱物はハルツバージャイト中の初生単斜輝石を置換するCa角閃石と初生直方輝石を置換するNaCa角閃石、金雲母、変成単斜輝石、変成かんらん石、アンチゴライトである。さらにモンチセリ石がアンチゴライトとともに初生/変成かんらん石を置き換えて形成される。輝石仮像中の金雲母とNaCa角閃石は高温蛇紋岩化に特徴的なアンチゴライト+鉄に富む変成かんらん石という鉱物組み合わせを伴うことから、500~600°C程度で後退変成作用によって形成されたと考えられる。ハルツバージャイトとダナイト中の初生かんらん石は、Mg#=0.89~0.92, NiO=0.33~0.51wt%とマントルかんらん石組成を示し、クロムスピネルのTiO<sub>2</sub>量はハルツバージャイトで0.04~0.38 wt%, ダナイトで0.10~0.43 wt%, Cr# (=Cr/[Cr+Al])はハルツバージャイトで0.36~0.66 wt%, ダナイトで0.54~0.85 wt%を示す。輝石仮像内の鉱物のモードから計算した仮像の全体組成は初生直方輝石と比べSiO<sub>2</sub>, MgOに乏しく、CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oに富む。ハルツバージャイト中の単斜輝石の微量元素パターンは、軽希土類元素に富み、NbやTiの負異常とCs, Rb, Baの正異常を示す。直方輝石は、Nbの負異常とCs, Pb, Srに正異常を示す微量元素パターンを示す。直方輝石仮像の微量元素パターンは直方輝石と比べ、同程度の重希土類元素濃度に対し、軽希土類元素(Laで10倍)とCs, Rb, Ba(それぞれ100倍)に著しく富む。金雲母の微量元素はフィネロかんらん岩体のメルト起源の金雲母と比べTiに著しく枯渇し、Csに富むことからH<sub>2</sub>O流体による交代作用が示唆される。直方輝石を交代する類似の仮像組織は神居古潭帯鷹泊岩体とマリアナ弧コニカル海山に産する超苦鉄質岩からも確認される。構成鉱物はそれぞれNaCa角閃石(+金雲母)+変成単斜輝石+変成かんらん石+アンチゴライトと、NaCa角閃石+Kに富むNaCa角閃石+変成単斜輝石+タルク+アンチゴライトである。仮像鉱物のモード比から計算した仮像全体組成を比較すると、神居古潭帯は黒瀬川帯と比べCaO, K<sub>2</sub>Oに乏しくNa<sub>2</sub>Oに富み、コニカル海山はCaO, K<sub>2</sub>Oに乏しい。ハルツバージャイトとダナイト中にモンチセリ石が形成されることから

黒瀬川帯の超苦鉄質岩に流入した流体は他地域と比べCa, Kに富むことが示唆される。このようなマントルウェッジ起源超苦鉄質岩中の異なる輝石の仮像鉱物は、スラブ脱水流体組成の違いに起因すると考えられる。黒瀬川帯の超苦鉄質岩には、Kに富むスラブ脱水流体が流入したと考えられ、このKに富む流体は、変堆積岩に含まれる雲母の分解反応に関連して形成された可能性がある。

キーワード：黒瀬川帯、マントルウェッジ、輝石仮像、リヒター閃石

Keywords: Kurosegawa Belt, Mantle wedge, Pyroxene pseudomorph, Richiterite

## オマーンオフィオライトと西アルプスシュナイエ・ラゴネロオフィオライト蛇紋岩の多世代の炭酸塩脈中の流体包有物が記録する熱水流体

### Fluid inclusions of multi-generational carbonated veins in serpentinite at Chenaillet ophiolite and Lago Nero ophiolite, Western Alps, and Oman ophiolite

\*犬飼 知宏<sup>1</sup>、川本 竜彦<sup>1</sup>、影田 樹哉<sup>1</sup>、田阪 美樹<sup>1</sup>、谷内 元<sup>2</sup>、Kenneth Koga<sup>3</sup>、Estelle Rose-Koga<sup>3</sup>、Christian Nicollet<sup>4</sup>、Baptiste Debret<sup>5</sup>、Marguerite Godard<sup>6</sup>

\*Tomohiro INUKAI<sup>1</sup>、Tatsuhiko Kawamoto<sup>1</sup>、Mikiya Kageta<sup>1</sup>、Miki Tasaka<sup>1</sup>、Hajime Taniuchi<sup>2</sup>、Kenneth Koga<sup>3</sup>、Estelle Rose-Koga<sup>3</sup>、Christian Nicollet<sup>4</sup>、Baptiste Debret<sup>5</sup>、Marguerite Godard<sup>6</sup>

1. 静岡大学、2. 産業技術総合研究所、3. オルレアン大学・CNRS、4. クレルモン・オーベルニュ大学・CNRS、5. パリ地球物理学研究所・CNRS、6. モンペリエ2大学・CNRS

1. Shizuoka University, 2. AIST, 3. Université Orléans, CNRS, 4. Université Clermont Auvergne, CNRS, 5. Institut de physique du globe de Paris, CNRS, 6. Université Montpellier 2, CNRS

炭酸塩鉱物は超苦鉄質岩がCOH流体と反応する際に結晶化する。そのため超苦鉄質岩は炭素の最も重要なリザーバーの一つであり、地球規模の炭素循環に大きな影響を与えている。浅部マントルウェッジの炭酸塩化はスロースリップ現象の原因とも考えられており、炭酸塩化の条件と流体の移動性は関心を集めている

(Okamoto et al., 2021)。蛇紋岩化と炭酸塩化は、海洋底熱水循環 (Kelly et al., 2001)、沈み込み帯 (Beinlich et al., 2020)、陸上での風化 (Kelemen et al., 2011) など、様々な環境で起こる。異なる環境で形成された炭酸塩化蛇紋岩 (オフィカーボネート) は、海洋リソスフェアの残骸であるオフィオライトに露出している。高速拡大海嶺で形成された海洋リソスフェアはペンローズ型の層状構造をとるが (Anonymous, 1972)、低速拡大海嶺で形成された海洋リソスフェアは斑レイ岩やマントルが海洋底に露出する海洋コアコンプレックスを形成する (Cann et al., 1997; Ohara et al., 2001)。海洋底熱水循環と沈み込み帯での超苦鉄質岩の炭酸塩化反応に違いがあるかもしれない。本講演では高速拡大海嶺で形成されたオマーンオフィオライトと低速拡大海嶺で形成された西アルプスのシュナイエオフィオライトとラゴネロオフィオライトに露出するオフィカーボネートに見られる多世代の炭酸塩脈中の流体包有物の分析結果を報告する。

オマーンオフィオライトのオフィカーボネートは炭酸塩の微量成分元素や酸素・炭素同位体比より海洋底 (Type 1)、衝上中 (Type 2)、衝上後 (Type 3) の異なる環境で形成された炭酸塩脈が蛇紋岩に貫入したと提案されている (Noël et al., 2018)。一方西アルプスのシュナイエオフィオライトのオフィカーボネートは角礫化した蛇紋岩を炭酸塩鉱物が埋める構造をしており、炭酸塩鉱物の大きな結晶や炭酸塩脈が一部の蛇紋岩の角礫中に形成されている (Lafay et al., 2017)。角礫中の炭酸塩結晶 (炭酸塩コア) と炭酸塩脈はデタッチメント断層に沿ってマントルが海洋底へ露出する過程で形成され、露出後に海洋底熱水循環によってマトリックス炭酸塩が形成されたと提案されている (Lafay et al., 2017)。ラゴネロオフィオライトのオフィカーボネートは枝状に分岐する炭酸塩脈が蛇紋岩に貫入した構造をしており、沈み込み時の変成を受けている。各炭酸塩脈中の流体包有物のマイクロサーモメトリーの結果は表、図a-lのとおりである。これらの炭酸塩脈中の流体包有物の塩濃度の結果から炭酸塩化を引き起こす流体を分類した。

(i) オマーンオフィオライトのType 1炭酸塩脈とシュナイエオフィオライトのマトリックス炭酸塩中の流体包有物は0-11 wt.% NaCl eq.の幅広い塩濃度をとる (図 a, i)。これは海水が沸騰して分離した水と水蒸気の混合を示唆しており (Kelly & Delaney, 1987)、海洋底の熱水循環によって形成されたという推定と整合的である (Noël et al., 2018; Lafay et al., 2017)。

(ii) オマーンオフィオライトのType 2炭酸塩脈中の大きなカルサイト中の流体包有物のほとんどが0-1 wt.% NaCl eq.の真水に近い塩濃度をとる (図 c)。これは天水の浸透によって形成されたと考えられる。しかし、間

を埋める微小なドロマイトに接している大きなカルサイトの中には4 wt.% NaCl eq.を超える流体包有物もあり、天水の浸透後に沈み込み帯流体が混合した可能性がある。Type 2 炭酸塩脈の微小ドロマイト中にも0-1 wt.% NaCl eq.の流体包有物と3.5 wt.% NaCl eq.を超える流体包有物が観察され(図 e)、前者は天水、後者は沈み込み帯流体由来であると考えられる。

(iii) シュナイエオフィオライトの炭酸塩コア、ラゴネロオフィオライトの枝状炭酸塩脈には4-6 wt.% NaCl eq.の塩濃度の流体包有物が見られる(図 g, k)。これは塩素を含まない蛇紋岩が海水(3.5 wt.% NaCl eq.)を吸収することによって、相対的に塩濃度が高くなった流体が炭酸塩鉱物を形成したと考えられる(Debure et al., 2019)。このプロセスは、沈み込み帯流体の多くが5 wt.% NaCl eq.を持つことと関連しているかもしれない(Kawamoto et al. 2018; Joachim-Mrosko et al., 2022)。

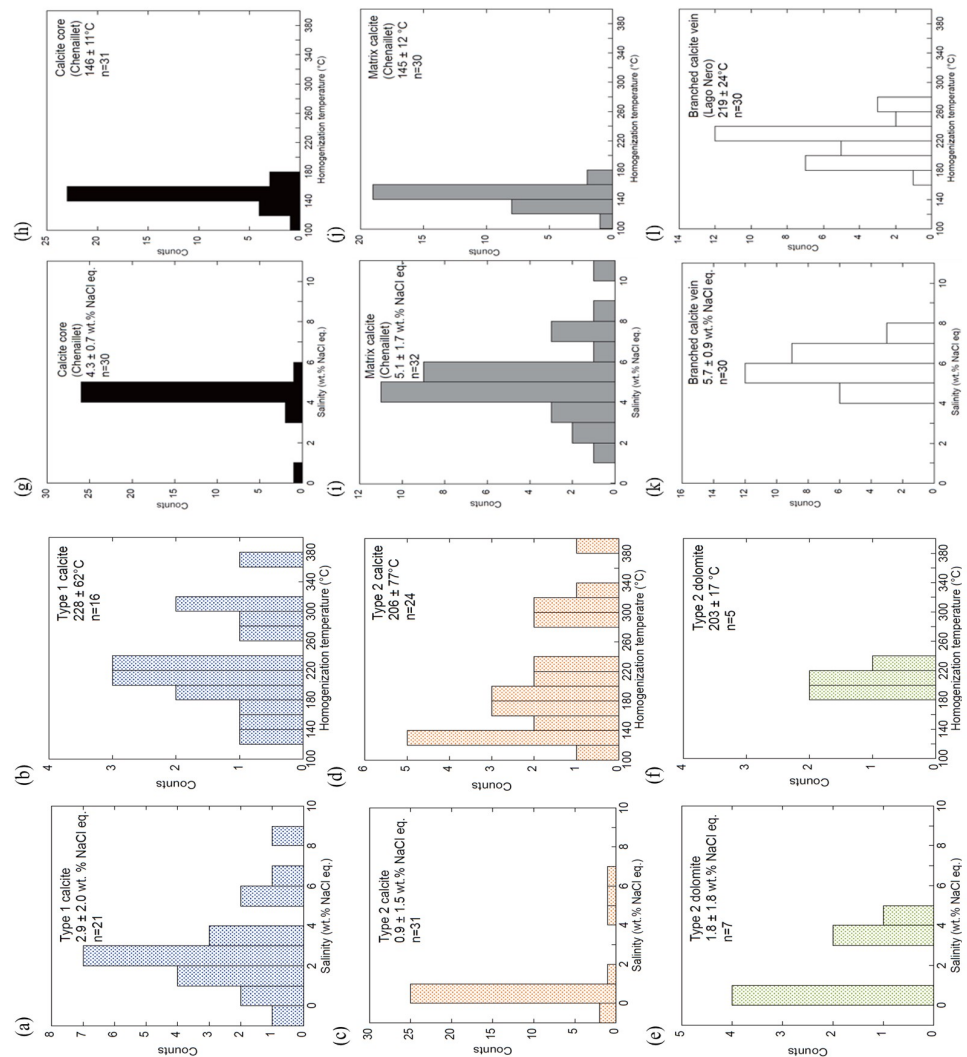
なお、オマーンオフィオライトの炭酸塩脈は10-100°Cの低温で形成されたと提案されているが(Noël et al., 2018)、流体包有物の均質化温度はそれよりも高温を示した(図 b, d, f)。そのため海洋底での熱水環境で形成されたことを提案する。

キーワード：オフィカーボネート、流体包有物、塩濃度、均質化温度、熱水流体

Keywords: ophicarbonates, fluid inclusion, salinity, homogenization temperature, hydrothermal fluid

	Type 1 炭酸塩脈 (Oman)	Type 2 カルサイト (Oman)	Type 2 ドロマイト (Oman)	炭酸塩コア (Chenaillet)	マトリックス炭酸塩 (Chenaillet)	枝状炭酸塩脈 (Lago Nero)
塩濃度 (wt.% NaCl eq.)	2.9 ± 2.0	0.9 ± 1.5	1.8 ± 1.8	4.3 ± 0.7	5.1 ± 1.7	5.7 ± 0.9
均質化温度 (°C)	228 ± 62	206 ± 77	203 ± 17	146 ± 11	145 ± 12	219 ± 24

表：マイクログラフメトリの結果



図：マイクログラフメトリの結果

## 東南極セール・ロンダーネ山地メーニパに産する含V緑色グロッシュラーに伴う石墨の炭素同位体組成とCOH流体の起源

### C-isotope composition of graphite associated with green V-bearing grossular and origin of COH fluid from Menipa, Sør Rondane Mountains, East Antarctica

\*河上 哲生<sup>1</sup>、足立 達朗<sup>3</sup>、M Satish-Kumar<sup>2</sup>、東野 文子<sup>1</sup>、宇野 正起<sup>4</sup>

\*Tetsuo KAWAKAMI<sup>1</sup>, Tasuro Adachi<sup>3</sup>, Satish-Kumar M.<sup>2</sup>, Fumiko Higashino<sup>1</sup>, Masaoki Uno<sup>4</sup>

1. 京都大・院理、2. 新潟大・院自然、3. 九州大・院比文、4. 東北大・院環境

1. Kyoto Univ. Sci., 2. Niigata Univ. Sci., 3. Kyushu Univ. Soc., 4. Tohoku Univ. Env.

東南極セール・ロンダーネ山地には6.5-5.0億年前に下部地殻深度で形成された高度変成岩類や10億年前～同時代にかけての火成岩類が露出している。同地域は見かけ上、東アフリカ造山帯とクンガ造山帯が交差する場所に位置しており、 Gondwana大陸形成時のテクトニクスを理解するうえで重要な地域である。また、同山地には広く地殻流体活動が記録された岩石が分布しており、衝突帯中～下部地殻における流体活動の研究に最適な地域でもある。同山地はMain Tectonic Boundary (MTB)と名付けられた構造境界によって、NEテレーンとSWテレーンに区分され、前者を構成する変成岩類は650-530 Maの変成時に時計回りの温度-圧力-時間 ( $P-T-t$ ) 履歴を示すのに対し、後者を構成する変成岩類は反時計回りに $P-T-t$ 履歴を示すとされてきた。Kawakami et al. (2022)はSWテレーンに属するメーニパ地域の珪線石-黒雲母-ザクロ石片麻岩から時計回りの $P-T-t$ 履歴を報告し、約600-560 Maにかけてザクロ石を形成する昇温期変成があり、約560 Maに1.0 GPa, 800 °C程度の最高変成条件を達成したことを明らかにした。また、含石墨珪線石-黒雲母片麻岩に含まれる含V緑色グロッシュラーのU-Pb年代測定から、緑色グロッシュラーが約590 Maに形成されたことを明らかにした。さらに、緑色グロッシュラーのリムに発達するシンプレクタイト

(An+V-Cpx+V-Grt+V-Ttn+V-Zoi+Qz+Ap+V-Ti-Fe oxide+Pyh+Py+Cal) 中のチタン石のU-Pb年代測定から、約550 Maに減圧に伴うザクロ石分解を経験したことを明らかにした。含石墨珪線石-黒雲母片麻岩には、稀に直径10 cmに達する緑色グロッシュラーが産し、その周囲には石英からなる殻を伴うことがある。その石英中には $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ を含む流体包有物が存在している。このため、緑色グロッシュラーの粗粒化には流体活動が関与した可能性がある。また、緑色グロッシュラーの周囲の面構造に調和的なプレッシャーシャドウの形状をしているシンプレクタイトが見つかった。このことは、シンプレクタイトの形成同時ないしはその後に、Sil+Btの鉱物配列によって定義されるマトリクスの面構造が形成されたことを示す。シンプレクタイトの最外縁部は内部より粗粒であり、粗粒な石墨を伴う。この石墨のC同位体組成を測定したところ $\delta^{13}\text{C} = -24.74 \pm 0.01$ であった。これは生物起源と言ってよい低い値である (e.g., Luque et al., 2012)。緑色グロッシュラー内のクラックに沿ってもシンプレクタイトが形成されており、その延長上には直線的で周囲に比して高V濃度をもつグロッシュラー部分として認識されるヒールドクラックが見られる。またヒールドクラックに沿って、方解石の包有物が見られる。従って、シンプレクタイト化時にCOH流体の流入が起きたと考えられる。クラックに沿って発達したシンプレクタイト中にも稀に石墨を産することから、減圧期に流入したCOH流体から石墨の一部が再結晶化したことがわかる。また、石墨を伴うシンプレクタイト最外縁部の粗粒化にも、同流体が寄与したと考えられる。Vの濃集には還元的な環境が必要であることから、含石墨珪線石-黒雲母片麻岩は原岩の時点から炭質物に富んでいた可能性が高い。従ってCOH流体は、含石墨珪線石-黒雲母片麻岩中の石墨と $\text{H}_2\text{O}$ 流体が反応して生じた可能性が高い。

キーワード：大陸衝突帯、COH流体、変成作用、石墨、炭素同位体組成

Keywords: Continental collision zone, COH fluid, metamorphism, graphite, C-isotope composition

ポスター | R1: 鉱物記載・分析評価 (宝石学会(日本)との共催セッション)

■ 2023年9月15日(金) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

R1: 鉱物記載・分析評価 (宝石学会(日本)との共催セッション)

12:00 ~ 14:00

[R1P-01] 福島県石川地方産モナズ石の化学組成とCHIME年代

\*坂野 靖行<sup>1</sup> (1. 産総研)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-02] エジリンーオーゾイトのM1席を占めるFe<sup>3+</sup>のメスバウアー四極子ダブレットの強度テンソル

\*篠田 圭司<sup>1</sup>、小林 康浩<sup>2</sup> (1. 大工大・院理、2. 京大・複合研)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-03] 単結晶X線回折を用いたcordieriteのSiとAlの秩序度指標の作成

\*西川 千尋<sup>1</sup>、篠田 圭司<sup>1</sup>、瀬戸 雄介<sup>1</sup> (1. 大工大・院理)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-04] EPMAによる斜長石中のSr濃度定量分析手法の提案

\*岩橋 くるみ<sup>1</sup>、安田 敦<sup>2</sup>、西原 歩<sup>1</sup> (1. 産総研、2. 地震研)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-05] イラク北東部ヤシン・テベ遺跡出土の青銅腐食片の鉱物学的・化学的特徴

\*黒澤 正紀<sup>1</sup>、池端 慶<sup>1</sup>、西山 伸一<sup>2</sup> (1. 筑波大・生命環境、2. 中部大・人間力創成)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-06] 群馬県南牧村三ツ岩岳産アメシストについて

\*川崎 雅之<sup>1</sup> (1. つくば市)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-07] 栃木県足尾鉱山産Claraite

\*丹羽 健文<sup>1</sup>、浜根 大輔<sup>2</sup>、土井 正一<sup>1</sup>、櫻井 浩<sup>1</sup>、沼尾 淳 (1. 名古屋鉱物同好会、2. 東大・物性研)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-08] 愛媛県梶島に産出する斑れい岩中に見られる電気石と斑れい岩ペグマタイトに関する鉱物学的研究

「発表賞エントリー」

\*太田 一樹<sup>1</sup>、下岡 和也<sup>1</sup>、斉藤 哲<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>1</sup> (1. 愛媛大・院理工)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-09] 広島県能美島の花崗岩ペグマタイト産プロト鉄直閃石

\*大西 政之<sup>1</sup>、下林 典正<sup>2</sup>、浜根 大輔<sup>3</sup>、篠田 圭司<sup>4</sup>、延寿 里美<sup>5</sup> (1. 無所属、2. 京大・院理、3. 東大・物性研、4. 阪公大・院理、5. 愛媛大・院理工)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-10] 岩手県舟子沢鉱山および小玉川鉱山から産出するノリッシュ雲母について

\*浜根 大輔<sup>1</sup>、永嶋 真理子<sup>2</sup>、鈴木 保光 (1. 東大・物性研、2. 山口大・創成科学)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-11] 西オーストラリア、ピルバラ地域、クリーパービル層におけるBIF中のチャート中のベルチェリンとシャモサイト

\*井口 祐輔<sup>1</sup>、清川 昌一<sup>2</sup>、武田 侑也<sup>3</sup>、上原 誠一郎<sup>4</sup> (1. 九大・院理・地惑、2. 九大・理・地惑、3. 九大・院地球社会、4. 九大・博物館)

---

12:00 ~ 14:00

[R1P-12] 長野県大鹿村のカンラン岩中の自然鉄を含む蛇紋石脈の微細構造

\*武田 侑也<sup>1</sup>、桑原 義博<sup>2</sup>、上原 誠一郎<sup>3</sup> (1. 九大・地球社会、2. 九大・比文、3. 九大・博物館)

## 福島県石川地方産モナズ石の化学組成とCHIME年代

### Chemical compositions and a CHIME age of monazite from the Ishikawa district, Fukushima Prefecture, Japan

\*坂野 靖行<sup>1</sup>

\*Yasuyuki BANNO<sup>1</sup>

1. 産総研

1. AIST

#### I. はじめに

福島県石川地方は花崗岩ペグマタイトの鉱物産地として有名であり、各種の希土類元素(REE)鉱物を産出したことで知られている(長島・長島, 1960)。EPMAを用いたCHIME (Chemical Th-U-total Pb Isochron Method)年代測定法がSuzuki *et al.* (1991)により開発され、1990年代からREE鉱物の一種であるモナズ石が年代測定用試料として注目されるようになってきた。石川地方産モナズ石のEPMA定量分析を行ない、年代測定を試みた。本講演内容の詳細は岩石鉱物科学, **50**, 113-118に公表されている(坂野, 2021)。

#### II. 分析方法と結果

JEOL JXA-iHP200Fを用いて最初にREE等の定量を行ない、次にTh, U, Pb等の定量を行なった。すべての測定元素に対して各特性X線のエネルギー幅に波高分析器を設定した。

##### 1. REE等の定量

加速電圧は15 kV, 照射電流は50 nA, ビーム径は3  $\mu\text{m}$ である。標準試料と測定X線は以下の通り:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YL $\alpha$ ),  $\text{LaB}_6$  (LaL $\alpha$ ),  $\text{CeB}_6$  (CeL $\alpha$ ),  $\text{NdB}_6$  (NdL $\beta$ ), 含Pr, Dy, Er合成ガラス(PrL $\beta$ , DyL $\alpha$ , ErL $\alpha$ ), 含Sm, Gd合成ガラス(SmL $\beta$ , GdL $\beta$ ),  $\text{BaSO}_4$  (SK $\alpha$ ),  $\text{SrBaNb}_4\text{O}_{12}$  (NbL $\alpha$ ), GaP (PK $\alpha$ ),  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (SiK $\alpha$ ),  $\text{CaSiO}_3$  (CaK $\alpha$ ),  $\text{ThO}_2$  (ThM $\alpha$ ), U metal (UM $\beta$ )。X線計測時間はTh・Uが100秒, 他の元素が20秒である。ピーク及びバックグラウンドは4回計測してその平均を真のX線強度とした。UM $\beta$ 線に対するThの1次線の干渉については $\text{ThO}_2$ を用いて干渉補正係数を決定して補正を行なった。

平均組成(n = 11)は,  $\text{P}_2\text{O}_5$  28.35,  $\text{SiO}_2$  1.02,  $\text{SO}_3$  0.01,  $\text{ThO}_2$  5.08,  $\text{UO}_2$  0.56,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  2.95,  $\text{La}_2\text{O}_3$  9.27,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  26.35,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  3.46,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  14.38,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  4.44,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  3.01,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  1.07,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  0.02,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.00,  $\text{CaO}$  0.26, total 100.41 wt%であり, その実験式は $(\text{Ce}_{0.383}\text{Nd}_{0.204}\text{La}_{0.136}\text{Y}_{0.062}\text{Sm}_{0.061}\text{Pr}_{0.050}\text{Gd}_{0.040}\text{Dy}_{0.014}\text{Er}_{0.002}\text{Th}_{0.046}\text{U}_{0.005}\text{Ca}_{0.011})_{\Sigma 1.014}(\text{P}_{0.952}\text{Si}_{0.040})_{\Sigma 0.992}\text{O}_4$ である。

##### 2. Th, U, Pb等の定量

加速電圧は15 kV, 照射電流は50 nA, ビーム径は3  $\mu\text{m}$ である。PbとCaの標準試料は含Pb, Ca合成ガラス(PbM $\alpha$ , CaK $\alpha$ )で, その他の元素(Th, U, Y, S, Nb, Si)については前節1で述べたものを使用した。X線計測時間はPbが200秒, Th・Uが100秒, Yが80秒, 他の元素が20秒である。ピーク及びバックグラウンドは3回計測してその平均を真のX線強度とした。ZAF補正では上記測定元素は実際の測定値を使用し, Yを除くREEとPは前節1で得られたモナズ石の平均組成を与えて計算した。UM $\beta$ 線に対するThの1次線の干渉については前節1の方法で補正し, PbM $\alpha$ 線に対するTh・Y・Nb・Sの1次線の干渉については上記4元素用標準試料を用いて各妨害線に対応する干渉補正係数を決定して補正を行なった。PbOの検出限界(2 $\sigma$ )は60-62 ppmである。PbOの分析誤算(1 $\sigma$ )は0.05 wt%レベルで7-8%, 0.03 wt%レベルで10-12%である。

14点の $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ 及びPbOの組成範囲はそれぞれ4.53-7.97 wt%, 0.479-0.973 wt%及び0.027-0.050 wt%である。上記データセットから計算されたCHIME年代(誤差2 $\sigma$ )は $103 \pm 26$  Maである。MSWDは0.22である。PbO- $\text{ThO}_2$ \*図上のアイソクロンの傾斜は $0.00432 \pm 0.0011$ , 切片は $0.0013 \pm 0.0090$ である(誤差は2 $\sigma$ )。

キーワード：モナズ石、化学組成、CHIME年代測定、花崗岩ペグマタイト、石川地方

Keywords: Monazite, Chemical composition, CHIME dating, Granite pegmatite, Ishikawa district

## エジリンーオーグタイトのM1席を占めるFe<sup>3+</sup>のメスバウアー四極子ダブルレットの強度テンソル

### Intensity tensor of Mössbauer quadrupole doublet for Fe<sup>3+</sup> at M1 site of aegirine-augite

\*篠田 圭司<sup>1</sup>、小林 康浩<sup>2</sup>

\*Keiji SHINODA<sup>1</sup>, Yasuhiro KOBAYASHI<sup>2</sup>

1. 大工大・院理、2. 京大・複合研

1. Osaka Metro. Univ. Sci., 2. Kyoto Univ. KURNS.

輝石は典型的な多席固溶体で、結晶構造中にはM1席とM2席があることが知られている。Caを含む単斜輝石((Ca, Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>)ではM1席は正八面体に近い6配位席で、M2席はM1席より大きく歪んだ八配位席である。一般的にMgはM1席を、CaはM2席を占め、Fe<sup>2+</sup>は両席を占めるとされている。Fe<sup>3+</sup>はM1席を占める。メスバウアースペクトルにおいて、輝石中の鉄イオンは四極子分裂によるダブルレットピークを示す。M1席を占めるFe<sup>2+</sup>の四極子分裂はM2席を占めるFe<sup>2+</sup>の四極子分裂よりわずかに大きい。M1席とM2席にFe<sup>2+</sup>が分布する輝石では、四極子分裂のわずかに異なるダブルレットが重なることになる。四極子分裂ダブルレットピークは、アイソマーシフト、四極子分裂幅、半値幅、ピーク強度の4つのパラメーターで特徴づけられる。4つのパラメーターのうちピーク強度は、Zimmermann (1975)のreduced intensityの定義に従って、ダブルレットピークの全強度に対する高エネルギー側のピーク強度の割合とする。粉末試料のメスバウアースペクトルではダブルレットピークのピーク強度は0.5、つまり2本のピークの高さは等しいとみなせる。一方、薄片などの輝石単結晶試料のメスバウアースペクトルでは、2本のピークの高さは等しいとは限らず、ピーク強度はガンマ線入射方向に対する結晶方向によって変化する。顕微メスバウアー分光法には、従来の粉末試料を用いたメスバウアー分光法に比べ薄片試料の局所分析が可能になるという利点がある一方で、ピーク分離の際ダブルレットピークのパラメータが1つ増え、輝石のM1席M2席のFe<sup>2+</sup>ダブルレットが重なっている場合、ピーク分離が収束しないという問題が発生する。輝石単結晶薄片のメスバウアースペクトルを解析する際には、測定の輝石単結晶薄片のM席毎のダブルレットピークのピーク強度は非常に重要なパラメーターとなる。

Zimmermann (1975)は単結晶試料に対するメスバウアーダブルレットピークのピーク強度の計算方法を以下のように提案した。結晶中に直交軸を設定し、その直交軸系に対してガンマ線の入射方向を方向余弦で表すと、ピーク強度と方向余弦はテンソル(3行3列の行列)を介して一定の関係にある。Tennant et al. (2000)はZimmermannの方法を用いてMg-hedenbergiteのM1席を占めるFe<sup>2+</sup>の強度テンソルを求めた。Fukuyama et al. (2022)は、diopside, augite, hedenbergiteを用いてM1席を占めるFe<sup>2+</sup>の強度テンソルを求め、Tennant et al. (2000)の結果を合わせて強度テンソル各成分の固溶成分依存性を検討した。その結果、Caに富む輝石の場合、M1席を占めるFe<sup>2+</sup>の強度テンソル成分はFs成分依存性は弱い一方で、Wo成分依存性が強いと考えられることを報告した。しかし、この系以外での輝石の強度テンソルの固溶成分依存性は求められていない。Shinoda and Kobayashi (2019)はaegirineの定方位薄片を用いてaegirineのM1席を占めるFe<sup>3+</sup>の強度テンソルを求めた。本発表では、Ca含有のaegirine-augiteでM1席を占めるFe<sup>3+</sup>のメスバウアーダブルレットの強度テンソルを求め、Ca固溶成分依存性を検討したので報告する。パキスタン産のaegirine-augite単結晶の結晶方位を、背面バックラウエカメラX線回折を用いて特定しa、b、c軸に垂直な薄片を作成した。それぞれの方向の薄片についてプリセッションカメラを用いて結晶方位を定め、メスバウアースペクトルを測定した。6方向のメスバウアースペクトルから求めた強度テンソルは、aegirineのM1席のFe<sup>3+</sup>の強度テンソル(Shinoda and Kobayashi (2019))とaugiteのM1席のFe<sup>3+</sup>の強度テンソル(Fukuyama et al. (2022))と近い値を示した。年会の発表では9方向の単結晶のメスバウアースペクトルをまとめた結果を報告する予定である。

キーワード：エジリンオーグライト、メスbauer分光法、強度テンソル

Keywords: aegirine-augite, Mössbauer spectroscopy, intensity tensor

## 単結晶X線回折を用いたcordieriteのSiとAlの秩序度指標の作成

### Si and Al ordering indices for cordierite using single crystal X-ray diffraction

\*西川 千尋<sup>1</sup>、篠田 圭司<sup>1</sup>、瀬戸 雄介<sup>1</sup>

\*Nishikawa Chihiro<sup>1</sup>, Shinoda Keiji<sup>1</sup>, Seto Yusuke<sup>1</sup>

1. 大工大・院理

1. Osaka Metro Univ. Sci

造岩鉱物中のSiとAlの秩序配列の程度を表すSiとAlの配列秩序度は、その鉱物の熱履歴を推定する上で重要である。Cordieriteは変成岩中に産出するサイクロ珪酸鉱物で、一般的な化学組成は $(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}$ である。Cordieriteとindialiteは多形の関係にあり、SiとAlが秩序配列すると直方晶系のcordierite、無秩序配列すると六方晶系のindialiteになる。CordieriteとindialiteにおけるSiとAl配列の秩序度は、結晶化における冷却過程によって異なる、急激に冷却された場合、SiとAlの無秩序配列が低温でも保持されるためindialiteが形成される。ゆっくり冷却された場合、SiとAlが冷却過程で秩序配列しcordieriteが形成される。c軸に垂直な平面でそれぞれの六員環を比較すると、indialiteは正六角形であるがcordieriteの六員環はa軸方向に伸びた構造になっている。これはSiとAl配列の秩序度の違いによるものであり、秩序度が高いほど六員環の形は歪んでいく。Cordieriteの六員環の歪み度を測定できれば、SiとAl配列秩序度の指標となり、結晶化した地点での温度履歴の推定に役立てられる。

この歪み度を表す指標として、粉末X線回折図から測定できるdistortion-index( $\Delta$ ) (Miyashiro, 1957)があるが、単結晶X線回折から測定できる歪み度の指標はない。単結晶試料から歪み度を測定できれば、粉末試料にするのが困難な岩石中の微小なcordieriteでもSiとAlの秩序度を推定できる。そこで本研究ではcordieriteの単結晶X線回折パターンから歪み度を測定することを試みた。Cordieriteは天然にも産出する典型的な鉱物であるが、indialiteは稀産鉱物で良質な単結晶の入手が困難である。cordieriteの多形であるSiとAlが無秩序配列したindialiteの単結晶X線回折パターンを測定するために、cordieriteの加熱実験によるindialiteの合成も本研究で試みた。

単結晶X線回折に用いたcordieriteはブラジル産、マダガスカル産、京都大文字山産である。まず、バックラウエカメラで結晶方位を決定し、c\*軸に垂直な薄片を作成したのち、プリセッションカメラで回折パターンを得た。歪み度は、cordieriteの単位格子のa軸とb軸の比から決まるunit cell ratio(x)という指数を新たに設定し、0次ラウエゾーンの回折パターンから測定を行った。またdistortion-index( $\Delta$ )を1次ラウエゾーンから測定し、xと $\Delta$ の相関関係を求めた。xと $\Delta$ には弱い相関が見られ、distortion-indexに代わる歪み度の指標としてunit cell ratioが有効であると考えられる。しかし、プリセッションカメラで1次ラウエゾーンの回折パターンを得る際に、用いたcordierite試料すべてにおいてc\*軸方向の長さが等しいと仮定している。そのため、1次ラウエゾーンから測定したdistortion-index( $\Delta$ )は有効な値ではない可能性がある。この問題点の改善方法の模索や、新たな歪み度の指標の検討を今後行っていく。

ブラジル産の単結晶試料を出発物質としてindialite合成のための加熱実験を、縦型管状炉を用いて行った。加熱条件は、雰囲気制御なしの空气中で①1400°C-20分 ②1400°C-60分であった。生成試料の同定は粉末X線回折を用いて行った。その結果どちらもindialiteの特徴的なピークが見られる一方で、mulliteのピークも一部見られた。mulliteへの分解を防ぐためには、1400°C-20分以内の加熱、あるいは1400°C以下で加熱処理を行う必要があるだろう。加熱後の回収試料は黒く変色していた。回収試料のバックラウエカメラやプリセッションカメラで撮影した回折斑点は、過熱前の回折斑点に比べ明瞭ではなくなっていた。これは結晶性の低下または結晶表面での反応生成物を示唆している。加熱後の回収試料が黒くなり透明度がなくなるのは、cordieriteに含まれる $\text{Fe}^{2+}$ の酸化によるものと思われる。本発表では二酸化炭素と水素の混合ガスを用いた雰囲気制御下で加熱することで良質なindialiteの単結晶生成の結果を紹介する。

キーワード：堇青石、秩序-無秩序相転移、単結晶X線回折

Keywords: cordierite, order-disorder transition, single crystal X-ray diffraction

## EPMAによる斜長石中のSr濃度定量分析手法の提案

### Proposal of analytical method for determination of Sr concentration in plagioclase by EPMA

\*岩橋 くるみ<sup>1</sup>、安田 敦<sup>2</sup>、西原 歩<sup>1</sup>

\*Kurumi IWAHASHI<sup>1</sup>, Atsushi Yasuda<sup>2</sup>, Ayumu Nishihara<sup>1</sup>

1. 産総研、2. 地震研

1. GSJ, AIST, 2. ERI

本発表では、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いた斜長石中のストロンチウム(Sr)の非破壊定量分析手法を提案する。

これまで、斜長石中のSr濃度分析は、主にレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法(LA-ICP-MS)やnano-SIMS等により実施されてきた。しかし、これらの手法は破壊分析であり、多くの場合、分析に使用しうるビーム径は比較的大きい(～20 μm)。そこで、非破壊であり、ビーム径をより絞ることができ、かつ簡便な分析が可能なEPMAによる分析がこれまでに提案されてきた(e.g., 氏家, 2001)。本研究では、先行研究の手法を改良・発展させ、より狭いビーム径における非破壊かつ簡便な斜長石中のSr濃度の定量分析を可能にする方法を確立した。

EPMAによる斜長石中のストロンチウム(Sr)含有量の分析に当たって、本研究では、検量線法を用いた。分析条件は、十分なカウント数が得られる条件である30kV, 50nA, ビーム径10 μmとした。分析に使用する検量線作成に際しては、Sr濃度が知られている2つの標準試料と、濃度が均質であることが先行研究(e.g., Kimura et al., 2013)により知られている天然の斜長石の3個の標準試料を使用した。

次に、得られた検量線を使った分析における分析精度の検討を実施した。この検討は、三宅島アノーサイトを用いて行った。三宅島アノーサイトは、先行研究によって均質であることが確かめられている(Arakawa et al., 1992; Kimura et al., 2013; Seino et al., 2021)。そこで、まず二つの三宅島アノーサイトについてLA-ICP-MSによる分析を行い、EPMA分析結果と比較するための基準となる値を得た。その結果、三宅島アノーサイトのSr含有量は0.034wt.%であった。この値を参考値として、EPMA分析結果と比較した。その結果、EPMAによる分析結果とLA-ICP-MSによる分析結果の差は0.0044 wt.%以下であった。この結果は、EPMA分析が信頼性の高い定量値を得られることを裏付けている。

最後に、雲仙火山1663年噴火の斜長石に対して、我々の手法を適用した。この分析では、累帯構造を有する斜長石のリム部分からコア部分にかけて、ビーム径10 μm, 分析点間の距離10 μmで分析を実施し、9点の分析点を得ることができた。得られた濃度範囲は、SrO濃度 0.065–0.0725 wt.%であった。また、本研究では、EPMAによるSr濃度定量分析の分析誤差は、0.0018 wt.%と見積もられた。このプロファイルからは、例えば共存メルトの組成と温度の変化を推定したり、拡散計算を実施することが可能である。本手法は、将来的に斜長石中のSrを利用した様々な取り組み、例えば、マグマ供給系の組成の変遷やマグマ溜りでのマグマ蓄積のタイムスケールなどの解明に広く貢献できる。

キーワード：EPMA、ストロンチウム、斜長石、定量分析

Keywords: EPMA, Strontium, Plagioclase, Quantitative analysis

## イラク北東部ヤシン・テペ遺跡出土の青銅腐食片の鉱物学的・化学的特徴

## Mineralogical and chemical features of tiny bronze fragments from the Yashin Tepe archaeological site, northeastern Iraq

\*黒澤 正紀<sup>1</sup>、池端 慶<sup>1</sup>、西山 伸一<sup>2</sup>

\*Masanori KUROSAWA<sup>1</sup>, Kei Ikehata<sup>1</sup>, Shin'ichi Nishiyama<sup>2</sup>

1. 筑波大・生命環境、2. 中部大・人間力創成

1. Univ. Tsukuba, 2. Chubu Univ.

考古学遺物としての金属器は、完成までに多くの知識・技術・組織的作業を必要とするため、組織・化学組成・同位体などの分析を通じて、多様な情報が抽出できる重要な資料となっている。非常に貴重なため、微小部分を切り出して分析されることが多いが、破壊分析は困難な場合が多い。また、多くの金属器は土中に埋没している間に腐食されるため、その影響が少ない部分を局所的に分析する必要がある。但し、サイズの小さい遺物では、腐食が進行して断片状に分解し、さらに土中に金属成分として溶け込む場合も多い。従来、そうした腐食分解物は廃棄され、研究対象とされなかったが、それらも有用な情報を持っている可能性が高い。実際、完全に腐食・溶解して土中に染み込んだ状態でも、溶存した金属成分から元の金属器の情報が得られた例がある。そのため、金属の腐食断片からも元の金属器の情報が復元できれば、従来手法では金属情報が得られない遺跡からも情報が得られる可能性があり、さらに、破壊分析を通じた詳細な解析も可能となる。そこで、今回は、イラク北東部のヤシン・テペ遺跡出土の青銅腐食片を分析し、元の青銅器の化学的特徴について解読することを試みた。

ヤシン・テペ遺跡は、イラク共和国スレイマニヤ県にある新アッシリア帝国(911 BC~609 BC)の都市遺跡である。当時の帝国の東端に位置し、規模が大きいことから当時の主要都市の一つとされている。この遺跡は、2015年から中部大学を中心とした組織により発掘調査がなされ、2017年には紀元前8~前7世紀頃の貴重な未盗掘墓が発見された。墓室内部には、土器製の棺が置かれ、その中に4体の人骨と、金製品・銀製品・ビーズ・ガラス製品・土器・多数の青銅製品が副葬されていた。今回、中部大学ヤシン・テペ考古学プロジェクトの了承とイラクのスレイマニヤ文化財局の許可を得て、棺内部の底に堆積した残渣物を調べた結果、遺骸に由来した骨片を主とする残渣物の隙間に、大きさ1 mm~数十ミクロンの微細青銅腐食片を発見した。この微細片は、副葬された青銅器の腐食片と考えられる。今回は、この微細腐食片について、SEM-EDSによる組織観察・組成分析、顕微ラマン分光法による分析、ICP-MSによる不純物分析、MC-ICP-MSによる銅の同位体分析を行った。

観察・分析の結果、この微細青銅腐食片は、表面が孔雀石等の銅炭酸塩に覆われ、その内側に少量の銅硫酸塩と微小粒状の鉛塩化物を時々挟み、中心部に錫-銅合金が存在していた。錫-銅合金には、腐食の過程で分離した微小な純銅部分がパッチ状に存在し、そのため、純銅付近の錫-銅合金の錫濃度は相対的に大きく上昇していた。また、腐食の進行によって、鉛を含む青銅から鉛が塩化物の形で分離することが分かった。つまり、錫濃度が相対的に低く、かつ鉛の分離も少ない錫-銅合金部分が、元の青銅器の化学組成に近いということが示された。そこで、腐食の少ない青銅部分を分析した結果、腐食する前の青銅製品の化学組成は、93 wt.%のCu, 6 wt.%のSn, 1 wt.%のPbと推定された。この組成は、ほぼ同時期の新アッシリア帝国中心部のNimrud遺跡から出土した青銅器の組成とほぼ同じであった。つまり、中心部から200km離れたヤシン・テペでも中心部と変わらない組成の青銅製品が副葬されており、ヤシン・テペと中央との交流や結び付きが示唆された。また、10個の微細青銅腐食片をバルクで組成分析した結果、ほぼ青銅合金と銅炭酸塩の混合物であることが確認され、その他に骨片や銀製品腐食物なども数%~60%ほど付着していることが分かった。組成的には、青銅器の成分以外に、数~18 wt.%のCa、数百~数千ppmのMg・Al・Fe・Ag・Sr・Znも検出された。Agは副葬された銀製品に由来した可能性があり、その他は骨片に由来した可能性が高い。青銅原料の不純物に由来するとされるAs, Sb, Ni, Ag, Biなどは、Agを除くとほぼ認められず、非常に純粋な銅を原料としたこ

とが示唆された。さらに、これらの銅同位体比を測定した結果、 $\delta^{65}\text{Cu}$ の値は-0.83%~0.57%であった。測定値が狭い範囲に集中するので、元の青銅器に使用された銅素材の同位体比が比較的均一なことが示唆された。測定値は、マグマ起源の初生硫化物の同位体比とされる $0\pm 1\%$ の範囲に相当するため、元の青銅製品は、鉱床深部に存在する黄銅鉱などの鉱石を原料とした可能性が高い。この値は、大規模に銅を生産したキプロス・ヨルダンなどの鉱石およびその周辺遺跡からの銅インゴット、後期青銅器時代から鉄器時代の各遺跡から得られた銅製品の値と同じで、西アジア地域全体の金属利用の潮流と調和的な青銅品であることが分かった。

キーワード：青銅器、腐食、化学分析、銅同位体、新アッシリア

Keywords: bronzeware, corrosion, chemical analysis, copper isotope, Neo Assyria

## 群馬県南牧村三ッ岩岳産アメシストについて

### Amethyst Crystals from Mitsuiwa-mountain in Nanmoku Village, Gunma Prefecture

\*川崎 雅之<sup>1</sup>

\*Masayuki KAWASAKI<sup>1</sup>

1. つくば市

1. Tsukuba City

群馬県南牧村の三ッ岩岳から産出したアメシストについて報告する。三ッ岩岳は水晶の日本式双晶の産地として有名であるが、2013年頃、新たにアメシストの産出が明らかになった。しかし、最近まで、その産状は不明のままであった。ここでは現地調査と採集者の証言をもとに、産出鉱物とその産状を報告する。三ッ岩岳は三波川変成帯に属しており、低温高圧型の変成作用を受け、緑色片岩、結晶質石灰岩、チャートが分布している。現在、産出地の露頭は切り開かれた堀跡になっていて、その中央部に結晶質石灰岩（大理石）が露出している。その大理石と周囲の緑色片岩の間に黒い粘土で充填された脈があり、その中に大小さまざまな晶洞が20個程度あった。個々の晶洞の大きさは10～最大数十cmに達した。晶洞の外殻は微小な水晶の集合体で構成され、その内部にアメシストとインクルージョンを含む白色～緑色の水晶が形成されている。

この地で産出する鉱物は主に水晶であり、それらは大きく、次の4種類に分けられる。1) アメシスト、2) アメシスト様不透明水晶、3) インクルージョンにより白～緑色を呈する不透明水晶、4) 晶洞の外殻を構成する無色～白色の微小な水晶。

なお、水晶以外の鉱物として、黄鉄鉱（武石を含む）、方解石、褐鉄鉱が得られている。

産状から推測される形成過程は次の通りである。岩石中の空洞に微小水晶が急速に形成された後、その内側でインクルージョン含有水晶とアメシストが成長した。さらに同時期または成長後期に母岩が粘土化した。

キーワード：水晶、アメシスト、粘土脈

Keywords: Quartz, Amethyst, Clay Vein



アメシスト(写真幅13cm)



微小水晶とインクルージョン含有  
水晶(写真幅7.5cm)

## 栃木県足尾鉱山産Claraite

### Claraite from the Ashio mine, Tochigi prefecture, Japan

\*丹羽 健文<sup>1</sup>、浜根 大輔<sup>2</sup>、土井 正一<sup>1</sup>、櫻井 浩<sup>1</sup>、沼尾 淳

\*Takefumi NIWA<sup>1</sup>, Daisuke Nishio-Hamane<sup>2</sup>, Shouichi Doi<sup>1</sup>, Hiroshi Sakurai<sup>1</sup>, Numao Atsushi

1. 名古屋鉱物同好会、2. 東大・物性研

1. Min. Soc. Nagoya, 2. ISSP, Univ. of Tokyo

#### はじめに

栃木県足尾鉱山小滝坑露頭から産した試料を調査したところ、本邦初産となるClaraiteと一致するデータが得られた。Claraiteは現在知られている鉱物の中で唯一の、砒酸基、硫酸基、炭酸基を持つ世界的にも珍しい鉱物である。足尾産Claraiteについて、その産状と観測されたデータについて紹介する。

#### Claraiteについて

Claraiteは、原産地であるドイツの黒い森にあるClara鉱山に因んで命名された鉱物で、当初、三斜晶系（擬六方晶系として指数付けは行われている）で、 $(\text{Cu,Zn})_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の理想化学式を持つと報告された（Walenta and Dunn 1982）。この時点では、単結晶X線回折のデータはなく、粉末X線回折の結果のみが報告されている。その後、三斜晶系に基づいた格子定数と指数付けが行われた（Walenta 1999）ほか、化学組成にAsやSを含む点が指摘されてきた。現在ではBiagioni and Orlandi (2017)によって、結晶構造が明らかにされるとともに、理想式が $(\text{Cu,Zn})_{15}(\text{AsO}_4)_2(\text{CO}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と再定義された。

#### 足尾鉱山の鉱脈露頭について

Claraiteは栃木県日光市足尾町にある備前楯山西側の露頭から産出した。この産出地点は、沼尾ほか(2005)によって、フィリップスボーン石、ミメット鉱や葉銅鉱といった砒酸塩鉱物、プロシャン銅鉱、青鉛鉱といった硫酸塩鉱物、炭酸青針銅鉱、孔雀石といった炭酸塩鉱物の産出が報告された地点と同一である。沼尾ほか(2005)によると、現地には閃亜鉛鉱や黄銅鉱、方鉛鉱等の各種金属鉱物を含む石英脈と、それらが風化して生じた二次鉱物が、露頭やそれ由来の転石で観察されたが、露頭の崩落により鉱脈露頭部は埋もれたとある。

#### 調査した試料について

調査した試料は、2005年ごろに同地から産し、筆者の1人の丹羽が譲り受け、入手したものである。母岩となる流紋岩に鉱脈の風化で生じた褐鉄鉱が付着し、その隙間に種々の二次鉱物を生じている。Claraiteはその1つとして産し、ターコイズブルーをした球形の集合体で、顕微鏡で観察すると薄板状の結晶集合体であり、破面では完全な劈開が確認できる。同様の産状で、葉銅鉱、プロシャン銅鉱や孔雀石等が産出する。

#### ラマン分光分析について

名古屋大学の Nicolet Omega XR (Thermo Scientific 社製) により、Nd-YAG レーザー ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) を用いて測定。共焦点顕微鏡 (Olympus BX51)、10倍対物レンズ ( $\text{NA} = 0.25$ ) 使用した。Biagioni and Orlandi (2017)は、砒酸基、硫酸基、炭酸基に起因するスペクトルが記録されている200~1,200の範囲と、水酸基、結晶水に起因するスペクトルが記録されている3,000~4,000の範囲における、ホロタイプ標本と分析に用いられたcarrara産の標本のラマンスペクトルを報告しており、足尾産のClaraiteから得られたスペクトルは、それとよく一致している。このことから、砒酸基、硫酸基、炭酸基のいずれもが存在することが裏付けられる。

#### 化学組成について

EDSにより定量分析を試みたが、極めて微細な結晶の集合であるため、十分な研磨ができず、完全なデータは得られなかった。しかし、検出された元素は、Cu, Zn, As, Sで、Claraiteの主要元素が過不足なく検出されている。

#### X線回折について

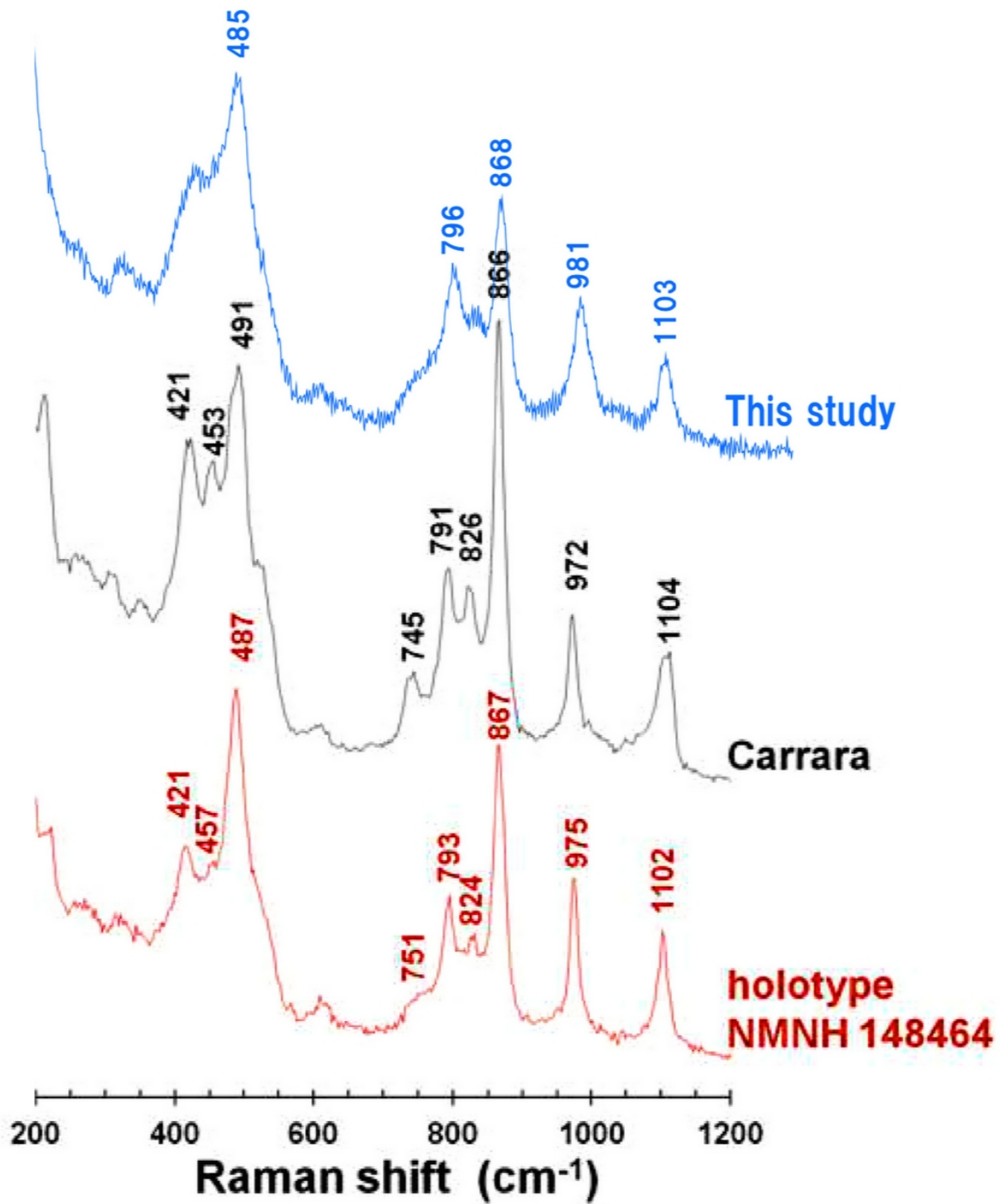
微小部XRDにより測定したため、低角側のデータは無い。Claraiteの最強線は底角側にあり、観測できなかったのは残念だが、観測できた範囲では、よく一致している。観測された値で計算した格子定数は、 $a = 10.34853 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.81070 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.74675 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.102^\circ$ ,  $\beta = 90.793^\circ$ ,  $\gamma = 89.760^\circ$ ,  $V = 1798.051 \text{ \AA}^3$ で、Biagioni and Orlandi (2017)による値  $a = 10.3343(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.8212(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.7889(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.196(4)^\circ$ ,  $\beta = 90.811(4)^\circ$ ,  $\gamma = 89.818(4)^\circ$ ,  $V = 1800.9(2) \text{ \AA}^3$ とよく一致している。

#### まとめ

化学組成、X線回折のいずれのデータにも、まだ改善の余地が残されているが、現状で得られているデータはClaraiteであることを支持している。産出した露頭が埋没しているため、追加調査は困難な状況であるが、追加試料の入手をして、より精度の高いデータ取得を目指したい。

キーワード：クララ石、足尾鉱山

Keywords: Claraite, Ashio mine



# 愛媛県梶島に産出する斑れい岩中に見られる電気石と斑れい岩ペグマタイトに関する鉱物学的研究

## Mineralogical study of tourmaline and gabbroic pegmatites in gabbro from Kajishima, Ehime Prefecture, Japan

\*太田 一樹<sup>1</sup>、下岡 和也<sup>1</sup>、斉藤 哲<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>1</sup>

\*Itsuki Ota<sup>1</sup>, Kazuya Shimooka<sup>1</sup>, Satoshi Saitou<sup>1</sup>, Yohei Shirase<sup>1</sup>

1. 愛媛大・院理工

1. Ehime Univ. Sci. and Eng.

### 1. はじめに

愛媛県梶島は愛媛県新居浜市の北約20 kmの瀬戸内海に位置しており、島全体が斑れい岩類からなる。梶島の斑れい岩類は5岩相に区分され、珪長質岩が斑れい岩類中や境界部に片状から塊状の岩脈として産する(堀内, 1985; 下岡ほか, 2022)。また、梶島の斑れい岩中には幅1 m以下の岩脈として粗粒なペグマタイトが産し、斑れい岩と珪長質岩脈の境界部に電気石が産する(吉村, 1940)。本発表では梶島の斑れい岩類に伴う電気石と斑れい岩ペグマタイトについて、その産状と鉱物学的特徴を報告する。

### 2. 産状

梶島から産する斑れい岩ペグマタイトは斑れい岩類中に脈状または、塊状に産する。脈状のものは幅7 cm程度であり、周囲の斑れい岩との境界が明瞭である。塊状のものは直径30 cm程度で、斑れい岩との境界が不明瞭である。電気石は梶島の斑れい岩類に伴い脈状・塊状に産するほか、珪長質岩脈や石英脈に伴って産する。斑れい岩類に伴い脈状に産する電気石は、幅2 cm~5 cm程度、黒色で母岩との境界部が緑色のものと白色のものがあった。緑色部の構成鉱物は緑泥石、苦土普通角閃石、石英、白色部の構成鉱物は石英、曹長石、灰長石、カリ長石、緑泥石である。斑れい岩類に伴い塊状に産する電気石は直径が5 cm程度、黒色で放射状に伸長する。珪長質岩脈に伴い塊状に産する電気石は直径2 cm程度、黒色で周縁部が緑色であった。石英脈に伴い脈状に産する電気石は幅1 cm程度、褐色を帯びた黒色であった。

### 3. 実験手法

組織観察及び化学分析にはEDSを装着したJEOL製走査型電子顕微鏡JSM-6510LVを使用した。

### 4. 結果

化学分析の結果、脈状に産する斑れい岩ペグマタイトの構成鉱物は苦土普通角閃石、灰長石、チタン鉄鉱、磁鉄鉱、緑泥石であった。また、周囲の斑れい岩の構成鉱物であるかんらん石が斑れい岩ペグマタイト中で微量に認められた。苦土普通角閃石はラメラ状及び粒状のチタン鉄鉱のインクルージョンを特徴的に含む。ラメラ状のチタン鉄鉱は苦土普通角閃石のコア部分に多く含まれ、リム部分では明瞭に減少する。また、ラメラ状のチタン鉄鉱は苦土普通角閃石中で3方向に配列しており、離溶組織と考えられる(Figure 1)。一方、粒状のチタン鉄鉱は苦土普通角閃石中に産するほか、苦土普通角閃石に包有される灰長石・かんらん石と苦土普通角閃石との粒界に沿って産する。灰長石は半自形のものが多く、辺縁部が緑泥石に変質している。かんらん石は苦土普通角閃石中に微量に包有され、結晶の大部分が緑泥石に変質している。

斑れい岩類に伴い脈状・塊状に産する電気石は鏡下でゾーニングが見られ、コア部分は薄青色、リム部分は濃青色から褐色であった。脈状に産する電気石の鏡下観察の結果、白色の周縁部では、灰長石がへき開面や辺縁部に沿って緑泥石化しており、緑色の周縁部では、苦土普通角閃石の結晶が部分的に緑泥石化していた。化学分析の結果、X席はNa、Y席はMgに富み、鉱物種はいずれも苦土電気石であった。また、塊状の電気石と脈状の電気石の組成に大きな差異は見られなかった。ゾーニングが顕著に見られる塊状の電気石のコア部分は $(\text{Na} \square \text{Ca})(\text{Mg} \text{Fe} \text{Al})\text{Al}(\text{Si} \text{O})(\text{BO})(\text{OH})$ 、リム部分は $(\text{Na} \text{Ca} \square)(\text{Mg} \text{Fe} \text{Al})\text{Al}(\text{Si} \text{O})(\text{BO})(\text{OH})$ であった。リム部分はコア部分に比べ、X席にCa、Y席にMg、Feを多く含む。

キーワード：梶島、斑れい岩、電気石、ペグマタイト、苦土普通角閃石

Keywords: Kajishima, Gabbro, Tourmalime, Pegmatite, Magnesio-hornblend

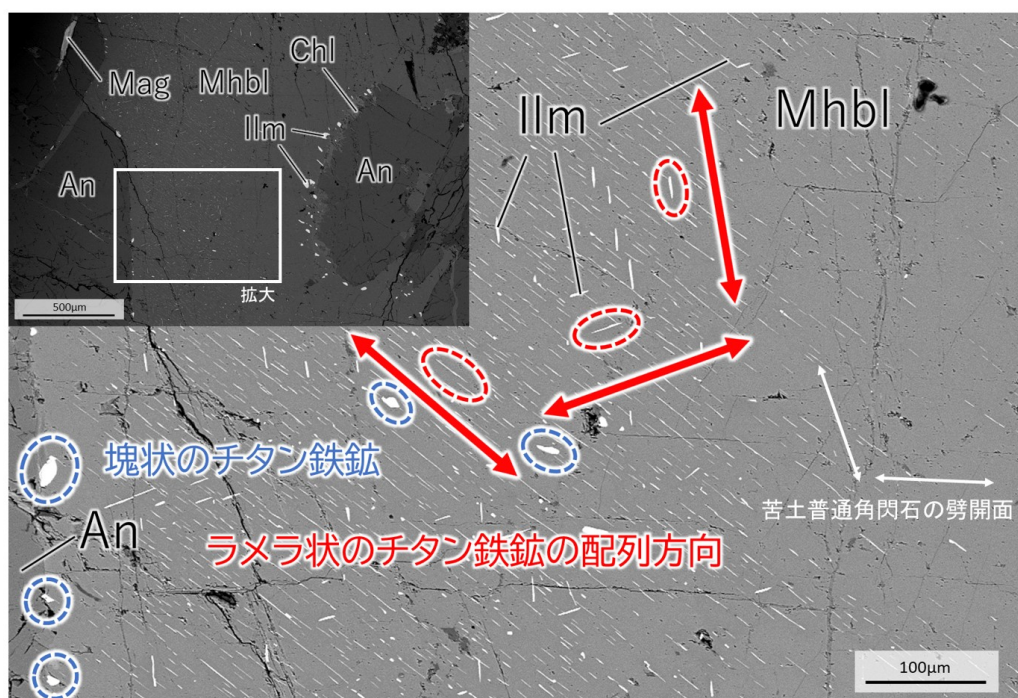


Figure 1 斑れい岩ペグマタイト中の苦土普通角閃石中のチタン鉄鉱(反射電子像)

An : 灰長石、Chl : 緑泥石、Ilm : チタン鉄鉱、Mag : 磁鉄鉱、Mhbl : 苦土普通角閃石

## 広島県能美島の花崗岩ペグマタイト産プロト鉄直閃石

### Proto-ferro-anthophyllite in a granitic pegmatite from Nomi Island, Hiroshima Prefecture, Japan

\*大西 政之<sup>1</sup>、下林 典正<sup>2</sup>、浜根 大輔<sup>3</sup>、篠田 圭司<sup>4</sup>、延寿 里美<sup>5</sup>

\*Masayuki Ohnishi<sup>1</sup>, Norimasa Shimobayashi<sup>2</sup>, Daisuke Nishio-Hamane<sup>3</sup>, Shinoda Keiji<sup>4</sup>, Satomi Enju<sup>5</sup>

1. 無所属、2. 京大・院理、3. 東大・物性研、4. 阪公大・院理、5. 愛媛大・院理工

1. Non, 2. Kyoto Univ., 3. ISSP, Univ. of Tokyo, 4. Osaka Metro. Univ., 5. Ehime Univ.

#### 1. はじめに

プロト鉄直閃石はSueno *et al.* (1998, 2002)<sup>[1][2]</sup>によって岐阜県中津川市(旧蛭川村)および米国コロラドのCheyenneの花崗岩ペグマタイトから記載された直方晶系でプロト型(空間群 $Pn\bar{m}n$ )のマグネシウム-鉄-マンガン角閃石の一種で、最新の角閃石スーパーグループの命名規約<sup>[3]</sup>による端成分組成は、 $\square\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ である。本鉱物の産出報告は少なく、原記載以外では香川県小豆島小浜、愛媛県鉢巻山および立岩のペグマタイトからの記載があるものの、鉱物学的性質は示されていない<sup>[4]</sup>。今回、広島県能美島南東部(江田島市大柿町大君)の花崗岩ペグマタイトからプロト鉄直閃石を見出したので、その産状および鉱物学的性質を報告する。

#### 2. 産状

本地域には、呉花崗岩と呼ばれる白亜紀後期中～粗粒黒雲母花崗岩が分布している<sup>[5]</sup>。この中にはしばしば脈状・塊状のペグマタイトが発達しており、花崗岩側からアプライト帯-文象帯-巨晶帯-石英帯の帯状構造が認められる。プロト鉄直閃石は、このうちの巨晶帯(10 cm以上に達する粗大な石英、アルカリ長石、斜長石、黒雲母からなる)から、鉄かんらん石、磁鉄鉱、黒雲母、石英に伴い、最大長さ4 mmの針～毛状結晶の集合体をなして産出する。集合体はしばしば磁鉄鉱の粒状結晶(直径0.5 mm以下)を中心に放射状をなす。肉眼的には白～無色または淡褐色、透明、条痕は白色である。制限視野電子回折(SAED)ではプロト鉄直閃石のみとそれに鉄直閃石を伴う試料が認められたが、肉眼的に区別することはできない。

#### 3. 鉱物学的性質

本研究における光学的データ、化学組成および粉末X線回折(XRD)の測定には、プロト鉄直閃石のみからなる試料(Fig. 1a)を用いた。浸液法による屈折率は $\alpha = 1.670(3)$ 、 $\beta = \text{n.d.}$ 、 $\gamma = 1.704(3)$ で、伸長は正、多色性は認められない。SEM-EDSによる10点の平均的な分析値(FeはすべてFeOとした)は、 $\text{Na}_2\text{O}$  0.32,  $\text{K}_2\text{O}$  0.03,  $\text{FeO}$  44.22,  $\text{MgO}$  1.63,  $\text{MnO}$  2.54,  $\text{CaO}$  0.10,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.50,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.04,  $\text{SiO}_2$  46.65,  $\text{TiO}_2$  0.09,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{calc}}$  1.78, 合計97.89 wt%で、無水部分を $\text{O} = 22$ として求めた実験式は $(\square_{0.89}\text{Na}_{0.10}\text{K}_{0.01})_{1.00}(\text{Fe}_{6.24}\text{Mg}_{0.41}\text{Mn}_{0.36}\text{Ca}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{Ti}_{0.01})_{7.05}(\text{Si}_{7.90}\text{Al}_{0.10})_{8.00}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ である。SAEDではプロト型の回折パターンを示す(Fig. 1b)。ガンドルフィカメラ( $\text{CuK}\alpha$ )による主な粉末XRDデータ [ $d$  Å ( $h$   $k$   $l$ )] は、8.32 (100) 110, 3.07 (51) 231, 2.77 (45) 330, 2.51 (35) 170, 2.64 (33) 002, 2.21 (27) 142, 9.1 (25) 020, 2.10 (24) 152, 3.29 (22) 221, 1.598 (22) 551, 3.48 (20) 211, 1.517 (20) 253で、最小二乗法によって求めた格子定数は、 $a = 9.43(3)$ 、 $b = 18.13(3)$ 、 $c = 5.34(1)$  Åである。なお、本鉱物を乳鉢で粉末化すると、単斜晶系(空間群 $C/2m$ )のグリユネル閃石に相転移するようである。

#### 4. 成因

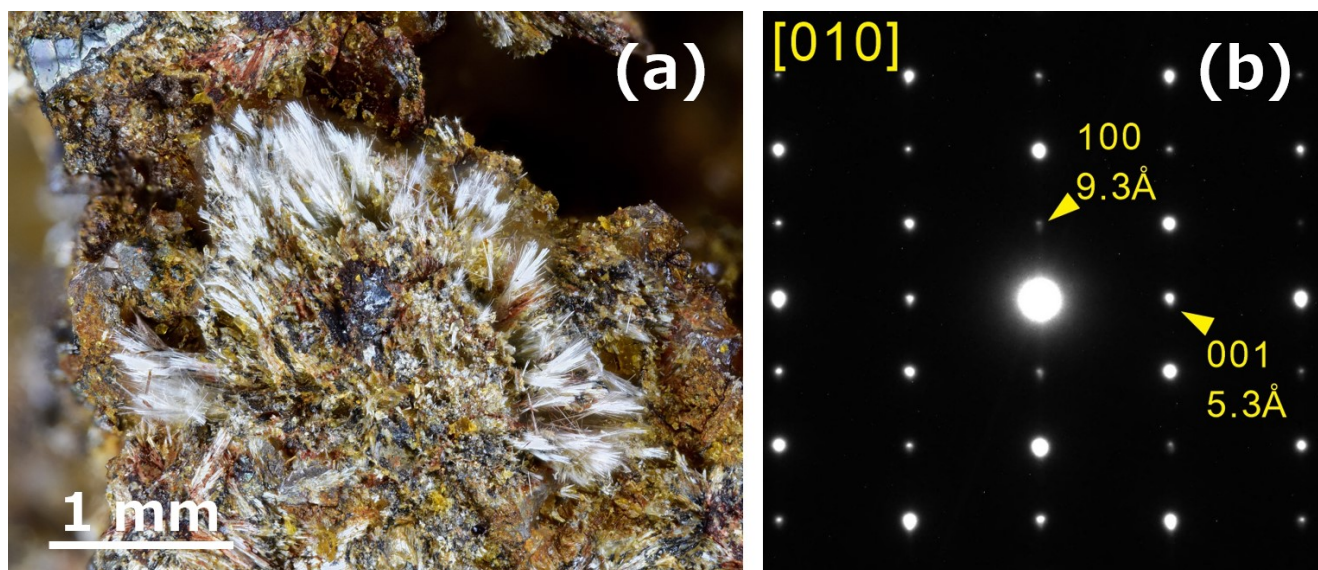
能美島産プロト鉄直閃石は、その産状から花崗岩ペグマタイト形成末期に鉄かんらん石の熱水変質によって生成したものと考えられる。

## 引用文献

- [1] Sueno, S. *et al.* (1998) *Phys. Chem. Miner.*, **25**, 366-377.
- [2] Sueno, S. *et al.* (2002) *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **97**, 127-136.
- [3] Hawthorne, F.C. *et al.* (2012) *Am. Mineral.*, **97**, 2031-2048.
- [4] 皆川鉄雄, 西尾大輔 (2004) 愛媛大学理学部紀要, **9・10**, 17-68.
- [5] 松浦浩久 (1997) 倉橋島及び柱島地域の地質. 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅), 地質調査所, 53p.

キーワード：プロト鉄直閃石、角閃石、花崗岩ペグマタイト、能美島、江田島

Keywords: Proto-ferro-anthophyllite, Amphibole, Granitic pegmatite, Nomi Island, Etajima



# 岩手県舟子沢鉱山および小玉川鉱山から産出するノリッシュ雲母について

## Norrishite from Funakozawa mine and Kotamagawa mine, Iwate Prefecture, Japan

\*浜根 大輔<sup>1</sup>、永嶋 真理子<sup>2</sup>、鈴木 保光

\*Daisuke HAMANE<sup>1</sup>, Mariko Nagashima<sup>2</sup>, Yasumitsu Suzuki

1. 東大・物性研、2. 山口大・創成科学

1. ISSP, 2. Yamaguchi Univ.

舟子沢鉱山および小玉川鉱山は岩手県洋野町～軽米町に位置し、粘板岩やチャートに胚胎される層状マンガン鉱床であり、東方に分布する花崗岩類によって接触変成作用を受けている。舟子沢鉱山では南部石をはじめアルミノ杉石、マンガンチェルキアラ石、フェリリーキ閃石の産出が確認され、フェリリーキ閃石については小玉川鉱山からも見いだされた。これらはいずれもリチウムを主成分とする、もしくは固溶し、当該地域はリチウムの交代作用を強く被っていると考えられる。本研究では検証をさらにすすめ、舟子沢鉱山及び小玉川鉱山からリチウムを主成分とするノリッシュ雲母が多量に産出することを確認した。

ノリッシュ雲母 (norrishite:  $\text{KLiMn}^{3+}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{O}_2$ ) は1989年にHoskins鉱山 (オーストラリア) から見いだされたリチウムを主成分とする酸化雲母であり、土壌学者Keith Norrishにちなんで命名された。その後、Wessels鉱山 (南アフリカ) やCerchiara鉱山 (イタリア) から産出が確認され、日本でも2013年に古宮鉱山 (愛媛県) から50  $\mu\text{m}$ 程度であるが産出することが報告された。いずれの産地でも (アルミノ) 杉石の産出が知られており、Wessels鉱山ではノリッシュ雲母と杉石の共存が報告されている。一方で、舟子沢鉱山においてはアルミノ杉石 (alminossugilite:  $\text{KNa}_2\text{Al}_2\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ ) やその変質物であるSwinefordite:  $\text{Ca}_{0.2}(\text{Li,Al,Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  とノリッシュ雲母の共存はいまのところ確認されていない。舟子沢鉱山及び小玉川鉱山のノリッシュ雲母の産状は共通し、粘板岩の片理と平行な薄層に褐色透明の薄板状もしくは箔状結晶で産出する。外観はいわゆる黒雲母に相当し、一般に0.5 mm以下の大きさだが、最大で2 mmとなる。ノリッシュ雲母を含む層は微細な石英を主体とし、エジリン、フェリリーキ閃石などの角閃石、およびブラウン鉱が伴われる。

後述する単結晶XRD実験からリチウムと三価マンガンの存在が明白であったため、EDSによる分析値はAl + Si = 4で規格化したのちにMサイトの不足をリチウムとみなして解析された。化学組成は $\text{K}_{1.02}(\text{Mn}^{3+}_{2.10}\text{Mg}_{0.07}\text{Ti}_{0.02}\text{Li}_{0.81})_{\Sigma 3}(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{3.83})_{\Sigma 4}\text{O}_{12.16}$  (舟子沢鉱山)、 $\text{K}_{1.00}(\text{Mn}^{3+}_{1.94}\text{Mg}_{0.13}\text{Ti}_{0.06}\text{Li}_{0.87})_{\Sigma 3}(\text{Al}_{0.24}\text{Si}_{3.76})_{\Sigma 4}\text{O}_{11.94}$  (小玉川鉱山) となった。

透過型電子顕微鏡による観察ではM1型ポリタイプ構造のみであったが、強い選択配向の影響で粉末X線回折では00回折しか検出できなかったため、結晶構造の検討は単結晶XRDで行われ、より包有物の少ない舟子沢産の結晶が用いられた。単結晶XRDでは空間群 $C2/m$ において $a = 5.3024(2)$ ,  $b = 8.9520(4)$ ,  $c = 10.0812(5)$  Å,  $\beta = 98.191(4)^\circ$ ,  $V = 473.65(3)$  Å<sup>3</sup>の格子定数が得られ、構造の精密化は $R_1 = 4.3\%$ で収束した。M1サイトはLiとMnで占有率を見積もって $\text{Li}_{0.944(4)}\text{Mn}_{0.056}$ となり、M2サイトについてはMnのみで占有率を見積もって $\text{Mn}_{0.970(3)}$ の結果となったことから、リチウムとマンガンは完全に秩序化しているとみなせる。BVS計算ではM1サイト=1.02、M2サイト=3.08、O4サイト=1.68の結果となり、M1=リチウム、M2=三価マンガン、かつ無水というノリッシュ雲母の特徴と調和的な結果が得られた。またM2サイトは三価マンガンのヤーン・テラー効果で強くひずんでおり、このことはM2サイトへほかの元素の固溶を拒む原因になると考えられる。このような特徴によりノリッシュ雲母はほかのケイ酸塩雲母とはごく限られた固溶体しか作らない可能性があり、実際に本研究やこれまで報告されたノリッシュ雲母の化学組成は常に端成分に近い。

キーワード：ノリッシュ雲母、舟子沢鉱山、小玉川鉱山

Keywords: Norrishite, Funakozawa mine, Kotamagawa mine



Norrishite from the Funakozawa mine (FOV = 3.5 cm)

# 西オーストラリア，ピルバラ地域，クリーバービル層におけるBIF中のチャート中のベルチェリンとシャモサイト

## Berthierine and Chamosite in BIF of the Cleaverville Formation, Pilbara craton, Western Australia

\*井口 祐輔<sup>1</sup>、清川 昌一<sup>2</sup>、武田 侑也<sup>3</sup>、上原 誠一郎<sup>4</sup>

\*Yusuke Inokuchi<sup>1</sup>, Shoichi Kiyokawa<sup>2</sup>, Yuya Takeda<sup>3</sup>, Seiichirou Uehara<sup>4</sup>

1. 九大・院理・地惑、2. 九大・理・地惑、3. 九大・院地球社会、4. 九大・博物館

1. Kyushu Univ. Sci., 2. Kyushu Univ. Sci., 3. Kyushu Univ. ISGS., 4. Kyushu Univ. Museum.

### 1. 緒言

西オーストラリア，ピルバラ海岸グリーンストーン帯中には，黒色頁岩からBIF（縞状鉄鉱層）に移り変わる31億年前の連続層（クリーバービル層：CL層）が保存良く残っている(Kiyokawa *et al.* 2002). CL層は，下位から黒色頁岩部層，BIF部層に区分され，プレーナイト・パンペリー石相の変成作用しか受けておらず，堆積時の地層状態が記録されている(Kiyokawa *et al.* 2002, Kiyokawa *et al.* 2012). 太古代BIFの形成作用については，光合成による酸化作用や異化鉄還元作用（DIR）などの鉄還元菌による2価鉄の沈殿作用など議論されている(eg. Bekker *et al.* 2014). 近年，鉄沈殿物の形成は，生物活動を伴わず，初生鉱物としてグリーンライトとして沈殿した報告がなされてきた(Rasmussen *et al.* 2013, Rasmussen *et al.* 2023). 一般に，鉄沈殿物は後の続成作用や変成作用で形態を簡単にかえていくため，初期状態を復元することが難しい. 本研究では，31億年前において世界で最も保存状態が良いクリーバービル層中のBIF中に含まれる鉱物について，電子顕微鏡観察を行わない，どのような鉱物が含まれているかを明らかにした.

### 2. 方法

CL3掘削コアの岩石サンプルの薄片を作成し，肉眼及び偏光顕微鏡観察を行った. 全岩の構成鉱物はX線回折分析(Rigaku Ultima IV)で決定した. 化学組成分析及び微細構造観察はSEM(JEOL JSM-6500M), EPMA(JEOL JXA-8200), XRF(Rigaku ZSX Primus IV), ICP-MS(アジレント・テクノロジーズAgilena 7700X)を用いた. また，一部の試料に対し九州大学超顕微解析研究センターのFIB-SEM (FEI Quanta 3D 200i, HITACHI MI4000L)を用いて針状結晶を含むチャート中の石英より薄膜試料を作成し，電子顕微鏡(JEOL JEM-ARM300F2)を用いて組織観察，鉱物種の同定を行った.

### 3. 結果

層状チャート層は，1 cm以下の淡緑色の粘土質ラミナと白色のチャート質ラミナの互層になっている. XRDの結果から，構成鉱物はシデライトと石英，マグネタイトであった. 偏光顕微鏡およびSEM観察により粘土質ラミナは，細粒のシデライトによって構成され，続成作用により堆積当時の構造を失っていた. 一方，チャート質ラミナは，主に直径2~10  $\mu\text{m}$ 石英によって構成されているが，一部自形結晶のシデライト，10~50  $\mu\text{m}$ 程の板状結晶の緑泥石がみられ，シリカマトリックス中においては5  $\mu\text{m}$ 以下の針状結晶が観察できた. 針状結晶を含むFIB試料は石英のほか，球状で直径約2  $\mu\text{m}$ の鉄酸化物，石英中や石英の粒界に数 $\mu\text{m}$ の針状結晶が観察でき，これらの針状結晶は14  $\text{\AA}$ の底面反射の緑泥石鉱物. STEM-EDSマッピングより化学組成は $(\text{Fe}^{2+}_{3.92}, \text{Al}_{1.49}, \text{Mg}_{0.64})_{\Sigma 6.05} (\text{Si}_{2.43}, \text{Al}_{1.57})_{\Sigma 4.00} \text{O}_{10}(\text{OH})_8$ であり，鉱物種はシャモサイトであった. また，薄膜試料中の石英粒の一部に1  $\mu\text{m}$ 以下の空隙が多数存在するものがある. この石英中に500 nm以下の針状結晶がいくつか見られた. これらの針状結晶は7  $\text{\AA}$ の底面反射の蛇紋石鉱物で，STEM-EDSマッピングより化学組成は $(\text{Fe}^{2+}_{1.94}, \text{Al}_{0.73}, \text{Mg}_{0.28})_{\Sigma 2.95} (\text{Si}_{1.38}, \text{Al}_{0.62})_{\Sigma 2.00} \text{O}_5(\text{OH})_4$ であり，鉱物種はベルチェリンであった. ベルチェリンが初期堆積鉱物であるとしたら，当時の海洋に初期大陸などからのAlの供給されていた可能性が考

えられる。

#### 4. 引用文献

Kiyokawa *et al.*, 2012, Lateral variations in the lithology and organic chemistry of a black shale sequence on the Mesoproterozoic seafloor affected by hydrothermal processes: The Dixon Island Formation of the coastal Pilbara Terrane, Western Australia. *Island Arc*, 21, 118–147

Rasmussen, B., *et al.*, 2013. Iron silicate microgranules as precursor sediments to 2.5 billion-year-old banded iron formations. *Geology*, 41, 435–438.

キーワード：縞状鉄鉱層、ベルチエリン

Keywords: Banded Iron Formation, Berthierine

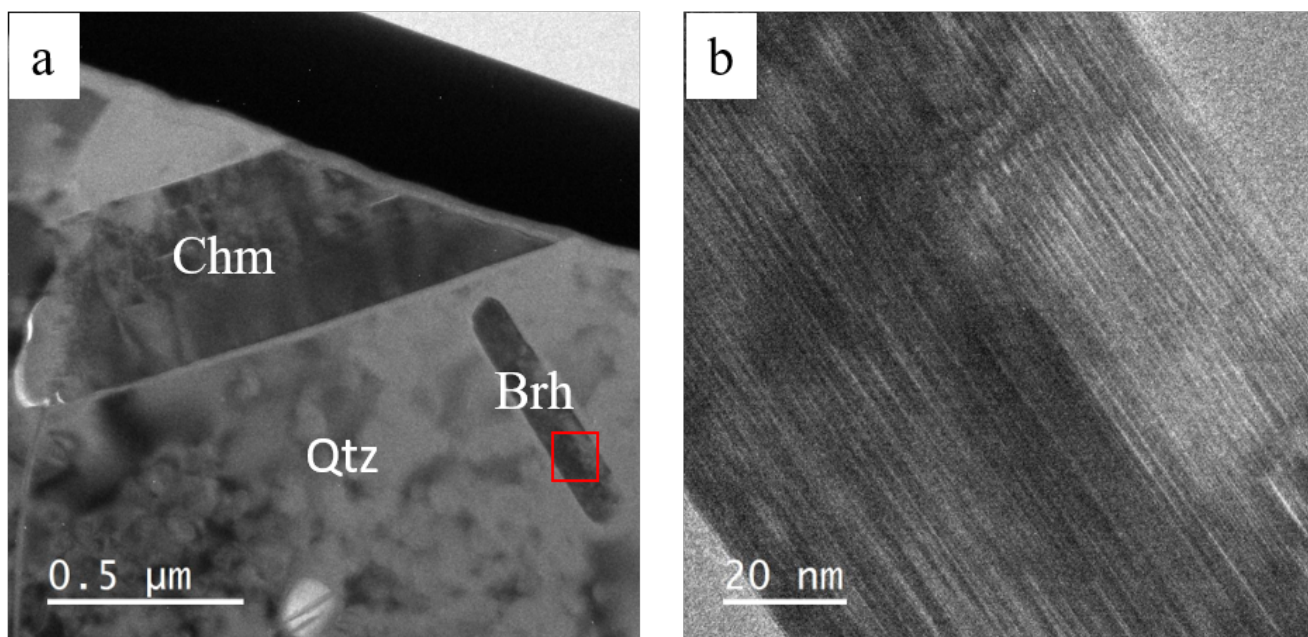


Fig. 1 (a)TEM images of chamosite and berthierine. (b) Enlarged TEM image of berthierine in the red box area of (a). Qtz: Quartz. Chm: chamosite. Brh: berthierine.

## 長野県大鹿村のカンラン岩中の自然鉄を含む蛇紋石脈の微細構造

## Microstructure of serpentine veins containing native iron in dunite in Oshika Village, Nagano Prefecture, Japan

\*武田 侑也<sup>1</sup>、桑原 義博<sup>2</sup>、上原 誠一郎<sup>3</sup>\*Yuya TAKEDA<sup>1</sup>, Yoshihiro Kuwahara<sup>2</sup>, Seiichiro Uehara<sup>3</sup>

1. 九大・地球社会、2. 九大・比文、3. 九大・博物館

1. kyushu Univ. ISGS, 2. kyushu Univ. SCS, 3. kyushu Univ. Museum

### 1. はじめに

蛇紋岩化作用はカンラン石と熱水から蛇紋石を生成する反応で、カンラン石中の2価鉄から磁鉄鉱を生成するため2価鉄の一部が3価鉄になる。そのときに水素が発生し、より還元的な環境が形成され、自然鉄、アウルワ鉱(NiFe-NiFe)などが形成される場合がある (Frost, 1985)。

長野県大鹿村のカンラン岩は入沢井と大河原にあり、その中の蛇紋石脈に日本で初めて蛇紋岩化作用で生じる自然鉄が報告され(岡本ら, 1981; Sakai & Kuroda, 1983), 蛇紋石脈はその前後関係から3段階あり、自然鉄は蛇紋石脈の2段階目のクリノクリソタイトとブルース石からなる脈に見られるとされた。本研究では楕円形の自然鉄を含む蛇紋石脈について微細構造観察を行った。

### 2. 方法

長野県大鹿村のカンラン岩体について野外調査を行い、ダナイト、ウェールライト、蛇紋岩について薄片を作成し、肉眼及び偏光・反射顕微鏡観察を行った。全岩及び蛇紋石脈の構成鉱物はX線回折分析(Rigaku Ultima IV, Rigaku RINT RAPID II)で決定した。化学組成分析、微細組織観察にはSEM (JEOL JSM-7001F) 及びFE-EPMA(JEOL JXA-8530F)を用いた。また、九州大学超顕微研究センターのFIB-SEM(FEI Quanta 3D 200i, HITACHI MI4000L)を用いて薄膜試料を作成し、電子顕微鏡(JEOL JEM-ARM300F2)で組織観察及び化学組成の測定を行った。

### 3. 結果

カンラン岩は主にカンラン石、クロム鉄鉱で構成され、その中に幅数cm~数10 $\mu$ mの直線的な蛇紋石脈がある。脈は4方向あり、薄片による観察により脈の前後関係から蛇紋石脈Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳとした。蛇紋石脈は主にリザーダイト、多角柱状蛇紋石、ブルース石、磁鉄鉱、自然鉄、アウルワ鉱で構成される。脈中の蛇紋石とブルース石の化学組成をSEM-EDSで測定し、 $\#Mg=Mg/(Mg+Fe)$ を求めた結果、蛇紋石脈Ⅰ, Ⅱの蛇紋石は $\#Mg=0.94$ ブルース石は $\#Mg=0.66\sim 0.79$ であり、蛇紋石脈Ⅲ, Ⅳの蛇紋石は $\#Mg=0.96$ 、ブルース石は $\#Mg=0.77\sim 0.86$ であった。

自然鉄は蛇紋石脈Ⅲ及びⅣに存在する。蛇紋石脈Ⅲは10 $\mu$ m~100 $\mu$ m、薄片の肉眼観察では灰緑色で、偏光顕微鏡では無色透明に見える。脈の中心にブルース石に富む部分があり、脈とカンラン石の境界には長さ数 $\mu$ mから20 $\mu$ mの針状の変質部が蛇紋石脈からカンラン石結晶内部に向かって見られた。自然鉄は楕円形を呈していて、脈に沿って楕円の長軸が脈に対して垂直になるように並び、脈の縁や中心には微小な結晶のアウルワ鉱が観察された。

TEMによる観察で、針状変質部はリザーダイトとブルース石で構成され、カンラン石との境界は蛇紋石で中心にはブルース石が存在していた。針状変質部に近い蛇紋石中には長径3.5 $\mu$ mの自然鉄も確認され、Niに富む粒子も確認でき、Niに富む部分の化学組成はNiFeのアウルワ鉱であった。また、蛇紋石脈は、カンラン石に近い場所は多角柱状蛇紋石で構成され、一部クリソタイトを含む。脈の中心に近くなるとリザーダイトとブルース石で構成されていた。STEM-EDSマッピングの結果から蛇紋石、ブルース石の化学組成を求めた。針状変質部の蛇紋石の $\#Mg$ は0.94でブルース石の $\#Mg$ は0.83であった。また、脈中のリザーダイトの $\#Mg$ は0.96、多角柱状蛇紋石+クリソタイトの $\#Mg$ は0.97で、ブルース石の $\#Mg$ は0.87であった。

過去の研究で本産地のカンラン岩の蛇紋岩化は3段階としていたが今回の観察から、蛇紋岩化作用は大き

く2回あったと考えられる。また、自然鉄を含む蛇紋石脈はクリノクリソタイルとブルース石で構成されたとしたが、実際はリザーダイトと多角柱状蛇紋石、ブルース石であった。また、ブルース石の組成は針状変質部よりも蛇紋石脈の方が鉄に乏しく、自然鉄の生成に関連する可能性がある。

#### 4. 参考文献

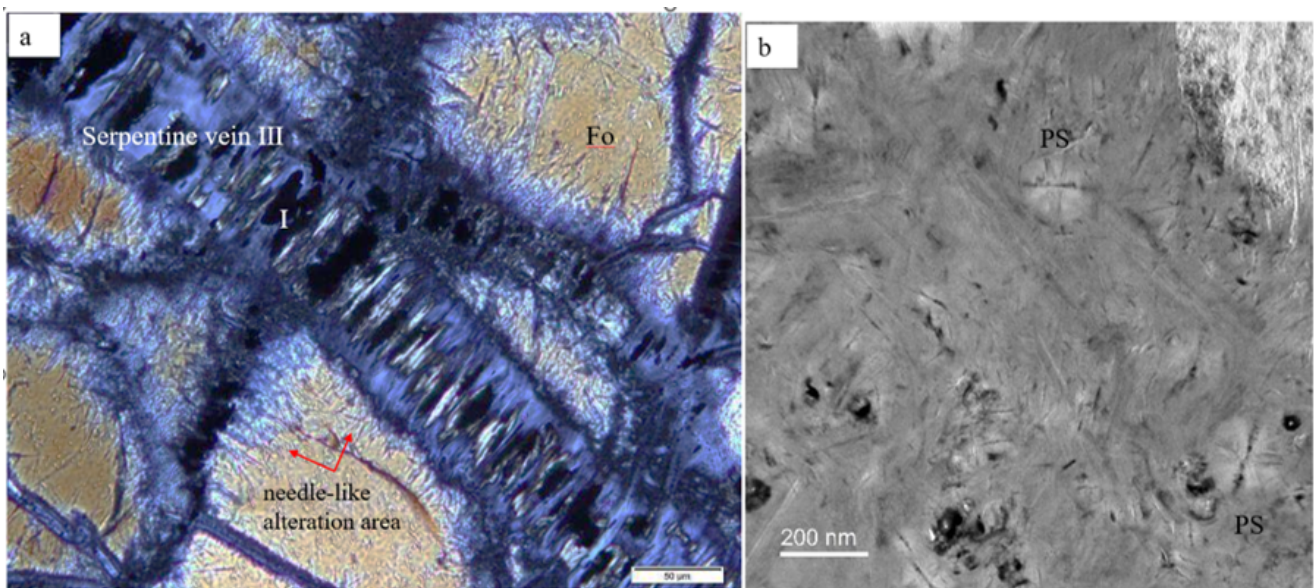
Frost, B.R. (1985) On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentinite, *J. Petrol.*, 26, 31-63.

岡本 正也, 井上 善嗣, 黒田 吉益, (1981)長野県大河原付近のかんらん岩より自然鉄の発見, *地質学雑誌*, 87, 597-599.

Sakai, R. and Kuroda, Y. (1983) Native iron and the associated minerals from the ultramafic masses in the Sanbagawa belt, central Japan, *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* 78, 467-478.

キーワード：蛇紋石、自然鉄

Keywords: serpentine, native iron



Photographs of serpentine vein including native iron.

(a) Polarized optical microscope image of serpentine vein and needle-like alteration area.

(b) Bright field TEM images of polygonal serpentine.

I: iron. Fo: forsterite. PS: polygonal serpentine.

ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

■ 2023年9月15日(金) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:00 ~ 14:00

[R2P-01] 動力学散乱理論に基づく電子顕微鏡像および電子回折パターンのシミュレーションソフトウェアの開発

\*瀬戸 雄介<sup>1</sup>、大塚 真弘<sup>2</sup> (1. 大阪公立大・院理、2. 名古屋大・未来材料・システム研)

12:00 ~ 14:00

[R2P-02] 漂着軽石を出発物質としたカリ質ケイ酸質鉱物肥料合成の試み  
「発表賞エントリー」

\*浦添 春記<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup> (1. 東北大学)

12:00 ~ 14:00

[R2P-03] 低温下または高圧下X線回折によるNH<sub>4</sub>Clの相転移その場観察

\*小松 一生<sup>1</sup>、村上 喬紀<sup>1</sup>、中野 智志<sup>2</sup>、鍵 裕之<sup>1</sup> (1. 東大・院理、2. 物材機構)

12:00 ~ 14:00

[R2P-04] アルカリフラックスを用いた風化花崗岩（マサ土）からのケイ酸質カリ質鉱物肥料の合成  
「発表賞エントリー」

\*石田 大輝<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup> (1. 東北大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R2P-05] イソプロピルアミンを包接するシリカクラスレート自形結晶の合成とその特徴

\*磯谷 舟佑<sup>1</sup>、玉井 伸幸<sup>1</sup>、横山 優花<sup>1</sup>、谷 篤史<sup>1</sup>、瀬戸 雄介<sup>2</sup> (1. 神戸大・院人間発達環境、2. 大阪公立大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R2P-06] 微細組織と包有物から探る多結晶ダイヤモンド，カーボナードの起源  
「発表賞エントリー」

\*種谷 渉<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup> (1. 東北大学)

12:00 ~ 14:00

[R2P-07] vateriteのcalcite化に与えるNaとKの効果の相違

\*古川 登<sup>1</sup>、木之田 亜海<sup>1</sup> (1. 千葉大学理学部地球科学科)

12:00 ~ 14:00

[R2P-08] アルファリコイルトラック検出のための合成ジルコンの作成・検証

\*濱田 麻希<sup>1</sup>、長谷部 徳子<sup>2</sup> (1. 金沢大学・理工、2. 金沢大学環日本海域環境研究センター)

12:00 ~ 14:00

[R2P-09] ラマンスペクトルによるAl-Fe<sup>3+</sup>系緑簾石中のFe<sup>3+</sup>含有量の見積り

\*永蔭 真理子<sup>1,2</sup>、Mihailova Boriana<sup>2</sup> (1. 山口大・院創成、2. Erdsystemwiss. Uni Hamburg)

## 動力学散乱理論に基づく電子顕微鏡像および電子回折パターンのシミュレーションソフトウェアの開発

### Development of simulation software for electron microscope images and electron diffraction patterns based on dynamical scattering theory

\*瀬戸 雄介<sup>1</sup>、大塚 真弘<sup>2</sup>

\*Yusuke SETO<sup>1</sup>, Masahiro OHTSUKA<sup>2</sup>

1. 大阪公立大・院理、2. 名古屋大・未来材料・システム研

1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. Nagoya Univ. IMASS.

透過電子顕微鏡(TEM)法は、ナノメートルスケールでの結晶相同定・構造解析・方位解析の強力なツールとして普及しており、鉱物学を含む多くの物質科学分野において必須の分析手法である。近年、電子銃の高輝度化や高感度CMOSカメラの普及に伴って高速かつ定量的な回折強度の取得が可能となり、その重要性はますます高くなっている。一方、TEMによって得られるデータの解釈には空間群や逆空間の理解が必要となり、初学者にとってはやや敷居の高い面もある。また電子回折やTEM像は、多重散乱の効果や電磁レンズの収差によって変調されるため、定量的なデータ解析を行うためには精密なシミュレーションが不可欠となる。このような背景を踏まえ、著者らはオープンソースの結晶学ソフトウェアReciProを長年開発している (Seto & Ohtsuka, 2022)。本発表では最近のReciProの概要、主要な計算アルゴリズム、および将来展望を紹介する。

ReciProは、結晶データベースの探索、結晶構造とゴニオメーターの可視化、ステレオネット投影、回折パターンとTEM像のシミュレーション、回折スポットの指数付けといった機能を提供するソフトウェアである。ReciProは標準表記の空間群 (230種) に加えて軸交換を考慮した空間群 (530種) の対称操作情報を内蔵しており、任意の結晶構造をソフトウェア上で再現できる。またインストールファイルの中にAmerican Mineralogist Crystal Database (AMCSD) (Downs & Hall-Wallace, 2003) を同梱しており、オフライン環境でも2万以上の鉱物構造モデルを利用できる。結晶の回転状態は全ての機能 (3D結晶構造、ステレオネット、単結晶回折など) で同期されており、いずれかの機能上で結晶を回転させると他の機能に即座に反映される。

主要な機能の一つとして、単結晶回折のシミュレーション機能がある。入射波としてX線、電子、中性子が選択できる。X線および中性子線源については、運動学的散乱近似 (1次の摂動論) に基づいて計算を行う。すなわち回折強度は、単純に結晶構造因子の振幅の2乗と励起誤差から推定される。電子ビームについては、ブロッホ波法 (Bethe, 1928) に基づいて動力学的效果を計算する。この手法では、結晶中の電子の状態を波動方程式とブロッホの定理で記述し、周期ポテンシャル場で存在可能な電子波 (ブロッホ波) を求め、さらに試料界面で入射/出射波となめらかに繋げることによって回折波の振幅を計算する。ReciProでは制限視野電子回折 (SAED)、歳差電子回折 (PED)、収束ビーム電子回折 ((LA)-CBED) の動力学散乱シミュレーションをサポートしている。CBEDでは収束電子線を多数の平面波の重ね合わせとして表現する。なお、ブロッホ波法は一般に計算コストが高いという問題があるが、アルゴリズムの工夫とCPUの並列化により、実用上問題ないレベルの計算速度を実現できている。

さらに、ReciProは高分解能TEM (HRTEM) 像および走査TEM (STEM) 像の計算にも対応している。前者 (HRTEM) は、対物レンズの球面収差やデフォーカスによる収差、電子ビームの部分的な時空間的コヒーレンス、動的散乱効果による試料の厚みの変化などによって変調される効果を考慮し、任意の倍率/解像度でシミュレーションを行う。後者 (STEM) では、CBED同様に入射する収束電子を多数の平面波として表現する。さらにフォノン励起に伴う熱散漫散乱 (TDS) によって非弾性散乱する効果を、散乱角依存性を考慮して積分計算することで、環状検出器を利用したSTEM像 (たとえばSTEM-HAADFなど) のシミュレーションに対応している。

ReciProは、MITライセンスのもとで配布されている

(<https://github.com/seto77/ReciPro/releases/latest/>)完全なフリー・ソフトウェアであり、Microsoft Windows 7以降とMicrosoft .NET Desktop 7.0ランタイム上で動作する。すべてのソースコードと詳細なドキュメントは、上記のGitHubリポジトリで公開されている。

参考文献:

Downs, R. T. & Hall-Wallace, M. (2003). *American Mineralogist* 88: 247-250.

Seto, Y. & Ohtsuka, M. (2022) *Journal of Applied Crystallography* 55: 397-410.

キーワード：電子回折、透過電子顕微鏡、動学的散乱理論、高角環状暗視野像、コンピュータシミュレーション

Keywords: Electron diffraction, Transmission electron microscopy, Dynamical scattering theory, HAADF, Computer simulation

## 漂着軽石を出発物質としたカリ質ケイ酸質鉱物肥料合成の試み

### Synthesize of potassium silicate mineral fertilizer from drifted pumice

\*浦添 春記<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup>

\*Haruki Urazoe<sup>1</sup>, Hiroaki Ohfuji<sup>1</sup>

1. 東北大学

1. Tohoku University

2021年8月に発生した福徳岡ノ場の海底火山噴火により、南西諸島を中心に日本の海岸各地には、大量の軽石が漂着し、船舶の航行や漁業、観光業などに大きな被害をもたらしたことは記憶に新しい。漂着軽石はコンクリートの材料、テトラポットの製造、水はけを良くする土壌改良剤や、鉱山跡地への埋め戻しに使うなど、その扱いには苦慮していた。

本研究ではそれらの漂着軽石の有効な活用法の一つとして、カリ質ケイ酸質鉱物肥料の合成を試みた。カリ質珪酸質鉱物肥料「けい酸加里」は水稻用肥料として、40年にわたり製造、販売、利用されている、土壌中へK、Siを供給する肥料である。「けい酸加里」は、火力発電の副産物として生じる石炭灰（フライアッシュ）を原料とし、KOHやMg(OH)<sub>2</sub>などの添加物を加え、1000℃超えの高温で焼成して製造されている。漂着軽石はフライアッシュとよく似た（SiとAlを主成分とした）全岩組成を有し、全体的にガラス質であることから、「けい酸加里」と同等の性質をもつ鉱物肥料の合成は可能であると予想される。そこで本研究では、漂着軽石を出発物質としたカリ質珪酸質鉱物肥料の合成を試みた。

漂着軽石は蒸留水で洗浄し、乾燥後、鉄乳鉢及びメノウ乳鉢を用いて粉末にした。XRF分析で求めた軽石の全岩化学組成をもとに、市販の「けい酸加里」に近い組成になるようにKOH溶液（5 M）、Al(OH)<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>の各試薬を添加し、磁性るつぼに入れ、130℃で予備乾燥を行った後、電気炉中で加熱合成を行った。加熱温度は800℃、900℃、1000℃、1100℃、加熱時間は2時間を基準とした。また、加熱時間の違いによる生成物の変化を見るために、加熱温度1100℃で加熱時間を5分、1時間、12時間とした実験も行った。加熱後、電気炉ごと徐冷して試料を回収した。回収試料の評価、化学組成の分析には、粉末XRD及びSEM-EDSを用いた。

XRD測定の結果、800℃、900℃からの回収試料からはカリオフィライト（理想組成KAISiO<sub>4</sub>）とマグネサイトのピークが検出された。前者は市販の「けい酸加里」の主要構成相であり、軽石を出発原料に用いた場合でもKOHとの反応によりカリオフィライトが生じることを確認できた。一方、マグネサイトは試薬として加えたMg(OH)<sub>2</sub>と空気中のCO<sub>2</sub>との反応によって生じたものと推測される。一方、1000℃以上からの回収試料では、カリオフィライトに加え多形であるカルシライト、及び製品の「けい酸加里」の第二相を構成するオケルマナイトのピークが認められた。1100℃で加熱時間を変えた実験では、加熱時間の増加に伴いカルシライトとオケルマナイトのピークが高くなり、相対的にカリオフィライトのピークは低くなった。先行研究（Dimitrijevic and Dondurt, 1994）においても加熱温度の上昇もしくは加熱時間の増加に応じてカルシライトが増加していくことから、カリオフィライトは準安定相として生成されていると考えられる。

SEM-EDSによる試料断面の観察の結果、800℃～900℃からの試料は空隙に富み、出発物質の火山ガラスの粒子形状がほぼ保たれていたが、1000℃以上からの回収試料では各粒子が連結・癒着し、空隙が減少している様子が確認された。断面においてKAISiO<sub>4</sub>相（カリオフィライト/カルシライト）の粒子形状は不明瞭で全体として塊状であるのに対して、オケルマナイトは単柱状の自形結晶としてKAISiO<sub>4</sub>相の基質中に析出していた。900℃からの回収試料では、軽石由来の火山ガラス粒子の周縁からKとAlが拡散してきているような組成帯が観察され、オリジナルの粒子形状を残していることを踏まえても、KAISiO<sub>4</sub>相およびオケルマナイトの生成は、固相反応によって進行すると考えられる。

本研究の結果、漂着軽石を原料として1100℃で、2時間程度加熱することにより、製品の「けい酸加里」とほぼ同等なカリ質ケイ酸質鉱物肥料の合成が可能であることが分かった。近年では小笠原諸島やトンガ

の例にみられるように、海底火山の爆発的噴火により大量の軽石が発生し、沿岸域に漂着することは今後も繰り返される可能性が高い。邪魔者扱いされ、処理に困る漂着軽石であるが、水稲用の鉱物肥料への転換はその有効活用の1つとなり得るだろう。

キーワード：漂着軽石、カリ質ケイ酸質鉱物肥料、カリオフィライト、カルシライト、オケルマナイト

Keywords: drifted pumice, potassium silicate mineral fertilizer, kaliophilite, kalsilite, akermanite

低温下または高圧下X線回折によるNH<sub>4</sub>Clの相転移その場観察In-situ observation using x-ray diffraction for phase transitions of NH<sub>4</sub>Cl under low-temperature or high-pressure

\*小松 一生<sup>1</sup>、村上 喬紀<sup>1</sup>、中野 智志<sup>2</sup>、鍵 裕之<sup>1</sup>

\*Kazuki Komatsu<sup>1</sup>, Takanori Murakami<sup>1</sup>, Satoshi Nakano<sup>2</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>

1. 東大・院理、2. 物材機構

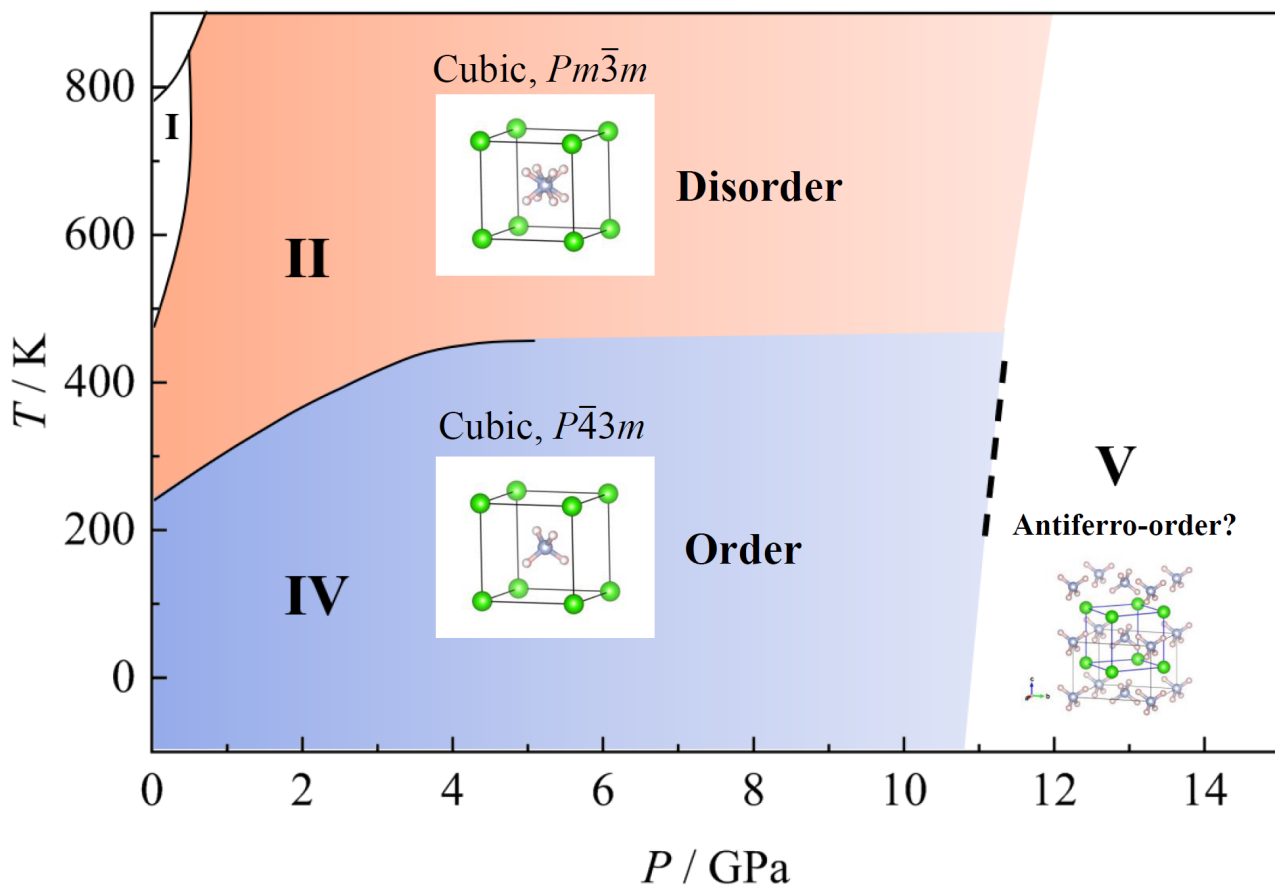
1. Sci. UTokyo, 2. NIMS

ハロゲン化アンモニウム(NH<sub>4</sub>X; X = Cl, Br, I)は一般に単純なCsCl型構造を持ち、アンモニウムイオンの配向に関する秩序-無秩序転移を起こす。NH<sub>4</sub>Clは常温ではCsCl型構造(空間群 *Pm-3m*)を持ち、これはII相と呼ばれ、アンモニウムイオンは2つの可能な配向の間で無秩序構造をとる。II相を常圧で243Kまで冷却すると、IV相(空間群 *P-43m*)に変化し、アンモニウムイオンは秩序構造をとる(図1)。室温では、II-IV相転移は約1 GPaで起こり、さらに圧縮すると、IV相は約11 GPa以上でV相に転移する[1]。NH<sub>4</sub>ClのV相の構造はラマン分光法[1]やエネルギー分散型XRD[2]からNH<sub>4</sub>IのV相の結晶構造との類似[3]が示唆されている。しかし、V相の結晶構造はいまだ回折法によっては決定されていない。本研究では、NH<sub>4</sub>Clの低温あるいは高圧下でのX線回折実験を行い、II-IV遷移とIV-V遷移の体積変化を調べるとともに、V相の結晶構造の解析を試みた。X線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーBL-18Cにて単色X線( $\lambda = 0.6192$  Å)を用いて行った。2次元フラットパネル検出器で得られた回折パターンは、IPAnalyzerとPDIndexerを用いて1次元回折プロファイルに変換した[4]。II-IV転移については、室温での高圧実験を常圧から約3 GPaまで連続的に行った。ベローズを用い、0.5 MPaから2.5 MPaまで0.01 MPa/minの速度でヘリウムガス圧力によりDACの荷重を精密に制御した。圧力伝達媒体にはDaphne 7575オイルを使用した。得られた回折パターンから、NH<sub>4</sub>Clの単位胞体積の圧力依存性と温度依存性を調べたところ、室温高圧下でのII-IV転移に伴う体積変化は極めて微小であるのに対し、常圧低温下での体積変化はX線回折でもはっきりと観察することができた。一方、V相の構造決定実験では、圧力媒体としてヘリウムを用いた。V相の安定領域である15.4 GPaで得られた回折パターンをNH<sub>4</sub>IのV相と同形の構造モデルを用いてリートベルト解析したところ、比較的良い一致を示すことが明らかになった。

[1] Heyns, *J. Phys. Chem. Solids*, **1980**, 41, 769-776 [2] Schulte and Holzapfel, *High Press. Research*, **1990**, 4, 321-323 [3] Huang et al., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 40336-40340 [4] Seto et al., *Rev. High Press. Sci. Technol.*, **2010**, 20, 269-276

キーワード : NH<sub>4</sub>Cl、X線回折、低温、高圧

Keywords: NH<sub>4</sub>Cl, X-ray diffraction, Low temperature, High pressure



# アルカリフラックスを用いた風化花崗岩（マサ土）からのケイ酸質カリ質鉱物肥料の合成

## Synthetic of potassium silicate minerals from a weathered granite with alkaline fluxes

\*石田 大輝<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup>

\*Hiroki Ishida<sup>1</sup>, Hiroaki Ohfuji<sup>1</sup>

1. 東北大・院理

1. Tohoku Univ. Sci.

### はじめに

カリウムは、植物の成長において欠かすことができない重要な元素で、窒素（N）やリン（P）と合わせて植物の三大必須栄養素である。一方、自然界に存在するカリウムの大半はカリ長石や黒雲母などの造岩鉱物に含まれる不溶性形態であり、そのまま肥料として用いることは難しい。資源としては可溶性の塩化カリウムが採掘されているが、その産出はカナダやロシアなどごく一部の国に限られている。よって、日本を含めた多くの国では、それらの産出国から輸入することでカリウム需要を満たしている。昨今、世界情勢の不安定化によってカリウム価格が高騰し、農業用肥料としてのカリウムの安定確保が重要な課題となっている。水稲用の緩効性カリ肥料として、石炭火力発電で生じるフライアッシュ（石炭灰）を原料として製造される「けい酸加里」が知られている。けい酸加里はフライアッシュにカリウムやアルミニウム、マグネシウム分を添加し、約1100°Cで焼成して製造されている。カリウムに加えてケイ酸を多く含むため、組織内に非晶質シリカ（プラントオパール）を蓄積するイネの栽培にとって「けい酸加里」は重要な肥料である。「けい酸加里」の原料のフライアッシュは石英、ムライトおよびガラス質で構成されSiOとAlOに富むバルク組成を持っている。本研究では、フライアッシュの代替として比較的バルク組成の似た風化花崗岩（マサ土）を用いたケイ酸質カリ質鉱物肥料の合成を試みた。将来的には、風化花崗岩中のカリ長石や雲母類に含まれるカリウムの利用を検討したいが、まずは生成相や生成プロセスを理解するため、カリウムを添加した系における実験を行った。

### 出発物質と手法

出発原料として愛媛県松山市北条産のマサ土（領家花崗岩の風化物）を用いた。光学顕微鏡観察やSEM-EDS, XRF分析を行いマサ土の含有鉱物やバルク組成を調べた。合成実験には磁製るつぼを用い、粉末にしたマサ土試料2 gに5M濃度のKOH溶液およびAl(OH), Ca(OH), Mg(OH)粉末試薬を規定量加え、爪楊枝を使って攪拌した後130°Cで乾燥させ、その後、電気炉中で800-1100°Cで10-720分の加熱を行った。その後徐冷して試料を回収し、粉末XRDおよびSEM-EDSを用いて生成相の同定と微細組織観察、化学分析を行った。

### 結果と考察

出発試料として用いたマサ土は主に石英、斜長石、カリ長石、黒雲母から構成され、黒雲母は部分的にパーミキュライト化が進行していた。XRFによるバルク組成分析から70.8 wt.%のSiOと14.7 wt.%のAlO, 3.6 wt.%のK Oが含まれていることが分かった。実験回収試料のXRDの結果、800°Cで120分間焼成したものでは原料であるマサ土の構成鉱物である石英や長石が多く残っていたが、リューサイト（KAlSiO）と製品の「けい酸加里」の主要構成相であるカリオフィライト（KAlSiO<sub>4</sub>）が少量生成されていた。900°Cで120分間焼成したものでは800°Cよりは反応が進んでいたものの石英のピークが残留していた。1000~1100°Cで120分間焼成したものでは出発物質は全て反応し、主にカリオフィライト、リューサイト、オケルマナイト（CaMgSiO）で構成されていたが、カリオフィライトの生成量はより高温条件で多く、また、同じ焼成温度では、加熱時間を長くするほど多くなる傾向が見られた。次に、回収試料の断面をSEM-EDSで観察した結果、焼成温度の上昇に伴い、石英や長石粒子の周縁からK, Alが拡散し、固相のまま出発粒子を交代してゆく様子が観察された。元素ごとに拡散速度に差がありKは拡散が速く、Alは遅く、カリオフィライトの生成はAlの拡散速度に律速されていることが分

かった。XRDの結果を合わせて考えると、[OH1] 反応初期には拡散速度の速いKが先行して石英、長石粒子内部に浸透し、非晶質相が形成される。その後、Alが拡散してくると、非晶質領域はまずSiOに富むリューサイトが結晶化し、K、Alの拡散が十分に進行した領域ではリューサイトよりもSiOに乏しいカリオフィライトが生成されたと推測される。焼成温度が1000°C、1100°Cと上昇するにつれて出発物質の鉱物粒子の境界は不明瞭になり、(多孔質ではあるが)全体として塊状の組織へと変化していく様子が確認された。

以上より、出発物質に風化花崗岩を用いた場合でも、1000°C程度の加熱による固相反応の結果「けい酸加里」と同等のカリ質ケイ酸質鉱物肥料が合成できることが分かった。

キーワード：風化花崗岩、カリ質ケイ酸質肥料、カリオフィライト、オケルマナイト

Keywords: weathered granite, potassic silicic fertilizer, kaliophilite, åkermanite

# イソプロピルアミンを包接するシリカクラスレート自形結晶の合成とその特徴

## Synthesis and characterization of euhedral silica clathrate with isopropylamine

\*磯谷 舟佑<sup>1</sup>、玉井 伸幸<sup>1</sup>、横山 優花<sup>1</sup>、谷 篤史<sup>1</sup>、瀬戸 雄介<sup>2</sup>

\*Shusuke Isogai<sup>1</sup>, Nobuyuki Tamai<sup>1</sup>, Yuka Yokoyama<sup>1</sup>, Atsushi Tani<sup>1</sup>, Yusuke Seto<sup>2</sup>

1. 神戸大・院人間発達環境、2. 大阪公立大・院理

1. Kobe Univ. Human Dev. Environ., 2. Osaka Metropolitan Univ. Sci.

シリカクラスレートは、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) がホストとしてかご状構造を形成し、かごの中に入っているガス分子をゲスト分子として包接する化合物である。ゲスト分子のサイズにより、構造の異なるメラノフロジャイト、千葉石、房総石などの鉱物に分類される。

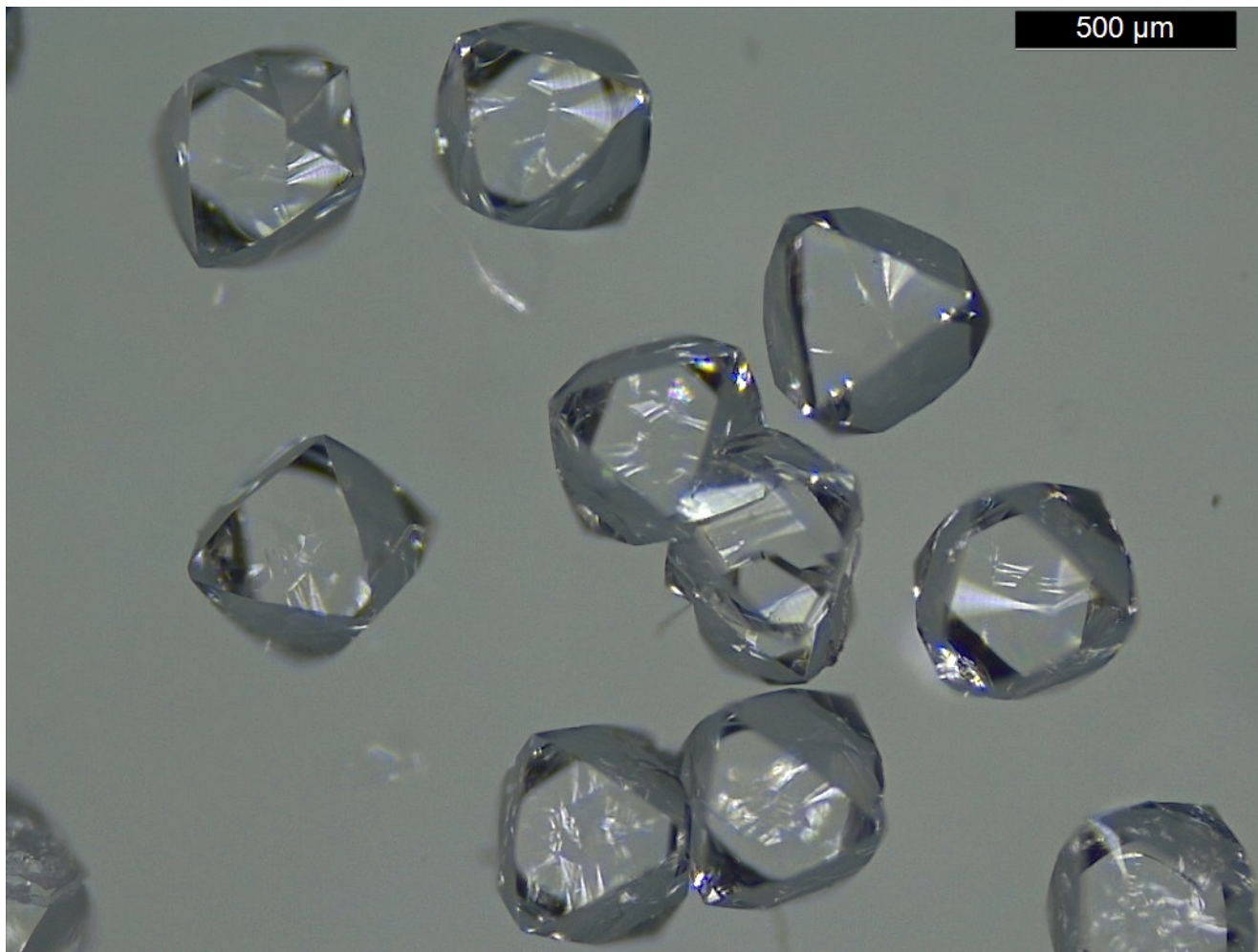
千葉石は、千葉県南房総市荒川の海洋堆積層群の石英脈から発見された鉱物であり、十二面体と十六面体のかごが組み合わさって、メタン、エタン、プロパンやイソブタンといった炭化水素ガスを包接する構造を持つ[1]。この産地の千葉石は堆積岩層の形成後に生成したと考えられているが、正確な生成年代についてはよく分かっていない。我々は、この千葉石を電子スピン共鳴法 (ESR) により観察し *tert*-ブチルラジカルなどの有機ラジカル種が天然の状態に残存していることが明らかにした。さらにこれらの有機ラジカル種が年代とともに増加していくことを想定し、年代測定が可能かについて検討を行ったところ、有機ラジカル種とゲスト分子の間で水素引抜反応が起こることが示唆された[2]。すなわち、ESR年代測定に必要な総被曝線量の評価には千葉石構造におけるラジカル種の挙動を調べる必要があり、そのためには組成を制御した千葉石が必要となる。以上の背景を踏まえ、本研究では、実験室で良質の千葉石を合成し、その鉱物学的特徴を明らかにすることを目的とした。

まず、一種類の炭化水素分子を包接する千葉石の合成を試みたが、炭化水素ガスの水への溶解度が低いこともあり、試料合成は困難であった。そのためイソブタンのメチル基がアミノ基となったイソプロピルアミンに着目し、これを包接した千葉石と同様の構造をもつ結晶を次のように合成した。まず、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) と水を混合し、加水分解させてオルトケイ酸溶液を作製した。これにイソプロピルアミン水溶液を10:3の体積比で混ぜ、テフロン内筒耐圧容器に入れて180 °Cで約1.5か月静置した。回収した溶液には、Fig. 1に示すような直径500  $\mu\text{m}$ 程度の八面体構造の自形結晶の生成が確認された。これらの生成物の粉末X線回折測定を行ったところ、千葉石と同様の結晶構造を持つことが分かった。また、ラマン分光測定により結晶中にイソプロピルアミンが含まれていることが確認された。発表では、薄片観察の結果に加え、光学特性、発達した成長面の面指数、単結晶X線回折、および $\gamma$ 線照射により生成するラジカル種についても報告する。

[1] K. Momma *et al.* (2011) *Nature Comm.*, 2, 199 [2] S. Isogai *et al.*, (2023) *Radiat. Phys. Chem.* in review

キーワード：シリカクラスレート、千葉石、合成

Keywords: Silica clathrate, chibaite, synthesis



## 微細組織と包有物から探る多結晶ダイヤモンド，カーボナードの起源

### Searching for clues to the origin of carbonado, an enigmatic polycrystalline diamond through analysis of nano-inclusions

\*種谷 渉<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup>

\*Wataru Taneya<sup>1</sup>, Hiroaki Ohfuji<sup>1</sup>

1. 東北大学

1. Tohoku University

#### <はじめに>

カーボナードは多結晶ダイヤモンドの一つで、灰色から黒色を呈し、多孔質かつ塊状で不規則な形態を示す。通常のマントル起源のダイヤモンドと異なり、炭素同位体組成が極めて低い (-25~30 ‰) (Haggerty, 2014)、産出地がブラジルと中央アフリカ共和国の漂砂鉱床に限定されている、形成年代が極めて限定的である(2.6~3.5Ga) (Sano et al., 2002)など、特異な特徴を多く有しており、カーボナードの起源と成因については未だよく分かっていない。本研究では、カーボナードの起源と形成環境の手がかりを見つけるために、ブラジル産と中央アフリカ共和国産カーボナードの微細組織と初生包有物に特に着目し、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたナノメートルスケールでの記載・分析を行った。

#### <試料と分析方法>

本研究には、アフリカ産 (4つ) とブラジル産 (3つ) の試料を用い、FE-SEM (JEOL, JSM-7001F) と TEM (JEOL, JEM-2100F) で観察を行った。試料には内部の組織・包有物を観察するための基礎加工として、厚さ数ミリになるようレーザーで切断した後、JEOLクロスセクションポリッシャを使用したArイオンミリング法と機械研磨法による仕上げを観察面に施し、試料帯電防止のため5 nm厚のオスmium蒸着を行った。さらに、TEMによる観察をする際には、FIB (Thermo Fisher Sci., SiosおよびScios2) を使用して試料から厚さ100nm以下の薄膜を作製した。

#### <結果と考察>

SEMによる断面観察の結果、カーボナードは径2~50  $\mu\text{m}$  の不定形のダイヤモンド粒子で構成され、それらの粒界のほとんどは直線的ではなくジグザグ状で、径1  $\mu\text{m}$  程度の空隙が普遍的に観察された。それらの空隙の壁面を詳しく観察すると、幾何学的な関係から {111} や {100} に相当するファセットとして解釈することができ、空隙が (半) 負晶状の産状を示すことから流体で満たされていた可能性が高いといえる。これらの空隙を伴う粒界を跨ぐようにFIBで薄膜を切り出しTEMで観察したところ、そのような空隙の内部に析出相が含まれ、また1  $\mu\text{m}$  以下の微細な空隙 (負晶) がダイヤモンド粒子の内部にも含まれ、同様の析出相が含まれることがわかった。析出相のほとんどは数百nm以下で、STEM-EDSによる組成分析からSiO<sub>2</sub>、K-Alケイ酸塩、Caリン酸塩、Fe酸化物であることが確認できた。制限視野電子線回折によりK-Alケイ酸塩は、Microclineの逆格子パターンで最もよく説明され、SiO<sub>2</sub>相はたいていの場合非晶質であった。これらのダイヤモンド粒内や粒界に含まれる負晶は、ダイヤモンドの結晶成長中に捕捉された初生包有物と考えられ、カーボナードが流体に飽和した系で形成されたことを示唆するものである。負晶の内部に観察された複数の析出物は、捕獲流体から析出した娘結晶であると考えられる。析出物としてSiO<sub>2</sub>やMicroclineが含まれるということは、カーボナードがマントルの比較的浅い部分で花崗岩質の地殻物質やC-H-O流体の相互作用の結果、形成されたことを示しているのかもしれない。

キーワード：カーボナード、マイクロクリン、ダイヤモンド、TEM

Keywords: Carbonado, microcline, diamond, TEM

## vateriteのcalcite化に与えるNaとKの効果の相違

### Differences in the effects of Na and K on the calcitization of vaterite.

\*古川 登<sup>1</sup>、木之田 亜海<sup>1</sup>

\*Noboru FURUKAWA<sup>1</sup>, Ami Kinoda<sup>1</sup>

1. 千葉大学理学部地球科学科

1. Chiba University

炭酸カルシウムの多形の一つであるvateriteの合成方法に、CaCl<sub>2</sub>の溶液に炭酸塩の水溶液を混合する方法がある。このとき、炭酸塩としてK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いた場合とNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いた場合では、生成されたvateriteの性質に差異はないものとして扱われている。発表者らは、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の溶液を使用してvateriteを作成したが、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用して作成したvaterite(松田 他, 1968)よりも短時間でcalcite化が進んだ。このことから合成したvateriteをK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>およびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の溶液中で反応させ、calcite化の速度を実験的に観察したところ、Kはcalcite化を促進、Naは抑制する可能性があることを見いだした。しかし、生成物の回収時に乾燥温度が高すぎた(60°C)ため、乾燥中にcalcite化が進んでいたこと、vateriteの合成条件の違異による結晶形態の違いがカルサイト化の速度に影響を与えている可能性があることなどから、vateriteの合成方法を松田 他, (1968)の方法に統一して、再検討を行った。出発物質のvateriteは、攪拌した30°Cの3.0M/L CaCl<sub>2</sub>溶液20mLに、同温度の1.0M/L K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液もしくは1M/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液180mLを混合し、230rpmのスターラーで15分間攪拌後、ろ過し回収した。0.5mLのマイクロチューブに、これらのvateriteと溶液を入れ、30°Cの恒温槽に設置し48時間後まで定期的に回収し、XRDでcalcite化した量を求めた。溶液は超純水、及び0.1, 0.25, 0.5M/LのK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>もしくはNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液を用いた。、vateriteからcalciteへの変化量は、Rao (1973)の方法を用いて求めた。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液で生成したvaterite (以下Vtr(Na))とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液で生成したvaterite (以下Vtr(K))では、超純水で反応させた結果、Vtr(K)のほうがVtr(Na)よりも早くcalciteになる傾向を示し、予想とは逆の結果となった。一方、反応させた溶液による違いは、Naを含む溶液は、溶液の濃度が増加すると、カルサイト化の速度が低下する傾向を示したのに対し、溶液中のK濃度が増加するとcalcite化する速度が増加する傾向を示した。vateriteのcalcite化は水溶液中でvateriteが溶解しcalciteが沈殿する溶解沈殿反応と考えられている。水溶液中では、K<sup>+</sup>イオンは構造破壊型イオンなのに対し、Na<sup>+</sup>イオンは構造形成型イオンという違いがあり(上平, 1998)、このような、溶液中での振る舞いの違いがcalcite化の速度に影響しているのかもしれない。これらの結果は、これまでのvateriteに関する研究において、出発物質にNaを使用した場合とKを使用した場合の結果を単純に比較することはできないことを示している。

キーワード：バテライト、方解石化、ナトリウム、カリウム

Keywords: vaterite, calcitization, sodium, potassium

## アルファリコイルトラック検出のための合成ジルコンの作成・検証

## Synthesis and validation of zircon for detection of alpha recoil tracks

\*濱田 麻希<sup>1</sup>、長谷部 徳子<sup>2</sup>

\*Maki HAMADA<sup>1</sup>, Noriko Hasebe<sup>2</sup>

1. 金沢大学・理工、2. 金沢大学環日本海域環境研究センター

1. Kanazawa University, 2. Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

アルファリコイルトラック (ART) は、鉱物中のUやThなどの重原子がアルファ壊変する際に、元の原子核が反跳することで形成する傷で年代を決定するために用いられる。またARTがジルコン中に多く形成することで、古い時代のジルコンのメタミクト化が起こると考えられている。ジルコンは物理的にも化学的にも強く、風化の影響を受けにくいいため、ARTやフィッシュントラックを保存できるという利点がある。しかしこれまでにジルコン中のARTを観測した例がなく、ARTがどのように見えるのかは誰も知らない。したがって本研究では、ARTを持たない合成ジルコンに人工的にARTを発生させ、原子間力顕微鏡下でどのように見えるか検証するため、均質なジルコンの合成およびその特徴を調査するための研磨およびエッチングを行った。今回の実験でジルコン中のARTを認定する方法を確立できれば、将来的に多様な原子核やイオンの衝突による構造の認定にも道を拓き、宇宙からの粒子線の検出など、年代測定以外の分野にも応用ができるため、均質・かつ欠陥のない合成ジルコンの作成法の確立は重要だと考える。ジルコンはフラックス法で合成をした。Shinno (1987)と同様に $ZrO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $Li_2MoO_4$ 、および $Li_2SiO_3$ を84:10:3:3 molの割合で混合した出発物質を、1270°Cで2時間加熱し、その後10°C/minで900°Cまで冷却した。この温度条件で形成したジルコンは多くが両錐、または柱状の自形結晶であり、大きさは36 - 296 μmである。大きい自形結晶は包有物を含む。合成された結晶の1/3程度は、成長線がよく見える薄い透明の結晶であった。化学組成分析の結果、こちらもジルコンであると明らかになった。化学組成が同じであり、成長線がよく見えるため、この結晶はジルコンの骸晶であると考えられる。生成した合成ジルコン中の骸晶の割合を減らし、均質な自形結晶を作成するため、900度まで5°C/minで温度を下げて合成を行った。結晶の大きさは37 - 375 μmであり、結晶の外形は両錐及び柱状、針状である。ゆっくり冷却を行ったためできた結晶は大きくなったが、骸晶の割合は初めに作成したものよりも多く、半分程度が骸晶であった。一見自形に見える結晶も裏側が骸晶であることが多い。合成ジルコンのうち、比較的均質な柱状の7粒子の表面を研磨し、その後、230°CのNaOH:KOH = 1:1の溶液で13時間エッチングを行った。観察面には研磨による傷のほかに、それに垂直な短い傷がいくつか観察された。特に粒子の最表層は不均質なエッチングによる構造が現れた。結晶内部の短い傷は研磨の際についた傷か、結晶中の線欠陥であると考えられる。この傷がART発生に影響を及ぼさないかを検討するため、ARTの観察時と同等の研磨・エッチング条件で試料を調整し、原子間力顕微鏡を用いて観察を行う。

キーワード：合成ジルコン、アルファリコイルトラック、フラックス法

Keywords: synthetic zircon, alpha recoil tracks, flux method

ラマンスペクトルによるAl-Fe<sup>3+</sup>系緑簾石中のFe<sup>3+</sup>含有量の見積りRaman spectra for estimation of the Fe<sup>3+</sup> content in  
clinozoisite-epidote series\*永嶋 真理子<sup>1,2</sup>、Mihailova Boriana<sup>2</sup>\*Mariko NAGASHIMA<sup>1,2</sup>, Boriana Mihailova<sup>2</sup>

1. 山口大・院創成、2. Erdsystemwiss. Uni Hamburg

1. Yamaguchi Univ. Sci., 2. Univ. Hamburg

本研究では15試料の天然Al-Fe<sup>3+</sup>系緑簾石[Ca<sub>2</sub>(Al, Fe<sup>3+</sup>)<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OH)] 33分析点から得られた化学分析値およびラマンスペクトルに基づいて、Al-Fe<sup>3+</sup>系緑簾石中のFe<sup>3+</sup>含有量とラマンピークとの関係を提案する。各鉱物粒の化学組成と組成変化をEPMAで検討し、ラマンスペクトル取得に適した分析点を選定した。選定された分析点から得られた緑簾石のFe<sup>3+</sup>含有量は0.22-1.13 Fe apfu (atoms per formula unit)である。ラマンスペクトルは格子振動に由来するピークが出現する15-1215 cm<sup>-1</sup>とOH伸縮振動に由来するピークが出現する3215-3615 cm<sup>-1</sup>の範囲で取得された。OH伸縮振動に由来するピークは赤外分光スペクトルの場合と同様、緑簾石中のFe<sup>3+</sup>含有量の増加に伴い高波長側にシフトするため、その関係からOHに由来するピークはFe<sup>3+</sup>の見積りに適しているように考えられるが、本ピークは結晶方位による強度変化が著しく、さらに重複した複数のピークが存在するため、Fe<sup>3+</sup>含有量の見積りに本ピークを使用することは避けるべきである。一方、格子振動に由来するピークはFe<sup>3+</sup>含有量の増加に伴い全体に低波長側にシフトする。特に250, 570, 600, 1090 cm<sup>-1</sup>付近で見られる4つのピークは、Fe<sup>3+</sup>含有量の変化に伴ってピーク位置が直線的に変化する。これらのうち6配位席MO<sub>6</sub>に由来する250cm<sup>-1</sup>付近のピークは結晶方位に強い依存性を示し、通常、隣接したピークとの重複も観察されるため、得られたスペクトルで本ピークが十分な強度を持ち、且つ隣接したピークからよく分離している場合を除き、Fe<sup>3+</sup>含有量の見積りに使用することは難しい。一方、Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>振動モードに由来する他の3つのピーク(570, 600, 1090 cm<sup>-1</sup>)は結晶方位による強度変化がみられるものの、いずれも周囲のピークからよく分離される傾向がある。特に570 cm<sup>-1</sup>付近のピークは最も半価幅が狭く(< 10 cm<sup>-1</sup>)、独立したピークとしての認識が容易である。したがって、570 cm<sup>-1</sup>付近のピークのピーク位置とFe<sup>3+</sup>含有量から得られた関係式  $w_{570} = 577.1(3) - 12.7(4)x$  ( $R^2 = 0.97$ , 分析点数 = 33)を用いて見積もったFe<sup>3+</sup>含有量 $x$ (apfu)は最も信頼性が高いと結論付けられる。見積もられた $x$ の誤差は±0.04 apfuである。さらに600 cm<sup>-1</sup>および1090 cm<sup>-1</sup>付近のピークから得られた次の関係式  $w_{600} = 611.6(2) - 13.8(4)x$  ( $R^2 = 0.98$ )、 $w_{1090} = 1098.8(3) - 13.5(5)x$  ( $R^2 = 0.96$ )を相補的に用いることで、より正確な緑簾石のFe<sup>3+</sup>含有量の見積りにつながるだろう。

キーワード：ラマン分光、緑簾石、クリノゾイサイト、鉄含有量

Keywords: Raman spectroscopy, Epidote, Clinozoisite, Fe content

ポスター | R4：地球表層・環境・生命

■ 2023年9月15日(金) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

**R4：地球表層・環境・生命**

12:00 ~ 14:00

[R4P-01] アラゴナイトとカルサイトを含有する人工飼育サンゴの骨格組織観察

\*甕 聡子<sup>1</sup>、波利井 佐紀<sup>2</sup>、富岡 尚敬<sup>3</sup>、伊藤 元雄<sup>3</sup> (1. 山形大・理、2. 琉大・熱生研、3. JAMSTEC・高知コア研)

12:00 ~ 14:00

[R4P-02] 陽イオンの水和状態の違いが炭酸塩鉱物形成プロセスに与える影響：非水和溶媒を用いた検討

\*岩根 直<sup>1</sup>、川野 潤<sup>1</sup>、篠崎 彩子<sup>1</sup>、永井 隆哉<sup>1</sup> (1. 北海道大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R4P-03] 超高感度STEMイメージング法を用いたクロシドライト石綿断面微細組織観察

大西 市朗<sup>1</sup>、\*三浦 颯人<sup>1</sup> (1. 日本電子株)

## アラゴナイトとカルサイトを含有する人工飼育サンゴの骨格組織観察

## Texture observation for the skeletons consisting of aragonite and calcite of culturing scleractinian corals

\*甕 聡子<sup>1</sup>、波利井 佐紀<sup>2</sup>、富岡 尚敬<sup>3</sup>、伊藤 元雄<sup>3</sup>

\*Satoko MOTAI<sup>1</sup>, Saki Harii<sup>2</sup>, Naotaka Tomioka<sup>3</sup>, Motoo Ito<sup>3</sup>

1. 山形大・理、2. 琉大・熱生研、3. JAMSTEC・高知コア研

1. Yamagata University, 2. Univ. of Ryukyus, 3. KOCHI, JAMSTEC

造礁性サンゴは主に熱帯・亜熱帯の浅海で体内の褐虫藻と共生する動物であり、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) で構成される外骨格を持つ。これまで造礁性サンゴ骨格はアラゴナイトの多結晶集合体であると考えられてきた。しかし、近年になって、低温海域の南極海に生息し褐虫藻を持たない種や、海水の元素組成比が現在と異なる白亜紀に、カルサイトが骨格構成鉱物のサンゴがいることが報告されている (Stolarski et al., 2007; Stolarski et al., 2021)。本研究では、造礁性サンゴの石灰化における多形選択の過程および骨格形成過程について検証するため、カルサイトの析出しやすい環境下でサンゴを飼育し、骨格の微細組織観察を行った。カルサイトを形成させるため、共生藻から隔離した造礁サンゴ幼生 (*Acropora* sp.) をカルサイトが析出しやすいとされる Mg/Caモル比2.0以下の海水中で保持した。その後、ペプチド試薬 (Hym-248) の添加により稚ポリプへと変態を促し石灰化を開始させ、1~2週間飼育した。生体部は次亜塩素酸ナトリウムで除去した。得られた骨格は6回対称のセプタで形成されるコラライトと底盤を持つ典型的な造礁サンゴ骨格構造を有することを、光学顕微鏡下で確認した。骨格は樹脂包埋し、その成長方向に平行な断面を研磨した。高知コア研究所に設置されている分析走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) で骨格中の元素マッピングと、ラマン顕微鏡 (RAMANtouch, Nanophoton, Osaka) による分析から、骨格のMgに乏しい領域にはアラゴナイト、Mgに富む領域にはカルサイトが分布すること確認された。集束イオンビームで骨格底盤とセプタの下部に位置するアラゴナイト-カルサイト両領域を含む薄膜を作成し、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。SEM-EDSによる元素マッピングとRaman分析により、サンゴ骨格の下部にあたる底盤に集中してカルサイトが分布し、上部にアラゴナイトが分布することが示された。このことから、石灰化の初期にカルサイトが析出するような環境が続く、その後アラゴナイトのみを析出するような環境に変化したと考えられる。TEM-EDSによる元素マッピングにて、Mgに富む領域とMgに乏しい領域を確認した。制限視野電子線回折像による鉱物相同定では、Mgに富む領域にカルサイト粒子、Mgに乏しい領域にアラゴナイト粒子が存在することが確かめた。組織観察から骨格底盤下部で粒径100 nm程度の粒状、底盤上部にあたるセプタ下部では数 $\mu\text{m}$ の粒径の粒状や針状の結晶が骨格を構成していることが示された。粒界には10 nm程度の空隙がみられる場合がある。細粒部と粗粒部の境界は、Mgの濃度境界と一致しない。よって、結晶粒径と鉱物相の変化には関連性がないと考えられる。共生藻を有するサンゴ骨格の観察から、底盤とセプタで骨格の形成方法が異なることが示唆されている (Sugiura et al., 2021)。そのため、粒径の変化は底盤とセプタという骨格構造の違いに起因している可能性がある。ただし、本研究の観察試料は共生藻が排除されたサンゴ骨格であり、今後共生藻の影響を加味して検討する必要がある。Stolarski et al., 2007, *Science*, 318, 92-94. Stolarski et al., 2021, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 118, e2013316117. Sugiura et al., 2021, *CrystEngComm*, 20, 3693-3700

キーワード：造礁性サンゴ、バイオミネラリゼーション、アラゴナイト、カルサイト

Keywords: reef-building coral, biomineralization, aragonite, calcite

## 陽イオンの水和状態の違いが炭酸塩鉱物形成プロセスに与える影響：非水和溶媒を用いた検討

### Formation process of carbonate minerals in nonaqueous solvents

\*岩根 直<sup>1</sup>、川野 潤<sup>1</sup>、篠崎 彩子<sup>1</sup>、永井 隆哉<sup>1</sup>

\*Naoki Iwane<sup>1</sup>, Jun Kawano<sup>1</sup>, Ayako Shinozaki<sup>1</sup>, Takaya Nagai<sup>1</sup>

1. 北海道大・院理

1. Hokkaido Univ. Sci

#### はじめに

炭酸塩鉱物はCO<sub>2</sub>のリザーバーとして有用であり、その形成メカニズムについては古くから研究が行われてきた。近年、非晶質炭酸カルシウム（ACC）を前駆物質とする結晶の形成過程が注目を集め、数多くの研究が行われた結果、その形成過程は、従来想像されてきたよりも多様であることが明らかになっている。このような形成プロセスを決定づける大きな要因は、陽イオンの水和状態の違いであると考えられる。特に溶存Mgイオンは、ACCの安定性や、最終的に形成する結晶相に、大きな影響を与えることが知られているが、溶液中で強い水和殻を形成しており、その水和状態の違いが、炭酸カルシウムの形成プロセスに大きな影響を与える可能性がある。

そこで私たちは、誘電率や双極子モーメントが水と比較的近いホルムアミド(HCNH<sub>2</sub>)を、水と一定の割合で混合した非水和溶媒を用いることで、陽イオンの水和状態をコントロールすることを試みた。その条件下でMg-Ca-CO<sub>3</sub>系の合成実験を行い、形成相やそれらの相転移の様子を確認することで、Mgイオンの水和が炭酸塩形成プロセスに与える影響について考察した。さらに、Mgイオンは、その脱水和のしにくさから、固相には取り込まれにくいことが知られてきたことから、水和状態をコントロールすることによる生成物への取り込み量の変化もあわせて検討する。

#### 手法

本研究では、溶媒として水とホルムアミドを混合したものをを用いた。このとき溶媒中のホルムアミドが体積比で0,10,25%となるように調整した。それらを用いて、CaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>OとMgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oをそれぞれ10mM含む溶液と、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を20mM含む溶液を50mLずつ作成し、混合することで炭酸塩を合成した。混合後は密閉し、25°Cに設定したインキュベーター内で溶液を攪拌した。混合直後、1時間、2時間、24時間後に実験溶液をろ過することで析出物を回収し、デシケーター内で1日乾燥した。その後、粉末X線回折装置により回収試料の相の同定を行うとともに、SEM-EDSを用いて形態観察及び組成分析を行った。

#### 結果と考察

いずれの実験においても溶液混合直後に白濁が生じた。回収した析出物について粉末X線回折実験を行った結果、これらは非晶質相であることが明らかになった。EDSを用いて定性分析を行ったところ、これらはある程度のMgを含むACCであることが確認された。溶媒として水のみを用いた実験では、1時間後に回収された析出物は大部分が同様の非晶質であった。しかし、2時間経過後に回収された析出物はほとんどがモノハイドロカルサイトの結晶となっており、溶媒媒介転移が起こったことが示唆された。それに対して、溶媒として10%ホルムアミドを混合した溶液を用いた実験では、1時間経過後の析出物はほぼすべてモノハイドロカルサイトであった。水溶液中におけるACCの安定性には、溶存するMgイオンが寄与しているとの報告もあることから、本研究の結果は、非水和溶媒を用いたことによるMgイオンの水和状態の違いが、ACCの安定性に影響を及ぼしたものと考えられる。

一方、25%ホルムアミドを混合した溶液を用いた実験においては、混合直後にはACCであった析出物が1時間後にはMgを約10%含有しているカルサイトとなっていたことが、X線回折ピーク位置の解析から確認された。この結果は、水和状態の違いがACCから転移する結晶相にも影響を与えている可能性を示唆している。さらに非水和溶媒の割合を変えた環境で実験を行うことにより、Mgイオンの水和の影響を、定量化して解

析することができるようになると期待できる。

キーワード：炭酸塩鉱物、水和、非晶質炭酸カルシウム

Keywords: Carbonate minerals, Hydration, Amorphous calcium carbonate

## 超高感度STEMイメージング法を用いたクロシドライト石綿断面微細組織観察

### Observations of nano-texture for crocidolite asbestos by using an ultra-highly sensitive STEM imaging method.

大西 市朗<sup>1</sup>、\*三浦 颯人<sup>1</sup>

Ichiro Ohnishi<sup>1</sup>, \*Hayato Miura<sup>1</sup>

1. 日本電子(株)

1. JEOL Ltd.

**はじめに：**角閃石系石綿の一つであるクロシドライト石綿は、微細化しやすく、吸引力が高いことから、6種類の石綿の中でも人体への毒性が最も高いと考えられている。クロシドライト石綿の微細化に関しては、これまで多くの研究がなされている。Ahn and Buseck(1991)[1]は、高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)法を用いてクロシドライト石綿断面の観察を行い、クロシドライト石綿が多結晶の微繊維の集まりであり、微繊維内外に多くの積層不整や層状ケイ酸塩が存在することを明らかにし、多結晶粒界や積層不整に沿って繊維が微細化する可能性を示唆した。しかしながら、微細化のメカニズムを明らかにするためには、積層不整などのより詳細な観察が必要である。近年急速に発達した高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)法や環状明視野STEM(ABF-STEM)法を用いたクロシドライト石綿断面の原子分解能観察も試みられてはいる(例えば、[2, 3])ものの、微繊維内外の積層不整や層状ケイ酸塩は電子線に非常に弱く、詳細な構造解析には至っていない。最近、超高感度STEMイメージング法の一つとして、最適明視野STEM(OBF-STEM)法が開発された[4]。OBF-STEM法は、従来のABF-STEM法と比較して約2桁程度高い感度で像観察ができることから、従来ではSN比が低く観察が困難だった低電子線照射条件においても、高コントラストでの試料観察が可能となり、電子線敏感材料であるゼオライトや有機金属錯体の原子分解能観察が実現されるようになった。本研究では、OBF-STEM法を用いて、クロシドライト石綿の微細組織観察を試みた。**実験方法：**試料はケープ産クロシドライト石綿を用いた。石綿繊維をエポキシ樹脂に包埋後、日本電子製イオンミリング装置・イオンスライサを用いて断面薄膜試料を作製した。OBF-STEM観察には、8分割STEM検出器を搭載した300kV収差補正S/TEM・JEM-ARM300F2を用いた。OBF-STEM観察時の加速電圧は300kV、プローブ電流は4pAである。**結果&考察：**図1はクロシドライト石綿断面の原子分解能OBF-STEM観察結果である。クロシドライト石綿の微繊維の隙間にはしばしば層状ケイ酸塩が観察され、クロシドライトと層状ケイ酸塩は特定の結晶学的方位関係を有して接合している。OBF-STEM観察により、クロシドライトおよび層状ケイ酸塩のシリコンや鉄の原子サイトのみならず、ナトリウムや酸素といった軽元素の原子サイトまで明瞭に可視化されており、クロシドライトと層状ケイ酸塩は(010)面にて、酸素とナトリウムを共有して接合していることが明らかとなった。また、層状ケイ酸塩の層間には明瞭な原子の存在を示すコントラストが認められないことから、存在する層状ケイ酸塩が層間にイオンを含まないタルク様の層状ケイ酸塩であることが示唆された。HRTEMを用いた先行研究[1]では、タルクではなく、層間にアルカリイオンを内包する雲母の存在が示唆されており、これらの違いは石綿の産地の違いによる層状ケイ酸塩の形成条件の違いを反映しているのかもしれない。以上のように、OBF-STEM法はクロシドライト石綿中に存在する層状ケイ酸塩鉱物などの電子線損傷を受けやすい構造の観察に有効であることが分かった。OBF-STEM法を用いることで、石綿の内部構造を詳細に調べることが可能となり、今後、微細化のメカニズムを解明する手掛かりが得られると期待できる。**引用文献：**[1] J.H. Ahn & P.R. Buseck (1991) *Am. Min.*, **76**, 1467-1478, [2] 大西 & 西岡(2010) 日本鉱物科学会2010年年会講演要旨集R5-03, [3] I. Ohnishi (2022) *JEOL News*, **57**, 1, 23-27, [4] Ooe et al. (2021) *Ultramicroscopy* **220**, 113133.

キーワード：石綿、クロシドライト、走査透過電子顕微鏡法、最適明視野走査透過電子顕微鏡法

Keywords: asbestos, crocidolite, scanning transmission electron microscopy, optimum bright-field STEM

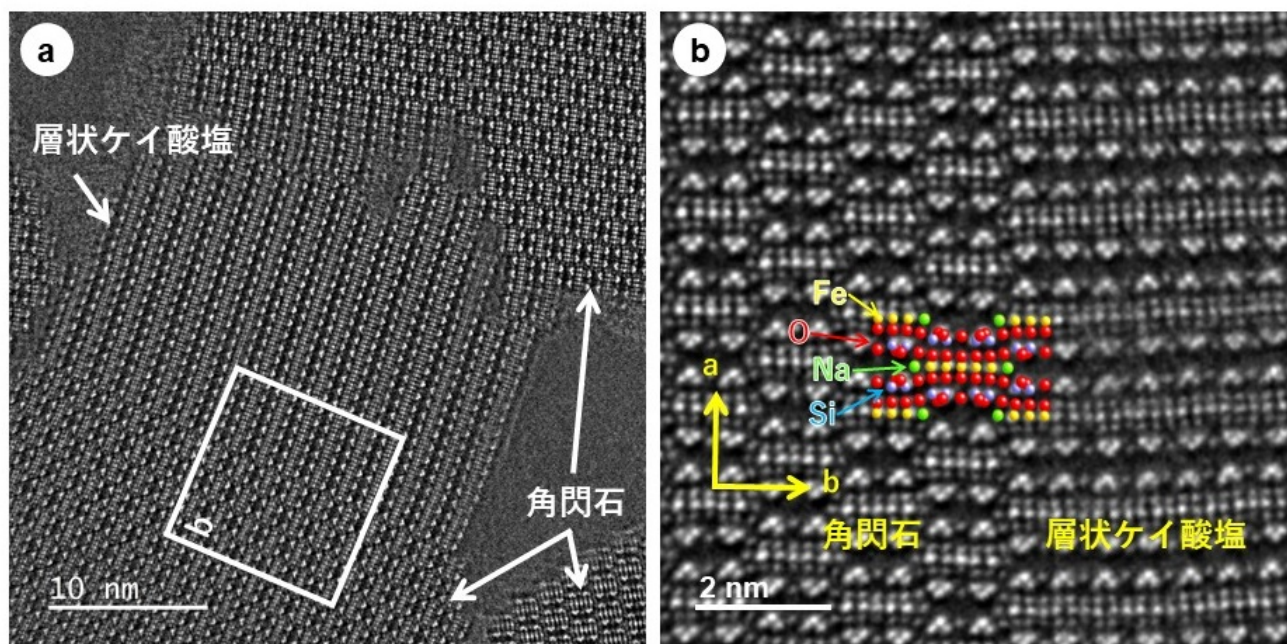


図1(a)クロシドライト石綿中の層状ケイ酸塩OBF-STEM像。  
(b)角閃石と層状ケイ酸塩の界面の原子分解能OBF-STEM像

ポスター | R7: 岩石・鉱物・鉱床 (資源地質学会との共催セッション)

■ 2023年9月15日(金) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

R7: 岩石・鉱物・鉱床 (資源地質学会との共催セッション)

12:00 ~ 14:00

[R7P-01] 北海道然別地域産蛍光オパール<sup>1</sup>の蛍光スペクトルおよび蛍光寿命

\*飯森 俊文<sup>1</sup>、藤井 悠菜<sup>2</sup> (1. 室蘭工大・院工、2. 室蘭工大・工)

12:00 ~ 14:00

[R7P-02] 石川県富来鉱山生神地区の変質帯と鉱床の形成温度の推定

「発表賞エントリー」

\*川崎 大樹<sup>1</sup>、濱田 麻希<sup>1</sup> (1. 金沢大学)

12:00 ~ 14:00

[R7P-03] 愛媛県八幡浜市に産出する含クロム石榴石脈

\*延寿 里美<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>1</sup>、島村 洋輔 (1. 愛媛大学・理)

12:00 ~ 14:00

[R7P-04] 茨城県常陸太田市妙見山リチウムペグマタイトの成因

「発表賞エントリー」

\*石寄 拓海<sup>1</sup> (1. 秋田大・院資源)

12:00 ~ 14:00

[R7P-05] 山口県東部、玖珂層群に胚胎する層状マンガン鉱床～荒瀬谷鉱山・倉谷鉱山

「発表賞エントリー」

\*秋本 悠作<sup>1</sup>、永島 真理子<sup>1</sup>、大和田 正明<sup>1</sup> (1. 山口大・創成科学)

12:00 ~ 14:00

[R7P-06] 秋田県荷葉岳大黒溶岩に含まれている灰長石巨晶の包有物からの成因の考察

「発表賞エントリー」

\*西脇 健凱<sup>1</sup>、越後 拓也<sup>1</sup> (1. 秋田大学・院国際資源)

12:00 ~ 14:00

[R7P-07] 海底火山活動地域に産する玉髓の形成過程2 秋田県男鹿地域

\*佐野 菜津子<sup>1</sup>、宮本 毅<sup>2</sup>、栗林 貴弘<sup>1</sup>、長瀬 敏郎<sup>3</sup> (1. 東北大・院理、2. 東北大・東北アジア研セ、3. 東北大・総学博)

12:00 ~ 14:00

[R7P-08] 福徳岡ノ場の2021年噴火由来軽石に見られるクリストバライトを含む長石集合体岩片

\*吉田 健太<sup>1</sup>、沢田 輝<sup>2</sup>、丸谷 由<sup>3</sup>、松田 渉<sup>3</sup> (1. 海洋研究開発機構、2. 富山大学、3. ネコのわくわく自然教室)

12:00 ~ 14:00

[R7P-09] 伊豆－マリアナ前弧域のマントル加水作用とマグマ形成史

\*山岡 璃音<sup>1</sup>、秋澤 紀克<sup>1</sup>、市山 祐司<sup>2</sup>、田村 明弘<sup>3</sup>、森下 知晃<sup>3</sup> (1. 東大、2. 千葉大、3. 金沢大)

12:00 ~ 14:00

[R7P-10] 北部マリアナトラフ、Central Grabenの最上部マントルの不均質性について－KR02-01航海から得られたかんらん岩類の(再)微細構造解析

\*針金 由美子<sup>1</sup>、田村 明弘<sup>2</sup>、仙田 量子<sup>3</sup>、森下 知晃<sup>2</sup>、山下 浩之<sup>4</sup> (1. 産業技術総合研究所、2. 金沢大学、3. 九州大学、4. 神奈川県立生命の星・地球博物館)

12:00 ~ 14:00

[R7P-11] 北極圏ウラル，ライ・イズ岩体の直方輝石に富む変成カンラン岩の形成過程

\*石丸 聡子<sup>1</sup>、 藺田 梨衣<sup>1</sup>、 三浦 真<sup>2,3</sup>、 シュメレフ ウラジミール<sup>4</sup>、 荒井 章司<sup>3</sup> (1. 熊大、 2. GIA、 3. 金沢大、 4. Zavaritskii Inst. Geol. Geochem., RAS)

北海道然別地域産蛍光オパール<sup>1</sup>の蛍光スペクトルおよび蛍光寿命

## Fluorescence spectra and fluorescence lifetime of photoluminescent opal coming from Sikaribetu area

\*飯森 俊文<sup>1</sup>、藤井 悠菜<sup>2</sup>\*Toshifumi Iimori<sup>1</sup>, Yuna Fujii<sup>2</sup>

1. 室蘭工大・院工、2. 室蘭工大・工

1. Muroran Tech. Eng., 2. Muroran Tech.

北海道然別地域で産出されるオパールは、紫外線を照射すると多彩な蛍光色を示すことが知られている。この蛍光オパールについてこれまでにいくつかの調査が行われ、オパールの元素組成と蛍光色との関係についての研究などが報告されてきた。しかし、蛍光オパールの蛍光の起源については不明であった。我々のグループでは、蛍光オパールがなぜ蛍光を示すのか明らかにすることを旨とし、2020年から研究に取り組んできた。本研究では、蛍光オパールの蛍光特性のキャラクタリゼーションについて報告する。

蛍光オパールを乳鉢で粉碎し、粉末状の試料を作成して蛍光スペクトルを測定した。サンプルとして用いた蛍光オパールは、黄色やオレンジ色など様々な色の蛍光を示していた。オレンジ色に発光する部分を選別して粉碎し蛍光スペクトルを測定したところ500から700 nmにかけてブロードな蛍光バンドが確認された。蛍光スペクトルの極大は約600 nmに見られた。蛍光励起スペクトルを測定したところ358, 410, 475 nmにピークが見られた。これは有機分子に特有の振動構造であると考えられる。蛍光寿命を測定したところ、3成分の蛍光減衰曲線でフィッティングできた。平均蛍光寿命 ( $\langle \tau \rangle$ ) は試料によって変化が見られたが、約8 nsであった。蛍光オパールの黄色い蛍光を示す部分を選別して測定したところ、蛍光スペクトルの極大波長は543 nm、蛍光励起スペクトルは約408, 355 nmに極大を示し、 $\langle \tau \rangle = 9$  nsであった。

オレンジ色に発光する部分を粉碎してエタノールを加えると、蛍光が青白く変化することを見いだした。そこでエタノールを添加したオパールをろ過し、粉末とろ液に分離した。ろ液は紫外光照射により青白い蛍光を示した。メタノール、アセトン、トルエン、ヘキサンを用いても同様の蛍光を示したが、蛍光スペクトルの形状に変化が見られた。したがってオパールには有機溶媒に溶解しやすい蛍光物質が含まれていることが明らかになった。エタノール抽出物は400-600 nmの範囲に蛍光スペクトルを示し、422および446 nmに鋭いピークを示した。蛍光励起スペクトルを測定したところ、404および383 nmにピーク、418-420 nmにショルダーバンドが見られた。鋭いピークは有機分子に特有の振動構造であると考えられる。また励起波長が変化すると蛍光スペクトルの形状も変化した。ヘキサンで抽出した試料の蛍光および蛍光励起スペクトルは、エタノールの場合と同様の特徴を示した。トルエンで抽出した試料は409 nmに比較的強い蛍光励起ピークを示し、420 nmにショルダーバンドを示した。蛍光寿命を測定したところ2成分で蛍光減衰曲線をフィッティングでき、 $\langle \tau \rangle$ はおよそ8 nsであった。また抽出に用いる溶媒によって蛍光寿命は少し変化した。

以上の結果を総括すると、次のことが明らかになった：

- (1) 蛍光オパールの蛍光物質は有機分子であることが強く示唆される
- (2) 少なくとも2種類の蛍光分子が存在する
- (3) 溶媒によって抽出物の組成が変化する

2023年に、田中らにより新鉱物である「北海道石」が発見された。北海道石は、ベンゾ[g,h,i]ペリレンを構成成分とする鉱物であり、紫外線を照射すると黄色～黄緑色の蛍光を示すことが知られている。また鹿追町で産出する鉱物には、北海道石とともに、コロネンを構成成分とする鉱物カルパチア石が含まれているとされている。過去の文献 (Aihara et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. (1970)) によると、ベンゾペリレンの吸収スペクトル (溶媒ヘキサン) は405 nmに弱いピーク、383 nmに強いピークを示す。またコロネン (溶媒ベンゼン) は428, 419 nmに弱いピーク、410 nmに強いピークを示す。蛍光オパールへのヘキサン抽出物の蛍光励起スペクトルは、ベンゾペリレンの吸収スペクトルと波長はほぼ一致するが、383 nmのピークの大きさが文献と比べ

て弱い原因は不明である。トルエン抽出物は409 nmに蛍光励起ピークを示し、コロネンの吸収スペクトルと一致した。またヘキサン中コロネンは8.0 nsの単一指数関数の蛍光寿命を示すとされており(Davenport et al., Biophys. J. (1996)), 本研究で得られた $\langle\tau\rangle$ と近い。したがってオレンジ色の蛍光を示すオパールにはコロネンが含まれていると考えて矛盾しない。ベンゾペリレンやコロネンなどの多環式芳香族化合物分子は、パイスタッキングの構造によって発光色が変わる可能性がある。講演では、分子結晶中の特異的な会合状態が蛍光オパールの蛍光色の起源になっている可能性等も議論する予定である。

キーワード：オパール、北海道石、蛍光有機分子

Keywords: Opal, Hokkaidoite, Fluorescent organic molecules

## 石川県富来鉱山生神地区の変質帯と鉱床の形成温度の推定

## The alteration zone and estimation of formation temperature of the deposit in Urukami area, Togi gold silver deposit in Ishikawa Prefecture.

\*川崎 大樹<sup>1</sup>、濱田 麻希<sup>1</sup>\*Taiju Kawasaki<sup>1</sup>, Maki Hamada<sup>1</sup>

1. 金沢大学

1. Kanazawa University

富来鉱山は石川県羽咋郡志賀町に位置する浅熱水金銀鉱脈鉱床である。富来鉱山の周辺には新第三紀中新世穴水累層群輝石安山岩が分布する。先行研究ではエレクトラム、フィシェー鉱、ウィッテンボガード鉱、セレンに富むピアース鉱、 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ 固溶体鉱物、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱、 $\alpha$ -ブラス、自然ビスマス、錫石および自然銅の産出について報告しており、これらの鉱物組み合わせから低硫化鉱床およびセレンタイプに分類されると報告している (Hamada et al. 2022)。しかし分類された鉱床タイプでは角銀鉱、濃紅銀鉱、淡紅銀鉱および四面銅鉱などが報告されているため、富来鉱山からも産出する可能性がある。これらの鉱石鉱物を形成する鉱液は、形成時に周囲の岩石に変質を引き起こし、鉱液の性質や鉱液との距離に対応する変質帯を形成する。そのため、変質帯を調査することにより鉱床を形成した鉱液の性質を解明できる可能性があるが、富来鉱山においては鉱液について検討がされていない。本研究では富来鉱山の形成に関わった鉱液の性質を解明するため、生神地区に分布する変質帯、産出する鉱石鉱物および鉱床の形成温度を決定する。試料は東郷三番坑内および東郷三番坑周辺で、それぞれ15試料および23試料を採取した。すべての試料を水簸した後に粉末X線回折測定を行い、試料中に含まれる粘土鉱物を同定した。東郷三番坑内では坑道入口から緑泥石/モンモリロナイト混合層鉱物 (38、45、49、66、70、71、75.5 m)、モンモリロナイト (33、60、86.5、92、95 m)、イライト/モンモリロナイト混合層鉱物 (66、70 m) が分布していることが明らかになった。東郷三番坑周辺では、三番坑入口周辺の約100 mの範囲にイライトおよびモンモリロナイト、川沿いおよび三番坑入口周辺の約300 mの範囲にイライト/モンモリロナイト混合層鉱物および緑泥石が分布する。東郷三番坑入口より200 m以北ではカオリナイト、緑泥石およびイライトが試料中に含まれていたが、イライトのポリタイプが続成変質の初期段階にみられる $1M_0$ であったことから、この地点で確認したカオリナイト、緑泥石およびイライトは続成変質作用により形成した粘土鉱物であると考えられる。また、富来鉱山周辺に分布している安山岩中で斜長石が雲母類、直方輝石が雲母類および緑泥石に変質している。以上の結果をまとめると、東郷三番坑内では主に緑泥石/モンモリロナイト混合層鉱物帯およびモンモリロナイト帯、坑道入口より100 mの範囲にはイライト・モンモリロナイト帯、さらにその周囲300 mの範囲にイライト/モンモリロナイト混合層鉱物帯およびプロピライト帯が分布していると考えられる。東郷三番坑坑道内では、入口より46 mおよび52 mには赤褐色に汚濁した石英脈中がみられる。石英脈中にエレクトラム、 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ 固溶体鉱物、角銀鉱、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱、青銅が鉱石鉱物として産出する。脈石鉱物は石英、氷長石、方解石である。東郷三番坑の鉱脈の形成温度を、エレクトラム-閃亜鉛鉱温度計 (Barton and Toulmin, 1966; Shikazono, 1985) を用いて算出した。この式を利用するにあたり、二つの仮定を設定した。一つは、本研究で産出を認めた $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ 固溶体鉱物は輝銀鉱であるという仮定である。もう一つは、富来鉱山ではエレクトラム、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱および輝銀鉱は一つの集合体として産出していないが、鉱脈中の狭い範囲での産出が認められたため、同時期に形成したとする仮定である。得られた富来鉱山の鉱床形成温度は171-215°Cである。低硫化鉱床は150-250°Cの中性の天水主体の鉱液により形成されることが報告されている (White and Hedequist, 1995)。この温度とエレクトラム-閃亜鉛鉱温度計を用いて求めた東郷三番坑の鉱脈の形成温度は一致している。さらに、東郷三番坑内で緑泥石/スメクタイト混合層鉱物およびモンモリロナイト、東郷三番坑周辺でイライト/モンモリロナイト混

合層鉱物といった中性の鉱液により形成される粘土鉱物が多く存在することとは低硫化鉱床の鉱液の性質と一致している。したがって、本研究で明らかとなった鉱床の形成温度および変質帯を形成した鉱液の性質に基づいても低硫化鉱床に分類することができる。

キーワード：富来金銀鉱脈型鉱床、熱水変質、形成温度、低硫化鉱床、セレントタイプ

Keywords: Togi gold-silver vein-type deposit, hydrothermal alteration, formation temperature, low-sulfidation type, Se-type

## 愛媛県八幡浜市に産出する含クロム石榴石脈

### Cr-bearing garnet veins in Yawatahama City, Ehime Prefecture, Japan

\*延寿 里美<sup>1</sup>、白勢 洋平<sup>1</sup>、島村 洋輔

\*Satomi ENJU<sup>1</sup>, Yohei Shirose<sup>1</sup>, Yosuke Shimamura

1. 愛媛大学・理

1. Ehime Univ. Sci.

#### 1.はじめに

石榴石グループの中でも灰礬石榴石、灰鉄石榴石、灰クロム石榴石はウグランダイトと呼ばれ固溶体を形成する。その中でもCrを含有するものは比較的めずらしく、Crの供給源となるクロム鉄鉱とともにクロミタイト、蛇紋岩、輝岩、ロジン岩などに産する(小林, 1986)。多くは脈状や塊状であり、下部地殻や沈み込み帯における熱水変質により形成されるといわれている(Arai et al. 2020; Zhang et al. 2021)。本研究地である愛媛県八幡浜市において、クロム鉄鉱を伴わず鏡肌を有する特徴的な含クロム石榴石脈が確認されたため報告する。

#### 2.地質背景・研究手法

調査地は愛媛県八幡浜市の沿岸部であり、三波川帯中の角閃岩や角閃石岩等から構成される川舞岩体(石本, 1973)に位置する。野外調査を行い、採取した試料に対し粉末X線回折装置RIGAKU製Ultima IVやエネルギー分散型X線分析装置を装着した走査型電子顕微鏡 JEOL製JSM-6510LVを用いて分析を行った。

#### 3.結果と考察

含Cr石榴石脈を含む輝岩岩体は10×2 mほどで周囲の角閃石岩の片状構造に沿ってレンズ状の産状をとっていた。石榴石脈は角閃石岩との境界付近の輝岩中に分布していた。輝岩は粗粒な透輝石と少量の斜長石、そして粒間や脈に産するクリノクロア石、アクチノライトから構成される。試料採集の際に脈に沿って割れるため、石榴石脈のほとんどは輝岩試料の表面に平坦な脈として産する。灰クロム石榴石に似た濃い緑色を示し、厚さは10-100 μmで、試料表面側は直線的で鏡肌もみられ、輝岩側は湾曲し粗粒な粒子間に伸びた不明瞭な境界を有する。一部の試料では表面の脈に平行な脈が試料内部でも見られ、二本の脈の間は破碎帯が形成されていた。試料内部の脈は両側で湾曲した不明瞭な境界を示す。破碎帯は粗粒部と鉱物種が類似する一方で、アクチノライトの量が多いことや透輝石中のCr量が粗粒部よりも少ないという違いが見られた。分析した石榴石のほとんどが灰礬石榴石であり、Al、Fe、Crを同程度含有していた( $Grs_{36-42}$ ,  $And_{28-44}$ ,  $Uv_{20-34}$ )。

本産地の石榴石脈の形成には輝岩の変形過程が大きくかかわっていると考えられる。まず、輝岩が変形を受け破碎帯が形成される。その際、熱水によって破碎帯中の岩片の隙間や粗粒部の脈においてアクチノライトが形成される。その後、再び変形が起き破碎帯と粗粒部の境界にて石榴石脈や鏡肌が形成されるというモデルが想定される。石榴石脈や輝岩にはクロム鉄鉱が見られなかったため代わりのCr供給源を考える必要があるが、透輝石中の微量のCr (0.3-0.5 wt%)が関与しているのかもしれない。また、本産地の石榴石はAl、Fe、Crをほぼ同量含む中間的な組成をとるのも特徴的である。蛇紋岩中の石榴石は灰クロム石榴石と灰鉄石榴石の間の組成、輝岩中の石榴石は灰クロム石榴石と灰礬石榴石の間の組成をとることが多い(Kobayashi, 1986; Arai et al., 2020)。ロジン岩中のものでは灰鉄石榴石から中間的な組成がみられた(Zhang et al., 2021)。本産地の組成の傾向は透輝石のFe含有量が大きい(Mg# = 80-82)ことや周辺に分布している蛇紋岩の小岩体の影響が考えられる。

キーワード：含クロム石榴石、輝岩

Keywords: Cr-bearing garnet, pyroxenite

## 茨城県常陸太田市妙見山リチウムペグマタイトの成因

### Genesis of Lithium Pegmatites from Myokenzan, Ibaraki Prefecture, Japan

\*石寄 拓海<sup>1</sup>

\*Takumi Ishizaki<sup>1</sup>

1. 秋田大・院資源

1. Akita Univ.

**1.はじめに** 茨城県常陸太田市に位置する妙見山リチウムペグマタイトは、日本有数のリチウムペグマタイトであり、鉱物組み合わせからLCTペグマタイトに分類される(櫻井ほか, 1977)。本ペグマタイトに産する鉱物記載は多くの研究者によってなされている(櫻井ほか 1977; Matsubara, et al. 1995)。また、本ペグマタイトの周辺には前期白亜紀に貫入した含ザクロ石両雲母花崗岩をはじめとする花崗岩類が複数分布している。この含ザクロ石両雲母花崗岩を形成した花崗岩質マグマの結晶分化によって本ペグマタイトが生成したと推定されているが(石原, 2010), 確証は得られていない。今回, 妙見山周辺の岩相分布や産状の記載, 本ペグマタイトの構成鉱物の記載, 花崗岩類及び変成岩類の微量元素組成分析, 花崗岩類におけるザクロ石-黒雲母温度計による花崗岩類の形成温度の推定を行うことで, ペグマタイトの起源となった花崗岩質マグマの検討を行った。

**2.研究手法** 妙見山リチウムペグマタイト周辺の地表踏査を行い, 岩相及び産状の記載を行った。薄片観察とXRF分析結果に基づき岩石種を決定し, SEM-EDSにより鉱物化学組成を決定した。花崗岩類の形成温度の推定はHodges and Spear (1982)のザクロ石-黒雲母温度計を用いて行った。**3.岩相分布** 妙見山周辺には砂質片麻岩, 輝石角閃石石英斑れい岩~斑れい岩, 黒雲母角閃石トータル岩~石英閃緑岩及び角閃石トータル岩, 角閃石黒雲母花崗岩及び黒雲母花崗岩, 含ザクロ石白雲母黒雲母花崗岩といった多様な岩相が分布する。**4.ペグマタイトの構成鉱物** 本ペグマタイトは構成鉱物によって, Type I: 石英, 長石, 白雲母, リチウム鉱物 Type II: 石英, 長石, 白雲母 Type III: 石英, 長石, 白雲母, 黒雲母 Type IV: 石英, 長石, 黒雲母 の4種類に分けられる。Type I~IVペグマタイトはザクロ石を一部伴う。**5.全岩化学元素組成** 化学組成の分析結果から, 花崗岩類のアルミナ飽和度を求めたところ,  $ASI \geq 1.1$ の岩石は含柘榴石白雲母黒雲母花崗岩のみで黒雲母花崗岩, 角閃石黒雲母花崗岩は $ASI \leq 1.1$ を示した。Li濃度は角閃石黒雲母花崗岩で96ppmと最も高く, 次いで砂質片麻岩, 含柘榴石白雲母黒雲母花崗岩であった。**6. ザクロ石-黒雲母温度計** 温度計の結果から, 本ペグマタイトはリチウム鉱物の産出する最も分化の進んだペグマタイトに近づくに従ってザクロ石-黒雲母温度計で見積もられた固結温度が低くなる傾向にあることがわかった。**7.考察** 鉱物記載から, 本ペグマタイトの構成鉱物が黒雲母を主体とするType IVから白雲母を主体とするType Iに変化したことが判明した。また, 温度計の結果はType IVからType Iに近づくに従って花崗岩質マグマの固結温度が低下したことを示す。このことから本ペグマタイトはType IVからType Iにかけて結晶分化作用が進んだと考えられる。リチウムの分配係数は白雲母より黒雲母の方が高く, 白雲母に対しては不適合元素だが, 黒雲母に対しては適合元素となる。本研究で調べた含ザクロ石白雲母黒雲母花崗岩はリチウム濃度が低いが, 白雲母の結晶分化作用によって残余メルトにリチウムが濃集したためと考えられる。以上の結果は, 含ザクロ石白雲母黒雲母花崗岩が妙見山リチウムペグマタイトの関係火成岩であることを示している。

キーワード: 妙見山リチウムペグマタイト, 結晶分化作用, ザクロ石-黒雲母温度計

Keywords: Myokenzan Li-pegmatite, crystallization differentiation, garnet-biotite geothermometer

# 山口県東部，玖珂層群に胚胎する層状マンガン鉱床～荒瀬谷鉱山・倉谷鉱山

## Stratiform manganese ore deposits in the Kuga group, eastern Yamaguchi Prefecture: The Arasedani and Kuratani mines

\*秋本 悠作<sup>1</sup>、永嶋 真理子<sup>1</sup>、大和田 正明<sup>1</sup>

\*Yusaku AKIMOTO<sup>1</sup>, Mariko NAGASHIMA<sup>1</sup>, Masaaki OWADA<sup>1</sup>

1. 山口大・創成科学

1. Yamaguchi Univ. Sci

日本の層状マンガン鉱床は、海底のマンガン団塊やマンガクラストを含む珪質堆積物が沈み込み帯の付加プロセスで変成作用を受けることで形成されると考えられており、その成因に基づいて、付加プロセスによる低温高圧型接触変成作用のみを被った鉱床、その後花崗岩類による接触変成作用を受けた鉱床、緑色岩や赤色チャートに伴う鉱床に大別される (Nakagawa et al., 2011)。山口県東部の玖珂層群には、複数の層状マンガン鉱床が胚胎することが知られている。それらは、構成鉱物に基づき炭酸マンガン鉱型、珪酸マンガン鉱型、酸化マンガン鉱型に区分され、初生的に形成された炭酸マンガン鉱型鉱床が、後期白亜紀の火成活動に伴う花崗岩類の接触変成作用によって珪酸マンガン鉱型に変化すると述べられている (宮本, 1953)。上述した Nakagawa et al. (2011) の議論によれば、付加プロセスによる低温高圧型変成作用で炭酸マンガン鉱型を形成したのち、白亜紀貫入岩によって、珪酸マンガン鉱型鉱床を形成したと考えられる。鉱床の形成年代が不明なため、現時点ではこれ以上の議論はできないが、玖珂層群では層状チャートに伴って多数のマンガン鉱床が胚胎されている。特に、岩国市に分布する土生花崗閃緑岩の周囲には、岩体から距離に応じて複数のマンガン鉱床が分布している。そのため、宮本 (1953) で提唱された変成温度と鉱床の種類の間関係を解明するのに適しており、層状マンガン鉱床の形成過程の理解に貢献できる。本研究は、土生花崗閃緑岩周辺の層状チャート中に胚胎するマンガン鉱床 (炭酸マンガン鉱型荒瀬谷鉱山、珪酸マンガン鉱型倉谷鉱山) の形成過程や条件について検討する。玖珂層群はジュラ紀の付加体で、主に泥質岩や砂質岩から構成され、少量のチャート、石灰岩ブロック、緑色岩から構成される。形成年代は古い順からユニット IIIa1a1 に区分される (高見ほか, 1993)。本地域の層状マンガン鉱床はユニット I に分布し、20万分の1 シームレス地質図 (AIST, 2022) によれば、荒瀬谷鉱山と倉谷鉱山は同じチャート層に胚胎している。これらのマンガン鉱床は上述した土生花崗閃緑岩 (東西約 5km, 南北約 4km) の周囲に位置する。土生花崗閃緑岩は、主に角閃石を含む優黒質相と角閃石を含まない優白質相の2つの岩相から構成され、優白質相の構造的上位に後から上昇してきた優黒質相のマグマが定置し、両岩相の境界部ではマグマ混交が起こったと考えられる (秋本ほか, 2022)。荒瀬谷鉱山産の鉱石は主に菱マンガン鉱とバラ輝石から構成される鉱石、ハウスマン鉱、アレガニー石、菱マンガン鉱から構成される鉱石に分類される。本鉱床の菱マンガン鉱  $[(Mn_{0.77-0.85}Ca_{0.10-0.21}Fe_{0.00-0.03}Mg_{0.01-0.03})CO_3]$  は鉄に乏しく、バラ輝石の組成は  $(Mn_{4.17-4.25}Ca_{0.14-0.63}Fe_{0.10-0.47}Mg_{0.01-0.08})Si_5O_{15}$  と表される。鉱石鉱物は主に自形～半自形のリンネ鉱などの含Co硫化鉱物から構成され、少量の黄銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱を含む。倉谷鉱山産鉱石の主要構成鉱物はざくろ石とバラ輝石で、これらの粒間を菱マンガン鉱が充填する。ざくろ石ではスペサルティン成分が卓越し  $(Sps_{78.7-83.8}Alm_{7.0-14.0}Grs_{4.7-7.7}Adr_{1.3-1.6}Prp_{0.3-1.1})$ 、 $Mn \rightleftharpoons Fe$  置換がみられる。バラ輝石  $[(Mn_{2.70-3.55}Ca_{0.75}Fe_{0.45-1.25}Mg_{0.20})Si_5O_{15}]$  および菱マンガン鉱  $[(Mn_{0.62-0.81}Ca_{0.12-0.30}Fe_{0.05-0.10}Mg_{0.01-0.05})CO_3]$  は、荒瀬谷鉱山の鉱石中に見られるものに比べて鉄に富む傾向がある。主要鉱石鉱物は半自形の輝コバルト鉱・ゲルスドルフ鉱などの含Co, Ni 鉱物で、磁硫鉄鉱、黄鉄鉱、黄銅鉱がそれらの粒間を充填する。珪酸マンガン鉱型倉谷鉱山と炭酸マンガン鉱型荒瀬谷鉱山の鉱石を構成する主要マンガン鉱物の組み合わせの違いや鉄含有量に代表される化学的な特徴の違いは、土生花崗閃緑岩の接触変成作用やそれに由来する熱水に起因すると推定される。一方、主要鉱石鉱物としてコバルトに富む相を含むことは両鉱山共通の特徴であり、起源物質に由来する可能性が示唆

され、このことは層状マンガン鉱床の起源物質とされるマンガン団塊やマンガングラストにCoが比較的多く含まれる(例えば、臼井ほか, 1994)ことによって支持される。

キーワード：玖珂層群、マンガン鉱床

Keywords: Kuga group, manganese deposit

# 秋田県荷葉岳大黒溶岩に含まれている灰長石巨晶の包有物からの成因の考察

## Formation of anorthite megacrysts in Oguro lava of Mt. Kayo, Akita Prefecture: Insights from their inclusions

\*西脇 健凱<sup>1</sup>、越後 拓也<sup>1</sup>

\*Takeyoshi NISHIWAKI<sup>1</sup>, Takuya Echigo<sup>1</sup>

1. 秋田大学・院国際資源

1. Akita Univ. IRS.

火山岩を構成する斑晶鉱物のうち、粒径が著しく大きく An 成分が高い斜長石（典型的には粒径 1cm 以上かつ  $An > 90$ ）は灰長石巨晶と呼ばれ、日本列島産火山岩に特徴的な鉱物であることが知られている (Kimata et al. 1995)。灰長石巨晶形成の生成機構として複数の仮説が提案されているが、灰長石巨晶の内部構造や化学ゾーニングを考慮したモデルはない。本研究では、秋田県仙北市荷葉岳火山に産出する灰長石巨晶の鉱物学的特徴を記載し、得られた分析結果に基づき荷葉岳火山に産出する灰長石巨晶の成因を考察する。

研究試料は荷葉岳の南側に分布する大黒溶岩の下部および上部から採取された玄武岩質火山岩である。偏光顕微鏡観察により、斑晶鉱物は普通輝石と灰長石、石基は自形斜長石からなり、まれに灰長石斑晶が融食して丸くなった普通輝石とかんらん石を包有していることが観察できた。EPMA を用いた観察により、灰長石斑晶には低 An # (50% 程度) な部分と高 An # (86%-93%) な部分があり、(1) 中心部が高 An # で縁辺部は石基斜長石と近い An # を示す正累帯型、(2) 高 An # の中心部から低 An # の縁辺部に至るまでに、正累帯と逆累帯を繰り返す波状累帯型、(3) ひとつの斑晶中に複数の高 An 領域が島状に存在し、その間を低 An 斜長石が埋めるように晶出した合体型の 3 型である。大黒溶岩上部に産出する灰長石巨晶では縁辺部に幅 100  $\mu\text{m}$  程度の波状累帯構造が見られたが、大黒溶岩下部に産出する灰長石巨晶には波状累帯構造は見られなかった。また、EPMA の元素マッピング画像では灰長石斑晶内部の Na・Ca 元素濃度に明確な濃淡が見られた。上記 (3) 合体型斜長石の高 An # 領域と灰長石巨晶に近い Cps を示したことは、これらの斜長石が似た環境で成長したことを示唆する。

以上の結果から荷葉岳火山の灰長石巨晶の成因と生成環境を考察する。まず、マグマだまりに新鮮なマグマが複数回注入されると、波状累帯構造を持つ斜長石が生成することが知られている (Shcherbakov et al. 2010)。また、メルト中で周期的な温度変化が起きると結晶が大きく成長することから (Mills and Glazner 2011, 2013)、荷葉岳火山のマグマだまりでは、新鮮なマグマが地下深部から複数回注入されることによって、灰長石の成長が促進されたと考えられる。EPMA マッピングの結果より、灰長石巨晶コア部分と (3) 合体型斜長石の高 An # 領域が似た環境で成長したと考えられ、周期的に温度が変化するマグマだまりの中でそのような高 An # 結晶が種結晶となることで著しく粗大な結晶が成長したと結論づけた。

キーワード：灰長石、荷葉岳、EPMA、化学的ゾーニング、結晶成長

Keywords: Anorthite, Mt Kayo, EPMA, Chemical zoning, Crystal growth

## 海底火山活動地域に産する玉髓の形成過程2 秋田県男鹿地域

## Formation process of chalcedony at subaqueous volcanism 2 Oga region, Japan

\*佐野 菜津子<sup>1</sup>、宮本 毅<sup>2</sup>、栗林 貴弘<sup>1</sup>、長瀬 敏郎<sup>3</sup>\*Natsuko Sano<sup>1</sup>, Tsuyoshi Miyamoto<sup>2</sup>, Takahiro Kuribayashi<sup>1</sup>, Toshiro Nagase<sup>3</sup>

1. 東北大・院理、2. 東北大・東北アジア研セ、3. 東北大・総学博

1. Tohoku Univ. Sci., 2. Tohoku Univ. CNEAS, 3. Tohoku Univ. Museum

## 【はじめに】

玉髓に関する多くの研究は組織を鉱物学的に解析した研究であり地質過程には焦点を当てておらず、玉髓を形成した溶液の起源について触れていないか、触れていたとしても地下から上昇した溶液を想定している場合が多い（例えば、清水・青木，2001）。この場合、玉髓を形成した溶液は海水を起源とする溶液が地下を循環し上昇してきたと考えられている（宮地ほか，2003；青木ほか，2017）。佐野（2022，卒論）は宮城県奥松島地域に産する玉髓について調査した。調査の結果、奥松島では海水が火砕流堆積物で熱せられることで生じる溶液から玉髓が形成したとすることも可能であるとしたが、実際には地下から上昇した溶液でも説明可能であり、玉髓を形成したシリカ成分の起源を特定できなかった。その原因は、溶液の流入時期を特定できず、火山噴火に伴って形成されたかどうかを確定できなかったことが原因であると考えられる。そこで本研究では、玉髓を形成した溶液の起源、特にシリカ成分の起源を明らかにすることを目的とする。

## 【手法】

玉髓を形成した溶液の流入が海底火山噴火に伴っていると考えられる秋田県男鹿地域を調査地域に選んだ。地質過程を明らかにするために地質調査を行い、試料を採取した。採取した試料は偏光顕微鏡による薄片観察、EPMA分析、蛍光X線分析（XRF）、粉末X線回折（XRD）、ラマン分光分析をし、鉱物同定や全岩化学組成を決定した。

## 【結果】

調査露頭は、男鹿半島加茂青砂地域の南東~北西方向に約100 mの海岸線に露出する流紋岩質溶岩からなる。南東から北西に向かって赤褐色を示す結晶質な流紋岩と黒色の黒曜岩が分布する。流紋岩と黒曜岩は石基の結晶化度に違いがあるが斑晶鉱物組み合わせや全岩化学組成は同じである。黒曜岩は南東から北西に向かって塊状からブロック状に変化し、ブロック状の産状を示す部分にはブロック同士の境界に細粒な基質が存在する。流紋岩と黒曜岩の両方にクラックが存在するが、玉髓は黒曜岩のクラックにのみ脈状に分布し、流紋岩中のクラックには存在しない。また、黒曜岩のクラックにはセラドン石を含む緑色の岩脈もあり、セラドン石を含む岩脈と玉髓脈の分布は概ね一致する。露頭上では両者の形成の前後関係は特定できないが、明瞭な境界を持つ。

薄片観察の結果から、黒曜岩は斑晶として斜長石と黒雲母を含み、石基は真珠状組織を示す。セラドン石を含む岩脈では二つの岩相が観察される。一つは黒曜岩と同様の真珠状組織のクラックに細粒なセラドン石が充填した組織である。もう一方は黒曜岩のガラスが存在するものの、ガラスの多くが細粒な斜プチロル沸石や顕微鏡下では同定できない極細粒な結晶に置き換わり真珠状組織が認められない組織であり、結晶の間を細粒なセラドン石が埋める。また、白色を示す岩脈もあり、セラドン石を含む岩脈のうち細粒な斜プチロル沸石が組織の大部分を占めるものと類似した組織を示すが、セラドン石が存在しない。玉髓脈とセラドン石を含む岩脈との境界には細粒な斜プチロル沸石が存在する。

XRDの結果では、黒曜岩では明瞭なピークが認められないのに対し、セラドン石を含む岩脈には斜プチロル沸石に加え、顕微鏡下では同定できない石英のピークが認められる。XRFの結果では、セラドン石を含む岩脈のうち細粒な斜プチロル沸石が組織の大部分を占めるものは、黒曜岩や真珠状組織を示すセラドン石を含む岩脈に比べてSiO<sub>2</sub>の量が約3%多く、SrやK<sub>2</sub>Oといった海水に含まれる元素も多く含まれる。

## 【考察】

調査露頭に存在する流紋岩と黒曜岩は石基の結晶化度に違いがあるが斑晶鉱物組み合わせや全岩化学組成が同じであることから、この流紋岩と黒曜岩は一連の溶岩であると考えられる。黒曜岩は露頭上で南東から北西に向かって塊状からブロック状に変化し、ブロック状の産状を示す部分にはブロック同士の境界に細粒な基質が存在することからハイアロクラスタイトの構造であるとみられる。黒曜岩は海水で急冷された溶岩表面部分にあたり、結晶質な流紋岩はゆっくりと冷却された溶岩内部に相当すると考えられる。玉髄やセラドン石を含む岩脈が溶岩内部に認められないことは、玉髄やセラドン石を含む岩脈が形成された際に、溶岩内部がクラックを生じていない状態であったことを示唆する。つまり玉髄やセラドン石を含む岩脈の形成時期は水中に噴出した溶岩の内部が固結するまでの短期間に制約される。玉髄やセラドン石を含む岩脈は火山噴火に伴ってできたと考えられ、玉髄を形成した溶液はハイアロクラスタイトに取り込まれた海水が熱せられて生じた可能性がある。海水が溶液の起源であるとした場合、溶液が関与してできたセラドン石を含む岩脈に、海水中に多く含まれるSrやK<sub>2</sub>Oが多いことも整合的である。

キーワード：玉髄、海底火山活動、ハイアロクラスタイト、セラドン石

Keywords: Chalcedony, Subaqueous volcanism, Hyaloclastite, Celadonite

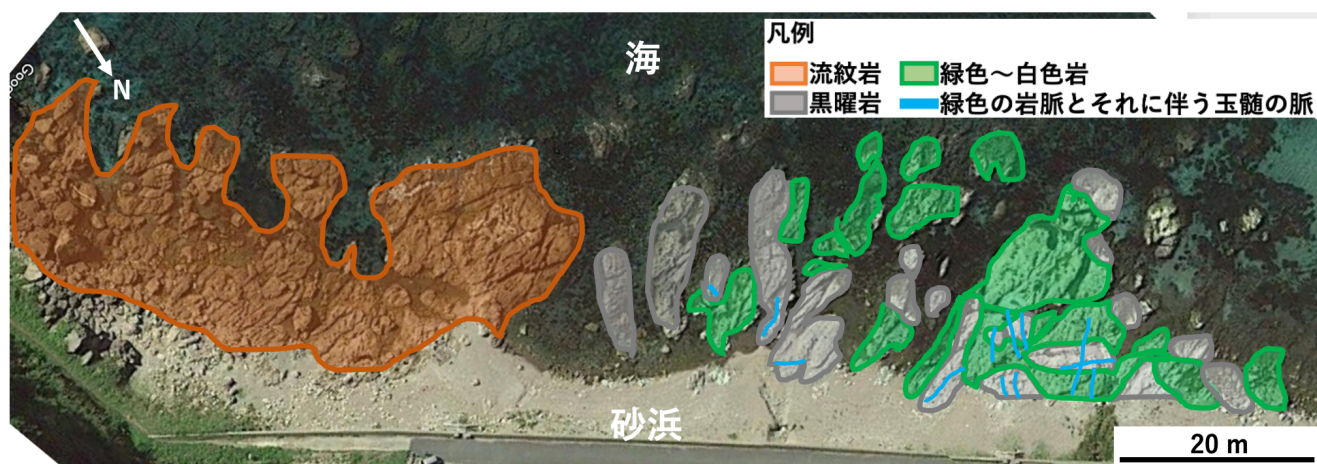


図. 男鹿地域の露頭の全体図

## 福徳岡ノ場の2021年噴火由来軽石に見られるクリストバライトを含む長石集合体岩片

### The occurrence of feldspar-dominated cristobalite-bearing clast found in a drift pumice of the 2021 eruption of Fukutoku-Oka-no-Ba

\*吉田 健太<sup>1</sup>、沢田 輝<sup>2</sup>、丸谷 由<sup>3</sup>、松田 渉<sup>3</sup>

\*Kenta Yoshida<sup>1</sup>, Hikaru Sawada<sup>2</sup>, Yu Maruya<sup>3</sup>, Wataru Matsuda<sup>3</sup>

1. 海洋研究開発機構、2. 富山大学、3. ネコのわくわく自然教室

1. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), 2. University of Toyama, 3. Necono-Wakuwaku Nature School

小笠原弧の海底火山「福徳岡ノ場」で2021年8月に起きた爆発的な噴火では、多量の軽石が放出されるとともに、大規模な軽石漂流現象が起き、2021年10月の奄美・沖縄地域への漂着を皮切りに、日本列島各地の海岸およびフィリピンや台湾、タイへと軽石の漂着が見られた[1,2]。漂着した軽石はSiO<sub>2</sub>=62%, Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O=8-10%程度で様な粗面岩組成をしていたが、その色や組織は明るい灰色のものから黒色のものまで多様であった [1]。黒色の軽石には高Mgカンラン石 (Fo<sub>90</sub>) 等の初生的な苦鉄質マグマに由来する成分が見られるとともに、磁鉄鉱や黒雲母のナノ結晶が観察され、福徳岡ノ場の粗面岩マグマだまりに苦鉄質のマグマが一部貫入し、水の供給とマグマの酸化を引き起こすことでナノ結晶の晶出とその後の噴火を引き起こしたモデルが提案されている[1,3]。

福徳岡ノ場からの漂着軽石の中には、稀に異質な岩片を取り込んでいるものがある。これまでに苦鉄質岩の特徴を持つもの (高Mgカンラン石やディオプサイドを含む) が[1]で記載がされており、福徳岡ノ場のマグマ供給系と噴火活動に初生的な苦鉄質マグマが関与したことを強く示す証拠となった。本研究では福徳岡ノ場噴火由来の軽石から、新たにアルカリ長石を主成分とする特異な岩片を発見したので、その産状を報告する。

岩片は、茶色と黒色の軽石の複合岩塊の中に、黒色軽石部分に包含される形で産し、大きさは1cm程度で角ばっており、やや暗い灰色をしている。斑晶鉱物として最大で2mmに達する斜長石 (An<sub>30</sub>程度) を含み、石基は細粒のアルカリ長石から成る。石基のアルカリ長石は空隙や細粒な斜長石の周辺でKに乏しくNa, Caに富む傾向が見られるが、比較的大きな (2mm) 斜長石の周辺ではこの特徴は見られない。岩片断面の1辺にNaに乏しい外殻が見られ、その殻に向けて石基Mgの減少が見られる非対称な不均質性が見られる。

不透明鉱物として鉄硫化物を含み、細粒のルチルおよびアナテースから成るチタン鉱物濃集部も観察された。石基には、多くの場合空隙を伴う形で、クリストバライトの結晶が最大0.1mm程度の大きさで見られる。このクリストバライトは、カソードルミネッセンス観察では放射状の組織が見られるとともに、化学組成として0.4%程度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と0.2%程度のNa<sub>2</sub>Oを含む。福徳岡ノ場では、近海のドレッジで得られた軽石試料からも、ガラス質石基の空隙中に晶出するクリストバライトが報告されており、噴火活動が収まっている活動静穏期に火道内で火山ガスとガラスが反応した結果生成したものだと考えられている[4]。本試料のクリストバライトはガラスではなく結晶化した石基鉱物に伴われている点で産状が異なる。

アルカリ長石の化学組成は、空隙周辺でのCa量増加トレンドがCa-Na-Kの三成分図上で850°C程度のソルバスと準平行に並び、これは福徳岡ノ場のマグマだまりで推定される温度 (約930°C) [1] よりやや低い。

以上の観察から、この岩片は噴火に際して破砕した岩石の一部が、噴出するマグマに取り込まれたものであると考えられる。岩片は元々火道を閉塞する岩石の一部で、比較的深部の850°C程度の高温度で、火道閉塞物が火山ガスと反応することで、斜長石の分解とクリストバライトの晶出が起きた可能性が高い。

[1] <https://doi.org/10.1111/iar.12441>

[2] <https://doi.org/10.2343/geochemj.GJ22011>

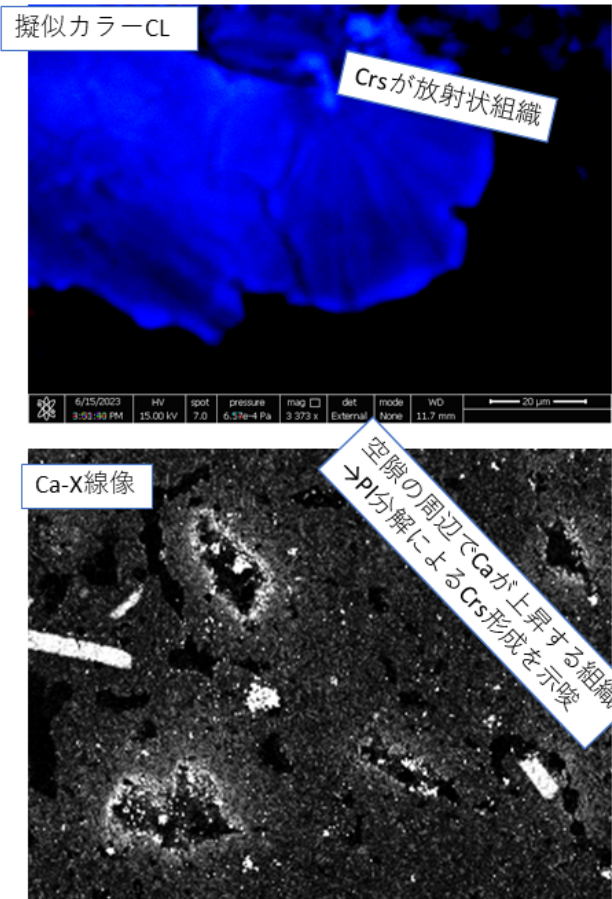
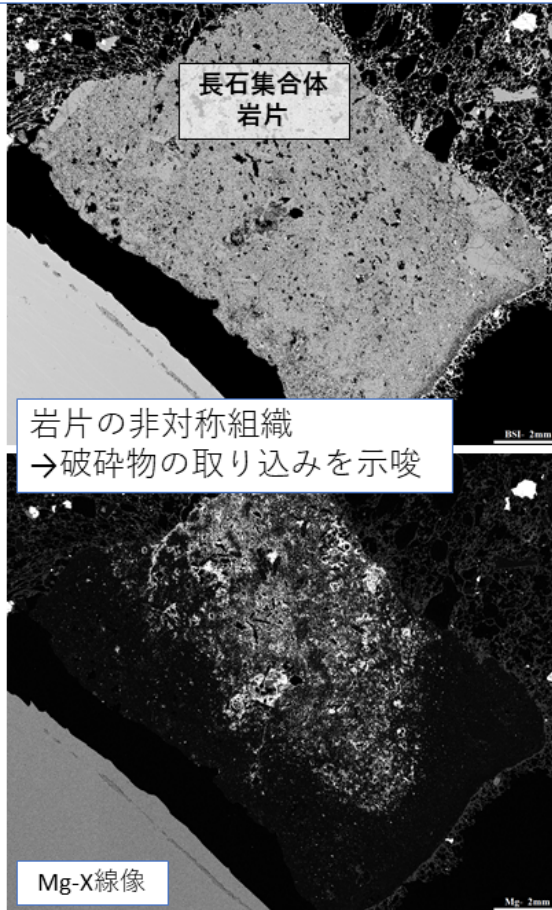
[3] <https://doi.org/10.1038/s41598-023-34301-w>

[4] <https://doi.org/10.31223/X5P06W>

キーワード：福徳岡ノ場、クリストバライト、漂着軽石

Keywords: Fukutoku-Oka-no-Ba, Cristobalite, drift pumice

福徳岡ノ場の2021年噴火由来軽石に見られるクリストバライトを含む長石集合体岩片



## 伊豆－マリアナ前弧域のマンテル加水作用とマグマ形成史

### Hydration of the mantle and magma genesis in the Izu-Mariana fore-arc region.

\*山岡 璃音<sup>1</sup>、秋澤 紀克<sup>1</sup>、市山 祐司<sup>2</sup>、田村 明弘<sup>3</sup>、森下 知晃<sup>3</sup>

\*Rion Yamaoka<sup>1</sup>, Norikatsu Akizawa<sup>1</sup>, Yuji Ichiyama<sup>2</sup>, Akihiro Tamura<sup>3</sup>, Tomoaki Morishita<sup>3</sup>

1. 東大、2. 千葉大、3. 金沢大

1. University of Tokyo, 2. Chiba university, 3. Kanazawa university

沈み込み帯では、巨大地震や島弧火成活動が生じるなど、地球上で最も活動的なテクトニックセッティングである。また、海洋リソフェアが地球内部に沈み込む場として汎地球規模の物質循環が進行しており、地球の進化に重要な役割を果たしている。伊豆－マリアナ前弧域に分布する蛇紋岩海山や海溝陸側斜面では、沈み込み帯マンテル由来の物質を採取できるため、沈み込み帯マンテルに記録された物質循環を理解する上で格好の研究対象である。本研究では、前弧域のマンテルの加水作用とそれに伴うマグマ活動を総合的に理解するために、伊豆－マリアナ海溝陸側斜面に露出する地殻起源の岩石と上部マンテルかんらん岩を用いて、岩石記載と地球化学的解析を実施した。本研究で用いられた試料は、海洋研究開発機構(JAMSTEC)が保有している潜水船で採取された小笠原海溝、南マリアナ海溝、ヤップ海溝の海溝陸側斜面からの試料と、大気海洋研究所所有のマリアナ海溝陸側斜面から白鳳丸で採取された大気海洋研究所所有の安山岩とポニナイトである。3つの海溝から採取されたかんらん岩は、様々な程度に蛇紋岩化したハルツバージャイトとダナイトで、形成されている蛇紋石は低温で安定なリザーダイト/クリソタイルである。南マリアナ海溝のかんらん岩は針状～繊維状の角閃石に富む(組成としてはパーガス閃石、エデン閃石、マグネシオホルンブレンド、トレモラ閃石、カミングトン閃石)。一方で、ヤップ海溝のかんらん岩は角閃石を含まず、単斜輝石を含むことで特徴づけられる。かんらん岩に含まれるクロムスピネルのCr#(= $Cr/(Cr+Al)$ 原子比)は南マリアナ海溝で最も高く

(0.62～0.95)、直方輝石の重希土類元素濃度が枯渇した特徴を示すことから、南マリアナ海溝のかんらん岩は他の地域のものよりも枯渇していることを示す。角閃石の微量元素組成は、鉱物種によらずBaやSrに富む一方で、トレモラ閃石のリム部とカミングトン閃石はCsやRbに富む。角閃石を対象とした地質温度計からは、 $Al_2O_3$ に富むCa角閃石(パーガス閃石、エデン閃石、マグネシオホルンブレンド)が780～930℃で形成され、トレモラ閃石が710～840℃で形成されたと見積もられる。前者は後者よりもアルカリ元素に富み、より深部で形成した可能性が示唆される。トレモラ閃石はカミングトン閃石に囲まれており、カミングトン閃石形成後にタルクが形成されていることから、角閃石は温度冷却過程に伴う加水作用によって形成されたことが推察される。本研究では、角閃石を作る流体の特徴を明らかにするとともに、マグマ活動への示唆を議論する。現在、全岩主要元素組成及び微量元素組成分析を実施しており、それらの結果を合わせて議論を展開する。

キーワード：沈み込み帯、加水作用、前弧域マグマ生成過程、かんらん岩、角閃石

Keywords: Subduction zone, hydration, fore-arc magma genesis, peridotite, amphibole

## 北部マリアナトラフ、Central Grabenの最上部マンツルの不均質性について—KR02-01航海から得られたかんらん岩類の（再）微細構造解析

### Heterogeneity of the uppermost mantle below the Central Graben, Northern Mariana Trough - ReMicrostructural analysis of peridotites from KR02-01 cruise

\*針金 由美子<sup>1</sup>、田村 明弘<sup>2</sup>、仙田 量子<sup>3</sup>、森下 知晃<sup>2</sup>、山下 浩之<sup>4</sup>

\*Yumiko HARIGANE<sup>1</sup>, Akihiro Hasebe Tamura<sup>2</sup>, Ryoko Senda<sup>3</sup>, Tomoaki Morishita<sup>2</sup>, Hiroyuki Yamashita<sup>4</sup>

1. 産業技術総合研究所、2. 金沢大学、3. 九州大学、4. 神奈川県立生命の星・地球博物館

1. Geological Survey of Japan, AIST, 2. Kanazawa University, 3. Kyusyu University, 4. Kanawaga Prefectural Museum of Natural History

背弧海盆や中央海嶺などの海底拡大系において、マンツルや海洋地殻物質がどのような特徴を持つのか、どのような過程を経て形成するか、それらの物質がどのように分布するのかは、水平方向・垂直方向・時間スケールで未だに不明な点が多い。近年では北極海や南西インド洋の超低速拡大系でマンツル物質の不均質性 (Liu et al., 2008; Seyler et al., 2003など) が報告されている。

マリアナトラフにおいても、南北で地殻物質の厚さが変化していることから、メルト供給に影響するマンツル物質の不均質性の可能性が指摘されている (Kitada et al., 2006)。マリアナトラフはマリアナ海溝の西側に発達した現在も活動中の背弧海盆であり、トラフ軸の南北で地球物理学的特徴やマグマの組成が異なっている (Martinez et al., 1995など)。北部マリアナトラフ、北緯19度40分-21度周辺は、2つの非常に深い地溝がありCentral Grabenと呼ばれる (Yamazaki et al., 2003)。ここは非常に高いマンツルブーゲー異常値をもつこと、マンツル物質が多く露出することから、マグマに枯渇した領域であり、非マグマ性の拡大が生じたと考えられている (Martinez et al., 1995; Ohara et al., 2002; Yamazaki et al., 2003)。

本研究では背弧の拡大軸下のマンツル不均質性について議論するために、2002年1月にJAMSTEC深海調査研究船「かいらい」による調査航海KR02-01にて採取されたかんらん岩類の微細構造解析を行った。タイトルに（再）とつけたのは、Ohara et al. (2002)(1991\_Tunes 7航海とYK96-13\_leg2航海)と千葉ほか (2007, 2008)、千葉・新井田(2009) (KR02-01航海) で、ある程度の岩石学的検討が行われたためである。本研究はこれらを考慮しつつ、マンツル物質の不均質性に着目して、新たに分析・解析を行った。KR02-01航海では、Central Graben Southのドレッジにより、かんらん岩類、はんれい岩類、トータル岩類、および角閃岩が採取されている (有馬・増田, 2005)。本研究ではCentral Graben Southにおける東側斜面2地点のドレッジにより採取されたかんらん岩試料(35個)について、微細構造、主要・微量化学組成と同位体組成の分析・解析を行った。

微細構造：かんらん岩試料はほとんどが蛇紋岩化作用を受けており、かんらん石は蛇紋石となっていた。かんらん岩はハルツバーナイトとダナイトからなる。肉眼観察と偏光顕微鏡観察から、かんらん岩の微細構造を4つに分類した：(a) 丸みを帯びた粗粒～中粒な輝石を持つプロトグラニューラー組織。(b) 輝石のポーフィロクラストと細粒基質部で構成されたポーフィロクラスト状組織。(c) スピネルの伸長構造をもつマイロナイト様組織。(d) 細粒化したスピネルをもつ細粒化組織。ハルツバーナイトは(a-b)の特徴、ダナイトは(c-d)の特徴をそれぞれ持つ。またこれらは優白質岩脈、角閃石や輝石に富んだ岩脈、はんれい岩脈の貫入を受けている。細粒化組織を持つダナイトに関しては、スピネルの周囲に変質した斜長石が観察された。産総研のSEM-EBSDを用いてかんらん岩試料の結晶方位の測定を試みた。ただし蛇紋岩化作用に加え、粗粒の輝石が多いことから集中度の判定に使えるデータが少なく、結晶方位パターンが特定できなかった。

主要・微量化学組成：かんらん岩を構成する鉱物の主要および微量元素化学組成を産総研のEPMAと金沢大

学のLA-ICP-MSを用いて分析した。スピネルの主要元素組成はCr#が0.29から0.55を示し、先行研究結果よりも幅広いCr#を示した。単斜輝石と直方輝石の微量元素組成は軽希土類元素に乏しい左下がりのパターンを示すが、角閃石や輝石に富んだ岩脈、はんれい岩脈が貫入したかんらん岩は軽希土類元素に富むパターンを示した。

同位体組成：Os（オスミウム）同位体比はJAMSTECのTIMS（TRITON:ThermoFisher Scientific）により、白金族元素（PGEs）組成は九州大学のAgilent4500で分析した。ほとんどのかんらん岩試料において、PGEsパターンは全体的にフラットであること、またOs同位体比は典型的なマンツルの値を示した。

講演ではこれらの詳細な観察・分析の結果を説明するとともに、後に貫入してきた岩脈によるかんらん岩の改変やダナイトーハルツバーガイトの成因などについて議論し、マリアナトラフにおけるマンツル物質の不均質性について評価する。

キーワード：かんらん岩、背弧海盆、マリアナトラフ、マンツル不均質性、セントラルグラベン  
Keywords: Peridotite, Backarc basin, Mariana Trough, Mantle heterogeneity, Central Graben

## 北極圏ウラル，ライ・イズ岩体の直方輝石に富む変成カンラン岩の形成過程

### Possible deserpentinized origin of orthopyroxene-rich metaperidotite in the Ray-Iz peridotite massif, Polar Ural

\*石丸 聡子<sup>1</sup>、藺田 梨衣<sup>1</sup>、三浦 真<sup>2,3</sup>、シュメレフ ウラジミール<sup>4</sup>、荒井 章司<sup>3</sup>

\*Satoko ISHIMARU<sup>1</sup>, Rie SONODA<sup>1</sup>, Makoto MIURA<sup>2,3</sup>, Vladimir R. SHMELEV<sup>4</sup>, Shoji ARAI<sup>3</sup>

1. 熊大、2. GIA、3. 金沢大、4. Zavaritskii Inst. Geol. Geochem., RAS

1. Kumamoto Univ., 2. GIA, 3. Kanazawa Univ., 4. Zavaritskii Inst. Geol. Geochem., RAS

北極圏，ウラル地域に露出するライ・イズ岩体は，ボイカー岩体，シムキョウ岩体と共に一連のオフィオライト帯を構成する超苦鉄質岩体である。ライ・イズ岩体は主にレールゾライト～ハルツバージャイト，ハルツバージャイト～ダナイトで構成されており，中央部に変成カンラン岩が帯状に存在する（例えば，Shmelev, 2011）。また，大規模なクロマイト鉱床（Central Chromite Deposit）を伴うダナイトが存在し（例えば，Shmelev, 2011），クロマイト鉱床からダイヤモンドや高圧を示唆する鉱物の産出が報告されている（Yang et al., 2015）。また，スラブ由来流体との反応により形成されたと考えられるコランダムを含む珪長質脈が観察されるなど（Glodny et al., 2003; Ishimaru et al., 2015; Meng et al., 2018），様々な交代作用を被っている。

ライ・イズ岩体中央部の変成カンラン岩帯中に，放射状の直方輝石集合体を含む変成カンラン岩が観察される。この岩石は，CO<sub>2</sub>に富む流体とカンラン岩の反応によって形成されたサグバンダイト（直方輝石-炭酸塩岩）として記載されていたが（Shmelev et al., 2014），実際に採集した試料を観察すると，炭酸塩鉱物（マグネサイト）のモードは低く（< 5 vol.%），緑泥石や滑石，角閃石などの含水鉱物，蛇紋石を含むハルツバージャイトであった。また，カンラン石などの珪酸塩鉱物中には多量の磁鉄鉱の包有物が観察された。放射状の集合体を形成している直方輝石だけではなく，全ての直方輝石が低いCaO，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を示す（いずれも<0.15 wt.%）。直方輝石の組織と化学組成は，脱蛇紋岩化作用によって形成された変成カンラン岩の特徴と類似している。本発表では，この変成カンラン岩の形成過程について検討をおこなう。

Glodny et al. (2003) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4535-4371.

Glodny et al. (2004) *Geological Society of London, Memoirs*, 30, 87-105.

Ishimaru et al., (2015) *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 110, 76-81.

Meng et al. (2018) *Lithos*, 302-314.

Sharma et al. (1995) *Earth and Planetary Science Letters*, 135, 191-114.

Shmelev (2011) *Petrology*, 19, 618-640. Shmelev et al. (2014) 12th International Platinum Symposium, Yaketerinburg, Field Trip Guidebook, IGG UB RAS, 44p.

Yang et al. (2015) *Gondwana Research*, 27, 459-485.

キーワード：直方輝石、脱蛇紋岩化、磁鉄鉱包有物、ライ・イズカンラン岩体

Keywords: Orthopyroxene, Deserpentinization, magnetite inclusion, Ray-Iz peridotite massif