

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）

■ 2024年9月12日(木) 14:00～15:15 | 会場 ES024 東山キャンパス

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:門馬 綱一(国立科学博物館)、白勢 洋平(愛媛大学)

14:00～14:15

[R1-08] マダガスカル産天然サファイア中のウルトラナノインクルージョン

*三宅 亮¹、乙 星華¹、伊神 洋平¹、江森 健太郎² (1. 京都大学、2. 中央宝石研究所)

14:15～14:30

[R1-09] 糸魚川石の対称性の再検討

*清原 千雅子、伊神 洋平¹、三宅 亮¹、下林 典正¹ (1. 京都大・院理)

14:30～14:45

[R1-10] 小笠原諸島父島, 宮之浜から産出したzeoliteと変質したボニナイトの関係

*井上 裕貴¹、安井 万奈²、石橋 純一郎³、萩谷 宏⁴、島田 和彦¹、山崎 淳司² (1. 九大・院理、2. 早大・理工、3. 神戸大、4. 都市大)

14:45～15:00

[R1-11] 長野県浜横川産ニッケル滑石

*松原 聡¹、門馬 綱一¹、柳澤 教雄²、草葉 陽子¹、徳本 明子¹、宮脇 律郎¹ (1. 国立科学博物館、2. 産総研・地質調査総合センター)

15:00～15:15

[R1-12] 静岡県河津鉱山から産出したゼーマン石の2価鉄置換体について

*門馬 綱一¹、Missen Owen²、Mills Stuart³、宮脇 律郎¹、松原 聡¹、大谷 栄治⁴、鎌田 誠司⁵、小澤 信⁴ (1. 国立科学博物館、2. タスマニア大学、3. The Arkenstone、4. 東北大学、5. (株)アド・サイエンス)

マダガスカル産天然サファイア中のウルトラナノインクルージョン

Ultra nano inclusion in blue sapphire from Diego, Madagascar

*三宅 亮¹、乙 星華¹、伊神 洋平¹、江森 健太郎²

*Akira MIYAKE¹, Seika Oto¹, Yohei Igami¹, Kentaro Emori²

1. 京都大学、2. 中央宝石研究所

1. Kyoto University, 2. 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 (Al_2O_3 , Crn) には、しばしば針状のルチル (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、 α - PbO_2 構造をもつTi-richな単一相 (スリランカイト) 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。昨年2023年の鉱物科学会において、江森ほか(2018)で報告したナノインクルージョンは、 α - PbO_2 構造を持つ「スリランカイト」であったことを報告した。さらに10nm以下のさらに小さいウルトラナノインクルージョンが存在することもあわせて報告したが、この相については未決定であった。本発表では、この相についての報告を行う。

【試料と手法】本研究では、昨年の発表と同じ江森ほか(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、LA-ICP-MSを用いて分析が行われており、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(Crn)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。

【結果と考察】4D-STEM (Diffraction Mapping)の結果、10nm以下のウルトラナノインクルージョンからは、コランダムおよびスリランカイトとは異なる反射がえられた。このウルトラナノインクルージョンのSTEM-EDS分析では組成の情報は得られなかった。一方で、昨年報告したアトムプローブを用いた分析の結果、ナノ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。このアトムプローブで分析したナノインクルージョンの大きさが10nm以下であることから、TEMで回折図形が得られたウルトラナノインクルージョンが同じであるとして、以下に考察を行う。電子回折図形を指数付けした結果、このウルトラナノインクルージョンはWolframite 構造 ($P2/c$)と呼ばれる ABO_4 酸化物構造として説明がつくことがわかった。つまり(Ti, Fe, Nb, Ta) $_2\text{O}_4$ 組成の酸化物によりなると考えられる。Wolframite 構造は α - PbO_2 構造を基本構造としつつ、陽イオンの位置にA, Bが秩序配列した構造である。このウルトラナノインクルージョンと母相であるコランダムの間には $\{010\}_{\text{inclusion}} \parallel \{10\cdot10\}_{\text{Crn}}$ 、 $\{100\}_{\text{inclusion}} \parallel \{0001\}_{\text{Crn}}$ 、 $\{001\}_{\text{inclusion}} \parallel \{1\cdot210\}_{\text{Crn}}$ という、昨年報告した「スリランカイト」とコランダムとで得られた方位関係と同じ方位関係が得られた。またスリランカイト同様に3連双晶も確認された。ウルトラ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、ウルトラ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。

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

キーワード：ウルトラナノインクルージョン、コランダム

Keywords: Ultra-nano inclusion, corundum)

糸魚川石の対称性の再検討

Reexamination of the symmetry of itoigawaite

*清原 千雅子、伊神 洋平¹、三宅 亮¹、下林 典正¹

*Chigako KIYOHARA, Yohei Igami¹, Akira Miyake¹, Norimasa Shimobayashi¹

1. 京都大・院理

1. Kyoto Univ. Sci.

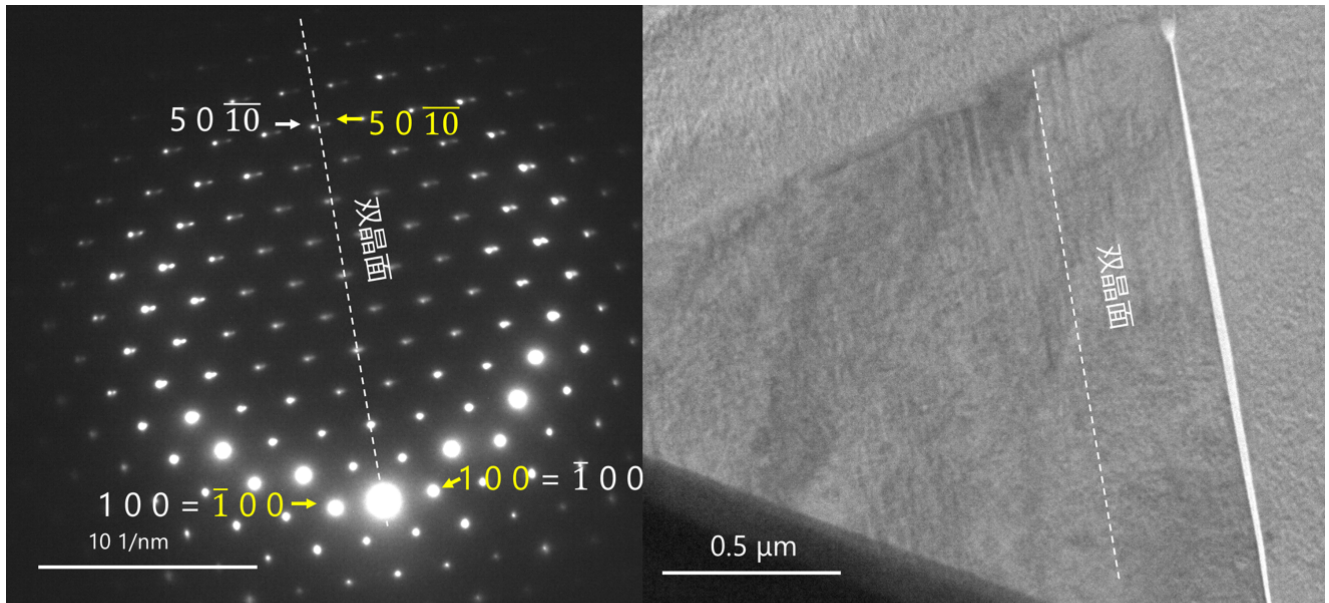
糸魚川石は、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表される、ローソン石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) のストロンチウム (Sr) 置換体である。糸魚川石は、世界でも新潟県糸魚川-青海地域と鳥取県若桜地域の2カ所からしか産出の報告がない稀産鉱物である (Miyajima et al., 1999、下林・山田, 2003)。

糸魚川石の空間群については、模式標本の分析と併せて提示されたものと合成実験結果を基に提唱されたものがある。Miyajima et al. (1999) は、糸魚川-青海産の糸魚川石について、粉末X線回折パターンの解析から、ローソン石の構造を参考に空間群を $Cmcm$ ($a = 6.031 \text{ \AA}$, $b = 8.945 \text{ \AA}$, $c = 13.219 \text{ \AA}$) と報告している。一方、Liebscher et al. (2010) は、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Cl}_2$ 水溶液中で4 GPa/600 °C, 800 °Cでの合成実験を行い、粉末X線回折測定とリートベルト解析によって糸魚川石が空間群 $P2_1/m$ ($a = 5.4231 \text{ \AA}$, $b = 13.2761 \text{ \AA}$, $c = 5.8583 \text{ \AA}$, $\beta = 124.42^\circ$) で生成されたという報告をしている。またローソン石については、高圧で $Cmcm$ から $P2_1/m$ へ可逆的な相転移が起こることが知られている (Scott and Williams 1999; Daniel et al. 2000)。一見すると2つの空間群に対応した単位格子には大きな差異があって両者の識別は容易に思えるが、実際には両相の構造の違いは僅かであって、糸魚川石の空間群が $P2_1/m$ か $Cmcm$ かを判別するのは非常に困難であり、どちらの空間群が正しいのかについてはまだ詳しくは検討されていないと思われる。本研究では、糸魚川石の結晶構造に着目し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察・電子回折法を利用して、糸魚川石の詳細な観察をおこなった。試料は、鳥取県若桜産および糸魚川産の糸魚川石を用いた。

鳥取県若桜産および糸魚川産の糸魚川石をSEMおよびTEMで観察した結果、TEM明視野像では、SEMスケールでは見られなかった細かい筋状の組織 (図) が、どちらの産地のものからも見られた。この領域から得られた電子回折図形 (図) では、糸魚川石の結晶格子の軸角が90°からわずかにずれ、回折点が2つに分裂している様子が観察できた。そのため、糸魚川石は直方晶系よりも低対称な構造で双晶を形成していると考えられ、双晶の各個体についてはLiebscher et al. (2010) が報告している $P2_1/m$ で矛盾なく説明できることがわかった。すなわち、細かい筋状の組織は $P2_1/m$ 構造の双晶であることが判明し、通常のX線回折法ではこのような微細な双晶を判別できずに両者を平均した $Cmcm$ 構造と誤認する可能性があることがわかった。本研究の結果からは糸魚川石の空間群が $P2_1/m$ であることが強く示唆される。

キーワード：糸魚川石、対称性

Keywords: Itoigawaite, symmetry



図：糸魚川石中の細かい筋状組織のTEM明視野像とその部分から得られた電子回折図形。
端の方のスポットは2つに分裂しており、そのため結晶格子の軸角が 90° からわずかにずれていると考えられる。

小笠原諸島父島, 宮之浜から産出したzeoliteと変質したボニナイトの関係

Zeolite and altered boninite from Miyanohama, Ogasawara, Japan

*井上 裕貴¹、安井 万奈²、石橋 純一郎³、萩谷 宏⁴、島田 和彦¹、山崎 淳司²

*Yuki INOUE¹, Mana Yasui², Jun-ichiro Ishibashi³, Hagiya Hiroshi⁴, Kazuhiko Shimada¹, Athushi Yamazaki²

1. 九大・院理、2. 早大・理工、3. 神戸大、4. 都市大

1. Kyushu Univ. Sci., 2. Waseda Univ., 3. Kobe Univ., 4. Tokyo City Univ.

はじめに ボニナイトはMg, Cr, Niに富み液相濃集元素に乏しい安山岩で, olivine, clinoenstatite, enstatite, augite, Cr-spinelからなるガラス質の岩石である。ボニナイトの空隙を充填する形で多様なzeolite鉱物が産出することがNishido (1982), Fujita et al(2016)らによって報告されている。ボニナイトは岩石分類的にはplagioclaseを含まないとされており, plagioclaseの分解に伴ってzeolite鉱物が形成されるとする一般的な生成過程を考えることが難しい。本研究では, ボニナイトにおけるzeolite鉱物の生成過程を解明することを目指して, 検討を行った。方法 試料は父島北部の宮之浜海岸の露頭から採取し, ボニナイトの空隙内に産出するzeolite鉱物を含む晶洞鉱物を対象に解析を行った。偏光顕微鏡観察と粉末X線回折法(XRD)により各鉱物相の同定を行った。化学組成は研磨片を作成し, 晶洞鉱物およびボニナイトのガラス石基を電子線マイクロアナライザー(EPMA)により求めた。

結果 ボニナイトの空隙内に産出する晶洞鉱物としてanalcime, phillipsite, erionite, chabazite, heulandite, dachialdite, mordenite, apophyllite, barite, calciteが同定された。これらの晶洞鉱物中のzeolite鉱物は, 主要化学組成比(Si/Al比とCa/(Na+K+Ca)比)のダイアグラムから, 2つのグループに分けられた。Type Iは, 母岩であるボニナイトのガラス石基の組成とほぼ同じSi/Al比を示し, I価からII価の陽イオンに幅広く分布するもので, analcime, phillipsite, erionite, chabaziteがこのグループに分類された。Type IIには, 母岩の組成に対して, Si/Al比が比較的高くなるにつれ, I価の陽イオンに富む傾向を示すもので, heulandite, dachialdite, mordeniteが分類された。火山角礫岩に取り込まれたボニナイトにはType Iのzeolite鉱物だけが同定されたのに対し, 枕状溶岩のボニナイトには, Type I, IIの両方のzeolite鉱物が見いだされた。また, 枕状溶岩のボニナイトにはType Iのzeolite鉱物結晶の外縁にType IIのzeolite鉱物が分布する組織が認められた。

考察 火山角礫岩中のzeolite鉱物も枕状溶岩中のzeolite鉱物も, そのSi/Al比と陽イオン組成は母岩のガラス石基の組成領域を起点とした連続的な組成分布を示した。このことは母岩のガラス石基から2 Typeのzeolite鉱物が生成したことを示唆する。また, phillipsiteやchabaziteの各結晶相はSi/Al比が異なる組成分布を示しており, Siに富む傾向へ成長を示している。このことは産状ともよく一致しており, ① Type IとType IIが生成する異なる熱水環境の存在, ② 局所的にType Iの生成後にType IIが生成する比較的高温・低pHの熱水条件へ形成条件変化があったことを示唆している(Chiper and Apps, 2001; Taylor and Surdam, 1981)。すなわち, ボニナイト中のzeolite鉱物はガラス石基を起源とした2次的な熱水変質により生成したものであり, 比較的低温の熱水条件であった形成条件と, 局所的に高温の熱水条件への形成条件変化があったと考えられる。本研究では, zeolite鉱物の化学組成分布を詳細に検討したことにより, ボニナイト中のガラス石基を起源とするzeolite鉱物の生成環境に関わる知見が得られた。

キーワード：沸石、ボニナイト、十字沸石

Keywords: zeolite, Boninite, phillipsite

長野県浜横川産ニッケル滑石

Willemseite from the Hamayokawa mine, Nagano Prefecture, Japan

*松原 聡¹、門馬 綱一¹、柳澤 教雄²、草葉 陽子¹、徳本 明子¹、宮脇 律郎¹

*Satoshi Matsubara¹, Koichi Momma¹, Norio Yanagisawa², Yoko Kusaba¹, Akiko Tokumoto¹, Ritsuro Miyawaki¹

1. 国立科学博物館、2. 産総研・地質調査総合センター

1. National Museum of Nature and Science, 2. Geological Survey of Japan, AIST

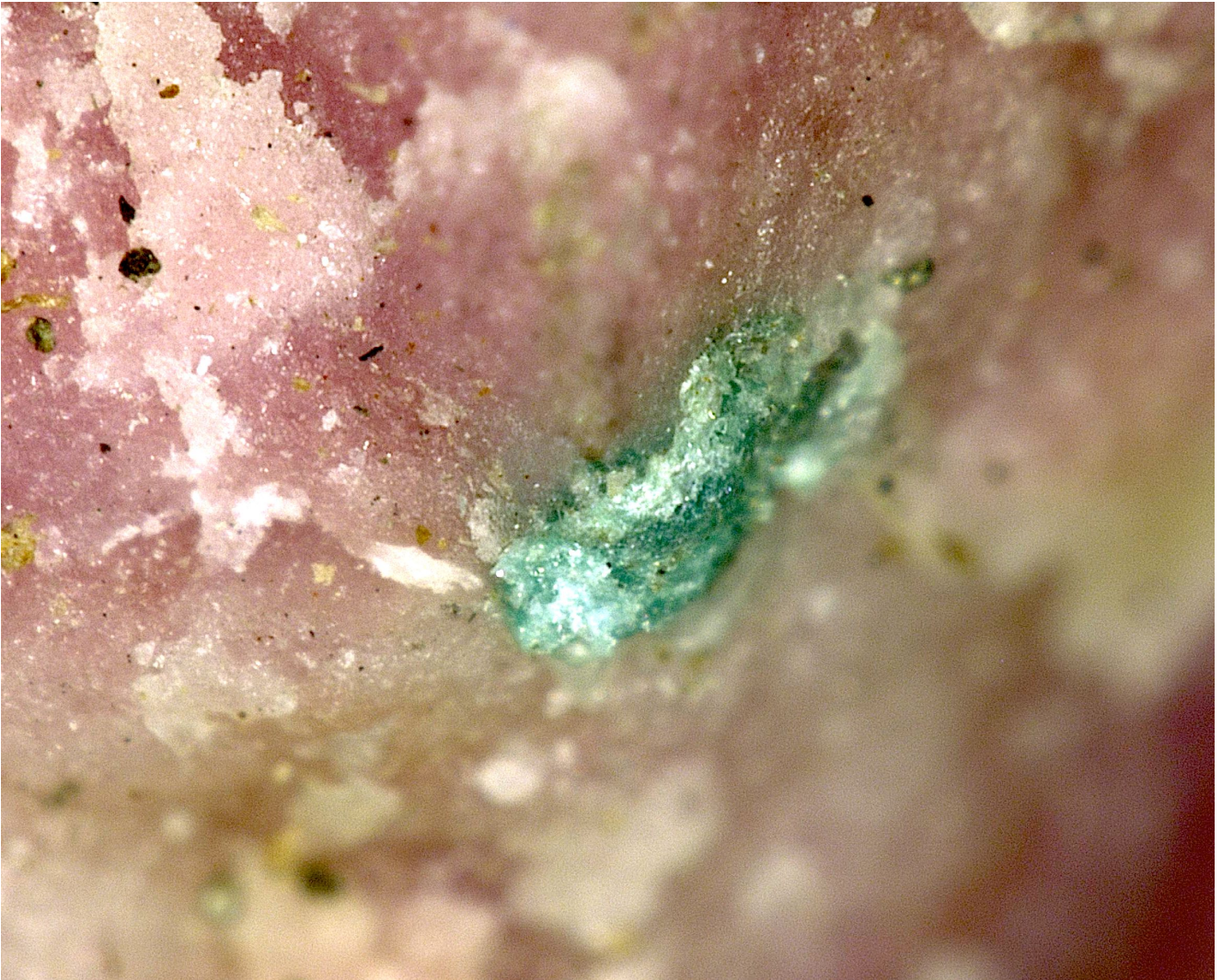
長野県辰野町にあった浜横川鉱山の変成マンガン鉱床からは、稀産の鈴木石[suzukiite, $Ba_2V^{4+}_2O_2Si_4O_{12}$]が報告されていた(広渡・吉江, 1978)。国立科学博物館や地質調査所標本館に、鉱物愛好家から寄贈された浜横川鉱山産鈴木石と称する標本がいくつか登録されているが、最近、それら数点について再検討したところ、鈴木石ではなく、日本新産のニッケル滑石[willemseite, $Ni_3Si_4O_{10}(OH)_2$]であることが判明した。

主に菱マンガン鉱からなる鉱石中に、濃緑～鮮緑色の1.5 mm以下の粒が含まれている。実体顕微鏡下では、鈴木石のような明瞭なガラス光沢はなく、鈍い樹脂～真珠光沢があり、以前から観察眼の鋭い人から、雲母か緑泥石の仲間ではないかと言われていた。まず小片試料のままEDXを用いて半定量分析をしたところ、ほとんどニッケルとケイ素しか検出できなかった。この時点で、鈴木石、雲母や緑泥石でないことが確認できた。次にそれを単結晶X線回折装置によって疑似的粉末回折パターンを測定したところ、滑石のパターンとよく一致した。得られた回折線は、以下のようである。d(Å)(lobs):9.35(100),4.56(9),3.11(24),2.63(5),2.50(12),2.24(3),1.52(7)。

さらにWDXを用いてより精密な化学分析を試みた。柔らかい鉱物であるため、鏡面研磨は困難で、試料を導電性接着テープに圧着固定し、劈開面を分析に供した。分析値例：地質調査所標本館の標本(GSJ M20093) (6ヶ所の分析点の平均値)：SiO₂ 50.74, Al₂O₃ 0.04, NiO 42.01, FeO 0.08, MnO 1.13, MgO 0.24, CaO 0.02, Na₂O 0.21, K₂O 0.00, total 94.47 wt.%. Si = 4として規格化すると、八面体層の組成は(Ni_{2.66}Mn_{0.08}Na_{0.03}Mg_{0.03})_{2.80}となる。理想値の3からやや少ないが、SEM像で見た劈開面はやや湾曲しており、その点を考慮すれば、ニッケル滑石と考えてよい化学分析値と言えよう。変成マンガン鉱床中からは、少量ながらニッケルを主成分とする鉱物[ゲルスドルフ鉱, NiAsS; 紅砒ニッケル鉱, NiAs; ジーゲン鉱, CoNi₂S₄など]がしばしば見つかる。マンガン鉱床の源となったマンガンノジュールやマンガンクラスト中には、鉄以外にも、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素などが含まれるので、ニッケルは元々存在したと思われる。しかし、どうして滑石型のケイ酸塩鉱物となったかは今の時点では不明である。

キーワード：鈴木石、ニッケル滑石、浜横川鉱山

Keywords: suzukiite, willemseite, Hamayokokawa mine



静岡県河津鉱山から産出したゼーマン石の2価鉄置換体について

On the Fe²⁺-analogue of zemannite from Kawazu mine, Shizuoka Prefecture, Japan

*門馬 綱一¹、Missen Owen²、Mills Stuart³、宮脇 律郎¹、松原 聡¹、大谷 栄治⁴、鎌田 誠司⁵、小澤 信⁴

*Koichi MOMMA¹, Owen Missen², Stuart Mills³, Ritsuro Miyawaki¹, Satoshi Matsubara¹, Eiji Ohtani⁴, Seiji Kamada⁵, Shin Ozawa⁴

1. 国立科学博物館、2. タスマニア大学、3. The Arkenstone、4. 東北大学、5. (株)アド・サイエンス

1. National Museum of Nature and Science, 2. University of Tasmania, 3. The Arkenstone, 4. Tohoku Univ., 5. AD Science Inc.

はじめに

静岡県下田市の河津鉱山（別名、蓮台寺鉱山）からはテルルを含む鉱物を数多く産出し、新鉱物として河津鉱(Bi₂Te₂Se)と欽一石が記載されている。欽一石の原記載では(Fe²⁺_{1.13}Mg_{0.47}Zn_{0.43}Mn²⁺_{0.17})_{Σ2.20}(Te_{2.97}Se_{0.03})_{Σ3.00}O_{9.00}(H_{1.38}Na_{0.22})_{Σ1.60}・3.2H₂Oなる組成が報告され、これは当時のゼーマン石の定義に照らし合わせて、その鉄置換体に相当するとして新種に認定された。ところがその後、ゼーマン石の理想化学組成としてMg_{0.5}[ZnFe³⁺(TeO₃)₃]・4.5H₂Oが与えられ、電荷バランスの観点から2価の亜鉛と3価の鉄はどちらも本質的成分であることが明らかになった。鉄の一部を3価として原記載の欽一石の組成を再計算すると、2価イオンとしては亜鉛が鉄を上回るため、ゼーマン石の組成範囲にとどまる。しかし、R.Miletich (1995)はゼーマン石の再検討を行う中で、河津鉱山産の“欽一石”についても検討を行い、2価のイオンとしてマンガンが卓越する分析結果が得られたため、これを欽一石として扱い、その端成分組成としてMg_{0.5}[MnFe³⁺(TeO₃)₃]・4.5H₂Oが与えられた。今回、我々は河津鉱山産のゼーマン石グループ鉱物を分析し、その中に2価鉄が亜鉛を上回る部位を見出したので、報告する。

試料および実験

試料は国立科学博物館の収蔵標本（NSM-M41022）で、石英の空隙に暗褐色の六角長柱状結晶が放射状に集合したものである。化学組成分析は電子線ダメージを避けるため、波長分散型(WDS)ではなくエネルギー分散型X線分光検出器(EDS)を備えた走査電子顕微鏡（JEOL JSM-6610）を用いて行った。含水量はEDS分析値の100%からの差分により見積もった。結晶によっては中心部と外周部とで組成変化が見られたため、一定組成の部分のみを使用して結晶構造解析をするべく、収束イオンビーム(FIB)を用いて試料の切り出しを行ったが、結果的に用いた試料の組成は均質であった。単結晶X線回折実験は回転対陰極と多層膜X線集光ミラー(VariMax)を備えたRigaku Synergy Customを用いた。

結果

4点の分析値の平均から得られた組成式はMg_{0.40}(Fe²⁺_{0.54}Zn_{0.33}Cu_{0.18}Mn_{0.05})_{Σ1.10}Fe³⁺_{1.00}(Te_{2.92}P_{0.06}O₉)・4.12H₂Oであり、ゼーマン石および欽一石の鉄置換体に相当する。同一試料について、単結晶X線回折による結晶構造解析を行ったところ、空間群P6₃（またはP6₃/m）、格子定数a = 9.37765(11), c = 7.58379(9), V = 577.570(15)、解析の信頼度R1 = 1.56%との結果が得られ、ゼーマン石、欽一石と同形構造であることが確認された。チャンネル中の陽イオン分布、およびフレームワークのMサイトの結合距離から、真の対称性はP6₃/mではなくP6₃に低下していることが示唆された。

キーワード：ゼーマン石、欽一石、河津鉱山

Keywords: zemannite, kinichilite, Kawazu mine