

口頭講演 | 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14日(木) 13:30～16:30 | 820 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）**

座長:北脇 裕士(中央宝石研究所)、黒澤 正紀(筑波大学)、坂野 靖行(産総研)

[座長]

北脇 裕士:R1-01～R1-03

黒澤 正紀:R1-04～R1-07

坂野 靖行:R1-08～R1-11

13:30～13:45

[R1-01] グリーンランド産ルビーとモンタナ産サファイア; LA-ICP-MSを用いた微量元素分析と原産地鑑別

\*江森 健太郎<sup>1</sup>、北脇 裕士<sup>1</sup> (1. (株)中央宝石研究所)

13:45～14:00

[R1-02] スカルンと蛇紋岩起源のアンドラダイト・ガーネットの変種デマントイドの微量化学元素の比較研究

\*阿依 アヒマディ<sup>1,2</sup> (1. Tokyo Gem Science(合同)、2. GSTV宝石学研究所)

14:00～14:15

[R1-03] 希少な宝石品質の青緑色と緑青色のアウイン

\*趙 政皓<sup>1</sup>、北脇 裕士<sup>1</sup>、岡野 誠<sup>1</sup>、小松 一生<sup>2</sup> (1. 中央宝石研究所、2. 東大・院理)

14:15～14:30

[R1-04] 希少な赤色“マスグラバイト”の名称と宝石鑑別

\*北脇 裕士<sup>1</sup>、趙 政皓<sup>1</sup>、江森 健太郎<sup>1</sup>、岡野 誠<sup>1</sup>、間中 裕二<sup>1</sup>、海老坪 聡<sup>1</sup> (1. 中宝研)

14:30～14:45

[R1-05] マダガスカル産天然サファイア中のナノインクルージョン

\*三宅 亮<sup>1</sup>、乙 星華<sup>1</sup>、伊神 洋平<sup>1</sup>、埋橋 淳<sup>2</sup>、大久保 忠勝<sup>2</sup>、北脇 裕士<sup>3</sup>、江森 健太郎<sup>3</sup> (1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構、3. 中央宝石研究所)

14:45～15:00

[R1-06] 岐阜県中津川市蛭川産columbite supergroupの高分解能STEM観察

\*小暮 敏博<sup>1</sup>、坂野 靖行<sup>2</sup>、奥村 大河<sup>1</sup> (1. 東大・院理、2. 産総研)

15:00～15:15

[R1-07] 位置分解電子回折による天川村産イリデッセントガーネットの局所対称性決定

\*伊神 洋平<sup>1</sup>、三宅 亮<sup>1</sup> (1. 京大・院理)

15:15～15:30

[R1-08] 兵庫県琢美鉱山から産するデュモルチ石及び電気石について

\*白勢 洋平<sup>1</sup>、上世 莉可子<sup>1</sup>、西田 勝一、藤原 由輝 (1. 愛媛大・理)

15:30～15:45

[1Lecture-101-11-9add] 休憩

15:45～16:00

[R1-09] 福岡市西区長垂地域の産出鉱物

\*上原 誠一郎<sup>1</sup> (1. 九州大学・博物館)

16:00～16:15

[R1-10] 福島県南相馬市の中新世堆積物中の巻貝化石内部に産する沸石の鉱物学的産状と成因  
「発表賞エントリー」

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

---

16:15～16:30

[R1-11] 熱水性シリカ脈に付随する種々の有機鉱物類の成因と生成メカニズム

\*田中 陵二<sup>1,2</sup>、井上 裕貴<sup>3</sup>、石橋 隆<sup>4</sup>、萩原 昭人 (1. 相模中央化学研究所、2. 東海大理、3. 九大院理、4. 阪大総合博)

---

[zoom] Zoom

## グリーンランド産ルビーとモンタナ産サファイア; LA-ICP-MSを用いた微量元素分析と原産地鑑別

### Greenland Ruby and Montana Sapphire; Trace element analysis using LA-ICP-MS and Origin determination

\*江森 健太郎<sup>1</sup>、北脇 裕士<sup>1</sup>

\*Kentaro EMORI<sup>1</sup>, Hiroshi Kitawaki<sup>1</sup>

1. 中央宝石研究所

1. Central Gem Laboratory

宝石鉱物は母岩や産出環境といった地質学的な環境情報を保持している。宝石鉱物の構成成分の分析は、その母結晶の地質環境、産状を特定することに繋がるため、原産地鑑別における重要な情報となる。

LA-ICP-MS(レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析装置)は、コランダム(Be拡散加熱処理)の看破や、各種宝石鉱物の原産地鑑別等に用いられている。宝石鑑別における分析は、非破壊分析が基本であるが、LA-ICP-MSで分析を行う際の分析痕(半径15~80  $\mu\text{m}$ )は10倍のルーペで視認困難であることから準非破壊分析として宝石分野では定着している。

筆者らは2015年日本鉱物科学会一般講演会にてLA-ICP-MSを用いた宝石コランダムの原産地鑑別について発表を行っており、その後もLA-ICP-MSを用いた原産地鑑別の研究を継続的に行っている。今回は最近新たに流通がはじまったグリーンランド産ルビーと、国内での流通量が増えつつあるアメリカ合衆国モンタナ州産(以下モンタナ産)ブルーサファイアを対象に検討を行った。

グリーンランドにおいては1966年に南海岸でルビーとピンクサファイアが回収された。その後、2014年True North Gems Inc.がAaappaluttoq鉱床地域でのコランダム採掘ライセンスを得、ルビーとピンクサファイアの最初の販売が2017年にスタートした。Aaappaluttoqの岩石は高温高圧の変成作用を受けており、最近の研究(Polat et al., 2010)によると地質年代は約29億年であることが示唆されている。このことから、グリーンランド産ルビーは「最古のルビー」と呼ばれている。小粒で品質が中~低のものが多く、タイで硼砂を用いた熱処理が行われているものが殆どである。

一方、アメリカ、モンタナ州から採掘されるサファイアにはヨーゴ峡谷産の一次鉱床のものとミズーリ河流域産の二次鉱床のものがある。ヨーゴ峡谷のコランダム鉱山は現在閉山状態にあり、近年国内市場で多くみられるものは後者のミズーリ河流域で採掘されるサファイアである。ミズーリ河流域でのコランダム採掘は1800年代後半より採掘がはじまり1930年代後半まで続いた。そして2011年Potentate Mining社がロッククリーク鉱山を含むジェムマウンテン地域の北部の採掘権、2014年には南部を購入し、商業的な採掘が再スタートした。ヨーゴ峡谷産はランプロファイアを母岩とするが、ミズーリ河流域で採掘されるサファイアは二次鉱床ということもあり、母岩や生成環境等は未だ論争中である。モンタナ産サファイアは色が薄いものが多く、加熱処理が施されるものがほとんどである。

分析に用いたLA-ICP-MS装置は、レーザーアブレーション装置としてESI UP-213、ICP-MS装置としてAgilent 7900rbを使用した。サンプルはグリーンランド産ルビー9点、モンタナ産ブルーサファイア45点を分析に用いた。グリーンランド産のルビーについての微量元素組成は、変成岩起源のルビーと一致し、特にMg, Ti, Fe, Gaの濃度範囲がモザンビーク産ルビーと類似する。しかし、Vの量がモザンビーク産よりわずかに多く両者を分別することが可能であることがわかった。また、モンタナ産ブルーサファイアについては変成岩起源と玄武岩起源のコランダムの中間的組成を示す。しかし、変成岩起源のサファイアと比較するとFeが多く、玄武岩起源と比較するとGaが少ないという特徴が見いだされた。

LA-ICP-MS法を用いた微量元素測定による原産地鑑別は一部データがオーバーラップする部分もあり、詳細な内部特徴の観察や標準的な宝石学特性を併用し相互補足的に用いられるべきである。

キーワード：コランダム、LA-ICP-MS、グリーンランド、モンタナ、原産地鑑別

Keywords: Corundum, LA-ICP-MS, Greenland, Montana, Origin determination

# スカルンと蛇紋岩起源のアンドラダイト・ガーネットの変種デマントイドの微量化学元素の比較研究

## Comparing study of trace element chemistry of skarn hosted and serpentinite hosted demantoid, a variety of andradite garnet

\*阿依 アヒマディ<sup>1,2</sup>

\*Ahmadjan ABDURIYIM<sup>1,2</sup>

1. Tokyo Gem Science(合同)、2. GSTV宝石学研究所

1. Tokyo Gem Science LLC, 2. GSTV Gemological Laboratory

アンドラダイトの変種であるデマントイドガーネットは、スカルンホスト型と蛇紋岩ホスト型の二つのグループに大きく分けることができる。後者のグループでは、ロシアのウラル山脈のTagil地区のNizhny鉱山とイタリアのVal Malenco鉱山は代表的な産出地であったが、イランのケルマーン州やパキスタンのハザラ地区のカガン渓谷地域は新たな供給源となった。これらのデマントイドを含んでいる蛇紋岩層は、超苦鉄質な母岩の比較的低程度の熱水/変成交代作用によるものです。<br data-uw-rm-sr="" /> 枯渇になったロシアのNizhny鉱山から200km離れたKorkodinとPoldnevaya地域から新たにデマントイドが発見され、Korkodin鉱山では褐色味の強い緑色が多く産出され、加熱の対すようになります。Poldnevaya鉱山のものは褐色味が少なく、明るい緑色を呈したデマントイドを加熱処理しないで国際マーケティングに提供しています。また、パキスタンのBaluchistan州のKhuzdar地域の新しい鉱床から産出されたデマントイドが、やや薄く、黄緑色から緑色の範囲で、ロシア産デマントイドと同様に美しい繊維状のChrysotile(クリソタイル)が含まれ、蛇紋岩起源であることを確認した。顕微鏡拡大検査では、クリソタイルの繊維状内包物は結晶面に向かって放射状に広がります。多くのサンプルの中心部には、黒色不透明なクロマイトも観察され、蛇紋岩ホストのデマントイドで一般的に観察されるインクルージョンと同様であることを再度確認できている。本研究では、両国の新鉱山からサンプルを入手し、そして同蛇紋岩起源であるイラン産、イタリア産のデマントイドと、スカルン起源であるナミビア産、マダガスカル産デマントイドと比較研究を行い、内包物の種類、緑色の主な発色元素であるクロムの含有量、その他の特異な微量元素の分布などについて詳細に調べた。蛇紋岩起源のデマントイドに結晶周囲へ放射状に分布したクリソタイル以外に黒色クロマイトがよく含まれ、唯一パキスタン産サンプルにクロマイトの代わりにマグネタイトが存在したことが初めて分かった。スカルン起源のデマントイドにこのよう内包物がなく、wollastonite(珪灰石)、diopside(透輝石)の集合体、成長管などが含まれている。レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ-質量分析(LA-ICP-MS)分析では、イラン産デマントイドには数千ppmの高含有量のCrが検出され、その次はロシア産、パキスタン産とイタリア産の順になっている。しかし、Crが10 ppmを下回るものもあり、その含有量はスカルン起源のデマントイドと同範囲を示した。そのような低Cr含有の蛇紋岩起源のデマントイドとCrに乏しいスカルン起源のデマントイドをさらに分析し、その他の微量元素の分布を比較した結果、スカルン起源では高いGaが検出され、両者を明確に識別することができた。また、同蛇紋岩起源の四か国からのデマントイドと、スカルン起源の二か国のデマントイド同士を比較し、それぞれ識別できるケミカルフィンガープリンクのダイヤグラムを確立した。

キーワード：デマントイド、スカルン起源と蛇紋岩起源

Keywords: demantoid, skarn hosted and serpentinite hosted



## 希少な宝石品質の青緑色と緑青色のアイウィン

### Rare gem-quality blue-green and green-blue haüyne

\*趙 政皓<sup>1</sup>、北脇 裕士<sup>1</sup>、岡野 誠<sup>1</sup>、小松 一生<sup>2</sup>

\*Zhenghao Zhao<sup>1</sup>, Hiroshi Kitawaki<sup>1</sup>, Makoto Okano<sup>1</sup>, Kazuki Komatsu<sup>2</sup>

1. 中央宝石研究所、2. 東大・院理

1. Central Gem Laboratory, 2. Sci. UTokyo

アイウィンはソーダライトグループに属する立方晶系の準長石鉱物の一種であり、理想的な化学組成は $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$ となる。鉱物学的には青、白、黒、緑、黄、赤、無色などのものが知られているが、宝石として一般に流通しているものは鮮やかな青色を呈するもので、その多くはドイツ西部のアイフェル地域産である。アイフェル地域のアイウィンはフォノライトマグマから結晶化したものとされており、サニディン、ノゼアン、ネフェリンなどと共生している。今回、写真に示すようなアフガニスタン産の青緑色と緑青色のアイウィンを検査し、色の原因について検討を行ったので報告する。

本年2月、筆者らは青緑色(0.860 ct)と緑青色(0.873 ct)の原石2点を検査した。試料の提供者によると、アフガニスタンのバダフシャー地域で“ラピスラズリ”(ラズーライト、 $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ )やソーダライト( $\text{Na}_4(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}\text{Cl}$ )が採掘される鉱山の近辺から新しく産出したものであり、“ハックマナイト”(フォトクロミズムを示すソーダライト)だと思われていたらしい。バダフシャー地域は古くから“ラピスラズリ”の有名な産地であり、ラズーライトを始め、アイウィン、ソーダライト、アフガナイトなど多種多様な準長石鉱物を産出している。原石のまま予備的に蛍光X線分析を行った結果、硫黄の含有量が高く、塩素の含有量が低い。ため、“ハックマナイト”と短絡的な結論は得られないことがわかった。そのため、これらの原石の正確な鉱物種を明らかにすることを目的に分析を行うこととした。

本研究では、多種多様な準長石鉱物の可能性を考えるため、最初に単結晶X線回折分析を行った。その結果、2点の原石試料は立方晶系に属することが確認できたが、変調構造であったため、詳細を明らかにするには至らなかった。ただ、他の結晶系に属する準長石鉱物を排除できたため、ソーダライトグループに絞り込んだ。その後、2点の原石を研磨して平滑な面を作成し、CGLが所有するファセット加工された鮮やかな青色のアイウィンとソーダライトのサンプル2点ずつと比較分析を行った。検査試料の屈折率は2つとも1.496であり、CGLのアイウィンは1.494と1.499、ソーダライトは1.480と1.485であった。蛍光X線元素分析の結果により、原石試料の化学式は2点とも $\text{Na}_{3.3}\text{Ca}_{0.7}(\text{Si}_{2.9}\text{Al}_{3.1})\text{O}_{12}(\text{SO}_4)_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ になった。

赤外反射スペクトルとラマンスペクトルはアイウィンのスペクトルと一致し、ソーダライトのスペクトルとは相違していた。以上の分析結果から、“ハックマナイト”いわれていた2点の原石はアイウィンであると結論付けられた。しかし、一般に市場に流通するアイウィンもCGLの試料も鮮やかな青色を呈しており、本研究に用いた2点の原石は明らかに色調が異なっている。そのため、続いてこの色の違いについての検討を行った。

N. V. Chukanov et al. (2022)によると、緑色を呈するソーダライトグループ鉱物の色の原因は基本的に黄色の発色団 $\text{S}_2^-$ と青色の発色団 $\text{S}_3^-$ の2種類のラジカルイオンである。本研究に用いた原石サンプルのラマンスペクトルは、2点とも $\text{S}_3^-$ によるピークが確認されたが、青緑色のサンプルのスペクトルのみ $\text{S}_2^-$ によるショルダーが確認できた。また、CGLのサンプルからは $\text{S}_2^-$ による吸収を確認できなかった。一方、紫外可視吸収スペクトルにおいて2点とも $\text{S}_2^-$ 関連の400 nm中心吸収と $\text{S}_3^-$ 関連の600 nm中心吸収が確認できた。しかも、400 nm中心吸収が明らかに600 nm中心吸収よりも強くなっていた。CGLのサンプルからは400 nm中心吸収はほとんどなかった。

D. M. Kondo et al. (2008) はバダフシャー産ターコイズ色のアイウィンについて報告しているが、その産状については言及しなかった。ただし、バダフシャーのラピスラズリはスルカンから産出すると報告され、本研究で測定したアイウィンも同じ母岩から産出される可能性が高いと考えられる。発色団 $\text{S}_2^-$ と $\text{S}_3^-$ は安定な温度領域が異なり、700 °Cを超えると $\text{S}_3^-$ が優勢になる。一般的な宝石品質の鮮やかな青色のアイウィンは800 °Cも

超えるフォノライトマグマに由来し、今回の検査試料はより温度の低いスカルンで生成したと推定することができ、両者の地質学的な生成温度の違いがこれらの色の相違を生み出したのかもしれない。

キーワード：アウイン、ソーダライト、単結晶X線回折、蛍光X線、分光法

Keywords: Haüyne, Sodalite, Single Crystal X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, Spectroscopy



## 希少な赤色 “マスグラバイト” の名称と宝石鑑別

### The nomenclature and gem identification of unusual red “musgravite”

\*北脇 裕士<sup>1</sup>、趙 政皓<sup>1</sup>、江森 健太郎<sup>1</sup>、岡野 誠<sup>1</sup>、間中 裕二<sup>1</sup>、海老坪 聡<sup>1</sup>

\*Hiroshi KITAWAKI<sup>1</sup>, Zhenghao Zhao<sup>1</sup>, Kentaro Emori<sup>1</sup>, Makoto Okano<sup>1</sup>, Yuji Manaka<sup>1</sup>, Satoshi Ebitsuho<sup>1</sup>

1. 中宝研

1. CGL

宝石の中古市場にルビーとして流通していた赤色石を鑑別した結果、きわめて希産な赤色の “マスグラバイト” であることが分かった。“マスグラバイト” はIMAに登録されている鉱物名としてはMagnesiotaaffeite-6N' 3S ( $Mg_2BeAl_6O_{12}$ :三方晶系) であるが、宝石としては伝統的に “マスグラバイト” と呼ばれている。類縁の希少宝石 “ターフェアイト” よりもさらに希産で、コレクターの垂涎的となっている。宝石として “ターフェアイト” と呼ばれているMagnesiotaaffeite-2N' 2S、( $Mg_3BeAl_8O_{16}$ :六方晶系) と “マスグラバイト” は共にターフェアイト・グループの鉱物で、ほぼ重複する特性値と類似する化学組成を有するため、その鑑別は宝石学の課題のひとつとなっている。“ターフェアイト” は1945年にファセットカットされた宝石の鑑別中に見つかった。宝石から新種の鉱物種が発見された初めての例であった。1981年には赤色の “ターフェアイト” とされていた石が調べられた結果、“ターフェアイト” とは異なる新種の鉱物 Taprobaniteとして記載された。しかし、その後、オリジナルの “ターフェアイト” の化学組成の記載に誤りがあったことがわかり、Taprobaniteはオリジナルの “ターフェアイト” と同種の鉱物とみなされた。それにより、IMAのCNMMNは “ターフェアイト” に名称の優先権があるとしてTaprobaniteは削除された。1967年に発見された “マスグラバイト” は当初 “ターフェアイト” のポリタイプと考えられていたが、1981年に独立種とされた。しかしながら、2002年に “マスグラバイト” と “ターフェアイト” はPolysomeであり、前者はMagnesiotaaffeite-6N' 3S後者はMagnesiotaaffeite-2N' 2Sとされることになった。鉱物の同定には伝統的にX線粉末回折分析などの手法が利用されているが、宝石鑑別では非破壊という大きな制約がある。特に希少宝石の場合、分析のために粉末を削り取るということが許されない。本研究では、標準的な宝石学的検査に加えて紫外-可視反射スペクトル、蛍光X線元素分析、ラマンスペクトル、赤外反射スペクトルおよびフォトルミネッセンス・スペクトルによる同定を行った。図1に示すように検査石は重さ1.593ct (1ct=0.2g)、サイズ6.33×5.80×5.03mmでファセットカットが施されていた。ファセットエッジは一部破損および摩耗しており、長い期間鑑別されずに見ただけでルビーと思われていたようである。しかし、屈折率はルビーの1.76-1.77と異なり、1.715-1.721で複屈折量は0.006であった。さらにシャドーエッジの動きと干渉像から一軸性負号であることが確認できた。通常光では紫赤色、異常光では黄赤色の明瞭な多色性が見られた。また、比重は3.60であった。紫外線下ではルビーと同様の鮮やかな赤色の蛍光を示した。宝石顕微鏡による包有物の観察において特筆すべきものは見られず、主軸の対称性を示唆する痕跡も認められなかった。蛍光X線元素分析の結果、二価金属酸化物のモル分数の合計 $\sum XO \text{ Mol}\%$  ( $X = Mg, Ca, Mn, Fe, Zn$ ) = 40.25%となった。マスグラバイトは2価と3価の金属酸化物の比率は2:3でターフェアイトは3:4であり、この二価金属酸化物のモル分数の合計値はマスグラバイトであることを示唆している。ラマンスペクトルでは、409、441および489  $cm^{-1}$ 付近の3つのピークは明瞭に分離しており、574  $cm^{-1}$ 付近にピークが見られるが、767  $cm^{-1}$ 付近のピークが見られない。これらの特徴はターフェアイトではなく、マスグラバイトと考えられる。また、赤外反射スペクトルやフォトルミネッセンス・スペクトルもマスグラバイトの特徴に一致した。マスグラバイトは希少性の高い宝石である上、鮮やかな赤色を呈するカット石は筆者らの知る限りこれまで報告された例がない。“ターフェアイト” が初めて発見されたのも宝石の鑑別においてであり、今後も日常の鑑別において新たな珍しい宝石鉱物が見いだされるかもしれない。

キーワード：マスグラバイト、蛍光X線元素分析、ラマンスペクトル、赤外反射スペクトル  
Keywords: Musgravite, EDXRF, Raman spectrum, Infrared spectrum



## マダガスカル産天然サファイア中のナノインクルージョン

## Nno-inclusion in blue sapphire from Diego, Madagascar

\*三宅 亮<sup>1</sup>、乙 星華<sup>1</sup>、伊神 洋平<sup>1</sup>、埋橋 淳<sup>2</sup>、大久保 忠勝<sup>2</sup>、北脇 裕士<sup>3</sup>、江森 健太郎<sup>3</sup>\*Akira MIYAKE<sup>1</sup>, Seika oto<sup>1</sup>, Yohei Igami<sup>1</sup>, Jun Uzuhashi<sup>2</sup>, Tadakatsu Ohkubo<sup>2</sup>, Hiroshi Kitawaki<sup>3</sup>, Kentaro Emori<sup>3</sup>

1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構、3. 中央宝石研究所

1. Kyoto Univ., 2. NIMS, 3. CGL

【はじめに】サファイアという宝石名で一般的に広く知られているコランダム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Crn) には、しばしば針状のルチル ( $\text{TiO}_2$ ) がインクルージョンとして含まれる。しかし、マダガスカル産の天然サファイア中では、ルチルとは異なるナノインクルージョンが発見されている (Shen et al., 2012; 江森ほか, 2018)。Shen et al. (2012)は、イラカカ産非加熱サファイア中のBe, Ti, Nb, Taを微量に含む雲状に濁った箇所からナノインクルージョンを観察し、長さ20~40 nm、幅5~10 nmで、 $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 構造をもつTi-richな単一相 (スリランカイト, Sri) であると報告した。江森ほか(2018)も、Be, Ti, Nb, Taを微量に含むディエゴ産天然サファイア中にTi, Nb, Taを含む長さ40 nm、幅10 nm程度のナノインクルージョンを発見し、組成がBe: Ti : Nb : Ta = 3 : 16 : 1 : 4の未知の鉱物である可能性があった。本研究では江森ほか(2018)で報告したナノインクルージョンについて、さらに詳細な観察をおこなったので、その結果について報告を行う。

【試料と手法】本研究では、江森ほか(2018)で使用した天然Beを含有するマダガスカル・ディエゴ産非加熱ブルーサファイア原石サンプルを用いた。このサンプルは、江森ほか(2018)の分析により、Beの濃度が検出限界未満~14.16 ppmwであり、LA-ICP-MSを用いて分析が行われている。その結果BeとNb, Taには非常によく相関関係が認められるが、Tiとは相関関係が認められなかった。この試料のうちBeが一番高濃度であった付近で、FEI (Thermo Fisher scientific) 社Helios G3 CXを用いてFIB加工を行いコランダムの[001]方向からの試料を作製し、JEOL JEM-2100Fを用いてTEM観察を行った。さらに、FEI (Thermo Fisher scientific)社Helios G4 UXを用いてFIB加工を行い、アトムプローブ (AMETEK CAMECA社 LEAP-5000XS) を用いて、3Dアトムプローブ分析を行った。【結果】TEMによるHAADF-STEM観察により、直径20~30 nmの円形のナノインクルージョンが観察された。STEM-EDSによるマッピング、分析を行った結果、ナノインクルージョンからはTi, Nb, Sn, Taが検出された。Beの有無はEDSでは測定できないので不明であったが、アトムプローブを用いた分析の結果、インクルージョン中にTi, Fe, Nb, Taが含まれていることがわかった。さらにBeはインクルージョンの周辺に濃集していることがわかった。

【考察】電子回折図形を指数付けした結果、スリランカイト (Sri:  $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_2$ ) の $\text{TiO}_2$ 端成分でのみ説明可能な図形で、他の $\text{TiO}_2$ 相 (ルチル、アナターゼ、ブルッカイト、赤萩石等) では説明がつかなかった。また、4D-STEM (Diffraction Mapping) の結果、3つの方位を有したスリランカイトが三連双晶していることが分かった。全てのナノインクルージョンのスリランカイトと母相であるコランダムの間には $\{010\}_{\text{Sri}} \parallel \{10\cdot10\}_{\text{Crm}}$ 、 $\{100\}_{\text{Sri}} \parallel \{0001\}_{\text{Crm}}$ 、 $\{001\}_{\text{Sri}} \parallel \{1\cdot210\}_{\text{Crm}}$ の方位関係が得られた。ナノインクルージョン相と母相がトポタキシャルな関係であり、ナノインクルージョンがコランダムから析出してできたことを示唆する。Xiao et al. (1997) の実験では1300°C から10時間かけて徐冷することで、サファイア中にスリランカイトの析出物を得たことから、サンプル中のナノインクルージョンは準安定相としてコランダム中に析出し、 $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 構造を保ったまま冷却され地上に産出したと考えられる。また、Beは、その際に母相であるコランダムとスリランカイトの格子のわずかとはいえ存在するミスフィットからその界面に濃集していると考えられる。

Shen A. & Wirth R., (2012). *Gems & Gemology*, 48(2), 150-151 江森健太郎, 北脇裕士, 三宅亮 (2018) GCL通信, 45号, 1-8 Xiao S. Q., Dahmen U. and Heuer A. H. (1997) *Philosophical Magazine A*, 75 (1), 221-238

キーワード：コランダム、スリランカイト、透過型電子顕微鏡、3Dアトムプローブ

Keywords: corundum, srilankite, transmission electron microscope, 3D atomprobe

## 岐阜県中津川市蛭川産columbite supergroupの高分解能STEM観察

## HRSTEM observation of columbite supergroup from Hirukawa, Nakatsugawa, Gifu Prefecture, Japan

\*小暮 敏博<sup>1</sup>、坂野 靖行<sup>2</sup>、奥村 大河<sup>1</sup>\*Toshihiro KOGURE<sup>1</sup>, Yasuyuki Banno<sup>2</sup>, Taiga Okumura<sup>1</sup>

1. 東大・院理、2. 産総研

1. Univ. Tokyo, Sci, 2. AIST

Columbite supergroupは、以下のような構造的特徴をもつ酸化鉱物群である(Chukanov et al., 2023).

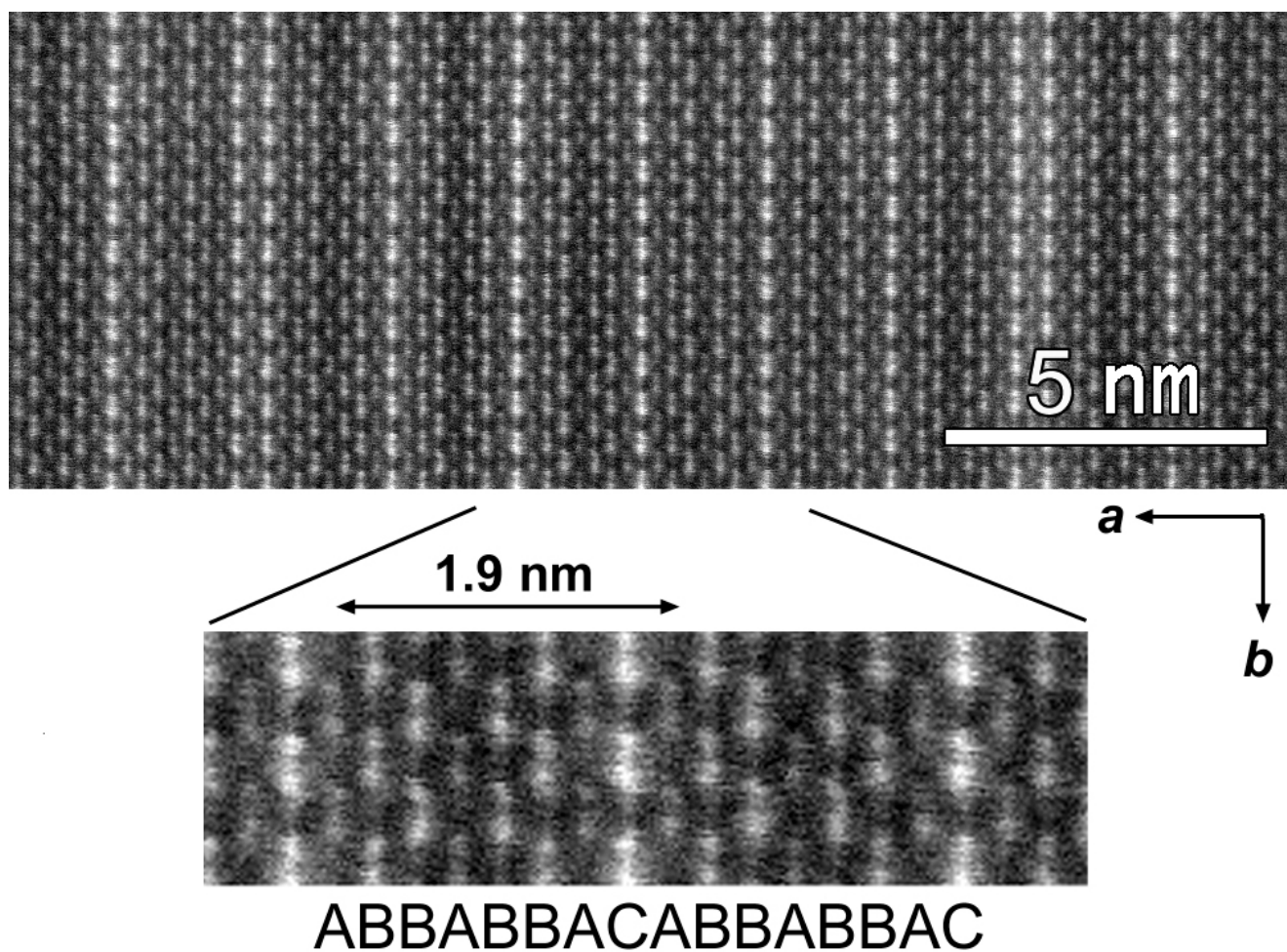
- ・その組成式は $MO_2$ と概略できる.
- ・酸素の六方最密充填(*hcp*)を構造の基本とする.
- ・*M*は*hcp*の八面体の隙間に入り、6配位 (*M*のイオン半径によっては8配位に近づく) を取る.
- ・この八面体は稜共有をしてジグザグ鎖を形成する.

ここで*M*は6配位に適したイオン半径をもつ金属イオンを表す. 今回我々は花崗岩ペグマタイト中で見つかった、中心から周囲に向かってほぼ連続的に組成が変化するcolumbite supergroupと考えられる酸化鉱物(Fe, Mn, Sc, W, Nb, Ta) $O_2$ の結晶構造を、主に電子回折と高分解能STEM観察によって明らかにした. 試料は岐阜県中津川市蛭川産花崗岩ペグマタイトの曹長石中に埋没して産出した、長さ30~900  $\mu\text{m}$ 、幅10~100  $\mu\text{m}$ の黒色不透明の針状結晶であり、その組成的特徴は昨年の本学会で報告した(坂野, 2022). SEM-BSE像では中心部に非常に輝度の高い部分があり、その周囲や結晶先端では相対的に輝度の低い部分が観察される. 前者をコア、後者をマントルと呼ぶことにする. まずは電子後方散乱回折(EBSD)を用いて岩石薄片中のこの結晶の方位を調べ、集束イオンビーム(FIB)でTEM観察用薄膜を切り出すときに、直方晶系の*a*軸に垂直な結晶軸からのTEM観察をするためのFIB試料作製手順を検討した(Kogure et al., 2014). 尚、得られたEBSDは、コアとマントル間での大きな組成の違いにもかかわらず同様なパターンを示した. 高分解能STEM観察は、冷陰極電界放射銃と球面収差補正付き収束レンズを備えたJEOL ARM-200Fを用いて行なった. 今、(Fe, Mn) $^{2+}$ -Oの八面体鎖をA、(Nb, Ta) $^{5+}$ -Oの八面体鎖をB、 $W^{6+}$ -Oの八面体鎖をCとすると、*a*軸方向の配列(2周期分で表示)はwolframiteではACAC、columbiteではABBABBとなる. コアの部分はNb/Wの原子比が約1/3であるにも拘わらず、電子回折及び環状暗視野(ADF)像よりcolumbiteの構造の混入がまったく見られないwolframiteとなっていることを確認した. 一方、コアに近いマントルからの*c*軸方向からのADF像には、そのコントラストからqitianlingiteとして報告されているABBACABBACと推定される約1.19 nm周期の長周期構造が頻繁に観察された. またこの領域からの制限視野回折(SAD)は、qitianlingiteとwolframiteのパターンの重ね合わせでほぼ説明できた. さらに、コアから離れた針状結晶先端のマントル部分ではABBABBACABBABBACと推測される約1.9 nmの長周期構造が頻繁に観察され(Fig. 1), SADの*a*軸方向にもこの周期が確認できた. このようなcolumbite supergroupの結晶内の組成変化に伴う構造のバリエーションは、(Fe, Mn)WO<sub>4</sub>のwolframiteの構造には価数の異なるNb<sup>5+</sup>が容易に固溶するのに対して(その電荷補償機構については今後検討していく)、(Fe, Mn)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のcolumbite構造には価数の大きいW<sup>6+</sup>はまったく固溶しないためcolumbiteとwolframiteとの混合構造あるいは長周期構造を取るといふ仮説で説明できる.

(Figure Caption)

Fig. 1. Cs-corrected STEM-HAADF image of the crystal along [001], showing a long-period stacking sequence along the *a*-axis. In the figure, A, B and C represent the positions of (Fe, Mn)-, Nb- and W-dominant cation columns, respectively, observed as bright spots in the image (see the text for the detail). The image was modified to delete distortion caused by specimen drift and suppress the quantum noise using proper filtering.

キーワード : columbite group、wolframite、qitianlingite、走査透過型電子顕微鏡、制限視野回折  
Keywords: columbite group, wolframite, qitianlingite, STEM, selected area diffraction



# 位置分解電子回折による天川村産イリデッセントガーネットの局所対称性決定

## Determination of local symmetry within the iridescent garnet from Tenkawa by spatially-resolved electron diffractometry

\*伊神 洋平<sup>1</sup>、三宅 亮<sup>1</sup>

\*Yohei IGAMI<sup>1</sup>, Akira Miyake<sup>1</sup>

1. 京大・院理

1. Kyoto Univ. Sci

天然に産するグラウンダイト系列ガーネット( $\text{Ca}_3[\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}]_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ )の中には稀に遊色により表面が虹色に輝くもの(イリデッセントガーネットと呼ばれる)があり、国内では奈良県天川村からの産出報告がある[1]。天川村産ガーネット内部にはAlに富む領域とFeに富む領域とがなす数百nm周期の交互層(fine lamellae)組織が存在することが知られ、表面の遊色の原因となっている[1]。このガーネットは偏光顕微鏡クロスニコル下で干渉色を示すこと(光学的異方性)から、対称性が一般のガーネット(空間群 $la-3d$ )から低下していることが知られ、その構造決定を目指して研究が進められてきた。Nakamura et al. [2]は、単一成長セクターから試料を切り出した単結晶X線回折実験で得られた平均構造と透過型電子顕微鏡(TEM)観察とを組み合わせることでAl-rich fine lamellae領域でのAl/Feの配列秩序を示し、また消滅側を破る反射の出現から空間群として $I-1$ を提示した。他の低対称ガーネットの研究でも $I-1$ の報告は多い[e.g., 3]。しかし、特に天川村産ガーネットは上述のように明らかに結晶内部で不均質性を示しており、各領域の低対称構造を正確に決定するのはそれほど容易ではない。例えば単一成長セクター内で双晶が生じている可能性を考えると[4]、格子の変化がわずかな場合には回折学的データだけからの解釈は大変困難で、顕微的な側からも研究を進めることが重要となる。これらを踏まえて本研究では、TEM装置で行う4D-STEM法を用いたナノオーダー位置分解電子回折実験により、天川村産イリデッセントガーネットのfine lamellae組織周辺の局所空間群の評価を行った。4D-STEMはナノ電子プローブを試料上で二次元スキャンし、各グリッド点における回折信号を網羅取得する手法である[5]。本研究では準平行ビームを用いることで、 $\sim 10$  nmの空間分解能と消滅側を破る微弱な回折スポットの検出とを両立した。試料には、天川村産ガーネット単結晶(001)面薄片から、fine lamellae面の(1-10)に垂直な(110)面薄膜および(001)面薄膜を集束イオンビーム装置により作成した。

4D-STEMによる位置分解電子回折実験の結果、Al-rich領域から $la-3d$ の消滅側を破る1-10反射の出現を捉えた。さらに極微弱な002反射が出現する領域も検出したが、Al-rich領域と空間的に明確な一致はしなかった。Al-rich領域内からの回折信号のみを積算した回折図形を構築し、動力学回折計算[6]結果とも比較して、対応する空間群を $la-3d$ の部分群の中から絞り込んだ。また、同じ4D-STEMデータを用いて各回折図形の回折スポット位置から二次元格子歪みの分布を可視化したところ、Al-rich領域でfine lamellae面の垂直方向のみに数%の格子収縮が見られた。さらに、[110], [111], [11-1], [001]方位の空間分布を可視化したところ、Al-rich領域とFe-rich領域との間で方位変化がみられるだけでなく、Al-rich領域内でも方位差が確認でき、Al-rich領域が二領域に分類されることが分かった。単一のAl-rich fine lamellae領域内で低対称相が異なる方位で共存していることは、単結晶X線回折データを解釈する上でも重要な情報になると考えられる。以上の消滅側を破る反射・二次元格子歪み・軸方位変化のデータを統合した考察によれば、各領域の対称性は $I-1$ よりも高い可能性がある。

引用文献 [1] 下林ほか, 日本鉱物科学会年会80 (2005). [2] Nakamura et al., J. Mineral. Petrol. Sci., 112, 97 (2017). [3] Nakamura et al., J. Mineral. Petrol. Sci., 111, 385 (2016). [4] Xu et al., Am. Mineral., 108, 572 (2023). [5] Ophus, Microsc. Microanal. 25, 563 (2019). [6] Seto & Ohtsuka, J. Appl. Crystallogr. 55, 397

(2022).

キーワード：イリデッセントガーネット、局所対称性、電子顕微鏡、4D-STEM

Keywords: iridescent garnet, local symmetry, electron microscopy, 4D-STEM

## 兵庫県琢美鉱山から産するデュモルチ石及び電気石について

### Dumortierite and tourmaline from the Takumi Mine, Hyogo Prefecture, Japan

\*白勢 洋平<sup>1</sup>、上世 莉可子<sup>1</sup>、西田 勝一、藤原 由輝

\*Yohei SHIROSE<sup>1</sup>, Rikako KAMISE<sup>1</sup>, Katsuichi NISHIDA, Yoshiteru FUJIWARA

1. 愛媛大・理

1. Ehime Univ. Sci.

#### 【はじめに】

デュモルチ石は $\text{AlAl}_6\text{BSi}_3\text{O}_{18}$ の理想化学組成を持ち、アルミニウムに富む変成岩やペグマタイトなどから産するが、本邦ではろう石鉱床中からの産出が特徴的である。また、中でも福島県月形鉱山、群馬県四万鉱山、栃木県百村、山梨県京ノ沢などではフォイト電気石や苦土フォイト電気石組成となる繊維状の電気石が共に産出することが報告されている（中村・上野, 1960; 吉田, 1966; 松原ら, 1994; Hawthorne et al., 1999; 吉川ら, 2010）。上記のろう石鉱床中のデュモルチ石はいずれも青～紫色であるが、本報告の兵庫県琢美鉱山産のデュモルチ石は断層に伴うセリサイト鉱床中からの産出であり、桃色を呈している。また、共生する繊維状電気石はフォイト電気石、苦土フォイト電気石に加え、酸化フォイト電気石、“苦土フォイト電気石のoxy-type置換体”といったアルミニウムとX席に空位を多く含む電気石種であった。本研究では兵庫県琢美鉱山から産するデュモルチ石及び電気石の産状及び鉱物学的な特徴を報告する。

#### 【産状・試料】

琢美鉱山は、兵庫県中部神河町の砥峰高原の西部に位置し、古くは銅を、大昭から昭和初期にかけては砒素を目的として稼行されていた（橋本・松内, 2011）。鉱床は、上部白亜系峰山層への花崗閃緑岩の貫入に伴い胚胎した熱水鉱脈鉱床であり、断層破碎帯中の粘土脈中に硫化鉱を伴う。粘土脈は主にセリサイトからなり、周囲の珪質な母岩もセリサイト化作用を受けており、細粒な黄鉄鉱や硫砒鉄鉱が形成されている。デュモルチ石は桃色塊状の集合として産出し、硫砒鉄鉱、黄銅鉱や細粒な白雲母、電気石を伴う。電気石は硫砒鉄鉱やデュモルチ石に伴う細粒なものや、幅1 mm程度の黒色～無色の脈状のものが産出する。

#### 【実験手法】

観察、分析にはJEOL製走査型電子顕微鏡JSM-6510LV及びRIGAKU製粉末X線回折装置Ultima IVを用いた。

#### 【結果・考察】

粘土脈の大部分は細粒なセリサイトであり、自形の硫砒鉄鉱、黄鉄鉱、鋭錐石を伴う。硫化鉱は、硫砒鉄鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、輝蒼鉛鉱、未同定Bi鉱物などからなり、二次鉱物として含亜鉛亜砒藍鉄鉱、未同定砒酸塩鉱物が産出する。これらの鉱物については今後さらなる研究を行う予定である。

デュモルチ石は長さ0.2-1 mm、幅0.5 mm程度の柱状結晶が放射状に集合しており、鏡下で観察すると結晶内で無色～赤色のカラーゾーニングを有し、多色性を持つ。0.5 mm以下の細粒な白雲母を伴い、自形の硫砒鉄鉱を密接に伴うことがある。化学組成としては微量の鉄、チタンを含み、 $\text{Fe}^{2+} = 0.00-0.05$ ,  $\text{Ti} = 0.04-0.20$  (apfu)となり、無色部に比べ赤色部はチタンをやや多く含む傾向にある。呈色の要因として、 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ti})$ の値が高いと青色、低いと桃色を呈することが報告されており（Alexanders et al., 1986）、琢美鉱山産デュモルチ石においては $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ti}) < 0.2$ となるものがほとんどであり、他の粘土鉱床に比べ低い値を示す。晶出の際に、硫砒鉄鉱の晶出により鉄が消費されることもその組成に影響を与えていると考えられる。

電気石は鏡下で無色、深緑色、褐色であり、ゾーニングが顕著である。X席はNaに富むものから空位に富むものまで連続的な組成変化を示し、 $\text{NaM}^{2+}-\square\text{Al}$ 置換と $\text{NaM}^{2+}_2(\text{OH})-\square\text{Al}_2\text{O}$ 置換が生じている。鉱物種としては鉄電気石、苦土電気石、フォイト電気石、苦土フォイト電気石、酸化フォイト電気石、“苦土フォイト電気

石のoxy-type置換体”からなる。“苦土フォイト電気石のoxy-type置換体（□-Mg-O root name; □MgAl<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>O; Henry et al., 2011)”は鉱物種としての報告は未だなされていないが， Dutrow & Henry (2016)は， もともとHwathorne et al., (1999)により報告された京ノ沢産の“苦土フォイト電気石”がこれに該当するのではないかと示唆している。

琢美鉱山では，粘土脈を形成するようなアルミニウムに富む鉱化流体にホウ素に富む流体が混合した結果， デュモルチ石やアルミニウムに富む特徴的な電気石が形成されたと考えられる。

キーワード：デュモルチ石、電気石、琢美鉱山、フォイト電気石、苦土フォイト電気石

Keywords: dumortierite, tourmaline, Takumi Mine, foitite, magnesio-foitite

口頭講演

## R1：鉱物記載・分析評価（宝石学会(日本)との共催セッション）

座長:北脇 裕士(中央宝石研究所)、黒澤 正紀(筑波大学)、坂野 靖行(産総研)

2023年9月14日(木) 13:30 ~ 16:30 820 (杉本キャンパス)

[座長]

北脇 裕士:R1-01~R1-03

黒澤 正紀:R1-04~R1-07

坂野 靖行:R1-08~R1-11

---

15:30 ~ 15:45

[1Lecture-101-11-9add]休憩

## 福岡市西区長垂地域の産出鉱物

### Minerals from Nagatare area, Fukuoka

\*上原 誠一郎<sup>1</sup>

\*Seiichiro UEHARA<sup>1</sup>

1. 九州大学・博物館

1. Kyushu Uni. Museum

#### 1. はじめに

2023年に福岡石の会は創立90周年を迎えました。その記念事業の1つとして5月13日-21日に福岡市科学館主催の「はっけん！福岡のすごい石展」を特別協力で開催しました。この展覧会では福岡市科学館に保管されている福岡市天然記念物「長垂のリチウムペグマタイト鉱物標本522点」の中から代表的な標本約70点を中心に展示しました。また、5月13日に福岡市科学館のサイエンスホールで福岡石の会90周年事業で記念式典・記念講演会、14日に「福岡石の会ONEDAY博物館～身近な鉱物の世界～」のイベントを開催し、会期中に約5800名の来場者がありました。このイベントで科学館所有の長垂標本を含め既採集標本の再検討および文献調査を行い、長垂地域で約100種類の鉱物が産出していることが明らかになりました。ここではその再検討の結果と産出鉱物とその特徴について報告します。

#### 2. 試料および実験

試料は科学館所有及び既採集の長垂標本で、また、今回、天然記念物指定地域のペグマタイト岩脈の現状変更の際に出た試料と蛇紋岩分布地とその周辺の野外調査を行い、分析試料に加えた。一部薄片を作成し、肉眼及び偏光・反射顕微鏡観察を行った。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、微細組織観察には九州大学理学部地球惑星科学教室のSEM (JEOL JSM-7001F) 及びFE-EPMA(JEOL JXA-8530F)を用いた。

#### 3. 結果

長垂地域の産出鉱物は70種程度とされていたが、約100種に及ぶ鉱物の大産地であることが明らかになった。以下にそれらの鉱物を示す。〈元素鉱物〉：自然蒼鉛。〈硫化鉱物〉：黄鉄鉱，黄銅鉱。〈酸化鉱物〉：石英，（コランダム），亜鉛スピネル，クリプトメレーン，ホランド鉱，軟マンガン鉱，フッ素灰マイクロ石，磁鉄鉱，**クローム鉄鉱**，褐鉄鉱，リシオフォル鉱。〈炭酸塩鉱物〉：孔雀石，泡蒼鉛，灰泡蒼鉛土。〈リン酸塩鉱物〉：モナズ石，ゼノタイム，フッ素燐灰石，アンブリゴナイト，モンブラサイト，ラクロワ石，ピータニエミ石，モリノー石，ワード石，克蘭ダル石，ゴヤス石，トリプル石，ロバーツ石，ケララ石，燐灰ウラン石，**メタ燐灰ウラン石**，燐銅ウラン石，**メタ燐銅ウラン石**，ウェイランド石，プチジーン石，スムルコベッツ石。〈バナジン酸塩鉱物〉：ナミビア石，ヘヒツベルグ石，単斜ビスバナ石，**プッチャー石**。〈ニオブ・タンタル酸塩鉱物〉：マンガンコルンブ石，鉄コルンブ石，マンガンタンタル石，鉄タンタル石，蒼鉛タンタル石，安タンタル石，（フェルグソン石）。〈珪酸塩鉱物〉：**苦土かんらん石**，満磐柘榴石，鉄磐柘榴石，灰磐柘榴石，ジルコン，チタン石，珪蒼鉛石，トロゴム石，**トール石**，トパーズ，単斜灰簾石，緑簾石，褐簾石，ベスブ石，紅柱石，透輝石，普通角閃石，**透閃石**，緑閃石，緑柱石，リシア電気石，フッ素リシア電気石，ロスマン電気石，フッ素鉄電気石，鉄電気石，金雲母，白雲母，**ポリリチオ雲母**，トリリチオ雲母，チンワルド雲母，イライト，苦土蛭石，クッカアイト，モンモリロナイト，バイデライト，トスダイト，ハロイサイト，カオリナイト，カオリン，クリノクロア（緑泥石），蛇紋石，**リザーダイト**，**クリノクリソタイ**ル，タルク，正長石，微斜長石，曹長石，ペタル石，ポルクス石。以上の96種（独立種），なお，下線を引いた鉱物名は独立種名ではない。（）は私たちが未確認の鉱物。これまでに27種（斜体字で示した）を報告したが，今回新たに10種（太字）を確認した。まだ，フッ素の定量分析が必要なマイクロ石族鉱物（CaとNaの2種の存在は確認），未同定のバナジン酸塩鉱物，追加の試験が必要なカオリン/モンモリロナイト混合層鉱物などの粘土鉱物があり100種を超えると思われる。この多数の鉱物種を産出したのはLiペグマタイトの存在が

挙げられるが、その形成末期に粘土鉱物（イライト、クッカイト、トスダイト、モンモリロナイト、カオリン鉱物）を生じる変質作用で多数の二次リン酸塩鉱物（Fig.1），バナジン酸塩鉱物が形成されたことによると考えられる。

キーワード：長垂

Keywords: Nagatare

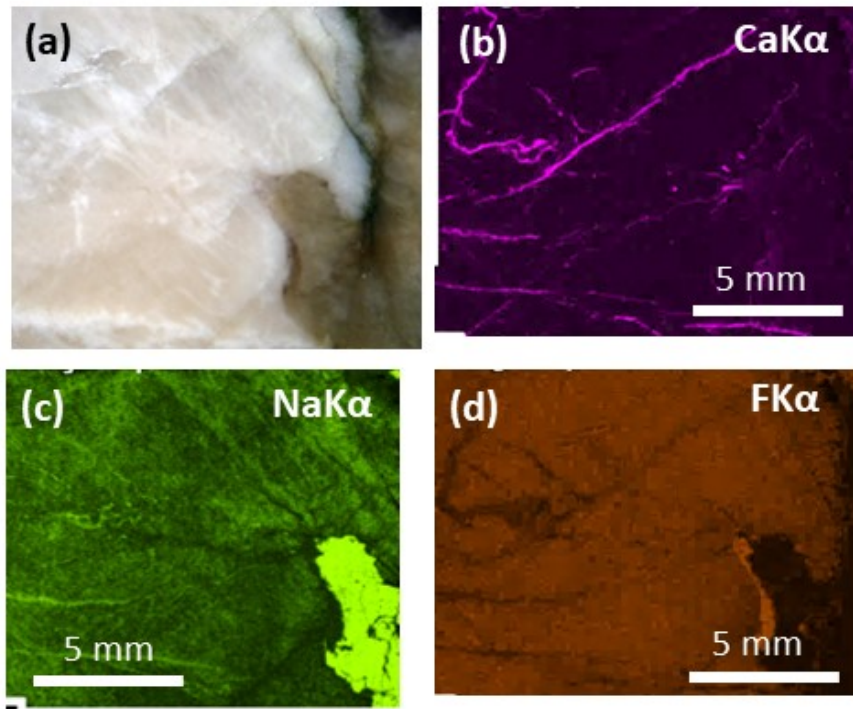


Fig.1. Secondary Ca-Na phosphates veins in Nagatare amblygonite.  
(a) Sample photograph.  
(b) CaK $\alpha$  X-ray image obtained by montaged SEM-EDS stage mapping.  
(c) NaK $\alpha$  X-ray image. (d) FK $\alpha$  X-ray image.

## 福島県南相馬市の中新世堆積物中の巻貝化石内部に産する沸石の鉱物学的産状と成因

### Occurrence and genesis of zeolites in gastropod fossils in Miocene sediments in Minamisoma, Fukushima, Japan.

\*石原 篤<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup>

\*Atsushi Ishihara<sup>1</sup>, Hiroaki Ohfuji<sup>1</sup>

1. 東北大・院理

1. Tohoku Univ. Sci.

#### はじめに

材化石や貝化石などの化石化した生体組織を鉱物が交代・置換したり、内部に鉱物が晶出したりする例はよく知られている。このような化石の鉱化は石英やオパールなどのシリカによるものが一般的で他にも方解石や黄鉄鉱などの例もあるが、沸石で交代されている例は稀である。その数少ない例として、Modreski et al. (1982)は材化石の組織内部を沸石が充填した産状を記載し、その起源が火山砕屑物を多量に含む母層のDenver Formation全体の変質（沸石化）にあることを論じている。また、Staple(1965)は沸石によって内部を充填された貝化石を報告し、沸石は貝化石を含む母層周辺での熱水活動にともなって形成されたと推測している。これらのケースでは、いずれも化石を含む地層の周囲で大規模な沸石生成が起こっており、化石内部での沸石形成もそれに付随するものと解釈できる。一方、今回報告する福島県南相馬市に分布する中新世堆積物中のケースでは、沸石の生成は巻貝化石の内部で特に顕著で、母岩中での沸石化は比較的小規模であった。本研究ではこの巻貝化石中に特徴的に産する沸石の起源と形成プロセスについて検討を行った。

#### 手法

南相馬市鹿島区榎原の沢沿いの塩手層の露頭より、化石を含む細粒砂岩試料および遊離した巻貝化石試料を採取した。試料を風乾後、エポキシ樹脂中に包埋し機械研磨により薄片および厚片を作成した。また、一部試料についてはArイオンビーム（JEOL, クロスセクションポリッシャ）を用いてイオン研磨断面を作成した。試料の観察には偏光顕微鏡およびSEM-EDS、顕微ラマン分光分析を使用した。岩石及び化石中の構成鉱物を粉末X線回折によって同定した。

さらに、SEM-EDSを用いた局所分析により輝沸石の組成変化を調べた。この際、電子線ビームの照射による試料ダメージを軽減するために、結晶の伸張方向に沿うような矩形の領域にラスタースキャンを行ない、データを収集した。それらのスキャンデータからOxford Instruments 社製EDS解析ソフトAZtecを用いてスペクトルの切り出し（再構築）を行い、それらのスペクトルのピーク強度から化学定量計算を行った。

#### 結果・考察

観察の結果、巻貝化石は細粒砂岩中のものと炭酸塩コンクリーション中のものの2タイプに大分された。砂岩中では、巻貝化石内部では殻入り口付近(下層階)は多量の砕屑物で充填され、上層階では貝殻の壁面から内側に向かって成長した輝沸石の板状結晶(～300 $\mu$ m)が観察された。貝殻内部の輝沸石は結晶の基底部から先端にかけてSi/Al比が低下しており、生成時の環境変化を示している可能性がある。また、巻貝化石の下層階（入口近く）を充填する砕屑物粒子の粒間や化石を含む母岩の砂岩中の基質部において、細粒のモンモリロナイトと沸石(～10 $\mu$ m)が空隙を充填するように生成している様子が観察された。

一方、炭酸塩コンクリーション中の巻貝化石の内部にも自形の輝沸石とモルデン沸石が観察されたが、全体として生成量は小規模であった。さらに、それらの沸石を覆うよう数mmサイズの大きな方解石の自形結晶も観察された。

以上のような産状から、本研究地域に産する巻貝化石内部における沸石の形成プロセスは以下の様に進化したと考えられる。

- 1) 火山砕屑物と巻貝化石を含む地層の埋没
- 2) 埋没深度増加に伴う温度上昇による微化石や火山砕屑物粒子の溶解（沸石や粘土鉱物の材料となる元素が間隙流体中へ溶出）
- 3) 巻貝化石内部に滞留した高過飽和溶液からの沸石の晶出

つまり、巻貝化石内部において沸石が優先的に形成されたのは、続成過程において貝殻内に高過飽和流体が長期間保持されていたためと推測される。火山砕屑物の溶解反応(Zhi and Ying, 1993)では元素ごとの溶解速度の違いによって流体組成に経時変化が生じ得ることが知られており、化石内部と母岩の基質部で間隙流体の組成にギャップが生じていた可能性が高い。結果として、貝化石内部では比較的Siに富んだ沸石の形成が促進され、基質部では沸石に加えて相対的にSiに乏しい粘土鉱物も生成されたと考えられる。

キーワード：沸石、輝沸石、鉱化、化石

Keywords: Zeolite, Heulandite, Mineralization, fossil



## 熱水性シリカ脈に付随する種々の有機鉱物類の成因と生成メカニズム

### Origins and formation mechanisms of various organic minerals associated with hydrothermal silica veins

\*田中 陵二<sup>1,2</sup>、井上 裕貴<sup>3</sup>、石橋 隆<sup>4</sup>、萩原 昭人

\*Ryoji Tanaka<sup>1,2</sup>, Yuki Inoue<sup>3</sup>, Takashi Ishibashi<sup>4</sup>, Akihito Hagiwara

1. 相模中央化学研究所、2. 東海大理、3. 九大院理、4. 阪大総合博

1. Sagami Chemical Research Institute, 2. Tokai Univ., 3. Kyushu Univ., 4. Museum of Osaka Univ.

北海道二ヶ所をはじめとする国内サイト数ヶ所で、浅熱水性シリカ脈に付随する多環芳香族炭化水素（PAH）系有機鉱物の産出を見出した。これらは、カルパチア石（コロネン結晶）、ベンゾ[ghi]ペリレン結晶、ピセン結晶などよりなる。これらは若干の固溶挙動は見られるが、大部分は純度の高い有機物の分子結晶である。これは、PAH系有機鉱物においては、分別結晶化が強く起こることを意味する。ベンゾ[ghi]ペリレンについては、北海道石（hokkaidoite）の名で新鉱物認可を受けた。

キーワード：浅熱水性、多環芳香族炭化水素、北海道石、ベンゾ[ghi]ペリレン、有機鉱物

Keywords: epithermal, polycyclic aromatic hydrocarbon, hokkaidoite, benzo[ghi]perylene, organic minerals

口頭講演

## R1：鉱物記載・分析評価（宝石学会(日本)との共催セッション）

座長:北脇 裕士(中央宝石研究所)、黒澤 正紀(筑波大学)、坂野 靖行(産総研)

2023年9月14日(木) 13:30 ~ 16:30 820 (杉本キャンパス)

[座長]

北脇 裕士:R1-01~R1-03

黒澤 正紀:R1-04~R1-07

坂野 靖行:R1-08~R1-11

---

[zoom]Zoom

Zoomはこちら