

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] エジリンーオージャイトの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. 阪工大・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、測定した輝石単結晶薄片の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、メスバウアー分光法、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

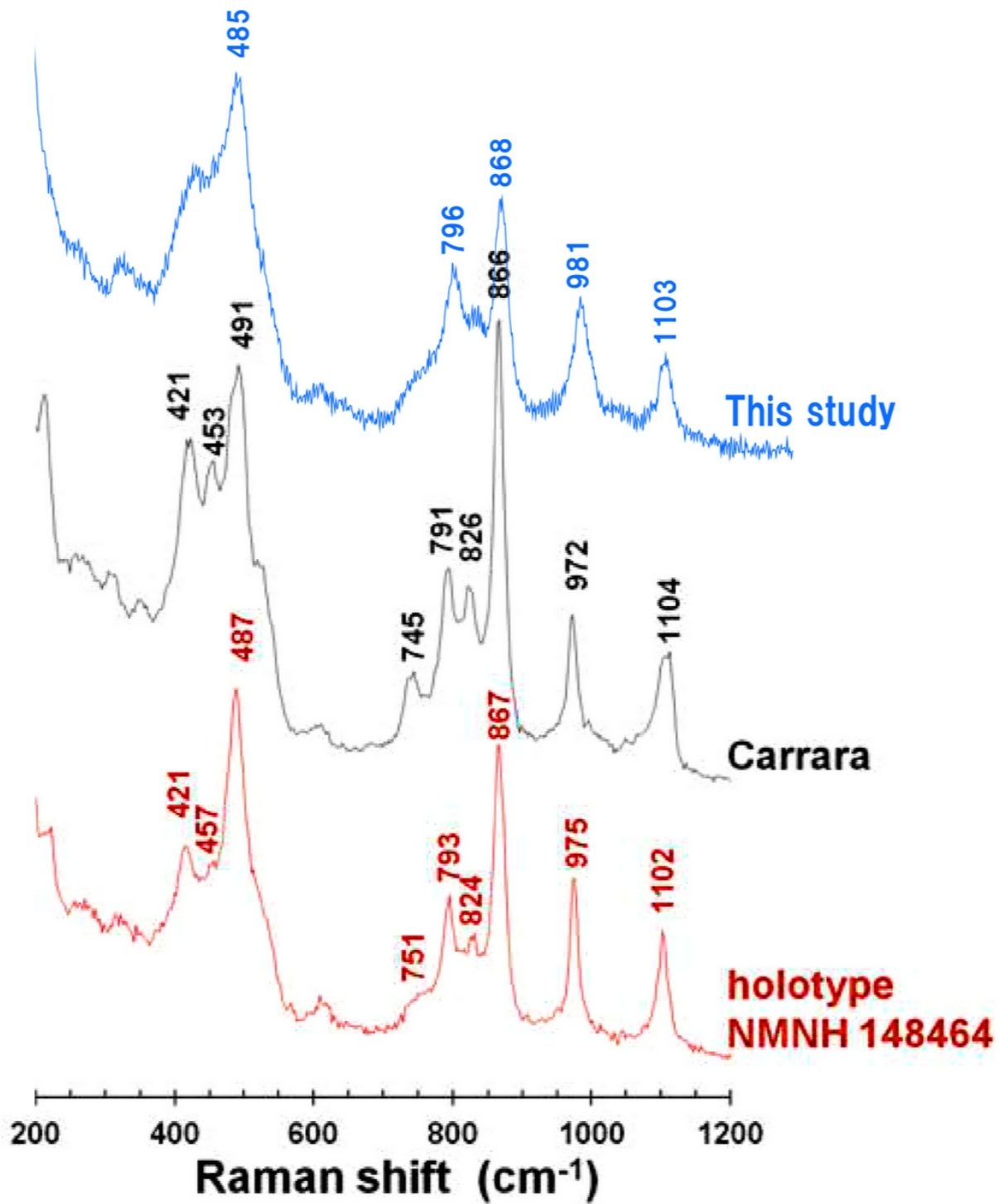
微小部XRDにより測定したため、低角側のデータは無い。Claraiteの最強線は底角側にあり、観測できなかったのは残念だが、観測できた範囲では、よく一致している。観測された値で計算した格子定数は、 $a = 10.34853 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.81070 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.74675 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113.102^\circ$ ,  $\beta = 90.793^\circ$ ,  $\gamma = 89.760^\circ$ ,  $V = 1798.051 \text{ \AA}^3$ で、Biagioni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

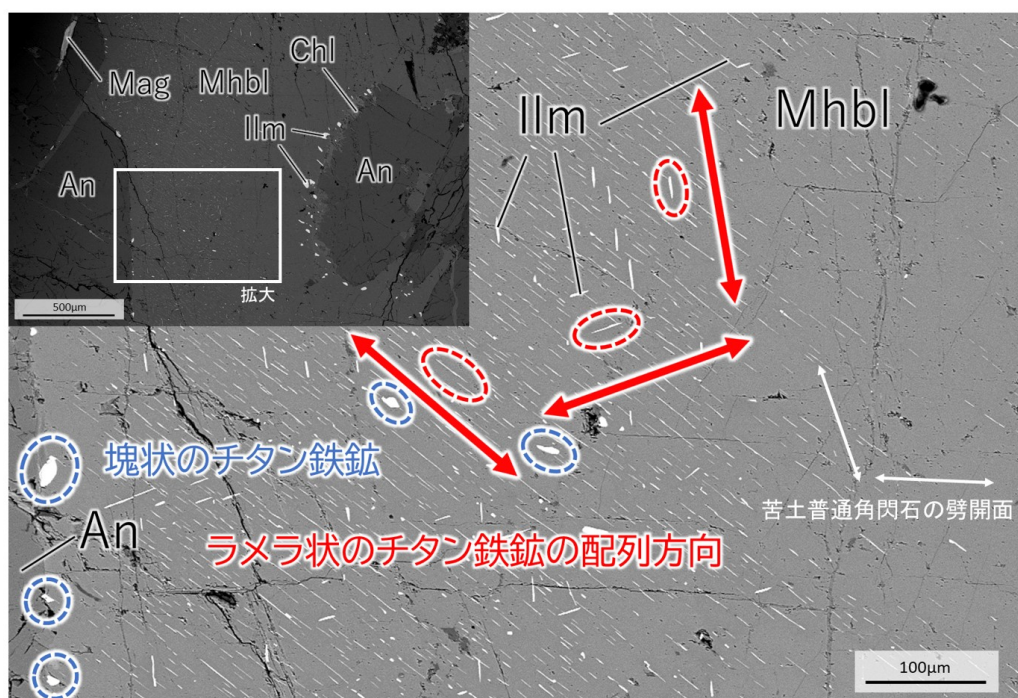


Figure 1 斑れい岩ペグマタイト中の苦土普通角閃石中のチタン鉄鉱(反射電子像)

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 ( $h$   $kl$ )] 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

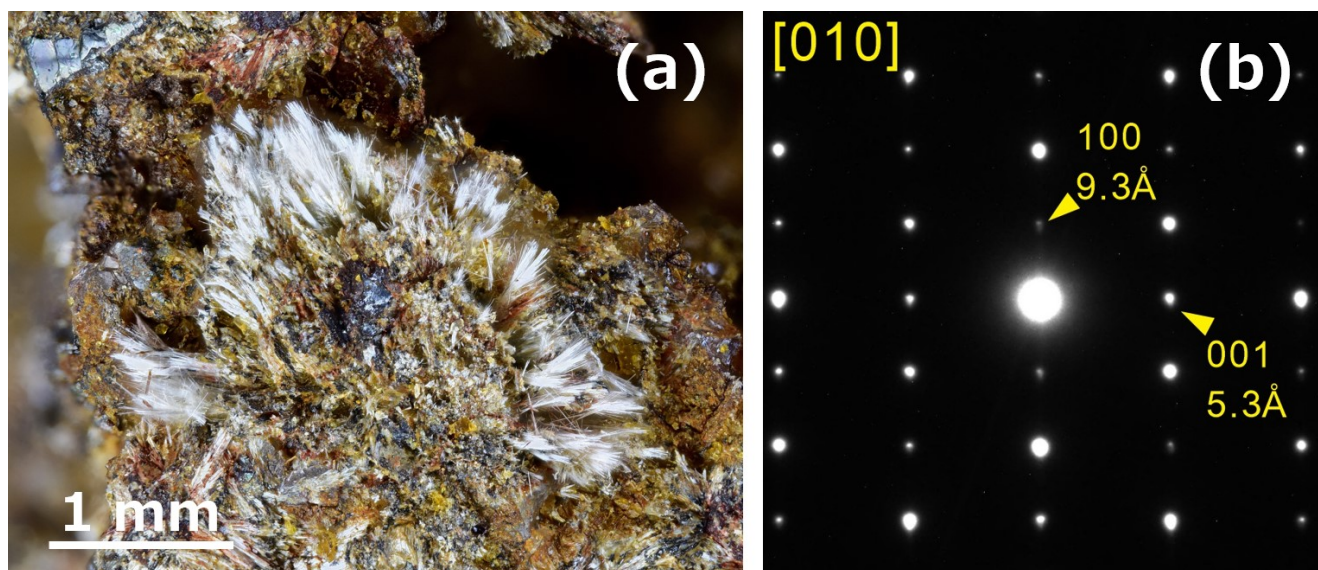
能美島産プロト鉄直閃石は、その産状から花崗岩ペグマタイト形成末期に鉄かんらん石の熱水変質によって生成したものと考えられる。

## 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おこない，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 μm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 μm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 μm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 μmの鉄酸化物，石英中や石英の粒界に数μmの針状結晶が観察でき，これらの針状結晶は14 Å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 μm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 Å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

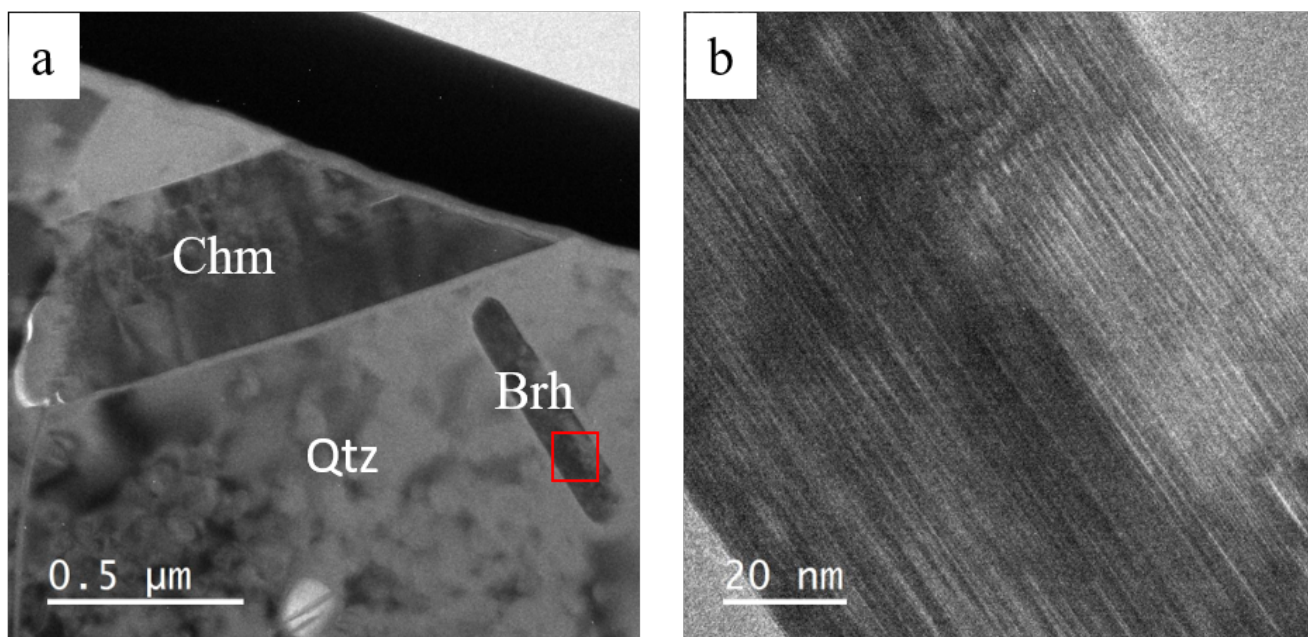


Fig. 1 (a)TEM images of chamosite and berthierine. (b) Enlarged TEM image of berthierine in the red box area of (a). Qtz: Quartz. Chm: chamosite. Brh: berthierine.

## 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

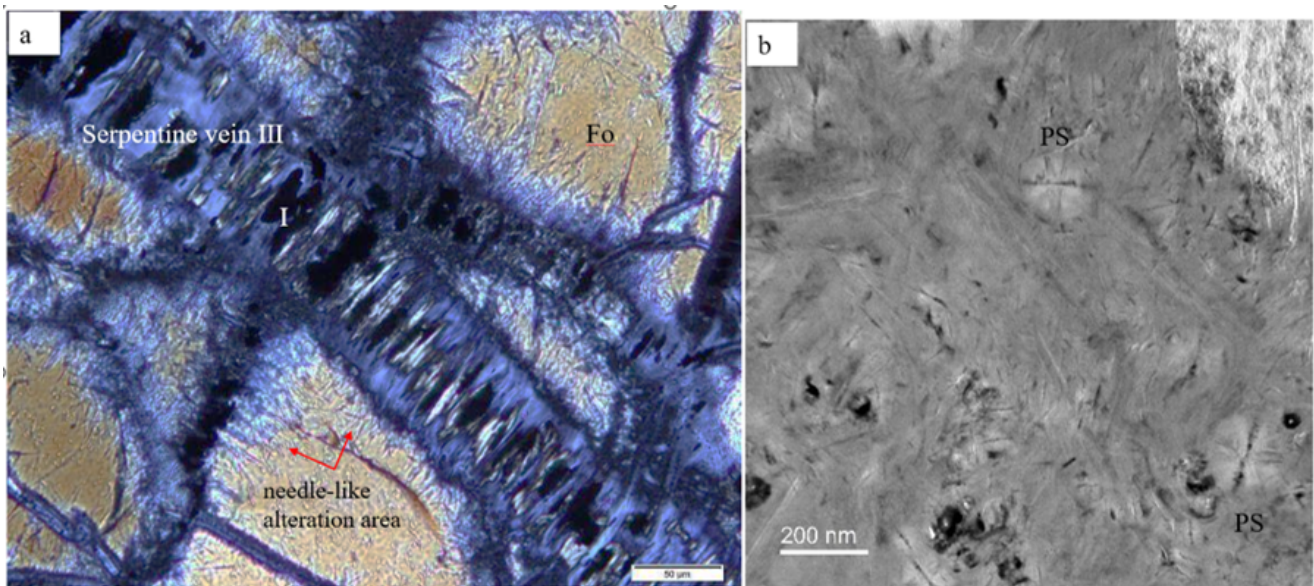
Frost, B.R. (1985) On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentinite, *J. Petrol.*, 26, 31-63.

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.