



一般社団法人
日本鉱物科学会
2018年年会 講演要旨

**The Abstracts with Program
2018 Annual Meeting of
Japan Association of Mineralogical
Sciences**

期日：2018年9月19日(水)～9月21日(金)
会場：山形大学小白川キャンパス

19-21 September, 2018 Yamagata University

Japan Association of Mineralogical Sciences
c/o Graduate School of Sciences, Tohoku University, Aoba, Sendai 980-8578, Japan

© Japan Association of Mineralogical Sciences 2018
(無断転載, 複写を禁ず)

単結晶メスバウアースペクトルによる エジリンの M1 席 Fe³⁺の電場勾配テンソル

篠田圭司* (阪市大・理), 小林康浩 (京大・複合研)

Determination of electric field gradient tensor of Fe³⁺ in M1 site of aegirine by single crystal Mössbauer spectroscopy

Keiji Shinoda* (Osaka City Univ.), Yasuhiro Kobayashi (KURNS)

The Fe⁵⁷ Mössbauer spectroscopy have been widely used to analyses of Fe²⁺/Fe³⁺ ratio and Fe²⁺ ratio between non-equivalent crystallographic sites of Fe bearing minerals. Fe ions in non-magnetic minerals such as olivine, pyroxene, mica show doublet peaks due to quadrupole splitting in Mössbauer spectra. The quadrupole splitting results from an interaction between the nuclear quadrupole moment and the electric field gradient (EFG) due to electrons around the nucleus. Mössbauer peaks have Lorentzian shapes, Lorentzian peaks due to quadrupole splitting are characterized by 4 variables, (1) isomer shift (IS), (2) quadrupole splitting (QS), (3) line width (LW) and (4) intensity ratio (IR). Doublet peaks of Mössbauer spectra are usually analyses by least square fitting (LSQ) raw data with allowing 4 variables to vary independently. Fe²⁺ ions occupying two non-equivalent sites such as M1 and M2 sites in pyroxene give two kinds of doublet peaks of closely overlapping (Dyar et al. 2013). In the case of powder samples of which two doublets are closely overlapping, doublet's variables can be converging by LSQ because the fourth parameter intensity ratio can be fixed into 0.5:0.5. However, doublet peak ratios of thin sections of single crystal vary depending on the angle between the direction of incident γ -ray and crystallographic orientation of the thin section. Therefore, separation of closely overlapping doublet peaks with independent four variables result in a few possible resultant values depending on the starting values and fail to get the most probable parameters. In the measurements of Mössbauer spectra of thin sections of a single crystal, a constraint on the intensity ratio of quadrupole splitting is important during data fitting. Intensity ratio due to Fe²⁺ (Fe³⁺) occupying a crystallographic site can be calculated from an EFG tensor of the site. The determination of EFG tensor is important to calculate intensity ratio. To compare an experimentally determined EFG tensor with the crystal structure is important for theoretically calculating EFG tensors. The EFG tensor can be experimentally determined from intensity tensor measured by Mössbauer spectra of single crystal. Zimmermann (1975, 1983) proposed the formulation of EFG tensor from intensity tensor and an example of monoclinic crystal. Tennant *et al.* (2000) applied Zimmermann's method to hedenbergite and determined EFG tensor of Fe²⁺ occupying M1 site of hedenbergite from single crystal Mössbauer spectra. In this study, Zimmermann's method was applied to aegirine (NaFeSi₂O₆), in which Fe³⁺ occupies M1 site of pyroxene structure in order to determine EFG tensor of aegirine and to compare EFG tensor of hedenbergite in which Fe²⁺ occupies M1 site of pyroxene structure. Three components of Electric Field Gradient (EFG) tensor of Fe³⁺ in M1 site of aegirine were (-0.218(5), 0.214(5), 0.004(10)). Asymmetric parameter η was nearly equal to 1. The principal axes of EFG tensor of aegirine are almost oriented to a^* , b , c -axes. While V_{xx} axis is determined to orient b -axis, V_{yy} and V_{zz} axes were not fixed along a^* or c -axes.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, microspectroscopy, electric field gradient, aegirine

*Corresponding author: shinoda@sci.osaka-cu.ac.jp

EPMA 定量分析における補正計算モデルと質量吸収係数が CHIME 年代測定に与える影響

加藤文典 (名大・ISEE)・Etienne Skrzypek (京大・院理)・河上哲生 (京大・院理)・陳美呈 (釜山大・共実)

Effect of matrix correction model and mass attenuation coefficients in EPMA-CHIME dating

Takenori Kato* (Nagoya Univ.), Etienne Skrzypek (Kyoto Univ.), Tetsuo Kawakami (Kyoto Univ.) and Mi-Jung Jeon (Pusan Natl. Univ.)

CHIME 年代測定 (Suzuki & Adachi, 1991; Suzuki and Kato, 2008) では、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) によりウラン、トリウム及び鉛を定量分析することにより、ミクロン領域の年代測定を行うことができる。CHIME 年代測定の確からしさは、これらの元素の濃度の確からしさに依存する。EPMA 定量分析では測定した X 線強度から補正計算を行って化学組成を求めるが、化学組成の確からしさは補正計算に用いるモデルや物理パラメタに依存する。そこで、EPMA 定量分析で用いられている補正計算モデルが CHIME 年代測定にどのような影響を与えるか評価するため、年代が既知のモナズ石を測定し、補正計算モデルのみを変えて得られる年代がどのように変化するか計算した。評価には、同位体年代が既知の NMQL (Knoper, 2000; 1033 Ma) 及び 44069 (Aleinikoff et al., 2006; 426 Ma) を用いた。補正計算モデルは、conventional ZAF, Armstrong (1991) の Surface-

center Gaussian model, PAP, XPP 及び XPhi について検証した。また、conventional ZAF, Surface-center Gaussian については、Heinrich (1966) の質量吸収係数を用いた場合と Chantler et al. (2005) の質量吸収係数を用いた場合を比較し、XPP についてはこれらに加え MAC30 (Heinrich, 1988) についても比較した。NMQL では、PAP、XPhi 及び XPP で誤差が 1% 以内 (1026 – 1034 Ma) であったが、他のモデル及びパラメタでは系統的に年代が古く (1041 – 1064 Ma) になった。また、44069 では、PAP、XPhi 及び XPP (Chantler et al., 2005 と MAC30 のみ) で誤差が 1% 以内 (426 – 429 Ma) であったが、他のモデル及びパラメタでは系統的に年代が古く (434 – 445 Ma) になった。

以上の結果は、モナズ石に含まれる酸素からウランまで正確に補正計算を行えるモデル及びパラメタを使用しなければ、正しい化学組成が得られず、その結果、正しい CHIME 年代も得られないことを示している。

Keywords: CHIME dating, Electron Probe Microanalysis (EPMA), matrix correction, monazite

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

鉱物粒界近傍の歪解析を目指した 電子回折マッピングの試み

伊神洋平(京大・理、名大・未来研)・三宅亮(京大・理)

Electron diffraction mapping for strain analysis of grain boundary, and its application for mineralogy

Yohei IGAMI*(Kyoto Univ., Nagoya Univ.), Akira MIYAKE (Kyoto Univ.)

【はじめに】 一般に鉱物粒界近傍には格子歪が生じ、そのエネルギーは系全体の自由エネルギーに影響する。そのため、局所的な格子歪の定量評価、特に組織観察をした上で特定箇所分析が可能となれば、鉱物の相転移機構についてのさらなる理解が期待できる。

このような歪解析は、主に半導体デバイスの機能解析を目的として発展がみられている。特に、透過型電子顕微鏡(TEM)・走査透過電子顕微鏡法(STEM)による空間分解能の進展を活かして、結晶格子の直接観察と画像処理による方法[e.g., 1] が容易となってきた。しかしこの手法は、極めて局所的な領域にしか適用できないため、様々なスケールで複雑な組織を示す天然鉱物への直接の応用にはやや難がある。

一方、TEM で取得できる電子回折像を活かし、その実空間変化を解析することによる歪解析のアプローチも存在し、こちらはより広範囲での解析が可能である[e.g., 2]。このアプローチも近年、電子回折を二次元マップとして取得する手法として発展し、製品化もされているが、製品としては専用検出器が必要とされることもあってか、鉱物に対する適用はほとんどない。しかし、原理的には通常の CCD カメラで実施可能である上に、STEM 法の拡張としてデータが得られるため組織と対応した形で歪み情報が得られる可能性を秘めている。

そこで本研究では、汎用 TEM 装置を利用した電子回折マップデータの天然試料からの取得を試みた。また、TEM/STEM 像による組織解析や EDS による組成分布との対応、比較により、鉱物の分析における有用性を検討した。

【試料】 試料には、浅間火山にて採取された珪線石-ムライト共存粒子[3]、および奈良県天川村産の離溶ラメラ組織を持つレインボーガーネット[4]を用いた。これらの試料は既に S/TEM-EDS を用いた観察により、異なる二相

がコヒーレントな界面を持って共存していることを確認している。これらの共存相の格子定数の差は<数%と小さく、二相を含む領域からの通常の制限視野電子回折像においては回折スポットの分離は確認できていない。

【手法】 各試料は、集束イオンビーム装置(FIB, Thermo Fisher Scientific, Quanta 200 3DS)を用いて TEM 用の超薄切片として切り出し、分析した。電子回折マッピングには、TEM (JEOL JEM-2100F) と CCD カメラ(Gatan, Orius 200D)を用い、細く平行に絞った電子線を、試料上で走査しつつ、電子回折像を自動取得した。

【結果】 まず、両試料から得られた電子回折マップデータセットにおいて、任意の回折スポットを用いた明視野像・暗視野像の構築が可能であることを確認した。これらは実際の TEM 明視野像・暗視野像と等価なコントラストを持ち、組織観察が十分可能な像である。

次に、回折スポット間距離から格子面間隔マップを作製したところ、浅間山の試料では、珪線石-ムライトの境界が可視化され、数%程度の格子定数の差の分布を明示できることが分かった。一方、ガーネット試料の面間隔マップでは、回折像の動力学的コントラストの影響で縞状のコントラストが表れた。そこで、この影響を無視しやすい高次ラウエ帯の反射を用いて再取得したところ、縞状のコントラストなしに面間隔マップを構成することができ、ラメラ/ホストの識別に加え、ラメラ近傍の歪分布も可視化することに成功した。

【引用文献】

- [1] Hytch, Snoeck, and Kilaas, Ultramicroscopy, 74, 131–146 (1998)
- [2] Usuda, Numata, Irisawa, Hirashita, and Takagi, Mat. Sci. Eng. B, 124, 143–147 (2005)
- [3] Igami, Miyake, Shimobayashi, J. Miner. Petrol. Sci., in press
- [4] 下林, 三宅, 瀬戸 GAAJ Research Lab. Report (2005)

Key words: transmission electron microscopy, strain analysis, electron diffraction mapping

*Corresponding author: y-igami@nagoya-u.jp

周囲圧力下で熱処理 (LPHT 処理) された 褐ピンク色 CVD 合成ダイヤモンドの分光学的特性

北脇 裕士、江森健太郎、久永 美生、山本 正博、岡野 誠

(中央宝石研究所)

Spectroscopic properties of a brown pink CVD diamond which has been heat treated under ambient pressure.

Hiroshi Kitawaki*, Kentaro Emori, Mio Hisanaga, Masahiro Yamamoto, Makoto Okano
(Central Gem Lab.)

ピンク色のダイヤモンドは、宝石ダイヤモンドの中でもとりわけ人気が高い。それ故に人工的にダイヤモンドをピンク色に着色する数々の手法が試みられてきた。ピンク色のCVD合成ダイヤモンドも2010年頃から国際的な宝石市場で見られるようになったが、これらのピンク色はCVD合成後に褐色味を除去するためのHPHT(高温高压)処理が施され、その後に電子線照射と低温下のアニーリング(熱処理)が組み合わされた複合的な処理(マルチ・プロセス)により生み出されている。これとは別に結晶成長後に放射線照射を伴わない周囲圧力下での熱処理(LPHT処理)が施されたピンクCVD合成石の報告もあるが、これまで市場で見かけることはほとんどなかった。

最近、中央宝石研究所(CGL)に4Cの鑑定依頼で1個のピンク色の石が供された。この石は0.192ctのマーキーズ・ブリリアントカットが施されたルースで、検査の結果、LPHT処理が施されたCVD合成ダイヤモンドであることが判った。

このダイヤモンドは視覚的には同系色の天然ダイヤモンドと識別できないが、赤外分光分析による $3200\text{ cm}^{-1}\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ のC-H由来の吸収ピーク、PL分析による737nmピークの検出およびDiamondView™による積層成長の痕跡はCVD合成を示唆するものである。しかし、一般的なマルチプロセスのピンク色CVD合成に見られる 1450 cm^{-1} (H1a)、741.1nm(GR1)、594.3nm、393.5nm(ND1)などの照射に関連したピークは検出されなかった。赤外吸収スペクトルに見られた 3123 cm^{-1} ピークはNVH⁰に起因すると考えられており、通常のHPHT処理後に消失する。また、2901、2870、2812 cm^{-1} のピークは熱処理の温度が高くなるほど高波数側にシフトすることが知られており、我々が独自に行ったCVD合成ダイヤモンドのHPHT処理実験

においても 1600°C の処理で2902、2871 cm^{-1} に検出されたピークは 2300°C の処理において2907、2873 cm^{-1} にシフトした。また、2901、2870、2812 cm^{-1} のピークシフトは熱処理時の圧力にも関係しており、処理温度が同じ 1600°C においても圧力が7GPaの高圧力下では2902、2871、2819 cm^{-1} であったが、周囲圧力下では2900、2868、2813 cm^{-1} であった。さらに赤外領域に7917、7804、1374 cm^{-1} と可視領域に667nmと684nmの吸収ピークが検出され、これらはLPHT処理された特徴と一致している。これらに加えてフォトルミネッセンス(PL)分析で検出されたH3、NVセンタなどの光学中心の強度比などの組み合わせから、この検査石は、結晶成長後に $1500\text{-}1700^\circ\text{C}$ 程度のLPHT処理が施されたことが推定される。

近年、CVD合成ダイヤモンドは、結晶育成技術の向上と成長後の処理により、様々な色が作り出されている。これまで色の改善には主にHPHT処理が利用されていたが、技術開発とともにLPHT処理が普及する可能性がある。鑑別技術者にとってはLPHT処理されたダイヤモンドの光学欠陥に対する理解が新たに必要となろう。

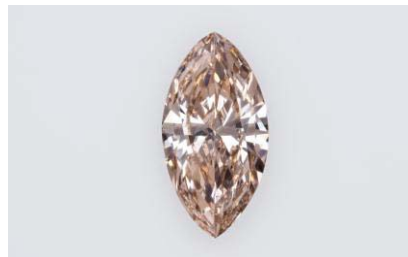


Fig: LPHT treated Brown pink CVD synthetic diamond in this study (0.192ct)

Keywords: CVD synthetic diamonds, Identification, optical defect
Corresponding author: kitawaki@cgl.co.jp

マダガスカル、ディエゴ産ブルーサファイア中に 観察される Be 含有ナノインクルージョン

江森健太郎、北脇裕士(中央宝石研究所)、三宅亮(京大院理)

Be Containing nano-inclusions in Blue Sapphire from Diego, Madagascar

Kentaro Emori*, Hiroshi Kitawaki (Central Gem Lab), Akira Miyake (Kyoto University)

We observed Be-containing natural blue sapphires from Diego, Madagascar by TEM and LA-ICP-MS and found there are nano-inclusions which have 20-40nm length and 5-10nm wide and consisted of Be, Ti, Nb, Ta. Those inclusions might be an unknown mineral.

世界的な宝石市場において、2001年9月頃より Be 拡散加熱処理が施されたコランダム¹の流通がはじまった。Be 処理が発覚した当初は未処理のコランダムには Be は内在しないと考えられていたが、その後、Be 処理が行われていないコランダムにも Be が検出される事例が複数報告された (Shen et al., 2007)。その後、天然由来の Be か否かを判定する方法はある程度確立されたが (Emori et al., 2014)、天然 Be の起源についてはいまだ不明のままである。

Shen et al. (2012) は、マダガスカル・イラカカ産の天然ブルーサファイアのクラウド部分 (微小包有物が密集した領域) に Be を含むことを見出した。さらに TEM を用いてクラウド部分を観察した結果長さ 20-40 nm、幅 5-10 nm サイズのナノインクルージョンを発見し、Ti-rich なフェーズで αPbO_2 (scrutinyite) 構造をした TiO_2 であることを明らかにしたが、Be とそのナノインクルージョンについての関連性は議論されていない。

本研究の目的は、天然起源の Be を含有するサファイア中のナノインクルージョンと Be の関係性を調べることである。

本研究では、マダガスカル・ディエゴ産未処理のブルーサファイアを 30 個使用した。Be や Be と同時に検出される微量元素を測定するため、LA-ICP-MS 装置、LA 装置として ESI-UP213、ICP-MS として Agilent 7500a を用いた。また、TEM 観察を行うため、FEI 社 Quanta200 3DS を用いて FIB 加工を行い、JEOL JED-2100F を用いて TEM 観察を行った。

実験に用いたサンプル 30 個のうち 27 個から Be が検出され、一番多い箇所では 26.0

Keywords: Blue Sapphire, Beryllium, nano-inclusion, LA-ICP-MS, TEM

*Corresponding Author: emori@cgl.co.jp

ppm であった。Be の他、Mg, Ti, V, Fe, Nb, Sn, Ta, W, Th が検出された。Be と相関がみられたのは Nb, Ta であり、3 者のモル比はおよそ $\text{Be} : \text{Nb} : \text{Ta} \approx 3 : 1 : 4$ であることが判明した。

Be を含有するサファイアの TEM 試料を作成し、TEM 観察を行った結果、長さ 20-40 nm、幅 5-10 nm のナノインクルージョンが検出された。このインクルージョンについて EDS 分析を行った結果、Al, Ti, Fe, Nb, Ta が検出され、Ti と Ta のモル比は $\text{Ti} : \text{Ta} = 4 : 1$ であることが判明した。バルクからは Al, Fe しか検出されなかった。また、このインクルージョンはコランダムと別の相であることが判明したが、相の同定はできなかった。

以上の結果より、Be を含有するマダガスカル・ディエゴ産ブルーサファイアに含まれるナノインクルージョンは Ti, Nb, Ta を含み、Be がナノインクルージョンと関係があることが示された。相はまだ決定していないが、 $\text{Be} : \text{Ti} : \text{Nb} : \text{Ta} \approx 3 : 16 : 1 : 4$ であり、Shen et al. (2012) の構造解析の結果と併せて考慮すると知られていない未知の鉱物である可能性がある。

Shen A., McClure S., Breeding C. M., Scarratt K., Wang W., Smith C., Shigley J., 2007. Beryllium in Corundum: The Consequences for Blue Sapphire. GIA Insider, Vol.9, Issue 2 (January 26, 2007)

Emori K., Kitawaki H., Okano M., (2014) Beryllium-Diffused Corundum in the Japanese Market, and Assessing the Natural vs. Diffused Origin of Beryllium in Sapphire. Journal of Gemmology, 34(2), 2014, 130-137

Shen A., Wirth R., 2012. Beryllium-Bearing nano-inclusions identified in untreated Madagascar sapphire. Gems & Gemology, 48(2), 150-151

繊維状電気石の特徴とナノ繊維状電気石の発見

白勢洋平 (京大・博物館)・上原誠一郎 (九大・理)

Occurrence and properties of fibrous tourmaline; discovery of nanofiber tourmaline

Yohei Shirose* (Kyoto Univ.), Seiichiro Uehara (Kyushu Univ.)

1. はじめに 電気石超族鉱物は、花崗岩をはじめとする多くの岩石中に副成分鉱物として含まれている。多くの場合、肉眼的な大きさの柱状または粒状の結晶形態で産するが、フォイト電気石などのアルカリ欠如型の電気石では、繊維状の形態をとることが知られている。近年、繊維状電気石については、化学組成の多様性が報告されているが (Dutrow & Henry, 2016), その形態的特徴や形成過程は明らかにされていない。今回は、日本列島の花崗岩及びペグマタイト、熱水鉱床、スカルン中の繊維状電気石について、その産状と鉱物学的特徴を報告する。

2. 試料・実験手法 繊維状電気石の試料は、花崗岩及びペグマタイト中から産したもの (東北日本の岩手県崎浜、西南日本内帯の滋賀県田上山、外帯の高知県大月、宮崎県大崩山、鹿児島県高隅山) と、熱水鉱床及びスカルン鉱床より産したもの (岩手県米里、大分県尾平鉱山、宮崎県乙ヶ淵) を用いた。色は無色-水色-褐色-黒色で、細毛状から繊維状、細柱状であり、いずれも晶洞中から産したものである。X線回折実験には、RIGAKU RINT RAPID II を用いた。化学分析には、FE-EPMA JEOL JXA-8530F を使用した。SEM による形態観察には、JEOL JSM-6060LV を使用した。微細組織観察には、九州大学 URC 設置の TEM/STEM JEOL JEM-ARM200CF を用いた。

3. 結果・考察 化学分析の結果、いずれの電気石も X 席は Na と空位に富むが、Ca の含有量は産状により異なる (0-0.16 apfu)。Y 席については田上山、崎浜産電気石は Fe に富

むが、西南日本外帯の花崗岩及びペグマタイト、スカルン鉱床中のものは Mg も多く含む。

形態観察の結果、細柱状の結晶は直径 100-200 μm 、長さ 2-6 mm 程度 (軸比 20-30) であった。単結晶の先端部が繊維状集合となっているものは直径 10-30 μm 、長さ 150-1000 μm 程度 (軸比 15-30) であった。単結晶の端面にエッチピットが確認できるものがあり、組成累帯構造からも溶解・再成長組織が観察された。単結晶の成長端面が不安定化または溶解ののちに、c 軸を共有し繊維状電気石がホモエピタキシャル成長したと考えられる。

一方で、田上山産の晶洞中の鉱物を覆う細毛状の電気石は、他の繊維状電気石とは大きく異なる特徴を有する。細いものは直径 100 nm、長さ 50 μm 程度 (軸比 500) の湾曲した繊維状結晶の集合からなる (Fig. 1)。このナノ繊維状電気石は六角柱状であり、TEM 観察の結果から c 軸方向に伸長しており結晶性が高いこともわかった。ナノ繊維状電気石は気相成長により形成されたと考えられる。

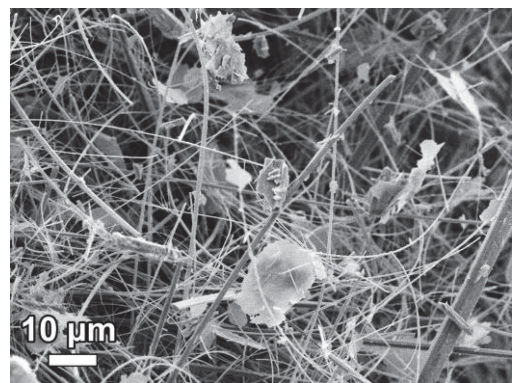


Fig. 1 Secondary electron image of curved nanofiber tourmaline from Tanakamiyama.

Keywords: tourmaline, fibrous tourmaline, nanofiber, foitite-schorl, Tanakamiyama

*Corresponding author: shirose.yohei.6n@kyoto-u.ac.jp

熊本県八代市泉町下岳に産する 蛇紋石脈中の繊維状蛇紋石の産状について

延寿里美 (京大・理)、上原誠一郎 (九大・理)

Occurrence of fibrous serpentines in serpentine veins from Shimodake, Izumimachi, Yatsushiro city, Kumamoto prefecture

Satomi Enju* (Grad. Sci., Kyoto Univ.), Seiichiro Uehara (Fac. Sci., Kyushu Univ.)

【はじめに】 繊維状蛇紋石である chrysotile 及び polygonal serpentine (PS) はそれぞれナノチューブ状及び多角柱状の構造を持つ[1]。これらは脈に多く含まれ、実に多様な産状をとるがその全容やそれぞれの形成過程は不明なところが多い[2]。特に clinochrysotile (chrysotile- $2M_{cl}$) に比べ orthochrysotile (chrysotile- $2Or_{cl}$) に富む脈の報告が非常に少ない[2, 3]。本研究地である熊本県八代市下岳は orthochrysotile 及び、類似した構造をもつ ortho-type PS に非常に富んでおり、産状ごとに異なる繊維状蛇紋石の組み合わせを持つ[4]。本研究では片状蛇紋岩中の蛇紋石の TEM 観察等を行うことで脈中の繊維の配向等の三次元的な産状を明らかにし、その形成過程の推察を行った。

【試料及び分析手法】 X 線回折装置は Bruker AXS M18XHF22-SRA、電子線マイクロアナライザーは JEOL 製 JXA8530F を使用した。透過型電子顕微鏡(TEM)は九州大学の超微細解析センター設置の JEOL 製 JEM-ARM200F, JEM-ARM200CF 及び京都大学設置の JEOL 製 JEM2100F を使用した。FIB は FEI 製 Quanta 3D 200i を使用した。

【結果】 下岳の蛇紋岩岩体は lizardite に富む暗緑色の片状蛇紋岩と多くの蛇紋石脈から構成される。脈のほとんどは幅 2,3 mm 程

度の直線的な脈で、肉眼では黄緑色-緑白色でやや不透明であり、Ortho-type PS に富む。それに対し、一部には clino-及び ortho-chrysotile に富むより太い脈がみられた。太い脈は鱗片状に割れており、黄緑色-緑白色でやや不透明である部分と透明感のある緑色部の二相に分かれていた。TEM の観察結果より前者はランダムな配列の ortho-type PS 及び chrysotile により構成され、後者は鱗片の伸長方向に配列した chrysotile によって構成されていた。両者の境界は直線的で、境界部の幅 1 μm ほどの間で縞状になっていた。また、境界部において幅数百 nm ほどの鱗片の伸長方向に直角に配向した chrysotile からなる細脈がみられ、繊維方向に沿う形で亀裂が生じていた。このような配向した chrysotile からなる細脈は冒頭に述べた直線的な蛇紋石脈でも多数見られた。このような産状は脈内における、静的な環境での形成から、動的な環境における剪断破壊と配向を伴う形成への変化を反映していると考えられる。

【引用】 [1] Baronnet, A. and Devouard, B. (2005) *Can. Min.* 43, 513-542. [2] Wicks, F.J. and Whittaker, E.J.W. (1977) *Can. Min.*, 15, 459-488. [3] Yada, K. (1971) *Acta Cryst.*, A27, 659. [4] Enju, S. (2018) *Kyushu Univ. D-thesis.* 78p.

Key words: polygonal serpentine, chrysotile, serpentine, Kyushu Kurosegawa belt

*Corresponding author: enju-min@kueps.kyoto-u.ac.jp

和歌山県飯盛鉱山産 ferri-ghoseite

坂野靖行* (産総研)・門馬綱一・宮脇律郎 (国立科博)・山田滋夫 (株ニチカ)

Ferri-ghoseite from the Iimori mine, Wakayama Prefecture, Japan

Yasuyuki Banno* (AIST), Koichi Momma, Ritsuro Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.),
Shigeo Yamada (Nichika Inc.)

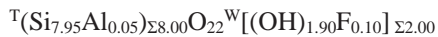
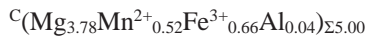
Ferri-ghoseite [$A_{0.11}B_{0.80}C_{1.20}Si_8O_{22}W(OH)_2$]は最近承認された角閃石の一種であり(Williams et al., 2013), magnesio-riebeckite (Mrbk)と clino-suenoite (Csue)の中間的な組成を持つ. 原記載データは Oberti and Ghose (1993) が報告したインド Tirodi 産のもので, 組成は $A_{0.30}B_{0.03}C_{0.03}Mn^{2+}_{0.57}Mg_{0.17}O_{22}W[(OH)_{1.60}F_{0.40}]$ である. この角閃石からサブミクロンスケールの離溶の証拠は認められていない.

一方, Shau et al. (1993) はインド Tirodi 産の ferri-ghoseite 組成を示す角閃石からサブミクロンスケールの離溶組織を報告し, 単斜角閃石中の B_{Na} と $B_{Mn^{2+}}$ の間の固溶関係において不混和が存在することを示した. 坂野・山田(2010, 2016: 鉱物科学会要旨)は和歌山県飯盛鉱山産石英片岩中の Mn に富む角閃石の EPMA 分析を行い, その組成範囲は Mrbk から Csue までほぼ連続することを示した. 今回, 両者の中間的組成を示す部分の単結晶 X 線データを取得できたので, その概要を報告する.

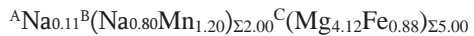
飯盛鉱山産角閃石の BSE 像観察では, 角閃石は不均質で, 暗部・灰色部, 明部に分けられる. EPMA 分析の結果, 暗部は Mrbk~Mn-poor ferri-ghoseite ($B_{Mn} = 0-0.44$ apfu), 灰色部は Mn-rich Mrbk~ferri-ghoseite ($B_{Mn} = 0.32-1.29$ apfu), 明部は Mn-rich ferri-ghoseite

~Csue ($B_{Mn} = 1.19-1.82$ apfu)の組成範囲を示す.

薄片より灰色部を分離し単結晶構造解析を行った. 分離部分の EPMA による平均化学組成($n = 4$)は以下の通りで, ferri-ghoseite に対応する($O = 23$, $OH+F+Cl = 2$ apfu 及び全 $Mn = Mn^{2+}$ を仮定, Fe^{3+}/Fe^{2+} 比は maximum ferric 法で計算).



X 線スポットのストリークは認められず, サブミクロンスケールの離溶は存在しないと判断した. 主要元素だけで代表させて行った予察的解析では R 値は 6.72%とやや高く, 格子定数は, $a = 9.6389(7)$, $b = 18.0534(10)$, $c = 5.3138(3)$ Å, $\beta = 102.896(2)^\circ$ であり, この解析から導かれる組成式は



である. M4 席において split が認められ, Oberti and Ghose (1993)が報告した ferri-ghoseite の構造解析結果と調和的である. これらのデータは測定部分がサブミクロンスケールの離溶組織を持たず, ferri-ghoseite 単相であることを指示する.

Keywords: amphibole, ferri-ghoseite, clino-suenoite, magnesio-riebeckite, solid solution

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

群馬県萩平鉱山産マンガン鉱石中のグラシヤン鉱

松原 聡・宮脇律郎・門馬綱一・加藤 昭・重岡昌子(国立科博)、
清水正明(富山大)、興野喜宣、小原祥裕、原田 明

Grațianite in manganese ore from the Hagidaira mine,
Gumma Prefecture, Japan

Satoshi Matsubara, Ritsuro Miyawaki, Koichi Momma, Akira Kato, Masako Shigeoka (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), Masaaki Shimizu (U. Toyama), Yoshinori Kyono, Yoshihiro Ohara, Akira Harada.

Grațianite occurs as irregular aggregates up to 1 mm in rhodonite-rhodochrosite-quartz ore from the Hagidaira mine, Gumma Prefecture, Japan. It is in association with cosalite, bismuth and ingodite. Grațianite was examined by Gandolfi camera and electron probe microanalyzer (WDS). The representative chemical composition of grațianite is Mn 7.23, Fe 1.73, Pb 0.85, Bi 68.36, Sb 0.54, Se 0.04, S 21.20, total 99.95 wt.%. The empirical formula is $(\text{Mn}_{0.794}\text{Fe}_{0.187}\text{Pb}_{0.025})_{\Sigma 1.006}(\text{Bi}_{1.974}\text{Sb}_{0.027})_{\Sigma 2.001}(\text{S}_{3.990}\text{Se}_{0.003})_{\Sigma 3.993}$. The unit cell parameters are $a = 12.7123(10)$, $b = 3.91348(12)$, $c = 14.7749(10)$ Å and $\beta = 115.310(6)^\circ$. It was formed by later hydrothermal activity into contact metasomatic manganese ore.

群馬県みどり市(旧東村)にあった萩平鉱山は、足尾帯のチャートに伴うマンガン濃集部が沢入花崗岩によって接触交代作用を受けて生成されたマンガン鉱床である。薔薇輝石を主とする低品位鉱石は、現在でもズリで多く観察される。このような鉱石中には、Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Te, W, Pb, Biを主成分とする硫化物などがしばしば見られる。特に、閃マンガン鉱、磁硫鉄鉱、黄鉄鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱が多く、少量のゲルスドルフ鉱、輝水鉛鉱、マンガン重石、方鉛鉱、コサラ鉱、自然蒼鉛、Bi-Te系鉱物(とりあえずホセ鉱としていた)などの産出が知られていた。

1980年代に、Pb-Te-Bi系鉱物が濃集する部分をWDSで調べたことがあり、生野鉱とカニツァロ鉱を確認し、それらとコサラ鉱に伴って(Mn,Fe)Bi₂S₄に相当する鉱物相の存在に気づいた。しかし、極めて微小なラメラ様産状だった

ので、当時この化学組成に該当する鉱物はなかったことはわかったものの、もっと大きな試料が得られるのを期待してそのまま放置してあった。

ところが、2013年に、この化学組成を持つ鉱物がルーマニアから発見され、IMAにgrațianiteとして申請され(2013-076)、承認を受けた。2017年に萩平鉱山からPb-Te-Bi系鉱物が新たに採集され、コサラ鉱、インゴダ鉱などに伴い、前回に比べるとかなり大きな(Mn,Fe)Bi₂S₄相が含まれているのがわかった。これについて、ガンドルフィーカメラなどのX線回折によって、結晶学的な性質を調べたところ、grațianiteに一致した。ルーマニア産より、Mnが多く(理想化学組成式により近い)、そのため格子体積も大きくなる。さらに、ルーマニア産では得られなかった反射率を測定することもできた。産状から、grațianiteなどのBi系鉱物は、鉱床形成末期の熱水活動により生成されたものと考えられる。

Keywords: grațianite, Hagidaira mine, manganese ore
*Corresponding author: matubara@kahaku.go.jp

三重県山田鉱山産ウエリン石の長周期構造

門馬綱一* (国立科博), 浜根大輔 (東大), Stuart Mills (Museums Victoria),
下林典正 (京大), 宮脇律郎 (国立科博), 稲葉幸郎

Cation ordering in welinite crystals from the Yamada mine, Mie Prefecture, Japan

Koichi Momma*(Nat'l. Mus. Nat. Sci.), Daisuke Nishio-Hamane (Univ. Tokyo), Stuart Mills (Museums Victoria), Norimasa Shimobayashi (Kyoto Univ.), Ritsuro Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), Sachio Inaba

Welinite is a manganese-tungsten silicate mineral originally discovered from Långban, Sweden. In previous studies, the crystal structure was solved in $P6_3$ (Moore, 1969) or its sub-group $P3$ (Dunn et al., 1986) with $a = 8.155$ and $c = 4.785$, and an ideal formula of $Mn^{2+}_6(W^{6+}, Mg)_2(SiO_4)_2(O, OH)_6$. We recently found welinite crystals having a $\sqrt{3} \times 3$ superstructure with $a = 14.074(3)$ and $c = 14.455(3)$ Å. The sample was collected from Yamada mine, Mie Prefecture, Japan. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that space group of the superstructure is $R3$, and there is long-range ordering of W sites and vacancies.

ウエリン石 (welinite) は 1966 年にスウェーデン Långban 鉱山から見出された鉱物で、組成式は当初 $(Mn^{4+}, W)_4(Mn^{2+}, W, Mg)_3Si(O, OH)_7$ と報告されたが (Moore, 1969)、後に発見された franciscanite と同形構造であることが指摘され、 $Mn^{2+}_6(W^{6+}, Mg)_2(SiO_4)_2(O, OH)_6$ という組成式が提案されている (Dunn et al., 1986)。本邦においては愛知県田口鉱山、滋賀県五百井鉱山、熊本県折立鉱山から産出が知られていた。このたび新たにウエリン石を見出した産地は三重県山田鉱山となる。本産地においてウエリン石を胚胎する鉱石はテフロ石を主体としアラバンド鉱を伴い、微細なマンガンスピネルがテフロ石中に埋没する。ウエリン石もテフロ石中に粒状で存在し、少量のマンガン重石が付随することがある。ウエリン石は透明で赤褐色～橙赤褐色を示し、破断面は金剛光沢を呈し、100-300 μm の不定形な単独粒もしくはそれらが連なった形状で産出する。

ウエリン石の格子定数は $a = 8.155$, $c = 4.785$ Å,

空間群 $P6_3$ または $P3$ が報告されている。山田鉱山産ウエリン石においては放射光粉末 XRD にて $a = 8.125$, $c = 4.819$ Å の値を得ており、先行研究とほぼ調和的である。一方で、透過型電子顕微鏡で山田鉱山産ウエリン石を観察したところ、電子線回折において超格子反射が認められ、主要な回折斑点については空間群 $R3$ でも指数付けが可能であることが確認された。

単結晶 X 線回折実験では、 $a = 14.074(3)$, $c = 14.455(3)$ Å の三方晶系 P 格子が示唆されたが、観測されない反射指数を詳細に検討したところ、 c 軸を双晶軸とする $R3$ 格子の双晶としても説明可能であることがわかった。この $R3$ 格子は平均構造の空間群 $P6_3$ の a 軸を $\sqrt{3}$ 倍、 c 軸を 3 倍 (体積 9 倍) にした部分群に相当する。また常に双晶をなす理由は $P6_3$ の擬対称を持つことで説明がつく。そこで空間群 $R3$ の双晶として解析を試みたところ、W サイトの 1/3 が周期的に空孔となった超構造であることが判明した。

Keywords: welinite, cation ordering, superstructure, silicate

Corresponding Author: k-momma@kahaku.go.jp

ユタ州アイアン郡産天然磁石に見られる微細組織と組成

大川真紀雄*, 安東淳一 (広島大・院理), 富岡尚敬 (JAMSTEC・高知コア研),
兒玉優 (マリン・ワーク・ジャパン)

Microstructure and chemical composition of lodestone from Iron County, Utah, USA

Makio Ohkawa*, Jun-ichi Ando (Hiroshima Uni. Sci.), Naotaka Tomioka (JAMSTEC),
Yu Kodama (Marine Works Japan)

はじめに

磁鉄鉱はフェリ磁性体としてよく知られているが、強い磁力を持つものの産出はまれである。しかし一部に強い磁性を示す磁鉄鉱が存在し、その鉱石は「天然磁石」と呼ばれ、低温酸化による磁赤鉄鉱化 (I型) や高温酸化によるイルメナイトラメラの析出による粒子サイズの細分化 (II型) が強い磁化を獲得できる素因とされている。どちらのタイプでも磁化の原因としては落雷による強い磁場にさらされたという説 (Wasilewski and Kletetschka, 1999) が最も有力である。

アメリカ合衆国ユタ州アイアン郡に産する天然磁石はI型の代表例と言ってもよく、高い残留磁化を持ち、先行研究も多い。地表付近での酸化による磁赤鉄鉱 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 化が起こっているとされ、Banfield ら (1994) による TEM を用いた微細組織の観察では磁鉄鉱中に磁赤鉄鉱の連晶組織が発達しているという結果が報告されている。また Xu ら (2017) は磁赤鉄鉱と赤鉄鉱の境界に存在する $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノドメインが高い保磁力の原因となっている可能性を指摘している。本研究では同産地の試料を用い、化学組成・微細組織を再検討した。

実験

比較のための他産地の試料を含めて計 10 試料から薄片を作成し、EPMA (JEOL JXA-8200) による化学分析を行なった。また、それぞれ数ミリグラムを分取し、SQUID 磁束計 (Quantum Design MPMS) を用いて磁化測定を行った。ユタ州産試料については集束イオンビーム装置 (SMI4050) を用いて超薄切片

を作成し、分析電子顕微鏡 (JEM-ARM200F) で観察した。

結果と考察

磁鉄鉱中の不純物元素として Si, Mg, Al, Ca が挙げられ、低倍率の反射電子像では Si 成分の多寡による累帯構造が認められるが、高倍率では 1 ミクロン以下のケイ酸塩鉱物粒子が磁鉄鉱中に多数含まれていることが確認できる。さらに TEM 像ではホストの磁鉄鉱と Si 含有磁鉄鉱との連晶組織が観察された。EDS による組成分析から、ホストの磁鉄鉱は Si をほとんど含んでいないことがわかった。また、Si 含有磁鉄鉱の組成は Xu ら (2014) によって提案された $[\square_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}_{0.5}]^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4$ が妥当であると考えられる。

今回の結果はこれまでの定説である“低温酸化による磁赤鉄鉱化”とは整合しない。さらに Si 含有磁鉄鉱が磁赤鉄鉱と同様の欠陥スピネル構造であることから、先行研究で観察された磁赤鉄鉱は Si 含有磁鉄鉱の誤認であった可能性も示唆できる。他産地の I 型天然磁石も Si を有意に含有し、ユタ州産に酷似した組織を確認できる。よって I 型天然磁石についての低温酸化説は再検討すべきであると考えられる。

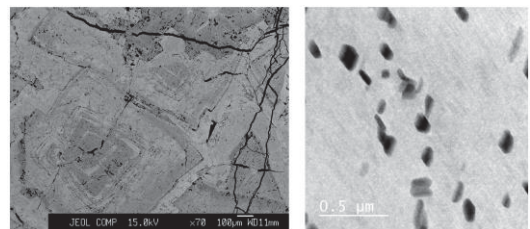


図. BSE 像 (左) および HAADF 像 (右)

Keywords: lodestone, magnetite, Si-substitution, intergrowth

*Corresponding author: ohkawa@hiroshima-u.ac.jp

電子線マイクロアナライザによる磁鉄鉱中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$

市村康治, 小暮敏博 (東京大学)

Determination of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in magnetite by electron probe microanalysis

Koji Ichimura*, Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo)

鉱物中の鉄価数($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$)を決めるために、これまでに Mössbauer 分光法, XANES 分光法, TEM-EELS によって多くの研究が行われているが, 電子線マイクロアナライザによっても測定技術の研究が進められている (Flank-method [1])。今回, 生体鉱物や環境中で風化した magnetite に応用するために flank-method の評価を試みた。

Flank-method による $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ の較正のため, それぞれ 1 種類の goethite, hematite, wüstite, ilmenite, 3 種類の magnetite の試料を用いた。樹脂包埋したこれらの試料を研磨して FE-EPMA により主要元素の定量分析を行った後, 鉄の $L\beta/L\alpha$ を測定した。Magnetite と ilmenite については FE-EPMA で得られた化学組成により $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ を計算した[2]。含まれている鉄の自己吸収による $L\beta/L\alpha$ の補正を行うため, $L\alpha/L\beta$ と ΣFe の組み合わせによる多変量解析により flank-method による $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ の回帰式を得た。

Flank-method による $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ と化学組成により計算した $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ は, きれいな相関が確認された (Fig. 1)。従って, 今回の較正に用いた試料と組成に近い鉄酸化物であれば, 鉄価数の決定に適用できると考えられる。

電子ビームによる $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ への影響を評価するために, ビーム径を 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 5.0 μm に変えて, 1 点につき 50 秒の測定時間で magnetite の同じ分析位置でそれぞれ 20 回の繰り返し測定を行った。いずれも $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ に顕著な変化は見られず, 各ビー

ム径で測定した 20 回の平均の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ は ± 0.01 の範囲で同じとなった。このことから, サブマイクロメートルビームでの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ の測定が可能と考えられる。

手法の注意点として, EPMA の光軸と分光器の整備後に, 整備前と同じ設定条件で測定したところ, $L\beta/L\alpha$ の強度が 10% 変化した。整備前に作成した回帰式を用いて整備後の $L\beta/L\alpha$ をそのまま適用した場合, magnetite の flank method による $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ は 0.09 変化する。このため, 分光器の位置の再現性は注意深く確認する必要がある。

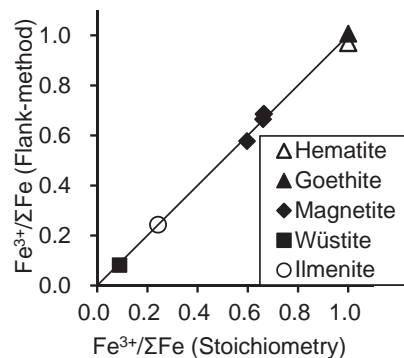


Fig. 1 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ determined by flank method vs $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ calculated from stoichiometry

[1] Höfer et al. (1994) *Eur. J. Mineral.*, **6**, 407-418.

[2] Carmichael et al. (1967) *Contrib. Mineral. Petr.* **14**, 36-64.

Keywords: valence, magnetite, EPMA

*Corresponding author: ichimura@eps.s.u-tokyo.ac.jp

鉱物の高温その場透過型電子顕微鏡に向けて：

石英(SiO_2), Ca_2SiO_4 , Cu, Si の予備観察

三宅亮(京大・院理)・伊神 洋平(名大・未来研)・前田凌 (京大・院理)

In-situ TEM observation of minerals: quartz (SiO_2), Ca_2SiO_4 , Cu, Si

Akira Miyake (Kyoto Univ.)*, Yohei Igami (Nagoya Univ.) and Ryo Maeda (Kyoto Univ.)

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた鉱物の高温その場観察は、Morimoto et al. (1989) で、1300 °Cまで加熱できる2軸ホルダーの開発が報告され、このホルダーを用いた研究としては、例えば Shimobayashi & Kitamura (1991), Shimobayashi (1992) などで輝石の相転移についてなどがある。しかし、2軸傾斜を伴った高温ホルダー制作の困難さなどのため、その後大きな発展はなかった。

近年、半導体回路の集積技術の一つである MEMS (Micro Electro Mechanical System) 技術がめざましく発展している。この技術を用いた、2軸傾斜を伴った環境セルを組み込んだ TEM ホルダーが作られるようになり、ナノスケールでのその場観察が可能となった。これらの MEMS チップで再現する温度は、前もってラマン分光や赤外分光などを用いて販売元が構成しており、その値を用いることになる。前もって得られている設定温度と実際の試料温度については、Au のナノ粒子を用いた実験が行われており、良い一致を示すことが示されている (Niekel et al., 2017)。しかし、1,000 °Cを超えるような高温域でのチェックは行われていない。本研究では、DENS solutions 社の高温加熱ホルダー (Wildfire D6) および MEMS chip (現在の新しいタイプと以前のタイプ) を用いて、相転移温度が決められている鉱物 (石英、 SiO_2)、セラミックス材料 (Ca_2SiO_4)、および融点がわかっている Cu, Si の高温その場

加熱実験を行い、と設定温度との違いについて検討を行った。 Ca_2SiO_4 の相転移温度については、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 BL-4B2 にて、高温粉末 X 線回折実験により確認した。高温加熱用の TEM 試料は、集束イオンビーム装置を用いて、薄膜化および MEMS チップへの接着を行った。

石英 (SiO_2) は、573 °Cで、低温相から高温相へ相転移し、この相転移温度付近では、インコメンシュレート (INC) 相が出現することが知られている。石英のその場観察の結果、INC に似た構造が、設定温度約 610 ~ 640 °Cで観察できた。この温度は、実際の相転移温度 (573 °C) と比較して約 40 ~ 70 °C高い。さらに高温での相転移を用いた Ca_2SiO_4 の実験では、さらに温度差が大きくなる傾向を得ている。

一方、Cu, Si の融点 (Cu: 1085 °C, Si: 1414 °C) を用いた実験では、Cu では 1100°C 付近で、Si は 1400°C 付近では、融けている様子が観察できた。

Morimoto et al. (1989) Mineral. J., 14, 246.

Shimobayashi & Kitamura (1991) Phys. Chem. Minerals, 18, 153.

Shimobayashi (1992) American Mineralogist, 77, 107

Niekel et al. (2017) Ultramicroscopy, 176, 161.

Keyword: in-situ heating TEM observation, MEMS chip

Corresponding author: miya@kueps.kyoto.ac.jp

シリカ鉱物の仮像組織

長瀬敏郎(東北大・総学博), 門馬綱一(国立科学博物館), 石橋 隆(益富地学),
浜根大輔(東京大・物性研), 栗林貴弘(東北大院・理),

Texture analyses of pseudomorphs of silica minerals

T. Nagase* (Tohoku Univ.), K. Momma (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), T. Ishibashi (Masutomi
Mus. Geosci.), D. Nishio-Hamane (Tokyo Univ.), T. Kuribayashi (Tohoku Univ.),

【はじめに】

シリカ鉱物では、比較的温度の低い熱水からはさまざまなシリカ鉱物の準安定相が晶出することが知られている。このような、準安定相は安定相へと変化する。この際、多くの準安定相はその外形を保ちながら、石英に変化していることが多く、準安定相の仮像(仮晶)を呈する。これまでの研究により、シリカ多形間での仮像については、黒珪石(例えば、門馬ほか, 2013, 石橋ほか, 2015), 千葉石(例えば、門馬ほか, 2011, Momma *et al.* 2011), 未知包接シリカ化合物(下林ほか, 2014)などが報告されている。このような仮像の内部には、様々な組織が認められる。準安定相として晶出したシリカ多形から石英への相転移過程を明らかにするため、仮像組織について結晶学的な解析をおこなった。

【試料ならびに観察方法】

観察試料には、国内外から産した黒珪石、千葉石、蛋白石(opal)、方珪石(cristobalite)を用い、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡観察(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)による組織観察を行い、方位解析には、電界放射型電子顕微鏡(JEOL JEM-7001)に付随した電子線後方散乱回折装置(OXFORD, AZtec EBSD system)を用いた。ラマン分光測定には日本分光社製NRS-5100を用い、励起波長は785 cm⁻¹を使用した。

【結果ならびに考察】

黒珪石仮像は結晶が全て同一に消光するものや、消光方位が異なる幾つかの分域に分かれる結晶、玉髄(chalcedony)によって交代されたものなど多様な組織が認められる。EBSDでの方位解析の結果、黒珪石後のマイクロ石英の方位は黒珪石の(100)面に垂直となるように石英のc軸が配向している場合が多い。結晶内部には細かいドフィーネ双晶分域が認められる。また、断面をSEMで観察すると、非常に多くの細かい空隙が観察されるのも特徴の一つである。玉髄に交代している場合は玉髄の繊維方向(c軸に垂直)が黒珪石の(100)面に垂直であることが多く、マイクロ石英粒子の場合と異なる。

千葉石ではマイクロ石英粒子によって交代される場合が多く、モザイク状の組織を示す。千葉石の外形と石英方位との関係は乏しい。黒珪石と同じく内部には細かい空隙が観察される。

方珪石の単結晶が石英に交代される場合位は、マイクロ石英粒子によって交代され、ほぼ一つの石英粒子によって交代されている。細粒な方珪石(オパールCT)では方位関係が認められ、方珪石の<101>と石英のc軸が並行となる。蛋白石が交代されると玉髄が形成される。

Keywords: silica mineral, pseudomorph, quartz, chibaite, melanophlogite

*Corresponding author: nagase@m.tohoku.ac.jp

大日向酸性岩類の石英結晶の固相および多相包有物

黒澤 正紀* (筑波大・生命環境)

SEM-EDS analyses of solid and polyphase-fluid inclusions in quartz crystals from Oohinata acidic rocks, Nagano prefecture.

M. Kurosawa*(Life Env. Sci., Univ. Tsukuba)

Daughter minerals in polyphase fluid inclusions of quartz crystals from quartz veins in granodiorites at the Miocene Oohinata acidic rocks, Nagano prefecture, Japan, were analyzed with a SEM-EDS to examine chemistries of highly-saline hydrothermal fluids from Miocene granitoids associated with polymetallic ore deposits in Japan.

花崗岩と周辺岩類に良く認められる多相流体包有物は、主に初生熱水流体の沸騰で生じた高濃度塩水が鉱物中に捕獲されて形成される。高濃度塩水には、塩分以外に多量の金属が溶存するため、冷却の際に多様な塩類が固相として包有物内に析出する。高塩濃度・高金属濃度流体は、金属鉱床の形成と非常に密接なため、多相包有物の析出結晶の種類は、鉱床形成に関与した熱水流体の化学的特徴や酸化還元状態を示す指標として重要となる。

日本の主要な金属鉱床の母岩である新第三紀花崗岩の多相包有物の析出結晶では、銅・鉛・亜鉛鉱床を伴う花崗岩類(対馬・丹沢)で詳しい検討があるが、多種の金属を産する多金属型鉱床を伴う花崗岩について詳細な報告は少ない。そこで、今回は、小規模な多金属型鉱床を伴う茂来山花崗岩に随伴した大日向酸性岩類中の熱水石英脈の多相包有物の析出結晶をSEM-EDSで分析した。茂来山花崗岩は中新世の秩父花崗岩とSr初生値や化学的特徴がほぼ同じなため、秩父鉱山の様な大規模多金属型鉱床を形成する熱水流体の化学的情報についても得られる可能性がある。

試料には、長野県佐久穂町の灰立沢沿いの採石場に露出する大日向酸性岩類の花崗閃緑岩中に貫入した石英脈の石英単結晶の多相流体包有物を用いた。石英表面には、菱沸石・黄鉄鉱が付着し、少量の束沸石、微小なルチル・フッ素燐灰石も観察された。同所の石英脈には、微小な閃亜鉛鉱・黄銅鉱・方鉛鉱・車骨鉱・濃紅銀鉱・ワイブル鉱等の産出も報告されている(平間ほか 2015; 平・小菅 2017)。

石英単結晶の周辺部には、固相包有物として多量の硬石膏と少量の黄鉄鉱・重晶石が、

結晶底部には白雲母・ルチル、微量の輝水鉛鉱の包有物が認められた。

試料の石英単結晶の主要な流体包有物は気相包有物で、2相包有物がそれに次ぎ、結晶中央～底部には多相包有物も多く含まれる。多相包有物には岩塩・カリ岩塩だけのものと、それらに異方性透明結晶・赤色透明結晶・不透明微小物を伴うものが存在した。周辺の花崗閃緑岩の多相包有物にも、岩塩・カリ岩塩を含むもの、その他に鉄塩化物、少量のCaCl₂・赤鉄鉱・黄銅鉱・硬石膏を含むものがある(菅原ほか 2004; Ishiyama et al. 2006)。

今回、石英試料の破断面に露出した多相包有物中の析出結晶をSEM-EDSで分析した結果、岩塩・カリ岩塩・FeCl₂・カリマンガン塩化物・CaCl₂、鉄酸化物・鉄フッ化物、カリ長石・白雲母・ルチル・硬石膏・重晶石・黄鉄鉱・黄銅鉱が認められた。多相包有物から漏出した液相の蒸発乾固物を分析すると、NaClとKCl以外にB・Mg・Al・S・P・Ca・Ti・Mn・Cr・Fe・Co・Ni・Zn・Snも検出された。

今回の試料の固相包有物は、銅・鉛・亜鉛鉱床を伴う花崗岩類や熱水脈に一般的な緑泥石・角閃石・電気石でなく、硬石膏・ルチル・白雲母であり、酸性でやや硫黄に富み、酸化的な熱水流体から形成されたことを示唆している。また、多相包有物の析出結晶も同様な特徴の流体を示唆する。多相包有物の液相蒸発乾固物も通常の銅・鉛・亜鉛型花崗岩のそれらと異なる多様な金属を高濃度で含んでおり、酸性流体が花崗岩マグマからの多種の金属の抽出に重要な役割を果たした可能性を暗示する。多金属溶存酸性流体が多金属型鉱床形成の花崗岩流体の特徴である可能性がある。

Keywords: Fluid inclusion, daughter crystal, SEM, granite, hydrothermal fluid

*Corresponding author: kurosawa@geol.tsukuba.ac.jp

南極大陸セール・ロンダーネ山地、 イットリウムに富むジルコノライトの化学的特徴

志村俊昭 (山口大)・宮脇律郎・門馬綱一 (国立科博)・亀井淳志 (島根大)・
東田和弘 (名古屋大)・大和田正明 (山口大)・柚原雅樹 (福岡大)

Chemical feature of Yttrian Zirconolite from the Sør Rondane Mountains, Antarctica

T. Shimura* (Yamaguchi Univ.), R. Miyawaki, K. Momma (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), A. Kamei (Shimane Univ.), K. Tsukada (Nagoya Univ.), M. Owada (Yamaguchi Univ.), and M. Yuhara (Fukuoka Univ.)

Zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) is rare oxide minerals. We found yttrian zirconolite from the Sør Rondane Mountains, East Antarctica. The sample locality of this study is located in the Koyubi Ridge of the Brattnipene area. The zirconolite is found from a Mg-Al rich, Si-poor granulite facies skarn. The skarn rocks contain several kinds of Zr, Ti, REE, and U-Th bearing minerals. These are uraninite, polycrase-(Y), zircon, baddeleyite, geikielite, rutile, and magnesiohögbohmite-2N4S. The zirconolite has very low Ca content but contains significant amounts of REE, U, Th, and Nb. Ca-site of this zirconolite is replaced by REE over 80%. The chemical formula is (REE, U, Th) (Zr, Hf) (Ti, Al, Fe, Mg)₂ O₇.

ジルコノライトは理想構造式 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ で表される希少な酸化鉱物で (Bayliss et al., 1989), SiO_2 に乏しく高温で形成された岩石, 例えば月の玄武岩・斜長岩・インパクトメルト角礫岩, 地球の苦鉄質～超苦鉄質岩・サフィリングラニュライト・エメリーなどから報告されている。ジルコノライトは U や Th を含むことから, 月の年代学に用いられているほか, 高レベル放射性廃棄物の固定 (SYNROC) にも利用されている。

本研究の試料は東南極大陸セール・ロンダーネ山地中央部のブラッドニーパネ地域の小指尾根において, 第 50 次日本南極地域観測隊の地質調査により採取された。周辺の岩石は 6～5 億年前のグラニュライト相変成作用を被っている。この地域のドロマイトマープルの近傍から, Mg-Al に富み Si に乏しい変成スカルンが見いだされており, その中から新鉱物マグネシオヘグボマイト 2N4S が発見されている (IMA#2010-084, Shimura et al., 2012)。この変成スカルンは, 鉱物組合せから主に以下の 3 タイプに分類できる。

- ① Fo + Spl + Phl + Gk + Rt
- ② Hgb + Crn + Spl + Phl + Clc
- ③ Amp + Spl + Phl

これらの変成スカルンには, いずれのタイプにもジルコノライトが含まれている。また他にウラニナイト・ポリクレーズ(Y)・ジルコン・U-Th に富むグロシュラーなど, 様々な U-Th 含有鉱物も含まれている。

このジルコノライトについて, EPMA によりほぼ全ての REE を含む 33 元素定量分析をおこなった。その結果, Ca が少なく REE が多い特異な組成で, Y_2O_3 は最大約 9.1wt%, REE 合計では最大約 20.7wt% も含まれていた。これはこれまで地球・月から報告されているジルコノライトの中で最も REE に富む組成である。カチオンバランスを検討したところ, 理想構造式 $\text{Ca}^{2+}\text{ZrTi}^{4+}_2\text{O}_7$ に対し, $(\text{REE}^{3+}, \text{U}, \text{Th}) (\text{Zr}, \text{Hf}) (\text{Ti}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+})_2 \text{O}_7$ のような組成である事がわかった。Y が Ca のサイトの 6 割を, REE 合計では 8 割を, REE+U+Th 合計では 9 割を置換している。

このジルコノライトは $\text{ThO}_2 = 2\sim 3\text{wt}\%$, $\text{UO}_2 = 3\sim 7\text{wt}\%$ 含むためメタミクト化が著しく進行し, 光学的等方体になってしまっている。今後の結晶構造解析が課題である。

Reference

Bayliss et al. (1989) *Mineral. Magazine*, **53**, 565-569.
Shimura et al. (2012) *Amer. Mineral.*, **97**, 268-280.

Keywords: zirconolite, yttrium, REE, Sør Rondane Mountains, Antarctica

Corresponding author: smr@yamaguchi-u.ac.jp

岡山県高梁市布賀鉱山産 vimsite

湯浅 愛美・小林 祥一* (岡山理大・理)・草地 功 (岡山大)・岸 成具・田邊 満雄

Vimsite from the Fuka mine, Takahashi, Okayama, Japan

Manami Yuasa, Shoichi Kobayashi* (Okayama Univ. Science), Isao Kusachi (Okayama Univ.),

Shigetomo Kishi, Mitsuo Tanabe

Vimsite は $\text{CaB}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ 組成のホウ酸塩鉱物で、ロシアのウラル山脈のスカルン鉱床に伴って初めて発見され、Shashkin et al. (1968) によって、物理学のおよび化学的性質とともに記載された。ウラル産 vimsite は、uralborite と共に長さ 2mm のやや長い無色透明の結晶としてスカルン中に生じ、他に garnet などと共に産する。結晶構造の解析は、Shashkin et al. (1969) によって行われたが、後に Simonov et al. (1976) によって精密化されている。Vimsite は、これまで布賀から報告してきた calciborite, uralborite, nifontovite などと同様に $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:1$ で特徴付けられる metaborate である。また vimsite (C2/c) は、uralborite ($\text{P}2_1/\text{n}$) と同質異像の関係にある。

今回、岡山県布賀鉱山での調査において、2011 年に新鉱物として報告された shimazakiite を主体とするホウ酸塩鉱物集合体から、日本新産となる vimsite を見出したので報告する。布賀産 vimsite は、shimazakiite とその周囲の晶出石灰岩との境に産する灰白色の sibirskite 濃集部あるいはその周辺部に、priceite, uralborite, calciborite, kurchatovite などと共に粒状あるいは脈状として産する。肉眼ではやや灰色で光沢のある粒状結晶として産し、一方向の明瞭な劈開がみられる。鏡下では無色で柱状を示す。鏡下で分離した試料は粉末 X 線回折装置によって同定した。X 線によって得られた主な回折

線 [$d\text{\AA}(\text{I}) (\text{hkl})$] は、3.46(100)(202), 6.93(28)(101), 2.31(10)(303), 3.04(9)(103), 2.22(9)(020) で、これらの値から最小自乗法によって精密化した格子定数は、単斜晶系で $a=10.021(10)$, $b=4.434(7)$, $c=9.618(15)$ \AA , $\beta=91.205(2)^\circ$ となり、Simonov 他 (1976) によるウラル産(pdf カード 01-073-2458) の $a=10.026(2)$, $b=4.440(1)$, $c=9.558(3)$ \AA , $\beta=91.31(2)^\circ$ に比べ、布賀産は c 軸の長さがいくらか長いがほぼ一致している。

EPMA(WDS)による定量分析値を以下の表に示す。O=6 として求めた実験式は、 $(\text{Ca}_{0.992}\text{Mg}_{0.009}\text{Fe}_{0.003}\text{Mn}_{0.001})_{\Sigma 1.005}\text{B}_{1.995}\text{O}_{1.993}(\text{OH})_{4.007}$ であり、Shashkin et al. (1968) によって示されたウラル産 vimsite とほぼ一致している。

Chemical composition of vimsite

No.	1	2
B ₂ O ₃ (wt%)	42.92 (41.64 - 43.89)	42.2
CaO	34.38 (32.50 - 36.60)	34.0
MgO	0.22 (0.00 - 1.09)	
FeO	0.13 (0.00 - 0.57)	
MnO	0.03 (0.00 - 0.12)	
H ₂ O	22.31*	23.8
Total	100	100
Number of ions the basis of O=6		
B	1.995	1.94
Ca	0.992	0.97
Mg	0.009	
Fe	0.003	
Mn	0.001	
H	4.007	4.23

1. Fuka, 2. Ural (Shashkin et al., 1968), *difference

Keywords: vimsite, metaborate, skarn, Fuka

*Corresponding author: kobayashi@das.ous.ac.jp

岡山県高梁市布賀鉱山産 fedorovskite

金城 真奈未・小林 祥一* (岡山理大・理)・草地 功 (岡山大)・岸 成具・
田邊 満雄・市橋 好紀

Fedorovskite from the Fuka mine, Takahashi, Okayama, Japan

M. Kinjo, S. Kobayashi* (Okayama Univ. Sci.), I. Kusachi (Okayama Univ.), S. Kishi, M. Tanabe
and Y. Ichihashi

Fedorovskite は $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_6$ 組成のカルシウムマグネシウムの含水ホウ酸塩鉱物で, roweite $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_6$ と類質同像の関係にある. Fedorovskite は最初ロシアの Solongo のホウ素鉱床で発見され, sakhait, frolovite, uralborite と共に, あるいは細脈や晶洞中に単独で見出され, Malinko 他(1976)によって記載された. さらに, これまでに報告されている Franklin および Solongo 産 roweite は, roweite - fedorovskite シリーズの中間組成であることを示している.

今回, 岡山県高梁市布賀鉱山のスカルン中で shimazakiite を主体とするホウ酸塩鉱物集合体付近で, 日本新産となる fedorovskite を見出した. 布賀産 fedorovskite は shimazakiite と晶出石灰岩との間のゾーン中で, fluorite が比較的集合した部分に cahnite, calcite および ettringite, 未同定鉱物などと共に産する. Fedorovskite は肉眼では灰色から暗灰色を示し, 鏡下では半透明ないし不透明の鉱物集合体としてみられ, その中に calcite および chalcocite がスポット状に入っている. 粉末 X 線回折によって得られた主な回折線 [$d\text{\AA}(hkl)$] は, 3.92(100)(201), 2.58(63)(321), 3.91(61)(130), 1.94(58)(323)で, これらの回折線データをもとに最小二乗法によって精密化した格子定数は, 斜方晶系で $a=8.913(8)$, $b=13.089(18)$, $c=8.275(16)\text{\AA}$ であった. ICDD26-1065 に示された Malinko 他(1976)による $a=$

8.96, $b=13.15$, $c=8.15\text{\AA}$ とほぼ一致している. Roweite から fedorovskite に, Mg/Mn 比の増加に伴い, 格子定数は減少する傾向を示す.

EPMA(WDS)による定量分析値 (10 点の組成範囲) は, 下表に示す通りである. $\text{O}=13$ とした実験式は, $\text{Ca}_{2.063}(\text{Mg}_{1.948}\text{Fe}_{0.073}\text{Mn}_{0.023}\text{Zn}_{0.002}\text{Co}_{0.001}\text{Ni}_{0.001})_{\Sigma 2.048}(\text{B}_{3.949}\text{Si}_{0.107})_{\Sigma 4.056}\text{O}_{7.499}(\text{OH}_{5.501}\text{F}_{0.591})_{\Sigma 6.092}$ であり, Malinko 他(1976)によって得られた分析値に比べ, 布賀産は fedorovskite の端成分に近いことがわかる. 布賀産では B の位置に Si が, また OH の一部を F が置き換えていることが特徴で, B と Si との間には負の相関関係が認められる.

Chemical composition of fedorovskite

	1	2
B ₂ O ₃ (wt%)	34.24 (32.44 - 35.61)	35.4
SiO ₂	1.60 (0.10 - 4.31)	
CaO	28.82 (26.87 - 30.28)	25.2
MgO	19.56 (18.21 - 20.69)	11.6
FeO	1.32 (0.44 - 1.94)	1.3
MnO	0.41 (0.33 - 0.52)	11.6
ZnO	0.04 (0.00 - 0.23)	
CoO	0.02 (0.00 - 0.05)	
NiO	0.01 (0.00 - 0.03)	
F	2.80 (2.28 - 3.31)	
H ₂ O	12.34*	n.d.
O=F	-1.18	
Total	100	
Number of ions on the basis of O=13		
B	3.949	4
Si	0.107	
Ca	2.063	2
Mg	1.948	1.3
Fe	0.073	
Mn	0.023	0.7
Zn	0.002	
Co	0.001	
Ni	0.001	
F	0.591	
H	5.501	6

1. Fuka, 2. Solongo, Russia (converted to oxide), * difference

Keyword: fedorovskite, Ca-Mg borate, skarn, Fuka

*Corresponding author: kobayashi@das.ous.ac.jp

群馬県南部地域産鍾乳石状シュベルトマン石

川崎雅之* (狭山市)、斉藤俊一 (富岡市)、佐野貴司・門馬綱一・
草場陽子・宮脇律郎・松原 聡 (国立科学博物館)

Schwertmannite speleothems from the south-area of Gunma Prefecture

M.Kawasaki*(Sayama), S.Saitou(Tomioka), T.Sano・K.Momma・Y.Kusaba・R.Miyawaki・
S.Matsubara(National Museum Nat. Sci.)

We studied speleothems from several caves in the south-area of Gunma Prefecture. Speleothems were identified as schwertmannite by X-ray powder diffraction and the content of As impurity was characterized to be 2000ppm by X-ray fluorescence analysis.

シュベルトマン石は1994年に報告された低結晶性の鉄オキシハイドロキシ硫酸塩鉱物で、組成式は $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($16-y=2z$, $2.0 < z < 3.5$) である。主に鉱山から排出された pH3 前後の酸性溶液中で、鉄酸化細菌により Fe(II) が Fe(III) になることで形成されている (Bigham et.al., 1994)。

日本では群馬県群馬鉱山・西ノ牧鉱山、岐阜県平湯鉱山、秋田県玉川温泉、岩手県松尾五色沼などから、流水中の沈殿物または液面上に析出したバイオフィルムの構成鉱物として報告されている。

今回、我々は群馬県南部地域において、洞窟中より採取した黒褐色の鍾乳石がシュベルトマン石であることを確認した。海外では鍾乳石としての産出は知られているが、国内での確認は初めてと思われる。

洞窟内での鍾乳石の分布は局所的に片寄っていて、岩盤の亀裂に沿った酸性地下水

(pH=3~5 程度) の染み出しによって形成されたと考えられる。形態は、つらら状の物が多いが、小型の石筍様のもの、カーテン、リムストーン、石柱も見られる。当初、色調からこれらをゲータイトと予想したが、X線回折によりシュベルトマン石と決定された。

つららの中心にはパイプ状の空隙があり、流体の通路になっている。但し、大きなつららでは、見かけ上、閉塞されているものも多い。その周囲には薄板が同心円状に配列し、層状組織をなしている。

蛍光 X 線分析でヒ素がおおよそ 2000 ppm 含まれていることがわかった。シュベルトマン石は準安定鉱物であるが、ヒ素などの吸着が相変化を遅延させている (富士・佐藤、2003)。産地近傍では鉱化作用により、黄鉄鉱やヒ素含有鉱物が産出しているため、酸性地下水によりシュベルトマン石の鍾乳石が形成されたと考えられる。

Keywords : schwertmannite, speleothem, stalactite, As

Corresponding author : quartzcrystal@goo.jp(M.Kawasaki)

福島県御斎所鉱山産含水ヒ酸塩鉱物の再検討

浜根大輔*(東大・物性研), 鈴木保光

Reinvestigation for hydrous arsenates from the Gozaisho mine,
Fukushima Prefecture, Japan

Daisuke Nishio-Hamane (ISSP, Univ. of Tokyo), Yasumitsu Suzuki

福島県御斎所鉱山からは多種の含水ヒ酸塩鉱物が産出することが知られるが、一部はそのデータが引用できる形で公表されておらず、実体が不明となっている。また近年になり海外で含水ヒ酸塩鉱物の新種が報告される例が増えてきたことから、多種の含水ヒ酸塩鉱物を産出する福島県御斎所鉱山においても再検討が望まれる。1990年代後半に御斎所鉱山から採集された試料を調査したところ、カステラロ石(Castellarite)、コラロ石(Coralloite)、ミゲルロメロ石(Miguelromeroite)、パラブランド石(Parabrandtite)を新たに確認できたのでここに報告する。いずれの含水ヒ酸塩鉱物もケイ酸塩を主体とするマンガン鉱石に生じる裂傷の隙間および鉱石を切る脈として生じている。

カステラロ石は2015年にイタリアMonte Nero鉱山およびValletta鉱山から見いだされた鉱物で、 $\text{Mn}^{2+}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ を端成分とする。御斎所鉱山はこれに続く発見となる。カステラロ石は繊維状や薄板状の結晶が束状に集合し、無色から白色で強い絹糸光沢を示す。以下に分析値と格子定数を示す。

分析値： $(\text{Mn}_{2.98}\text{Ca}_{0.01})(\text{As}_{1.86}\text{P}_{0.14})\text{O}_8 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
格子定数： $a = 8.763, b = 13.478, c = 18.666 \text{ \AA}, \beta = 94.87^\circ, V = 2196.6 \text{ \AA}^3$

コラロ石は2010年にイタリアMonte Nero鉱山から発見された鉱物で、 $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を端成分とする。同じイタリア内からValletta鉱山からも産出が知られる。赤褐色を示し、粉状から不定型な板状結晶として認識され、二酸化マンガン被膜の上に産し、無色透明で剣状結晶のミゲルロメロ石を密接に伴う。以下に分析値と格子定数を示す。

分 析 値 :

$(\text{Mn}^{2+}_{1.01}\text{Zn}_{0.01})\text{Mn}^{3+}_{1.97}(\text{As}_{1.99}\text{P}_{0.03})\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
格子定数： $a = 5.583, b = 9.766, c = 5.546 \text{ \AA}, \alpha = 94.47, \beta = 111.35, \gamma = 93.85^\circ, V = 279.3 \text{ \AA}^3$

ミゲルロメロ石は2008年にメキシコOjuela鉱山から見いだされた鉱物で $\text{Mn}^{2+}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ を端成分とする。アメリカSterling鉱山および福島県御斎所鉱山も副模式地として登録されているのだが、文献中で御斎所鉱山産の本鉱物についてはデータがほぼ示されていない。調査した範囲内で、御斎所鉱山産ビリヤエレン石とされる標本のすべてがミゲルロメロ石であった。ミゲルロメロ石は無色透明の板状結晶で、放射状に集合することが非常に多く、結晶の先端は剣状の形状を成す。ミゲルロメロ石はコラロ石や二酸化マンガンに伴うことが非常に多い。以下に分析値と格子定数を示す。

分 析 値 :
 $(\text{Mn}^{2+}_{4.78}\text{Ca}_{0.05})(\text{As}_{3.98}\text{P}_{0.09})\text{O}_{14}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$
格子定数： $a = 18.111, b = 9.330, c = 9.803 \text{ \AA}, \beta = 96.19^\circ, V = 1646.7 \text{ \AA}^3$

パラブランド石は1986年にアメリカSterling鉱山から見いだされた鉱物で、 $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を端成分とする。模式地以外の産出は文献上では知られておらず、御斎所鉱山はその第二産地となる。パラブランド石は白色から乳白色で絹糸光沢を示す被膜として産出し、結晶形は極微細な鱗片状を示す。黄色透明なマンガンベルゼリ石に伴う。多形であるブランド石との共存は確認されなかった。以下に分析値と格子定数を示す。

分析値： $(\text{Ca}_{1.90}\text{Mn}^{2+}_{0.96}\text{Zn}_{0.01})(\text{As}_{2.05}\text{P}_{0.01})\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
格子定数： $a = 5.641, b = 7.027, c = 5.976 \text{ \AA}, \alpha = 108.08, \beta = 109.73, \gamma = 96.64^\circ, V = 205.5 \text{ \AA}^3$

Keywords: castellarite, coralloite, miguelromeroite, parabrandtite, Gozaisho mine

*Corresponding author: hamane@issp.u-tokyo.ac.jp

鹿児島県大和鉱山産 reppiaite

山田 隆*、大浜多喜（鉱物同志会）、石橋 隆、藤原 卓（益富地学会館）

Reppiaite from the Yamato Mine, Kagoshima Prefecture, Japan

Takashi Yamada*, Taki Ohama, (Friends of Mineral, Tokyo),

Takashi Ishibashi, Takashi Fujiwara (Masutomi Museum of Geoscience)

Reppiaite is found from the Yamato mine, Kagoshima prefecture, metamorphosed manganese ore deposit, which is known for the occurrence of such V-minerals (haradaite, tokyoite, palenzonaite, nabiasite, saneroite, medaite, goldmanite, roscolite). Reppiaite occurs as thin prismatic crystals with striation up to 1.5mm length. The crystals show translucent deep brownish red color. Chemical analyses by EDS show the atomic ratio of Mn:V is approximately 5:2. Principal lines of reflection obtained by a X-ray powder diffraction method (d/I) are, 4.75 (100), 3.32 (11), 2.79 (23), 2.68 (43), 2.67 (22), 2.15 (21), 1.566 (14), 1.510 (18) and lattice parameters are, $a=9.615$, $b=9.550$, $c=5.400(\text{\AA})$, $\beta=98.36$ deg. and $V=490.58(\text{\AA}^3)$.

鹿児島県大島郡大和村（奄美大島）大和鉱山は日本の新鉱物、原田石の原産地として知られ、その後、バナジウムを含む各種の鉱物が報告されるようになった(表1)。その後の調査でレップピア石が確認され、今回、その鉱物学的な性質と産状について報告する。

Reppiaite (レップピア石)はイタリア、ジェノバ県レップピアのガンバテッサ鉱山から発見され1991年に承認された鉱物で、鉱物名はその地名に由来。 $\text{Mn}^{2+}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$ の組成を示す単斜晶系の鉱物である。大和鉱山では産出が期待されていた鉱物で、本邦で初めての産出である。

大和鉱山のレップピア石は黒褐色のマンガン鉱石の割れ目に、白色の菱マンガン鉱～方解石?とともに濃褐赤色半透明で条線のはっきりした板柱状結晶をなす。結晶はそれぞれ独立して集合し最長1.5mm (図1)。

電子顕微鏡装着のエネルギー分散型分光分析装置(EDS)による半定量化学分析においては、およそMn:V=5:2を得た。

X線粉末回折実験(XRD)による回折プロファイルは原産地のものによく一致し、格子定数: $a=9.615$, $b=9.550$, $c=5.400(\text{\AA})$, $\beta=98.36^\circ$, $V=490.58(\text{\AA}^3)$ を得た。

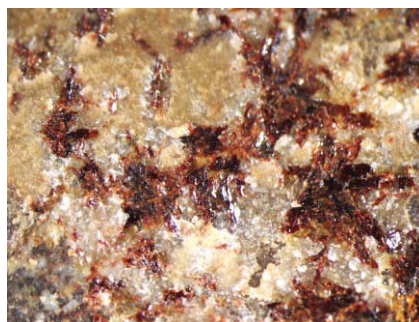


図 1. マンガン鉱石の割れ目に濃褐赤色柱状結晶をなす。(左右 5mm)

表 1. 大和鉱山産バナジウム鉱物

鉱物名	化学組成	報告者・年
灰バナジン柘榴石	Goldmanite $\text{Ca}_3\text{V}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$	Momoi S. 1964
原田石	Haradaite $\text{SrV}^{4+}\text{Si}_2\text{O}_7$	Watanabe T., <i>et al.</i> 1974
メダ石	Medaite $\text{Mn}^{2+}_6\text{V}^{5+}\text{Si}_5\text{O}_{18}(\text{OH})$	松原 聰ら. 2013
ナビア石	Nabiasite $\text{BaMn}_9(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$	山田 隆ら. 2008
パレンツォーナ石	Palenzonaite $(\text{NaCa}_2)\text{Mn}^{2+}_2(\text{VO}_4)_3$	山田 隆ら. 2008
ポピー石	Poppiite $\text{Ca}_2(\text{V}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})\text{V}^{3+}_2(\text{Si, Al})_3(\text{O, OH})_{14}$	丹羽健文, 石橋 隆. 2015
レップピア石	Reppiaite $\text{Mn}^{2+}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$	本研究. 2018
ロスコー雲母	Roscolite $\text{KV}^{3+}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	吉村豊文, 桃井 齊. 2015
サネロ石	Saneroite $\text{NaMn}^{2+}_5[\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH})](\text{VO}_3)(\text{OH})$	松原 聰ら. 2013
東京石	Tokyoite $\text{Ba}_2\text{Mn}^{3+}(\text{VO}_4)_2\text{OH}$	山田 隆ら. 2008

Keywords: reppiaite, Yamato mine, Kagoshima prefecture, vanadium mineral

*Corresponding author: yamada@nms.ac.jp

山口県美祢市長登銅山烏帽子坑における 鉱石鉱物とスカルン鉱物

永嶋 真理子 (山口大・創成科学), 森下 幸菜 (山口大・理)

Occurrence of skarn minerals from the Eboshi deposit, the Naganobori copper mine, Yamaguchi, Japan

Mariko Nagashima* and Yukina Morishita (Yamaguchi Univ.)

山口県美祢市には長登銅山、大和鉱山などの銅スカルン鉱床が複数存在する(Kato, 1916ほか). 秋吉石灰岩分布域南東部に位置する長登銅山は日本最古の銅山のひとつであり、烏帽子坑は本銅山最大の鉱床である。しかし、長登銅山と大和鉱山の鉱石鉱物およびスカルン鉱物の一般的特徴と特異性は明らかでない。本研究は、長登銅山スカルン鉱床の特徴を明らかにする研究の一環として、烏帽子坑のズリから採取された鉱石の鉱石鉱物およびスカルン鉱物の鉱物組み合わせとそれらの化学組成を検討した。

烏帽子坑の鉱体は延長約100m、最大幅は10mを超え、秋吉石灰岩と花の山花崗斑岩の接触部に沿って東西方向に伸び、65°南傾斜して存在した(Kato, 1916)。鉱石鉱物として、黄銅鉱、斑銅鉱、輝コバルト鉱、および孔雀石、藍銅鉱などの含銅二次鉱物が産し、それに伴われるスカルン鉱物はヘデンベルグ輝石を主とすることが報告されている(Kato 1916)。本研究の結果、烏帽子坑鉱石では輝コバルト鉱、黄銅鉱、黄鉄鉱、キューバ鉱、銅藍、ウィチヘン鉱、自然蒼鉛、斑銅鉱、閃亜鉛鉱、輝蒼鉛鉱、錫石、含Ag鉱物(マチルダ鉱 AgBiS_2 、ヘッス鉱 Ag_2Te)、含Te鉱物(ヘッス鉱、都茂鉱 BiTe)、魚眼石が同定された。鉱物組み合わせおよび岩石組織より、1) 早期に輝コバルト鉱、2) 早期～中期に黄鉄

鉱、黄銅鉱、含Bi鉱物、3) 黄銅鉱晶出後の中期～後期にかけて斑銅鉱が産し、4) その後含Ag・Te鉱物が晶出し、5) 最末期にカリウム、フッ素に富む流体により魚眼石が形成された、と考えられる。スカルン鉱物の特徴は、灰鉄ザクロ石($\text{Adr}_{100-96}\text{Grs}_{0-3}\text{Sps}_{0-1}$)および珪灰石からなる部分もみられるが、ヘデンベルグ輝石(Hd成分～98mol%)が最も卓越する。

秋吉石灰岩分布域の西部に位置する大和鉱山は於福花崗岩による接触変成作用で形成され、黄銅鉱や黄鉄鉱に加え、輝銀鉱、マチルダ鉱、輝ビスマス鉱、自然蒼鉛、輝コバルト鉱、褐錫鉱、黄錫鉱の鉱石鉱物が産し、脈石はガーネットスカルンを主とする(Nagashima et al. 2016; Sasaki et al. 2016)。大和鉱山産鉱石で主要である黄銅鉱や黄鉄鉱は、烏帽子坑鉱石中では少量かつ限定的で、黄銅鉱外縁部における斑銅鉱の交代がみられる。さらにザクロ石、単斜輝石の化学組成は、烏帽子坑産鉱石中では高いFe含有量を示し、組成変化は小さいが、大和鉱山のスカルン鉱物は化学組成変化が大きい($\text{Adr}_{99-18}\text{Grs}_{80-1}\text{Sps}_{3-0}$, $\text{Hd}_{91-5}\text{Di}_{93-2}\text{Jhn}_{9-1}$; Nagashima et al. 2016)。烏帽子坑鉱石では最晩期に魚眼石の晶出が確認されることから、於福花崗岩と花の山花崗斑岩から由来する熱水化学組成の違いが示唆される。

Keywords: Naganobori, copper, skarn, hedenbergite

*Corresponding author: nagashim@yamaguchi-u.ac.jp

宗像市神湊草崎半島産鉱物

上野禎一*・中武俊郎（福岡石の会）・北風嵐（山口大学学術資料展示館）

Minerals from the Kusazaki Peninsula, Konominato, Munakata-city

Teiichi Ueno*, Toshiro Nakatake (Fukuoka Mineral Club)

& Arashi Kitakaze (Museum for Ore mineral, Yamaguchi University)

1. はじめに

宗像地域には、小規模だが江戸時代に発見され、明治・大正・昭和中期にかけて開発・採鉱された、いくつかの金山跡が存在している。河東鉱山、成清池野鉱山、上八金山等がそれらである。此の度、「宗像・沖ノ島と関連遺産群」が「世界遺産」と登録されたこともあり、「新修宗像市史」の編纂事業が開始され、宗像市全域の地質調査を行う機会を得た。宗像市神湊の北西方向に玄界灘に突き出ている長さ1km程の草崎半島を調査したところ、西海岸部の関門層群に属する安山岩質堆積岩の露頭において硫化物鉱化作用の痕跡を見出した。この安山岩質堆積岩は、白亜紀末に貫入した北崎トータル岩の鉱化作用を受けており、石英脈、方解石脈、緑簾石脈が多数見られ黄鉄鉱、黄銅鉱、斑銅鉱、閃亜鉛鉱等の硫化物及び、エレクトラム、赤銅鉱、磁鉄鉱、赤鉄鉱等が少量ではあるが存在している。又、それらの硫化物鉱物が二次的に変質して生じた銅藍、珪孔雀石が見られ、忍石も存在している。

2. 鉱物記載

A 赤銅鉱 cuprite Cu_2O

図1において、赤黒色をした透明感のある鉱物で、粒状をなしているが、黄銅鉱・斑銅鉱が近くに存在しているので、それらが酸化されて生じていると思われる。

B 珪孔雀石 $(Cu, Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$

図1において、青緑色に見える比較的軟らか

い鉱物で、組成的にSiとAlを含む為、 SiO_2 と Al_2O_3 成分に富む銅の鉱床地帯で二次鉱物として産することが多い。

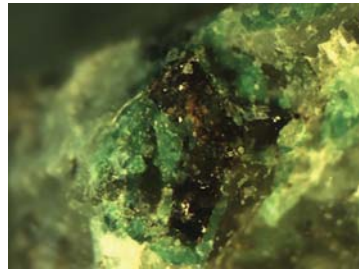


図1. 赤銅鉱（黒色部）緑色の鉱物は珪孔雀石 x4.5

C 忍石 dendrite MnO_2

忍石とは、石灰岩や頁岩の節理面に二次的に生成している植物の化石の様に見える鉱物で、二酸化マンガンが岩石の割れ目に沿って浸みこんで生成された樹枝状をなす結晶である。

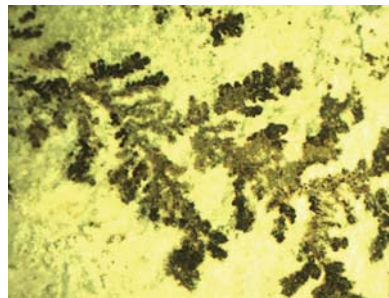


図2. 忍石（黒色樹枝状結晶） x 2

3. 鉱床の可能性

今回採集された鉱物種から、本地域には、河東鉱床等と同様な鉱化作用を受けていると考えられ、鉱脈が見つかりば、鉱床としての開発を考慮しても良いかもしれない。

Keywords : Kusazaki Peninsula, sulfide, cuprite, chrysocolla, dendrite, electrum

*Corresponding author: uenot@fukuoka-edu.ac.jp

静岡県河津鉱山産 tetradymite 族鉱物及びその他の Bi-Se-Te-S 系鉱物について

田中崇裕 (日鉄鉱業)*・濱根大輔 (東京大・物性研)・寺島克仁 (日鉄鉱業)・
高橋春雄・橋本成弘

Tetradymite group minerals and other Bi-Se-Te-S minerals from the Kawazu mine, Shizuoka prefecture, Japan

Takahiro Tanaka (Nittetsu mining)*, Daisuke Hamane (ISSP, Univ. of Tokyo), Katsuhito Terashima
(Nittetsu mining), Haruo Takahashi, Masahiro Hashimoto

河津鉱山は、kawazulite の模式産地であるが、本鉱山に産する tetradymite 族鉱物の化学組成については詳しく調べられていない。本研究では、SEM-EDS による分析により、それらの化学組成の範囲を明らかにすると共に、今回新たに見出された Bi-Se-Te-S 系鉱物について検討する。

河津鉱山は静岡県下田市蓮台寺に位置しており、多種の金属を伴う浅熱水金鉱床として知られている。本鉱山の鉱脈は、北東側のマンガンに富む金銀銅鉱脈群と南西側のテルルを伴う金銀鉱脈群に大別される。今回検討する tetradymite 族鉱物及びその他の Bi-Se-Te-S 系鉱物は、いずれもテルルを伴う金銀鉱脈から産したものである。

河津鉱山の tetradymite 族鉱物の組成範囲は、バラエティーに富んでおり、Fig. 1 から明らかなように、tellurobismuthite, tetradymite, kawazulite, skippenite, paraguanajuatite に相当する。また本鉱山の tetradymite 族鉱物は、しばしばビスマスの一部が鉛によって置き換えられていることが確認された。総原子数を 5 としたとき、それぞれの代表的な実験式は以下のとおりである：
tellurobismuthite $\{Bi_{2.1}(Te_{2.74}, Se_{0.16})_{\Sigma 3.9}\}$, tetradymite $\{Bi_{1.98}(Te_{1.96}, S_{1.06})_{\Sigma 3.02}\}$, kawazulite $\{Bi_{2.01}(Te_{1.75}, Se_{1.04}, S_{0.21})_{\Sigma 3.00}\}$, skippenite $\{Bi_{2.00}(Se_{1.70}, Te_{1.30})_{\Sigma 3.00}\}$, paraguanajuatite $\{Bi_{1.85}(Se_{2.42}, S_{0.39}, Te_{0.34})_{\Sigma 3.15}\}$ 。

今回新たに見出された Bi-Se-Te-S 系鉱物は、大沢 2 号ヒ、桧沢 1 号ヒ上盤脈、鶴ヶ峰ヒで確

認された。定量分析の結果、鶴ヶ峰ヒのものは、Bi 41.66, Ag 1.77, Pb 11.46, Te 43.93, Se 0.3, total 100.60 wt% であり、総原子数を 7 としたとき $(Bi_{2.25}, Pb_{0.63}, Ag_{0.19})_{\Sigma 3.07}(Te_{3.89}, Se_{0.04})_{\Sigma 3.93}$ という実験式が得られたため、rucklidgeite $\{(Bi, Pb)_3Te_4\}$ であると考えられる。しかしながら、桧沢ヒ及び大沢 2 号ヒのものは、それぞれ Bi 66.26, Se 17.12, Te 13.82, S 2.10, total 99.30 wt% 及び Bi 60.68, Pb 0.56, Cu 0.04, Se 17.33, Te 18.26, S 1.07, total 97.94 wt% であり、総原子数を 7 としたときの実験式は、 $Bi_{3.14}(Se_{2.14}, Te_{1.07}, S_{0.65})_{\Sigma 3.86}$ 及び $(Bi_{2.94}, Pb_{0.03})_{\Sigma 2.97}(Se_{2.23}, Te_{1.46}, Se_{0.34})_{\Sigma 4.03}$ となる。これらは、rucklidgeite のセレンアナログ、若しくはニュータイプとなる可能性がある。

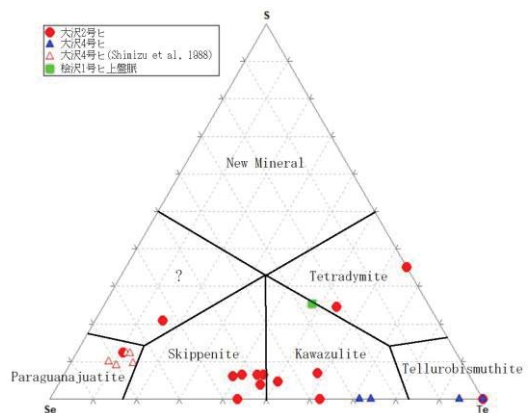


Fig. 1 S-Se-Te (anion) diagram for Bi-analogue tetradymite group minerals from Kawazu mine. Units are atoms per formula unit (a.p.f.u).

Keyword: Kawazu mine, tetradymite group minerals, skippenite, Bi-Se-Te-S, chemical composition range

*Corresponding author: takahiro-tanaka@kyudai.jp

京都府和束町石寺産ビスマス鉱物について

白勢洋平 (京大・博物館)・延寿里美 (京大・院理)・鶴田憲次 (京都芸大)・
下林典正 (京大・院理)

Bismuth minerals from Ishidera, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan

Yohei Shirose* (Univ. Mus., Kyoto Univ.), Satomi Enju (Grad. Sch., Kyoto Univ.),

Kenji Tsuruta (Kyoto City Univ. Arts.), and Norimasa Shimobayashi (Grad. Sch., Kyoto Univ.)

京都府和束町石寺に分布する領家変成岩類は、丹波帯和束ユニットの堆積岩が変成作用を受けたものである(尾崎ら, 2000)。それらの岩石を貫く多数の石英脈が分布し、石英脈からは、灰重石、燐灰石の変質により形成されたタングステン酸塩、リン酸塩鉱物が産出する(鶴田ら, 2008; Shimobayashi et al., 2012)。この石英脈中から新たに自然蒼鉛及び多様な二次ビスマス鉱物を見出したので、その産状及び鉱物学的性質を報告する。

ビスマス鉱物は白雲母や緑柱石を伴って産し、Shimobayashi et al. (2012)により報告されたアントワン石(anthoinite) $[\text{WAlO}_3(\text{OH})_3]$ 、エムポロロ石(mpororoite) $[\text{WAlO}_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ を伴う灰重石仮晶の周辺の石英中に分布する。自然蒼鉛は1 mm以下の粒状でホセ鉱を伴い、黄色の二次ビスマス鉱物からなるリムを持つ。その周囲には石英の割れ目に沿って厚さ100 μm 以下の黄色膜状の二次ビスマス鉱物脈が形成されている。

XRD及びEPMA分析の結果、自然蒼鉛(bismuth) [Bi]のリムは、内側から、蒼鉛土(bismite) $[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ 、塩化蒼鉛土-水酸化蒼鉛土(bismoclite-daubréeite) $[(\text{BiO})(\text{Cl},\text{OH})]$ 、泡蒼鉛(bismutite) $[\text{Bi}_2\text{CO}_3]$ となっていた(Fig. 1)。石英の割れ目中の二次ビスマス鉱物脈は数 μm の細粒な板状結晶の集合からなる。この脈部はラッセル石(russellite) $[\text{Bi}_2\text{WO}_6]$ のXRDパターンを示すが、EPMA分析ではBi:W=3:1に近い値となり、Biが過剰であった。他の報

Keywords: Bi-mineral, russellite, bismoclite-daubréeite, native bismuth, Ishidera

*Corresponding author: shirose.yohei.6n@kyoto-u.ac.jp

告例においても天然のラッセル石は理想化学組成からのずれを伴う(Hey & Bannister, 1938; Hodge, 1970)。また、塩化蒼鉛土-水酸化蒼鉛土、ウェイランド石(waylandite) $[\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を密接に伴っていた。

ラッセル石様鉱物のXRDパターンを詳細に検討すると、060, 002, 200からなる反射(2.72 Å)に比べ、131反射(3.1 Å)がきわめてブロードで、反射強度も低く高角側にシフトしている。*b*軸方向への $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 層と WO_4^{2-} 層の積層不整が原因と考えられる。合成ラッセル石は、希塩酸中でインターカレーションにより濃青色へ変色することが報告されており(酒井ら, 2016)、本産地のラッセル石様鉱物についても濃青色に変色することが確認できた。また、TEM観察の結果、平板状結晶からなることがわかったが、電子線損傷が顕著であり、10 nm程度の六角板状結晶の形成とその粗粒化が生じた。天然のラッセル石については化学組成や構造が不明瞭であり、より詳細な検討が必要である。

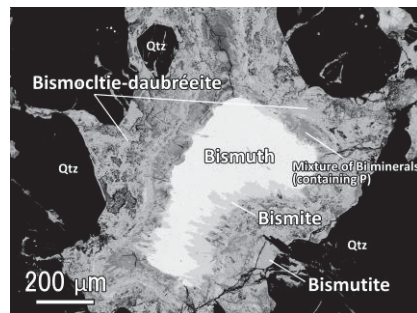


Fig. 1 BSE image of native bismuth and the reaction rim, mainly composed of bismoclite-daubréeite. Qtz: quartz.

標本の志るべ -比企忠と京大工学部標本-

白勢洋平 (京大・博物館)・下林典正・高谷真樹 (京大・院理)・

石橋隆 (益富地学会館)・豊遙秋 (東大・博物館)

“Will of the specimens” -Mineral collection of Faculty of Engineering, Kyoto University, collected by Tadasu Hiki-

Yohei Shirose* (Univ. Mus., Kyoto Univ.), Norimasa Shimobayashi, Masaki Takaya (Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.), Takashi Ishibashi (Masutomi Mus. Geosci.), Michiaki Bunno (Univ. Mus., Univ. Tokyo)

京都大学総合博物館では、京都帝国大学の教授であった比企忠（ひき ただす、1866-1927）が蒐集した国内では最大級の貴重な鉱物・鉱石標本を所蔵している。総合博物館の竣工に伴い工学部より移管されたものの、収蔵庫に梱包されたままの状態でありその全貌は不明であった。現在目録の刊行に向け標本整理を行っており、その過程で「比企標本」は、「和田標本」、「若林標本」、「高標本」といった20世紀初頭の日本の「三大鉱物標本」に勝るとも劣らない標本であることがわかった。研究者としての比企は、大文字山から褐簾石を見出したことなどで知られているが、当時の研究者間、京都帝国大学内、鉱山業界をはじめ、島津製作所や博物学会など多方面へ大きな影響を与えていたことも見えてきた。今回は鉱物・鉱床・地質・博物学者であった比企忠について、そして、比企が標本へかけていた想いについて報告する。

比企は1866年福井藩士族の家に生まれた。進学した旧制第一高等中学校では、地質鉱物学の教授として松島鉦四郎（後に旧制第三高等学校教授となり、「三高鉱物標本」を収集）が教鞭をとっていた。この頃既に地質学とくに鉱物学に興味を抱き、松島の実験室に頻繁に通っていた。帝国大学地質学科に進学したのちは、地質学、鉱物学を学び、菊池安や和田維四郎といった日本近代鉱物学の開祖ともいえる研究者達から直接鉱物学を学ぶと

共に、後に「和田標本」とされる日本で最も素晴らしい鉱物コレクションや陳列室を見ている。1894年に同大学地質学科を卒業し、近代鉱物学の先駆けともいえるトバズの結晶学的研究を行った。同年研究科に入学し、鉱物を研究するかたわら、菊池安亡き後の神保小虎の助手として講義を行い、帝国大学の鉱物標本の整理にも大きく貢献した。

1898年、京都帝国大学理工科大学の助教授に任じられ、開設されたばかりの採鉱冶金学教室で教鞭をとった。その後、採鉱学第三講座（鉱床学）の初代教授となり、1926年に定年退職するまでの間に、1万点以上の鉱物・鉱石標本が陳列する鉱物標本室を作り上げた。当時の著名鉱山に自ら出向き鉱物・鉱石を採集し、国内外の業者からも購入し、鉱物・鉱石標本を充実させていた。また、島津製作所標本部の顧問も務め、その発展に寄与した。

比企は亡くなる直前に鉱物標本の行く末を案じ、後進に「標本の志るべ」なる手引書を遺した。「標本の志るべ」の中には蒐集した鉱物標本ひとつひとつの解説と共に、「標本は学生のためにあり実際に触ってこそ覚える」といった趣旨の、教育熱心が窺える文言が記されている。比企標本は、国宝級とも形容される、質・量ともに優れた選りすぐりの標本であるが、同時に我が国の鉱物学の黎明期に多くの研究者や学生を育ててきた貴重な標本でもある。

Keywords: Tadasu Hiki, Hiki collection, Will of the specimens, Kyoto Univ., Mining and metallurgical department

*Corresponding author: shirose.yohei.6n@kyoto-u.ac.jp

キャンセル

ルチル添加による高密度錫石の合成と酸素欠陥化学

(NIMS) 坂口勲、(北大) 黒田みなみ、坂本直哉、(東理大) 永田肇

Synthesis of polycrystalline tin dioxide and oxygen defect chemistry

(NIMS) Isao Sakaguchi*, (Hokudai) Minami Kuroda, Naoya Sakamoto,
(Tokyo Univ.Sci) Hajime Nagata

Dense polycrystalline tin dioxide (SnO_2) was fabricated by the conventional sintering technique. Especially, TiO_2 doping was effective to decrease the fabrication temperature of SnO_2 . We found the change of oxygen diffusion profiles in samples. In this study, we discuss the effect of TiO_2 doping.

I. 緒言

n-型酸化物半導体のガスセンサへの応用・実用化は1968年に始まり、最近ではセンサ部のダウンサイジング化に伴いセンサ部を粉末からスパッタ薄膜への転換も考えられるようになってきている。一般に酸化物半導体ガスセンサの代表である錫石(酸化スズ, SnO_2)の薄膜では良好なガスセンサ特性を得る事が難しい。これは薄膜化に伴い意図しない酸素欠陥が導入され、薄膜の抵抗値の制御が困難な事が上げられる。主な原因としてスパッタ法では利用するターゲットから大量の酸素がアルゴンプラズマで抜けてしまう事がある。これを抑制するには高密度かつ高抵抗の SnO_2 ターゲットで薄膜合成する事が解決策の1つである。ここでは SnO_2 多結晶体の高密度化に寄与する添加物効果と酸素拡散に基づく酸素欠陥化学について議論する。

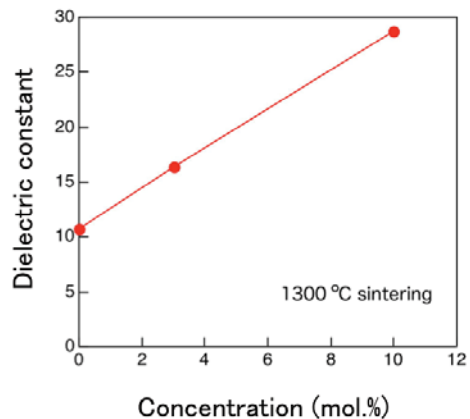
II. 実験

高密度の錫石(以下 SnO_2)を合成するために、0.5 mol.%の ZnO と 1.0 - 10.0 mol.%の TiO_2 を添加した。混合した SnO_2 粉末を仮焼、粉碎した。この粉末を用い大気中で 1100 - 1400°C の温度範囲で焼結した。1200°C 以上で十分なディスクの相対密度が得られ、1300°C のディスクで誘電率を測定した。さらに一部のディスクで、HIP で処理を行い相対密度の改善を確認した。その後、誘電率の測定、元素分布の評価を行い、最後に ^{18}O をトレーサーとした酸素拡散実

験を行った。

III. 結果と議論

TiO_2 添加 SnO_2 多結晶体は 1200°C 以上の焼結温度で十分な高抵抗体であり、1300 °C で得られた試料の比誘電率の TiO_2 の添加濃度の増加に従い 10 から 27 へ増大した。下図は比誘電率と TiO_2 の添加濃度の関係であり、添加濃度の増大に従い比誘電率も増大している。これは TiO_2 が SnO_2 に固溶した結果であると考えられる。



さらに、酸素拡散評価で酸素拡散プロファイルに TiO_2 添加量に応じた変化が見られた。これは酸素の拡散経路が TiO_2 の固溶により変化したと推定される。本講演では拡散プロファイルの変化の原因について報告する。

フラックス溶液中での石英と準安定トリディマイトの成長

阿部利弥(山口大理)

Growth of Quartz and Metastable Tridymite in a Flux Solution

Toshiya Abe* (Yamaguchi Univ.)

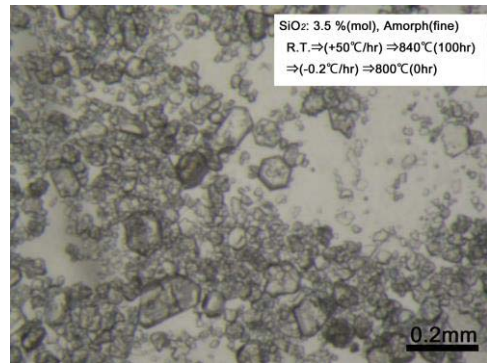
数年来、フラックス法によるシリカ相の合成を目指し、 $\text{Li}_2\text{O}\text{-V}_2\text{O}_5$ フラックスに CaO , MgO , Na_2O , B_2O_3 などを添加しながら、フラックス組成、温度条件、 SiO_2 /フラックス比、 SiO_2 出発物質などの検討を行ってきた。結果、サイズの小さいものの、両錐六角柱状の石英や柱面を持たない六角両錐結晶が得られている。現在、実験温度域に応じた形態変化、特に、低温型石英と高温型石英の形態的な特徴が発達するかを $\text{CaO}\text{-Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}\text{-V}_2\text{O}_5$ フラックスと $\text{CaO}\text{-Na}_2\text{O}\text{-Li}_2\text{O}\text{-V}_2\text{O}_5$ フラックスで確認している。

一方、トリディマイトと石英の晶出関係も、興味あるテーマである。このために、780-900℃での実験を目指し、 $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-Li}_2\text{O}\text{-V}_2\text{O}_5$ 系フラックスを準備した。今年度の鉱物科学会では、このフラックスでの状況を報告する。

実験では、粉末試薬の混合物を Pt 坩堝に入れ、電気炉を用いて、大気圧下空气中で所定の加熱、冷却を行った。回収坩堝試料には、温水処理と HCl 処理を行い、生成 SiO_2 を回収した。回収物の秤量も、 $\text{SiO}_2\text{-Flux}$ 相関係(リキダス)把握のため行った。

$\text{CaO}\text{-MgO}\text{-Li}_2\text{O}\text{-V}_2\text{O}_5$ フラックスでは、900~780℃での実験が可能で、少なくとも2種類の形態の結晶が認められた。ひとつは高温型石英の特徴を示す六角両錐結晶で、800, 780℃で観察されている。もう一方は、トリ

ディマイトの特徴を示す六角板状の結晶で、900, 880, 850, 800, 780℃で認められた。代表的な試料の XRD 測定結果でも、トリディマイトであることが確認できている。本文



中の写真は、800℃回収した実験試料を、温水と希塩酸で処理したものである。この実験は、非晶質シリカを出発原料に 840 から 800℃での加熱によるもので、明らかに準安定状態で形成されたものである。

トリディマイトは、非晶質シリカを出発原料にした実験で、多く認められている。一方、石英質シリカを出発原料にしたものでは、六角両錐結晶が観察されている。ただし、出発原料に加え、加熱溶解時の温度や冷却速度との相関も疑われ、現在比較対照実験での確認を急いでいる。また、非晶質シリカを出発原料に行った実験の一部で、細粒のため形態は識別できないが、クリストバライトも XRD では認められた。この相も準安定相であり、トリディマイトとあわせ、生成条件を確認中である。

Keywords: growth, metastable, flux, quartz, tridymite

* Corresponding author: toshiya@yamaguchi-u.ac.jp

非晶質炭酸カルシウムの結晶化温度に及ぼす圧力の影響

吉野 徹*, 佐野 森 (都産技研), 鍵 裕之 (東大院理)

Effect of pressurization on the crystallization temperature of amorphous calcium carbonate

Toru Yoshino*, Shin Sano (TIRI), Hiroyuki Kagi (Grad. Sci., Univ. Tokyo)

【はじめに】炭酸カルシウムの準安定相である非晶質炭酸カルシウム ($\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、以下 ACC) は、炭酸カルシウム結晶の前駆物質として知られている。ACC は大気中に放置しておくで数日程度で結晶化してしまう。これは大気中の水蒸気で、ACC が一部溶解し、その後、より溶解度の低いファーテライトやカルサイトなどの結晶が再析出 (溶解-再析出) するためであり、水溶液中においても同様に溶解-再析出により結晶化する。また、ACC は 300°C 程度の加熱で結晶化することが知られている。この場合、ACC は溶解することなく固体から固体へと変化 (固体-固体の相転移) すると考えられている。最近では、ACC に圧力をかけることで結晶化することが報告されている。圧力による ACC の結晶化のメカニズムについてはまだ詳細は明らかとなっていないが、これまでの報告から、溶解-再析出と固体-固体の相転移が複合的に起こっているものと推察される。

本発表では、圧力と ACC の結晶化との関係を研究する中で発見した、ACC を加圧することで結晶化温度が低温側へ変化する現象について報告する。

【実験】氷冷した CaCl_2 水溶液、 Na_2CO_3 水溶液を混合した後、即座にろ過を行い、同じく氷冷したアセトンで洗浄し、室温で真空乾燥することで ACC を得た。加圧実験はタングステンカーバイド製のピストンシリンダー内に試料を充填し、油圧プレスを用いて行っ

た。今回実験を行った圧力範囲は $0.1\text{-}640\text{MPa}$ である。加圧後の試料について高温下での XRD 測定を行い、段階的に昇温させたときの結晶化度を求めた。その他、赤外分光測定や電子顕微鏡による観察を行った。

【結果及び考察】各圧力条件で加圧した ACC についての高温 XRD 測定から求めた温度と結晶化度の関係を Fig. 1 に示す。加圧前の ACC は 300°C 程度で結晶化するのに対して、加圧したものについては結晶化温度が低下することが明らかとなった。もともと 300°C 程度だった結晶化温度は、比較的高い圧力条件では 150°C 程度まで低下した。

結晶化温度が低下することで、有機高分子などの熱に弱い物質との複合化が可能となる。その一例として、セルロースナノファイバーとの複合化を試みた。発表ではその結果も併せて報告する予定である。

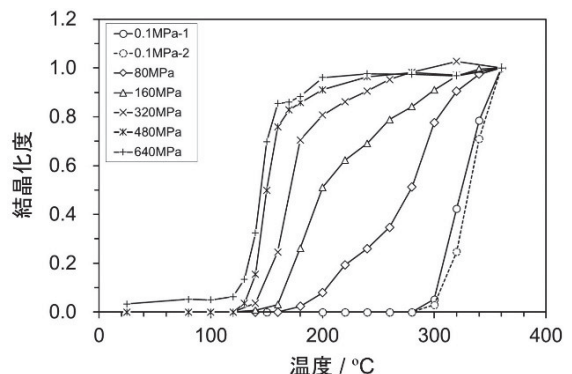


Fig.1 加圧前、加圧後の非晶質炭酸カルシウムの結晶化度と温度の関係

Keywords: Amorphous calcium carbonate, Crystallization, High-pressure

*Corresponding author: yoshino.toru@iri-tokyo.jp

ナノ多結晶高圧鉱物の超高压合成とその光学的性質

入舩徹男

(愛媛大GRC・東工大ELSI)

Ultra-high pressure synthesis of nano-polycrystalline high-pressure minerals and their optical properties

Tetsuo Irifune

(GRC, Ehime Univ. & ELSI, TiTech)

Synthesis, formation mechanism, and some optical properties of nano-polycrystalline high-pressure minerals under ultra-high pressure and high temperature are summarized with some future perspectives.

1. はじめに

我々のグループでは、川井型マルチアソビル装置を用いた超高压下での直接変換法により、ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD = ヒメダイヤ) の合成を 2003 年に発表した。NPD はその特異なナノ組織や極めて高い硬度を利用して、様々な分野に応用されるとともに、工業的な応用にも成功している。我々は NPD に引き続き、同様の手法を用いて、様々な高圧相鉱物のナノ多結晶体の合成に取り組んでいるが、これまでに得られている実験結果に基づき、超高压下でのナノ多結晶体の形成過程やそのメカニズム、また得られたナノ多結晶体の特徴、とりわけ可視領域での透光性について概観する。

2. 実験方法

超高压合成には、GRC 設置の川井型マルチアソビル装置 (ORANGE-2000, -3000) を用いた。出発物質としては①SiO₂、②Ca₃Al₂Si₃O₁₂、③NaAlSi₂O₆ 等の組成のガラスのバルク体、及び④グラッシーカーボンを用いた。これらの出発物質を用いて 5-25 GPa・温度 900-2200°C の条件下で、20 分~2 時間程度の加熱実験により高圧相多結晶体の合成をおこなった。回収した試料は光学顕微鏡観察、微小部 X 線回折実験、顕微ラマン分光分析、及び SEM・

TEM による観察などを行った。

3. 結果と考察

いずれの試料も 10GPa 程度以上の圧力領域において、それぞれの化学組成に応じた限られた温度領域で、①スティショバイト、②ガーネット、③ヒスイ輝石、④ダイヤモンドのナノ多結晶体が得られた。②と③においてはガラスからの高圧相の直接的核形成とその結晶成長がガラス転移点直上で認められたが、これより少し高温でナノ多結晶化が進展する。一方、①と④においては、温度上昇とともにまず準安定相であるコーサイトおよび六方晶ダイヤモンドの生成の後、より高温でナノ多結晶化がみられた。

可視領域の透光性については、光学的等方体である立方晶のナノ多結晶ガーネット・ダイヤモンドは高い透光性を示す。また、ナノ多結晶ヒスイ輝石も透光性を示すが、スティショバイトはナノ化しても不透明な試料しか得られていない。これらの透光性の違いは、結晶の複屈折率の差の大きさに起因すると考えられる。超高压を利用した「透明ナノセラミックス」の合成は、その生成メカニズムや得られる多結晶体の光学的・機械的性質など、興味ある研究課題を提供するとともに、様々な応用可能性が考えられる。

Keywords: nano-polycrystal, ultra-high pressure synthesis, Kawai-type multianvil apparatus, high-pressure mineral, transparency

*Corresponding author: irifune@dpc.ehime-u.ac.jp

合成ローソン石の単純直方格子への圧力誘起相転移

岡本啓太郎(東北大・院理), 柿澤翔(愛媛大・GRC), 井上徹(広島大・院理,
HiPeR, 愛媛大・GRC), 栗林貴弘(東北大・院理), 長瀬敏郎(東北大・総学博)

Pressure-induced phase transition into the primitive orthorhombic lattice of synthetic lawsonite

Keitaro Okamoto* (Tohoku Univ.), Sho Kakizawa (Ehime Univ.), Toru Inoue (Hiroshima Univ., Ehime
Univ.), Takahiro Kuribayashi (Tohoku Univ.), Toshiro Nagase (Tohoku Univ.)

1、はじめに

ローソン石 $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、主に
高圧変成作用から生じる鉱物[空間群 $Cmcm$]で、
約 11.5 wt.% の H_2O を含む。Boffa-Ballaran and
Angel (2003) は高圧実験を行い、Daniel *et al.*
(2000) が発見した 10 GPa 付近における単純
単斜格子 [$P2_1/m$] への構造相転移に加え、4
GPa を境とする単純直方格子への高次の相転
移を報告し、低温での H 席の低対称化による 2
段階 [$< 273 \text{ K}$ で $Pmcn$ に、 $< 120 \text{ K}$ で $P2_1cn$ と
なる] の秩序-無秩序型転移 (Libowitzky and
Armbruster, 1995; Meyer *et al.*, 2001) との関連
性を指摘した。しかし、低温と高圧で生じる相転
移を比較する上で、4~10 GPa におけるローソ
ン石の空間群の制約及び構造決定が必要となる
ため、合成単結晶試料及び放射光線源を用い
てその場観察 X 線回折実験を行った。

2、実験手法

本研究で用いる試料は、愛媛大学の地球深
部ダイナミクス研究センターの 2,000 トンプレス
用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 の混合物を出
発物質として、10 GPa, 1,000 °C の条件で合成
した。高圧 X 線回折実験は、同試料を圧力マ
ーカーのルビーと共に Merrill-Bassett 型 DAC
へ封入して加圧し、PF のビームライン BL10A に

ある垂直型四軸自動回折計に設置して行った。
空間群 $Cmcm$ の消滅則を破る反射に対して長
時間積算の ω スキャンを実施することで、圧力
点ごとに高圧相の有無を判定し、相転移後は
その空間群を制約した。反射の選択には、
Boffa-Ballaran and Angel (2003) による観測事
実 [4 GPa 以上 017 反射を報告] や Libowitzky
and Armbruster (1995) による低温相の構造モ
デルを参照した。また相転移後の圧力下で反
射強度を測定し、SHELXL-97 と WinGX による
水素席以外の構造解析を行った。

3、結果

回折実験の結果、017 反射のピークが、
1.8~2.3 GPa の間で観測された。同時に 3014 反
射も観測されたため、空間群は 9 種類に制約さ
れた。相転移後も維持されていた消滅則に関
する強度測定データの評価を行い、 Ψ スキャン
による多重反射のチェックを行った。その結果、
単純直方格子の高圧相の空間群は $Pmcn$ ある
いは $P2_1cn$ のどちらかに制約された。構造解析
の結果、 R 値はそれぞれ 7.59 % と 8.12 % となっ
た。 $Pmcn$ による解析で得られた結晶構造を同
じ空間群の低温相と比較したところ、高圧相転
移のみで SiO_4 四面体を繋いでいる O1 酸素原
子の c 軸方向への変位が認められた。

Keyword: lawsonite, pressure-induced phase transition, single-crystal X-ray diffraction experiment

*Corresponding author: keitaro.okamoto.p3@dc.tohoku.ac.jp

New high-pressure forms of Al_2SiO_5 (kyanite II & III): Phase relations

Yumo Zhou* (GRC, Ehime Univ.), Tetsuo Irifune (GRC, Ehime Univ. & ELSI, Tokyo Tech.),

Hiroaki Ohfuji (GRC, Ehime Univ.), Takahiro Kuribayashi (Dept. Earth Science, Tohoku Univ.)

Al_2SiO_5 crystallizes into three polymorphs, andalusite, sillimanite and kyanite, which are common minerals found in shallow metamorphic rocks. The highest-pressure form, kyanite, is known to be stable up to about 12-14 GPa and dissociates into Al_2O_3 corundum and SiO_2 stishovite at higher pressures. The existence of other forms of Al_2SiO_5 beyond the stability of kyanite has long been controversial among previous experimental and theoretical studies. Ahmed-Zaïd and Madon (1991, 1995) found a V_3O_5 -like Al_2SiO_5 by diamond anvil cell (DAC) experiments at pressures of 40-70 GPa and a temperature of about 2500 K, and suggested this V_3O_5 -like Al_2SiO_5 to be a potential host of aluminum in the lower mantle. Oganov and Brodholt (2000) reported that V_3O_5 -like Al_2SiO_5 may have a stability at pressures above 20 GPa and temperatures above 2900-5000 K, while its structure should be destabilized due to distortion. Furthermore, because of the discrepancies in the lattice parameters and density of V_3O_5 -like Al_2SiO_5 between the experimental study by Ahmed-Zaïd and Madon (1991) and the ab initio study by Oganov and Brodholt (2000), the latter study believed V_3O_5 -like Al_2SiO_5 was never observed experimentally. Neither the Al_2SiO_5 phase reported by Ahmed-Zaïd and Madon (1991, 1995) nor the V_3O_5 -like Al_2SiO_5 calculated by Oganov and Brodholt (2000) has been reproduced by the subsequent experimental studies on simple chemical compositions (Kesson et al., 1995; Funamori et al., 1997; Miyajima et al., 1999; Liu et al., 2016) or complex multi-component systems (Irifune et al., 2010; Murakami et al., 2005; Hirose et al., 2005; Perrillat et al., 2006).

We studied the phase relations of Al_2SiO_5 at pressures of 13-23 GPa and temperatures of 2000-2900 K by multianvil experiments, and found that kyanite transforms into two new high-pressure forms of Al_2SiO_5 (kyanite II and III) at pressures of 14-17 GPa and those above 17 GPa at temperatures above 2300-2500 K. The two new Al_2SiO_5 phases have triclinic and monoclinic crystal symmetries with zero-pressure densities of 3.876(2) and 3.982(1) g/cm^3 , respectively, which are denser than kyanite ($\rho_0 = 3.666 \text{ g}/\text{cm}^3$) but less dense than the isochemical mixture of Al_2O_3 corundum and SiO_2 stishovite ($\rho_0 = 4.036 \text{ g}/\text{cm}^3$). In the presentation, I will talk about the details.

新規 Al_2SiO_5 高压相の結晶構造の決定

栗林貴弘(東北大・院理), 周佑默(愛媛大・GRC), 大藤弘明(愛媛大・GRC),
入船徹男(愛媛大・GRC)

Crystal structure determination on new high-pressure phases of Al_2SiO_5

T. Kuribayashi* (Tohoku Univ.), Y. Zhou (Ehime Univ., GRC), H. Ohfuji (Ehime Univ., GRC),

T. Irifune (Ehime Univ., GRC)

はじめに Zhou et al. (2018, under revision)により、 Al_2SiO_5 の高温高压相平衡実験が行われ、13-23 GPa, 2000-2900 K の温度条件において、新たに2つの Al_2SiO_5 の高压相が合成、発見された。彼らは、これら2相に対し、14-17 GPa で安定な kyanite-II 相と 17 GPa 以上で安定な kyanite-III 相と名付けた。なお、温度条件はともに 2300-2500 K である。本研究では、これら新規高压相の結晶構造を決定するために単結晶 X 線回折構造解析をおこなったので、その結果について報告する。

実験 両試料に対する単結晶 X 線回折実験は、実験室の四軸型 X 線自動回折計(Rigaku, AFC-7S)および高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory 内 BL-10A に設置された垂直型四軸型自動 X 線回折計を使用して行った。特に、放射光実験では衛星反射の存在の有無に確認するためのものである。実験室の線源は $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 出力 50 kV, 30 mA) であり、放射光線源では $\lambda = 0.70134 \text{ \AA}$ である。Kyanite-II 並びに Kyanite-III の単位胞はそれぞれ $16^\circ < 2\theta < 31^\circ$ の領域の 25 反射、 $17^\circ < 2\theta < 25^\circ$ の領域の 20 反射を用いて以下のように決定した：Kyanite-II、三斜晶系、 $a = 7.0560(7) \text{ \AA}$, $b = 9.4372(8) \text{ \AA}$, $c = 6.7755(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.763(7)^\circ$, $\beta = 99.177(8)^\circ$, $\gamma = 108.123(7)^\circ$ および Kyanite-III、単斜晶系、 $a = 9.2964(9) \text{ \AA}$, $b = 4.7084(5) \text{ \AA}$, $c = 6.66289(10) \text{ \AA}$, $\beta = 111.300(9)^\circ$ 。両試料の回折強度データを $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ の逆格子空間に対して、 2θ - ω スキャン法により収集した。回折強度分布は、格子のもつ対称性と一致し、Laue 群および $2m$ を満たす。回折強度データが示す消滅則から空間群は Kyanite-II に対しては $P1$ 、

Kyanite-III については $C2c$ と決定された。構造決定は、Charge Flipping 法ならびに直接法を適用して行い、初期構造モデルを構築後 SHELXL97 により結晶構造の精密化を行った。どちらの試料に対しても異方性温度因子による解析に成功し、Kyanite-II について、 $R = 4.86\%$, $wR2 = 11.80\%$ 、Kyanite-III について、 $R = 3.71\%$, $wR2 = 9.77\%$ の結果を得た。

結果と考察 両構造とも酸素の六方最密充填構造を基本とするが、理想的な状態からずれている。より高压で安定な Kyanite-III 相の構造は V_2TiO_5 と同形であり、Al, Si は共に六配位席を占有する。組成比から Al, Si の占有席は区別されるが、構造データは無秩序配列を示唆している。 V_2TiO_5 構造の特徴は、Ahmed-Zaid and Madon (1991; 1995) や Oganov and Brodholt (2000) で予見された V_3O_5 型構造に似た構造であり、 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 型構造は Horiuchi et al. (1989) によって結晶学的剪断の考え方に基づいて様々な構造タイプが説明されているが、占有元素の違いにより本来の V_3O_5 型構造(空間群 $P2_1/m$)とは異なっている。

Kyanite-II 相の構造は、四配位席を有しており、類似する構造はないが、オリビンの部分構造とコランダム的な部分構造が組み合わされた構造である。特徴として、隣り合う四配位席(T2)と六配位席(M8)が存在し、四面体どうしの稜共有や四面体と八面体の面共有を生じるが、これらの席占有率は共に 50% であり、同時占有はされていない。電子顕微鏡や放射光による回折写真には超構造を示すような衛星反射は観察されず、あたかも phase E の構造のように無秩序配列すると考えられる。

Keywords: New Al_2SiO_5 phases, Al_2SiO_5 polymorph, Structure determination, Single-crystal X-ray diffraction

Corresponding Author: t-kuri@m.tohoku.ac.jp

Single crystal neutron diffraction study of dense hydrous magnesium silicate phase E

Purevjav Narangoo^{*1}, Okuchi Takuo¹, Seto Yusuke², Ohhara Takashi³, and Munakata Koji⁴
(¹Okayama University, ²Kobe University, ³JAEA, ⁴CROSS)

Water is transported from the oceans through subduction of lithospheres into the deep mantle. Dense hydrous magnesium silicates (DHMS) are considered as the major carriers of water in the subducted oceanic lithosphere. Phase E is one of the DHMS, which is stable at 13 – 17 GPa and 800 – 1000 °C in the Mg(OH)₂-SiO₂ system [1], corresponding to the condition of subducting cold lithosphere at depth of 250 – 500 km [2]. By previous experimental studies, it has been confirmed that phase E has the largest capacity of water (11-18 wt.% H₂O) among the other DHMS [3]. Thus, studying the structure of phase E, specifically, its hydrogen behavior will provide important insights into the water storage and transport mechanisms in the deep Earth. Here, we conducted single crystal neutron diffraction on H₂O-bearing phase E. By applying such method, we aimed to quantitatively determine the site position, occupancy and thermal parameters of hydrogen at room and high temperatures in phase E structure. By our recent related neutron diffraction studies on nominally anhydrous minerals, we have already demonstrated that this method is novel to quantitatively refine the site positions, occupancies and thermal parameters of hydrogen in the deep mantle minerals [4, 5].

Single crystals of H₂O-bearing phase E were synthesized at 15 GPa and 1000 °C keeping for 11 hours. Well-characterized two crystals of phase E from the same batch (~ 700 μm in longest dimension) were measured at time-of-flight Laue single-crystal neutron diffractometer SENJU (BL18) at MLF, J-PARC [6]. We have a much higher spatial resolution of neutron scattering length density than our previous deuterated phase E study analyzed by powder neutron diffraction [3]. The phase E crystals were measured at 293 and 450 K for three days, respectively. By our preliminary structure refinement results, we found that hydrogen atoms were located between the interlayer of MgO₆ (octahedral layers), which is consistent with that of our previous powder neutron diffraction study [3]. We found that thermal factor U_{33} (parallel to *c*-axis) of hydrogen is relatively larger than its U_{11} (normal to *c*-axis) at 293 K. In contrast, U_{33} of hydrogen became twice smaller than its U_{11} at 450 K. This difference suggests that mobility of hydrogen normal to the *c*-axis increased due to the temperature, which originated by the generation of interlayer hydrogen bonding. Such hydrogen bonding results in splitting of hydrogen site into three equivalent positions at high temperature.

Keywords: DHMS phase E, neutron diffraction, structure refinement

*Corresponding author: narangoo@s.okayama-u.ac.jp

References:

- [1] Kanzaki et al. (1991) Phys. Earth Planet. Inter. 66, 307-315.
- [2] Ohtani et al. (2004) Phys. Earth Planet. Inter. 143-144, 255.
- [3] Tomioka et al. (2016) Phys. Chem. Mineral. 43, 267.
- [4] Purevjav et al. (2016) Sci. Rep. 6, 34988, doi: 10.1038/srep34988.
- [5] Purevjav et al. (2018) Acta Cryst. B. 74, 115.
- [6] Ohhara et al. (2015) J. Appl. Cryst. 10, 1107.

シロキサン架橋の電子状態の再考

則竹 史哉* (山梨大・院総合研究部、理研)

Revisit to the nature of siloxane bonding

Fumiya NORITAKE*(University of Yamanashi, RIKEN)

A silicate which is a compounds of metal oxide and silica, have been studied in various fields such as mineralogy, material science, and metallurgy. The compounds are characterized by existence of SiO_4 tetrahedra, and corner-shared Si-O network if the compounds abundantly contains SiO_2 component. Variation of Si-O-Si angle in silicates can be varied from 109.47 to 180° by difference of composition, temperature and pressure (o'Keeffe & Hyde, 1978). The variations in Si-O-Si angle affect Si-O bond strength, that is, decrease of Si-O-Si angle increases the Si-O bond length (Gibbs *et al.*, 1977). A hypothesis that an existence of d-p π bonding between Si-3d and lone pair electrons of bridging oxygen makes bending configuration of Si-O-Si bridging, and a shift from the stable angle makes Si-O bonding weak (Cruickshank, 1961), have been widely believed. Non-empirical calculation based on Schrödinger equation is appropriate tool for investigation of relationship among Si-O-Si angle, Si-O bond length, its strength, and electronic structure.

Newton and Gibbs (1980) reported that a pyrosilic acid molecule ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, C_{2v} point symmetry) has energy minimum at Si-O-Si angle of 145° , which is supported by significant overlap of 3d orbital of silicon and 2p orbital of oxygen. However, Tsuneyuki (1996) reported that a straight Si-O-Si bridging minimizes the energy of pyrosilic acid molecule. Recently our previous work (Noritake & Kawamura, 2015) reveals that this contrary result was led by just insufficient calculation accuracy. Employing Møller–Plesset second order perturbation method (Møller & Plesset, 1934) and Pople's split valence triple-zeta basis set (McLean & Chandler, 1980; Raghavachari *et al.*, 1980) yielded bending geometry of C_{2v} pyrosilic acid molecule. However, calculated stable Si-O-Si angle for disiloxane ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$) using method above was still larger than experimental value (Almenningen *et al.*, 1963). Past study (Sauer & Lurawski, 1979; Bär & Sauer, 1994) also fail to reproduce molecular structure accurately. In this study, I will show appropriate model chemistry and basis set for disiloxane, then I apply the method to pyrosilic acid molecule and discuss the nature of siloxane bridging.

Keywords: Silicate, Molecular Orbital Calculation

*Corresponding author: fnoritake@yamanashi.ac.jp

含 Ti 誘電体ペロブスカイトの電子密度分布の圧力変化

山中高光^{1*}, Muhtar Ahart², Ho-kwang Mao^{1,2}, 中本有紀³(1 中国高压化学技術研究所中心 (HPSTAR), ²Carnegie Inst. ³阪大基礎セ)

Pressure dependence of electron density of titanate ferroelectric perovskite

Takamitsu Yamanaka^{1*}, Muhtar Ahart², Ho-Kwang Mao^{1,2}, Yuki Nakamoto³¹(Center for high-pressure science and technology advance research, ²Carnegie Institute, ³Kyokugen Osaka Univ.)

Electron density distributions of PbTiO_3 , BaTiO_3 , and SrTiO_3 were determined by synchrotron x-ray single crystal and powder diffraction up to 55 GPa at 300 K and maximum entropy method calculations together with *ab initio* quantum molecular orbital calculations. The analyses reveal split atoms in both ferroelectric PbTiO_3 and BaTiO_3 , reflecting the two possible positions occupied by the Ti atom. The deformation in electron density and the *d-p- π* hybridization between *d*-electron of Ti and *p* of O in the Ti-O bond. *Ab initio* MO calculations proved the change of the molecular orbital coupling and of Mulliken charges with a structure transformation. The charge of Ti in the TiO_6 octahedron increased in the ionicity with increasing pressure in the cubic phase. The hybridization decreases with pressure and disappears in the cubic paraelectric phase, which has a much more localized electron density distribution. Ferro-to-paraelectric transformation mechanism under high pressure has been elucidated.

緒言 ペロブスカイト構造 $\text{V}^{\text{III}}\text{A}^{\text{VI}}\text{BO}_3$ を持つ物質には強誘電体として工業利用されているものが多い。Ti を VB サイトに持ち常温常圧で正方晶 (*I4/mcm*) を示す BaTiO_3 (BTO) や PbTiO_3 (PTO) は高圧状態で斜方晶 (*Cmcm*) の常電相に転移する。第一原理計算や色々な弾性実験がなされてきた。本実験では高圧下、電子状態の変化を明らかにした。

実験 DAC を利用し、KEK PF の BL-10A の四軸を用いて単結晶構造解析を行った。マキシマムエントロピー (MEM) 方法によって電子密度分布 (ED) の圧力変化を 12 GPa まで行った。

誘電性を制御する電子分布の圧力変化

結果 単結晶構造解析から得られた *d-p- π* 混成電子密度の一例 (001) Ti-O を第 1 図に示す。有効電荷の圧力変化 q は測定電子密度分布 $\rho(r)$ から

$q = -\int \Delta \rho(r) dr = -4\pi \int \rho(r) dr$ によって PbTiO_3 では

$q_{\text{Pb}} = +1.74$ $q_{\text{Ti}} = 2.92$ $q_{\text{O}} = -1.55$, BaTiO_3 では

$q_{\text{Ba}} = +1.91$ $q_{\text{Ti}} = 2.79$ $q_{\text{O}} = -1.57$ となる

Keyword: high-pressure, maximum entropy method, molecular orbital calculation, *d-p- π* hybridization electron density

Corresponding author.: t.yamanaka@cap.pcn.ne.jp

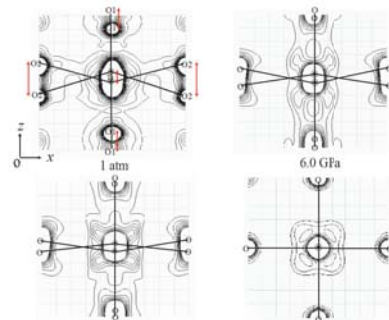
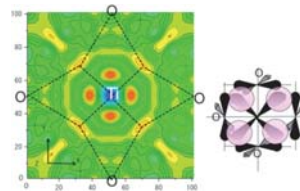
発表論文: 1. T. Yamanaka, M. Ahart, H-k. Mao and H. Yan (2018) Phys.: Condense. Matter **30** 265401 1-9 2 T.

Yamanaka, Y. Nakamoto, M. Ahart and H-k. Mao (2018) Phys. Rev. B. **97** 144109 3 T. Yamanaka, M. Ahart,

H-k. Mao and T. Suzuki (2017) Solid State Comm. **249**, 54-59.

第 2 図に示す。加圧により電子密度が局在化してイオン化する。d-p- π 混成は圧力の上昇により、減少

し、paraelectric の cubic 相では消滅する。詳しい議論は下に紹介した今年度発表した 3 論文を参照されたい



誘電率測定による氷 VI- XV 相転移の高圧その場測定

山根峻*, 小松一生, 鍵裕之(東大・院・理), 郷地順, 上床美也(東大・物性研)

In situ observation of ice VI- XV phase transition using high-pressure dielectric measurements

Ryo YAMANE*, Kazuki KOMATSU, Hiroyuki KAGI (GCRC, The University of Tokyo),

Jun GOUCHI, Yoshiya UWATOKO (ISSP, The University of Tokyo)

研究の背景

氷 VI 相は、室温で水を加圧していくと最初
に出現する氷の高圧相である。地球内部や氷天
体などにも存在すると考えられ^{1,2}、その構造や
物性に関しては多くの研究がある。結晶構造は、
正方晶(空間群: $P4_2/nmc$)で水素原子の席占
有率が 50%の無秩序相である。この水素原子の
無秩序状態は、温度を下げていっても秩序化に
伴う相転移を経ずに、無秩序状態のまま水素原
子が“凍結”する。氷 I_h 相にも同様の無秩序状
態の“凍結”が起きるため、氷の無秩序 - 秩序
相転移機構の理解のために古くから氷 VI 相の
秩序化に関する研究が行われている。

近年、不純物の添加による秩序化相転移の誘
起が中性子回折実験により報告され、新しく氷
VI 相に対応する秩序相 - 氷 XV 相として報告
された³。しかし、その結晶構造の同定に関し
ては未だ議論があり⁴、さらに最近では示差走
査熱量測定、誘電率測定により、氷 VI-XV 相
の秩序化において、 α -XV, β -XV と呼ばれる二
段階の秩序化の存在が提唱されるなど⁵、未解
明な謎が残る。

しかし、これらの報告はいずれも氷 VI-XV
相の相転移を高圧下で測定したものではなく、
液体窒素温度程度で試料を常圧回収してから、
温度を変化させることでその秩序化を測定し
ている。氷 VI 相の安定圧力領域下で氷 VI - XV
相転移をその場測定により実際に確認、そして
その相境界を決定することは氷 VI 相の無秩序
- 秩序転移を理解するうえで、重要な研究の

Keywords: ice VI, dielectric, order-disorder

*Corresponding: yamane@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

一歩である。氷 VI 相→氷 XV 相の秩序化が部
分的なものであることを考えると、誘電率測定
はその測定感度から有用な測定手法である。氷
VI 相の高圧下誘電率測定に関しては、1970 年
代にピストンシリンダーを用いた先行研究が
あるが⁶、現在ではその重要性にも関わらず、
手を付けられていないのが現状である。

実験方法

ピストンシリンダーを用いた高圧下誘電率測
定機構を新規に開発し、実験を行った。誘電率
測定は 1-2 GPa, 110-300 K の圧力、温度範囲で
行った。試料は、 1.0×10^{-2} mol/L で HCl を添加
した水(milli-Q)を用いた。

結果・考察

1.5 GPa, 120-125 K の間で氷 VI 相から氷 XV 相
への秩序化に伴う誘電率の減少、緩和時間の増
大を確認した。緩和時間に関しては相転移温度
付近で $\sim 10^{-1}$ s 程度であり、常圧回収した試料で
の $\sim 10^{-2}$ s に対して、1桁遅い結果となった。こ
れは、高圧下では常圧回収した試料に比べ、水
分子間の双極子相互作用が強く水分子の回転
に起因する緩和時間が遅いことを反映してい
る。また、この相転移温度はこれまで純粋な氷
VI 相の系で報告のあった 120 K 付近の誘電率⁶
や熱膨張係数⁷などの測定異常と整合的であ
り、氷 VI 相は純粋な系においても局所的では
あるものの秩序化が進行しうると考えられる。

参考文献

1. Kagi, H. *et al. Mineral. Mag.* **64**, 1089-1097 (2000).
2. Journaux, B. *et al. Icarus* **226**, 355-363 (2013).
3. Salzmann, C. *et al. Science* **311**, 1758-1761 (2007).
4. Komatsu, K. *et al. Sci. Rep.* 1-12 (2016).
5. Gasser, T. M. *et al. Chem. Sci.* **9**, 4224-4234 (2018).
6. Johari, G. P. & Whalley, J. *Chem. Phys.* **70**, 2094 (1976).
7. Mishima, O. *et al. J. Chem. Phys.* **70**, 2037 (1979).

高圧下における水素ハイドレートのホスト構造の 秩序-無秩序転移

小松一生* (東大院理), 町田真一 (CROSS), 服部高典 (JAEA),
佐野亜佐美 (JAEA), 鍵裕之 (東大院理)

Order-disorder transition of host-structure of hydrogen hydrate under high pressure

Kazuki Komatsu* (UTokyo), Shinichi Machida (CROSS), Takanori Hattori (JAEA),
Hiroyuki Kagi (UTokyo)

1. はじめに

水には Ih, Ic~XVII まで、異常とも言えるほど数多くの多形の存在が知られている。この水の結晶構造の多様性は水分子の四面体配置と水素結合の柔軟性に加え、水素結合の秩序-無秩序配置により生み出されていると考えることができる。すなわちほぼ同一の酸素配置に対し、水素位置が水素結合上の2つの安定なサイトに無秩序に占有した無秩序構造と、特定の配置を持った秩序構造が存在する。水の多形は、この水素配置の秩序状態によってペアをなすと考えることができる。例えば、通常の氷 Ih は無秩序相であり、それに対応する秩序相は氷 XIh である。多くの氷多形は、それぞれ互いに秩序-無秩序の関係にあるペアが存在するが、氷 Ic, II, IV, XVI, XVII については未だペアとなる相が見つからない。特に、氷 II は秩序相であり、ペアとなる無秩序相が見つからない唯一の相である。最近の分子動力学計算[1]によれば、仮想的な氷 II の秩序-無秩序相転移温度は融点よりも高く、現実には存在することができない、と見積もられている。

一方で、水素ハイドレートの高圧相である filled ice II は、そのホスト構造が ice II と同形であり、ゲストに水素を包接していることで、全体に ice II よりも膨張した構造を有している。すなわち、ホスト構造のみに着目すれば、融点より高い温度での ice II を再現

している、と考えることもできよう。本研究では、この filled ice II に関して高圧その場中性子回折実験を行い、ホスト構造の秩序-無秩序相転移を捉えることに成功したので、これを報告する。

2. 実験方法

重水(D₂O)および内部水素源として MgD₂ を、低温高圧発生装置(通称“水戸システム”)の試料室内に封入し、403 K で1時間 MgD₂ を脱水素化させ、さらに室温まで冷却した後に加圧することで filled ice II を得た。中性子回折実験は J-PARC, PLANET で行った。

3. 結果・考察

0.8 ~ 1.8 GPa 程度のいくつかの圧力で、加熱・冷却しながら中性子回折を測定したところ、300 K 付近で明瞭なパターンの変化が見られた。得られた中性子回折パターンはいずれも filled ice II の結晶系・格子パラメータを用いて指数付けすることができる。低温側のパターンは、ホスト構造として ice II をモデルとすることで、計算パターンとよく整合するが、高温側のパターンは ice II のモデルでは強度に不一致が見られた。そこで高温側のパターンに差フーリエ解析を試みたところ、水素結合上に残差ピークが認められ、高温側では無秩序構造をとっていることが明らかとなった。

[1] Nakamura et al., JPC B, **120**, 1843 (2016).

Keywords: Hydrogen hydrate, High Pressure, Neutron diffraction

*Corresponding author: kom@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

富山県水晶岳産低対称ガーネットの

{530}成長分域における陽イオンの秩序配列

中村友梨江 (産総研), 長瀬敏郎 (東北大・博物館),

栗林貴弘 (東北大・院理), 今井裕之 (金石造形スタジオ)

Cation ordering in the **{530}** growth sector of the garnet
from Suisho-dake, Toyama prefecture, Japan

Yurie Nakamura* (AIST), Toshiro Nagase (Tohoku Univ. Museum),

Takahiro Kuribayashi (Tohoku Univ.), Hiroyuki Imai (Kinseki zoukei studio)

はじめに ウグランダイト系列のガーネット $\{Ca_3(Fe^{3+}, Al, Cr)_2Si_3O_{12}\}$ は 3 価の陽イオンが八面体サイトにおいて秩序配列をすることにより直方晶系または三斜晶系の対称性を示す (Takéuchi *et al.*, 1982). このような低対称ガーネットには結晶表面に対応する成長分域が特徴的にみられ (Akizuki, 1984), Nakamura *et al.* (2016) はマリ産の低対称ガーネットについて $\{110\}$ と $\{211\}$ 成長分域とでは陽イオンの秩序配列に異なる傾向が認められることを明らかにし, 結晶面の違いが秩序配列に影響することを示した.

本研究では, 富山県水晶岳産低対称ガーネットの $\{530\}$ 成長分域における陽イオンの秩序配列を調べ, 他の分域と比較することにより低対称ガーネットの分域組織と秩序配列との関係を考察することを目的とする.

実験 偏光顕微鏡下において水晶岳産ガーネットの $\{530\}$ 成長分域は単斜晶系以下の対称性を示す. 単結晶 X 線回折実験に用いた

試料は薄片中から切り出した. 化学組成は $(Ca_{2.96}Mn_{0.12})_{\Sigma 3.02}(Al_{1.18}Fe_{0.90})_{\Sigma 2.08}Si_{2.90}O_{12}$ である. 回折強度は高エネ研 PF (BL-10A) にて測定し, 使用した波長は 0.7012 \AA , 測定範囲は $2\theta_{\max} = 60^\circ$, $+h$, $\pm k$, $\pm l$ である. 結晶構造の精密化には SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) を用いた.

結果と考察 回折実験の結果, 格子定数 $a = 11.958(7)$, $b = 11.965(5)$, $c = 11.969(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.8255(5)$, $\beta = 89.9860(7)$, $\gamma = 89.9479(7)^\circ$ を得た. 空間群 $Ia\bar{3}d$ の消滅則に反する 310 系列の 24 反射では, $0kl$ 系列 ($k, l = 2n+1$) のみ強度が観測されなかった. このことは 3 つの映進面のうち 2 つがなくなっており, $\{530\}$ 分域の結晶構造は単斜晶系, 空間群 $I2/a$ の対称性を示す可能性を示唆する.

発表では単斜晶系, 空間群 $I2/a$ の構造モデルで精密化した結果に加え, 先行研究との比較のため三斜晶系, 空間群 $I\bar{1}$ の構造モデルで精密化した結果も併せて報告する.

Keywords: garnet, growth sector, cation ordering

*Corresponding author: yurie-nakamura@aist.go.jp

硫化鉄ナノ粒子から黄鉄鉱への結晶構造変化

佐野喜成, 興野純, 高木壮大 (筑波大・生命環境)

Structural evolution from iron sulfide nanoparticle to pyrite

Yoshinari Sano*, Atsushi Kyono, Sota Takagi (Univ. of Tsukuba)

【はじめに】海洋底の堆積層は代表的な還元環境場の一つであり、そこでは H_2S が Fe^{2+} と反応することで硫化鉄の沈殿が生じている。硫化鉄の形成は硫黄サイクルにおいて硫黄の固定化を担う重要なイベントであり、その最終的に黄鉄鉱として固定化させるプロセスは次のように考えられている。まず、 Fe^{2+} と H_2S が反応すると硫化鉄ナノ粒子が生成する。硫化鉄ナノ粒子は不安定なため、粒成長によってマッキナワイト (FeS) に変化し、さらにマッキナワイトはより安定なグレイガイト (Fe_3S_4) に変化し、最終的に最も安定な黄鉄鉱 (FeS_2) に相変化する (Schoonen et al., 1991)。海洋底の硫化鉄表面は、地球最初の生体有機分子が誕生した場所として提唱されている (Iron-sulfur World 仮説)。また、マッキナワイトは遷移金属のナノキャリア (運搬物質) としても注目されている。このように、地球科学的な重要性が広く認識されているにも関わらず、硫化鉄ナノ粒子の相変化に伴う構造変化プロセスは未解明である。そこで本研究では、硫化鉄ナノ粒子が黄鉄鉱に変化する反応を熱水実験 (120°C) により再現し、詳細な相変化の過程と局所構造変化を放射光粉末 XRD 測定及び X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により観察した。

【実験方法】硫化鉄ナノ粒子は、 0.2mol/L の $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 10ml と 0.4mol/L の $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 10ml を N_2 ガス雰囲気下で混合し合成した。得られた黒色懸濁液 20ml と硫黄粉末 77mg をテフロン容器に封入し、 120°C の電気炉内で $2\sim 72$ 時間加熱した。放射光粉末 XRD 測定は KEK-PF BL-8B で実施し、照射 X 線の波長は 0.6868 (5) \AA 、露光時間を 30 分間に設定し測定を行った。XAFS 測定は KEK-PF BL-9C で実施し、透過法を用いて Fe-K 吸収端を測定した。得られた X 線吸収スペクトルの規格化は Athena (Ravel et

al., 2005) を用いて行い、モデル構造とのフィッティングには Artemis (Ravel et al., 2005) を使用した。

【結果と考察】黒色懸濁液である未加熱の硫化鉄ナノ粒子は、マッキナワイトに相当するブロードな回折ピークを示した。これは、硫化鉄ナノ粒子がマッキナワイトの特徴を持つナノ粒子であることを意味する。このときの硫化鉄ナノ粒子の (001) 面間距離は $d = 5.46 \text{ \AA}$ 、結晶子サイズは 3.06 nm であった。硫化鉄ナノ粒子は、加熱によって (001) 面間距離と結晶子サイズが連続的に変化し、 4 時間で (001) 面間距離は $d = 5.11 \text{ \AA}$ まで縮小し、結晶子サイズは 3.91 nm まで成長した。加熱 8 時間でグレイガイトと黄鉄鉱の回折ピークが出現し、 3 相が共存となった。 12 時間でマッキナワイトの回折ピークが消滅し、 72 時間で最終的に強い黄鉄鉱のピークと僅かなグレイガイトのピークが観察された。この結果は、Hunger and Benning (2007) と同様に、グレイガイトが中間生成物である可能性を示唆するものである。X 線吸収端近傍構造 (XANES) からは、未加熱の硫化鉄ナノ粒子から加熱 72 時間にかけて、Fe の価数が 2 価のまま安定であることが示された。Skinner et al (1964) は、グレイガイトが Fe^{2+} と Fe^{3+} を含む逆スピネル構造であることを報告しているが、本研究ではグレイガイトの晶出に伴う Fe の価数増加が確認できなかった。この結果は、グレイガイト中には Fe^{3+} は存在せず、全て Fe^{2+} から成る構造である可能性を示唆している。広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の解析からは、硫化鉄ナノ粒子がマッキナワイトの構造とは異なり、長距離秩序を持たない FeS_4 四面体から成る構造であることが示唆された。加えて、硫黄との反応で黄鉄鉱へ相変化する際には、 FeS_4 四面体が FeS_6 八面体へ変化し、Fe-S 結合距離が 2.25 \AA から 2.26 \AA へ増加することも示された。

Keywords: iron sulfide nanoparticle, mackinawite, pyrite, synchrotron powder XRD, XAFS

*corresponding author: sano@geol.tsukuba.ac.jp

MnS₂ (hauerite)、MnSe₂、MnTe₂の構造解析と 黄鉄鉱型化合物の結晶化

吉朝 朗、徳田 誠、本宮 秀朋、鳥羽瀬翼(熊本大)、
中塚晃彦(山口大)、有馬 寛、杉山和正(東北大)

Crystal structure analyses of MnS₂ (hauerite), MnSe₂ and MnTe₂ and crystal chemistry of pyrite type compounds

Yoshiasa Akira*, Makoto Tokuda, Hidetomo Hongu, Tsubasa Tobase (Kumamoto Univ.), Akihiko Nakatsuka (Yamaguch Univ.), Arima Hiroshi, Kazumasa Sugiyama (Tohoku Univ.)

The crystal structure of MnS₂ [hauerite $a=6.1013(1)$ Å; u -parameter $0.40105(4)$ from Osorezan, Aomori], MnSe₂ [$a = 6.4275(2)$ Å; u -parameter $0.39358(2)$], MnTe₂ [$a = 6.9513(1)$ Å; u -parameter $0.38554(2)$; space group ; $Z=4$] and FeS₂ [pyrite $a=5.4190(1)$ Å; u -parameter $0.38484(5)$ from Nagasaki] have been analysed by the single-crystal X-ray diffraction and refined yielding the $R1$ values of 0.0113, 0.0160, 0.0189 and 0.0181 using 354, 278, 318 and 165 unique reflections with $F_o > 2\sigma(F_o)$, respectively. There were no evidences of lower space group symmetry. The mean square displacement U_{11} for S ($0.00896(19)$ Å²) is smaller than that for Mn ($0.0112(2)$ Å²). Thermal vibration characteristics for the manganese system are significantly different from the tendency in FeS₂ pyrite. The S–S distance of $2.0914(8)$ Å in MnS₂ is significantly shorter than that of $2.1618(9)$ Å in FeS₂. The 15th group (pnictogen) and 16th group (chalcogen) elements in same period (S:P, Se:As and Te:Sb) take similar X–X values in pyrite structures. The anion-anion distances tend to shrink when the cation-anion distances extend.

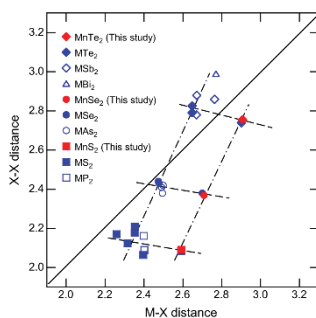


Figure 1. M-X (Å) versus X-X distances (Å) in the MX₂ pyrite-type compounds (M: metal ions, X: S, Se, Te, P, As, Sb, Bi). The solid line indicates that the distance between M-X and X-X is equal. The dashed line shows the overall trend. The X-X distances tend to shrink when the M-X distances extend within the same period elements (broken line).
Crystal chemistry of pyrite, pyrite-type compounds

E-mail: yoshiasa@kumamoto-u.ac.jp

Key words: MnTe₂, MnSe₂, MnS₂, Crystal chemistry of pyrite-type compounds

岩手県玉山産水晶の晶相・晶癖変化の解析

吉見桃子* (東北大・院理), 長瀬敏郎 (東北大・総学博), 栗林貴弘 (東北大・院理)

Morphological analysis of quartz from Tamayama, Iwate prefecture, Japan

Momoko Yoshimi* (Tohoku Univ.), Toshiro Nagase (Tohoku Univ.), Takahiro Kuribayashi (Tohoku Univ.)

はじめに 水晶の形態に現れる主な面は、菱面体面 $r\{10\bar{1}1\}$ 及び $z\{01\bar{1}1\}$ と柱面 $m\{10\bar{1}0\}$ であるが、しばしば $x\{51\bar{6}1\}$ や $s\{11\bar{2}1\}$ も現れる。天然では菱面体面の発達の度合いが異なる形態が観察され、この一因として重力の影響が考えられている (Laemmlein, 1941)。水晶が壁面より水平方向に成長した場合、下側にある菱面体面は上側よりも大きく発達する。また x 面と s 面は下側で発達しやすい。実際に成長の過程で重力の影響をどのように受けていたのかについては詳しく観察されていない。玉山鉱山は岩手県陸前高田市竹駒町に位置する。古くから金と水晶が採掘されていた。鉱床は花崗閃緑岩体中のペグマタイト質石英脈である。無色透明の水晶を多産し、両錐水晶や日本式双晶の産地でもある。本研究では、岩手県玉山鉱山の水晶を試料として、水晶の成長履歴と晶相・晶癖の要因を調べるため表面組織観察とカソードルミネセンス (CL) 法による内部組織観察を行った。

実験 試料には岩手県玉山鉱山の水晶を用いた。表面組織観察は微分干渉顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (JEOL 社製 JSM-6510) を用いて行った。試料には、 x 面と s 面が確認できるものを選び、表面に銀蒸着を施した。内部組織観察は走査型電子顕微鏡に付随した CL 装置 (GATAN 社製 Mini-CL) を用いて行った。試料は菱面体面の晶癖が

強く現れているものの中から面の発達の仕方の異なるものを3つ選び、それぞれを c 軸に平行に切断し切断面に白金蒸着をして用いた。水平に近い角度で母岩から成長した水晶は上面に小さい結晶の付着や汚れが認められるため、試料は小さい結晶が付着している側と汚れが多く付着している側を上側と判断した。CL 像の明瞭な成長縞をなぞって線を引き、上側と下側それぞれについて線と線の間隔を測り成長履歴の解析に用いた。

結果と考察 m 面の表面組織は、 r 面に接する m 面と z 面に接する m 面で違いが見られる。 r 面に接する m 面は波打つような凹凸が見られる。 z 面に接する m 面は r 面に接する m 面と比べて平坦であり階段状の段差が見られる。また下側の m 面は上側の m 面に比べて大きく波打ち、水晶が成長とともに細くなるように角度がついている。下側は x 面と s 面が発達しやすいことから、 x 面と s 面が m 面の成長に影響を与えている可能性がある。

成長縞は3つの試料で共通するパターンが見られる。そのため同一の層の厚さをその層の成長速度とみなして比較することができる。上側と下側では平均成長速度に差がない。このことから、重力による上下の菱面体面の成長速度差は外形に影響を及ぼさないと考えられ、成長初期に晶癖が決まっていることが示唆される。

Keywords: quartz, crystal habit, cathode luminescence method

*Corresponding author: momoko.yoshimi.t5@dc.tohoku.ac.jp

EBSD法によるトリディマイト強化磁器中の トリディマイトと石英の判別

武内浩一（長崎県窯業技術センター）、長瀬敏郎(東北大・総学博)

Discrimination between tridymite and quartz in the porcelain body by EBSD method

Koichi Takeuchi* (Ceramic Research Center of Nagasaki), Toshiro Nagase (Tohoku Univ.)

【はじめに】 天草陶石を原料として磁器を製造するとき、トリディマイトを添加すると強度が増す。強度増加はトリディマイトの熱膨張現象を利用しているが、焼成過程の素地中での反応関係は十分に把握されていない。それは微構造観察に用いる一般的なSEM/EDSでは、添加したトリディマイトと元々含まれている石英との判別ができないためである。SEM観察下で粒子の結晶構造を知る方法として、EBSD法が用いられているが、本法をトリディマイト強化磁器に適用した結果、両者を明瞭に判別することができた。

【実験】 実験に用いたのは「天草撰上陶土」である。トリディマイトは石英ガラスに炭酸カリウムを添加して1400℃焼成で合成し、乾式粉碎と水篩で分級し、45～20μmの粒子を実験に使用した。

撰上陶土にトリディマイトを約20%添加して湿式混合し、脱水して坯土とし3×3cmの試験板を作製した。試験板はガス窯で焼成（SK10番、還元焼成）を行った。焼成後の試験板から研磨薄片を作製した。また、粉末X線回折により素地中の構成物を確認した。

EBSD分析にはショットキー電界放出型SEM(JEOL JSM-7001F)に付属するEBSD検出器(Oxford instruments社製 NordlysNano)と、EBSD分析ソフトウェア「AZtecHKLシステム」を用いた。解析には石英の結晶構造とトリディマイト(高温型/六方晶系)の結晶構造を用いた。

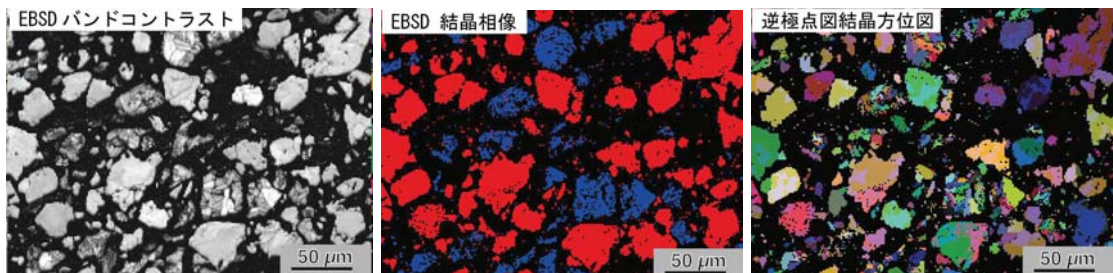
【結果と考察】 ①EBSDバンドコントラスト像(下図左)は反射電子の回折パターンの強度を示している。ガラス相は回折しないので暗く表示され、逆に結晶度が高い石英粒子は明るく示されている。

②EBSD結晶相像(下図中)は、回折パターンから結晶像を同定し、その分布を示したものである。赤が石英、青がトリディマイトを示しており、両者を明瞭に判別することができた。

③逆極点図結晶方位図(下図右)では、各結晶がどの方位を向いているのかを、定性的に知ることができる。両者を比較してみるとトリディマイトはパッチ状の色になっており、さらに細かい結晶の集合体であることがわかる。

【考察】 EBSD結晶相像で各粒子の帰属を確認した上で、再度、偏光顕微鏡を観察しても、両者の区別は容易ではない。EBSD法によるシリカ鉱物の判別は、たとえば珪石レンガで石英から相転移したトリディマイトの観察など、耐火レンガの使用後解析にも利用できると思われる。

1) 特開 2002-362963



Keywords: EBSD, tridymite, quartz, porcelain

E-mail address: takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp

岡山県北房産 Mg に富む nakauriite の結晶構造の検討

錦郡 雄基* (岡山理大・院理)・門馬 綱一・宮脇 律郎 (国立科博)

・小林 祥一 (岡山理大・理)・岸 成具

Crystal structure analysis of Mg analogue of nakauriite from Hokubo, Okayama, Japan

Y. Nishikori*, K. Momma, R. Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), S. Kobayashi (Okayama Univ. Sci.) and S. Kishi,

Nakauriite は Suzuki et al. (1976) によって愛知県新城市中宇利鉱山にある蛇紋岩の中から発見された新鉱物 (理想式: $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu})_8 (\text{SO}_4)_4 (\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$) で、構造データがこれまでで示されていないことから、今回北房産 nakauriite を用い、結晶構造について検討を加えたので報告する。

昨年度の本学会で示した北房産 nakauriite の特徴をまずまとめて示す。本試料は蛇紋岩中の割れた面に沿って生成し、主な X 線回折線 [d Å (I)(hkl)] は、7.30(100)(200), 3.64(28)(400), 2.358(27)(504), 2.391(18)(243), 3.93(7)(222) を示した。精密化した格子定数 ($a = 14.55(2) \text{ \AA}$, $b = 11.41(2)$, $c = 16.17(2)$, $V = 2687(13) \text{ \AA}^3$) は、中宇利産 ($a = 14.585 \text{ \AA}$, $b = 11.470$, $c = 16.220$, $V = 2713.443 \text{ \AA}^3$) とほぼ一致している。EPMA による化学組成は、北房産 nakauriite は、MgO 30.98 wt%, CuO 17.51, NiO 0.14, ZnO 0.09, FeO 0.06, CaO 0.01, SiO₂ 0.01, MnO 0.00, SO₃ 0.06, CO₂ 5.46, H₂O 45.68 を示した。また IR データが CO₂ の存在を示唆したことから、Suzuki et al. (1976) によって示された理想式を参考に、炭素数を 1 にし、Mg+Cu+Ni+Zn+Fe+Ca+Si=8, 残渣を H₂O

とし、実験式 $(\text{Mg}_{6.19}\text{Cu}_{1.77}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 8.00} (\text{SO}_4)_{0.01} (\text{CO}_3)_{1.00} (\text{OH})_{13.99} \cdot 13.44\text{H}_2\text{O}$ を得ている。中宇利産に比べ、北房産は Mg > Cu を示し、これまで報告がない Mg に富むものであった。

北房産 nakauriite の結晶状態が良好であることから、構造解析を試みこれまでの検討結果を以下に示す。Rigaku VariMax with RAPID II を用いた単結晶 X 線回折実験を行ったところ、既報の中宇利石の格子定数では指数が付かなかったが、強度の強い反射の d 値は、中宇利石の粉末回折データと良く一致した。また、ガンドルフィーカメラによる粉末 X 線回折データも測定し、中宇利石の粉末回折データと良く一致することを再確認した。結晶方位の僅かに異なるドメインが多数共存するため、単結晶回折データの精度が低く、格子定数は確定できていないが、候補として例えば $a=9.591, b=72.87, c=6.189 \text{ \AA}$, 直方晶系の C 格子が得られた。ただし、回折強度分布などから、実際の対称性は単斜晶系以下と推察される。この格子定数を用いて取得した回折強度データに対して、charge flipping 法を用いて構造の導出を試みたところ、(010) 面と平行に配列した MgO₆ 八面体レイヤーが、層間の CO₃ ないし H₂O を介して約 7.3 Å 間隔で積層した構造であることが示唆された。

Keywords: Nakauriite-Mg, crystal structure

*Corresponding author: s17sm06ny@ous.jp

低対称を示すトラピッチェ・エメラルドの 単結晶 X 線構造解析

海野智洋, 栗林貴弘(東北大院理), 長瀬敏郎(東北大総学博)

Structure refinements of low-symmetry trapiche emeralds using single-crystal X-ray diffraction

Chihiro Kaino*, Takahiro Kuribayashi, Toshiro Nagase (Tohoku Univ.)

1. はじめに コロンビア産のベリル ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)はトラピッチェ・エメラルドという特殊な成長組織を有しており、この組織は中心の六角形の core 部と、そこから伸びる六本の arm 部からなる。その成長様式に関しては、Isabella *et al.* (2015)等により研究が行われている。本研究で、(0001)に垂直な薄片を偏光顕微鏡で改めて観察したところ、消光する領域が観察されたので、この領域に着目し、結晶構造を解析することでその原因を明らかにすることを試みた。

2. 実験 本研究では、コロンビア産のトラピッチェ・エメラルドを準備し、偏光顕微鏡観察、化学組成分析および四軸型自動 X 線回折計(Rigaku, AFC-7S)を用いた単結晶 X 線回折実験を行った。X 線回折強度データは、core 部と arm 部から無作為に収集し、それぞれの領域の結晶構造を解析した。

3. 結果と考察 試料を *c* 軸に垂直な薄片とし偏光顕微鏡で観察したところ、arm 部には消光するバンドと常に暗黒なバンドが観察された(Fig. 1)。これらのバンドは成長方向に対して平行に互層していた。化学組成分析の結果、core 部と arm 部ならびに arm 部内の互層に明確な組成差はみられない。また消光部は光学的二軸性を示し、対称性低下が示唆された。core 部は明暗部がツイード状の組織をしており、光学的には一軸性を示す部分が多かった。

試料 arm 部の結晶構造解析は空間群

Keywords: trapiche emerald, single-crystal X-ray diffraction

*Corresponding author: chihiro.kaino.s3@dc.tohoku.ac.jp

$P6/mcc$ と、顕微鏡観察の結果に基づき対称性を低下させた空間群 $Cccm$ で解析した。等価反射の一致具合を表す R_{int} 値は Laue 群 $6/mmm$ で $R_{\text{int}} = 0.093$ であり、 mmm で $R_{\text{int}} = 0.057$ である。等価反射の一致度は直方晶を支持した。一方、解析精度を示す R 値は空間群 $P6/mcc$ で $R = 0.0311$ であり、 $Cccm$ で $R = 0.0428$ であった。 $P6/mcc$ モデルでは R_{int} 値と R 値間に有意な不一致がみられ、 $Cccm$ モデルでは解析精度が若干悪化した。この解析結果は、arm 部に対称性の異なる 2 つの領域が共存することを反映すると考えられる。

試料 core 部に関しては、顕微鏡観察の結果に基づき、空間群 $P6/mcc$ でのみ解析し、 $R_{\text{int}} = 0.026$, $R = 0.0174$ となった。この結果から、core 部は空間群 $P6/mcc$ であると考えられる。

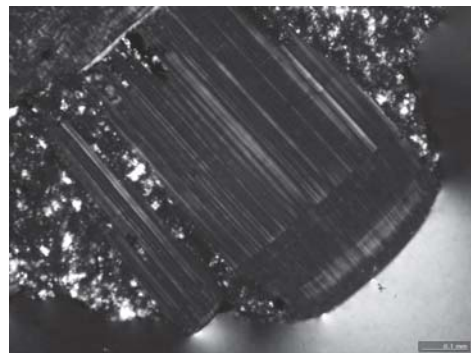


Figure 1. 試料の arm 部の薄片写真

オレンジ色に着色した貝化石中の方解石に含まれる

微小マンガン化合物

古川 登 (千葉大・理)

Micro manganese inclusion in orange colored calcite inside fossile shell

FURUKAWA Noboru (Chiba Univ.)

広島市市街地の地下からオレンジ色に着色した方解石（以下オレンジ方解石とする）が内部に晶出した貝化石が産出した。（古川, 1966, 山崎他,2000）

従来、オレンジ方解石の着色要因は Fe によるとされていたが、山崎他(2000)では XRF による分析で、化石中のオレンジ色の方解石部分（殻内沈殿物）には Fe はほとんどふくまれず、Mn, Mg 等が検出され、これらの元素による着色が示唆された。

そこで、発表者らは、広島市の貝化石の他オレンジ色に着色した方解石の化学分析および合成実験を行い、色彩色差計による測定結果から、方解石のオレンジ色の要因が Mn に起因する可能性が高いことを明らかにした。

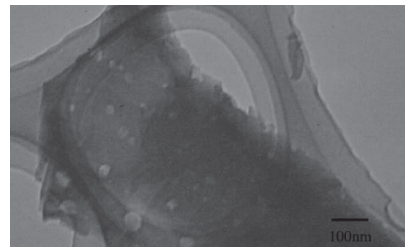
方解石-菱マンガン鉱固溶体の合成実験は、炭酸水素アンモニウムの溶液に硝酸マンガンを滴下する方法で合成したが、滴下中は淡桃色を呈していた生成物が、濾過後、蒸留水

Keyword: orange calcite, manganese oxide

furukawa@earth.s.chiba-u.ac.jp

で洗浄乾燥中に褐色に変化したこと、濾過後直ちにエタノールで洗浄乾燥した試料は淡桃色のままであったことから、蒸留水による方解石-菱マンガン鉱固溶体の溶解およびマンガン酸化物の沈殿が示唆された。

貝化石中のオレンジ方解石を 400°C で加熱処理したところ黒褐色に変化し、鏡下では、結晶粒界ではなく方解石結晶内部に着色が見られたことから、Mn 酸化物は方解石結晶内に包有物として存在すると考えられる。そこで、透明方解石およびオレンジ貝化石を透過型電子顕微鏡で観察したところ、オレンジ貝化石では 30~60nm の包有物がみられた。この包有物がオレンジ色の着色要因と考えられる。



オレンジ方解石の TEM 像

含 Mo 灰重石のカソードルミネッセンス

仮屋 亮・西戸 裕嗣 (岡山理大)

Cathodoluminescence of Mo-bearing scheelite.

Ryou Kariya* and Hirotsugu Nishido (Okayama Univ. of Sci.)

灰重石 (CaWO_4) はパウエル石 (CaMoO_4) と完全固溶体を形成するタングステン酸鉱物の一つである。灰重石は一般的に紫外線に対して顕著な青色のルミネッセンスを示す。一方、パウエル石は強い黄色領域のルミネッセンス発光を現し、灰重石を数 mol% の CaMoO_4 により置き換えられると、青色から黄色発光へ急激に変化することが知られている。しかし、この過程のルミネッセンス発現メカニズムについては多くの論議があるものの、不明な点が多い。本研究では産地産状を異にする含 Mo 灰重石試料に対し、カソードルミネッセンス (CL) 電子顕微鏡を用いて試料温度制御下での CL スペクトル測定を行い、発光中心の帰属ならびに CL 発現メカニズムを考察した。

CL スペクトル測定は、走査型電子顕微鏡 (JEOL:JSM-5410) に回折格子分光器 (Oxford: MonoCL2) を組み込んだ SEM-CL を使用した。加速電圧 15 kv、照射電流 0.5 nA、倍率 $\times 1000$ 、スキャンモードの条件で、 $-190\sim 25^\circ\text{C}$ の広い温度範囲において波長範囲 300~800 nm の発光スペクトルを光電子増倍管によりフォトンカウンティングした。スペクトルデータは検出器と分光器について感度補正を行った。カラー-CL 像観察には冷陰極型 Reliotron を用い、冷却 CCD カメラで撮影した。また、試料の化学組成は EPMA により求めた。

カラー-CL 像観察から、試料の大部分に青色発光と小領域に黄色発光を見出した。CL スペクトルをエネルギー単位へ変換し、ガウス関数による波形分離解析した結果、青色領域の 420 nm 付近にブロードなバンドピークを確認した。これは、 WO_4^{2-} イオンが発光中心となり、中心金属 W と正四面体に配置している 4 つの酸素イオン O^{2-} の 2p 軌道間で

の電荷移動 (CT) 遷移に起因する青色領域のルミネッセンスに帰属された。さらに弱いながら 500 nm 付近を中心とした黄色領域のブロードなバンドスペクトルが検出された。この部分は、EPMA による元素分析の結果から、Mo が含有されていることを確認した。

灰重石はパウエライトを端成分とする W と Mo の完全固溶体をなし、 MoO_4^{2-} が一定濃度まで WO_4^{2-} と置き換わると、 WO_4^{2-} から MoO_4^{2-} へのエネルギー移動 (共鳴伝達) によるセンシタイジング効果のため、青色領域の発光バンドが消失するとの報告がある (例えば Tyson et al., 1988; MacRae and Wilson, 2008)。この過程において、 WO_4^{2-} は MoO_4^{2-} に比べ、ルミネッセンスの試料温度効果を強く受け、顕著な温度消光を起こすことが推定されている。今回、青色発光する端成分に近い灰重石試料と約 10 mol% の CaMoO_4 成分を含む黄色発光する試料を対象に、試料温度を制御し各 CL スペクトルを測定し、波形分離解析を行った。灰重石試料は、液体窒素温度から室温までの広い温度範囲において WO_4^{2-} による発光強度はほぼ変化が見られず、温度消光を確認できなかった。一方、含 Mo 灰重石は -70°C ~ 室温にかけて顕著な温度消光を示した。したがって、 WO_4^{2-} から MoO_4^{2-} へ直接エネルギー伝達のメカニズムは再考の必要がある。両イオン間での電子移動に基づく新たなルミネッセンス発光モデルを発表で示す。

参考文献: R. Tyson, W. Hemphill and A. Theisen, *American Mineralogist*, 73, 1145-1154 (1988), C. MacRae and N. Wilson. *Luminescence Database I—Minerals and Materials. Microscopy and Microanalysis*, 194-195 (2008).

Keywords: Mo-bearing wollastonite, cathodoluminescence, emission mechanism

*Corresponding author: ryoukariya809@gmail.com

Mn および Fe を含む axinite の精密構造解析

北原大太朗*(東北大院工), 杉山和正(東北大金研), 有馬寛(CROSS), 三河内岳(東大博物館)

Distribution of Mn and Fe in the axinite mineral group

D. Kitahara(Tohoku Univ), K. Sugiyama(Tohoku Univ), H. Arima(CROSS), T. Mikouchi(Univ. of Tokyo)

【はじめに】

Axinite(斧石)は組成式 $X_4Y_2Al_4B_2Si_8O_{30}(OH)_2$ で表される鉱物であり, Mn を多く含むものは axinite-Mn, Fe を多く含むものは axinite-Fe と呼ばれる。サイズの大きな X 席には Ca が, Y 席には Mn^{2+} および Fe^{2+} が分布する。そして, Mn の含有率の高い axinite-Mn では, Al の酸素六面体席に著量の Fe^{3+} が固溶しているという報告がある [1]。また axinite の構造は, 通常対称中心のある $P\bar{1}$ で記載されるが, Mn および Fe の秩序化配列によって低対称化し, 焦電特性および圧電特性が観測されるという予想もある [2]。本鉱物のように近接する原子番号をもつ元素が共存する場合, 通常の X 線回折法を用いて Mn および Fe の分布を決定することは難しい。そこで本研究では, XAFS 法および単結晶 X 線異常散乱(AXS)法を用いて, axinite 中の遷移元素の分布の詳細を決定することを目的とした。

【実験および考察】

産地の異なる 2 種類の axinite-Fe, および 3 種類の axinite-Mn について, Mn および Fe-K 吸収端での XAFS を測定した。また中国南丹産の試料について, Mn および Fe 吸収端近傍のエネルギーを用いた AXS 法による構造解析を行い, Mn および Fe 元素の詳細な分布を決定した。一例として XANES 測定の結果を図 1 および図 2 に示す。測定したすべての試料に関して Mn-XANES シグナルは一致しており, 酸素六配位の Mn^{2+} として解釈できる。一方 Fe-XANES では, Mn と Fe の含有量の合計が多いものほど吸収端は高エネルギー側に観測され, Mn および Fe が Y サイトに収まらない場合, Fe が優先的に酸化され Fe^{3+} の割合が増加することが示唆された。別途実施した通常の単結晶

構造解析の結果では, Axinite-Mn の Al 席の一部は遷移元素に置換されていることが判明しており, 前述の Fe^{3+} の存在は Al 席を置換する Fe の存在と対応すると考えられる。当日は, Al 席を置換する遷移元素を特定するため実施した AXS 法の解析結果についても報告する。

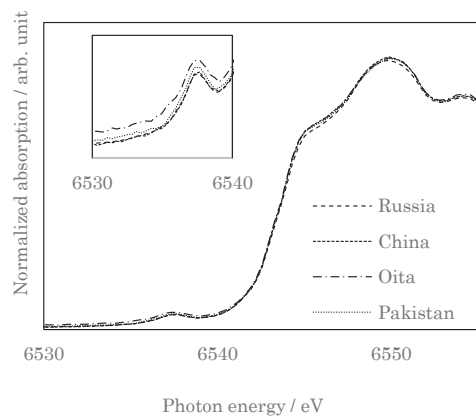


図 1 Mn-XANES スペクトル

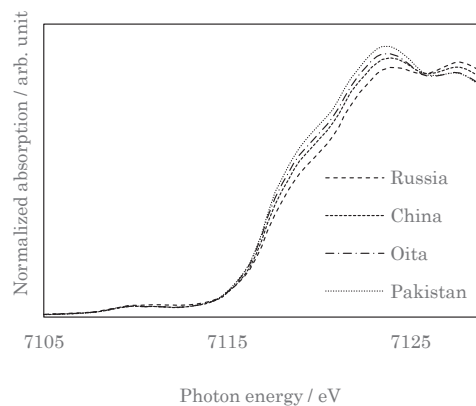


図 2 Fe-XANES スペクトル

[1] Andreozzi et al., Am. Mineral., **89** (2004) 1763. [2] Peacock, Am. Mineral., **23** (1938) 522.

Keywords: axinite, XAFS, AXS

*Daitaro Kitahara:daitaro.kitahara.s2@dc.tohoku.ac.jp

新規高圧 Sr ゲルマン酸塩 SrGe₂O₅ の結晶構造

中塚晃彦* (山口大・院創成)、杉山和正 (東北大・金研)、大川真紀雄 (広島大・院理)、大高理 (阪大・院理)、藤原恵子 (山口大・院創成)、吉朝朗 (熊本大・院自然)

Crystal structure of new high-pressure strontium germanate SrGe₂O₅

A. Nakatsuka* (Sci. Tech. Innov., Yamaguchi Univ.), K. Sugiyama (IMR, Tohoku Univ.), M. Ohkawa (Sci., Hiroshima Univ.), O. Ohtaka (Sci., Osaka Univ.), K. Fujiwara (Sci. Tech. Innov., Yamaguchi Univ.), A. Yoshiasa (Sci. Tech., Kumamoto Univ.)

1. Introduction

Germanates have extensively been investigated for various industrial applications as represented in germanate glasses. Meanwhile, germanates have frequently been employed as model substances for the corresponding silicates because they exhibit similar phase transformations to silicates at lower pressures. Phase and structural studies of germanates have thus provided important insights into phase transformations of silicate minerals in the Earth's interior. However, some germanate systems have not yet been fully examined. The system Sr-Ge-O is one of such examples, although it is a potentially good low-pressure analog of the system Ca-Si-O, one of the major components in the constituent minerals of Earth's crust and mantle. To our knowledge, the four forms of SrGeO₃, SrGe₄O₉, Sr₂GeO₄ and Sr₃GeO₅ have only been known in the system Sr-Ge-O. However, we recently discovered a new high-pressure strontium germanate SrGe₂O₅. We here report the crystal structure of this new phase and its structural features.

2. Experiments and analysis

Single crystals of SrGe₂O₅ crystallized as a coexistent phase with SrGeO₃ perovskite single-crystals, in the sample recovered in the high-pressure experiment of SrGeO₃ pseudowollastonite conducted at 6 GPa and 1223 K. The chemical composition was determined by electron microprobe analysis.

The single-crystal X-ray diffraction experiment was conducted at room temperature (296 K) using a Rigaku R-Axis RAPID with a fine-focus sealed X-ray tube and an imaging-plate detector at an operating condition of 46 kV and 36 mA. Systematic absences of reflections indicated two possible orthorhombic space groups, *i.e.* *C2cb* and *Cmca*. Intensity statistics suggested a centric space group. The crystal structure was determined using a direct method and refined in the centric space group *Cmca*. No acceptable solution was found in the acentric space group *C2cb*. The final structure refinement converged smoothly to $R[F^2] = 0.023$ and $wR(F^2) = 0.050$.

3. Results and discussion

The resulting crystallographic data are as follows: orthorhombic; space group *Cmca*; $a = 5.4653(6)$ Å, $b = 9.7379(9)$ Å, $c = 13.7710(12)$ Å and $V = 732.90(13)$ Å³; $Z = 8$; $D_x = 5.670$ g/cm³. The crystal structure consists of germanium-oxygen framework layers stacked along [001] with Sr atoms located at 12-fold coordinated cuboctahedral site; the layers are formed by the corner-linkages between GeO₆ octahedra and between GeO₆ octahedra and GeO₄ tetrahedra. This is isostructural with the high-pressure phases of SrSi₂O₅ and BaGe₂O₅. From comparison of the present SrGe₂O₅ structure with the reported SrSi₂O₅ and BaGe₂O₅ structures, the effect of cation size on the crystal structure will be discussed in terms of chemical bonding nature.

Keywords: SrGe₂O₅, high-pressure strontium germanate, crystal structure, single-crystal X-ray diffraction analysis

*Corresponding author: tuka@yamaguchi-u.ac.jp

Sr を含む合成鉄ゲーレンタイトの

8 配位席における Ca-Sr のイオン置換による構造変化

尾黒 杏 (金沢大), 濱田麻希 (金沢大), 赤坂正秀 (島根大)

Structural change by Ca-Sr substitution among 8-coordinated sites in synthetic Sr-Fe³⁺-gehlenite.

Anzu Oguro*, Maki Hamada (Kanazawa Univ.), Masahide Akasaka (Shimane Univ.)

[Sr₂Fe³⁺_{0.6}Al_{1.4}SiO₇(SFG)]-[Ca₂Fe³⁺_{0.6}Al_{1.4}SiO₇(CFG)]系合成メリライトについて、8 配位席における陽イオン置換がメリライトの結晶構造に与える影響を調べるため、X 線結晶構造解析および ⁵⁷Fe メスバウアー分光分析 (MS) を行った。SFG₁₀₀, SFG₇₅CFG₂₅, SFG₅₀CFG₅₀, SFG₂₅CFG₇₅, CFG₁₀₀ 組成の合成メリライト 5 試料を 1200-1250°C で 17-30 日間、焼結法によって合成した (以降、各組成のサンプル名をそれぞれ Sr100, Sr75, Sr50, Sr25, Sr0 とする)。

Sr100, Sr75, Sr50, Sr25 および Sr0 のメリライトのメスバウアースペクトルはそれぞれ 4 つのダブレットからなり、これらのダブレットは歪の異なる複数の T1 席および T2 席が存在することを示す。Fe³⁺(T1) : Fe³⁺(T2) の比 (%) はそれぞれ 49 : 51 (Sr100), 46 : 54 (Sr75), 42 : 58 (Sr50), 47 : 53 (Sr25), 40 : 60 (Sr0) となり、Fe³⁺ は T1 席と T2 席の両方に分布する。

室温で測定した粉末 X 線回折データを用いて行ったリートベルト解析で、R_{wp} 値および適合度はそれぞれ Sr100 : 13.79%, 1.3135; Sr75 : 13.96%, 1.1799; Sr50 : 13.64%, 1.1929; Sr25 : 12.52%, 1.1934; Sr0 : 15.58%, 1.3175 に収束した。精密化の結果、格子定数はそれぞれ Sr100 : a = 7.839(4), c = 5.243(2) (Å); Sr75 : a = 7.847(2), c = 5.225(1) (Å); Sr50 : a = 7.824(3), c = 5.187(2) (Å); Sr25 : a = 7.790(3), c = 5.143(2) (Å); Sr0 : a = 7.762(3), c = 5.104(2) (Å) となった。

MS の結果から、Fe³⁺ は T1 席よりも T2 席に分布しやすい傾向があるが、メリライトの

T2 席は T1 席よりも小さく、Fe³⁺ のイオン半径は Al³⁺ に比べてはるかに大きいため、イオン半径のみでは説明できない。しかし MS の結果から、T2-O 結合は共有結合性が強いこと、電気陰性度のより大きい元素である Fe³⁺ は共有結合性のより強い T2 席に分布しやすいことから本研究の合成試料中の鉄の分布が説明できる。

SFG 成分の増加に伴い、c 軸長および a 軸長は単調に増加し、c 軸長の方が a 軸長よりも伸長しやすい。WO₈ 配位多面体の体積は SFG 成分が 75 mol.% まで増加するとともに直線的に増加し、その後減少する。SFG 成分が 0 から 50 mol.% に増加する間は T1O₄ と T2O₄ 四面体の体積の差が大きくなり、SFG 成分が 75 mol.% 以上になると二つの 4 配位席の体積は共に著しい減少に転じ、その後著しい増加に転じる。全ての配位席は SFG 成分が 75 から 100 mol.% へ増加するとき傾向の変化が見られたことから、SFG 成分が 75 mol.% 付近まで増加すると W 席を占有する陽イオンの置換に伴う構造変化の傾向が変化する。8 配位多面体を囲み、8 配位多面体と頂点のみを共有する T1O₄ 四面体と、頂点および稜を共有する T2O₄ 四面体からなる 5 員環は、SFG 成分の増加に伴う 8 配位多面体シートのゆがみの影響を受けて構造が変化する。5 員環は SFG 成分が 75 mol.% まで増加すると 5 員環全体のねじれを解消するように構造変化するが、SFG 成分 75 mol.% 以上になるとねじれをこれ以上解消できなくなり、5 員環の大きさ自体を変える構造変化を起こすと考えられる。

Keywords: synthetic Sr-Fe-melilite, ionic substitution, structural change, Mössbauer spectroscopy

*Corresponding author: mesyu.x2@gmail.com

CaTiO₃-CeFeO₃系ペロブスカイト固溶体の合成

永井隆哉*・山口竜馬・川野潤（北大院理）

Synthesis of the perovskite solid solution in the CaTiO₃-CeFeO₃ system

Takaya NAGAI*, Ryuma YAMAGUCHI, Jun KAWANO (Hokkaido Univ.)

The perovskite structure is known as flexible for cationic substitution and the very wide range of elements can potentially substitute at cations of Ca²⁺ and Ti⁴⁺ in CaTiO₃-perovskite. It is interesting that naturally-occurring CaTiO₃-perovskites contain various trivalent rare earth elements (REE) ions, because the ionic radius of Ca²⁺ is roughly comparable to those of trivalent REE ions. However, since the charges of Ca²⁺ and trivalent REE ions are different, the substitution of Ca²⁺ and a trivalent REE ion should associate with coupled substitution of Ti⁴⁺ and a trivalent cation, for example. In the industrial field, since ceramic materials based on trivalent REE ions bearing CaTiO₃-perovskites greatly attract interest for their unique microwave dielectric properties, there have been a lot of investigations about their structural features and/or physical properties. However, it should be noted that Ce³⁺ seems to be dismissed from the series of trivalent REE ions. This is possibly because Ce⁴⁺ is more stable than Ce³⁺ at atmospheric pressure. In this study, we synthesized the perovskite solid solution in the CaTiO₃-CeFeO₃ system by using the oxidation-reduction reaction of $3\text{Ce}^{4+}\text{O}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Ce}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$.

Starting materials were prepared by well-mixing of powders of CaO, anatase type TiO₂, CeO₂, Fe and Fe₂O₃. CaO was prepared by decarbonation of CaCO₃ reagent powder at 900 °C for 12 hours, and the other powders were reagent powders. Bulk compositions of starting materials were 10, 20, 40, 60, 70, 80 and 100 (mol%) as the CeFeO₃ component. Synthesis experiments were performed at 1 GPa and 1000 °C for 4 hours by using a piston-cylinder type high pressure apparatus. Starting powders were sealed in Au tube to undergo the oxidation-reduction reaction as mentioned above. After T-quenching, recovered samples were identified by powder XRD and SEM-EDS.

Although run products from the bulk composition of pure CeFeO₃ are the orthorhombic CeFeO₃ perovskite with non-reacted CeO₂ and Fe₂O₃, diffraction peaks in the other XRD patterns can be explained as a single phase of the orthorhombic perovskite structure. Chemical analysis by SEM-EDS shows the compositions of the run products are almost comparable to their bulk compositions of starting materials. The cell parameters smoothly increase with the CeFeO₃ component and show no obvious discontinuity. Thus, the formation of the orthorhombic perovskite structured complete solid solution can be concluded in the CaTiO₃-CeFeO₃ system.

Keywords: CaTiO₃, CeFeO₃, perovskite, solid solution

*Corresponding author: nagai@sci.hokudai.ac.jp

最大 1.0GPa、800°C条件下における曹灰長石多結晶体の 弾性波速度測定

本多 聡子・石川 正弘 (横浜国大・環境情報)

Simultaneous Measurements of V_p , V_s and V_p/V_s for polycrystalline labradorite up to 800° C and 1GPa

Satoko Honda*・Masahiro Ishikawa (Yokohama National Univ.)

Plagioclase is a major constituent mineral in the Earth's crust. We prepared the samples of polycrystalline labradorite and measured compressional wave velocities (V_p) and shear (V_s) wave velocities. Ultrasonic measurements on these samples were conducted up to 1.0 GPa in a temperature range of 25-800° C in a piston cylinder apparatus.

斜長石は上部地殻～下部地殻の主要構成鉱物であり、その弾性波速度は地殻内部の地震波速度構造を理解する上で重要である。近年、高温高压条件下における斜長石多結晶体の弾性波速度測定では特異な速度変化が起こることが報告されている(Kono et al 2008; Matsukage et al 2015)。曹長石と灰長石の固溶体である斜長石は、多様な組成を持つ中間成分の試料に対して弾性波速度の温度圧力依存性や速度変化の要因について明らかにする必要がある。本研究では、斜長石の中でも下部地殻の主要構成鉱物の一つである曹灰長石に着目した。細粒斜長石多結晶体を作製し、下部地殻の温度圧力条件下における弾性波速度の温度圧力依存性について明らかにすることを目的とした。

実験試料に用いた斜長石多結晶体は、二種類の異なる組成を持った天然の曹灰長石($An_{61}Ab_{37}Or_2$ 、 $An_{65}Ab_{34}Or_1$)の微粉末を原料とし、一軸圧縮成形およびCIP後に焼成し作製した。出発物質と焼結体の鉱物化学分析には、電子線マイクロアナライザー(EPMA)およびX線回折装置(XRD)を用い、焼結体の観察・粒径測定には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。高压実験にはピストンシリンダー型高压実験装置を用い、 V_p および V_s を同時に測定

Keywords: labradorite, sintering, elastic wave velocity

*Corresponding author: honda-satoko-pm@ynu.jp

した。温度は25°C～800°Cにおいて最大圧力1.0GPaまでの弾性波速度実験を行った。

25°Cの測定では、圧力の上昇に伴い V_p および V_s ともに約0.40GPaまでは空隙の影響とみられるやや急激な速度上昇が見られたが、約0.45GPa以降は緩やかな上昇に転じた。減圧時には V_p は0.2GPaまで緩やかに低下した。1GPaにおける昇温測定では、昇温に伴う速度低下が見られ、一部の斜長石多結晶体試料($An_{65}Ab_{34}Or_1$)では650°C～800°Cにおいて速度上昇が見られた。

灰長石多結晶体の弾性波速度実験(Matsukage et al 2015)では約240°Cを境に速度上昇に転じることが報告されており、斜長岩(An_{51})の弾性波速度実験(Kono et al 2008)でも700°C～800°Cにおいて昇温に伴う速度上昇が報告されている。これらの研究では斜長石の相転移に伴う速度上昇であると指摘しているが、本研究の実験試料である曹灰長石については実験で速度上昇を示した温度領域と曹灰長石組成(An_{50-70})をもつ斜長石の秩序-無秩序転移領域(Carpenter et al.1986)とは一致しない。可逆的な速度変化が見られたことや、実験後試料のXRD分析では相転移を確認できないことから相転移していたとしても一時的であった可能性が高い。

PDF 解析による hydromagnesite, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ の熱分解過程の評価

山本弦一郎¹・興野純¹・米田安宏²・佐野喜成¹

(1: 筑波大学生命環境, 2: JAEA)

Evaluation of thermal decomposition of hydromagnesite, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ using PDF analysis

Gen-ichiro Yamamoto^{1*}, Atsushi Kyono¹, Yasuhiro Yoneda², Yoshinari Sano¹

(1: Univ. of Tsukuba, 2: JAEA)

1. はじめに

地球の歴史において大気中の二酸化炭素濃度は環境に大きな影響を及ぼし、氷期と間氷期のサイクルの要因の一つとされている。そして現在、地球温暖化には大きな関心が寄せられ、CO₂の地中貯留には、化石燃料の燃焼によって排出された大気中のCO₂を除去する大きな可能性がある(薛, 中尾 2008)。地殻にCO₂を注入し隔離する技術では、CO₂は主に炭酸マグネシウム水和物として固定される。代表的な炭酸マグネシウム水和物であるHydromagnesiteは、熱を受けると約200°Cで脱水が始まり、280°C付近で脱炭酸が開始し、非晶質相を経て最終的に約400°Cでペリクレス(MgO)に変化する。つまり、約280°Cから400°Cまでの幅広い温度領域を非晶質として存在する。原子対分布関数(atomic-pair distribution function, PDF)法は、原子配列の短距離から中距離領域の秩序性を可視化する手法であり、非晶質相の構造解析に有効である(米田 2015)。本研究では、Hydromagnesiteの熱分解過程に生じるRietveld解析が適応できない非晶質相に対してPDF解析を用いることにより結晶構造解析を行い、熱分解過程での構造変化を明らかにした。

2. 実験方法

合成したhydromagneiteを150から450°Cまで50°C刻みにそれぞれ1時間加熱した合計8試料に対して、Spring-8のBL14B1において全散乱測定を行った。X線波長は、 $\lambda=0.20585$ Å, 測定範囲は、 $0 \leq Q(\text{\AA}^{-1}) \leq 25$, 測

定温度は20 Kとし、X線全散乱データに対してRietveld解析及びPDF解析を行った。

3. 結果と考察

すべての試料でPDFパターンの振動は約100 Åで消滅していた。つまり、原子配列の周期性は10nmまでであり、試料は粒径10nmのナノ粒子であったことを示唆している。図1にPDF解析の結果を示す。1 Å付近のピークはC-O結合であり、脱炭酸で減少していく様子が示されている。2 Å付近のピークはMg-O結合を示しているが、温度の変化によってMg-O結合距離にほとんど変化はみられない。つまり、Hydromagnesiteが熱分解で非晶質化した後ペリクレスに変化する過程では、MgO₆八面体はほぼ維持されることが明らかになった。そして、温度に伴いPDFの振動強度が徐々に増大し、425°Cで最大値を示した。これは、原子配列の秩序性がペリクレスで最も高くなっていることを示している。

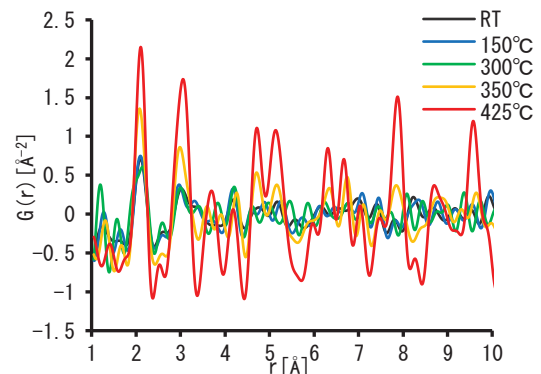


図1. 各温度におけるPDF解析の結果。

Keyword: hydromagnesite, thermal decomposition, PDF analysis, nanoparticle

*Corresponding author: g-yamamoto@geol.tsukuba.ac.jp

炭酸塩鉱物の比抵抗測定

小野 重明 (国立研究開発法人海洋研究開発機構)

Measurements of electrical conductivity of carbonates

Shigeaki Ono* (JASTEC)

The high-pressure study of electrical conductivity of carbonates has been performed by the multi-anvil press experiments combined with the impedance analyzer. As a solubility of iron component in magnesite and dolomite affects the electrical conductivity, natural minerals including iron were used as the starting materials. The electrical conductivities of natural samples increased compared with those of iron-free synthetic samples.

地球科学における炭素研究の重要性に関しては、あらためて言及するまでもないが、よく注目されている地球表層環境における炭素の振る舞いだけでなく、地球システムとして、地球内部と表層の間を循環する炭素の振る舞いは、中長期的視点に立った地球表層環境へインパクトは計り知れない。そのため、地球内部の炭素の存在分布を知ることは極めて重要であるにもかかわらず、全く理解が進んでいないのが現状である。そこで、地球内部の情報を知る手掛かりとして、地震波速度や電気伝導度と言った地球物理学的観測データと炭酸塩鉱物の物性データを比較検討することが不可欠である。本実験では、高温高压条件下での炭酸塩鉱物の電気伝導度のその場測定を試みた。地球上部マントル条件下で存在する炭酸塩鉱物は、主に3種類(マグネサイト、ドロマイト、アラゴナイト)である。これまで、合成した3種類の炭酸塩鉱物の測定を行ってきた[1-3]。合成試料は、マグネシウムとカルシウム炭酸塩鉱物であったが、現実の地球内部に存在すると予想される炭酸塩鉱物には、鉄が固溶していると考えられている。そのため、本発表では、鉄の固溶効果を見積もるために、鉄を含んだ天然鉱物を用いた研究結果を報告する。

高压実験では、マルチアンビル型高压発生装置を用いた。MgO 圧媒体、グラファイトヒーター、Pt-Rh 熱電対、アルミナ試料カプセルなどの標準的なパーツを用いたセル構成[1]を採用した。電気伝導度の測定には、インピーダンスアナライザを用いた。ギガオームオーダーの試料抵抗値を正確に測定できる装置構

成を設計した。実験出発試料として天然ドロマイト $[(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{CO}_3]$ と天然マグネサイト $[(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3]$ の2種類を使用し、鉄を含まない合成マグネサイトと合成ドロマイトの測定データとの比較検討を行った。測定の温度圧力条件は、炭酸塩鉱物の安定領域と、沈み込むスラブの温度条件を考慮して、3-6GPa、600-1000K で実験を行った。

事前の予想では、鉄が固溶することにより、抵抗値が小さくなると思われていたが、測定値は、マグネサイトとドロマイトの両方においてその予想通りであった。また、温度と電気伝導度のアレニウスプロット図から、活性化エネルギーを見積もったところ、マグネサイトとドロマイトの間に予想していなかった違いが確認された。ドロマイトにおいては、鉄の固溶による活性化エネルギーの変化が小さかったのに対して、マグネサイトにおいては鉄の固溶の影響が極めて大きかった。常温常圧では、マグネサイトとドロマイトは同じ結晶構造を持っているので、同じような振る舞いをするのが予想されるが、高压条件においては、電気伝導度の変化に対して、鉄の固溶の影響のみならず、構造相転移の影響も複雑に作用した結果、マグネサイトとドロマイトの振る舞いの違いが生じたと考えられる。

References

- [1] Mibe & Ono (2011) *Physica B*, 406, 2018-2020.
- [2] Ono & Mibe (2013) *Eur. J. Mineral.*, 25, 11-15.
- [3] Ono & Mibe (2015) *Phys. Chem. Minerals*, 42, 773-779.

Keywords: Electrical conductivity, Carbonates, High pressure and high temperature

*Corresponding author: sono@jamstec.go.jp

ブリッジマナイト→ポストペロブスカイト相転移におけるバルク音速変化

境毅 (愛媛大・GRC)*, 出倉春彦 (愛媛大・GRC)

Bulk sound velocity change at Bridgmanite/Post-perovskite phase transition

Takeshi Sakai (GRC, Ehime Univ.)*, Haruhiko Dekura (GRC, Ehime Univ.)

Bulk sound velocity and density changes at the pressure and temperature conditions of Bridgmanite/Post-perovskite phase transition are calculated using Keane equations of state of both phases. Density increase 1.2(2)% at the transition, but bulk sound velocity decrease across the transition about 1.2(4)% at 122.5 GPa and 2700 K. Anti-correlation between density and bulk sound velocity at the transition was confirmed based on the equations of state determined by high pressure experiments.

1. はじめに

地球のマントル最下部にはD”層とよばれる領域が存在する。この層は下部マントルの主要構成物質であるブリッジマナイトがポストペロブスカイト相へと相転移することで形成されていると考えられている。また地震学的には単なる地震波速度の不連続だけではなく偏向異方性などの特徴を示す。特に地域によっては密度が増加するもののバルク音速は低下するという逆相関関係が報告されている。この逆相関関係はブリッジマナイト→ポストペロブスカイト相転移に起因すると第一原理計算に基づく理論的研究から推定されているが、実験的には実証されていない。そこで本研究ではブリッジマナイトとポストペロブスカイトの実験データに基づく状態方程式から密度とバルク音速の逆相関関係を導くことができるかを検証した。

2. 手法

ポストペロブスカイト相の状態方程式には、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルの実験の結果に基づいて決定されたKeane状態方程式(Sakai et al. 2016)を用いた。ブリッジマナイトの状態方程式は、Tange et

al. (2012)で報告されているP-V-Tデータに、第一原理計算により300 GPaから1200 GPaまでの圧力における仮想的体積データを計算し加えることでKeane状態方程式の圧縮極限におけるパラメータ K'_{∞} を決定した。得られた2つの状態方程式から相転移境界における密度、体積弾性率、バルク音速の変化を計算した。

3. 結果と考察

相転移境界のP-T条件に沿って密度変化を計算すると、P-T条件によらず1.2(2)%増加した。一方、バルク音速の変化は多少のP-T条件依存性があるものの、122.5 GPa, 2700 Kの条件において1.2(4)%減少した。一方、違う状態方程式モデルを採用するとこれらの値が大きく変化する。より正しい微分特性を与えるKeane状態方程式を用いることで初めて密度とバルク音速の逆相関関係を再現することができた。これは MgSiO_3 端成分に対する結果であるが、天然にみられる逆相関関係の程度の差は組成効果に起因すると思われ、今回の結果はマントル最下部の組成不均質を考えるうえで基準となる重要な情報を与える。

Keywords: Post-perovskite, Bridgmanite, Keane equation of state, Bulk sound velocity

Corresponding author: sakai@sci.ehime-u.ac.jp

GHz-DAC 音速法の開発：KCl 試料での予察的測定

米田 明（岡山大惑星研）、小林真一郎、鎌田誠司（東北大理）

GHz ultrasonic measurement in DAC

2011年頃からGHz音速測定法の開発に取り組んできた。GHz領域の超音波の波長は数 μm 程度であり、ダイヤモンドアンビル(DAC)で加圧した薄い試料の音速測定が可能である。最近、ようやくDACで挟んだ試料からのシグナル検出に成功した。P波だけでなくS波測定も進行中である。GHz音速法の現状と今後の研究計画について報告する。

図1はGHz-DAC音速法の概念図である。バッファロッドをアンビル背面に押し付けて、GHz超音波を試料部へと伝達する。P波用のバッファロッドだけでなく、斜め反射によるP波-S波変換を利用したS波用バッファロッドも開発可能である。

図2は実際の実験の様子である。DACセル中にあるダイヤモンドアンビルの背面にバッファロッドを押し付ける寸前の写真である。試料はKClであり、ルビースケールによる圧力値は1.41GPaである。

図3は測定されたGHz反射波である。1660ns付近が上側のアンビル先端面からの反射波である。1690ns付近に下側アンビルからの反射波が重なっているのが分かる。両者の波は同位相になると振幅を強め合い、逆位相になると弱め合う(振幅変調)。

図4は周波軸上での振幅変調の結果を指示したものである。周波軸上で約30MHzの周期で振幅変調が明瞭に確認できている。概算でP波速度が4.6km/sと計算された。Brillouin散乱法による先行研究(Campbell & Heinz, 1994)による4.3km/sより若干高い値が得られている。今回の測定では試料の厚さが正確に決定していないので、そのための誤差の可能性が高い。試料長の問題は、今後、詰めていく必要がある。

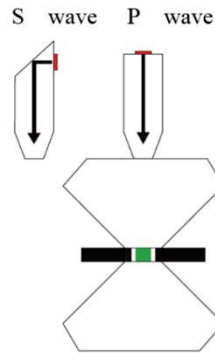


図1 GHz-DAC音速法の概念 図2 実験風景写真

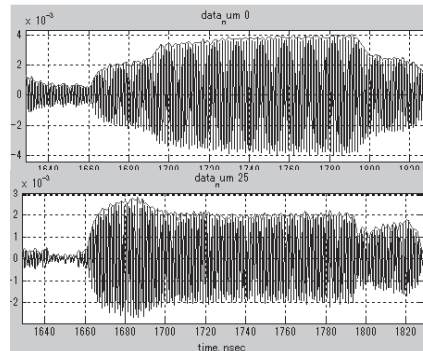


図3 KCl試料からの反射波。両端面からの反射波の干渉が観測できている

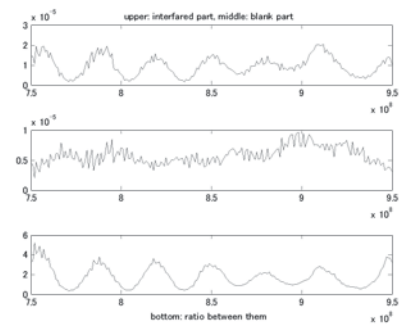


図4 振幅変調の観測結果。測定区間は750MHzから950MHzまで。上段は干渉部の振幅変調、中断は干渉の無い部分の振幅。両者の比を取ったものが下段である。

月玄武岩の弾性波速度測定： 月マントル底部での低速度異常への適用

坂巻 竜也(東北大)、

河野 義生(カーネギー研究所/愛媛大)、Yanbin Wang(シカゴ大)

Elastic wave velocity measurements of lunar basaltic rock:

Implications for low velocity anomaly at the base of lunar mantle

Tatsuya SAKAMAKI* (Tohoku Univ.),

Yoshio KONO (Carnegie Institution for Science/Ehime Univ.),

Yanbin WANG (Univ. Chicago))

1. 目的

月は地球の唯一の衛星であり、我々にとって最も身近な天体である。そのため、昔から観測・研究がなされてきたが、その内部に関しては情報が少なく、未だに不明な点が多い。月の内部構造の描像には、月構成物質の物性を知ることが重要である。そこで本研究では月玄武岩に着目し、その弾性波速度を月内部を再現した高温高圧下で測定し、月震波解析から提案された月内部モデルと比較することで新たな知見を得ることを目的とした。

2. 方法

高温高圧下での高精度な弾性波速度測定を行うためには、放射光 X 線と超音波法を組み合わせることが有用である。そのため、全ての実験は米国の第 3 世代放射光施設 Advances Photon Source の 16-BM-B ビームラインで実施した。出発試料には Apollo 14 black glass と同じ組成に合成した高チタン玄武岩を用いた。高温高圧発生にはビームラインに設置されている Paris-Edinburgh プレスを利用し、CCD カメラによる X 線ラジオグラフィで高圧下の試料長、Ge 半導体検出器で高圧セル内に入れた金の X 線回折パターンから体積を算出することで圧力を決定した。

Keywords: Moon, lunar basalt, mantle overturn, low velocity anomaly, elastic wave velocity

*Corresponding author: sakamaki@tohoku.ac.jp

3. 結果・考察

圧力 1.0~3.8 GPa、温度 300~973 K までの条件下で縦波・横波速度測定に成功し、その温度・圧力依存性を明らかにした。低圧下で測定されたアポロ回収試料(玄武岩)の結果と本実験の結果は整合的であった。また、月内部モデルで提案されているマントルの速度分布と比較すると、本実験で得られた高チタン玄武岩の弾性波速度は低い値を示した。つまり、マントル中に月玄武岩が存在することで低速度異常をもたらすことが明らかになった。

月の進化過程で“マントルオーバーターン”仮説が提案されており、月のマグマオーシャン後期において地殻直下に濃集した鉄やチタンに富む層が重力的不安定によってマントル底部へ沈み込んでいった可能性が示唆されている。月震波解析によって報告されている月マントル底部の低速度異常は鉄やチタンに富んだ層(本研究で測定した高チタン玄武岩的組成)が存在することで説明可能であり、マントルオーバーターン仮説を支持する結果となった。

高压下での ϵ -FeOOH の弾性波速度測定

池田 理、坂巻 竜也、大橋 智典、後藤 雅久(東北大)、
肥後 祐司(JASRI)、鈴木 昭夫(東北大)

Elastic wave velocity measurements of ϵ -FeOOH at high pressure

Osamu IKEDA* (Tohoku Univ.),

Tatsuya SAKAMAKI, Tomonori OHASHI, Masahisa GOTO (Tohoku Univ.),

Yuji HIGO (JASRI), Akio SUZUKI (Tohoku Univ.)

1. 目的

水の惑星と呼ばれる地球では、その地表を覆う海より多くの量の水が地球内部に貯蔵されていると考えられている。地球内部の水の存在形態の1つとして含水鉱物があり、その安定性や物性を調べることは地球内部構造の描像や水循環を理解する上で重要である。

本研究では、酸化水酸化鉄 ϵ -FeOOH に着目した。 ϵ -FeOOH は α -FeOOH (ゲーサイト) の高压相であり、様々な先行研究が報告されている。例えば、圧力増加に伴い結晶構造中の水素位置が変化し、約 43 GPa で対称化することが調べられている。また、Fe が約 65 GPa で高スピン状態からと低スピン状態へ変化することも報告されている(Gleason et al., 2013)。加えて、下部マントル条件ではパイライト型の結晶構造へ相転移することが報告されている(Nishi et al., 2017)。ただし、 FeO_2 と H_2 に分解するとの報告もあり(Hu et al., 2016)、下部マントル条件下での挙動に関しては議論中である。

弾性的性質に関しては第一原理計算に基づいて低スピン状態の ϵ -FeOOH (温度 0 K) が研究されている(Thompson et al., 2017)。低圧力側の高スピン ϵ -FeOOH に関しては、その状態方程式が求められているが(Suzuki, 2016)、弾性波速度は測定されていない。そこで本研究では、高スピン ϵ -FeOOH の弾性的性質を明らかにするために、弾性波速度-密度の同時測定を行った。

2. 方法

高压下での高精度な弾性波速度測定を行うためには、放射光 X 線と超音波法を組み合わせることが有用である。そのため、SPring-8 の BL04B1 で実験を行った。出発試料には α -FeOOH を圧力 8 GPa、温度 700 K で 1 時間保持して合成した ϵ -FeOOH を用いた。高压発生にはビームラインに設置されている川井型マルチアンビルプレス SPEED-1500 を利用し、CCD カメラによる X 線ラジオグラフィで高压下の試料長を決定した。また、Ge 半導体検出器で高压セル内に入れた金の XRD を取得することで圧力、試料である ϵ -FeOOH の XRD から密度を算出した。

3. 結果・考察

圧力 3.4~18.5 GPa までの条件下で縦波・横波速度測定に成功し、その圧力依存性を明らかにした。理論計算で報告されている低スピン ϵ -FeOOH の弾性波速度より、本研究で得られた高スピン ϵ -FeOOH は約 5 %遅い値を示した。また、 δ -AlOOH と比較すると実験圧力下で 15 %程度低速度であった。

同時に取得した密度データと組み合わせることで断熱体積弾性率と剛性率を算出した。本研究の圧力条件は ϵ -FeOOH 中の水素位置の対称化過程であり、得られた弾性的特性の圧力依存性から、水素位置の対称化との相関を議論していく。

Keywords: ϵ -FeOOH, elastic wave velocity, high pressure

*Corresponding author: osamu.ikeda.p5@dc.tohoku.ac.jp

Guanite の高圧中性子実験と DH 同位体効果

佐野亜沙美*, 服部高典 (J-PARC センター・JAEA),
舟越賢一, 阿部淳, 町田真一 (CROSS)

Investigation of DH isotope effect in guanite
using high-pressure neutron diffraction experiment

Asami Sano-Furukawa*, Takanori Hattori (J-PARC center, JAEA),
Ken-ichi Funakoshi, Jun Abe, Shinichi Machida (CROSS)

1.はじめに

Guanite(β -CrOOH)は重水素化により格子体積が膨らむ ($\Delta V = V_{\text{CrOOD}} - V_{\text{CrOOH}} > 0$) ことが知られているが[1]、高圧下ではその差は小さくなり、約 4 GPa 近辺で ΔV がゼロに近づくことが報告された [2]。これは ΔV が負の値を示し、圧力とともにその差が大きくなるブルーサイトとは異なる傾向であり[3]、水素同位体の部分分配係数が鉱物の構造および圧力により複雑に変化するを示唆している。本研究ではこの現象の起源を結晶学的な観点から明らかにすることを目的とし、常圧下での β -CrOOH および β -CrOODの構造の比較を行うとともに、 β -CrOOD について高圧下中性子回折実験を行った。

2. 実験方法

中性子回折実験は J-PARC、MLF 内 BL11 (PLANET)で行った。試料である β -CrOOH および β -CrOOD は、 CrO_2 と H_2O または D_2O をミニオートクレーブ内で、240 度で保持することで合成した。常圧下ではバナジウム管に試料を封入して測定した。高圧発生にはパーエジンバラプレスを用い、TiZr ガスケット内に β -CrOOD の粉末試料を、重水素化した

メタノール-エタノール圧力媒体とともに封入した。加圧過程において異なる荷重数点で測定を行った。得られた粉末中性子回折データについてリートベルト解析によるフィットを行い、水素を含む原子位置の精密化を行った。

3. 結果

常圧下における比較では、 β -CrOOH では水素が二つの酸素間の中心を挟んだ等価な位置でディスオーダーしている一方、CrOOD では非対称な分布を示しており、重水素化により結晶構造が変化することが示された。 ΔV は $0.378(5) \text{ \AA}^3$ と、以前報告された値とほぼ同等であった。一方、 β -CrOOD についての高圧実験では、6 GPa 付近にて重水素がディスオーダーし、常圧下の β -CrOOH と同じ構造となることが確認された。発表ではギアナイトにおける ΔV の複雑な圧力変化と水素結合の強さとの関連を議論する。

参考文献 : [1] Fujihara et al., (2002) *J. Phys. Chem. Solids*. [2] Sano-Furukawa et al., (2012) *Phys. Chem. Minerals*. [3] Horita et al., (2010) *Phys. Chem. Minerals*.

Keywords: hydrous mineral, high pressure, neutron diffraction, isotope effect

*Corresponding author: sanoasa@post.j-parc.jp

合成 guyanaitite の P - V - T 状態方程式

市東力^{1*}, 岡本啓太郎¹, 佐藤勇輝¹, 渡邊隆二¹, 大橋智典¹,
 瀧崎員弘², 栗林貴弘¹, 鈴木昭夫¹ (¹東北大理, ²愛媛大理工)

 P - V - T equation of state of synthetic guyanaitite

Chikara Shito^{1*}, Keitaro Okamoto¹, Yuki Sato¹, Ryuji Watanabe¹, Tomonori Ohashi¹,
 Kazuhiro Fuchizaki², Takahiro Kuribayashi¹, Akio Suzuki¹ (¹Tohoku univ., ²Ehime univ.)

The compression behavior of distorted rutile-type hydrous minerals has attracted much interest because of their high stability under high-pressure conditions. We performed an X-ray diffraction experiment of synthetic guyanaitite (β -CrOOH) with distorted rutile-type structure up to 6 GPa at 300-700 K. The data of P - V - T was fitted to a second-order Birch-Murnaghan EoS with following parameters: bulk modulus $K_{T0} = 191 \pm 20$ GPa, volumetric thermal expansion coefficient $\alpha = (3.3 \pm 1.5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

δ -AlOOH は変形ルチル型構造をもつ含水相であり、地球深部への水の供給源として注目を集めている。 δ -AlOOH に代表される変形ルチル型 M^{3+} OOH の構造は、 $M^{3+}O_6$ 八面体と O-H...O 水素結合からなっている。変形ルチル型 M^{3+} OOH の特徴的な圧縮特性変化として、体積弾性率の増加と a/c , b/c 軸率の変化を伴う stiffening という現象が観測されている(Sano-Furukawa et al., 2012; Kuribayashi et al., 2014)。本研究では、 δ -AlOOH と同じ変形ルチル型フレームワークをもつ guyanaitite (β -CrOOH) について温度圧力特性を調べ、 P - V - T 状態方程式を決定することを試みた。guyanaite は常圧ですでに stiffening していることが示唆されている(Sano-Furukawa et al.,

2012)が、温度特性は未だ調べられていない。

KEK の PF-AR NE5C にある MAX80 を圧力発生装置として guyanaitite を 5 GPa, 900 K で合成し、その場エネルギー分散型粉末 X 線回折実験を行った。測定は温度 300-700 K, 圧力 0-6 GPa の範囲で行われた。結果を 2 次の Birch-Murnaghan 状態方程式でフィッティングしたところ、 $K_{T0} = 191 \pm 20$ GPa, $\alpha = (3.3 \pm 1.5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ という値を得た。常温での測定では、 a , b 軸が c 軸よりも圧縮しにくいということが確かめられ、Sano-Furukawa et al. (2012)と定性的に一致する。また、高温での測定では、常温と比較して各軸の圧縮特性に変化が見られた。

Keywords: guyanaitite, stiffening behavior, P - V - T EoS, X-ray diffraction

*Corresponding author: chikara.shito.r4@dc.tohoku.ac.jp

高压におけるコーサイトの粘性率

土居峻太*(GRC, Ehime University)、西原遊(GRC, Ehime University)、
鈴木昭夫(Tohoku University)、亀卦川卓美(IMSS, KEK)

Viscosity of coesite at high pressure

Shunta Doi*, Yu Nishihara, Akio Suzuki, Takumi Kikegawa

Flux of subducting continental crust is determined by strength of continental crust which is possibly controlled by that of coesite at the deep upper mantle condition. Pressure condition of previous study on coesite rheology (Renner et al., 2001) was limited to 4 GPa. Here, based on *in situ* uni-axial deformation experiments of coesite conducted using D-DIA and D111 apparatuses at the synchrotron beamline NE7A, PF-AR, KEK, we report rheological property of coesite at pressure of 2-9 GPa.

コーサイトは沈み込んだ大陸地殻の主要構成鉱物であり、90 km 以深の環境において大陸地殻の変形強度を支配すると示唆されている。しかしコーサイトの粘性率に関する先行研究は Renner et al. (2001) のみであり、その実験条件は Griggs 型高压変形装置の性能により 4 GPa 以下に限られている。本研究では高エネルギー加速器研究機構、PF-AR の NE7A に設置された D-DIA 型高压変形装置及び D111 型高压変形装置を用いてコーサイト多結晶体のその場観察一軸圧縮実験を行った。その場観察には 50 keV の単色 X 線を用いた。ラジオグラフィ像と回折像を取得し、それらから差応力、圧力、歪みを決定した。温度 800-1200°C、圧力 2-9 GPa、歪み速度 10^{-6} - 10^{-4} s⁻¹ の条件で変形実験を行った。圧力 3 GPa 付近では得られた定常応力は Renner et al. とよく一致する定常応力値が得られた。ま

た定常応力の値は圧力の上昇とともに低下する傾向が見られ、このことは活性化体積が負の値を持つことを意味する。鉱物の流動則の活性化体積が負の値を示すことは非常に珍しい。コーサイトの剛性率は圧力に依存せずほぼ一定の値を示すことが知られている。このことはコーサイトの結晶構造が圧力上昇に伴って変化したためと想像される。流動則における負の活性化体積もコーサイトの結晶構造の圧力依存性に関連している可能性がある。

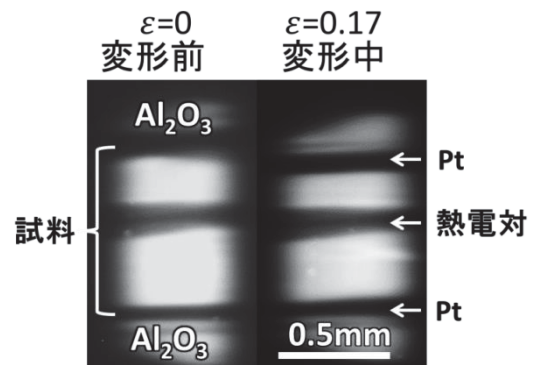


図 1. 高温高压におけるラジオグラフィ像.

Keywords: coesite, deformation, high pressure, *in situ*

shunta-d@sci.ehime-u.ac.jp

高温高压実験による下部マントル鉱物への 窒素の取り込みの検討

福山鴻*、鍵裕之（東大院理）、井上徹（広島大院理、愛媛大 GRC）、
柿澤翔、新名亨（愛媛大 GRC）、高畑直人、佐野有司（東大大海研）

Nitrogen incorporation into the lower-mantle minerals by high-pressure and high-temperature experiments

Ko Fukuyama*, Hiroyuki Kagi (Univ. Tokyo), Toru Inoue (Hiroshima Univ., Ehime Univ.)
Sho Kakizawa, Toru Shinmei (Ehime Univ.), Naoto Takahata, Yuji Sano (Univ. Tokyo)

We conducted high-temperature and high-pressure experiments in order to investigate the incorporation of nitrogen into the lower-mantle minerals and stishovite. Our results imply that periclase can play a role of major nitrogen host in the lower mantle and stishovite can be a major nitrogen carrier into the deeper mantle.

窒素は地球大気の8割を占めているものの、コンドライト組成に対する地球の窒素の総量は、他の揮発性元素と比較して1桁以上、より枯渇していることが知られている (Marty, 2012)。これは“missing” nitrogen と呼ばれており、原因の1つとして、マグマオーシャンの固化を通し、地球深部に窒素の貯蔵庫が形成されたことが実験的に示唆されてきた (Li et al., 2013; Yoshioka et al., 2018)。しかしながら、下部マントルにおける窒素の貯蔵に関する理解は、実験データが少なく、現時点では十分ではない。

このような背景から、本研究では愛媛大 GRC に設置されたマルチアンビル型高压発生装置を使用し、下部マントルの酸化還元状態を再現しつつ、27 GPa, 1700 °C に及ぶ高温

高压下での実験を行った。窒素源は先行研究と同様、空気中の窒素と区別するため、 $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ を用いた。鉱物中の窒素の分析には、東京大学大気海洋研究所に設置されている NanoSIMS を使用し、回収試料から窒素を $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -イオンとして検出した。

一連の実験結果から、stishovite および periclase が bridgmanite よりも多くの窒素を取り込み得ることが示唆された。このことから、下部マントルでは periclase が窒素貯蔵庫としての役割を果たす可能性がある。さらに、沈み込むスラブ中の堆積岩層は窒素と SiO_2 に富んでいることから、プレートテクトニクスが始まって以来、stishovite が地球深部へのキャリアーとして窒素貯蔵庫形成の役割を果たしてきた可能性がある。

Keywords: Stishovite, “Missing” nitrogen, High-pressure high-temperature experiments

*Corresponding author: ko.fukuyama@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

上部マントル条件、C-H-O 流体共存下における マグネサイトの分解

川村 英彰*, 大藤 弘明 (愛媛大・GRC)

Decomposition of magnesite in the presence of C-H-O fluid under upper mantle conditions

Hideaki Kawamura*, Hiroaki Ohfuji (GRC, Ehime Univ.)

We performed high pressure and temperature experiments using multi-anvil apparatus to investigate the stability of magnesite, MgCO_3 in the presence of C-H-O fluid. Our experimental results showed that the decomposition of magnesite to periclase and diamond/graphite mixture was observed above 800°C at 10 GPa and above 800°C at 17 GPa. This suggests that magnesite transported by subducting slabs decomposes to produce diamond under reducing environment at the lower part of the upper mantle, and therefore, carbonates are not likely to be the major carbon source that further subducts to the deeper mantle.

1. はじめに

マグネサイト、 MgCO_3 はプレートの沈み込みに伴って地球深部へ供給される代表的な炭酸塩鉱物であり、無水条件下においては下部マントルの底部まで安定であることが報告されている (Isshiki *et al.*, 2004; Solopova *et al.*, 2015)。しかし還元的な C-H-O 流体が共存する場合、マグネサイトの安定性が大きく変化する可能性が、我々のレーザー加熱 DAC による予備実験によって分かってきた。そこで本研究では、より正確な温度制御の可能なマルチアンビル型高压発生装置を用いて C-H-O 流体共存下におけるマグネサイトの分解メカニズムの詳細を検討した。

2. 実験手法

出発物質には天然マグネサイトの粉末とステアリン酸 (C-H-O 流体の発生源) を使用し、2000 トンマルチアンビル装置を用いて 10、17 GPa、 $600\text{--}1400^\circ\text{C}$ の条件で実験を行った。回収試料の相同定と化学分析は微

小部 XRD、SEM-EDS、TEM-EDS を用いて行った。

3. 結果と考察

C-H-O 流体共存下においてマグネサイトの分解は、17 GPa では 800°C 以上の条件で確認された。 800°C における分解後の生成物はペリクレス、 MgO とグラファイト/ダイヤモンド混合物であったが、より高温条件ではペリクレスが加水反応を起こしブルーサイト、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成していた。一方、10 GPa においても 800°C 以上の条件で同様の生成相が確認された。TEM による電子線回折の結果、マグネサイトをペリクレスが部分的に交代したような組織部において両者の間に $\text{Mas}[-110] // \text{Per}[110]$ の共軸関係が認められた。これらの結果を踏まえると、マグネサイトの分解は非調和融解によるものではなく、還元的な流体の共存下における自発的な反応によって起こった可能性が高い。

Keywords: Magnesite, C-H-O fluid, Diamond, Periclase, High pressure experiments

*Corresponding author: kawamura@sci.chime-u.ac.jp

六方晶ペロブスカイト関連構造酸化物の高圧相転移

¹赤荻正樹*, ¹今野元気, ¹轟隼人, ¹曾根達也, ¹糀谷浩 (¹学習院大理)

High-pressure phase transitions of oxide compounds with hexagonal perovskite-related structures

¹Masaki Akaogi*, ¹Genki Konno, ¹Hayato Todoroki, ¹Tatsuya Sone, ¹Hiroshi Kojitani (¹Fac. Sci., Gakushuin Univ.)

ペロブスカイト(Pv)型 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 酸化物は、tolerance factor が 1 に近いか、1 より小さい場合は、立方晶系か直方晶系を取るが、1 より大きい化合物では、面共有をした BO_6 八面体を含む六方晶系 Pv 関連構造になる。A にアルカリ土類元素、B に遷移元素を含む多種類の六方晶系 Pv 相が合成されており、物性が調べられてきた。六方晶系 Pv 関連構造は、c 軸方向に沿って AO_3 が積層する様式と層の数で区別され、9R 型、6H 型など多数が知られている。しかし従来、圧力に対する構造変化と相関係を系統的に調べた研究は少なかった。本研究では、従来から物性が調べられてきた $BaRuO_3$ と $SrMnO_3$ の高圧相関係を明らかにし、他の $A^{2+}B^{4+}O_3$ 酸化物の結果と合わせて、六方晶系 Pv 関連相の高圧相転移の規則性を明らかにすることを目的とした。

常圧下 1000~1350°C で合成した 9R 型 $BaRuO_3$ と 4H 型 $SrMnO_3$ を出発物質に用い、マルチアンビル装置で 17GPa、1400°C までの高温高圧実験を行った。回収試料を微小領域 X 線及び粉末 X 線回折装置により同定し、格子定数を決定した。

$BaRuO_3$ の相図を図 1 に示す。9R 相が約 1GPa で 4H 相に転移し、さらに 2~3GPa で 6H 相になる。6H 相は 15~16GPa で 3C 相

Keywords: high-pressure, perovskite-related structure

*Correspond. author: masaki.akaogi@gakushuin.ac.jp

(立方晶 Pv) に転移する。 $SrMnO_3$ では、4H 相が約 2GPa で 6H 相になり、約 11GPa 以上で 3C 相が安定になる。

圧力の増加に伴って起こる 9R→4H→6H→3C の相転移は、単位格子中での八面体の面共有の割合を順次低下させることになり、常圧で tolerance factor がより小さい相と同じ構造に順次転移する。このことは、イオン半径の大きい A^{2+} が O^{2-} と共に、 B^{4+} より圧縮されやすいことで説明される。上記の $BaRuO_3$ と $SrMnO_3$ の結果に、他の $A^{2+}B^{4+}O_3$ 六方晶系 Pv 関連相の高圧相転移のデータを加えると、転移圧力と tolerance factor の間に良い相関が見られる。この結果は、アルカリ土類ケイ酸塩 $SrSiO_3$ 、 $BaSiO_3$ の六方晶系 Pv 関連相の高圧相転移にも適用できると考えられる。

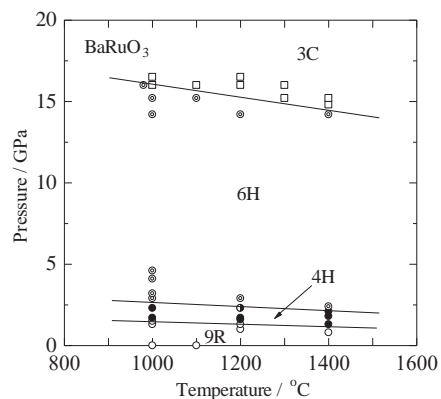


図 1. $BaRuO_3$ の高圧相平衡図

MgSiO₃ メージャライトの熱容量測定

糀谷浩* (学習院大・理), 野田昌道 (愛媛大 GRC),
井上徹 (広島大・院理, 愛媛大 GRC), 赤荻正樹 (学習院大・理)

Heat capacity measurement of MgSiO₃ majorite

Hiroshi Kojitani* (Gakushuin Univ.), Masamichi Noda (GRC, Ehime Univ.),
Toru Inoue (Hiroshima Univ. and GRC, Ehime Univ.), Masaki Akaogi (Gakushuin Univ.)

MgSiO₃ メージャライト (Mj) は、マントル構成鉱物の一つと考えられている、輝石成分を固溶した珪酸塩ガーネットの重要な端成分である。MgSiO₃ Mj を熱力学的に取り扱うために必要となる定圧熱容量(C_p)について、150 K より低温側での実測値がまだ決定されていなかった。そこで、本研究では、MgSiO₃ Mj を高圧合成し、熱緩和法を用いた低温熱容量測定および DSC 法による高温熱容量測定を行った。また、得られた C_p から標準状態での格子振動寄与によるエントロピー値を決定した。

熱容量測定用の MgSiO₃ Mj は、愛媛大学 GRC 設置の高圧プレス装置を用いて、出発物質の MgSiO₃ ガラスを 19 GPa, 2173 K で 1 時間保持することで高圧合成した。回収試料は、低温部において MgSiO₃ アキモトアイトが共存していたため除去し、微小部 X 線回折測定および顕微ラマン分光測定により MgSiO₃ Mj のみであることを確認した。低温熱容量は、PPMS 装置を用いることにより 2–306 K の温度範囲において 2 K の間隔で測定された。また、高温熱容量測定では、入力補償型の DSC 装置を用いることにより 300–700 K の温度範囲において 10 K の温度間隔でデータを取得した。

本研究で測定された C_p は、Yusa et al. (1993) の報告値と比較すると、550 K 以上において誤差範囲内で一致するが、それより低温側においてはより大きな値を示す。特に、150–200 K の範囲では本研究の方が 5% 程度大きい。格子振動モデル計算による C_p は、本研究の高温 C_p の測定値と非常によく一致する。さらに、本研究の測定値にフィットさせて得た C_p の温度多項式を用いて、 $S = \int (C_p/T) dT$ の式について 0 K から 298.15 K まで積分することにより、標準状態での格子振動エントロピーは $S^{\circ}_{298.15, \text{vib}} = 65.41(2)$ J/mol.K と決定された。配置のエントロピーは、八面体サイトにおける Mg と Si の無秩序の程度を 15% と仮定することにより $S_{\text{conf}} = 3.5$ J/mol.K と計算される。よって、MgSiO₃ Mj の標準エントロピー $S^{\circ}_{298.15}$ は $S^{\circ}_{298.15, \text{vib}}$ と S_{conf} の和から 68.9 J/mol.K と求められた。

Reference

[1] Yusa et al. (1993) J. Geophys. Res., 98, 6453–6460.

Keywords: majorite, heat capacity, entropy, DSC, thermal relaxation method

*Corresponding author: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp

分析透過電顕における化学定量分析の特徴と問題点

藤野清志*, 大藤弘明 (愛媛大GRC)

Characteristics and problems of quantitative chemical analysis in ATEM

Kiyoshi Fujino*, Hiroaki Ohfuji (GRC, Ehime Univ.)

1. はじめに

分析透過電顕は、極微小領域の透過像、回折像に加えて化学組成分析ができる点で、天然や合成の超高圧物質の研究に大きな威力を発揮する。しかし透過像や回折像の解析には確立した理論体系があるが、化学定量分析法は未だ確立しているとは言い難く、種々の問題点がある。また、分析方法として最近では従来の透過電顕 (TEM) によるスポット分析に加えて、走査透過電顕 (STEM) によるエリア分析やスポット分析があるが、それぞれの違いも明瞭ではない。こうした分析透過電顕における定量分析の特徴と問題点を、各種分析方法との関連で議論する。

2. 定量分析法の問題点

分析電顕による定量分析では、次に述べる Cliff-Lorimer による k -factor を用いる計算法が広く用いられている。試料中の i 種元素の重量%を C_i 、その特性 X 線カウント数を X_i とすると、以下の関係が成り立つ。

$$C_i/C_r = k_{ir}(X_i/X_r) \quad (1)$$

ここに r は基準となる元素で、ケイ酸塩の場合は Si が用いられる。(1) 式の k_{ir} を、 k -factor と呼んでいる。電子線照射時に発生 X 線の吸収や蛍光が無ければ、(1) 式の k_{ir} は定数になるが、実際には吸収と蛍光があるため、 k_{ir} は試料の厚さにより変化する。そこで、組成既知の試料を用いて特性 X 線強度を測定すれば、装置固有の k -factor を実験的に得ることができる。図 1 は、組成既知のパイロープガーネットの粉末試料で、TEM のスポット分析で求めた O (酸素) と Mg の k -factor である。横軸は試料の厚さを試料の X 線トータルカウントで代用している。両

Keywords: Analytical TEM, quantitative chemical analysis, k-factor

*Corresponding author: fujino@sci.ehime-u.ac.jp

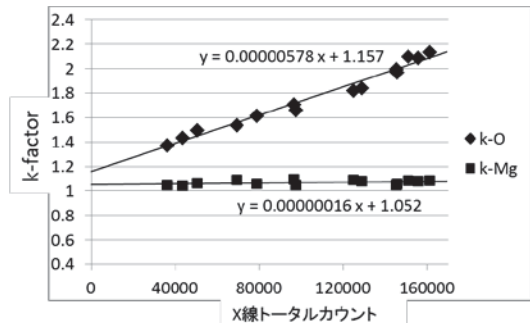


図 1. 組成既知のパイロープによる k -factor の測定値

元素とも比較的きれいに直線上に乗っているため、これを k -factor の検量線とすれば、同じ条件で測定した未知試料の組成を計算できる。ただしそれは試料の平均原子番号がほぼ同じ場合で、平均原子番号が大きく異なる場合は、検量線の勾配も違ってくる。

3. 予備的実験結果

実験は現在進行中であるが、これまでの予備的な結果を述べる。図 1 は粉末試料の分析結果であるが、粉末試料の場合は TEM のスポット分析、STEM のエリア分析及びスポット分析の 3 者で、 k -factor は比較的きれいに同じような直線上に乗った。しかし大きな試料片をイオン研磨で薄膜にした場合は、試料が薄くなる方向を検出器の方向に合わせないと、 k -factor の測定値は試料の薄い部分で直線から大きく上方にずれた。また、試料の薄くなる方向を検出器の方向に合わせても、STEM のエリア分析では k -factor がほぼ直線に乗るのに対し、TEM 及び STEM のスポット分析では、やはり k -factor の試料の薄い部分での直線からのずれが見られた。

講演では、さらに 3 つの分析方法における定量測定が可能な微小領域の比較などについても、触れる予定である。

新Mg₂SiO₄スピネロイドの準安定的形成

富岡 尚敬^{1,*}, 奥地 拓生², 宮原 正明³, 藤野 清志⁴,

入船 徹男⁴, 谷 理帆^{1,3}, 兒玉 優⁵

(¹JAMSTEC, ²岡山大, ³広島大, ⁴愛媛大, ⁵MWJ)

Metastable formation of a new Mg₂SiO₄ spinelloid in wadsleyite and ringwoodite

Naotaka Tomioka^{*1}, Takuo Okuchi², Masaaki Miyahara³, Kiyoshi Fujino⁴, Tetsuo Irifune⁴, Riho Tani^{1,3}, Yu Kodama⁵

(¹JAMSTEC, ²Okayama Univ., ³Hiroshima Univ., ⁴Ehime Univ., ⁵Marine Works Japan)

はじめに オリビンは圧力の増加に伴い、準スピネル構造のワズレアイト、スピネル構造のリングウッドイトに相転移する。Madon と Poirier は強い衝撃変成を受けた隕石中のワズレアイト、リングウッドイトの面欠陥構造を元に、オリビン多形間のトポロジック解析を行い、これらの中間準安定構造であるイブシロン相の存在を予言した [1]。最近我々は、隕石中にリングウッドイト→イブシロン相転移を発見したが [2]、本講演ではこれに加え、新たに見出したワズレアイト→イブシロン相転移について報告する。

実験 Tenham (L6)、Miami (H5) 隕石のリングウッドイト、ワズレアイトを含む領域を、アルゴンイオンミリング装置と FIB を用いて超薄切片を作成した後、TEM により微細組織観察と結晶構造の解析を行った。加えて、Mg₂SiO₄ オリビンの相転移実験 (15.5 GPa, 1000 °C) [3] で合成されたワズレアイトの TEM 観察も行った。

結果と考察 Tenham と Miami の衝撃溶融脈中には、母相のオリビンが取り込まれ、固相のまま粒径が 0.1-2.5 μm 程度のリングウッドイト、ワズレアイト粒子の集合体に高压相転移している。Tenham のリングウッドイトには、{110}面上に高密度の積層欠陥が卓越し、この粒子の一部の電子線回折パターンは、リングウッドイトの回折点に加え、extra な微弱な回折点を示した。これらは既存のオリビン多形では指数づけできず、イブシロン相 (空間群 *Pmma*) のみで説明できる。また、母相のリングウッドイトとイブシロン相は $\langle 110 \rangle_{\text{Rwd}} // a_{\text{E}}^* // b_{\text{E}}^*$, $c_{\text{Rwd}} // c_{\text{E}}^*$ というトポタキシャルな結晶方位関係を示した。一方、Miami と合成試

料中のワズレアイト粒子は (010) 面に積層欠陥を含み、一部の粒子からイブシロン相の微弱な回折点が観察された。両者のトポタキシーは $a_{\text{Wds}} // a_{\text{E}}^*$, $b_{\text{Wds}} // b_{\text{E}}^*$, $c_{\text{Wds}} // c_{\text{E}}^*$ である。

イブシロン相は準スピネル構造で最小の単位格子を持ち、この構造モジュールの配向パターンにより、ワズレアイト、リングウッドイトの構造が表現できる。一方、オリビンとイブシロン相は、酸素パッキングが hcp と ccp で異なるが、各酸素層間の陽イオンの配列は同じである。このように、イブシロン相は全てのオリビン多形と結晶構造に類似性を持つため、無拡散相転移メカニズムにより各安定相間を中継する準安定構造としての役割を担っていると考えられる [1]。一方、オリビンとワズレアイト間では、両構造の陽イオンの配列の差異が大きいため、直接の無拡散相転移は生じないと考えられている。

本研究ではイブシロン相の存在が実証された。地球内部において、オリビンはマントル遷移層上部条件で、ワズレアイトに相転移する。もし、遷移層まで沈み込んだ海洋プレート内で、オリビン→イブシロン相→ワズレアイトの無拡散相転移が起きる温度圧力条件があるならば、冷たいプレートの内部におけるオリビンの高压相転移は、従来の想定より促進されている可能性がある。

References [1] Madon & Poirier (1983) *Phys. Earth Planet. Inter.*, 33, 31–44. [2] Tomioka & Okuchi (2017) *Sci. Rep.*, 7, 17351. [3] Irifune & Fujino (1992) in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, 237–243.

Keywords: olivine, spinelloid, high-pressure phase transitions, shear mechanism, TEM

*Corresponding author: tomioka@jamstec.go.jp

R3-P01

マグマオーシャン深部条件での珪酸塩メルトの粘性率測定

謝 龍劍、米田 明（岡山大地球研）、肥後祐司、丹下慶範（JASRI）

Silicate melt viscosity at conditions of deep magma ocean

Magma Ocean in the early Earth constrained the evolution of the Earth to the present from its crystallization. The viscosity of the silicate melts under the corresponding pressures is one of the main physical parameters to control the magma ocean recrystallization processes. Here we report the *in-situ* viscosity measurement of molten forsterite (Fo), enstatite (En), and diopside (Di) compositions up to ~30 GPa and ~3200 K by devising boron-doped diamond heater and ultra-fast camera (1000 f/s) in the Kawai multi-anvil apparatus with synchrotron X ray facilities; the present achievement has much extended the previous experimental range up to ~13 GPa. We find that the viscosities of silicate melt have complex pressure dependence up to ~30 GPa. The present results show very low viscosities of 0.01-0.1 Pa.s down to the bottom of the Magma Ocean (~900 km depth), which implicates a fractional crystallization of magma ocean. (2) Compared with geochemical data, our fractionation model suggest that the primary upper

mantle may be the result of fractionation of Mg-bridgmanite (96 wt%) and Ca-bridgmanite (4 wt%) up to ~13wt% in a magma ocean with ~900 km depth. (This part is unclear. Please rewrite more logically with using more words, may be double. I am not sure “Ca-bridgmanite” is suitable or not. Traditionally, CaSiO₃ perovskite) (3)The viscosity increase at a depth of 800-1200 km and a decrease at 110-1400 km of present Earth, may be a residual feature of the fractionated accumulate layer. (This parts also need more words. Note that this viscosity is not melt viscosity. Description order may be (1)-(3).) (1) We evaluated the life time of the Magma Ocean incorporating the blanket effect of SiO₂ vapor covering the Magma Ocean; the conclusion is ~1-6 thousand years

An *in situ* Raman study on katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ at high pressure

Atsushi Kyono* and Masato Kato

Division of Earth Evolution Sciences, Graduate School of Life and Environmental Sciences,
University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

There is a great interest in understanding interactions among H_2O , H^+ , OH^- , and Earth's materials. Katoite is known as a typical model for the hydrogarnet substitution ($\text{Si}^{4+} \leftrightarrow 4\text{H}^+$) in garnets and other silicates, and hence garnets can be considered as one of the most important hydrogen reservoirs in the Earth's mantle due to their abundance and stability. Katoite undergoes a phase transition at about 5 GPa from space group $Ia\bar{3}d$ to its $I\bar{4}3d$ non-centrosymmetric subgroup. The recent *ab-initio* investigation however showed that the structures of katoite crystallizing in the space groups $Ia\bar{3}d$ and $I\bar{4}3d$ are highly unstable at pressures between about 5 GPa and 15 GPa. Therefore, there is still an argument about the high-pressure phase of katoite. Here, we report *in situ* high-pressure Raman spectroscopic study of hydrogrossular, katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$, in a diamond-anvil cell under hydrostatic conditions from 1.3 to 8.3 GPa at room temperature. Three Raman bands at 332, 537 and 3652 cm^{-1} were observed continuously up to 8.3 GPa. The Raman band at 3650 cm^{-1} was assigned to the O-H stretching vibrations of $A_{1g} + E_g$ and F_{2g} symmetries. The pressure dependences of the two O-H stretching vibration modes showed negative pressure shifts, indicating that hydrogen bond became shorter and stronger with compression. The most striking characteristic was that above 5.1 GPa the pressure derivative of the O-H stretching vibration of F_{2g} symmetry started to decrease significantly. This change suggests that the symmetry of the H_4O_4 tetrahedron changes at 5.1 GPa. The result leads to a proof that the phase transition of katoite to the high-pressure phase occurs at around 5 GPa. The pressure dependences of the two O-H stretching vibration modes in katoite are -7.2 and -1.1 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, respectively, which yields negative Grüneisen parameters. In the wavenumber region of lattice mode, the lower frequency peak observed at 340 cm^{-1} was assigned to the librational $R(\text{O}_4\text{H}_4)$ vibration mode of A_{1g} symmetry, whose frequency increased continuously up to 5.1 GPa with pressure derivatives of 6.5 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. Whereas the higher frequency peak at 545 cm^{-1} was assigned to the T(OH) motion of $A_{1g} + E_g$ and F_{2g} symmetries, whose frequencies increased with pressure derivatives of 4.4 and 4.9 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, respectively. These pressure coefficients lead to the isothermal mode Grüneisen parameters varying from 0.53 to 0.11, respectively. Values of the full width at half maximum (FWHM) of all observed Raman bands were continuously increased with pressure, but their increasing rates became higher above 5.1 GPa. The result is also indicative that katoite transforms to the high-pressure phase at around 5 GPa.

Keywords: hydrogrossular, Raman spectroscopy, high pressure, phase transition

*Corresponding author: kyono@geol.tsukuba.ac.jp

沈み込み帯の温度圧力条件における 窒素を含む芳香族化合物の相変化と化学反応

篠崎彩子* (北大・理), 三村耕一, 西田民人 (名大・環境),
中野智志 (物質・材料研究機構)

Phase change and chemical reaction of a nitrogen-contained aromatic compound at high-pressure and high-temperature conditions of subducting slab.

Ayako Shinozaki*, (Hokkaido University), Koichi Mimura, Tamihito Nisihda (Nagoya University),
Satoshi Nakano (NIMS)

地球表層に堆積した有機物(Sedimentary Organic Matter: SOM)はプレートの移動に伴って沈み込み帯に運ばれる。沈み込むスラブにおいて、有機物がどの程度の深さまで沈み込みうるのか、化学組成や分子構造がどのように変化するかを明らかにすることは、全球規模での軽元素循環の解明のために重要な課題である。(例えば、Kolesnikov et al. 2009, Sverjensky et al. 2014, Huang et al. 2017)。本研究では、SOMの主要構成物質の一つである芳香族化合物を対象として、スラブの沈み込みに伴う組成、分子構造の変化を明らかにするために深さ 50 km 程度までの沈み込み最上部に相当する<2.5 GPa, <300°Cでの高温高圧実験を行った。本発表では芳香環中に窒素が含まれるヘテロ芳香族化合物の相変化と化学反応の詳細を調べた結果を報告する。

出発物質には、フタラジン ($C_8H_6N_2$) を用いた。外熱式ダイヤモンドアンビルセルと放射光実験施設 PF BL18C における高温高圧下その場粉末 X 線回折実験から高温高圧下における相変化を調べた。圧力の測定にはルビ

一蛍光法を用い、圧媒体にはネオン、ヘリウムを用いた。さらに、ピストンシリンダー型高温高圧発生装置による実験および回収試料の元素分析、GC-FID GC-FID、質量分析から化学反応の詳細を調べた。

フタラジンは常温常圧で直方晶系 *Pbca* をとるが、室温では 0.4 GPa, 120°Cでは 0.6 GPa で高圧相が現れる。さらに、250°C前後まで温度を上げると、徐々に試料室の様子が変化し、270-280°Cで回折パターンが観察されなくなった。クエンチ後もフタラジンの回折パターンは見られなかったことから、不可逆な化学反応が起きたと考えられる。ピストンシリンダー実験の回収試料の分析から、0.5 GPa と 1.0 GPa では 250°C以上、1.5 GPa では 275°C以上で、フタラジン残留量の顕著な減少と、分解、重合反応による生成物が観察され、化学反応が起きた事が認められた。さらに回収試料の N/C 比の顕著な低下が観察され、重合反応の際に、窒素が選択的に放出されることが示された。

Keywords: Aromatic compounds, high-pressure and high-temperature, XRD, Mass spectrometry
*corresponding author: shinozaki.aya@sci.hokudai.ac.jp

Al に富む含水 bridgmanite の高圧中性子回折

柿澤翔*(愛媛大 GRC), 井上徹(広島大・院理, HiPeR, 愛媛大 GRC),
 栗林貴弘(東北大・院理), 服部高典, 佐野亜沙美(J-PARC センター・JAEA)

High pressure neutron diffraction of Al-bearing hydrous bridgmanite

Sho Kakizawa* (GRC, Ehime Univ.), Toru Inoue (Hiroshima Univ., HiPeR, GRC, Ehime Univ.),
 Takahiro Kuribayashi (Tohoku Univ.), Takanori Hattori, Asami Sano-Furukawa (J-PARC center, JAEA)

1. はじめに

水は地球上で最も重要な揮発性成分であり、地球深部の水の一部は無水鉱物中に存在していると考えられている。下部マントルの主要鉱物である bridgmanite は、主に $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ の置換様式で含水化することが報告されている(Inoue et al., in prep)。この Al に富む含水 bridgmanite に対して単結晶 X 線構造解析と粉末中性子構造解析が行われ水素位置の決定が行われている(Kuribayashi et al., in prep ; Inoue et al., in prep)。しかし、その圧力挙動については明らかにされていない。本研究では、粉末中性子構造解析によって Al に富む含水 bridgmanite について、特に水素位置の圧力挙動に注目し、その解明を試みた。

2. 実験方法

実験は J-PARC MLF BL11 (PLANET)で行った。実験装置には、Paris-Edinburgh プレスを使用し、圧力媒体には重水素化した methanol-ethanol(4:1)を使用した。出発物質には、あらかじめ愛媛大 GRC においてマルチアンビル型高圧発生装置を用いて合成した重水素化した Al に富む含水 bridgmanite ($\text{MgSi}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{D}_{0.08}\text{O}_3$: 0.8 wt% D_2O)を使用した。実験条件は、0-17 GPa, 300 K である。加

Keywords: bridgmanite, neutron diffraction, hydrogen position, high pressure

*Corresponding author: kakizawa@sci.ehime-u.ac.jp

圧過程において、荷重を変えながら各点で 16-22 時間測定を行い、得られた粉末中性子回折データを用いてリートベルト解析により水素以外の原子位置の精密化を行った。

3. 結果と考察

1 気圧下の格子体積は 163.44 \AA^3 であり、同じ Al 量の無水 bridgmanite(162.7 \AA^3)と比べ有意に大きかった。我々の今までの結果をもとに格子定数から含水量を見積もると 0.73 wt% となった。 SiO_6 八面体の平均結合距離は、Mg 端成分(Sugahara et al., 2006)に比べ有意に大きく、 MgO_8 十二面体の平均結合距離は誤差内で一致していた。また、両者とも高圧下でも関係性は変化しなかった。これらの結果は $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ 置換が起き、高圧下でもそれが維持されていることを示している。

また、差フーリエ解析によって水素位置の決定を試みたが、水素位置の検出が可能であったのは 9 GPa までであった。それ以上の圧力下では、圧力媒体の固化により非静水圧状態になり、発生した差応力によって観察が困難になった。水素位置が予測される O-O 距離はすべてにおいて Mg 端成分より圧縮されやすい挙動が観察された。発表ではより詳細な圧力挙動を示し議論を行う。

Fe-Ni-Si 系の高温高压相関係

生田 大穂* (東北大・理・地学), 大谷 栄治 (東北大・理・地学),
河口 沙織 (JASRI), 平尾 直久 (JASRI), 大石 泰生 (JASRI)

Phase relations in the Fe-Ni-Si system at high pressure and high temperature

Daijo Ikuta* (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.), Eiji Ohtani (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.),
Saori Kawaguchi-Imada (JASRI), Naohisa Hirao (JASRI), Yasuo Ohishi (JASRI)

The Earth's core has supposed to be constituted by iron-nickel alloys with some light elements such as sulfur, oxygen, carbon, hydrogen and silicon. Silicon is one of the most convincing candidates among the light elements. Therefore, the study of the behaviors and the phase relations for the Fe-Ni-Si system at high pressure and high temperature is important in understanding and constraining to the properties and the chemical composition of the Earth's core. In this study, high pressure and high temperature properties for three different contents of Fe-Ni-Si alloys were investigated by using laser heated diamond anvil cells and in situ X-ray diffraction at Spring-8 BL10XU beamline. We determined the phase relations of $\text{Fe}_{(0.94-x)}\text{Ni}_{0.06}\text{Si}_x$ ($x = 0.10, 0.17, 0.26$) up to 125 GPa and 2800 K, respectively. We observed the phase transition to multi phases including B2 phase in >1700 K. We report the effect of silicon to the phase relations in the Fe-Ni-Si system and discuss the effect of nickel compared with the previous studies of the Fe-Si system.

地球マントル下の外核はニッケルを10%前後含む鉄-ニッケル合金を主成分として、いくつかの軽元素を含有していると考えられている。軽元素の候補としては、硫黄、酸素、炭素、水素そしてケイ素が候補として挙げられており、ケイ素は軽元素の中で最も有力な候補の一つである。従って、Fe-Ni-Si 系の高温高压条件における挙動と相関係の解明は、地球核の特性を理解し、その化学組成を制約する上で重要となる。

本研究では Spring-8 BL10XU ビームラインにおいてレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルとその場 X 線回折法を用い

て、Fe-Ni-Si 系の3つの異なる化学組成の合金を試料としてその高温高压条件下での相平衡観察実験を行った。我々は $\text{Fe}_{(0.94-x)}\text{Ni}_{0.06}\text{Si}_x$ ($x = 0.10, 0.17, 0.26$)の相平衡実験を125GPa、2800Kまでの温度圧力範囲で行い、1700K以上の高温条件においてB2相を含む複相に変化することを観察した。本研究では3つの異なる化学組成の結果の比較により、Fe-Ni-Si 系の相平衡へのケイ素含有量の影響を報告する。また Fe-Si 系の先行研究との比較により、Fe-Si 系にニッケルが含有されることによる影響を議論する。

Keywords: Fe-Ni-Si system, Phase relations, High pressure, High temperature

*Corresponding author: dikuta@tohoku.ac.jp

イットリア添加正方晶ジルコニアの静的・動的圧縮下での挙動

高木壮大^{1,2}, 一柳光平³, 犬飼浩之⁴, 川合伸明⁵, 野澤俊介², 深谷亮²,
興野純¹, 船守展正², 足立伸一²

(¹筑波大, ²KEK, ³自治医科大, ⁴(株)ノリタケカンパニーリミテド, ⁵熊本大)

High-pressure behaviors of the yttria-doped tetragonal zirconia under static and dynamic compression

Sota Takagi^{1,2*}, Kouhei Ichiyangi³, Koji Inukai⁴, Nobuaki Kawai⁵, Shunsuke Nozawa², Ryo Fukaya²,
Atsushi Kyono¹, Nobumasa Funamori², Shin-ichi Adachi²

(¹Univ. Tsukuba, ²KEK, ³Jichi Medical Univ., ⁴Noritake co. limited, ⁵Kumamoto Univ.)

We report static and dynamic high-pressure in-situ X-ray diffraction study of 3 mol% Y₂O₃-doped tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP). Diamond anvil cell and laser-induced shock were used as the high-pressure sources in static and dynamic high-pressure experiment, respectively. Result from the static high-pressure experiment under ambient temperature shows that 3Y-TZP transformed to orthorhombic-I phase at 10 GPa, then orthorhombic-II phase at 16 GPa. Under shock condition, obvious transformation didn't occur, while XRD peak from monoclinic phase slightly appeared.

【はじめに】ZrO₂ (ジルコニア, 鉱物名 Baddeleyite) は惑星科学的には高圧衝突の指標に使われるため, 圧力による構造相転移挙動が調べられてきた. 一方, 材料科学的には, 添加剤を加えて得られる安定化 ZrO₂ の発見以来 (Garvie et al. 1975), 高強度材料として注目されている. 常温常圧で単斜晶系を示す ZrO₂ は, 例えば Y₂O₃ (イットリア) を少量添加することで, 常温常圧で正方晶系に安定化され, 本来高温で起きる単斜-正方相転移の際の大きな体積変化を生じさせず, 高い強度を示すため材料として利用される. 逆に正方晶系から単斜晶系への変態が強化機構の一つと考えられているが (Mcmeeking et al., 1982), 強化機構の理解には外力を加えた際の構造変化をその場観察することが重要である. そこで本研究では, Y₂O₃ を 3mol% 添加した正方晶 ZrO₂ (3Y-TZP) に静的・動的圧縮を加えた際の構造変化の観察を行った.

【実験方法】静的圧縮実験は, KEK PF BL18C で行なった. ダイヤモンドアンビルセルを用いて加圧し, 常圧から 25 GPa までその場 XRD 測定を行なった. 動的圧縮実験では, レーザー衝撃圧縮下における構造変化を時間分解 XRD で観察した. レーザーのパルス時間幅によってピコ秒圧縮実験 (200 ピコ秒) とナノ秒圧縮実験 (12 ナノ秒) を行ない,

ピコ秒圧縮実験は X 線自由電子レーザー施設 SACLA EH2 で, ナノ秒圧縮実験は KEK PF-AR NW14A で行なった. 各実験で Cu, Al の衝撃下での圧縮量を測定し, 少なくとも 20 GPa の発生圧力が見積もられるレーザー集光径で実験を行なった. ピコ秒実験ではレーザー照射後 1 ナノ秒まで, ナノ秒実験では 41 ナノ秒まで連続的に XRD 像を得た.

【結果】

静的圧縮実験: 9.3 GPa まで相転移を起こさず, 10 GPa から直方晶-I の回折ピークが現れ, さらに 16 GPa からは直方晶-II の回折ピークが出現し始め本実験の最終到達圧力である 25 GPa では直方晶-I, -II が混在した.

動的圧縮実験: 3Y-TZP では, ピコ秒圧縮では相転移は起きず, 圧縮と伴に回折強度の連続的な低下が圧縮後 1.3 ナノ秒まで観察された. ナノ秒圧縮では圧縮の解放過程において単斜晶系相がわずかに出現し逆相転移が観察された. 純粋な ZrO₂ ではピコ秒, ナノ秒圧縮ともに, 圧縮過程において直方晶-I への相転移が見られた. ナノ秒圧縮ではレーザー照射後 10 ナノ秒から直方晶-I の 111 回折ピークが出現し始め 21 ナノ秒まで回折強度が増加したが, その後回折強度は低下し 1 マイクロ秒後では直方晶-I の回折ピークは消失し, 単斜晶相に戻った.

Keywords: 3 mol% yttria-doped tetragonal zirconia (3Y-TZP), high-pressure, shock, in-situ XRD
*corresponding author: stakagi@geol.tsukuba.ac.jp

溶解する CaCO_3 表面近傍における pH/Ca 濃度変化の 2次元可視化

川野 潤(北大)*・豊福高志(JAMSTEC,海洋大)・長井裕季子(JAMSTEC,科博)・
藤 昇一(福岡大)・田中淳也・永井隆哉(北大)

Visualization of pH/Ca ion concentration distribution around dissolving CaCO_3 in aqueous solution

Jun Kawano(Hokkaido Univ.)*, Takashi Toyofuku(JAMSTEC,TUMSAT), Yukiko Nagai
(JAMSTEC,NMNS), Shoichi Toh(Fukuoka Univ.), Jun-ya Tanaka, Takaya Nagai(Hokkaido Univ.)

はじめに

水溶液中における鉱物の溶解メカニズムを理解することは、地質環境を考える上で重要な、鉱物風化プロセスを明らかにするために必須である。私達の研究グループでは、これまで鉱物表面における溶解メカニズムを明らかにするため、炭酸塩鉱物を例として、結晶表面近傍の局所的な pH 変化を2次元イメージングする試みを行ってきた。その結果、無機的な溶解プロセスに伴う pH 変化の様子を初めて可視化することに成功したが、そこで見られる pH 変化はさまざまな反応や拡散の影響を受ける。詳細なメカニズムの検討を行うには、pHに加えて、より多くのイオンの振る舞いを明らかにする必要がある。

そのため本研究においては、炭酸カルシウムの溶解に着目し、結晶表面近傍における Ca^{2+} 濃度変化の2次元可視化を試みた。この結果と、pH変化を比較考察することより、溶解メカニズムを総合的に理解することが可能となる。

実験手法

Ca^{2+} 濃度の可視化は、pHと同様、 Ca^{2+} 濃度によって異なる蛍光を示す試薬により行った。蛍光試薬には Fura-FF を用い、濃度が既知の溶液を測定して検量線を作成した。この

とき、pH を変化させても蛍光強度が変化しないことを確認している。溶液には、NaCl によりイオン強度を 0.1 に調整したものを用いた。この溶液に結晶を浸漬させたのち、30秒間隔で2種類の励起光に対する蛍光像を撮影し、検量線に従って定量化することにより、Ca 濃度の時間変化を示す連続画像を得た。

結果と考察

Fura-FF を含有する水溶液に方解石を浸漬させると、340 nm の励起光を照射した場合に、その直後から結晶周囲の蛍光強度が変化するのが確認された。検量線を用いて定量化することにより、結晶の溶解とともに周囲の Ca^{2+} 濃度が変化していく様子を可視化することに成功した。その結果、表面近傍の pH が6付近から上昇していき、9付近で安定するのに対し、表面近傍の Ca^{2+} 濃度はいったん急激に上昇し、その後下がるような変化が見られた。これは、溶解開始直後には低かった pH が上昇したことにより、炭酸イオンと重炭酸イオンの比が変化し、溶解可能な Ca^{2+} 量が減少したためであると考えられる。このことから、方解石の溶解過程においては、溶解に伴って溶出した炭酸イオンがプロトンと結合して重炭酸イオンとなる反応が、重要な役割を果たしていることが示唆される。

Keywords: dissolution, fluorescent probe, imaging, calcium carbonate

*Corresponding author: j-kawano@sci.hokudai.ac.jp

カルサイト表面におけるステアリン酸の吸着構造と 溶媒の影響

佐久間博* (物材機構)、川野潤 (北海道大学)、田中淳也 (北海道大学)

Adsorption structure of stearic acid on a calcite surface and effect of solvent

H. Sakuma* (NIMS), J. Kawano (Hokkaido Univ.), J. Tanaka (Hokkaido Univ.)

カルサイト表面への有機分子の吸着・脱離は、結晶成長・石油の回収率増進・環境中の有害物質の除去を支配する要因となる。石油の回収率増進技術として、油貯留岩への人工海水の注入が行われている。海水が鉱物表面に吸着した油分子の脱離を促進する原因について、以下の二つのメカニズムが考えられる。

- ① 海水と鉱物表面間のイオン交換反応により鉱物表面の親油性が低下する (Sakuma *et al.*, 2013, *JPCC*)。
- ② 塩の影響で油分子と水の相互作用が変化し、油が水中で相対的に安定となる。これらはどちらか一方のみが原因ではなく、両方が同時に油の脱離を促進している可能性がある。本研究では、カルサイトのへき開面{10.4}に吸着したステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) の構造を三種類の溶媒中で観察し、溶媒の影響を考察する。

へき開したカルサイトを 5×10^{-3} mol/L のステアリン酸エタノール水溶液に 30 分以上浸漬し、ステアリン酸をカルサイト表面に吸着させた。溶媒としてエタノール、イオン強度を 0.5 に揃えた 0.5 m NaCl 水溶液、0.125 m MgSO_4 水溶液を調製した。

表面 X 線散乱実験から、エタノール中で

のステアリン酸吸着層の厚みは 25 Å であり、単分子吸着していることがわかる (図 1 左)。一方塩水中では 50~75 Å の厚みを持つ吸着層が存在し、2~3 分子層で吸着している (図 1 右)。液中での AFM 観察から、ステアリン酸は島状に吸着しており、塩水中ではステアリン酸分子の親水基をカルサイト表面と塩水方向に向けることで安定化したと考えられる。また塩の種類 (NaCl と MgSO_4) によって吸着構造がやや異なり、水だけではなく、塩が吸着構造に影響を与えている。これらの結果から、メカニズム ②の影響もステアリン酸分子の脱離に重要であることが示唆される。

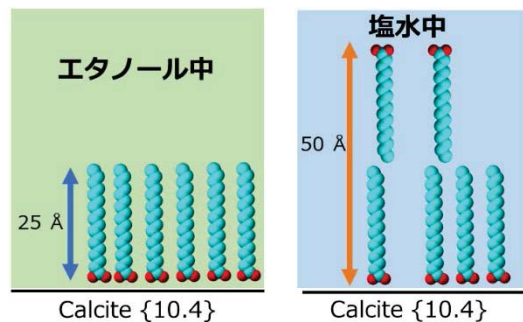


図 1 (左) エタノール中、(右) 塩水中でのステアリン酸吸着構造の模式図

Keywords: Adsorption, Monolayer, Hydrophilicity

*Corresponding author:

SAKUMA.Hiroshi@nims.go.jp

人工飼育造礁サンゴの微細組織観察

甕聡子, 富岡尚敬 (JAMSTEC), 兒玉優 (MWJ), 川野潤 (北大・理), 波利井佐紀 (琉大・熱生研), 永井隆哉, 渡邊剛 (北大・理), 伊藤元雄 (JAMSTEC)

Microstructural observations on skeletons of cultured reef corals

Satoko Motai *, Naotaka Tomioka(JAMSTEC), Yu Kodama (MWJ), Jun Kawano (Hokkaido Univ.), Saki Harii (Ryukyu Univ.), Takaya Nagai, Tsuyoshi Watanabe (Hokkaido Univ.), Motoo Ito (JAMSTEC)

造礁サンゴは熱帯・亜熱帯の浅海に生息し、カルシウム炭酸塩の骨格を形成する。現生のサンゴ骨格の構成鉱物はアラゴナイトのみであるが、白亜紀にはアラゴナイト骨格のサンゴに加え、カルサイト骨格のサンゴも存在したことが化石から明らかになっている[1]。これら2種類の炭酸カルシウムの骨格が同時期に存在したのは、白亜紀では、(1) 海水のMg/Ca比が現在の海水 (Mg/Ca=5) と比較して低く (Mg/Ca=1)、カルサイトの形成しやすい環境であったこと、(2) 造礁サンゴの特徴である褐虫藻との共生関係が現生と比較して未発達のものも存在したこと、が要因として考えられる[2]。本研究では、これらの要因の違いで生成されたカルサイトとアラゴナイトのサンゴ骨格それぞれについて、微細組織を明らかにすることを目的とした。

実験では、現生のサンゴ *Acropora* sp. を採卵し、褐虫藻獲得前の個体を得た後、これらのサンゴを Mg/Ca=0.6と5.0の褐虫藻を排除した人工海水中で飼育した。1個体ごとの骨格を微小部X線回折により鉱物同定を行った。その結果、Mg/Ca=0.6で飼育したサンゴ骨格はカルサイト、Mg/Ca=5.0ではアラゴナイトであった。FIBにより薄膜試料を製作しTEMを用いて骨格の微細組織を観察した。

アラゴナイト骨格を構成する結晶は、粒径が1 μm以下の細粒粒子が多い (Fig. 1A)。結晶は一点を中心として放射線状に広がるように配列されている。これはCenter of Calcification (COC) とFiberと呼ばれる共生関係を有するサンゴの基本組織[3]と類似する。カルサイト骨格も細粒の結晶から構成され

た領域があり、明瞭ではないものの、一部の細粒結晶は放射線状に配列している。しかし、多くは粒径が5 μmほどの結晶で構成されており、これらの領域ではCOCとFiberからなる基本構造との類似組織は観察されなかった (Fig. 1B)。これらの結果から、褐虫藻との共生関係に関わらず、アラゴナイト結晶は微細な結晶になりやすく基本組織が形成されること、その一方でカルサイトは粒径が異なるため、基本組織とは異なる微細組織が形成されたと考えられる。

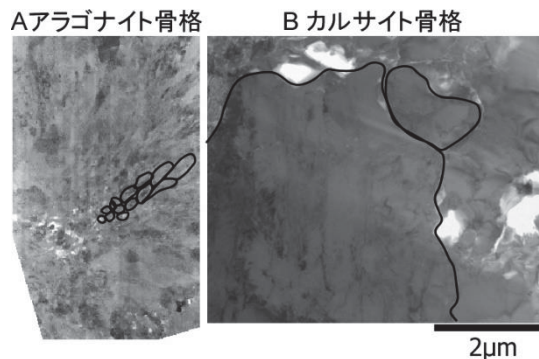


Figure 1

A: アラゴナイト骨格の結晶組織、B: カルサイト骨格の結晶組織。黒線は結晶境界。

[引用文献]

- [1] Janiszewska, K., Mazur, M., Escrig, S., et al., 2017 *Geology* 45:319–322
 [2] 甕聡子, 川野潤, 波利井佐紀ら, 2017 鉱物科学会 2017 年年会
 [3] Ogilvie, M.M., 1896 *Proc. R. Soc. Lond. Philos. Trans.* 187B:83–345

*Corresponding author: smotai@jamstec.go.jp

溶存 Si のクラスター生成が拡散速度に及ぼす影響

横山 正*(広大)・佐久間博(物材機構)

Effect of cluster formation of dissolved Si on diffusion rate

Tadashi Yokoyama* (Hiroshima Univ.), Hiroshi Sakuma (NIMS)

溶存元素の拡散は、地質媒体中の物質移動を駆動する重要な素過程である。バルク水溶液中の溶存元素の拡散係数 (D_0) は元素毎に多少異なり、例えば溶存 Si, K^+ , Cl^- の 25°C, pH 中性付近における D_0 の文献値は、それぞれ $D_{0, Si} = 1.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Rebreanu *et al.*, 2008), $D_{0, K} = 1.96 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{0, Cl} = 2.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Mills & Lobo, 1989) である。したがって、フィックの法則(フラックス $J = -\alpha D_0 \partial c / \partial x$, α : 間隙構造で決まる定数)から、同じ濃度勾配の下では、K や Cl のフラックスは Si のその約 1.7 倍(=2.0/1.2)になると予想される。一方、透過拡散試験(図 1a)により、岩石間隙水中の K, Cl, Si のフラックス J を測定した結果(各元素の濃度勾配は同じ), $J_K \approx J_{Cl} = (2.3-3.0) \times J_{Si}$ となった。 $J_K \approx J_{Cl}$ については $D_{0, K} \approx D_{0, Cl}$ の文献値と調和的であるものの、 J_K や J_{Cl} が J_{Si} より 2.3-3.0 倍大きいという結果は D_0 の違いからの予測(K, Cl と Si では 1.7 倍程度の違い)とは異なる(Yokoyama, 2013)。この結果は、透過拡散試験の条件では、Si の拡散が何らかの原因で遅くなったことを示している。

$D_{0, Si}$ を測定している実験と、岩石を用いた透過拡散試験の条件の違いとして、透過拡散試験の方が拡散源の濃度が高い点がある。透過拡散試験では、拡散による Si のフラックスに対して岩石から溶出する Si の量が十分に少なくなるように、拡散源の Si 濃度を非晶質シリカの溶

解度に近い値まで高くしてある。一方、 $D_{0, Si}$ を測定している実験の拡散源の濃度は、透過拡散試験の約 1/5 である。

Si の濃度の違いが D_0 にどのような影響を及ぼすかを調べるために、K, Cl, Si の濃度をそれぞれ変化させて D_0 の変化を見積もる MD シミュレーションを行った。その結果、 $D_{0, K}$ と $D_{0, Cl}$ の濃度依存性は小さいのに対し、 $D_{0, Si}$ は高い Si 濃度において明確に減少した。また、Si 濃度が高いと、複数の $Si(OH)_4$ が集合してクラスターを作りながら移動することが示された。これらの結果から、透過拡散試験の拡散源においては、K や Cl はほぼ単量体のイオンとして存在するが、Si はある程度クラスターとして存在し(図 1b)、その状態で岩石間隙中を拡散したため Si の拡散速度が予想より小さくなった可能性が高い。

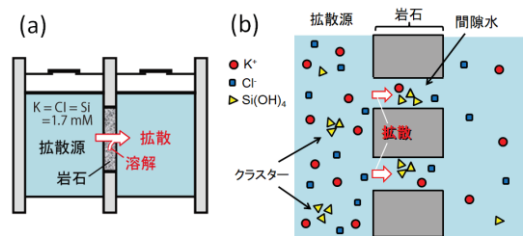


図 1 (a)透過拡散試験の概要, (b)Si のクラスター生成と Si, K, Cl の拡散の概念図

Keywords: Diffusion, Dissolved silicon, Pore water

*Corresponding author:

t-yokoyama@hiroshima-u.ac.jp

イオン吸着型鉱床における 希土類元素吸着鉱物についての顕微解析

向井広樹*, 昆慶明, 実松健造 (産総研)

Microscopic analyses of minerals adsorbing rare earth elements in ion adsorption type ore

Hiroki Mukai*, Yoshiaki Kon, Kenzo Sanematsu (AIST),

Ion adsorption type ores existing mainly in southern part of China are important as a supply source of rare earth elements (REE) which are essential for cutting edge industries. However, it is unclear what kind of minerals adsorb REE in the ores because the concentrations of REE are relatively low (<2000ppm), and direct observations or analyses for monophase minerals have been rarely conducted. In the present study, we have attempted to clarify the minerals adsorbing REE using various experimental apparatus such as SEM, TEM, and LA-ICP-MS.

中国南部を中心に存在しているイオン吸着型鉱床は、イオン交換によって容易に希土類元素を回収できさらに放射性物質の含有量も比較的低いことなどから、近年先端産業において欠かせない希土類元素の供給源として非常に重要である。このイオン吸着型鉱床において、希土類元素は特に粘土鉱物に吸着されていると考えられている。しかし鉱床において希土類元素は比較的濃度が低いこともあり (<2000 ppm), それが実際にはどのような鉱物であるのか電子顕微鏡などによって直接観察・特定された例がないためよくわかっていない。さらに個々の鉱物において希土類元素がどのように存在しているのかについてもまだ研究が十分に進んではいない。そこで本研究ではまず種々の実験装置を用いて、希土類元素を吸着している鉱物を特定することを試みている。試料としては、実際のイオン吸着鉱である中国南部 (Dingnan

County, Jiangxi Province) で採取された風化花崗岩試料を用いた。

走査型電子顕微鏡 (SEM) において、石英、長石、鉄酸化物、チタン鉄鉱のほかカオリナイト質および雲母質の粒子が土壌試料に含まれている様子が観察された。次にレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計 (LA-ICP-MS) によってこれらの粒子を測定したところ、カオリナイト質および雲母質の粒子で希土類元素の濃度が他の鉱物粒子より高いことが明らかとなった。さらに透過型電子顕微鏡 (TEM) によって詳細に観察したところ、カオリナイト質の粒子はカオリナイトのほか、イライト、鉄酸化物で主に構成されており、一方で雲母質の粒子はおよそ黒雲母、カオリナイト、鉄酸化物で構成されていることがわかった。今後さらにこれらの鉱物における希土類元素の分布や存在状態について調べる必要があると考えられる。

Keywords: Ion adsorption type ore, Rare earth elements, LA-ICP-MS, FIB-TEM

*Corresponding author: h-mukai@aist.go.jp

河川水系での放射性セシウムの移動媒体は何か

萩原大樹* (日本原子力研究開発機構, 新潟大学),
小西博巳 (新潟大学), 中西貴宏, 藤原健壮, 飯島和毅
(日本原子力研究開発機構)

What is the transport media of radiocaesium within river basin?

Hiroki Hagiwara* (Japan Atomic Energy Agency, Niigata University),
Hiromi Konishi (Niigata University), Takahiro Nakanishi, Kenso Fujiwara, Kazuki Iijima
(Japan Atomic Energy Agency)

東京電力福島第一原子力発電所の事故により環境中に放出された放射性セシウムは、事故後7年が経過した現在も表層の土壤に沈着している。放射性セシウムを吸着した土壤粒子は、流水により、上流の未除染地域の森林から下流へ運ばれる。放射性セシウムは、土壤中の鉱物、有機物等に吸着し移動することが考えられ、水田地域では、粘土鉱物等の細粒分や風化黒雲母に強く吸着することが知られている。浜通り地域の後背地は花崗岩や花崗閃緑岩であるため、それらを構成する鉱物種と放射性セシウムの関係が明らかになれば、浜通り地域の河川水系における放射性セシウムの将来の移動予測や、鉱物と放射性セシウムの収脱着メカニズムの解明に資することができる。

本研究では、河川水系での鉱物種と放射性セシウムの関係に着眼し、福島県双葉郡富岡町富岡川上流域のダムから下流の河口において、河床土および底質の粒径毎の鉱物組成と放射性セシウムの存在量を把握することを目的とした現地調査を実施した。

放射性セシウムは、砂分画 (250-106 μm)

に支配的に存在し、鉱物組成は上流から下流まで、60%以上が石英、長石等の無色鉱物で構成されていた。河川流域中では、変質のない雲母鉱物は少なく、風化した黒雲母やパーミキュライトとして存在した。また、砂分画では、雲母鉱物以外の有色鉱物や無色鉱物にも放射性セシウムを含むことが新たにわかり、有色鉱物中の放射性セシウム濃度は、雲母鉱物より1.2-2.2倍程度高く、無色鉱物は、雲母鉱物の1/5程度であった。

これらの結果より、河川流域中の放射性セシウムの分布の把握や、将来予測を評価する際には、粘土鉱物の多い細粒分だけでなく、砂分画の粒子の放射性セシウムの存在量を把握することが重要であることがわかった。さらに砂分画に存在する無色鉱物や雲母鉱物以外の有色鉱物についても、放射性セシウムの移行に寄与する可能性があることが示唆された。

Keywords: Mineral, Radiocaesium, River basin

*Corresponding author: hagiwara.hiroki@jaea.go.jp

福島第一原発から高濃度放射性 Cs 含有微粒子 (CsMP)

とともに環境中に放出されたウランの化学状態

九大・院・理 宇都宮 聡

Speciation of Uranium Released to the Environment with Cesium-Rich Microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

Satoshi Utsunomiya*

Department of Chemistry, Kyushu University

Trace U was released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) during the meltdowns. The speciation of U records the meltdown processes and property of debris, and also determines the environmental impacts. This study summarizes various types of U derived from the FDNPP focusing on the speciation to provide the updated knowledge on the behaviour of nuclear fuels during the meltdowns at the FDNPP.

At least three types of U occurrence have been identified at the present; (i) trace amounts of U associated with Fe–Zn-oxide nanoparticles embedded in SiO₂ matrix within CsMP; (ii) uraninite nanocrystals without detectable impurities, which were embedded within the Fe-oxide; and (iii) eutectic U–Zr-oxide nanoparticles. All types of U were found along with cesium-rich microparticles.

The type (i) particles may be formed by volatilization of the partially oxidized fuels with low burnups and the volatilized U adsorbed onto Fe–Zn-oxide nanoparticles based on the ²³⁵U/²³⁸U isotope ratio greater than the average ratio calculated from the burnup.

Uraninite nanoparticles of type (ii) exhibited euhedral octahedral shape and revealed epitaxial growth of the encapsulating magnetite. The solidification of uraninite nanocrystals would first proceed within the Fe oxides melts as its cools, followed by the epitaxial growth of magnetite over uraninite nanocrystals.

The U–Zr-oxide nanoparticles of type (iii) likely formed from a U–Zr-oxide melt, which would have resulted from the interaction of molten fuel and ZrO₂ that had previously been produced through the reaction of zircalloy and steam at high temperature > ~1500 K. The cubic structure indicates rapid cooling of the liquid U–Zr-oxides droplets.

南大東島のドロマイト化作用

小西博巳・佐藤美希子・Yang Wei (新潟大・理・地質)

Dolomitization of coral reefs on Minami Daito Jima

Hiromi Konishi, Mikiko Sato, Yang Wei (Dept. of Geology, Niigata University)

ドロマイトは過去には大量に生成したが、現在、生成している場所は高塩潟や海底のメタン湧水帯などに限られている。また、地球表層の環境（常温・常圧）でドロマイトは生成したと考えられるが、常温常圧でのドロマイトの無機合成は成功していない。このようなパラドックスはdolomite problemとして古くから議論の対象となってきた。

硫黄還元菌などのバクテリアの関与によりプロトドロマイトが沈殿することがわかり、古い時代の大量のドロマイトの生成にもバクテリアが関与した可能性がある。しかし、バクテリアが関与してカルサイトがドロマイト化するかどうかについては、フィールドにおいても、また、実験によっても確かめられていない。バクテリアが関与して生成するプロトドロマイトは、溶液から沈殿したナノ結晶である。高塩潟などで現在沈殿していると考えられているプロトドロマイトも直接生成したものであると考えられる。

南大東島は、火山島にサンゴ礁が発達してきた島であり、サンゴ礁由来の石灰岩が広範囲にドロマイト化している。

主にプロトドロマイトからなる岩石を2Nの塩酸に10g溶かした液と、試薬のカルサイトを10g溶かした液をつくり、ストック溶液とし、それぞれのストック溶液を薄め、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 を加えて10mMの Ca^{2+} ,

50mMの Mg^{2+} , 156mMの Na_2CO_3 の溶液を作り、30度で炭酸塩鉱物を沈殿させた。プロトドロマイトから作ったストック溶液を使った実験(8日間の反応)により沈殿したカルサイトの方が、試薬のカルサイトから作ったストック溶液を使った実験(12日間の反応)により沈殿したカルサイトよりも、Mgに富む。実験結果は、プロトドロマイトの岩石中にドロマイト沈殿反応の触媒となる物質が含まれていることを示す。

触媒物質の正体は明らかではないが、バクテリアの細胞外高分子物質などが考えられる(Zhang et al., 2015)。もし、細胞外高分子物質などバクテリア由来の物質が触媒であるならば、バクテリアが石灰岩のドロマイト化にも関与した可能性がある。

参考文献

Zhang et al.(2015). The catalytic effect of bound extracellular polymeric substances excreted by anaerobic microorganisms on Ca-Mg carbonate precipitation: Implications for the "dolomite problem" American Mineralogist 100, 483-494.

Keywords: dolomite, dolomite problem, Minami Daito Jima
*Corresponding author: hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp

Mg/CO₃ 比の異なる水溶液中における 非晶質炭酸マグネシウムの形成と結晶化プロセス

田中 淳也*・川野 潤・永井 隆哉 (北大院理)

・Henry Teng (ジョージワシントン大)

Formation and transformation of amorphous magnesium carbonate in aqueous solution with various Mg/CO₃ ratios

Jun-ya Tanaka*, Jun Kawano, Takaya Nagai (Hokkaido Univ.),
and Henry Teng (The George Washington Univ.)

Amorphous magnesium carbonate (AMC) should play an important role in formation of magnesium carbonates. AMC formed from aqueous solution and transformed into nesquehonite (MgCO₃·3H₂O) with pH increasing via a solvent-mediated process. Its approximate chemical formula was MgCO₃·2H₂O. Sequentially, nesquehonite transformed into dypingite (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·5H₂O). Hydration/dehydration of ions may affect these formation process.

背景

非晶質相は結晶相の前駆物質であり、鉱物の形成プロセスを考えるうえで重要である。特に水溶液からの結晶成長においては、非晶質相を経由する結晶化プロセスが数多く報告され注目を集めており、これにはイオンの水和/脱水和が関わっていると考えられるが、その詳細なメカニズムは明らかになっていない。MgO-CO₂-H₂O系では十数種類もの炭酸マグネシウム水和物の存在が知られており、水和がこれらの水和物の形成に影響を与えている可能性が高い。よってこの系における相形成プロセスを理解することで、水和/脱水和が相形成に与える影響の理解につながると期待できる。さらにこの系では、含水相である非晶質炭酸マグネシウム (Amorphous Magnesium Carbonate; AMC) が報告され (Radha et al., 2012)、炭酸マグネシウム水和物の前駆物質として重要な役割を果たしていると考えられるが、その詳細は不明である。本研究ではAMCの化学組成、結晶化プロセスを明らかにすることを目的とし、沈殿実験を行った。

実験手法

本研究ではNa₂CO₃水溶液とMgCl₂水溶液を濃度0.2 - 0.05 M、Mg/CO₃比が4, 2, 1, 0.5, 0.25の条件で混合し、沈殿実験を行った。温度一定の条件(15 °C)でpHをモニターしながら溶液を攪拌し、一定時間ごとに取り出して

顕微鏡観察を行うとともに、濾過・乾燥して粉末試料を得た。X線回折、透過型電子顕微鏡観察、赤外吸収測定により粉末試料の相鑑定を行い、熱重量測定により化学組成を決定することで、相変態プロセスを検討した。

結果と考察

0.2 MのNa₂CO₃水溶液と同濃度のMgCl₂水溶液を混合する条件(Mg/CO₃ = 1)で実験を行うと、混合直後から数10 nmほどのAMCが沈殿した。熱重量測定により、AMCの化学組成はおよそMgCO₃·2H₂Oであることが明らかになった。AMCは混合2,000秒後からpHの上昇を伴い溶解し、炭酸マグネシウム水和物であるnesquehonite (MgCO₃·3H₂O)の針状結晶が形成した。その後さらなる溶解再沈殿により、dypingite (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·5H₂O)の微細粒子が沈殿した。

Mg/CO₃比が異なる条件下での沈殿実験においても同様に、混合直後からAMCが沈殿し、nesquehoniteが形成した。Mg/CO₃比が高い条件ではAMCとともにbrucite (Mg(OH)₂)の沈殿も確認できた。AMCのみが形成する条件では、形成したAMCの熱重量プロファイルにわずかな違いがみられるものがあり、これは性質が異なるAMCの存在や、イオンの水和の影響を反映している可能性もある。今後AMCや水和物の構造解析を行うことで、詳細が明らかになると期待できる。

Keywords: amorphous, magnesium carbonate

*Corresponding author: j-tanaka@sci.hokudai.ac.jp

部分的にバーミキュライト化した黒雲母粒子中の鉄価数のマッピング及び定量化

菊池亮佑¹ 市村康治¹ 高橋嘉夫¹ 酒井陽一² 小暮敏博¹
(1. 東大院 理・地惑 2. 大同大 化)

Quantification and mapping of Fe valence inside partly vermiculitized biotite grain

Ryosuke Kikuchi^{*1} Koji Ichimura¹ Yoshio Takahashi¹ Yoichi Sakai² Toshihiro Kogure¹

(1. Univ. Tokyo, 2. Daido Univ.)

Spatial distribution in chemical compositions and Fe valence states within partly vermiculitized biotite grain were examined through micro-analytical techniques of FE-EPMA and μ -XAFS. Different packets of vermiculite-enriched and biotite-dominant were found to be interstratified at each interval of ~ several μm , there was no difference in Fe-K XANES spectra obtained from those respective packets. These results suggest that vermiculitization is not necessarily associated with layer charge reduction caused by octahedral Fe oxidation in weathered biotite.

これまでの黒雲母の風化過程の研究では、バルクでの化学組成・鉄価数の測定と高分解能透過型電子顕微鏡による直接構造観察がそれぞれ個別に行われてきたが、微小領域でこれらの関係性を示す情報は乏しい。八面体シート中の鉄の酸化はケイ酸塩層の層電荷を減少させ、層間の K^+ の溶出やイオン交換による水和化（バーミキュライト化）に影響すると考えられているが、本研究ではFE-EPMAと μ -XAFSを用いた微小領域分析に基づいて黒雲母粒子内部における組成不均一性と鉄価数分布を同時に調べることで、鉄酸化の進行とバーミキュライト化の関係について検証した。昨年度の年会の時点では鉄価数について定性的な報告に留まったが、より定量的な理解が深まりつつあるため続けて報告を行う。

福島県東部の古期阿武隈花崗岩の風化帯露頭から採取した黒雲母粒子の薄片試料を作製し、電界放出型電子線マイクロアナライザ（FE-EPMA）による特性X線マッピング及び定量分析を行った。粒径数 μm の黒雲母粒子断面では相対的にCaに富む部分とKに富む部分の2種類の packets が劈開方向に沿う方向に数ミクロン幅で互層する様子が見られた。収束イ

オンビーム装置を用いて2種類の packets を含む薄膜を作成し、透過型電子顕微鏡による高分解能観察を行ったところ、前者は黒雲母層とバーミキュライト層が3-10層程度の単位で互層する構造を持つものに対して、後者は黒雲母層のみで構成されていた。EPMAによる定量分析から、前者の packets では層電荷が黒雲母主体の packets よりも約7-12%低いことが示唆された。一方、Fe-K端のXAFSのスペクトルからは隣接する2種の packets 間で有意な違いは確認できず、むしろ packets に関わらず雲母粒子の端からの距離に応じたスペクトルの変化を示した。同露頭の母岩中の未風化黒雲母が $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \sim 29\%$ を示すのに対し、分析した風化黒雲母粒子では粒子中心付近で $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \sim 40-45\%$ であり、粒子端部に向かって最大75-80%に上昇していた。鉄価数の分布に対するK, Caの分布に相関関係は見られず、鉄酸化によるケイ酸塩層の層電荷の減少は粒子端面から徐々に進行するが、イオン交換によって形成されるバーミキュライト層の分布とは完全には一致しないことが示唆された。

Keywords: biotite, vermiculite, weathering, EPMA, XAFS

*Corresponding author: rkikuchi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

Chloroflexus aurantiacus による鉄沈殿物の生成

眞鍋達郎* (新潟大・自然科学研究科), 小西博巳 (新潟大・理・地質)

Iron precipitation by *Chloroflexus aurantiacus*

Tatsuro Manabe and Hiromi Konishi (Dept. of Geology, Niigata University)

3.8 Ga から 1.8 Ga に海洋に溶解していた二価の鉄が酸化, 沈殿し Banded Iron Formation (BIF) が形成されたと考えられている. この鉄を酸化させた要因として, Cyanobacteria の生産した O₂ による酸化, anoxygenic photosynthetic bacteria (非酸素発生型光合成細菌) による直接酸化, 紫外線による酸化が挙げられているが, 2.7Ga の Cyanobacteria の出現以前には, anoxygenic photosynthesis が鉄の沈殿に主要な役割を果たした可能性がある[1].

チャート中の ¹⁸δO と ³⁰δSi 組成から, Early Archean の海洋温度が 70°C前後であったことが推定されている[2][3]. そのためいくつかの Anoxygenic photosynthesis の機構をもつバクテリアなかでも, 特に好熱性のグループに属する *Chloroflexus aurantiacus* を培養し, 鉄鉱物が生成するか検討した.

C. aurantiacus を密封容器で嫌気条件にし, ウォーターバス内で 50°C に保持して培養した. 上方から蛍光灯の光を当てて光合成で生育する培養環境にした. 鉄沈殿実験のために, 2 価鉄と培地成分により非生物的に沈殿が生成しないよう培地組成を改変した. 2 価鉄を加えた培地で, *C. aurantiacus* の生育を確かめた. 培養試料から, フィラメント状のバクテリア細胞がからみ合った中心部に, 鉄沈殿物が濃集した集合体が観察された.

[1] Bekker et al. (2013) *Treatise on**Geochemistry: Second Edition*. 561-627.[2] Robert and Chaudisson (2006) *Nature*. **443**, 969-972.[3] Tartèse et al. (2017) *Geochem. Persp. Lett.* **3**, 55-65.

Keywords: Chloroflexus, anoxygenic photosynthesis, iron precipitate

*Corresponding author: f17n003c@mail.cc.niigata-u.ac.jp

Cupriavidus Metallidurans の長期培養により生成する

マイクロナゲット

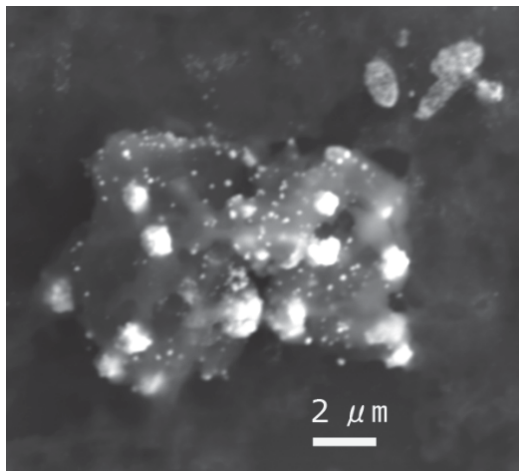
落谷萌音*・小西博巳(新潟大学・理・地質科学)

Micronuggets formed by long-term cultures of *Cupriavidus metallidurans*

Mone Fukiya* and Hiromi Konishi (Department of Geology, Niigata University)

Cupriavidus metallidurans はオーストラリアの砂金から分離されたバクテリアであり、溶液中の Au を金粒子として沈殿することができる。砂金の二次的生成に関与している可能性が指摘されている。*Cupriavidus metallidurans* の培養液に、1週間ごとに AuCl₃ 溶液を補充し、培地の AuCl₃ の濃度がおおよそ 30μM になるようにした液体培地で長期間の培養を行い、ナゲットができるかどうかを透過電子顕微鏡、走査電子顕微鏡により観察した。

培養開始から2日後に培地が赤紫色に変色し、Au 粒子を含む沈殿物が生成した。~50 nmのAu粒子がバクテリアやバイオマツト表面に生成した。培養開始から4ヶ月後の沈殿物を沈殿物では、~50 nmのAu粒子の他に、~1 μm の大きさに成長した Auのマイクロナゲットが観察された。また、~50 nmのAu粒子がバクテリア表面全体をコーティングしているものもあった。

Keywords: gold, micronuggets, *Cupriavidus Metallidurans*

*Corresponding author: f18e072a@mail.cc.niigata-u.ac.jp

放射光 XANES による月試料中斜長石の鉄価数分析

横井 仁菜* (東大・院理), 三河内 岳 (東大・総研博),
竹之内 惇志 (東大・総合文化), 荒井 朋子 (千葉工大・惑星探研センター)

Iron valences of plagioclase in lunar samples by synchrotron XANES

Nina Yokoi* (Univ. of Tokyo), Takashi Mikouchi (Univ. of Tokyo), Atsushi Takenouchi
(Univ. of Tokyo), Tomoko Arai (Chiba Inst. Tech.)

はじめに：1960-70年代のアポロ・ルナ計画以来、月の水に関して様々な研究が行われてきたが、月の内部の水や揮発性成分の大部分はすでに失われていると考えられてきた。しかし、2000年代に入り、月の火山ガラス中に水の存在を示す痕跡が発見されたことで、再びその存在は注目を集めている [1,2]。含水量は月の岩石タイプによって差があり [3]、形成時の酸化還元状態と関連がある可能性があるが、これまでにそのような点に注目した研究はほとんどない。斜長石中の Fe の 2 価、3 価比は、マグマからの岩石形成時の酸化還元状態をよく反映していることが分かっているために [4]、本研究では異なる岩石タイプの月試料に含まれる斜長石の鉄の価数状態を測定することで、各試料の酸化還元状態を調べ、含水量との関係を検証した。

分析試料：分析した月試料と岩石タイプを表 1 に示す。光学顕微鏡による観察から、斜長石の中で、他の鉱物を含まず、比較的粗粒 (>100 μm) であり、かつ可能な限り伸長方向が明瞭なものを選び、分析を行った。

手法：偏光顕微鏡による観察、EPMA による鉱物組成分析の後に、放射光 Fe マイクロ XANES 分析 (高エネ研・PF・BL-4A) により、斜長石中の Fe³⁺ と Fe²⁺ の割合 (Fe³⁺/ΣFe) の測定を Fe K 吸収端のプレエッジ解析により行った。実験条件・解析手法は [5] に準じた。

結果と考察：鉄の 3 価比 (Fe³⁺/ΣFe) は、試料により 3 % から 57 % まで大きな幅があった (表 1)。HT 玄武岩であるアポロ 10019 は分析した斜長石によって 3 % と 30 % に分かかれ、前者は特に還元的な環境で形成されたと考えられる。還元的な値はアポロ 15459, 12010 (ともに LT 玄武岩) とアポロ 15386 (KREEP 玄武岩) にも見られた。また、比較的酸化傾向を示したのはアポロ 67035 (FAN) と Dhofar 307 (マグネシアン斜長岩：

MAN) 中の斜長岩とトロクトライトである。

表 1 分析試料と得られた斜長石の Fe³⁺ 比

試料名		岩石タイプ	Fe ³⁺ /ΣFe [%]
アポロ	10019	HT	3~31
アポロ	14321	LT High Al	24~40
アポロ	15459	LT Low Al	14~27
アポロ	12010	LT Low Al	18~33
ルナ	24088	VLT	30~49
月隕石	NWA 2727	VLT	22~37
月隕石	LAP 02205	VLT	26~34
アポロ	14305	VHK	21~35
アポロ	15386	KREEP	12~32
アポロ	67035	FAN	50~52
月隕石	Dhofar 307	MAN	26~57
アポロ	67415	Granulite	26~41
アポロ	78236	shocked norite	13~23

[3]によると、HT 玄武岩と KREEP 玄武岩は、LT 玄武岩や VLT 玄武岩と比べてアパタイトの含水量が相対的に低い傾向にある。本研究で得られた HT 玄武岩と KREEP 玄武岩の斜長石中铁 3 価比は他の玄武岩よりも低く、酸化還元状態と含水量に相関性があることが考えられる。また、FAN や MAN の含水量はほとんど見積もられていないが、[3,6]によると高地起源の岩石は、若い年代を持つ玄武岩よりも含水量が少ないとされている。このことは、本研究で得られた FAN と MAN の高い斜長石中铁 3 価比から推測すると、マグマオーシャンの固化の際には、水以外の酸化剤が存在したことを示唆している。

参考文献：[1] Saal et al. (2008) Nature, 454, 192-195. [2] Greenwood et al. (2011) Nature Geosci., 4, 79-82. [3] Anand et al. (2014) Phil. Trans. R. Soc. A372:20130254. [4] Satake et al. (2014) Geochim. Jour., 48, 85-98. [5] Takenouchi et al. (2017) MAPS, 52, 2491-2504. [6] Hui et al. (2013) Nature Geosci., 6, 177-180.

Keywords: Moon, Lunar water, Plagioclase, Redox state, Fe-XANES

*Corresponding author: nina@eps.s.u-tokyo.ac.jp

パラサイト隕石のオリビン中に含まれる 微小包有物の鉱物学的特徴と形成プロセス

高山 愛枝・大藤 弘明 (愛媛大・GRC)

Mineralogical study of micro-inclusions in olivine in pallasite meteorite

Yoshie Takayama*, Hiroaki Ohfuji (GRC, Ehime Univ.)

We investigated micro-inclusions in olivine in a pallasite meteorite, Seymchan using SEM-EDS and TEM. The micro-inclusions have droplet-like shapes and are linearly arranged in the host-olivine. They consist mainly of troilite (FeS) and Fe-Ni alloy, with phosphate minerals and tridymite as minor phases. They are likely formed through the injection of a partial melt from the matrix along cracks followed by subsequent thermal healing, since the mineral assemblages in the inclusions are comparable to those observed in the matrix. The presence of tridymite implies the formation of the micro-inclusions at a relatively low-pressure and high-temperature condition.

はじめに

パラサイト隕石は、オリビンと Fe-Ni 合金で構成される石鉄隕石である。その起源については諸説あるが、決定的な証拠に乏しく、未だ形成メカニズムは解明されていない。パラサイトのオリビン中には、多くのエコンドライト隕石のオリビン中にも見られるように、微小包有物が含まれることが確認されている。本研究では、パラサイトの起源について鍵を握るかもしれないその微小包有物に着目し、鉱物学的記載を通してその形成プロセスと条件の推定を行った。

実験手法

分析試料にはロシア産のメイングループパラサイト隕石の Seymchan を使用し、試料表面の微細組織観察と化学組成分析には SEM-EDS を用いた。包有物の一部領域については集束イオンビーム (FIB) を用いて薄膜加工を施し、TEM を用いて詳細な鉱物相の同定と組織観察を行った。

結果と考察

本試料 Seymchan 中のオリビンは 100 μ m から 10 mm と幅広い粒径を持つが、# Fo = 88.74(33) と均質な化学組成を示す。オリビン中の微小包有物は、主にトロイライト ((Fe, Ni)S)、Fe-Ni 合金 (Fe, Ni) から成り、一部スタンフィルダイト (Ca₄(Mg, Fe, Mn)₅(PO₄)₆)、ウイトロカイト (Ca₉(Mg, Fe)(PO₄)₆(PO

OH))、クロマイト ((Mg, Fe)Cr₂O₄)、シュレイバーサイト ((Fe, Ni)₃P)、 α -トリディマイトおよび低結晶質のシリカ (SiO₂) より構成される。低結晶質シリカは、FIB を用いた薄膜加工時の Ga イオン照射のダメージによるものの可能性も考えられる。基質部においても Fe-Ni 合金に加えて、トロイライトとシュレイバーサイトの塊状集合体が観察されたことから、包有物は基質部の部分溶融メルトの注入により形成された可能性が高い。また、トリディマイトの存在は包有物の形成が比較的低压高温 (<0.15 GPa, 870 – 1470°C) であったことを示唆しており、パラサイトが経験した熱史や圧力条件を議論する上で重要な手がかりとなるといえる。

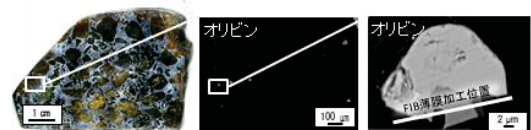


図1: パラサイト隕石 Seymchan と微小包有物の BE 像

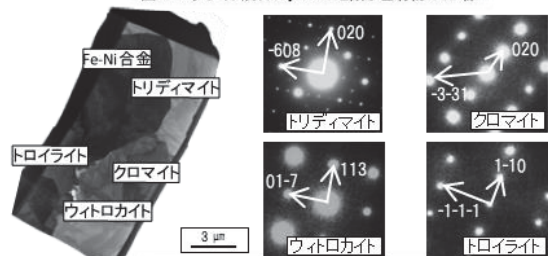


図2: 微小包有物の透過電子顕微鏡像と電子線回折パターン

Keywords: Pallasite, Seymchan, Micro-inclusion, SEM-EDS, TEM

*Corresponding author: takayama@sci.ehime-u.ac.jp

Yamato-75011 ユークライト隕石中のシリカ鉱物の多様性

大野 遼* (東大・院理), 竹之内 惇志 (東大・総合文化), 三河内 岳
(東大・総研博), 山口 亮 (極地研)

Variety of silica minerals in the Yamato-75011 eucrite

Haruka Ono*(Univ. of Tokyo), Atsushi Takenouchi (Univ. of Tokyo), Takashi Mikouchi
(Univ. of Tokyo), Akira Yamaguchi (NIPR)

はじめに: Yamato- (Y-) 75011 隕石は熱変成度が最も低いタイプ1に分類される玄武岩質岩片を含んでいる数少ない角礫岩ユークライトである[1]。この岩片中には Cristobalite と Quartz の集合体が含まれており[2]、ユークライトの結晶化実験結果[3]から、それらは二次変成もしくは高温からの冷却 (<1°C/hr 以下の冷却速度) 時に Cristobalite からの部分相転移により形成したと考えられる。この岩片は、角礫化後の再加熱によってわずかにアニールされたが、その温度は輝石の元素拡散を進行することもメソスタシスに影響を及ぼすこともない程度の低温で起きたと考えられている[1, 4]。本研究では、Y-75011 中に含まれる上記の岩片以外の岩片および石基に含まれるシリカ鉱物の観察から、この隕石全体の角礫化後の熱変成の影響について議論した。

結果: 我々はこれまで観察した岩片[2]に加えて、2つの異なる玄武岩質岩片と石基に含まれるシリカ鉱物に着目し、観察および分析を行った。2つの岩片にはそれぞれ異なる組合せのシリカ鉱物が存在した。1つは、外形は異なるが、Millbillillie 隕石中の玄武岩質岩片と同じ、単斜晶系 Tridymite と Quartz の組合せであった。もう1つは、Quartz のみを含む岩片であった。これらの岩片に加えて、Cristobalite、単斜晶系 Tridymite、直方晶系 Tridymite、単斜晶系 Tridymite と Quartz の集合体が、それぞれ独立した破片として含まれていた。中でも単斜晶系 Tridymite は多数観察され、その外形は少なくとも2種類存在した。1つは Ilmenite と共存する 320 μm 程度の比較的大きな自形結晶で、もう1つは Pasamonte 隕石に見られたものと同様のコロナ状組織[5]を持つものであった。

考察と結論: 本研究で我々は Y-75011 ユークライト中に異なるシリカ鉱物の組合せを持つ様々な岩片を発見した。これらの岩片は、それぞれ角礫化後の熱変成の影響を大きく受けなかったことを示唆していると考えられる。特に、単斜晶系 Tridymite のみを保持する試料は直方晶系 Tridymite を持つ試料よりも 400°C 以下において遅い冷却速度で冷えたと考えられる[6]。このことから、同試料中に存在した単斜晶系 Tridymite と直方晶系 Tridymite は、400°C 以下において、それぞれ異なる冷却速度を記録している。これは Y-75011 の角礫化後に起きた熱変成が、低温でごく微弱なものであり、元々のシリカ鉱物の組合せが保持されたことを示唆し、先行研究[1, 4]と整合的である。また、Y-75011 には Pasamonte 隕石に見られたコロナ状組織[5]を持つ単斜晶系 Tridymite が破片として確認された。このような特徴的な組織を示す破片が2つの異なる隕石に含まれることは、両隕石が類似した環境で形成・存在したことを示唆している。Pasamonte 隕石の酸素同位体比は一般的なユークライトとは異なっているが[e.g. 7]、Pasamonte 隕石は Y-75011 隕石と同じ母天体(小惑星 Vesta)から飛来してきた可能性を示している。

参考文献: [1] Takeda H. & Graham A. (1991) *Meteorit.* 26, 129-134. [2] Ono H. et al. (2017) 48th LPSC, #1854. [3] Ono H. et al. (2016) Abstract #3844. 26th Goldschmidt Conf. [4] Takeda H. et al. (1983) *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue* 30:181-205. [5] Ono H. et al. (2016) *79th MetSoc. Abstract* #6336. [6] Ono H. et al. (2016) 7th NiPR Symp. *Polar Sci.* [7] Wiechert U. H. (2004) *EPSL* 221, 373-382.

Keywords: Eucrite, Silica minerals, Yamato-75011, Tridymite, Vesta

*Corresponding author: o-haruka@eps.s.u-tokyo.ac.jp

Northwest Africa 7203 アングライト隕石の衝撃変成

林秀幸* (東大・院理), 竹之内惇志 (東大・総合文化), 三河内岳 (東大・総研博),
Martin Bizzarro (コペンハーゲン大)

Shock metamorphism of the Northwest Africa 7203 angrite

Hideyuki Hayashi* (Univ. of Tokyo), Atsushi Takenouchi (Univ. of Tokyo), Takashi Mikouchi
(Univ. of Tokyo), Martin Bizzarro (Univ. of Copenhagen)

Abstract: Almost all of angrites lack shock metamorphism, but recently we have found that the NWA 7203 angrite shows remarkable textures of shock metamorphism (up to 20 GPa shock pressure), suggesting that some angrite parent bodies remained as big asteroids during late heavy bombardment.

はじめに: アングライト隕石は太陽系で最古の原始惑星地殻由来隕石の一種であり、アルカリ元素に枯渇し、難揮発性元素に富んでいる。構成鉱物は主にカルシウムに富むカンラン石、アルミニウムとチタンに富む透輝石—普通輝石、灰長石及び少量のウルボスピネル、トロイライトである。アングライトは組織の違いにより、樹枝状の急冷組織を示す試料または等粒状の徐冷組織を示す試料の大きく2種類に分けられる。アングライトの大きな特徴として、Northwest Africa (NWA) 1670 アングライトの例外を除き、衝撃変成組織を示さず、このことから Scott ら (2011) は、アングライト母天体は後期重爆撃期にはすでに小さい天体となっていたと指摘している。最近、我々は NWA 7203 アングライト隕石が顕著な衝撃変成組織を示すことを発見した。衝撃組織の観察や分析の結果を報告し、アングライト母天体の履歴を議論する。

試料: NWA 7203 は急冷組織を示すアングライト隕石であり、2011年にモロッコで発見された。総質量は107gである。

結果: NWA 7203 は急冷組織を示すが、鉱物粒子の大きさは1 μm 程度から100 μm 以上に及んでいた。衝撃溶融脈は薄片に対し普遍的に存在しているが、組織の細粒な部分により多くの衝撃溶融脈が集中している。オープンニコルの観察では、衝撃溶融脈は透過せず黒色を示している。衝撃溶融脈付近の鉱物粒子のみに波状消光するものが見られる。灰長石のマスクケリナイト化は薄片観察からの視認はできなかった。衝撃溶融脈は元の火成岩組織を切っており、衝撃溶融脈に対し元の組織が1mm程度ずれている部分も観察された。薄片の中で最大

の600 μm の幅を持つ衝撃溶融脈は、両側100 μm のリムがガラス化し、ガラス化したリムの内側は角礫化していた。幅100 μm 程のガラス化した衝撃溶融脈には、溶け残った破片及びショックメルトから再結晶した最大10 μm の結晶が観察された。この結晶は、周辺の輝石よりアルミニウムに富み、カルシウムに枯渇する組成を示し、ラマン分光分析の結果から輝石の相であることが分かった。BSE画像の観察では、コアが暗く、リムが明るい、微小な為、組成の違いは検出できなかった。衝撃溶融脈には、このような再結晶輝石が存在するものとそうでないものがあつた。衝撃溶融脈の周辺のみ、灰長石はマスクケリナイト化していることがラマン分光分析から示唆され、このことから衝撃圧は衝撃溶融脈付近では20GPa以上であるが、隕石中の大部分では20GPa以下と見積もられた[Fritzら, 2011]。ラマン分光分析では、高圧相は今までのところ見出されていない。

議論と結論: Scottら(2011)は、アングライト隕石は衝撃変成を示さないことから、Bogardら(1995)の議論を根拠に、アングライト母天体は後期重爆撃期にはすでに小さい天体になっていたとした。本研究によりNWA 7203は顕著な衝撃変成を示すことが発見され、アングライト隕石は我々が考えていたよりも多くの割合で衝撃組織を示す可能性が示された。このことは後期重爆撃期においてもアングライト母天体の一部は大きな母天体として生き残っていた可能性を示唆している。今後は、衝撃溶融脈近くに存在するリン酸塩鉱物の鉛—鉛年代測定を行い、衝撃変成が起こった年代についての情報を得る予定である。

Keywords: NWA 7203, Angrite, Shock metamorphism, Shock vein, Parent body

*Corresponding author: h.hayashi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

ロドラナイト NWA 2235 のかんらん石ファブリック

安武 正展 (京大・理)、山口 亮 (総研大、極地研)

Olivine fabric of lodranite NWA 2235

M. Yasutake* (Grad. Sci., Kyoto Univ.), A. Yamaguchi (SOKENDAI, NIPR)

はじめに アカプルコアイトーロドラナイト族 (以降 AL) は、始原的な特徴を持つアカプルコアイトと分化した特徴を持つロドラナイトの主に二つのサブタイプから成る始原的エコンドライトの一種である[1]。

従来、AL は少規模な部分溶融により形成した溶け残り岩であると考えられてきたが、近年の研究により AL 母天体は、大規模溶融を経験し、分化した内部を形成していた可能性が示唆されている[e.g. 2]。我々は、AL の溶融過程をより良く理解するために、特徴的な岩石学的特徴、全岩化学組成を持っていることが報告されている[3, 4]、ロドラナイト NWA 2235 の岩石鉱物学的特徴及びかんらん石ファブリックを明らかにした。

試料と実験方法 ロドラナイト NWA 2235 の薄片一枚を分析した。組織観察は偏光顕微鏡及び FE-SEM (JEOL, JSM7100F) により行った。モード組成は、FE-SEM に取り付けられた EDS (Oxford instruments, AZtec Energy) により求めた。化学組成は EPMA (JEOL, JXA8200) により求めた。結晶方位は、FE-SEM に取り付けられた EBSD 装置 (Oxford instruments, AZtec HKL) により測定した。

結果 NWA 2235 は、最大で~2 mm の柱状、もしくは粒状のかんらん石 (54 vol%, Fo88) から成る粗粒組織を持つ。稀にかんらん石は、SiO₂ に富むガラス包有物を含む。低 Ca 輝石 (27 vol%, Wo_{2.3}En₈₅) とオージェイト (6.8 vol%, Wo₄₅En₅₀) の産状は特徴的であり、不定形結晶として産し、しばしば低 Ca 輝石とかんらん石をポイキリティックに包有している。その他に鉄ニッケル合金 (8.1 vol%)、クロマイト (2.4 vol%)、微量のリン酸塩鉱物、トロイライトを含む。

かんらん石は、明瞭な格子定向配列 (LPO)

を持ち、b 軸が極集中を持ち、c 軸が b 軸集中方向に対して垂直面上に分布する傾向を持つ。a 軸の分布は比較的不明瞭である。かんらん石の粒子形状配向は、粒子の長径方向が b 軸集中方向のおよそ垂直方向に集中する。

考察 NWA 2235 に確認されたかんらん石 LPO は、部分溶融メルトを含む条件下での固相変形、もしくは自形結晶の集積作用により形成されるものと類似している[e.g. 5, 6]。

集積岩において観察されるかんらん石ファブリックはしばしば NWA 2235 と同様の粒子形状配向を伴う[5]。加えて、かんらん石の粒子形状から、NWA 2235 中かんらん石は柱状の自形結晶であることが推測される。このことから、NWA 2235 のかんらん石ファブリックは自形結晶の集積により [010]面が選択配向することで形成された可能性が高い。

もし、NWA 2235 が集積岩である場合、特徴的な産状の輝石は、集積時にかんらん石の粒間に捕獲された輝石成分に富むメルトから結晶化したとすると説明することができる。また、かんらん石中包有物は、メルト中でかんらん石が結晶成長する際に取り込んだメルトに由来する可能性が考えられる。

これらの結果から、NWA 2235 は溶け残り岩ではなく、マグマ溜り底部において形成した集積岩である可能性が高い。一方、マグマ溜りの規模および分布は未だ明らかでない。
参考文献 : [1] Keil and McCoy (2017) Chem. Erde, In press. [2] Yasutake and Yamaguchi (2017) Polar Sci., 14, 49-59. [3] Yamaguchi et al. (2006) abstract, 69th Annual Meeting Met. Soc. [4] Hidaka et al. (2012) abstract, 73rd LPSC. [5] Benn and Allard (1989) J. Petrol., 30, 925-946. [6] Holtzman et al. (2003) Science, 301, 1227-1230.

Keyword: Primitive achondrite, Lodranite, Olivine fabric, Cumulate rock

Corresponding author: E-mail address: yasutake.masahiro.4n@kyoto-u.ac.jp

Brachinite の鉱物学的研究と Cr 安定同位体組成

長谷川輝 (東大・院理) ・三河内岳 (東大・総研博) ・Martin Schiller ・
Martin Bizzarro (コペンハーゲン大)

Mineralogical Study and $\epsilon^{54}\text{Cr}$ of Brachinite Clan Meteorites

Hikari HASEGAWA*, Takashi MIKOUCHI (Univ. of Tokyo), Martin SCHILLER
and Martin BIZZARRO (Univ. of Copenhagen)

Brachiniteと呼ばれるカンラン岩隕石グループは始原的エコンドライトの1グループであると考えられている[1]。そして、結晶化年代が 4563.7 ± 0.9 Ma (Brachina, Mn-Cr年代系, [2])と非常に古いことから太陽系惑星進化過程の最初期の情報を記録していることが期待される。しかし、その形成環境についての統一的理解が得られていない。これまでは主に部分溶融残渣 [e.g., 3], 火成集積岩 [e.g., 4] などの起源が議論されているが、近年のBrachiniteに類似した“Brachinite-like”と呼ばれる隕石の発見により、それらを包括的に“Brachinite Clan”として形成環境を推定していくことが求められている[5]。これまで我々はこの“Brachinite Clan”隕石に対して岩石鉱物学的視点から研究を行ってきたが、本研究ではそれに加えて試料の形成場の情報を得るためのCr同位体組成分析を過去に研究報告のない3つのBrachinite: Northwest Africa (NWA) 4969, 6308, 10932に対して行なった。

NWA 4969, 6308, 10932の岩片試料から1枚ずつ薄片を作成し、光学顕微鏡・EPMA (JXA-8530F@東大)による観察・分析を行なった。また、バルク岩片を粉碎・酸処理した後、Cr分離したものをMC-ICPMS (ThermoFisher Neptune Plus@コペンハーゲン大)によってCr同位体組成分析を行った。

NWA 4969, 6308, 10932は主にカンラン石から構成されており、その他の構成鉱物としては、単斜輝石と直方輝石、クロム鉄鉱、Fe-Ni合金、硫化鉄、燐灰石が観察された。カンラン石、クロム鉄鉱、単斜輝石、直方輝石などの粗粒な粒子の粒間に沿うように

直方輝石が存在し、非常に細粒なFe-Ni合金と硫化鉄と共存していた。これらの岩石組織や鉱物組成はいずれもBrachinite Clan隕石に共通に見られるものである[5]。

全岩Cr同位体組成分析の結果は、NWA 4969, 6308, 10932に対してそれぞれ、 $\epsilon^{54}\text{Cr} = -0.611 \pm 0.056, -0.792 \pm 0.083, -0.375 \pm 0.085$ であった。現在、隕石の全岩 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 値は、炭素質コンドライトと非炭素質コンドライトの大きく2グループに分けられることが知られている[6]。NWA 4969, 6308, 10932から得られた値から、これらの隕石はいずれも非炭素質コンドライトグループであることが明らかになった。しかし、NWA 10932の $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 値は他のBrachinite Clan隕石とはやや異なり、Brachinite Clan隕石で唯一の珪長質岩であるGraves Nunataks 06128/9とよく一致している。これまでBrachinite Clanには二種類のカンラン石結晶方位配向性が確認されているが[7]、本発表では、上記の結果と合わせてEBSDを使ったNWA 4969, 6308, 10932のカンラン石結晶方位配列の解析結果も合わせてBrachinite Clan隕石の形成過程について考察していく予定である。

引用文献： [1] Mittlefehldt et al. (1998) Rev. in Mineralogy, 36, pp. 4-1 to 4-195. [2] Dunlap et al. (2016) LPSC XLVII, Abstract #3055. [3] Goodrich et al. (1998) MAPS, 33, A40. [4] Mittlefehldt et al. (2003) MAPS, 38, 1601-1625. [5] Goodrich et al. (2017) MAPS, 52, 949-978. [6] Warren et al. (2011) EPSL 311, 93-100. [7] Hasegawa et al. (2016) LPSC XLVII Abstract# 2131.

Keywords: Primitive Achondrite, Brachinite, Cr isotope, Olivine, Petrofabric

*Corresponding author: hasegawah@eps.s.u-tokyo.ac.jp

Almahata Sitta ユレイライト(MS-MU-011 と MS-MU-012)の 鉱物学的研究

三河内 岳* (東大・総研博/院理)、竹之内 惇志 (東大・総合文化)、
東 浩太郎 (東大・地惑)、マイケル・ゾレンスキー (NASA ジョンソン宇宙センター)

Mineralogy of Almahata Sitta ureilites (MS-MU-011 and MS-MU-012)

Takashi Mikouchi* (Univ. of Tokyo), Atsushi Takenouchi (Univ. of Tokyo), Kotaro Higashi
(Univ. of Tokyo), Michael Zolensky (NASA-JSC)

はじめに:小惑星 2008TC₃ 起源と考えられる Almahata Sitta 隕石は ユレイライトを主体とするポリミクト角レキ岩隕石で、多種の破片が回収されており、既存の隕石グループに属さない種類のものも見つかっている [1]。近年見つけた破片の MS-MU-011 と MS-MU-012 は、ユレイライトと同じ酸素同位体組成を持つものの、それぞれトラキアンデサイト質の火成岩 (MS-MU-011) および斜長石を含むユレイライト (MS-MU-012) である [2]。このような試料は、ユレイライトにはこれまで見つかっておらず、Almahata Sitta 隕石は、ユレイライト母天体の進化過程を理解する上で重要な試料となっている。本研究では、これら 2 試料の鉱物学的研究を行なったので、その結果について報告する。

試料と分析手法: MS-MU-011 および MS-MU-012 の研磨薄片試料を作成し、電子線マイクロプローブ (JEOLJXA 8530F) で組織観察・鉱物組成分析を行った。さらに、斜長石の鉄価数測定のために放射光 Fe-XANES (高エネ研・PF・BL-4A) を実施した。

結果: MS-MU-011 は、主に最大 1 mm ほどの長石 (An₃₅Or₁~An₈Or₃) から成り、少量の輝石 (ピジョン輝石: En₆₀₋₅₅Wo₈ とオージャイト: En₄₂₋₄₅Wo₃₅₋₃₉) を伴う。Fe-XANES 分析によって得られた長石の Fe³⁺/ΣFe 比は 0.30~0.48 で、明らかに Fe³⁺ の存在が認められた。輝石に離溶組織は見られず、平衡温度は 1000~1050 °C である。MS-MU-012 は先行研究により 14% の斜長石を含むとされているが [3]、我々の分析試料には斜長石は認められなかった。おそらく、分析試料が小さく (0.052 g)、試料の不均質性のためと考え

られる。MS-MU-012 は典型的な含オージャイトユレイライトの組織を示し [3]、カンラン石 60% (コア: Fo₈₈, Fe/Mn モル比=20)、直方輝石 25% (En₈₅Wo_{4.5})、オージャイト 15% (En₅₅Wo₃₈) の割合で存在し、炭素質は存在しなかった。輝石温度計による平衡温度は約 1200 °C である。カンラン石の還元リムでの Fe-Mg 組成変化から 1200~700 °C での冷却速度は 0.2 °C/時であり、ユレイライトの典型的な冷却速度と一致する [4]。

議論と結論: MS-MU-011 は Si に富んだ組成を持つことから、残渣と考えられるユレイライト隕石と相補的な部分熔融液から結晶化したと考えられる。しかし、Fe³⁺/ΣFe 比が非常に高いことから、このメルトの結晶化は酸化的环境下 (>IW バッファー) で起こったと考えられる。残渣であるユレイライトは還元的環境下で形成されていることから、MS-MU-011 は部分熔融液として分離後に酸化的环境下になってから結晶化したと言える。我々の分析した MS-MU-012 には斜長石が含まれなかったが、典型的な含オージャイトユレイライトの組織・鉱物組成を示すこと分かった。得られたカンラン石冷却速度が、ユレイライトの典型的な急冷過程に一致することから、MS-MU-012 は他のユレイライトと同様に高温での天体破壊を経験したが、何らかの理由で、斜長石が残ったと考えられる。

参考文献: [1] Zolensky et al. (2010) MAPS 45, 1618-1637. [2] Bischoff et al. (2014) PNAS 111, 12689-12692. [3] Goodrich et al. (2016) 79th MetSoc, #6105. [3] Takeda et al. (1989) Meteorit. 24, 83-91. [4] Miyamoto et al. (1985) Proc. 16th LPSC, JGR 90, Suppl., D116-D112.

Keywords: Almahata Sitta meteorite, Ureilite, Parent body, Redox states, Cooling rate

*Corresponding: mikouchi@um.u-tokyo.ac.jp

カンラン石玄武岩の加熱衝撃実験による衝撃変成組織

竹之内 惇志* (東大・総合文化), 三河内 岳 (東大・総研博), 小林 敬道 (物材機構), 関根 利守 (阪大, HPSTAR), 山口 亮 (極地研, 総研大), 大野 遼 (東大・院理)

Shock metamorphic textures induced by pre-heated shock recovery experiments using olivine-phyric basalt

Atsushi Takenouchi*, T. Mikouchi (Univ. of Tokyo), T. Kobayashi (NIMS), T. Sekine (Osaka Univ., HPSTAR), A. Yamaguchi (NIPR, SOKENDAI) and H. Ono (Univ. of Tokyo)

岩石の衝撃回収実験は隕石中に見られる衝撃変成組織と衝撃圧との関係を調べるために最も有効な手段の一つである。我々はこれまで、火星隕石中カンラン石の衝撃変成組織から衝撃圧を推定するため、カンラン石斑晶を含む玄武岩（長崎県北松浦産）を用いた衝撃回収実験を行い、その結果を報告してきた[e.g., 1]。一方で、衝撃回収実験では衝撃圧継続時間が短いことなど、天然の衝撃現象と乖離する点がいくつか挙げられる。特に高压の衝撃回収実験では、試料の昇圧において反射法 (reverberation) を採用するため、天体衝突における同じ衝撃圧の衝撃 (single compression) と比べて到達温度が低いという問題点が挙げられる[e.g., 2]。衝撃 (到達) 温度は高压下での反応速度や鉱物物性に大きな影響を与えるため、天体衝突による衝撃変成組織を衝撃回収実験で再現するには到達温度の効果を考慮する必要がある。本研究では、到達温度の差による衝撃変成組織の違いを調べるために、試料を加熱してから衝撃を与える加熱衝撃実験を行い、以前報告した常温での衝撃実験の結果との比較を行った。

衝撃実験は物質材料研究機構の一段式火薬銃を用い、ターゲットは常温での衝撃実験 [1]と同様にカンラン石斑晶を含む玄武岩 (カンラン石組成: Fo_{69-72} , 斜長石組成: $\text{An}_{45-69}\text{Or}_2$) を用いた。試料の加熱はステンレスコンテナの周囲に巻いたカンタル線により行い、コンテナに埋めた熱電対により温度を測定した[e.g. 3]。2度の衝撃実験を行い、推定衝撃圧/衝撃前温度はそれぞれ ~ 22.2 GPa/ 800°C (Shot-1)、 ~ 39 GPa/ 750°C (Shot-2)であった。回収試料の観察・分析は国立極地研究所の走査型電子顕微鏡 (SEM: JEOL JSM-7100F) と顕微ラマン分光装置 (JASCO NRS-1000) を用

いて行った。

観察の結果、Shot-1の斜長石は顕微ラマン分析で明瞭なピークを示さなかった。常温で同じ衝撃圧を与えた試料の斜長石では明瞭なラマンピークが観察されたため、衝撃時の到達温度が高い場合、斜長石のガラス化に必要な衝撃圧は低くなることが示された。これは静水圧実験で得られていた結果と同様の傾向である[4]。また、多くのカンラン石は衝撃変成組織として波状消光や直線的な割れを示し、常温で同じ衝撃圧を与えた試料と同様の結果を示した。しかし、一部のカンラン石では顕微ラマン分光分析で通常のカンラン石には見られない、 670 cm^{-1} 付近に新たなピークが観察された。これらは輝石に見られるような Si-O-Si 伸縮振動に起因するピーク [5]に近く、類似したピークが火星隕石中の高压相周囲のカンラン石でも観察されている [6]。これは加熱衝撃実験において、到達温度が高かった為にカンラン石中に新たな結合 (e.g., SiO_4 dimer) が形成された可能性を示唆している。本研究ではこの様に衝撃時の到達温度を調整することで、斜長石のガラス化圧力の低下やカンラン石中での Si-O-Si 結合の形成など、常温での衝撃実験とは異なる結果が得られた。今後は、この様な到達温度を調整した衝撃実験と、静水圧の高压実験とを組み合わせていくことで、圧力継続時間の影響を考慮した、衝撃変成組織と衝撃圧との関係が明らかになっていくと期待される。

参考文献: [1] Takenouchi et al. (2017) *JPGU PPS* 10-14. [2] Tomeoka et al. (1999) *GCA* 63:3683-3703. [3] Sekine (1989) *J. Mat. Sci. Let.* 8:872-874. [4] Kubo et al. (2009) *Nature Geosci.* 3:41-45. [5] Ohashi & Sekita (1982) *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* 77:455-459. [6] Takenouchi et al. (2018) *MAPS* (in press).

Keywords: Olivine, Shock metamorphism, Shock recovery experiments, Raman analysis

*Corresponding author: takenouchia24@gmail.com

普通コンドライト中の高圧相の系統的調査

宮原正明 (広島大・理)*, 山口亮 (極地研), 吹本幹太, 齋藤優人 (広島大・理), 大藤弘明, 境毅 (愛媛大・GRC), 大谷栄治 (東北大・理)

The systematic investigation of high-pressure polymorphs in ordinary chondrites

Masaaki Miyahara (Hiroshima Univ.)*, Akira Yamaguchi (NIPR), Kanta Fukimoto, Masato Saitoh (Hiroshima Univ.), Hiroaki Ohfuji, Takeshi Sakai (GRC), Eiji Ohtani (Tohoku Univ.)

High-pressure polymorphs formed in H-, L- and LL-type ordinary chondrites (OCs) were systematically investigated with FE-SEM and Raman spectroscopy. Many high-pressure polymorphs occur in the shock melting texture of both L- and LL-type OCs, whereas few in H-type OCs. Although many kinds of high-pressure polymorphs occur in petrologic type 6, only Na-pyroxene occur as the replacement of plagioclase or chondritic glass in petrologic type 3–5. The abundance and species of high-pressure polymorphs are closely related with the species of OCs and petrologic types.

1. はじめに

オニオン・シェルモデルに基づく、普通コンドライト母天体の表層は岩石学タイプ3, その内部はタイプ4~6で構成されていた。普通コンドライトには様々な衝撃変成の痕跡が残されており, 母天体の大規模衝突破壊に密接に関連する。衝撃溶融組織とそこに生成する高圧相もその1つである。これまでの研究で, 岩石学タイプ6には様々な高圧相が生成していることが明らかになっている。しかし, タイプ6以外の普通コンドライトの衝撃溶融組織と高圧相に関する系統的な研究はこれまで行われていない。そこで, 本研究では, H, L, LL タイプそれぞれの岩石学タイプ3~6の衝撃溶融組織と高圧相を明らかにした。

2. 実験試料と実験手法

溶融組織をもつ約50枚のH, 約60枚のL, 約40枚のLLタイプ普通コンドライト(岩石学タイプ3~6を網羅)の岩石薄片を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した。その後、レーザーラマン分光装置により、高圧相の相同定を行った。試料は主に極地研究所所有の南極隕石であるが、試料に多様性を持たせるために非南極隕石も用いた。

3. 結果と考察

調査したL6試料の全てから高圧相が見出された。また、先行研究で明らかにされてきたように、L6には様々な種類の高圧相が生成していた。L5では高圧相の種類は少なくなるが、ほぼ全ての試料に高圧相が存在した。L4とL3では、斜長石或いはコンドリティックガラス内部にナトリウム輝石のみが生成していた。L6に比べると存在割合はやや低い。LL6にも様々な種類の高圧相が生成していた。LL3~LL5にはナトリウム輝石のみが生成していた。H6には明確な衝撃溶融組織が存在するが、高圧相はごく一部の試料にしか確認できなかった。H3~H5にナトリウム輝石が認められたが、存在割合はLやLLに比べると低い。

衝撃溶融組織の存在するH, L, LLの系統的調査の結果、高圧相はLに最も豊富に存在し、次いでLLに多く、Hには少ないことが判明した。また、高圧相の種類は、岩石学タイプと明確な関係がある。このような傾向は、南極と非南極隕石の何れにも認められ、普通コンドライトの普遍的な特徴と言える。

Keywords: ordinary chondrite, high-pressure polymorph, systematic investigation

Corresponding author: miyahara@hiroshima-u.ac.jp

普通コンドライト薄片のバルク X 線ランダム

回折パターン：熱変成と衝撃変成作用

今栄直也* (極地研・総研大)、木村真 (極地研)、
山口亮 (極地研・総研大)、小島秀康 (極地研)

Bulk X-ray random diffraction patterns using the polished thin sections of ordinary chondrites: the thermal and shock metamorphism

Naoya Imae* (NIPR, SOKENDAI), Makoto Kimura (NIPR),
Akira Yamaguchi (NIPR, SOKENDAI), Hideyasu Kojima (NIPR)

Bulk random X-ray diffraction patterns for ordinary chondrites were obtained using in-plane rotation of polished thin section, and the four patterns were clearly recognized: (1) equilibrated with weak shock, (2) unequilibrated with weak shock, (3) equilibrated with strong shock, and (4) shock melted.

はじめに：3種の化学グループ(H, L, LL)に区分される普通コンドライトは様々な熱変成(タイプ3-6)と衝撃変成作用(S1-6)を受けている落下隕石の8割を超す代表的な隕石種である。本研究では、研磨片の水平面回転により普通コンドライトのランダムX線回折パターンを取得した。

実験：60個の普通コンドライトの研磨薄片(H23, L21, LL16)を用いた。CuK α 線を用いる測定条件はImae and Nakamuta (2018)と同様である。着目した指数はかんらん石(Ol) 130、低Ca単斜輝石(Cpx) 22 $\bar{1}$, $\bar{3}11$, 低Ca直方輝石(Opx) 321, 511, Ca輝石(Ca-px) $\bar{2}21$, $\bar{3}10$, $\bar{3}11$ である。

結果：X線回折パターンは弱衝撃非平衡型、弱衝撃平衡型、強衝撃平衡型、衝撃溶融型の4タイプに分けられる。弱衝撃非平衡型 Y-790448 (LL3.2, S1): Ol 130は2重ピークを持つ。2 θ = 30.3° (Opx 321 & Ca-px $\bar{3}10$)は弱く、Opx 511は出現しない。弱衝撃平衡型 Y-7301 (H5, S1): Ol 130に鋭いピークを持つ。2 θ = 32.16°はHグループと整合する。2 θ = 30.3° (Opx 321 & Ca-px $\bar{3}10$)は強く、Opx 511が出現する。強衝撃平衡型

Tenham (L6, S6): Ol 130の半値幅が増大する。

Opx 511強度が減少する。衝撃溶融型 Y-790522 (LL, melt): Ol 130の強度が大きい。輝石強度は低く、2 θ = 30.3° (Opx 321 & Ca-px $\bar{3}10$)とOpx 511は微弱である。

議論：L6 (11試料)のOl 130の半値幅(S1で0.06度、S6で0.12度)は衝撃変成度と正の相関が明瞭である。S1のHコンドライト(14試料)で、タイプ4のOpx 511の積分強度の増加につれて、Opx 511の半値幅はいったん増大し、減少に転じる。平衡に至る過程と考えられる。Cpx強度はタイプ3から4に減少するが、S6 (TenhamとNWA 4719)で上昇が確認される。Opxはタイプ3から4に上昇するが、S6 (TenhamとNWA 4719)で減少が確認される。これはOpxが衝撃変成によりCpxに転移した。光学顕微鏡によるTenhamとNWA 4719の組織観察ではCpxの集片双晶が確認できる。

文献：Imae N. and Nakamuta Y. (2018) *Meteoritics & Planetary Science* 53: 232.

Keywords: ordinary chondrites, olivine, clinopyroxene, orthopyroxene, X-ray diffraction

*Corresponding author: imae@nipr.ac.jp

XCT による惑星間塵 7 試料の岩石学的記載

松野淳也*、土山明、三宅亮、(京大理)、上杉健太郎、竹内晃久
(JASRI/SPring-8)、中野司 (産総研)

Peteographical descriptions for 7 CP-IDPs by XCT.

Junya Matsuno*, Akira Tsuchiyama, Akira Miyake (Kyoto Univ.),

Kentaro Uesugi, Akihisa Takeuchi (JASRI/ SPring-8), Tsukasa Nakano (GSJ/AIST)

原始太陽系星雲の時代から熱変成・水質変成を逃れた始原的な物質は、彗星由来と考えられている宇宙塵や一部の炭素質コンドライトのマトリックス中に見られ、数 100 nm~数 μm 程度の固体微粒子の集合体である。これら細粒な鉱物が互いに集合・合体を繰り返す最終的には微惑星まで成長すると考えられているため、これらの組織観察は大変重要である。宇宙塵の岩石学的な記載は一般に TEM (透過型電子顕微鏡) を用いて断面観察するが、その薄膜化過程にてウルトラマイクロームを用いると数 μm サイズの結晶は脱離しやすく、また FIB (集束イオンビーム加工装置) を用いると関心領域以外の試料は破壊しなければならない。大きくても数 10 μm しかない宇宙塵試料を有効活用するため、TEM 薄片作成前に X 線 CT を用いて試料の内部組織観察することが試みられてきた[1]が、その空間分解能は不十分であった。近年の放射光 X 線 CT 装置の改良が進み、構成鉱物を単離できるほどの空間分解能が達成できるようになってきた。そこで本研究では、細粒鉱物からなる宇宙塵の CT 撮影を行い構成鉱物の三次元的な空間分布を観察し、その岩石学的な特徴を記載した。

CT 撮影は SPring-8 BL47XU の結像光学系 (画素辺長約 35 nm) にて実施した。単色 X 線を入射光に用いた CT 画像の輝度は X 線線吸収係数そのものであり、例えば Fe の K 吸収端 (7.11 keV) の前後のエネルギーを用いて 2 回の CT 撮影を行うと Fe 濃度に対応するコントラストが得られ、鉱物種の制約が三次元で可能となる[2]。本研究では Fe の K 吸収端の前後である 7.00 keV と 7.35 keV もしくは 8 keV を入射光用いて CT 撮影を行った。

試料は NASA から借り受けた 7 個の惑星

間塵 (L2071B14, L2071B15, L2076C6, L2079C25, L2079D5, L2083C29, L2083D56, L2083E31, L2083E35) を用いた。SEM (走査型電子顕微鏡) にて宇宙塵の表面を観察したところ、主にサブマイクロサイズの細粒鉱物からなっていたが、その後 CT 撮影にて三次元観察を行ったところ、内部まで細粒である試料は 5 つのみであった。

L2083E35 は内部までサブマイクロサイズの粒子が存在し、数 μm の whisker 状の粒子も確認できたことから一般的な CP-IDPs (chondritic porous interplanetary dust particles) の特徴を持つと推定される。しかしながら直径 12 μm 程度の球体を含んでおり、その内部では 3~5 μm 程度の柱状輝石が発達し、縁部は 1 μm 程度の無数の微小結晶で構成されていた。これらの特徴から、この球体はマイクロサイズのコンドリュール (type-II PP) であると考えられる。

Wild-II 彗星の回収試料や南極雪宇宙塵中からもコンドリュールが見つかった[3,4]がそのサイズは 1-3 μm 程度であり、今回見つかったものはそれらよりも大きい。これは、仮にコンドリュールの形成が原始太陽系円盤の比較的内側であった場合、そこから 10 μm 程度の大きな粒子でさえも宇宙塵母天体である彗星の形成した低温領域にまで運ばれたということを意味し、初期太陽系での大規模な物質移動を支持する結果であった。

参考文献:

- [1] Tsuchiyama A., et al. (2006) *LPSC* (abstr.)
- [2] Tsuchiyama A., et al. (2013) *GCA*, 116, 5
- [3] Nakamura T., et al. (2008) *Science*, 321, 1664
- [4] Noguchi T., et al. (2017) *GCA*, 208, 119

Keywords: cosmic dust, 3D observation, XCT

*Corresponding author: jmatsumo@kueps.kyoto-u.ac.jp

含水非晶質ケイ酸塩微粒子の中性子による水素拡散解析(低温編)

奥地 拓生¹, プレジャブ ナランゴ¹, 富岡 尚敬², 土山 明³, 柴田 薫⁴
 (1岡山大, 2海洋研究開発機構, 3京都大, 4原子力機構)

Diffusion dynamics of hydrogen in amorphous silicate of nanoscale particles
 by neutron scattering at lower temperature conditions

Takuo Okuchi*¹, Purevjav Narango¹, Naotaka Tomioka², Akira Tsuchiyama³ and Kaoru Shibata⁴
 (1Okayama University, 2JAMSTEC, 3Kyoto University, 4JAEA)

We previously demonstrated that quasielastic neutron scattering is uniquely effective for analyzing atomic-scale hydrogen transport processes in crystalline hydrous minerals. We recently started to apply it for analyzing hydrogen transport in hydrated amorphous silicate of nanoscale particles. From the results at $T \leq 300$ K where crystallization does not occur, we identified two types of transport processes, which have implication for water storage mechanism in this potential career of water into early Earth.

地球の進化において水は特別な役割を果たしてきた。海洋、大陸地殻、生命などの存在のためには、地球への充分な量の水の供給が必要であった。地球の水は、その誕生期に微惑星などから供給された後に、地球内部で分配され、輸送、貯蔵された。我々は J-PARC MLF などの高強度中性子施設において、地球到着後の水の分配・輸送・貯蔵現象の理解を目的とする中性子散乱実験を進めてきた^[1-4]。

本研究ではこの研究スコープを拡大して、地球到着前の水の振る舞いを、中性子を使って調べる試みを開始する。最近の地球内部の水素同位体の解析結果によれば、初期地球に供給された水の一部が、原始太陽系星雲のガス成分を起源とする可能性がある^[5]。星雲中の H₂O 分子が、ケイ酸塩の表面に吸着して地球に運ばれた可能性は以前から指摘されているが、その吸着のエネルギーは小さく、結晶内部への水合が起きないので量が限られることが仮説の障害であった。だが星間空間の固体の主成分である非晶質ケイ酸塩が、原始太陽系星雲にも存在したならば、H₂O の吸着と水合の過程は結晶とは大きく異なり得る^[6]。そこで非晶質ケイ酸塩に吸着して水合した水素の微視的な振る舞いを、中性子散乱で調べることで、非晶質ケイ酸塩が地球への水の供給媒体となり得たかを実証する。

誘導熱プラズマ装置で合成した平均粒径 70nm の Mg₂SiO₄ 組成の非晶質ケイ酸塩^[7]に水蒸気を吸収させて、約 1g の試料を合成した。この試料の中性子準弾性散乱によって、

水素原子のサイト間跳躍の距離と頻度を解析した。このような拡散過程の時間・空間スケールに関する定量的解析を、中性子が水素によって散乱される際のエネルギー変化を高分解能で計測することで実現できる。例えば Mg(OH)₂ は、層構造内に大量の OH 基を含む代表的含水鉱物だが、我々はその水素の拡散の過程の解析にも既に成功している^[4]。

含水非晶質ケイ酸塩の結晶化がほぼ起こらない、温度 300K までの比較的低温の条件において、中性子準弾性散乱の計測と解析を行った結果、水素拡散の時間・空間スケールと活性化エネルギーがすべて異なる二つの過程を区別して検出することができた。表面拡散と体積拡散と考えられるこれらの過程は、いずれも上記の Mg(OH)₂ における水素拡散よりもはるかに高速かつ活発であった。非晶質ケイ酸塩を媒体とする H₂O の拡散と浸透が、結晶を媒体とする場合よりもはるかに速く進むことが、この結果から明確になった。原始太陽系星雲に星雲ガスとして存在した H₂O が非晶質の微粒子に吸着され、その内部で保持されたまま、地球へと集積した可能性は、十分に高いものと考えられる。

References: [1] Purevjav et al. (2018) Acta Cryst. B74, 115. [2] 奥地拓生ほか (2017) 日本結晶学会誌, 59, 309. [3] Tomioka et al. (2016) Phys. Chem. Mineral. 43, 267. [4] Okuchi et al. (2018) J. Appl. Cryst. *under review*. [5] Harris et al. (2015) Science, 350, 795. [6] Yamamoto and Tachibana (2018) ACS Earth Space Chem. *in press*. [7] Imai (2012) PhD Thesis, Osaka Univ. Keywords: hydrous amorphous silicate, hydrogen diffusion, quasielastic neutron scattering.

*Corresponding author: okuchi@misasa.okayama-u.ac.jp

原始太陽系円盤における難揮発性包有物 CAI メルトと水蒸気との酸素同位体交換速度論

山本大貴*(北大)、上林海ちる(北大)、川崎教行(北大)、橘省吾(東大)、
 坂本尚義 (北大、JAXA)

Oxygen isotopic exchange between Ca-, Al-rich inclusion (CAI) melt and water vapor in the protosolar disk

Daiki Yamamoto* (Hokkaido Univ.), Michiru Kamibayashi (Hokkaido Univ.), Noriyuki Kawasaki (Hokkaido Univ.), Shogo Tachibana (Univ. of Tokyo), Hisayoshi Yurimoto (Hokkaido Univ., JAXA)

始原的隕石中のCaやAlに富む包有物 (Ca-, Al-rich inclusion; 以降 CAI) は太陽系で最も古い年代を示す。溶融を経験した CAI は、 ^{16}O に富む高温の原始太陽系円盤ガスからの凝縮後、再加熱に伴う溶融時に起きたCAIメルトと周囲の様々な酸素同位体組成を持つ円盤ガスとの酸素同位体交換を通じて、構成鉱物内、鉱物間の酸素同位体の非平衡分布を獲得したことが知られている (e.g. Kawasaki et al., 2018)。そのため CAI の酸素同位体組成は CAI 形成時の初期太陽系円盤の物理条件に制約を与える可能性がある。しかしながら、CAI メルトと円盤ガスとの酸素同位体交換反応速度論に関してはほとんど理解されていない。本研究では ^{16}O に乏しい酸素ガスの主要キャリアと考えられる水蒸気と CAI メルトとの酸素同位体交換速度を実験的に調べた。

出発物質には、溶融を経験した Type B CAI の平均化学組成 (Stolper, 1982) を選び、大気中で溶融・急冷させたスピネルを含有する合成ガラスを用いた。酸素同位体交換実験には、ガス導入系を備えた高温真空加熱炉を用い、出発物質を温度 1390°C 、 H_2^{18}O ガス圧 5×10^{-2} Pa で 3, 18 時間加熱溶融させた。加熱後試料は

電界放出型走査電子顕微鏡 (JEOL JSM-7000F) 及び二次イオン質量分析計 (Cameca ims-1280HR) で分析した。

回収試料はガラスと少量のスピネルからなり、蒸発による化学組成変化は観察されなかった。ガラス中の酸素同位体組成は、液滴表面に向かうにつれ ^{18}O に富むようにゾーニングしており、18 時間加熱試料において液滴表面の $^{18}\text{O}/(^{16}\text{O}+^{18}\text{O})$ 比は天然比 0.002 から ~0.44 まで増加していた。表面濃度非定常の 3 次元拡散方程式 (Crank, 1975) を用いることで、CAI メルト中の酸素の拡散係数 D を $\sim 2.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (3 時間試料), $4.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (18 時間試料) と推定した。また水蒸気と液滴表面との酸素同位体交換効率 (α) は ~0.1 程度であった。更なる実験から α を正確に決定する必要があるが、これまでパラメーターとして扱われてきた α (e.g. Kawasaki et al., 2018) が推定され、CAI 溶融時の円盤水蒸気との酸素同位体交換反応の定量的議論が今後可能となることが期待される。

Keywords: CAI melt, Water vapor, Oxygen isotopic exchange, Protosolar disk

*daiki@ep.sci.hokudai.ac.jp

特異な難揮発性包有物の形成過程

木村 眞* (極地研)、小松睦美 (総研大)、山口 亮 (極地研、総研大)、
今栄直也 (極地研、総研大)

Formation process of an unusual refractory inclusion

M. Kimura* (NIPR), M. Komatsu (SOKENDAI), A. Yamaguchi (NIPR, SOKENDAI),
N. Imae (NIPR, SOKENDAI)

We studied an unusual AOA in Yamato-793261 (CR), including ultrarefractory minerals and quartz after Komatsu et al. (2018). It abundantly contains enstatite, and some enstatites occur between forsterite and quartz, suggesting the reaction between them.

難揮発性包有物の一種である、アメーバ状カンラン石集合体 (Amoeboid olivine aggregates; AOA) は、カンラン石を主要鉱物とし、Ca や Al に富む鉱物を含むことがある物質である。Komatsu et al. (2018) は Yamato-793261 (CR) 中の AOA (AOA#4) には超難揮発性鉱物 (Zr-Sc 酸化物、Sc-Ca 輝石) に加えて石英が含まれることを報告し、この AOA が星雲ガスから ~1800 K から ~1150 K という非常に広い温度領域で凝縮した鉱物の集合体であることを指摘した。また石英も含めて、これらの鉱物の酸素同位体組成が太陽組成に近い値を持つことも明らかにした。

本研究では以上の結果を踏まえて、さらに構成鉱物を検討した。AOA#4 にはシリカ鉱物が4箇所含まれる。特に注目すべきはエンスタタイトがシリカ鉱物とカンラン石の間に 2-3 μm 程度にリム状生じていることである。さらにエンスタタイトは脈状、粗粒の他形結晶としてもカンラン石中に産している。さらにスピネル、Ca 輝石、アノーサイトもこの AOA には含まれる。

エンスタタイトの AOA での形成過程についてはカンラン石と Si に富むガスとの反応、あるいは直接ガスから凝縮で生じたとされてきた。しかしながら本研究で見出された産状はシリカ鉱物とカンラン石との間の固相反応も形成過程の一つであった可能性を示唆する。

以上の観察及び Komatsu et al. (2018) の結果からこの AOA の形成過程は以下のように推定される。1) 超難揮発性鉱物の凝縮、2) Ca, Al に富む鉱物の凝縮、3) カンラン石の凝縮、4) 一部のエンスタタイト及びシリカ鉱物の凝縮、5) これらの鉱物の機械的混合、6) AOA 内でのカンラン石とシリカ鉱物との反応によるエンスタタイトの形成。

カンラン石がほぼ Fe を含まないこと、Na に富む鉱物が含まれないこと等から、6) の過程後はこの AOA は熱変成作用や変質作用を被らなかつたものと考えられる。

参考文献: Komatsu M. et al. (2018) PNAS, DOI 10.1073/pnas.1722265115

Keywords: amoeboid olivine inclusion, silica mineral, ultrarefractory mineral, enstatite

*Corresponding author: kimura.makoto@nipr.ac.jp

CMコンドライト中の type-II TCI の微細組織観察

家本あかね*, 瀬戸雄介 (神戸大・院・理), 三宅亮 (京都大・院・理)

Micro textures of type-II TCIs in CM carbonaceous chondrites

Akane IEMOTO*, Yusuke SETO (Kobe Univ. Sci.), Akira Miyake (Kyoto Univ. Sci.)

はじめに: CMコンドライトには、トチリナイトとクロンステッタイトの連晶組織 (tochilinite-cronstedtite intergrowth, 以下 TCI) が普遍的に存在する。TCIには type-I と-II の二種類があり、前者はマッシュでコンドリュール中に存在することが多いのに対し、後者は繊維状でマトリックス中に存在する。Type-I は金属Feなどの前駆物質が水質変質することによって生成すると考えられている[1]が、type-II については様々な前駆物質や形成プロセスが提案されている[2, 3 など]。TCIはコンドライト母天体の水質変質環境に関する重要な情報を保持していると考えられるが、その組織は非常に細かいためサブミクロンスケールで詳細に記載した研究例は少ない。そこで、本研究では3つのCMコンドライトの type-II TCI についてTEMによる微細組織観察を行い、その形成プロセスを検討した。

試料と手法: QUE97990 (2.6), Murchison (2.5), Nogoya (2.2)の3つのCMコンドライトを対象とした。括弧内の数値は文献[4]の見積もりによる水質変質の程度を表す(2.6が最も低く、2.0が最も高い)。それぞれの隕石に含まれる type-II TCI に対して、SEM-EDS (JEOL, JSM6480LAI)による組織観察・組成分析を行ったのち、FIB (FEI, Quanta 3Di)を用いて薄膜加工し、STEM-EDS (JEOL, JEM2100F)による微細組織観察を行った。

結果と考察: 観察した試料の中で最も水質変質程度が小さいと考えられている QUE97990 の TCI は、50 μm 程度の大きさでマトリックス中に点在し、SEMスケールではトチリナイトとクロンステッタイトが縞状に互層している様子が観察された(図 1a)。TEM観察では、クロンステッタイト中の非常に細かい割れ目(厚み<50 nm)に、トチリナイトが脈状に存在することが分かった(図 1b)。Murchison の TCI は 120 μm 程度の大きさでマトリックス中に点在しており(図 1c)、TEM観察では QUE97990 と同様にクロンステッタイトの粒界やへき開にトチリナイトが差し込まれたような縞状の組織がみられた(図 1d)。比較的水質変質程度の大きい Nogoya では、空隙の大きい繊維状の TCI がサーペンティンを取

り囲んでいることが多い(図 1e)。TCI とサーペンティンの境界は不明瞭で連続的に変化している様子が観察された(図 1f)。

水質変質程度の小さい QUE97990 と Murchison 中の TCI において、クロンステッタイト中に薄いトチリナイトの脈が存在することは、クロンステッタイトの形成中あるいは形成後にトチリナイトが形成したことを示す。このことはCM母天体の初期水質変質環境を推定するうえで重要な制約条件となる。また水質変質程度の大きい Nogoya の TCI が顕著なゾーニングを示していたことは、変質の途中で流体の化学組成が変化した可能性を示唆している。すなわち、外側から変質が進行したとすれば、始めは Fe や S に富む流体が、Mg に富む流体に変化したと考えられる。同様の解釈は[2]でも報告されており、CM母天体において流体組成の変化は普遍的な現象である可能性が高い。

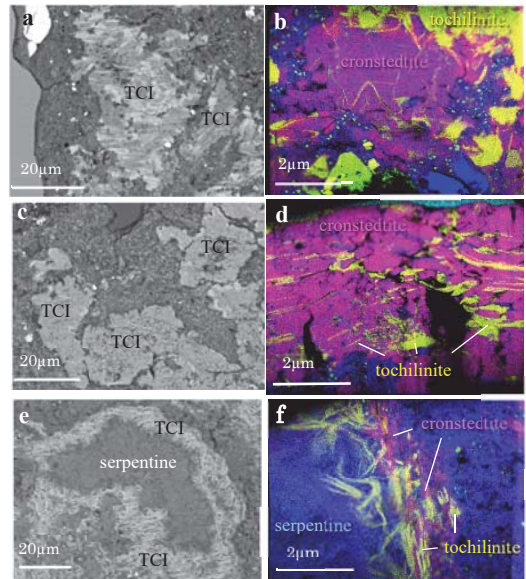


図 1. 各隕石に含まれる代表的な type-II TCI の SEM による BEI と、STEM による EDX 元素マップ(赤:Fe, 緑:S, 青:Si)。 (a, b) QUE97990. (c, d) Murchison. (e, f) Nogoya.

References: [1] Tomeoka & Buseck (1985) *GCA* **49**, 2149-2163. [2] Pignatelli et al. (2016) *MAPS* **51**, 785-805 [3] Lee et al. (2013) *GCA* **121**, 452-466. [4] Rubin et al. (2007) *GCA* **71**, 2361-2382.

Keywords: CM carbonaceous chondrites, aqueous alteration, TCIs, STEM

Corresponding author: a.iemoto@stu.kobe-u.ac.jp

Sutter's Mill 隕石(CM)の方解石粒子中に見出された CO₂-H₂O ナノ流体包有物

土山 明*、三宅 亮(京大・理)、川野潤(北大・理)

CO₂-H₂O nano-fluid inclusions found in calcite grains of the Sutter's Mill meteorite (CM carbonaceous chondrite).

A. Tsuchiyama*, A. Miyake (Kyoto Univ., Sci.) and J. Kawano (Hokkaido Univ., Sci.)

炭素質コンドライト中の炭酸塩鉱物は母天体における水質変成により形成され、炭酸塩鉱物中の包有物には流体が存在している可能性がある。我々の研究グループは、集束イオンビーム(FIB)と放射光マイクロ X 線 CT を組み合わせた手法を用いて、水質変成を受けた炭素質コンドライト(CM, CI)の炭酸塩鉱物粒子から、数ミクロンサイズの流体包有物候補を多数見出したが[1]、多くは空隙で、かつて存在していた流体が抜けたものと考えられる。また、一部のものは、不溶性有機物(IOM)の包有物である[2]。今回我々は、炭素質コンドライト(CM)の方解石粒子中に流体を含むナノ包有物を新たに見出した。

Sutter's Mill 隕石(CM)の方解石粒子から、厚さ約 400 nm の切片を FIB (Helios Nano Lab G3) により切り出し、クライオホルダ(G636)を用いて TEM (JEM-2100F) 観察を行った。これにより、多数のナノ包有物(<100 nm)が双晶境界に沿って、またいくつかは単結晶中に存在することがわかった。単結晶中のナノ包有物を含む領域の制限視野回折パターンにおいて、常温で観察される方解石の反射に加えて、-100°C で新たな反射が出現し、常温に戻すと消滅した。これを常温でしばらく放置すると別の反射が新たに出現し、再び-100°C に冷却するとこの反射は消滅し、最初の冷却で見られた反射が再び現れた。冷却時に出現した反射スポットは立方晶および六方晶の H₂O 氷では指数がつかず、CO₂ 氷または CO₂ 包接化合物(CO₂·5.75 H₂O)で指数付けが可能である。一方、常温で出現したスポットは、あられ石で指数付けされるが、イカ石(CaCO₃·6H₂O)や一水方解石(CaCO₃·H₂O)の可能性もある。

低温で反射スポットをもつナノ包有物は、CO₂を含む流体を示唆している。また常温での反射スポットの出現は、CaCO₃相の溶解度の温度依存性[3]と、結晶成長のカイネティ

クスにより説明できる。双晶境界に沿ったナノ包有物では、流体が双晶境界に沿って逃げたと考えられ、単結晶中のナノ包有物のみ、現在でも流体が存在している。

-100°C で H₂O 氷が存在しないことは、CO₂-H₂O 系の相図[4]を考えると、流体中には~15%以上の CO₂が含まれることが示唆される。流体包有物からは H₂O が選択的に逃げやすいこと[5]を考えると、流体包有物形成時の CO₂量は現在よりも少なかったのかもしれないが、反射スポットを出現するだけの CO₂は含まれていたはずである。

CO₂-H₂O 流体の起源としては、初期太陽系の氷と有機物が挙げられる。CO₂氷の蒸発温度(~60 K [6])から想定される CO₂雪線は土星軌道あたりである。彗星の CO₂量 2.5~30%[7]は、今回の結果と矛盾しない。一方、分子雲における固体 H₂CO₃の生成が実験的に示唆されているが[8]、観測されていない。CMの方解石の C は酸化条件での有機物の分解に由来すると考えられているが[9]、C 同位体組成は CO₂氷由来を示唆するという最近の報告もある[10]。もし CO₂-H₂O 流体の CO₂が CO₂氷由来であるとすると、この隕石は CO₂雪線よりも外側で集積したことになり、隕石の 2 分性から示唆される隕石生成モデル[11]と整合的である。

[1] Tsuchiyama et al. (2014) *MAPS*, 49: A404. [2] 土山ら (2017) 日本鉱物科学会年会 R5-10. [3] Plummer and Busenburg (1982) *GCA*, 46: 1011. [4] Longhi, (2005) *GCA*, 69: 529. [5] Bakker and Jansen (1991) *GCA*, 55: 2215. [6] Yamamoto et al. (1983) *A&A*, 122: 171. [7] Bockelée-Morvan and Biver (2017) *Phil. Trans. R. Soc. A375*: 20160252. [8] Oba et al., *ApJ*, 722: 1598. [9] Chan et al. (2017) *GCA*, 69: 529. [10] Fujiya et al. (2018) *JpGU*, PPS06-05. [11] Warren (2011) *EPSL*, 31: 93.

Key words: carbonaceous chondrite, TEM, cryogenic holder, CO₂-H₂O fluid, CO₂ ice

*Corresponding author: atsuchi@kueps.kyoto-u.ac.jp

Kaidun 隕石中のエンスタタイトコンドライト岩片の水質変成

東 浩太郎* (東大・院理)、三河内 岳 (東大・総研博)、関根 康人 (東工大 ELSI)、
Michael E. Zolensky (NASA/JSC)

Aqueous alteration of enstatite chondrite clasts in Kaidun meteorite

Kotaro Higashi* (Univ. of Tokyo), Takashi Mikouchi (Univ. of Tokyo), Yasuhito Sekine (Tokyo Inst. Tech.), Michael E. Zolensky (NASA)

Kaidun 隕石は多種の岩片を含むポリミクト角レキ岩隕石である。既存の隕石種には未知の岩片も存在しており[1]、太陽系形成期に存在した微惑星・原始惑星、また現在の小惑星帯の多様性を知る上で有用な隕石と考えられる。Kaidun 隕石には水質変成を受けたエンスタタイト(E)コンドライト岩片が見つかっている[1]。Eコンドライトは地球の主要集積物質であった可能性があるため[2]、Eコンドライトの水質変成物は地球の水の起源に繋がる可能性がある。既存の E コンドライトには弱い水質変成を受けているものが1試料あるのみで、Kaidun 中に見られる水質変成を受けたEコンドライトは、微惑星の進化を理解する上で貴重な情報源と言える。これまでに我々は水質変成を受けた E コンドライト岩片を含む Kaidun #40.7.1 の分析から、炭素質(C)コンドライトとの成因的可能性を指摘した。新たに本研究では水質変成を受けた 2 つの E コンドライト岩片を含む試料 (Kaidun #15415 53.07g, Kaidun #10d) を観察・分析し、また水質変成の条件を制約する目的でEコンドライトの水熱変成実験を行ったので、その結果について報告する。

Kaidun #15415 53.07g には約 1.5 mm x 1.5 mm の EH コンドライト岩片があり、Cコンドライト物質と接している。主要構成鉱物はエンスタタイト、Fe-Ni 金属、トロイライト、ナイオンジェライトであり、周縁部には EPMA での収量の低い変質物が存在していた。約 4 mm x 3 mm の試料である Kaidun #10d は、大部分が EL コンドライト岩片であり、一部 C コンドライト物質が接している。主要構成鉱物はエンスタタイト、トロイライト、Fe-Ni 金属であり、試料全体に EPMA での収量の低い変質物が存在していた。2 つの試料で見られた変質物は FeO、SiO₂ など様々な

元素を含んでおり、Fe-Ni 金属、斜長石が変質したと考えられる。また 2 つの試料とも E コンドライト岩片と C コンドライト物質の境界部には細長い炭酸カルシウムが存在した。このような水質変成の特徴は Kaidun #40.7.1 の E コンドライトの水質変成とよく似ており、同様の変成過程を経験した可能性がある。EHとELでは母天体が異なると考えられているため[3]、EH、EL、Cコンドライトが Kaidun 母天体に集積した後に水質変成を受けたのか、もしくはそれぞれの母天体で水質変成が起こっていたと考えられる。

E コンドライト水熱変成実験には出発物質として NWA 1222 (EL5) を用いた。約 2 mm 角のバルク試料を 1N-HCl 溶液、H₂O 溶液、1N-NaCl 溶液、1N-NaOH 溶液と、温度 150°C で 2 週間反応させた。HCl 溶液では Fe-Ni 金属とトロイライトが消失しており、両者が HCl に溶解したためと考えられる。H₂O、NaCl 溶液では赤茶色の物質が析出していた。この物質は EPMA 収量が低く、Fe や Si を始めとした様々な元素を含んでいた。NaOH 溶液では白色の物質が析出していた。この物質は EPMA 収量が 93-96 wt% (SiO₂ 92-95 wt%) であった。また H₂O、NaCl 溶液、NaOH 溶液では表面の一部のみが反応したと考えられる。これらの結果から Kaidun 中の E コンドライト岩片の水質変成環境は酸性下ではなかったことが示唆された。H₂O、NaCl 溶液での析出物は E コンドライト岩片中で見られた Fe-Ni 金属変質物に組成が似ていたが、斜長石変質物は生成されなかったため、実験条件(温度、期間、溶液種、他岩片との作用など)を変える必要がある。

参考文献: [1] Zolensky & Ivanov, Chem. Erde 63:185-280, 2003. [2] Weisberg & Kimura, Chem. Erde 72:101-115, 2012. [3] Keil, Meteorit. 24:195-208, 1989.

Keywords: Kaidun, Enstatite chondrite, Aqueous alteration, Polymict breccia

*Corresponding: k.higashi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

NWA2900CK コンドライト中の

dark inclusion の熱水脈の形成環境の推定

高橋実樹* (東北大), 中村智樹 (東北大), 渋谷岳造 (海洋研究開発機構)

Michael E. Zolensky (NASA/JSC)

Estimation of the environment to form hydrothermal veins
of dark inclusion in the NWA2900 CK chondrite

Miki Takahashi* (Tohoku Univ.), Tomoki Nakamura (Tohoku Univ.), Takazo Shibuya (JAMSTEC),

Michael E. Zolensky (NASA/JSC)

コンドライト隕石や HED 隕石に含まれる dark inclusions は、特異な岩石鉱物学的特性を示すものが多く、地球に直接飛来する隕石にはない物質情報を含んでいる可能性がある。高橋他 (2017) により発見された NWA2900CK 炭素質コンドライトに含まれている dark inclusion および diopside 組成の脈状組織の詳細な岩石鉱物学的研究を行った。また、熱力学的な計算により、その脈状組織の形成環境を推定した。

NWA2900CK コンドライトに含まれる dark inclusion の大きさは約 $1.0 \times 2.5 \text{ cm}$ である。Dark inclusion の大部分は $100 \mu\text{m}$ 程度の olivine と framboid magnetite で構成される。Diopside 脈は幅が $100 \mu\text{m}$ 、長さが 10 mm 程度でそれぞれが繋がっており、dark inclusion 全体に網目状に広がっている。脈の大部分は比較的粗粒 ($\sim 100 \mu\text{m}$) な diopside で構成されており、一部、脈の外側に細粒 ($< 10 \mu\text{m}$) な diopside で構成される領域が存在する。両者に化学組成の違いはない。少量の plagioclase が脈の一部に存在し、微小 ($\sim 1 \mu\text{m}$) な Fe-Ni 硫化物が散在する。細粒な領域の外縁部には magnetite も存在する。

Diopside は $\text{Wo } 46.1\text{-}50.8 \text{ mol}\%$, 平均 $\text{Wo } 49.6 \text{ mol}\%$ で $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ 比が $0.6\text{-}1.0$ と高く、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.5 \text{ wt}\%$, $\text{Na}_2\text{O} \sim 0.2 \text{ wt}\%$, $\text{MnO} < 0.1 \text{ wt}\%$, $\text{TiO}_2 \sim 0.3 \text{ wt}\%$ のように微量元素の濃度が低い。また、FeO に対して Al_2O_3 , Na_2O が負の相関を持つことが分かった。Dark inclusion の全岩 bulk 組成 ($1 \times 2 \text{ cm}$) を FE-SEM/EDS を用いて測定した結果、主要元

Keywords: carbonaceous chondrites, hydrothermal alteration, diopside veins

*Corresponding author: miki.takahashi.p4@dc.tohoku.ac.jp

素濃度は $\text{SiO}_2 \sim 33.5 \text{ wt}\%$, $\text{FeO} \sim 36.0 \text{ wt}\%$, $\text{MgO} \sim 21.8 \text{ wt}\%$ であった。

水熱変成における dark inclusion に含まれる鉱物の結晶化温度を、上記の bulk 組成を用いて、圧力を 5 kbar 、水/岩石比を 1 とし、熱力学的に算出した。およそ 300°C で主要鉱物である olivine, clinopyroxene, magnetite が晶出する。さらに、およそ 700°C 以上で plagioclase がその 3 種の鉱物に加えて晶出する。4 種の鉱物の体積比も計算と実際の dark inclusion でおよそ一致した。

$\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ 比が高いことは、diopside が高温水溶液からできたことを示唆しており、超臨界水の流体からできたものであることが示唆される (Python et al., 2007)。これは、約 700°C 以上で形成されるという計算結果と整合する。さらに、地球の海洋底に存在する脈状組織は、海面からの深くなり温度圧力が上昇すると diopside の FeO 濃度が減少し、MgO と Al_2O_3 の濃度が上昇することが知られている (Manning and Bird, 1986)。この負の相関関係が dark inclusion 中の diopside の脈にも見られた。これらの元素の脈中での分布は脈の形成時の温度圧力変化を保存している。

本研究で発見された dark inclusion は、超臨界水が寄与する高温高圧の水質変成が起こった含水始原天体が太陽系初期に存在していたことを示し、脈状組織は大規模な熱水変質の痕跡であることを示唆する。

コンドライト母天体を模擬したアノーサイト水質変質実験

瀬戸 雄介, 足立葉, 市村隼 (神戸大・院・理)

Hydrothermal experiments of anorthite simulating chondrite parent bodies

Yusuke Seto*, Shiori Adachi, Shun Ichimura (Kobe Univ. Sci.)

はじめに CV や CO コンドライトには、コンドリュール中の斜長石や CAI 中のメリライトを置き換えて、ネフェリンやソーダライトといった Na に富む鉱物が普遍的に存在する。多くの記載研究によって、これらのネフェリンやソーダライトは母天体の水質変質作用によって形成されたと考えられてきた [1 など] が、実験的な結晶はほとんど行われていなかった。最近、Ichimura et al. (2017) [2] は、斜長石 (An₄₈) やメリライトの端成分であるゲーレンナイト (CaAl₂SiO₇) を出発物質として水熱合成実験を行い、Na に富むアルカリ条件で Na-ゼオライト鉱物 (ファブリーサイト、カンクリナイト、アナルサイム) が容易に生成することを示した。さらにそれらの Na-ゼオライト鉱物に対して反応速度論的な解析を行い、想定される母天体条件でネフェリンへの相転移が起こりうることを報告した。ただし、彼らが使用した斜長石の組成は実際の炭素質コンドライト中のもの (An₉₀₋₁₀₀ 程度) とは隔たりがあり、ソーダライトの生成についても検討されていない。そこで本研究では、より炭素質コンドライト中のものに近い組成の斜長石を出発物質とし、溶液 pH や Na⁺濃度を細かく調整した実験を行い、ネフェリンとソーダライトの生成過程について検討した。

試料と手法 出発物質として北海道余市産の斜長石 (An₉₅) を用いた。溶液の pH は 0, 7, 8.5, 10, 11.5, 13, 14 に調整し、さらに NaCl を添加することで Na⁺イオン濃度を 1 mol/L, 3 mol/L, 5.5 mol/L (飽和状態) に調整した。溶液/岩石比 (W/R) は 46.7 および 467 (mL/g) に調整した。水熱合成実験は PTFE 容器を用いて 200°C, 168 時間の条件で行い、回収試料は走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、および X 線回折装置 (XRD) を用いて評価した。

結果と考察 Na⁺濃度 1 mol/L の溶液を用いた実験の結果、W/R = 46.7 の場合には pH 7, 8.5, 10, 11.5 の条件では変成は起こらなかったが、pH 13 の条件でソーダライト、ファブリーサイト、カンクリナイトが生成した。さ

らに、pH 14 ではファブリーサイト、カンクリナイトが生成した。W/R = 467 の条件では、pH 10, 11.5 でアナルサイムが生成し、pH 13 でソーダライト、ファブリーサイト、カンクリナイトが生成した。Na⁺濃度 3 mol/L では pH 11.5 以上の条件でソーダライトの生成を確認し、Na⁺濃度 5.5 mol/L では pH 10 以上の条件でソーダライトの生成を確認した。生成した (ソーダライトを除く) Na-ゼオライト鉱物の組み合わせは、[2] で報告されたものと似た様な傾向を示している。ソーダライトの化学組成は、Na⁺濃度が高くなるにつれ、実際の炭素質コンドライト中に存在するものに近くなる傾向があった。

今回の実験結果から、アノーサイトが中程度のアルカリ性溶液 (pH > 10) と容易に反応し Na-ゼオライト鉱物 (ソーダライトを含む) を生成することや、高 W/R の条件でのみアナルサイムが生成すること、高 NaCl 濃度の溶液との反応でソーダライトが優先的に生成することなどを新たに発見した。ソーダライトは、実際の炭素質コンドライト中でしばしばネフェリンと共存している鉱物であり、斜長石から直接生成した報告例はこれまでにない。実験生成物の化学組成は、pH が高くなるほど Si/Al 比が高くなる傾向が見られ、これは斜長石から溶脱する Al⁺ および Si⁺ 成分の溶解現象に関係していると考えられる。またソーダライトの形成には、Na⁺ だけではなく、Cl⁻ の活動度が強く影響している可能性が高い。今回の実験で模擬した水質変質環境 (200°C, 中-高アルカリ, 高 Na⁺濃度) は、コンドライト母天体で十分想定されている条件である。斜長石がそのような溶液とわずか一週間反応することで、ソーダライトや、ネフェリンの前駆物質 (ファブリーサイト、カンクリナイト) が生成することを示した本研究の成果は、CV/CO コンドライト母天体におけるネフェリン、ソーダライト形成プロセスに新たな制約を与える。

参考文献: [1] Kojima & Tomeoka (1996) *GCA* **60**, 2651-2666. [2] Ichimura et al. (2017) *GCA* **210**, 114-131.

Keywords: nepheline, sodalite, carbonaceous chondrite, aqueous alteration.

*Corresponding author: seto@crystal.kobe-u.ac.jp

CM コンドライト中の蛇紋石の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比について

野口高明 (九大・基幹), 寒河江亮介 (日本分光), 石橋秀巳 (静大・院理), 小竹翔子 (GIA), 鍵裕之 (東大・院理), 赤坂正秀 (島根大・理), 木村眞 (極地研), 山口 亮 (極地研)

 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in CM chondrites

T. Noguchi* (Kyushu U.), R. Sagae (JASCO), H. Ishibashi (Shizuoka U.), S. Odake (GIA), H. Kagi (U. of Tokyo), M. Akasaka (Shimane U.), M. Kimura (NIPR), A. Yamaguchi (NIPR)

はじめに: CM コンドライトはさまざまな程度の水質変成作用を受けている。オリビン, 輝石, Fe-Ni メタル, Fe-Ni 硫化物, コンドルール・ガラスは, 水質変成作用によって含水鉱物 (蛇紋石属鉱物とトチリナイト) に置換されている (Brearley and Jones, 1998)。水質変成の温度は $\sim 0^\circ\text{C}$ から $< 170^\circ\text{C}$ と推定されている (Keil, 2000)。マトリックスマやコンドルールに含まれるクロンステッド石 $\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ と Fe に富む蛇紋石中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を TEM-EELS や XANES を使って測定し, 水質変成時の程度との関係を検討した先行研究では, 水質変成作用の程度と $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は無相関と正の相関という反対の結果が報告されている (Zega, 2003; Beck et al., 2012; Mikouchi et al., 2012)。本研究では, Fe K α XANES と ^{57}Fe メスバウアー分光を組み合わせ, 蛇紋石族鉱物の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を定量し, 水質変成作用との関係を再検討する。

試料と方法: 2 つの産地 (Aude, France and Bohemia, Czech) のクロンステッド石を用い, 島根大学で ^{57}Fe メスバウアー分光を行い, 同じ試料について KEK-PF BL-4A で XANES 分析を, 極地研で EPMA 分析を行った。これらより, XANES スペクトルの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 積分強度比を原子数比に読み替えた。Mighei, Bells, Murray, Nogoya, Sayama, LEW85311, Murchison, Y75293, Essebi, Cold Bokkeveld, Y82042 CM コンドライトの研究薄片について, コンドルールのメソスタシスを置換した蛇紋石族鉱物の Fe K α XANES と EPMA 分析を行った。水質変成作用の程度は Rubin et al. (2008) の方法にもとづき推定した。

結果と議論: CM コンドライトに限らず,

Keywords: X 線吸収端微細構造, メスバウアー分光, 蛇紋石, CM コンドライト

水質変成作用を受けた隕石では, 層状ケイ酸塩鉱物の Mg 含有量は水質変成作用が進んだものほど増加すると考えられてきた (Zolensky et al., 1989; Browning et al., 1996)。コンドルールのメソスタシスを置換している蛇紋石族鉱物の $\text{Fe}^*/(\text{Mg} + \text{Fe}^*)$ 比平均値は水質変成作用の程度が強いものほど低かった。 $\text{Fe}^*/(\text{Mg} + \text{Fe}^*)$ 比平均値と $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 原子数比平均値の間にはごく弱い正の相関が見られた ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 原子数平均値は, LEW 85331 CM 2.6 で 0.57, Sayama CM 2.1 で 0.71)。このように, 平均的には水質変成の程度が高いほど Fe^{3+} の比率はわずかながら減少する傾向があるが, 個々の蛇紋石の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 原子数比は一つの隕石内でも大きく異なる。CM コンドライトのホストと明らかに水質変成の程度の異なるクラストの両方の蛇紋石の原子数 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は, 必ずしも平均値が示す傾向には従わない。これは, 蛇紋石の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 原子数比には局所的な化学組成の違いが関係することを示唆している。

蛇紋石の $\text{Fe}^*/(\text{Mg} + \text{Fe}^*)$ と $(\text{Fe}^{3+} + \text{Al})/[(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}) + (\text{Si} + \text{Mg} + \text{Fe}^{2+})]$ 原子数比は, 明瞭な正の相関を示す。すなわち, 水質変成作用が進むにつれて, 蛇紋石中の Fe^{3+} と Al^{3+} は, コンドルールのオリビンや輝石から供給された Fe^{2+} と Mg^{2+} に置換されていることを示している。これは Browning et al. (1996) によって提案された置換反応が成り立っていることを示している。水質変成作用が進むとわずかにマグネタイトが増加すること (Howard et al., 2015) を考慮すると, 蛇紋石から放出された Fe^{3+} と Al^{3+} はマグネタイトに取り込まれたと考えられる。

Compositional fractionation in reproduced I-type cosmic spherules in Fe-Ni-O system

Huimin Shao (Guilin Univ. of Tech., Kumamoto Univ.), Hiroshi Isobe (Kumamoto Univ.)
and Bingkui Miao (Guilin Univ. of Tech.)

Cosmic spherules, the completely melted micrometeorites are classified as spherical to subspherical particles formed as molten droplets when entering the atmosphere (Genge et al., 2008). Researchers suggest that almost all of the $>70\ \mu\text{m}$ “cosmic spherules” and giant unmelted micrometeorites originate from asteroids (Love and Brownlee, 1991). I-type (iron-type) cosmic spherules are one group of the cosmic spherules which mainly consist of iron oxides and Fe-Ni metal and have melted during the atmospheric entry (Genge et al., 2017). Chemical compositions and textures of cosmic spherules are influenced by both of the condition of atmosphere and characteristics of interplanetary particles as source materials.

In order to reproduce I-type cosmic spherules, in this study, we carried out a series of rapid heating and quenching experiments on powders from iron meteorite Canyon Diablo by falling through the high temperature furnace with controlled gas flow (Isobe and Gondo, 2013) in different oxygen fugacities at FMQ +2.4, FMQ and FMQ -2.5 log unit, respectively. Typical textures in run products are classified into three groups, dendritic spherules (DS), half dendritic and half smooth spherules (DS-SS) and mostly smooth spherules (SS) according to basic morphology. The presence of magnetite grains in iron oxide matrix and Fe-Ni metal beads in the products recorded the unequilibrium state of the melted spherules because of the quench procedure. The magnetite crystals exist in iron oxide as two forms. The first one is a crust surrounding metal bead. The formation of magnetite crust follows the heterogeneous nucleation on the surface of the metal bead so that those magnetite fit metal beads very well. The second type of magnetite is oriented crystals which grow by homogeneous nucleation from iron oxide melt.

The phase diagram and heating condition implying that starting materials should be completely melted. After that, with temperature decreasing, metal liquid is oxidized to form immiscible iron oxide liquid which covers the metallic liquid. With oxidation going on, oxide melt increase at the expense of metal. Magnetite begin to crystallize from the boundary between solid metal and liquid oxide of coexisting melt. At the same period, homogeneous nucleation occurs. These processes happened in a very short time correspond to a narrow temperature range from 1534°C to 1372°C .

The chemical compositions of run products with quantitative analysis of oxygen are plotted on the Fe-Ni-O system and discussed with iron-oxygen phase diagram. The area of iron oxide spread along the Fe-O axis and reveal the distribution from O to Fe corner corresponding to oxygen fugacities. While composition of metal spread from starting material which is mainly kamacite with Ni content at 6%~8% (atomic) to Ni direction. Ni concentrate in the remained metal in highly oxidized particles as nickel vein or very small beads to reach extremely high Ni content up to 86% (atomic). Nevertheless, nickel content in slightly oxidized particles shift only a little to Ni direction due to the large amount of host metal.

The natural I-type cosmic spherules show quite similar characteristics with run products from different oxygen fugacities. Textures and compositions in natural I-type cosmic spherules may record oxygen content in the upper atmosphere.

Keywords: Micrometeorite, iron meteorite, I-type cosmic spherules, quench, atmospheric entry
Corresponding author: isobe_hrs@kumamoto-u.ac.jp

大気加熱時の酸素分圧条件による 硫化鉄微粒子の酸化・揮発現象

磯部博志*・室園健人（熊本大）

Oxidation and evaporation behavior of iron sulfide fine particles depending on oxygen fugacity

Hiroshi Isobe* and Kento Murozono (Kumamoto Univ.)

Micrometeorites have the most abundant flux in accumulation of planetary materials to the Earth and may have environmental effect at upper atmosphere. Compositions of FeS derived melt in fine spherules are following Fe-S-O phase relations even in a few seconds. Troilite in micrometeorite is melted, oxidized and vaporized depending on oxygen fugacity.

定常的に地球に落下する隕石物質では、直径 0.1mm 前後の微粒子が最大の質量フラックスを持つ。それら微粒子は、高層大気突入時に加熱・急冷され、様々な組織を持つ熔融微小隕石を形成する。大気との相互作用は酸化・揮発現象を伴う熔融をもたらし、大気組成にも影響を与えうる。本研究では、高温炉中で微粒子を自由落下させる実験系（Isobe and Gondo, 2013）を用いて、始原的隕石の主要構成成分の一つである硫化鉄微粒子の急加熱・急冷実験を行い、酸素分圧条件の違いによる硫化鉄粒子の酸化・揮発挙動と組織形成過程について検討した。

試料は、FeS 試薬を粉砕して作成した径約 100 μ m の不定形粒子を用いた。出発物質粒子は純粋な FeS ではなく、酸化鉄マトリックス中にサブミクロン径の硫化鉄長柱状粒子が配列した組織を示す部分および一部金属鉄相を含む。粉末 X 線回折の結果、FeS 相は隕石物質中の硫化鉄相と同じ troilite であった。本実験では、粒子はおおよそ 2 秒以内に最高温度条件に達し、約 0.5 秒間 1400°C 以上の温度まで加熱された後急冷される。酸素分圧は、FMQ 及び FMQ \pm 1.5 log unit とし、酸素分圧条

件の効果を検討した。実験生成物は、走査電子顕微鏡による外形及び粒子内部組織の観察を行い、さらに酸素量の定量分析を含む組成分析を行った。

すべての実験において、ほとんどの粒子はほぼ完全に熔融し、熔融部分の組成は均質化していた。組成は、出発物質粒子の平均組成と比較して粒子毎に異なる比率で S の減少と O の増加が起こっていた。ただし、Fe と (S + O) の比はほぼ 1:1 で一定であった。これは、Fe-S-O 三成分系の相関係において FeS - FeO tie line 付近に FeO および FeS に飽和したりキダス面が存在すること（Ueda et al., 2008）と整合的である。

酸化鉄の形成は、最も酸素分圧の高い FMQ+1.5 log unit の実験で最も進んでおり、粒子表面に沿った磁鉄鉱の樹枝状や骸晶状組織を示すものも存在した。本研究により、微小隕石の大気加熱を模擬した短時間の加熱によっても、酸素分圧条件に依存した組成変化が起こることが示された。これは、大気加熱による隕石物質からの S 成分の揮発は、大気の酸素濃度に依存することを示唆していると考えられる。

Keywords: troilite, micro meteorite, Fe-S-O system, oxygen fugacity, atmospheric heating

*Corresponding author: isobe_hrs@kumamoto-u.ac.jp

Acfer094 隕石に見つかったプレソーラーケイ酸塩粒子の 3次元微細組織観察

松本恵* (東北大・理), 松野淳也, 三宅亮, 中藤亜衣子, 土山明 (京大・理),
伊藤元雄, 富岡尚敬 (JAMSTEC), 兒玉優 (マリン・ワーク・ジャパン),
バックロ エピファニオ (ロンドン自然史博物館)

3D microstructure of a presolar silicate in the Acfer 094 meteorite

Megumi Matsumoto* (Tohoku Univ.), Junya Matsuno, Akira Miyake, Aiko Nakato,

Akira Tsuchiyama (Kyoto Univ.), Motoo Ito, Naotaka Tomioka (JAMSTEC),

Yu Kodama (Marine Works Japan), Epifanio Vaccaro (Natural History Museum in London)

はじめに

始原的隕石中には、稀に太陽系の安定同位体比と異なる組成を持つ微粒子が含まれている。それらの粒子は、プレソーラー粒子と呼ばれ、太陽系形成以前に存在した進化末期の星において、高温ガスからの凝縮により形成したと考えられている^[e.g., 1]。そのような星周での固体物質形成の素過程は未だよくわかっておらず、解明には個々のプレソーラー粒子の詳細な観察が必要である。

これまでプレソーラー粒子の観察・分析は、主に走査型電子顕微鏡 (SEM) を使って行われてきた^[e.g., 2]。一方、プレソーラー粒子には、サブミクロンサイズの微小な粒子が多く^[e.g., 1]、透過型電子顕微鏡 (TEM/STEM) による観察や相同定が必要であるが、実際に行われた例は殆どない。そのため、特に組成が複雑なケイ酸塩粒子では、結晶相が同定できていないものも多い^[e.g., 3]。本研究では、炭素質コンドライト中に見つかったプレソーラーケイ酸塩粒子について、TEM による相同定と STEM-EDS を使った電子線トモグラフィーを行い、得られた3次元元素マップ像から形成過程を推定した。

試料と手法

本研究のプレソーラーケイ酸塩粒子は、Acfer 094 隕石のマトリクスから集束イオンビーム (FIB) を使って切り出した薄片試料について、NanoSIMS による酸素同位体イメージング分析を行い見出した粒子である。本研究では、この粒子の制限視野電子線回折 (SAED) パターンを取得し、相同定を行った。また STEM-EDS で、傾斜角 4 度刻みに元素マップを計 37 セット取得して逐次近似法による画像再構成を行い、3次元元素マップ像を得た。これにより、粒子の3次元形状と、約数 nm の高空間分解能で粒子中の元素分布を得た。

結果と考察

プレソーラーケイ酸塩粒子は、主に非晶質

ケイ酸塩からなる始原的マトリクス中に見つかった。粒子径は、約 100 nm と小さい。NanoSIMS 分析で得られた粒子の酸素同位体組成は $\delta^{17}\text{O} = 1458.4 \pm 232.0 (1\sigma) \text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 57.4 \pm 57.2 (1\sigma) \text{‰}$ であり、周囲のマトリクスの平均組成 ($\delta^{17}\text{O} = 5.7 \pm 6.5 \text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 32.5 \pm 5.1 \text{‰}$) と $\delta^{17}\text{O}$ 値が有意に異なる。また $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比から、プレソーラーケイ酸塩粒子は、漸近巨星分枝星または赤色巨星起源 (Group-1^[e.g., 4]) の粒子であることがわかった。

SAED パターンおよび EDS スペクトルから、プレソーラーケイ酸塩粒子は、Al に富む diopside であることがわかった。これまでも Al や Ca に富むプレソーラーケイ酸塩粒子が少数報告されているが^[e.g., 3]、結晶相が特定されたものは初めてである。電子線トモグラフィーによって得られた3次元像について、結晶の c 軸方向に向けたスライス像を作成し結晶外形を評価したところ、プレソーラー diopside 粒子は {100}, {110}, {210} 面に囲まれた六角形状を示すことがわかった。また、3次元元素マップ像から、diopside 粒子は内部に数 nm サイズの Fe 金属もしくは Fe 酸化物のインクルージョンを含むことがわかった。このことは、diopside が星周で Fe に富むナノ粒子を核に、不均一核形成したことを示唆する。

本研究の結果は、進化末期の星で、通常の見つからないような極めて微小な Fe に富む粒子が形成していたことを示している。また、その粒子を核に異なる鉱物相が形成する複雑な固体物質形成プロセスがあったことを明らかにした。

参考文献

[1] Zinner (2014), *Volume 1 of Treatise on Geology*, 181–213. [2] Anders and Zinner (1993), *Meteoritics*, **28**, 490–514. [3] Bose et al. (2010), *APJ*, **714**, 1624–1636. [4] Nittler et al. (1997), *PRL*, 175–178.

Keywords: Acfer 094 隕石, プレソーラー粒子, NanoSIMS, STEM-EDS トモグラフィー

*Corresponding author: m_matsumoto@tohoku.ac.jp

早池峰-宮守オフィオライト中の Cumulate member から制約する slab breakoff のマントルダイナミクス

木村皐史(東大・理), 小澤一仁(東大・理), 飯塚毅(東大・理)

Mantle dynamics of slab breakoff: constraints from the Cumulate Member in the Hayachine-Miyamori Ophiolite

Kimura Takafumi*(EPS Univ. Tokyo), Ozawa Kazuhito (EPS Univ. Tokyo), Iizuka Tsuyoshi (EPS Univ. Tokyo)

世界のオフィオライトには、オフィオライトパルスと呼ばれる形成集中期が、複数回認められる[1]。このうち、島弧型オフィオライトの卓越で特徴づけられるオルドビス紀パルスの成因は、上部マントル内に上昇開始深さをもつ様な、島弧のマントルダイナミクスと関連している可能性が高い[2]。

沈み込んだスラブが断裂する slab breakoff は、島弧において、上部マントル内で局所的上昇流を生じさせる主要な機構のひとつである。その発生を証拠づけるには、地震波トモグラフィーによる直接的な観測が有効である。しかしそのマントルダイナミクスまで理解するためには、数百万年スケールでのテクトニクスを議論する必要があり、地球物理学的手法には限界がある。一方、連続的な地質情報は断片的ではあるものの、高時間分解能でダイナミクスを記録するポテンシャルを持つ。しかし、先行研究では、slab breakoff は火成岩の地球化学的特徴の時間変化を説明するテクトニックモデルの一候補にすぎず[3]、ダイナミクスを明らかにするには至っていない。

そこで本研究では、マントルの熔融深度情報を層序内に記録している可能性がある、オフィオライト中の Cumulate Member を対象として、連続的なマントルの変動を明らかにすることで、slab breakoff のマントルダイナミクスに制約をかける。

北上山地の早池峰-宮守オフィオライトは、島弧の slab breakoff に関連して~500Ma に形成されたことが示されている[4], [2]。特に Cumulate Member の最後のマグマ活動による超苦鉄質岩脈から、沈み込みスラブ下マントルが~170km 以深から反流として受動的に上昇し、断熱融解したことが推定されている[2]。本研究では、まず slab breakoff の初期から中期に形成されたと考えられる Cumulate Member の主体の地質構造と層序を明らかにした。Cumulate Member は、数 m から~1km の層厚と、約 N45°W の走向を持つ dunite

と wehrlite の互層よりなる。この走向は、Cumulate Member の東側に分布する Tectonite Member との境界の走向と概ね一致する。Cumulate Member は自形~半自形の olivine と clinopyroxene の斑晶を有し、粒間に他形の plagioclase と amphibole が認められるメソキームレート組織を持つ。dunite と wehrlite が接している境界、~15cm の鉱物化学組成変化は、olivine の Mg#, NiOwt%, Cr-spinel の Cr# について、それぞれ 0.88 から 0.85、0.25 から 0.21、0.52 から 0.38 と、東から西に向かって単調減少する。

Cumulate Member には、Tectonite Member との境界付近に沿って、テクトナイトの捕獲岩が多数分布する。この事実と、鉱物組成変化が示す西方への分化傾向から、層状構造は西から東に向かう重力による結晶集積で形成されたと考えられる。従って、Cumulate Member の層序は西上位であると推察される。さらに clinopyroxene の Dy/Yb 比は、Cumulate Member 最下部、~1.8 から、中部、~2.3 へと上位ほど増加する傾向を示す。この Dy/Yb 比を、分配係数を用いて親マグマの値に変換し、分別熔融モデルを採用して熔融圧力範囲を評価した結果、下位から上位に向かって、Grt-lherzolite 安定領域における熔融程度が、全熔融程度の 50%から 90%へ増加することが分かった。

以上から、slab breakoff 開始に伴う反流である、マントルの断熱上昇の開始深さが、時間と共に Sp-lherzolite 安定領域の上限(~3GPa)を超えて深部へと進行し、最終的には~170km 以深に達するモデルが提案できる。Cumulate Member の形成時間は、olivine 間の Mg-Fe 拡散の距離から概算される冷却時間、数百万年よりも短いため、これら slab breakoff の全ステージは数百万年より短い期間で生じたと考えられる。

[1]Dilek & Furnes, 2011[2]Kimura et al., 2017, JpGU-AUG abstract [3]Keskin, 2003 [4]Ozawa et al., 2015

Keywords: mantle dynamics, slab breakoff, arc ophiolite

*Corresponding author: kimura.t@eps.s.u-tokyo.ac.jp

オマーンオフィオライト Wadi Tayin 岩体における地殻-マントル境界の陸上掘削:ICDP Oman Drilling Project

高澤栄一* (新潟大, JAMSTEC) · P.B. Kelemen (コロンビア大) · D.A.

Teagle · J. Matter · J. Coggon (サザンプトン大) · OmanDP Science Party

Drilling of the crust-mantle boundary of Wadi Tayin massif in the Oman ophiolite: ICDP Oman Drilling Project

Eiichi Takazawa* (Niigata Univ; JAMSTEC), P.B Kelemen (Columbia Univ), D.A. Teagle, J. Matter, J. Coggon (Univ. Southampton), OmanDP Science Party

Oman Drilling Project (OmanDP [1])は、国際陸上科学掘削計画(ICDP), the Deep Carbon Observatory, NSF, IODP, JAMSTEC, JSPS など米国・日本・ヨーロッパ・ドイツ・スイスの各科学財団や研究機構からの支援による国際共同事業で、オマーン現地では MRMW, PAM, SQU, GUTech のサポートも受け実施された。OmanDP による地殻-マントル境界の掘削は、オマーンオフィオライト Wadi Tayin 岩体 Wadi Zeeb において 2017 年 11 月から 2018 年 1 月にかけて行われた。Hole CM1A (UTM: 40Q 637000E, 2533870N)および Hole CM2A (UTM: 40Q 637000E, 2534270N)の 2 本の掘削孔からそれぞれ全長 404.15m および 300.00m のコアを採取した。掘削コアは現地でコアスキャナーによるコア外周の画像化およびキュレーションが行われた。これらのコアは 2018 年 7 月 5 日から 1 ヶ月間 (Leg 3), 地球深部探査船「ちきゅう」で詳細なコア記載と各種計測機器による測定が行われている。のべ 49 名の科学者および学生からなる 5 つのチーム (Igneous, Alteration, Structural, Geochemistry, Physical Properties) が 24 時間体制でコアの観察, 記載, 分析および解析を実施している。また, 8 月 5 日から 1 ヶ月間 (Leg 4), Wadi Tayin 岩体東方の Batin 地域で得られた全長 1000m の変かんらん岩のコアも同様に「ちきゅう」船上で解析される。

オマーンオフィオライトには地殻-マントル遷移帯 (あるいはモホ遷移帯) と呼ばれる

厚さ数十~数百メートルのダナイトを主体とする岩層が存在する[2]。このダナイトの形成は MORB メルトから晶出したかんらん石の集積や輝石に不飽和な MORB メルトとマントルハルツバージャイトとの反応[3-6]によって説明されている他, 熱水の関与も指摘されている[7-8]。しかしながら具体的な形成過程, 海洋のモホ面および地殻とマントルの境界との関係は明らかではない。

Hole CM1A は北方に 60 度傾斜する全長 404.15m のダイヤモンド掘削孔で, 上部 160m はかんらん石ガブロが主体で, 160m から 310m までは地殻-マントル遷移帯, それ以深はハルツバージャイトが得られた。Hole CM2B は垂直のダイヤモンド掘削孔で, Hole CM1A の 400 m 北側に位置し, 地殻-マントル遷移帯からハルツバージャイトまで掘削した。講演では地殻-マントル境界の岩石構成と特徴について紹介する。

引用文献: [1] Kelemen et al. (2013) *Sci. Drill.*, 15, 64-71; [2] Boudier and Nicolas (1995) *J. Petrol.*, 36, 777-796; [3] Kelemen et al. (1995) *Nature*, 375, 747-753; [4] Korenaga and Kelemen (1997) *JGR*, 102, 27729-27749; [5] Collier and Kelemen (2010) *J. Petrol.*, 51, 1913-1940; [6] Abily and Ceuleneer (2013) *Geology*, 41, 67-70; [7] Koga et al. (2001) *G-cubed*, 2, 2000GC000132; [8] Rospabé et al. (2017) *Geology*, 2017139.

Keywords: Oman ophiolite, ICDP, Oman Drilling Project, crust-mantle boundary, Moho Transition Zone

*Corresponding author: takazawa@geo.sc.niigata-u.ac.jp

ICDP オマーン陸上掘削第1期(ChikyuOman2017)岩石物性 ～海洋底から衝上まで～

阿部なつ江・岡崎啓史(海洋研究開発機構)、畠山航平(広島大学)、Benoit Ildefonse(モンペリエ大学)、立石大和(岡山大学)、James Andrew Leong(アリゾナ州立大学)、道林克禎(静岡大学)、高澤栄一(新潟大学)、Peter Kelemen, Juan Carlos de Obeso(コロンビア大学)、Damon Teagle, Jude Coggon(サウサンプトン大学)、Michelle Harris(プリマス大学)、The Oman Drilling Project Phase 1 Science Party(サウザンプトン大学)

Physical property measurement of ICDP Oman Drilling Project (ChikyuOman2017) Phase I – From Oceanic Plate to obduction stage

Natue Abe*, Keishi Okazaki (JAMSTEC), Kohei Hatakeyama (Hiroshima Univ.), Benoit Ildefonse (CNRS & Montpellier Univ.), Yamato Tateishi (Okayama Univ.), James Andrew Leong (Arizona State Univ.), Katsu Michibayashi (Nagoya Univ.), Eiichi Takazawa (Niigata Univ.), Damon Teagle, Jude Coggon (Southampton Univ.), Michelle Harris (Plymouth Univ.), Peter Kelemen, Juan Carlos de Obeso (Columbia Univ.), and Oman Drilling Project Phase 1 Science Party (Southampton Univ.)

We report the results on the physical property measurements of core samples from the 4 Holes drilled at Samail Ophiolite, Sultanate of Oman, during the Oman Drilling Project Phase I. Phase 1 cores are from the lower crust section (Holes GT1A & 2A), at the boundary between sheeted dike and gabbro (Hole GT3AB), and from the mantle section to the basal thrust through the metamorphic sole. Physical Properties (V_p , density & porosity, thermal conductivity, etc) on core samples were measured using analytical facilities on D/V Chikyu. Listvenite, completely carbonated peridotite, is the main lithology in Hole BT1B and a unique lithology in some ophiolite bodies. It is characterized by high thermal conductivity, significantly higher than that of all other lithologies from Hole BT1B and gabbros from Hole GT1 and GT2, and similar or slightly higher than that of a typical peridotite.

ICDP オマーン陸上掘削第1期において採取されたオフィオライト地殻上部/下部境界(GT3)、地殻下部(GT1、2)およびマントル基底部(BT1)の4孔の岩石コア試料を、2017年7-9月の2ヶ月間、地球深部探査船「ちきゅう」船上ラボにおいて記載・計測を実施した。本航では、「ちきゅう」船上ラボのファシリティを最大限活用し、およそ1500m分のコア試料を集中的に記載・分析した事、さらに海底掘削とは異なる好条件の陸上掘削による100%に近いコア回収率から、これまでの掘削航海では得られたことのない様々な興味深い結果を得ることが出来た。船上ラボのフ

ァシリティを用いて行った岩石物性測定では、P波速度と空隙率の関係が、斑れい岩(Gabbro)と緑色片岩(Greenschist)および蛇紋岩(Serpentinite)では明らかに異なる相関を示すことや、また岩石物性(P波速度と空隙率)が、コア試料半断面のカラー spektラム(a^* , b^* ファクター)と非常に良い相関を示すこと、さらにHole BT1Bから採取されたかんらん岩を源岩として完全にカーボネイト化したリストベナイト(Listvenite)は、ガブロやかんらん岩と比べて、高い熱伝導率を示すことなどが明らかになった。

国際陸上掘削計画による沈み込むプレート境界相当岩石コア (オマーンオフィオライト基底部 Listvenite/変成岩境界)の 海洋掘削船 CHIKYU を用いた記載とその成果

森下知晃(金沢大学)・KELEMEN B. Peter(コロンビア大学)・COGGON Judith(サザンプトン大学)・MATTER Juerg(サザンプトン大学)・HARRIS Michelle(ポリマウス大学)・道林克禎(名古屋大学)・高澤栄一(新潟大学)・TEAGLE A.H. Damon(サザンプトン大学)・GODARD Marguerite(モンペリエ大学)・オマーン掘削 Phase I 科学パーティー

Hard rock description on the International Drilling Project cores aiming at leading edge of the mantle wedge and the underlying metamorphic sole of the Oman ophiolite, Hole BT1B of the Oman Drilling Project, on board the Drilling Vessel CHIKYU

Tomoaki MORISHITA (Kanazawa U.)*, Peter B. KELEMEN (Columbia U.), Judith COGGON (U. Southampton), Juerg MATTER (U. Southampton), Michelle HARRIS (U. Plymouth), Katsuyoshi MICHIBAYASHI (Nagoya U.), Eiichi TAKAZAWA (Niigata U.), Damon A.H. TEAGLE (U. Southampton), Marguerite GODARD (U. Montpellier), Science Party Oman Drilling Project Phase I

海洋掘削船「ちきゅう」はライザー掘削システムにより海洋底下 7km 深度までの掘削が可能な科学掘削船である。

国際陸上掘削計画 (International Continental Drilling Project: ICDP) によるオマーン国際掘削計画でオマーンオフィオライトの基底部に相当する Listvenite/変成岩境界, 海洋下部地殻, 地殻・マントル境界, カンラン岩の変質が現在起きている地点の掘削試料が得られた。本発表では, Listvenite/変成岩境界試料 (BT1B 掘削孔) を海洋掘削船「ちきゅう」で記載した成果について報告する。

本掘削地点は陸上にのし上げるプレートとその下位の変成岩と解釈され, 沈み込むプレート境界相当の岩石群に相当する。Listvenite とはカンラン岩が炭酸塩岩化したものであり, カンラン岩の炭酸塩岩化過程などが研究対象である。「ちきゅう」では, 肉眼と顕微鏡観察による記載に加え, 主要・微量元素測定, X 線 CT 像による非破壊三次元構造, 自然 γ 線, 岩石磁気特性, 密度, 空隙率, P 波速度測定などが行われた。本発表では, 岩石記載成果について主に述べる。

採取されたコア試料は 300m で, 197m までが

Listvenite と蛇紋岩で, それよりも深部が変成岩であった。Listvenite は肉眼観察による色の違いによって 5 種類 (濃い赤, 薄い赤, オレンジ, 緑, 白) に分類され, 赤みを呈するもの (赤—オレンジ) の割合が一番多い。主要構成鉱物は, 炭酸塩鉱物 (マグネサイト, ドロマイト), 石英 / カルセドニー, 不透明鉱物と少量のクロム雲母である。赤色系の Listvenite は磁鉄鉱などの不透明鉱物に富み, 緑色を呈する試料では, クロム雲母がわずかに観察される。

カンラン岩の初生鉱物としてはクロムスピネルのみが観察される。Listvenite の源岩は, Listvenite に伴って産する蛇紋岩化したカンラン岩類, スピネルの形状と量によって, ダナイトとハルツバーガイトであると推定される。鉱物組み合わせは源岩と大きく異なるものの, 強熱減量した後の全岩化学組成は, CaO, K₂O 含有量を除き, ほぼ周囲のカンラン岩の組成と変わらない。

Listvenite 試料には, 磁鉄鉱の周囲に炭酸塩鉱物ができていることや, 蛇紋岩化したカンラン岩に特徴的なメッシュ構造が残存していることなどから, カンラン岩が蛇紋岩化した後に炭酸塩岩化したことなどが読み取れる。

Keywords: Oman Drilling Project, Drilling Vessel CHIKYU, Listvenite, Serpentinite
Corresponding author: tomo_make_a_wish@icloud.com

スラブメルトと反応したマントルかんらん岩の部分溶融によって生成される珪長質メルトについて

土谷 信高*(岩手大, 教育)・山崎 大輔(岡山大, 惑星物質科学研究センター)

Silicic melt obtained from the melting experiments of mantle peridotite reacted with slab melt

Nobutaka TSUCHIYA* (Iwate Univ.) and Daisuke YAMAZAKI (Okayama Univ.)

スラブメルティングは、大陸地殻の形成機構を解明する上で重要な意味を持つ現象である(Martin, 1986; Defant and Drummond, 1990 など)。本研究では、かんらん岩にスラブメルトを加えた出発物質を使用し、1.5 GPa, 1000°C および 1050°C, 水飽和の条件で部分融解実験を行った。実験には岡山大学惑星物質研究所のピストンシリンダー型高圧発生装置を使用し、試料は金カプセルに封入して行った。これまでの実験結果の概略はすでに報告したが(土谷・山崎, 2017, 2018), 今回は KLB-1 組成の合成かんらん岩に合成スラブメルトを40%および5%加え、さらに H₂O をそれぞれ10–12%, 0.7%加えたものを出発物質とした実験を新たに行き検討を加えた。

土谷・山崎(2017, 2018)で報告した実験結果では、かんらん岩にスラブメルトを20–40%加えた実験では、1000°Cでは無水換算で SiO₂ = 67~68%, MgO = 0.5~1.1%のデイサイト, 1050°Cでは無水換算で SiO₂ = 61~64%, MgO = 2.0~3.1%であった。これらのデイサイト質~安山岩質のメルトはいずれも Fo₉₀ 前後のかんらん石と共存している。これらのメルトとかんらん石の Fe/Mg 分配を検討したところ、いずれの実験のガラス試料においても、FeO/MgO 値の最小値は Roeder and Emslie (1970) による KD = 0.3 の線の近くにプロットされており、そこから FeO/MgO 値が上昇している。このことから、液とかんらん石は元々はほぼ平衡であり、急冷結晶の成長によって液組成が FeO/MgO 比が増大する方向に組成変化したと考えられる。以上の結果は、MgO に乏しいデイサイト~安山岩質メルトと Fo₉₀ 前後のかんらん石とが平衡に共存可能である可能性を示している。

これまでの先行研究では、マントルかんらん岩の部分溶融による MgO に乏しいデイサイト~安山岩質メルトが生成されることは知られておらず、たとえば Hirose (1997) による含水かんらん岩の部分融解実験では、1GPa, 1000°C で得

られた液組成は SiO₂ = 60.26%の高 Mg 安山岩である。これまでの実験と異なる結果が得られた原因について、土谷・山崎(2018)では H₂O 量の違いではないかと予想していたが、今回の実験結果より、H₂O 量を 0.7%~10%に変化させても結果にはそれほど影響がないことが明らかとなった。

次にアダカイト質マグマが上昇時にマントルかんらん岩と反応する場合について考察する。これまでは、スラブメルトとマントルかんらん岩との反応が進行するにつれ、メルト中の SiO₂ が減少して MgO が上昇し、高 Mg 安山岩になると考えられていた。しかしながら、1050°C 程度までの場合は、メルト組成は安山岩, 1000°C ではデイサイトであり、いずれも MgO に乏しい。Tatsumi (1981) の高 Mg 安山岩を用いた複数相飽和実験の結果を参考にすれば、温度が 1100°C では生成されるマグマは高 Mg 安山岩質になると考えられる。以上のことから、スラブメルトとマントルかんらん岩の反応によって高 Mg 安山岩質メルトが形成される条件は、温度が 1100°C 以上の高温の場合に限られる可能性がある。また 1050°C までの比較的低温の条件では、アダカイト質メルトの化学組成は MgO に乏しいデイサイト質~安山岩質の化学組成を保持すると考えられる。

文 献

- Defant, M.J. and Drummond, M.S. (1990), *Nature*, **347**, 662–665.
 Hirose, K. (1997), *Geology*, **25**, 42–44.
 Martin, H. (1986), *Geology*, **14**, 753–756.
 Tatsumi, Y. (1982), *Earth Planet. Sci. Lett.*, **60**, 305–317.
 土谷信高・山崎大輔(2017), 日本鉱物科学会 2017 年年会要旨.
 土谷信高・山崎大輔(2018), 日本地球惑星科学連合 2018 年大会要旨.

Key words: experimental petrology, slab melting

* Corresponding author: tsuchiya@iwate-u.ac.jp

島根県石見銀山地域にある仙山の火山構造

亀井 淳志* (島根大・総合理工), 小金井 茜 (豊山中学校),
 田原 淳史 (島根県・文化財課), 大平 寛人 (島根大・総合理工)

Volcanic structure of Sennoyama in the Iwami Ginzan silver mine area, Shimane Prefecture, SW Japan

Kamei A. (Shimane Univ.), Koganei A. (Toyoyama Junior High School),
 Tabara A. (Shimane Prefecture Government), Ohira H. (Shimane Univ.)

Sennoyama is an eroded remnant of pyroclastic cone located in the northeastern part of the Oe-Takayama volcanic district, Shimane prefecture, SW Japan. The Sennoyama area is well-known as a significant silver mineralized region named Iwami Ginzan silver mine, which became a UNESCO World Heritage Site in 2007. There are many reports on the timing of volcanic activity (2.19-1.68 Ma) and silver mineralization (1.44-1.07 Ma) at the Sennoyama (e.g., Sakoda et al., 2000; Zeng et al., 2010). The silver and related ores were precipitated by hydrothermal fluids of 220-270 degree C and 5-7 wt% salinity (Zeng et al., 2010). Kano and Takarada (2007) suggested that the Sennoyama cone was produced by basal base surge deposits and subsequent many block-and-ash flow deposits by gravitational and/or explosive dome collapse. They said that such cone-building based on repeated block-and-ash flow deposits are very rare case. On the other hand, the details of volcanic structure and its significance to the silver mineralization are not still cleared. In this study, we start geological survey and whole-rock chemical analysis of the Sennoyama products to investigate the unclarified matters.

仙山は大江高山火山群に属し、直径約1.5km、基盤からの火山岩層厚約250mの小規模なデイサイト質火山砕屑丘である。仙山付近はAgやCuの鉱化作用を被り、世界遺産に登録された石見銀山としてよく知られている。仙山の火山活動は約2.19-1.68 Ma、銀鉱化作用は1.44-1.07Maである(迫田ほか, 2000; Zeng et al., 2010)。また仙山付近の岩石は鉱床形成時の熱水活動によるK交代作用を被っており、熱水の温度は約220~270°C、塩分濃度は5~7wt%と見積もられている(Zeng et al., 2010)。Kano and Takarada (2007)は仙山の火山層序や噴出物の詳しい解析を行い、最初にベースサ

ージ堆積物を伴う噴火があり、これに引き続いて幾つかのblock-and-ash flow depositsを伴う噴火があったことを示した。

本研究では、これまで不明瞭であった仙山の火山岩の分布と地質構造、そして火山地質と銀鉱化作用との関連性について検討を開始した。現在は地質調査と全岩化学分析を進めている。その結果、block-and-ash flow depositsに関して、火山角礫岩~凝灰角礫岩を主体とする数枚の層と、その上位の火山礫凝灰岩~凝灰岩を主体とする層が認識され、銀鉱化作用は前者の分布に沿う形で拡大したらしいことが明らかとなってきた。

Key words: Sennoyama, Iwami Ginzan silver mine, Oe-Takayama volcanic district, Shimane, SW Japan
 Corresponding author: kamei-a@riko.shimane-u.ac.jp (Atsushi Kamei)

水月湖コア試料 SG06 および SG93 に含まれるテフラ層中の火山ガラスの元素濃度パターン

丸山誠史 (KFT)・竹村恵二 (京大)・平田岳史 (東大)・
山下透 (KFT)・檀原徹 (KFT)

Patterns of element concentrations of volcanic glass shards in tephra layers from SG06 and SG93 cores bored from Lake Suigetsu

S. Maruyama* (KFT), K. Takemura (Kyoto University), T. Hirata (The University of Tokyo),
T. Yamashita (KFT), T. Danhara (KFT)

若狭湾岸のほぼ中央に位置する三方五湖の一つである水月湖は、過去7万年間に及ぶ欠落の無い年縞堆積物を良好に保存しており、現在では水月湖年縞試料は炭素14年代測定の世界標準となっている。湖底堆積物には複数のテフラ(火山砕屑物)が挟在しており、これらを一つずつ識別対比する事によって、例えばある特定の火山の一連の活動状況をトレースするなど、種々の重要な情報を得られるものと期待できる。

本研究では、1993年に掘削されたSG93コア試料と2006年に掘削されたSG06コア試料に含まれる、目視で識別可能なテフラ層の試料(SG93: 24試料, SG06: 32試料)に関して岩石学的特性の記載を行い、そのうち合計25試料に関して、LA-ICP-MSを用いて火山ガラスの主要・微量元素定量分析を行った。

水月湖コア試料に含まれるテフラは大まかに、九州のカルデラ(始良、阿蘇、阿多、鬼界)を給源とするものと、中国地方の大山および三瓶山を給源とするものに分類された。日本海のコア試料に見出されている山陰1(SAN1)テフラに対比される水月湖試料は、岩石学的特性の類似性から、九州の九重カルデラを給源とする九重第1(Kj-P1)テフラにも対比される可能性が示唆された。これら3試料の主要・微量元素パターンは互いに似通っていることから、SAN1はKj-P1に対比され、SAN1は九重カルデラを給源とする可能性が示唆された。

大山を給源とするテフラに対比されたコア試料と、三瓶山を給源とするテフラに対比されたコア試料は、他地域のテフラとは異なりSr/Y比が高く、La以降の重元素の下向きのカーブが大きい特徴的な元素濃度パターンを持っていた。Sr/Y比の高さなどから、これらの試料が示すパターンは「アダカイト的」とも表現可能と思われる。しかし同様の特徴は、前述のSAN1、Kj-P1、そしてこれらに対比されるコア試料も示しており、九重カルデラ、大山、三瓶山を給源とするテフラを識別対比する場合には、岩石学的特性と化学組成の両面から慎重に行う必要がある。

大山を給源とする水月湖コア試料の元素濃度パターンは、噴出の年代による大きな変動は見られなかった。一方、三瓶山を給源とするコア試料に関しては、三瓶雲南(SUn)とそれ以降の若いテフラとの間で大きく異なるパターンを示していた。ただ、三瓶池田(SI)に対比される試料は、これらの中間的なパターンを示した。三瓶山の一連の火山活動では、マグマの化学組成に大きな変化があった事が、水月湖コア試料から明らかになった。

また岩石学的特性から三瓶木次(SK)に対比されたSG06コア試料(深さ56.08m、本研究が初出)の元素パターンは給源近傍で採取されたSK試料のものとは全く異なり、東北日本の火山を給源とするテフラのものと同様の特徴を持っていた。東北起源のテフラとの対比により、本試料の給源を特定するのが、今後の課題の一つである。

Keywords: volcanic glass, LA-ICP-MS, element abundance, Lake Suigetsu, boring core sample

*Corresponding author: ojigibito@icloud.com

東南極，日の出岬のアダカイト質花崗岩類の成因・年代論

加々島慎一（山形大），隅田祥光（長崎大），植田勇人（新潟大）

Petrogenesis and Geochronology of the adakitic granites from Cape Hinode, East Antarctica

Shin-ichi Kagashima* (Yamagata Univ.), Yoshimitsu Suda (Nagasaki Univ.)
and Hayato Ueda (Niigata Univ.)

The Cape Hinode in East Antarctica is mainly consists of tonalite, which is adakitic rocks. Granites are small amount of this area, and also similar to high SiO₂ adakitic chemical compositions. The zircon U-Pb ages of granites are 1081±25 Ma~1026±23 Ma. Granites has low MgO, Cr and Ni contents, it seems that there are no reaction with the mantle. In addition, granites coincide with the composition range of TTG (>3.5 Ga). These evidence suggests that melting of young and hot slab in shallow subduction zone. It becomes a key to elucidate the tectonics about 1000 Ma.

東南極リュツォ・ホルム岩体は、角閃岩相帯からグラニュライト相帯へと累進的に変成度が上昇しているが、角閃岩相帯に位置する日の出岬からは、変成トロニウム岩中にグラニュライトが産出することが明らかにされ (Hiroi et al., 2006), また変成トロニウム岩から約 10 億年の年代値が得られており (Shiraishi et al., 2003), 約 5 億年の火成・変成作用年代を示すリュツォ・ホルム岩体中の異地性岩体と考えられている。孫ほか (2014) は、変成トロニウム岩における変成作用の効果が限定的であることからトーナライトの名称を用いており、本研究でもその名称を用いることとする。Hiroi et al. (2008) と孫ほか (2014) は、日の出岬のトーナライトから藍晶石を見だし、その起源についてトーナライトの成因に密接に関わるエクロジャイト起源の捕獲結晶の可能性を指摘した。

日の出岬には、主にアダカイト質トーナライトが分布しているが、内陸部には花崗岩質岩がわずかに存在する。これらは、花崗閃緑岩～花崗岩に分類される。トーナライトはメタアルミナス、花崗岩質岩はわずかにパーアルミナスな組成を持ち、いずれも火山弧花崗岩、低カリウム系列に分類される。Sr/Y 比が 200 以上、Y が 10ppm 以下とアダカイト的な特徴をもつ。La と Yb からは太古代 TTG の領域に、また Martin et al. (2005) による高 SiO₂ アダカイト (HSA) の組成領域に一致する。日の出岬の花崗岩質岩がスラブ溶融起源であった場合を検討する。Cr, Ni 含有量が低く、マントルとは反応していないと考えら

れる。しかしトーナライトは花崗岩質岩よりも MgO, Cr, Ni に富み、アダカイト質メルトとマントルとの反応が考えられることから、花崗岩質岩とトーナライトに成因関係がある場合、トーナライトマグマからの分化か、トーナライトマグマに守られて上昇定置したことが考えられる。一方で、花崗岩質岩は、Martin et al. (2005) による太古代前期 (>3.5 Ga) TTG の組成範囲にある。太古代前期 TTG の特徴として、スラブ溶融が浅所で起こったとされ、1000 Ma 頃のテクトニクスを解明する手がかりになり得る。

花崗岩質岩からジルコンを抽出し、LA-ICP-MS により U-Pb 年代を求めた。ジルコンはコアに明瞭な oscillatory zoning があり、リムに薄く不明瞭な部分を持つ。コアで 1081±25 Ma, リムで 1026±23 Ma の年代値が得られた。Th/U 比からリムは変成作用の影響を受けていると考えられる。Shiraishi et al. (2003) による変トロニウム岩 (トーナライト) のジルコン SHRIMP 年代と花崗岩質岩のジルコンのリムの年代が重なることから、花崗岩質岩とトーナライトとは活動時期や成因が異なる可能性も考慮し、日の出岬のアダカイト質花崗岩類の成因モデルを提示する。

引用文献：Hiroi et al., 2006, *Polar Geosci.*, 19, 89-108; Shiraishi et al., 2003, *Polar Geosci.*, 16, 76-99; Hiroi et al., 2008, *Geol. Soc., London, Spec. Publ.*, 308, 333-350; 孫ほか, 2014, *岩石鉱物科学*, 43, 203-214; Martin et al., 2005, *Lithos*, 46, 411-429.

Keywords: East Antarctica, Cape Hinode, adakite, zircon U-Pb age

*Corresponding author: kagashima@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

Geochemistry and geochronology of granitic rocks from the Ereendavaa area in northeastern Mongolia

Munkhdelger Bold*, Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Tatsuro Adachi, Tamir Battogtokh, Undraa Sergelen (Kyushu Univ.) Jargalan Sreenen (Mongolian Univ. of Sci. and Tech.) Dolzodmaa Boldbaatar, Bolormaa Tsogtbaatar (Central Geo. Lab. in Mongolia)

Mongolia is located in the Central Asian Orogenic Belt, surrounded by the Siberian Craton in the north and the Tarim and North China Cratons in the south. It is subdivided into the Neoproterozoic to Early Paleozoic northern domain and Late Paleozoic southern domain, which were separated by the Main Mongolian Lineament. The northern domain is bounded by the Mongol–Okhotsk suture zone, which is resulted from development and closure of the Mongol–Okhotsk Ocean. The Ereendavaa area focused in this study is located in the northeastern Mongolia, whereas various types of granitoids are widely distributed. The main purpose of this study is to understand the tectonic evolution of the Ereendavaa area based on petrographical, geochemical and geochronological characteristics of granitoids. The Ereendavaa area contains the Ereendavaa range in the north and the Kherlen ophiolitic complex in the south. The Ereendavaa range and Kherlen ophiolitic complex consist of metamorphic rocks and full-membered ophiolitic sequence, respectively.

The Ereendavaa area is classified into two units, which are the North and South Ereendavaa. On the basis of occurrences, mineral assemblages and hand specimen textures, granitoids from the North Ereendavaa area are divided into eight types that Hbl–Bt granitoid–1, Hbl–Bt granitoid–2, Bt granitoid–1, Bt granitoid–2, Bt–Ms granitoid–1, Bt–Ms granitoid–2, leucogranitoid–1 and leucogranitoid–2. Moreover, granitoids from the South Ereendavaa area are classified into four lithologies: Hbl–Bt granitoid, Bt granitoid, leucogranitoid–1 and leucogranitoid–2.

The geochemical features of Hbl–Bt granitoid–1 and Hbl–Bt granitoid–2 in the North Ereendavaa area, and Hbl–Bt granitoid, Bt granitoid and leucogranitoid–1 in the South Ereendavaa area exhibited arc-related I-type affinity. In contrast, other types of granitoids in both areas showed mostly syn-collision related S-type affinity rather than I-type.

In the North Ereendavaa area, I-type granitoids were respectively formed that Hbl–Bt granitoid–2 at ca. 470 Ma and Hbl–Bt granitoid–1 at ca. 220 Ma. Moreover, S-type granitoids also were individually generated that leucogranitoid–1 and leucogranitoid–2 at ca. 880 Ma, Bt granitoid–2 at ca. 440 Ma and Bt granitoid–1, Bt–Ms granitoid–1 and Bt–Ms granitoid–2 at ca. 180 Ma. In the South Ereendavaa area, I-type granitoids were separately formed that Hbl–Bt granitoid and leucogranitoid–1 at ca. 540 Ma and Bt granitoid at ca. 220 Ma for. S-type leucogranitoid–2 was generated at ca. 440 Ma.

All the new data suggest that the North and South Ereendavaa areas were independently experienced by a syn-collision related S-type magmatism at ca. 880 Ma and an arc-related I-type magmatism at ca. 540 Ma, which probably related to the final stage of assembly of Rodinia supercontinent and the assembly of northern Mongolian domain, respectively. The South Ereendavaa area might have been approaching to the North Ereendavaa area through subduction, which recorded by an arc-related early Ordovician (ca. 470 Ma) I-type granitoids from North Ereendavaa area. The occurrence of syn-collision related S-type granitoids from North and South Ereendavaa areas suggest that both Ereendavaa areas collided at ca. 440 Ma. In the late Triassic period, the southeastward subduction of Mongol–Okhotsk ocean caused an arc-related I-type magmatism, which is also observed throughout the Ereendavaa area. In early to the middle Jurassic period, the closure of the Mongol–Okhotsk ocean generated syn-collision related S-type magma in the North Ereendavaa area.

Keywords: Ereendavaa area, northern domain of Mongolia, Mongol–Okhotsk ocean, granitoid

*Corresponding author: munkhdelgerbold9@gmail.com

カソードルミネッセンス像解析およびチタン濃度定量分析に基づく石英の結晶化プロセスの解明： 北上山地，遠野複合深成岩体を例に

小北康弘* (山形大)・加藤丈典 (名古屋大)・湯口貴史 (山形大)

Combination of cathodoluminescence analysis and quantitative determination of titanium concentration in quartz, giving crystallization process of quartz : An example of the Tono plutonic complex, the Kitakami Mountains.

Yasuhiro Ogita* (Yamagata Univ.), Takenori Kato (Nagoya Univ.), Takashi Yuguchi (Yamagata Univ.)

石英は珪長質深成岩体において普遍的に産出する鉱物である。その結晶化プロセスの解明は、深成岩体の貫入・定置から固化に至るまでの冷却プロセスの解明に寄与する (Drivenes et al., 2016)。このため本研究では、カソードルミネッセンス像 (CL 像) 解析およびチタン (Ti) 濃度定量の2つの手法を用いて、マグマ由来の石英の結晶化プロセスの解明を目指す。試料は、北上山地南部に位置する遠野複合深成岩体から採取したサンプルを用いた。遠野岩体は外側から内側に向けてより珪長質な組成へ変化する累帯深成岩体であり、岩相が3つに区分されている (御子柴・蟹澤, 2008)。石英は全ての岩相に共通して産出する。

CL 像は、試料に電子線を照射した際に放出される発光を検出する手法である。CL 像は結晶構造の乱れや結晶中の微量な不純物を反映し、結晶成長の様式を推定することができる (Drivenes et al., 2016)。本研究で

は、CL 観察装置を付属した走査型電子顕微鏡 (JEOL-IT100A) を用いて石英の CL 像を取得した。その結果、CL パターンは、石英の成長様式を推定できる4パターンと推定することが難しい2パターンに区別することができた。

石英中の Ti 濃度は、石英の結晶化する温度に依存するため、石英の結晶化温度の推定に利用できる (Wark and Watson, 2006)。しかし、石英に含有される Ti はごく微量で、一般的な EPMA 分析での分析条件では定量が困難である。そこで本研究では、名古屋大学の EPMA (JEOL JCSXA-733) を用い、誤差の小さな Ti 濃度定量手法の構築を行った。その結果、Ti の検出限界は 40 ppm、分析値 40–200 ppm に対して誤差は 8–12 ppm に抑えることができた。本報告では、石英中の Ti 濃度の定量手法および得られた濃度と CL パターンの区別を組み合わせて議論を行う。

keywords : Quartz, Cathodoluminescence, Titanium concentration, Crystallization process.

*Corresponding author : s171504m@st.yamagata-u.ac.jp

山形—新潟県境朝日山地の花崗岩類の U-Pb 年代

小笠原正継 (産総研) *・堀江憲路 (極地研)・竹原真美 (極地研)・大坪友英 (東京シビルコンサル)・菊池康浩 (芝学園)・藤本幸雄・大平芳久・庄司勝信 (エイグ)・根岸義光 (三菱マテリアルテクノ)・水落幸広・田阪登史

U-Pb ages of granitoids in the Asahi Mountains, northeast Japan

Masatsugu OGASAWARA (AIST)*, Kenji HORIE (NIPR), Mami Takehara (NIPR),

Tomohide OHTSUBO (Tokyo Civil Consultants), Yasuhiro KIKUCHI (Shiba High School),

Yukio FUJIMOTO, Yoshihisa OHIRA, Katsunobu SHOJI (AEG),

Yoshimitsu NEGISHI (Mitsubishi Material Techno), Yukihiro MIZUOCHI, Takashi TASAKA

山形—新潟県境の朝日山地には様々な花崗岩が分布する。朝日団体研究グループ(1987)はこの地域の詳細な地質調査に基づき、主として12の花崗岩体に区分し、またその相互関係を示した。これらの岩体の形成年代を求めするため、SHRIMP ジルコン U-Pb 年代測定を行っている。今までに14試料の年代測定結果を得て、また追加で5試料の測定を行っている。この結果から、朝日山地の花崗岩類は大きくは、古期(99-87 Ma)、新期(69-64 Ma)に区分されることが明らかになった。古期岩体には大朝日、中岳、平岩、大玉、相模、化穴、以東、西朝日岩体が含まれる。中岳花崗閃緑岩体としているものには大朝日花崗閃緑岩体との区分に課題があり、現在追加試料の分析で検討を加えている。相模アダメロ岩体、化穴複合花崗閃緑岩体についても追加分析を行っている。新期岩体には角檜、平四郎、三面岩体が含まれる。末沢川溶結凝灰岩(69 Ma)は新期岩体を形成した火成活動の始まりに噴出し

たと考えられ、この年代は中部日本に分布する濃飛流紋岩の年代とほぼ同じである。このことから、西南日本内帯に見られる白亜紀末の火成活動と一連の活動が朝日山地にまで及んでいたと考えられる。

三面岩体はマイロナイト化を受けており、マイロナイト化の程度は岩体の東ほど強く、岩体の東縁に延性的な最大変形域をもつ剪断帯が存在することが推定される。この推定される剪断帯を境界に、朝日山地を西部と主要部に区分した。古期岩体は主要部に分布し、西部には新期岩体が露出する。また主要部の西縁には末沢川溶結凝灰岩と角檜岩体が分布する。角檜岩体はその岩石学的特徴から比較的浅所に貫入した岩体と推定される。主要部における新期の火成岩には白亜紀末の地表近くで形成された岩石が含まれる。

Keywords: Granitoids, U-Pb ages, Asahi Mountains, Northeast Japan

Corresponding author: masa.ogasawara@aist.go.jp

割山隆起帯高瀬大沢～明通峠の割山花崗岩・高瀬花崗岩の境界

大友幸子・高橋織江・池田那生 (山形大学)

Boundary between the Wariyama and Takase granites
from Takaseosawa to the Myotu Pass in the Wariyama Uplift zone.

Yukiko Ohtomo*, Oriie Takahashi and Nao Ikeda (Yamagata University)

Boundary zone of the Wariyama and Takase granites were observed in Takaseosawa, the Mafune and Myotu Passes. Basic metamorphic rock, mud stone and dioritic rock are associated with the Wariyama granite. It is thought that these rocks are contact with the Takase granite in fault zone.

割山隆起帯は先新第三紀基盤岩類が地塁山地として南北に細長く分布する山地で、西縁断層は双葉断層の北方延長部である。山元町～角田市付近には先新第三紀基盤岩類として西側に石炭紀後期の割山花崗岩、東側に白亜紀の高瀬花崗岩が分布している(土谷ほか, 2012, Tsuchiya et al., 2014 等)。割山花崗岩と高瀬花崗岩の境界については、直接の貫入関係や断層関係ではなく、塩基性変成岩や泥質千枚岩等がはさまれて分布し、これらは、割山花崗岩体の貫入した母岩と推定される(大友・高橋, 2018)。今回は、高瀬大沢、馬船峠東、明通峠東での割山花崗岩類とその関連岩類および高瀬花崗岩の境界部について観察結果を報告する。

高瀬大沢: モリ採石場では、高瀬花崗岩(上盤)と割山花崗岩(下盤)の間に数 cm の断層粘土を挟む幅約 3m の破碎帯がある。上盤の高瀬花崗岩は数 m の破碎岩を伴う。下盤は割山花崗岩の破碎岩であり、その中に多量の方解石脈が入っている。また、割山花崗岩は有色鉱物が多く、全体的に暗色を帯びた岩相である。その西側の沢には、断層破碎帯の延長が見られ、割山花崗岩側には塩基性変成岩とそれに貫入する花崗岩やペグマタイト脈がみられる。庄司産業採石場で

は破碎帯は確認できなかったが、塩基性変成岩体の中に数 cm～数 10cm 規模のカタクレーサイトが多数見られる。

馬船峠東: 割山花崗岩と高瀬花崗岩の直接境界は観察できなかったが、境界部に泥岩が分布する。境界付近の割山花崗岩は有色鉱物の多い岩相で変形が非常に強い。境界から離れると変形の弱い有色鉱物の少ない岩相になり、岩相変化は高瀬大沢～高瀬峠と同じ変化を呈する。

明通峠東: 高瀬花崗岩と割山花崗岩の間に閃緑岩質岩を数10m挟む。その岩相と高瀬花崗岩の境界に20～30cmの固結した破碎帯がある。この破碎帯に近い高瀬花崗岩は数m破断している。

高瀬大沢から明通峠にかけての割山花崗岩と高瀬花崗岩は直接的に接していない、割山花崗岩側には塩基性変成岩、泥岩、閃緑岩質岩が挟まれ、それらと高瀬花崗岩は、破碎帯で接していると考えられる。

文献: 大友・高橋, 2018, 日本地質学会第 125 年学術大会講演要旨., 土谷ほか, 2012, 日本鉱物科学会年会講演要旨集 2012, 190., 土谷ほか, 2013, 地質雑 補遺 (Supplement), **119**, 154-167 . , Tsuchiya et al., 2014, J. Geol. Soc. Japan., 37-51.

Keyword: Wariyama Uplift zone, Wariyama granite, Takase granite

*Corresponding author: Y. Ohtomo, yukiko@e.yamagata-u.ac.jp

希ガス同位体比測定による背弧域における スラブ流体の存在特定

横倉 侖奈 (北海道大), 山本順司 (北海道大)

Possible occurrence of slab-related fluid in backarc lithosphere inferred from noble gas isotope ratio

Lena Yokokura* (Hokkaido Univ.), Junji Yamamoto (Hokkaido Univ.)

Subduction-related magmatism in Japan is originated from dehydration of a subducting oceanic plate and subsequent water addition to the mantle wedge, resulting in decrease of melting temperature of mantle minerals. On the other hand, the cause of backarc magmatism such as the volcanic groups near the border of North Korea and China, west of the Japanese archipelago is still controversial. A possibility for the magmatism is a mantle plume derived from lower mantle. The other is the magmatism related to dehydration of slab. In order to clarify the cause, we measured isotopic compositions of noble gases extracted from inclusions (mainly melt inclusions) in mantle xenoliths collected from volcanoes in northeastern China. The results suggest the possible occurrence of slab-related fluid in backarc lithosphere.

日本列島における火成活動は、沈み込んだ海洋プレートの脱水によってマントルウェッジに加水された結果、比較的低温でマグマが発生することで可能になる。しかし日本列島より西にある中国東北部、北朝鮮国境近くの火山群については未だ原因が議論的となっている。この噴火原因の説として下部マントル由来のプルーム、スラブからの脱水などがあげられている。この論争に決着をつけるため、私たちは今回中国東北部で採取されたマントル捕獲岩に見られる包有物（主にメルト包有物）の希ガス同位体比測定を行った。結果、今回の希ガス同位体比5試料中4試料は上部マントル

由来の流体と大気もしくは海水の混合で説明できるが、残り1試料はそれよりも大幅に低い $^3\text{He}/^4\text{He}$ 同位体比を示しているためこの端成分だけでは不十分である。これを説明するためには海水よりも遥かに $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比をもつ端成分を想定するほかない。そして海水以下の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 同位体比を示し、かつ地球表層に存在する物質は大陸地殻成分に限られてくる。これがマントル捕獲岩の包有物中に含まれるためには、スラブから流体が上昇してくる他に今の所想定できるルートは存在しない。よってスラブからの脱水があることは明らかである。

Key words: Melt inclusion, Noble gas isotope ratio, Slab, Mantle xenolith,

*Corresponding author: l_yokokura@eis.hokudai.ac.jp

花崗岩体中の斜長石の熱水変質：

微小孔の役割，物質移動および反応速度

湯口貴史(山形大)*・菖蒲澤花穂(山形大)・小北康弘(山形大)・
八木公史(蒜山地質年代学研究所)・石橋正祐紀(原子力機構)・
笹尾英嗣(原子力機構)・西山忠男(熊本大)

Role of micropores, mass transfer and reaction rate in hydrothermal alteration process of plagioclase in a granite

Takashi Yuguchi (Yamagata Univ.)*, Kaho Shoubuzawa (Yamagata Univ.), Yasuhiro Ogita (Yamagata Univ.), Koshi Yagi (Hiruzen Institute for Geology and Chronology), Masayuki Ishibashi (JAEA), Eiji Sasao (JAEA), Tadao Nishiyama (Kumamoto Univ.)

花崗岩体中の地質環境特性（流体の化学的特徴等）の長期的な将来予測は，地下深部領域を活用する事業（高レベル放射性廃棄物の地層処分や石油・天然ガスの地層貯蔵など）の安全評価を行う上で重要な課題である．この将来予測のためには，過去の地質環境の長期変遷の理解が重要である．特に過去の流体の化学的特性を復元するためには，流体の化学特性を記録する変質鉱物を研究対象とすることが有効となる．そこで本報告では，中部日本の土岐花崗岩体中に認められる斜長石の熱水変質プロセスを，斜長石中の微小孔の役割，物質移動，反応速度の観点から論じ，斜長石の変質をもたらす熱水の化学的特徴の変遷について言及する．

斜長石の変質はアルバイト化，カリ長石化，およびイライトの形成により特徴づけられる．本研究では，1) 変質領域と非変質領域の微小

孔の分布特性の相違，2) 反応式の構築による斜長石変質に伴う流入・流出成分の解明，3) イライト K-Ar の年代決定に基づく，変質年代・温度条件の推定，および4) 斜長石の変質をもたらす年代・温度条件における熱水の化学的特徴の時間的な推移について論ずる．

変質領域と非変質領域の微小孔の分布の解析によって，微小孔は斜長石変質の初期に，アノーサイト成分の溶脱により生じ，微小孔は斜長石内部への熱水の浸透に寄与することを明らかにした．また微小孔の伸長方向の解析は，変質領域において，微小孔は黒雲母から変質した緑泥石との連結を示唆する．緑泥石化で放出された成分が微小孔を通路として，斜長石内部に供給されることを示す．

連続的な緑泥石化・斜長石の変質により熱水中の Al, Fe, Mn, Mg が減少し，Ca, F が増大する化学的特徴の経時的変化を得た．

Keywords: Plagioclase alteration, Micropores, Hydrothermal fluid, Illite K-Ar age, Toki granite.

*Corresponding author: takashi_yuguchi@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

伊豆衝突帯に分布する中新世甲斐駒ヶ岳花崗岩質岩体の 定置深度の見積もり

渡邊 早姫 (九州大学院・理) ・ 齊藤 哲* (愛媛大院・理工)

Estimation of emplacement depth of the Miocene Kaikomagatake pluton in the Izu Collision Zone

Saki Watanabe (Kyusyu University), Satoshi Saito* (Ehime University)

The Miocene Kaikomagatake pluton is one of the Neogene granitoid plutons exposed in the Izu Collision Zone. The pluton intrudes into the Cretaceous to Paleogene Shimanto accretionary complex of the Honshu arc along the Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line. The pluton consists of hornblende- and biotite-bearing granodiorite, monzogranite and granite (*sense stricto*). In order to constrain the emplacement depth of the pluton, we applied the Al-in-hornblende barometers (Anderson and Smith, 1995; Mutch et al., 2016). We used samples with mineral assemblage of hornblende + biotite + plagioclase + quartz + K-feldspar + magnetite + ilmenite ± sphene ± allanite. Rim compositions of hornblende in contact with quartz were used for barometry. Applying the barometers to 8 samples of the Kaikomagatake pluton yielded 2.2 - 3.6 kbar (Anderson and Smith, 1995) and 2.5 - 3.1 kbar (Mutch et al., 2016). The estimated pressures correspond to ~9 - 14 km for the emplacement depth of the Kaikomagatake pluton.

花崗岩質岩体の定置深度は、花崗岩質マグマの生成を伴う造山帯の構造発達史を明らかにする上で重要な情報である。本研究では伊豆衝突帯北西部に分布する中新世甲斐駒ヶ岳花崗岩質岩体について角閃石 Al 地質圧力計を用いた定置深度の見積もりを行った。

甲斐駒ヶ岳岩体は、赤石山地北端部に南北約 20km、東西約 10km にわたって糸魚川-静岡構造線沿いに分布している。角閃石黒雲母花崗閃緑岩～黒雲母花崗岩を主体とする岩体であり、四万十帯に接触変成作用を与えて貫入している。本研究では、角閃石+黒雲母+石英+斜長石+カリ長石+磁鉄鉱+イルメナイト±チタン石±褐簾石の鉱物組み合わせをもつ 8 試料について角閃石 Al 地質圧力計(Anderson and Smith, 1995; Mutch et al., 2016)を適用した。圧力計には、愛媛大学理学部設置の SEM-EDS を用いて分析した、石英と接する角閃石のリム組成を用いた。

本研究により得られた圧力は、2.2～3.6 kbar (Anderson and Smith, 1995) および 2.5～3.1 kbar (Mutch et al., 2016)である。これらの圧力はおよそ 9～14km の深度に相当し、甲斐駒ヶ岳岩体は伊豆衝突帯の上部～中部地殻に定置したものと考えられる。

引用文献:Anderson and Smith (1995) *Am Mineral* 80, 549–559; Mutch et al. (2016) *CMP* 171: 85, DOI 10.1007/s00410-016-1298-9.

Keywords: Kaikomagatake granitoid pluton, Al-in-hornblende geobarometer, Izu Collision Zone

*Corresponding author: saitotetsu@sci.ehime-u.ac.jp

山口県中部，山陽帯に産する複合岩体のマグマ過程

児玉省吾，大和田正明，今岡照嘉（山口大学），亀井淳志（島根大学）

Magma process of the plutonic complex in Sanyo zone, Yamaguchi Prefecture, SW Japan.

Shogo Kodama*, Masaaki Owada, Teruyoshi Imaoka (Yamaguchi Univ.), Atsushi Kamei (Shimane Univ.)

The Susuma-Nagao granodiorite, central Yamaguchi, contains a gabbro body. The gabbro is divided into two types; fine-grained gabbro and cumulate. Considering Sr–Nd isotopic compositions, they are derived from the same parental magma and belong to the transitional zone.

中国地方には、白亜紀~古第三紀に活動した火成岩類が広く分布し、これらは北~南へ山陰帯，山陽帯および領家帯に区分される (Ishihara, 1977). 山口県中部，須々万地域には山陽帯に属する須々万-長穂花崗閃緑岩が分布する(村上，1986). 本研究によってこの岩体の東縁に1km×1kmのストック状斑レイ岩を伴うことを新たに見出した. 山陽帯西部における斑レイ岩などの苦鉄質岩の報告・研究例は少ない. よって，今回新たに見出した斑レイ岩の地質学的・岩石学的検討を行い，山陽帯に産する苦鉄質岩の位置付け，須々万-長穂花崗閃緑岩との成因関係を議論する.

花崗閃緑岩は中粒・塊状，明るい灰色で，斜長石，角閃石，黒雲母，石英，およびカリ長石からなる. 花崗閃緑岩から黒雲母を分離し，K-Ar年代をGeoChron社に依頼して測定した. 結果は92.1 Maを示す. 斑レイ岩は塊状で玉石状に産し，暗灰色~青灰色を示す. 露頭産状・岩石組織および鉱物・全岩化学組成の特徴から，細粒斑レイ岩と集積岩に区分できる. 細粒斑レイ岩は斜長石，角閃石および黒雲母で構成され，斜長石は累帯構造を示す. また，角閃石のコア部には単斜輝石を伴うことが

ある. 集積岩は，鉱物量比やファブリックの違いにより層状構造が発達する. 構成鉱物によって，斜長石に富み，角閃石を伴う岩相と，角閃石と単斜輝石・斜方輝石に富み，少量のカンラン石と斜長石を含む岩相に区分される. 両岩相とも斜長石は累帯構造を示さない. 全岩化学組成において，花崗閃緑岩と細粒斑レイ岩一連のトレンドを形成する. コンドライトで規格化したREE組成は，細粒斑レイ岩を挟んで花崗閃緑岩はEuの負異常，集積岩がEuの正異常の対照的パターンをとる. 細粒斑レイ岩は，MgO含有量が8~10 wt.%でMg#が62~68と，比較的未分化玄武岩に近い. また，地球科学的判別図では島弧玄武岩の組成に類似する. 92 Maで補正した花崗閃緑岩，細粒斑レイ岩および集積岩のSr–Nd同位体組成は，均質で，同一の親マグマに由来すると考えられる. また，同位体組成は，Kagami et al. (1992)やIizumi et al. (2000)による漸移帯の特徴を示す.

Keyword : SW Japan, Sanyo zone, Gabbro, Granodiorite, Magma process,

E-mail : i002wb@yamaguchi-u.ac.jp

蔵王火山，五色岳火砕岩類 unit IV-5 の噴火準備過程

佐藤 初洋 (山形大・院理工)・伴 雅雄 (山形大・理)

Pre-eruptive processes of Goshikidake pyroclastic rocks in Zao volcano, NE Japan

Motohiro Sato* (Grad. Sch. Eng. & Sci., Yamagata Univ.), Masao Ban (Dept. Sci., Yamagata Univ.)

1. イントロダクション

蔵王火山は東北地方の中で噴火記録が最多の活火山であり、特に 2013 年以来噴火の前兆的諸現象が観測されており、近い将来の噴火が懸念されている。今後の火山活動の推移を検討するには、過去の噴火プロセスを把握しておくことが重要である。本研究では、蔵王火山の歴史時代の噴出物である五色岳火砕岩類 unit IV-5 噴出物に注目する。本噴出物は五色岳山頂付近に露出よく連続的に分布していることから、火山活動の時間変化を追うことが可能であること、また蔵王火山における最も新しい時期のマグマティックな噴火であることから、今後のマグマプロセスを予測する指針となることが期待できる。

2. 岩石記載

五色岳火砕岩類は傾斜不整合などをもとに unit I-V に分けられ、このうち unit IV は 1-5 の subunit に細分されている。噴出物はマグマ水蒸気爆発に伴う多数のサージ堆積物とスコリア質の降下火砕物の濃集層からなる。噴出物は斑晶として斜長石、直方輝石、単斜輝石、磁鉄鉱を含む中間カリウム・カルクアルカリ系列の玄武岩質安山岩-安山岩で、SiO₂ 量は 57.5 wt.%前後に集中している。鉱物化学組成は、斑晶コアでは斜長石は An₆₄₋₆₈、直方輝石は Mg# = 64-66 にピークがみられる

が、まれに高 An (An₇₂₋₇₉)、高 Mg (Mg# = 72-78) のコアが見られる。マイクロライトについては、斜長石は An₆₀₋₆₄、直方輝石は Mg# = 64-66 にピークが見られた。

3. マグマの混合・上昇のタイムスケール

直方輝石斑晶は外縁部にマグマ混合を示唆する逆累帯構造がみられ、BSE 像および EPMA による鉱物化学組成から、Mg# = 71-73、幅数 μm の Mg-rich zone と Mg# = 69-70、幅数 $10\mu\text{m}$ 程度の Reverse zone の 2 種類が認められた。これらの逆累帯構造を基に、混合後の滞留時間を、Fe-Mg 拡散プロファイルと比較して推定した。拡散開始前の初期プロファイルは、拡散係数が小さい元素 (Al, Ca) の値から Mg# を推定して計算を行った。この結果から、直方輝石斑晶の滞留時間は、Mg-rich rim においては 1.5 日 - 2 週間、Reverse zoned rim においては 5 - 20 年という値が得られた。

さらに BSE 像の解析からマイクロライト数密度脱水速度計より減圧速度を見積もり、マグマの上昇の時間スケールを推定した。得られた減圧速度より、蔵王火山の浅部マグマだまり深度が 7-9 km 程度であることを考えて見積もった噴出するまでの時間は数日程度と推定された。この結果は直方輝石斑晶の Mg-rich rim の拡散タイムスケールとほぼ同じかやや短い。

Keywords: Zao volcano, pre-eruptive process, magma feeding system, magma mixing, residence time

*s185204m@st.yamagata-u.ac.jp

伊豆半島東部に産する火山岩類の化学的 および鉱物学的な特徴

高野 愛・西居 俊基・小林 祥一*(岡山理大・理)

Mineralogical and chemical characteristics of volcanic rocks from the eastern part of Izu peninsula

Ai Takano, Toshiki Nishii and Shoichi Kobayashi* (Okayama Univ. Sci.)

伊豆半島東部にはプレート運動によって生じたとされる北西-南東方向の割れ目に沿って玄武岩～玄武岩質安山岩が分布し、これら火山岩類の地球化学的研究がこれまで多くなされている(例えば、高橋他, 2002; 鈴木, 2000)。本研究では、Koyama & Umino (1991), 小山他(1995)によって示された火山列のうち、1)0～4kaの間に噴出した岩山から伊雄山のグループ、2)10～20kaの川久保川から稲取のグループ、3)20～40kaの寒天林道、鉢ノ山から河津筏場までのグループに注目し、各グループでの岩石中の微量成分、および鉱物学的特徴、特に斑晶鉱物に認められる累帯構造がマグマ分化、混合作用を記録している可能性があることからマグマ組成と累帯構造との関係について検討することにした。

各グループの岩石学的特徴を斜長石斑晶でみると、1)では岩山から東の伊雄山にかけて量比は減少し、粒径は3～4mmから次第に小さくなり伊雄山では、2mm以下である。2)ではあまり変化がなく、3)では寒天林道では長径が1～2mmの細粒で、鉢ノ山では2mm程度になり、南東の河津筏場ではほとんどが2～3mm大となり、斑

晶と石基の区別が明確になる。岩石中の希土類元素をみると、1)では岩山の一部に重希土の減少が見られるがほぼ同じ傾向がみられる。2)では東側の稲取は他の試料に比べ軽希土の値が低い。3)では南東側の河津筏場では軽希土の値が高く分化が進んでいることが考えられる。Ba/ZrとNb/Zrの関係をみると、1)および3)は比較的正の相関関係を示し、2)は分散している。仮に結晶分化作用との関係でみると、1)は3)に比べ部分溶融度が小さいことを示している。

1)、2)および3)の玄武岩～安山岩質岩のどの岩石中にも認められる斜長石にはほぼ普遍的に累帯構造が認められる。EPMAによるライン分析の結果、1)グループの西側岩山の試料は正累帯構造を、東側の伊雄山の玄武岩中の多くの斜長石は逆累帯構造を、両者の間の矢筈山では、波動累帯構造が普遍的にみられた。3)グループの西側から登り尾南および鉢ノ山の斜長石の中心部では、鏡下では累帯構造が認められるが組成変化は少なく、周辺部で急激にAn成分の減少が認められる。一方、河津筏場では、中心部から次第に減少するが、その後上昇し周辺部で再度減少する傾向がみられる。いずれのグループでも、かんらん石は正累帯構造を示し、斜長石と輝石類は同じ岩石中では同じ傾向を示す。

Keywords: volcanic rock, chemistry, zoning in mineral, Izu

*Corresponding author: kobayashi@das.ous.ac.jp

島原半島に分布する先雲仙・雲仙火山の地球化学的研究

吉田 拓真・柴田 知之 (広島大学)・

杉本 健 (地熱エンジニアリング株式会社)

Geochemical study of Pre – Unzen and Unzen volcano
at Shimabara Peninsula

Takuma Yoshida*, Tomoyuki Shibata (Hiroshima Univ.),

Takeshi Sugimoto (Geothermal Engineering Co., Ltd.)

九州北西部には新生代のプレート内火山が広く分布していて、島原半島も分布域の一つである。この地域では、玄武岩と安山岩で構成される先雲仙火山と、安山岩とデイサイトで構成される雲仙火山の2つの火山活動が認められる (Sugimoto et al., 2005 など)。先雲仙・雲仙火山の地球化学的研究は、測定された微量元素の種類が少なく、マグマの起源について定量的に議論されていない (中田・鎌田, 1988; 宇都ほか, 2002 など)。また、地球物理学的研究から、島原半島の下にはフィリピン海プレートは到達しておらず、太平洋スラブが停滞していることが報告されている (Nakajima and Hasegawa, 2007; Huang et al., 2013)。停滞スラブがマグマの起源に寄与していることは、中国北東部のプレート内火山のマグマの微量元素および同位体組成から指摘されており (Kuritani et al., 2011; Sakuyama et al., 2014 など)、島原半島でも停滞スラブ起源の物質がマグマの起源に寄与している可能性がある。そこで、本研究では、先雲仙玄武岩・安山岩と雲仙安山岩・デイサイトの微量元素分析を行い、Sugimoto et al. (2005; unpublished) による主成分元素組成と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比とともに解析した。その結果、先雲仙玄武岩は軽希土類元素と Nb に富み、Pb に正異常な微量元素パターンを示した。このパターンは、中国北東部に分布するプレート内

火山と類似している。また、先雲仙安山岩および雲仙安山岩・デイサイトは LILE に富み HFSE に枯渇した島弧型の微量元素パターンを示した。

先雲仙玄武岩の起源物質を推定するため、かんらん石最大分別モデル (Tatsumi et al., 1983) と平衡溶融モデル (Shaw, 1970) を用いて、先雲仙玄武岩の初生マグマの主成分及び、微量元素組成を推定した。FeO* と CaO の変化図上で、初生的な先雲仙玄武岩は海洋地殻起源のメルトとカンラン岩の反応で形成される輝岩の領域 (Keshav et al., 2004 など) にプロットされた。さらに、平衡溶融モデル計算を行った結果、初生的な先雲仙玄武岩の微量元素パターンは 90–95% の枯渇マントル成分のメルトと 5–10% の停滞スラブ成分 (海洋地殻、沈み込み堆積物、カーボナタイト) のメルトの混合によって再現することができた。一方で、先雲仙安山岩と雲仙安山岩・デイサイトは SiO_2 濃度の増加とともに $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比も増加する傾向が認められた。このような傾向は結晶分化作用では説明できない。フィリピン海スラブの到達が認められない島原半島において、これらの岩石が島弧型の微量元素パターンを示すのは、そのような性質を持つ地殻物質が寄与している可能性が高い。島原半島における上部マントルダイナミクスについては今後議論する予定である。

Keywords: Pre-Unzen volcano, Unzen volcano, intraplate volcano, source materials, stagnant Pacific slab

*Corresponding author: m183484@hiroshima-u.ac.jp

奄美大島の付加体の碎屑性ジルコン年代

堤 之恭・谷 健一郎 (国立科学博物館)

Detrital zircon U-Pb dating of accretionary complexes in the Amami Oshima Island, southwest Japan

Yukiyasu TSUTSUMI* and Kenichiro TANI (Nat. Mus. Nat. Sci.)

We investigated U-Pb age of detrital zircons from accretionary complexes in the Amami Oshima Island. Four samples were from the Amami and Naon complexes which attribute to Shimanto and Chichibu complexes, respectively. Similar age distributions of the samples showed the deposition age and provenances are not so different between the samples. Considering the youngest zircon(s), it is thought to be that the accretionary age of at least a part of the Naon Complex is after late Early Cretaceous.

奄美大島の基盤は、ほぼ全域が付加体で構成されている。四万十帯に対比される新小勝・役勝・名瀬の3ユニットから成る奄美コンプレックスと、秩父帯に対比される名音及び湯湾コンプレックスから成るとされる。しかし、秩父-四万十境界、いわゆる「仏像構造線」の位置に関しては、幾度となく変遷してきた。本研究では、奄美大島を構成する各付加体の堆積年代及び後背地を検討すべく、碎屑性ジルコン年代の測定を行った。

その結果、奄美コンプレックスの各ユニットは最若ジルコン年代・ジルコン年代分布ともに大きな違いが見られず、堆積年代及び後背地共にほぼ共通であると思われる。

一方、名音コンプレックスに関しては、約260 Ma および約380 Ma のピークが顕著である点での違いはあるものの、基本的には奄美コンプレックスの年代分布と類似する。また、100 Ma 前後のジルコンが複数見られるために、今回の試料に関しては堆積年代が前期白亜紀の後期以降であると考えられる。

今回の結果は、名音コンプレックスの少なくとも一部は四万十帯に対比されることを示し、奄美大島における「仏像構造線」の位置の再検討が必要であることを示唆する。

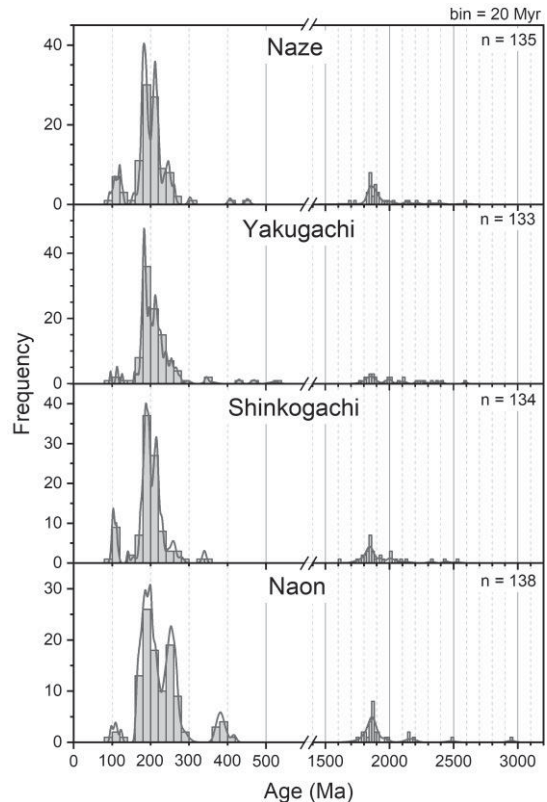


Figure: Density diagram of concordant zircon U-Pb ages of the samples.

Keywords: detrital zircon, U-Pb age, Butsuzo Tectonic Line, Amami Oshima Island

*Corresponding author: ytsutsu@kakhaku.go.jp

人工知能による深層学習を利用したヒスイ判別機の開発

小河原 孝彦* (フォッサマグナミュージアム)

Development of Jadeitite judgment machine using deep learning by artificial intelligence

Takahiko Ogawara* (Fossa Magna Museum)

糸魚川市にあるフォッサマグナミュージアムは、糸魚川ユネスコ世界ジオパークの中核施設であり、1994年に開館し、2015年にリニューアルした地質系の博物館である。ミュージアムの主要な展示物は糸魚川産のヒスイであり、2017年度は90,117人の来館者があった。

ヒスイは糸魚川市内の海岸でも見つけることができ、市民や観光客が海岸での石拾いを楽しんでいる。フォッサマグナミュージアムは開館当初から、市民に広く開かれた博物館を目指し、海岸などで採集した石の名前の鑑定を窓口で学芸員が行っている。この石の鑑定は近年増加傾向にあり、2015年度は年間6,931件、2016年度は年間12,014件、2017年度は年間17,370件であった。この石の鑑定の大半が、どの岩石がヒスイかを知りたいという動機である。

近年の、石の鑑定の大幅な件数増加に、博物館側では対応に苦慮している。今回の研究では、海岸の礫の写真からヒスイの自動判別ができる機器を開発し、学芸員の代わりとなる人工知能による機械学習を利用した石の鑑定の可能性を検討した。

近年、コンピューターの進歩により、人工知能を利用した画像の深層学習が話題となっている。地質学的分野での応用例としては、画像の深層学習による微化石の自動分類評価が山口ほか(2018)などによって報告されているが、岩石の分類に人工知能による画像の深層学習を利用した例はない。

画像の深層学習による分類は、Google, Microsoft, IBMを始め、多くの会社や研究機関が研究開発を行っている。本研究では、2015年にGoogleが開発した機械学習のソフトウェアライブラリであるTensorFlowを利用し、画像分類と物体検出に適応したアーキテクチャのNASNetを転移学習に用いた。

学習に利用した岩石は、糸魚川の海岸で採取した礫である。ヒスイの礫に関しては、博物館職員の協力を得て収集した。これらを、ヒスイとヒスイ以外の岩石(流紋岩・安山岩・玄武岩・石英斑岩・ヒン岩・花崗岩・礫岩・砂岩・泥岩・石灰岩・蛇紋岩・ロジン岩・緑色岩)に分類した。これらをNikon D5600を用いて、岩石の組織が判別できるように接写で、合計約13,000枚の写真撮影した。そして、教師画像としてヒスイ及びヒスイ以外の2種類に分類しNASNetに転移学習させた。

NASNetに約13,000枚の岩石写真を、教師画像として転移学習させた結果、20,000回の学習で、ヒスイとヒスイ以外の認識率は約96%となった。

教師画像とは別の画像を用いて、認識率の確認をしたところ、20枚の写真を用いたヒスイの的中率は95%であり、13枚の写真を用いたヒスイ以外の岩石の的中率は100%であった。

今回の研究から、人工知能を用いた画像の深層学習によって、ヒスイの認識が可能であることが明らかとなった。今後は、さらなる認識率の向上の為に教師画像の追加や、岩種ごとの分類、スマートフォンで撮影した礫の画像の分類なども実施していきたい。

引用文献

画像認識・機械学習による微化石の自動分類の評価
山口 龍彦ほか, 地球惑星科学連合講演要旨(2018)

Keywords: Artificial Intelligence, Deep Learning, TensorFlow, Itoigawa, Fossa Magna Museum

*Corresponding author: takahiko.ogawara@city.itoigawa.lg.jp

肥後および西彼杵変成岩中より見出された

ダイヤモンド様物質の鉱物学的特徴

大藤 弘明*, 福庭 功祐 (愛媛大・GRC), 西山 忠男 (熊本大・先端科学)

Mineralogical characteristics of diamond-like grains found in Higo- and Nishisonogi metamorphic rocks

Hiroaki Ohfuji*, Kosuke Fukuba (GRC, Ehime Univ.), Tadao Nishiyama (Kumamoto Univ)

Here we report the mineralogical characteristics of diamond-like grains found in Higo- and Nishisonogi metamorphic rocks. In the former rocks, they occur inside negative crystals in chromite and consist of randomly aggregated nanocrystalline graphite, which may be a pseudomorph after diamond upon the retrogressive phase transition during ascending of the host rock. In the latter, carbonaceous grains occur as angular to subhedral grains of $\sim 0.5 \mu\text{m}$ mostly in pore spaces in the phengite matrix of metapelite. Electron diffraction analysis under TEM revealed that they are indeed single crystalline diamond grains.

大陸衝突によって形成された造山帯沿い (チベットやウラル地域) に分布する超高压変成岩中やオフィオライト中にはダイヤモンドが含まれていることが知られている (Ogasawara et al., 2000; Yang et al., 2007; Liou et al., 2009). 近年, 日本の九州地方に分布する肥後変成岩および西彼杵変成岩中からもダイヤモンドと考えられる炭素物質が発見され (Nishiyama et al., 2014, JpGU), 注目を浴びている. いずれの試料の場合も同定の決め手は, 顕微レーザーラマン分光測定において, ダイヤモンドに特有の $1330\text{-}1332\text{cm}^{-1}$ のピークが認められたことであった. この観察の直後から著者らはそのようなダイヤモンド様の物質の直接観察を目指して, 外部からのコンタミの可能性などにも注意を払いながら慎重に観察試料を作成し, 電子顕微鏡観察を行ってきた. 本講演ではその結果について紹介したい.

まず, ダイヤモンド様物質を含むクロミタイト (肥後) および泥質片岩 (西彼杵) の厚片や岩石チップに対して, JEOL 製クロスセクションポリッシャを用いて Ar イオンビーム加工を施し, 機械研磨ダメージや外部からのコンタミの影響のないイオン研磨断面を作成した. 帯電防止のため, 表面にオスミウ

ムを蒸着した後, FE-SEM-EDS による組織観察と化学分析を行った. さらに, ダイヤモンド様物質の濃集部からデュアルビーム FIB を用いて薄膜を切り出し, FE-TEM-EDS による観察および化学分析を行った.

肥後変成岩 (クロミタイト) 中のダイヤモンド様の物質は, クロミタイト中に含まれる負晶中に $1 \mu\text{m}$ ほどの紡錘形の粒子として観察された. またそのすぐ近傍には $0.5 \mu\text{m}$ ほどの NaCl 粒子も認められた. この部分から FIB で薄膜を切り出し TEM で観察したところ, ダイヤモンド様の粒子はランダムに集合した径数十~数百 nm の極めて細粒なグラフアイトよりなることが分かった. 産状を踏まえると, ダイヤモンドの後退相転移によって生じた可能性も高いといえる.

一方, 西彼杵変成岩 (泥質片岩) 中のものは基質を構成するフェンジャイトの空隙部に径 $0.4\text{-}1 \mu\text{m}$ ほどの不定形から半自形 (八面体様) の粒子として濃集しており, ドロマイト, マグネサイトなどの炭酸塩を伴う場合が多い. 同領域から FIB で薄膜を切り出し, TEM 下で電子線回折によって調べたところ, 確かにダイヤモンドであるということが分かった. 現在, より詳細な観察を進めており, その結果について講演で報告する.

Keywords: Diamond-like grains; Microtexture; Metamorphic rocks; TEM

*Corresponding author: ohfuji@sci.ehime-u.ac.jp

八方超苦鉄質岩体の蛇紋岩中に産する鉄モンチセライト

野坂俊夫* (岡山大学)

Ferroan monticellite in serpentinites from the Happo ultramafic complex

T. Nozaka* (Okayama Univ.)

Ferroan monticellite (or magnesian kirschsteinite) occurs in the Happo ultramafic complex, central Japan. The ferroan monticellite has irregular shapes and replaces primary olivine in serpentinized peridotites. The ferroan monticellite has an ideal composition with total cation ~ 3.0 and Si ~ 1.0 on the basis of O = 4.0, and Ca/(Mg + Fe + Mn) mol ratio ~ 1.0 ; however, it is different from previously reported monticellite compositions in high iron [Mg/(Mg + Fe) = 0.36-0.61] and high manganese contents (MnO = 2.1-3.8 wt%). Observed textures suggest the coexistence of the ferroan monticellite with antigorite \pm diopside. Thermodynamic calculations in the simplified CSMH system show that the monticellite + antigorite assemblage is stable at a low-temperature ($< 450^\circ\text{C}$), and low SiO_2 and high $\text{Ca}^{2+}/(\text{H}^+)^2$ activities.

八方超苦鉄質岩体の蛇紋岩中から、鉄モンチセライト (または Mg キルシュスタイナイト) を発見した。モンチセライトはこれまでにキンバーライトやスカルンなどから報告されており (例えば Abersteiner et al., 2018), 稀にかんらん岩にも産するが (Nagata, 1982), 蛇紋岩中からはおそらくこれが初めての発見である。

その化学組成は、酸素数を 4.0 としたときの陽イオン総計が 3.0, Si が 1.0, Ca/(Mg+Fe+Mn) が約 1.0 と、ほぼ理想的組成に近いが、これまでに報告されているモンチセライトとは Fe と Mn の含有量が明らかに異なっている。他地域のモンチセライトは化学組成が CaMgSiO_4 に近く、Mg/(Mg+Fe)モル比が 0.8 を超えることは少ない (Deer et al., 1982; Abersteiner et al., 2018)。これに対して、八方に産するものは鉄が多く [Mg/(Mg+Fe)=0.39-0.61], magnesian kirschsteinite と記載されているものに近い組成を持つ。また MnO が 2.1-3.8wt% と、他地域に比べてかなり多いのも特徴である。

八方の鉄モンチセライトは不規則な形態を持って初生かんらん石を置換しており、アンチゴライト±透輝石と共存している。透輝石とかんらん石が直に接することはないことから、かんらん石+透輝石よりもモンチセライト+アンチゴライトの組み合わせが安定であったと考えられる。

単純化した CSMH 系の熱力学的計算によると、モンチセライト+アンチゴライトは 450°C 以下の温度で、低いシリカ活動度と高い $\text{Ca}^{2+}/(\text{H}^+)^2$ 活動度のもとで安定である。

文献 : Abersteiner, A. et al. (2018) *Chemical Geology*, 478, 76-88; Deer, W.A. et al. (1982) *Rock-Forming Minerals 1A: Orthosilicates*, 2nd Ed, Longman; Nagata, J. (1982) *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 77, 23-31.

Keywords: ferroan monticellite, antigorite, olivine, serpentinite, Happo ultramafic complex

*Corresponding author: nozaka@cc.okayama-u.ac.jp

流体包有物からなにがどうわかるか？

川本 竜彦^{1,*} (¹ 京都大学・理・地球熱学)

Today's fluid inclusion study

KAWAMOTO, Tatsuhiko^{1,*} (¹ Inst Geothermal Sciences, Grad School Science, Kyoto Univ)

I summarize today's fluid inclusion study containing types of fluid inclusions, instruments, and new discoveries.

はじめに 流体包有物の研究は、鉱床学の研究者によって重宝されてきた手法で長い歴史を持つ。私は、地質学全般にもっと普及しても良い手法と考えるので、この機会に紹介したい。

対象 流体包有物には、ホスト結晶の成長と同時に取り込まれた流体と、その後結晶に入り込んだ流体がある。変成岩や堆積岩の流体包有物では前者 (primary な流体包有物) が、ホスト鉱物の成長時に存在した流体の化学組成を記録すると考える (Kawamoto et al. 2018 Lithos)。マントル捕獲岩中の流体包有物は後者 (secondary な流体包有物) で、マントルに入って来た流体の化学組成を記録していると考え (Kawamoto et al. 2013 Proc Natl Acad Sci USA, Kumagai et al. 2014 Contrib Mineral Petrol)。一方、複雑な流体履歴を持つ岩石もある。その場合、流体包有物の解析も複雑だ (例えば、Fu et al. 2001J met Geol)。その岩石を研究したい場合や、複雑な履歴を解釈したいのなら、仕方ない。

流体包有物の道具 対物レンズ: マイクロサーモメトリー法は加熱冷却ステージ (リンカム社製が一般的) を顕微鏡下に置いて行う。対物レンズの先から試料までの作動距離が 8 mm 以上あると快適に使える。ニコンが 2012 年 9 月に発売した 10 mm の作動距離を持つ

100 倍の対物レンズは十分に使用でき、3 μm 程度の小さな流体包有物の塩濃度と均質化温度をマイクロサーモメトリー法によって推定することが可能になった。このサイズは従来挑戦されたことのない領域だと思う。

ラマンマッピング: 共焦点光学系のラマンマッピングが可能になり、流体包有物中の物質の同定や空間分布を容易に理解できるようになった。

化学分析: マイクロサーモメトリー法では、氷の融解温度の凝固点降下から NaCl 当量を推定するが、下記の方法により実際のイオンの組成を知ることが可能になった。

1 エキシマレーザーを用いた LA-ICP-MS を用いて、Na/K の比は推定できる。

2 電子顕微鏡内で流体包有物を凍らせたまま集束型イオンビームで表面を出し、EDS 検出器で化学分析する手法が開発されている (Yoshida et al. Geochem Jour)。

最近の発見 ピナツボのマントル捕獲岩に含まれる流体包有物の Na/K 比は、これまで噴出岩の組成分析から推定されて来た「スラブ由来の水流体成分」の Na/K 比と似ている。ラマンマッピングによって、硫酸塩の存在がわかったこと。これにより沈み込み帯のマグマが酸化的であることを説明できる。

Keywords: fluid inclusion, salinity, microthermometry, Raman microscopy, calc-alkaline rock series

*Corresponding author: kawamoto@bep.vgs.kyoto-u.ac.jp

島弧オフィオライトから読み取る上部マントル火成作用：

トルコ、メルシンオフィオライトの例

石丸聡子・犀川雄二（熊本大・院）・三浦真（金沢大）・
Osman Parlak（チュクロバ大）・荒井章司（金沢大）

Igneous processes recorded in a supra-subduction zone ophiolite: An example of the
Mersin ophiolite, southern Turkey

Satoko Ishimaru*, Yuji Saikawa (Kumamoto Univ.), Makoto Miura (Kanazawa Univ.),
Osman Parlak (Chukurova Univ.), Shoji Arai (Kanazawa Univ.)

島弧マントルの情報は島弧に産するかんらん岩捕獲岩の研究によって主にもたらされており、様々な性質(物質的・地球化学的特徴など)が明らかにされつつある(例えば、Arai et al. 2007)。しかし、捕獲岩はその小ささから(ほとんどは< 1 m)それぞれの岩相の空間的広がりなどの全体像を捉えるのは困難である(荒井ほか 2005)。一方で、オフィオライトのマントル部や固体貫入かんらん岩体は大規模に露出するため、捕獲岩で得られた情報を補完する重要な情報源である(荒井ほか 2005)。近年では、噴出岩の化学的性質からオフィオライトの形成場についての議論が多くなされ、島弧セッティングで形成されたと考えられるオフィオライトも多数見出されている(例えば、Dilek & Furnes, 2014)。本研究では、数多いトルコのオフィオライトの中でも最も島弧的な性質が強いと考えられるトルコ南部のメルシンオフィオライトのかんらん岩について基本的性質を示し、マグマ生成過程やマントル改変過程について考察をおこなう。

試料は、上位から層状構造を示す(layered ultramafics: LU) 単斜輝岩-ウェールライト-ダナイト、モホ遷移帯(MTZ)のウェールライト

Keywords: suprasubduction zone ophiolite, ultramafic rocks, high degree of mantle melting

*Corresponding author: s_ishimaru@kumamoto-u.ac.jp

-ダナイト、マントルかんらん部のはルツバーガイト-ダナイトである。MTZではダナイトが大規模に露出している。マントル部ではダナイトはハルツバーガイトの構造を切っており、しばしば単斜輝石がポケット状に濃集する様子が観察される。全ての試料でかんらん石は高いFo値を示すが(Fo90-93)、NiO含有量はLUとMTZでは低く(0.14-0.45 wt.%)、マントルかんらん岩では(0.35-0.48 wt.%)であった。スピネルのCr# (=Cr/(Cr+Al) 原子比)は全てにおいて高く(0.60-0.90)、TiO₂含有量は低い(< 0.2 wt.%)。鉱物の主要元素組成と単斜輝石と直方輝石の希土類元素組成から、マントル部のハルツバーガイトはH₂O存在下で非常に高い部分溶融(~35%)によって形成された溶け残り岩であると考えられる。また、LUの岩石はボニナイト的なマグマからの結晶集積によって形成され、MTZの岩石は高枯渇度のかんらん岩とボニナイト的なマグマとの反応岩であると推定された。

【引用文献】

荒井ほか(2005) 岩石鉱物科学 34, 133-142.
Arai et al. (2007) Gondwana Res. 11, 180-199.
Dilek and Furnes (2014) Elements 10, 93-100.

含水マントルかんらん石の脱水素化・内部酸化について

荒井章司 (金沢大・国際基幹教育院)

Dehydrogenation/internal oxidation of mantle hydrous olivine

Shoji Arai* (Inst. Liberal Arts & Sci., Kanazawa Univ.)

はじめに マントル中の水あるいは水素の存在量・存在形態に関しては多くの議論がなされている (例えば, Peslier et al., 2017)。よく知られているように, マントル中の水はその物性やマグマ生成に大きな影響を与える。マントル内での水や水素の振舞い等については不明な点が多い。ひとつには水素の拡散速度が大きく, 移動が観察しにくいことが理由としてある。学会で既報 (荒井ほか, 2013 JAMS; Arai et al., 2015 EGU) のように, 我々は幌満かんらん岩体などで“黒色かんらん石”よりなる黒色を呈する特異なダナイトを発見した。この“黒色かんらん石”は地球深部での水素の振舞いを示唆し, その成因および成因の示唆するものの重要性を検討する。

黒色ダナイト・“黒色かんらん石” 典型的なものは北海道幌満かんらん岩体に見出せる。SDW 類と呼ばれる集積岩的なダナイト〜ウェールライトの層が MHL 類のハルツバーナイト中に特徴的に産する (Takahashi, 1991)。この SDW の一部は新鮮であるが, 顕著に黒色を呈する。これはかんらん石中の微細な磁鉄鉱の包有物の存在による。上記 SDW 類で最も厚い層 (20 m) では中心部の

最も分化した部分で黒色が顕著である。磁鉄鉱は $1 \mu\text{m}$ 以下のロッド状でかんらん石中に, 粒界やクラックと無関係にほぼ一様に分布する。かんらん石から二次的に析出したものと解釈できる。磁鉄鉱は常に単斜輝石 (ディオプサイド) を伴っている。磁鉄鉱の生成時に外部より酸素が導入された形跡は全くなく, 内部での酸化によるものである。これらの特徴は初生的な水 (OH) を含むかんらん石から, 水素のみが散逸したとすると最もうまく説明できる。“黒色ダナイト”は, オマーン・オフィオライトの非調和性ダナイトとして, また岩内岳岩体中にも認められる。

一般的重要性への示唆 黒色ダナイト中で初生的クロマイトの周囲にはクリアなハローが存在する。また, ダナイトの粒界には単斜輝石が見出される。これらは“黒色かんらん石”が通常のかんらん石に変化する経路が見出せる。すなわち, 含水かんらん石→無水かんらん石+水素+輝石相+スピネル相となる。マントル中の種々の過程で形成された含水かんらん石は, 脱水素に伴い輝石, スピネルを形成しつつ無水かんらん石に変化し, 地球の水・水素循環に貢献している。

Keywords: black-colored dunite, hydrous olivine, dehydrogenation, internal oxidation, upper mantle

Corresponding author: ultrasa@staff.kanazawa-u.ac.jp

福岡県宗像市筑前大島に見いだされた 等粒状組織を有する岩石について

棟上俊二* (福教大)

The Discovery of Equigranular Textured Rock in Chikuzen Oshima, Munakata, Fukuoka Prefecture Japan

TOJO, Shunji* (Fukuoka Kyoiku Daigaku)

There is little researched about plutonic rock in Chikuzen Oshima, Munakata City, Fukuoka Prefecture, Japan. Exposure of equigranular textured rock is found about 100m east of the Miyazaki area of the island. The exposed rock is about 20m in width, adjacent to the Cretaceous Shimonoseki subgroup and is comprised of K-feldspar, plagioclase (sericited), quartz, hornblende, clinopyroxene, and orthopyroxene with a size of *ca.* 1mm.

玄界灘に面する福岡県宗像市は複数の離島があり、筑前大島はその中でも最大の島である。シームレス地質図によると本島は古第三系神崎層が北西部海岸沿いに一部露出しているのを除いて白亜系関門層群の下関亜層群が主要な地質帯をなしている。

本研究では本島東部の宮崎地区からさらに東へ海岸伝いに約 100m 程度の位置で採取した岩石について記載する。露頭では全般的にはやや優白質粗粒で角閃石と覚しき鉱物を多数認めたので閃緑岩または花崗閃緑岩との記録が野帳に残されている。岩体自体は幅およそ 20m 程海岸線に沿って露出しており、その周囲は下関亜層群の変質安山岩で境界は明瞭ではない。鏡下観察の結果は図 1 のとおりで、5mm 大の斜長石が散在する他は全体的には 1mm 前後の他形鉱物粒が等粒状組織をなす岩石である。他に無色鉱物としてはカリ長石 (パーサイト)、石英とセリサイト化した斜長石がありこれらでモードとしては概ね 8 割を占めておりおよそ珪長質な岩石と推測される。有色鉱物としては黒雲母・角閃石・斜方輝石・単斜輝石が含まれており、珪長質深成岩としてはあまり一般的ではない鉱物組成を有している。斜方輝石はかなり稀なのに比べ、単斜

輝石はより見つけやすい存在である。鉱物の化学組成は分析する時間がなかったが、単斜輝石はかなり透輝石に近いように見える。清島ほか(1969)では本島最高峰の御嶽はひん岩脈であり、ENE-WSW の岩脈としてマップに描かれている。今回の露頭はこの延長線上の可能性があり、ひん岩脈の岩相変化の一部分を見ているという解釈もあり得るのかも知れない。



図 1. 十字ニコル，底辺約 3mm。

清島信之・原田種成・奥村正孝(1969)：地調月報，20，739-742.

Keywords : Chikuzen Oshima, plutonic rock, the Shimonoseki subgroup

*Corresponding author: stojo@fukuoka-edu.ac.jp

周琵琶湖花崗岩体により接触変成作用を受けた

ホルンフェルス中の堇青石

原 俊介、大井 修吾* (滋賀大・教育)

Cordierite in hornfels formed by contact metamorphism by granitic masses around Lake Biwa

Shunsuke Hara and Shugo Ohi* (Edu. Shiga)

1.はじめに

滋賀県は琵琶湖を中心に美濃丹波帯と花崗岩体に囲まれており、花崗岩付近の美濃丹波帯は接触変成岩が分布する。

比叡・貝月山・鈴鹿・田上・比良花崗岩体により変成作用を受けたホルンフェルス中に、堇青石斑状変晶の報告例がある。特に比叡・貝月山・鈴鹿花崗岩体では、「花卉状」・「擬六方双晶」・「三連双晶」の堇青石が報告され、高温相であるインド石が成長に関与したと思われる(亀山地域の図福、横山地域の図福、Kitamura and Yamada; 1987)。本研究は変成温度の推定を目的とし、琵琶湖周辺のホルンフェルスの堇青石の三連双晶の有無に着目した。

2.研究方法

比叡花崗岩体の大文字山、田上花崗岩体の大石地域、鈴鹿花崗岩体の山女原地域、比良花崗岩体の岳山北部、貝月山花崗岩体の金糞岳、江若花崗岩体の白谷地域の6地点からホルンフェルスを採取した。

採取した岩石から薄片を作成し、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察、波長分散X線分光法(WDX)による化学組成分析を行った。また必要に応じて、後方散乱電子回折法(EBSD)を用いて結晶方位解析を行った。

3.結果

大文字山、金糞岳の試料からは先行研究のように堇青石三連双晶が確認できた。化学組成分析の結果、大文字山はMgO:FeO=54:46(mol比)、金糞岳はMgO:FeO=57:43(mol比)の堇青石であった。

大石地域の試料からは、芯と花卉からなる花卉状の結晶が観察でき、堇青石三連双晶が確認できた。化学組成はMgO:FeO=56:44(mol比)であった。本地域における堇青石三連双晶の報告例はないため、EBSDによる結晶方位解析も行った。

山女原地域の試料からは、花卉はピナイト化しているが、先行研究のように堇青石三連双晶からなる芯が観察された。化学組成はMgO:FeO=60:40(mol比)であった。

本研究の岳山北部の試料からはピナイト化した結晶しか観察できなかった。

白谷地域の試料からは、MgO:FeO=49:51(mol比)の堇青石三連双晶が観察できた。

4.考察と結論

田上・鈴鹿・田上・江若・貝月山花崗岩体との接触部の試料から堇青石三連双晶が観察できたため、滋賀県内の花崗岩体の接触変成部付近において、堇青石の三連双晶は一般的なものであると考えられる。

三連双晶の形成条件からの変成温度を推定することが今後の課題となる。

Keyword: cordierite, sector trilling, granitic masses around Lake Biwa,
Corresponding author: s-ohi@edu.shiga-u.ac.jp

礫及び転石からみた嶺岡帯構成岩石のバリエーション

高橋直樹* (千葉中央博)

Variation of the component rocks of the Mineoka Tectonic Belt based on gravels and floats.

Naoki Takahashi (Nat. Hist. Mus. Inst. Chiba)

Youngest ophiolitic rocks in Japan produce in the Mineoka Tectonic Belt. But outcrops are scarce in the Belt by reason of landslide based on tectonic deformation. In gravels in conglomerate of younger strata in and around the Belt and floats at riverbed and beach in the Belt, various kind of ophiolitic rocks are found out than those in outcrops, and they become the key of investigation of origin and development of the Belt.

房総半島嶺岡帯は本邦で最も新しい第三紀のオフィオライト帯であり、蛇紋岩、斑れい岩、玄武岩、遠洋性堆積岩などが産出する。しかし、当地帯は現世の活動も想定される構造帯であり、新しい時代に構造変形を被っていることから地すべりが発達し、露頭状況が極めて不良である。蛇紋岩、玄武岩枕状溶岩、遠洋性堆積岩の露頭は比較的良好に見られるものの、それ以外の岩石の露頭での産出はまれである。しかし、海岸や河床の転石、並びに、オフィオライト様岩類を含む礫岩中の礫を観察すると、露頭で見る以外にもかなりの種類の岩石を見いだすことが可能である。これらは、量的には規模は小さいものの、嶺岡帯の起源や発達史を明らかにする上で重要な鍵になると考えられることから、まずそれらのバリエーションを把握し、考察の基礎情報としたいと考える。

蛇紋岩類では、ハルツバーガイトを主体とし、ダナイトが少なからず存在する。ハルツバーガイトに近いレールズライト、斜長石（ソーシュライト）が目立つハルツバーガイトも存在する。玄武岩では無斑晶質のソレア

Keywords: Mineoka Belt, Ophiolite, Boso Peninsula

*Corresponding author: takahashin@chiba-muse.or.jp

イト質玄武岩・ドレライトのほか、かんらん石や輝石斑晶を含むアルカリ玄武岩、ピクライト玄武岩、さらには、ケルスート閃石を含む玄武岩なども存在する。深成岩類では斑れい岩が圧倒的に多く、露頭では角閃石斑れい岩が主体をなすが、転石では輝石斑れい岩も相当量存在し、まれにかんらん石を含む斑れい岩も見られる。その他の深成岩類では、輝岩（単斜輝岩、斜方輝岩、複輝石岩）、角閃石岩などの初期沈積岩、並びに、閃緑岩～石英閃緑岩～トータル岩など中間組成～珪長質岩も存在する。さらに、変斑れい岩、曹長岩、透閃石～アクチノ閃石岩などの変質岩も見られる。

以上を総合すると、嶺岡帯の構成岩石はかなりバラエティに富み、上部地殻から中部～下部地殻、上部マントルまで、さらにテクトニックセッティングとしては、ホットスポットを含む海洋底のほか、島弧地殻を起源とする岩石もかなり混じっていると推定できる。今後、各構成岩石それぞれの詳しい岩石学的検討が必要である。

石川県羽咋郡志賀町富来鉱山に産する金および銀鉱物の産状

濱田麻希 (金沢大), 瀧川哲也 (志賀町役場), 奥野正幸 (金沢大)

Occurrence of gold and silver minerals in Togi mine, Shika town, Hakui, Ishikawa Prefecture

Maki Hamada* (Kanazawa Univ.), Tetsuya Takikawa (Shika town office) and Masayuki Okuno (Kanazawa Univ.)

石川県羽咋郡志賀町には富来鉱山があり、明治時代より金、銀などが多く採掘されたことが日本産誌¹等に記されている。富来鉱山は能登半島のほぼ中央部に位置し、付近の地質は新第三紀中新世の穴水累層に属する輝石安山岩溶岩及び火山砕屑岩よりなり、一部ではこれらの上に凝灰質砂岩、頁岩、礫岩層が堆積している。鉱床タイプは金山に典型的な鉱脈鉱床であることが報告されている²。富来鉱山では鉱区を生神、広地、荒屋、地頭、七海、大西、古江に設定しており³、主に広地鉱区と生神鉱区で多くの金が採掘されてきた。富来鉱山での金や銀の生産量は日本金山誌によって報告されているが、産出する金鉱物および銀鉱物に関する情報は極めて乏しく、金や銀を含む鉱物種とその産状は不明である。したがって本研究では、富来鉱山で産出する金鉱物および銀鉱物の同定と産状の解明を目的とした。

富来鉱山生神鉱区の東郷三番坑で調査および試料採取を行った。坑道は母岩である穴水累層の輝石安山岩溶岩である。輝石安山岩は熱水変質を受けており、ほとんどが暗青灰色から明青緑色である。斑晶である輝石および斜長石は緑泥石、雲母類、白チタン石などに変質しているか、交代されている。また母岩中に石英の細脈がみられる。自形の黄鉄鉱が石英脈付近および母岩全体に存在する。また他形の黄銅鉱が石英脈と母岩との境界に産出する。これらの硫化鉱物および変質鉱物は鉱床形成に伴う熱水作用によって生

Keywords: electrum, silver mineral, Togi gold mine

じたと考えられる。

坑道入口より40-50m付近の幅1-1.5cmの石英脈を含む試料の主な鉱石鉱物は黄鉄鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱である。母岩および石英脈付近での自形黄鉄鉱および他形黄銅鉱および赤褐色石英中に金・銀鉱物の産出することがわかった。閃亜鉛鉱はエレクトラムの産出する石英脈間隙中に他形の鉱物として産する。閃亜鉛鉱はほぼ銀を含んでおらず、ほぼ純粋なZnS組成である。一方、閃亜鉛鉱とともに産出が報告されることの多い方鉛鉱の産出は見られない。

本試料中で認められた金および銀鉱物は、エレクトラム、自然銀、アグイラ鉱、Ag-Se-Sb-As-Cu-S 鉱物、未同定鉱物の集合体である。エレクトラムは赤褐色石英脈中の間隙中に他形鉱物として産する。平均化学組成は $Au_{0.509}Ag_{0.472}Fe_{0.003}Bi_{0.006}$ であり、およそ47mol.%程度の銀が含まれている。アグイラ鉱、自然銀、未同定鉱物の集合体は石英脈間隙中のエレクトラム周辺に他形の鉱物として産する。アグイラ鉱の化学組成は $(Au_{0.020}Ag_{1.925}Cu_{0.029})_{\Sigma 1.974}(S_{0.650}Se_{0.341})_{\Sigma 0.991}$ である。

【引用文献】

- 1 工業技術院地質調査所編 (1955) 日本産誌 B1 主として金属原料となる鉱石 金・銀のほか、東京地学協会
 - 2 浅成金銀鉱床探査に関する研究委員会編 (1989) 日本金山誌 第4編 関東・中部、資源・素材学会
 - 3 富来鉱山付近鉱区図 三菱マテリアル(株)より提供
- Corresponding author: hamada-m@se.kanazawa-u.ac.jp

羽越地域、田川酸性岩類に胚胎する大広鉱山の 熱水変質と生成環境

中島優樹 (川崎地質 (株))・五十公野裕也・中島和夫* (山形大・院理)

Hydrothermal alteration and formational environment of the Obiro mine in the Tagawa Acidic Rocks, Uetsu region, Japan

Yuki Nakajima (Kawasaki Chishitu), Yuya Izumino and Kazuo Nakashima (Yamagata Univ.)

大広鉱山は羽越地域の田川酸性岩類に胚胎している。本格的な採掘実績はないが、Pb, Cu, Zn, Bi 等を産する。羽越地域の調査中に深度 300m のボーリングコアを入手できた。本研究はこのボーリングコアと鉱石試料について、XRD, EPMA と流体包有物の加熱冷却実験を行った。

ボーリングコア試料はほぼ斑状の花崗閃緑岩からなり、破碎している部分が多かった。斑晶は完全に変質した角閃石、一部が緑泥石化した黒雲母、自形～半自形の斜長石 (多くはソーシュライト化)、他形のカリ長石と石英からなり、それらを微細な石英、カリ長石などが充填している。

XRD の結果、変質鉱物としてセリサイト、緑泥石、緑簾石、スメクタイト等が認められ、セリサイト化変質(e.g., Lowell & Guilbert, 1970)を広く受けていた。また、鉱脈付近はピンクのカリ長石が生じており、鉱化作用はカリ長石を生じるようなアルカリ性 (～中性) の環境で起きたことを示している。

EPMA 分析の結果、黒雲母の Mg# (=Mg/(Mg+Fe))は 0.43～0.53 の値をとり、隣接する帯磁率の高い早田花崗閃緑岩体と類

似していた。Uchida et al. (2007)の黒雲母圧力計を適用すると、36～93 MPa (平均で 72 MPa; n=67)の結果となった。本岩体中の角閃石は全て変質していたため、隣接の早田岩体の角閃石を用いて圧力計 (Schmidt, 1992) と温度計 (Blundy & Holland, 1990)を適用したところ、平均でおよそ 100 MPa と 697°C という結果を得た。なおこの圧力は誤差が大きく参考値である。

ボーリングコア中の流体包有物の観察から、Type I (液相包有物)、Type II (気相包有物)、Type III (多相包有物) が認められ、Type II と Type III が密接に伴うことから沸騰が起きていたことを示している。塩濃度-Th の関係から、その沸騰は約 500°C、50 MPa 付近で生じたことが分かる。

本鉱床が生じた要因には次のことが挙げられる。

- ・酸化的な花崗岩質マグマが地下浅所 (約 100 MPa 以浅) に貫入した。
- ・貫入固結の約 700°C、100 MPa は NaCl-H₂O 系で高塩濃度の 2 相領域になるが、さらに分離した流体が恐らく静岩圧から静水圧に変化することで沸騰を起こし、高塩濃度流体を生じた。

Keywords: Obiro mine, Tagawa Acidic Rocks, hydrothermal alteration, fluid inclusion, boiling

*Corresponding author: nakashi@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

北上山地、栗橋花崗岩体の岩石学的研究

鈴木智裕（東北大院理）・中島和夫（山形大理）

Petrological study of the Kurihashi granitic pluton in Kitakami mountains

Tomohiro Suzuki (Tohoku Univ.), Kazuo Nakashima (Yamagata Univ.)

はじめに 栗橋花崗岩体は、北上山地中央部に位置する深成岩体の一つであり、露出面積約 135 km² で隣接する遠野花崗岩体に次ぐ大きさを有している。栗橋岩体は随伴する金属鉱床は少ないが、唯一岩体南部に金スカン鉱床を胚胎し、周辺の深成岩類と共に岩石学的研究が比較的好くなされている。しかし、栗橋岩体の詳細な岩相や固結環境について論じた研究は少ない。そこで、本研究では栗橋岩体の岩石の組織、組成、鉱物化学的特徴を分析し、それらの冷却環境と鉱床形成との関連性を明らかにすることを目的とした。

研究手法 栗橋岩体で採取した岩石について鏡下観察、全岩化学分析、鉱物化学分析を行い、その組織や組成の特徴を調べた。なお鏡下観察では、鉱物組織の記載、モード分析のほか、流体包有物やアルバイトリムを対象とする観察を行った。鉱物化学分析では、斜長石、角閃石、黒雲母、磁鉄鉱、チタン鉄鉱を対象鉱物とした。

結果 モード分析で栗橋岩体内の主な岩石は、花崗閃緑岩～トーナル岩に分類された。また、それらの岩石に含まれる石英には流体包有物が見られた。しかしその大きさは 10 μm 以下と非常に小さく、NaCl 結晶を含まない。したがって、それらの岩石は比較的高圧で固結したと考えられる。また薄片 1 枚中に含まれるアルバイトリムの厚さと面積の割合を測り、分布ごとの違いを比較した結果、

アルバイトリムの厚さは分布による差がなく、面積比も大きな差はなかったが、鉱床付近のリムの面積比は、他に比べてやや大きくなっていった。これは、鉱床付近の岩石が固結する際にサブソリダス下の熱水流体の影響を受けたことを示す。

岩石の主要元素、微量元素の分析の結果、岩体中の岩石は、アプライト、暗色包有物を除くと多くの元素で同一トレンド上にあった。また、鉱物化学分析で得られたデータを角閃石-長石温度計 (Blundy and Holland, 1990)、角閃石圧力計 (Schmidt, 1992) に適用した結果、角閃石、斜長石が晶出しはじめたのは 720 °C、2.8 kbar 程度、アルバイトリムのような長石組織を形成したのは 700 °C、2.3 kbar 程度と推定された。また磁鉄鉱、チタン鉄鉱による T-fO₂ 関係図 (Spencer and Lindsly, 1981) から、岩体の大部分の岩石は、I-type 花崗岩マグマが非常に酸化状態を維持しながら冷却したが、鉱床付近の岩石は、周辺の堆積岩の影響を受け、比較的還元的な環境で冷却したことが分かった。つまり栗橋岩体は、岩体全域が同源マグマから分化し、その大部分は高圧下で固結したため鉱床をほとんど形成しなかったが、岩体南端部は例外的に熱水の影響を強く受けたため、岩体で唯一の金属鉱床が形成されたと考えられる。

Keywords: granodiorite, skarn deposit, fluid inclusion, albite rim

東北日本各地のペグマタイトより産する電気石の 化学組成と起源について

黒澤良太*, 五十公野裕也, 中島和夫(山形大・院理)

Chemical composition and origin of tourmalines from pegmatites, NE Japan

Ryota Kurosawa*, Yuya Izumino, Kazuo Nakashima (Yamagata Univ. Sci.)

電気石の化学組成は母岩の全岩化学組成を反映し (e.g., Henry and Guidotti, 1985; Henry and Dutrow, 1996), またペグマタイト中の電気石はペグマタイトとその母岩との反応の情報をもたらすとされている (e.g., Selway et al., 2000; Tindle et al., 2002).

東北日本におけるペグマタイトは白亜紀花崗岩類に伴い存在することが知られているが, それらペグマタイトに産する電気石の化学組成を示し起源などについて議論した研究は少ない. そこで本研究は東北日本各地のペグマタイトから産した電気石について化学組成を比較し, 電気石の形成環境および起源の解明を目的としている.

EPMA を用いた化学分析の結果, 本研究試料の電気石の多くは花崗岩質ペグマタイトに一般的な組成を示した. しかしながら, 手代木地域 (以下 TSG) の電気石はペグマタイト産であるにも関わらず Mg-rich, 宮守地域 (以下 MYM) の電気石は Mg, Ca-rich な特徴を示し, 一般的な花崗岩質ペグマタイト産電気石とは異なる化学組成が見出された.

TSG の試料は超苦鉄質 (超塩基性) 岩類近傍で採取した物であり, ペグマタイトが蛇紋

岩に貫入していることも報告されている (三本杉, 1958). また相関図の傾向からも, 超苦鉄質岩類から花崗岩質ペグマタイトに多量の Mg の寄与があり, 電気石はその影響を被ったと考えられる. 一方 MYM のペグマタイトは花崗閃緑岩体中に存在する. 他の花崗岩質ペグマタイトに一般的な組成を示した電気石を産するペグマタイトも, 花崗閃緑岩類中に存在していることから, 花崗閃緑岩類からペグマタイトへ多量の Mg, Ca の寄与があったとは考えにくい. また Novák et al. (2004) で示された Y_{R2+} vs. $Y_{(Al + Fe3+)}$ 図と $X_{(Na + K)}$ vs. X-vacancy 図などを用いて検証したところ, MYM のみ花崗岩質岩由来の電気石とは異なる傾向が見られた. よって MYM の電気石, 並びにペグマタイトは花崗岩質とは異なるマグマを起源としている可能性がある.

加えて MYM のゾーニングをもつ電気石を線分析したところ, コアからリムにかけ組成が急変していることが明らかとなった. これは電気石を生じるメルト組成の急変を示しており, この地域のペグマタイトメルトに何らかの作用が加わった可能性を示唆するものであると考えられる.

Keywords: Tourmaline, Granitic pegmatite, Chemical composition

*Corresponding author: s171505m@st.yamagata-u.ac.jp

REE mineralization in alkaline plutonic rocks from north-west Mongolia

Tamir Battotokh*, Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Tatsuro Adachi (Kyushu University), Jargalan Sereenen (Mongolian University Science and Technology), Dolzodmaa Boldbaatar, Bolormaa Tsogtbaatar (Central Geological Laboratory, Mongolia).

Rare earth elements (REE) occurrences in north-west Mongolia are still poorly explored. Therefore, targets of this study are to reveal the REE mineralization, and geochemical and geochronological characteristics of alkaline plutonic rocks from several occurrences in north-west Mongolia; Ar gol, Alag erdene, Khujirtiin Davaa REE occurrences. In addition to the REE occurrences, surrounding alkali plutonic rocks in Bulgiin uvur and Suul tolgoi areas are also investigated. We found three different magmatic activity of alkali plutonic rocks during late Devonian to Permian period.

Cpx–Amp–Bt nepheline syenite (359.2 ± 4.3 Ma) and Cpx–Amp–Bt alkali feldspar granite (348.0 ± 3.2 Ma) were collected from Bulgiin uvur area. Cpx–Amp–Bt nepheline syenite contains coarse-grained euhedral to subhedral shape nepheline and alkali feldspar crystals. Furthermore, geochemical characteristics showed strong enrichment of Ba, Sr and K, and positive Eu anomaly. Therefore, Cpx–Amp–Bt nepheline syenite was resulted in the assimilation between alkaline magma and continental materials, and accumulation of alkali feldspar and nepheline. Geochemical characteristics of Cpx–Amp–Bt alkali feldspar granite showed enrichment in LREE, LILE and HFSE, and depletion in Nb, Ta and Eu. It suggests this rock was probably generated by mixing residual melt of Cpx–Amp–Bt nepheline syenite with the melt derived from continental crust, and extensive fractionation.

Cpx–Amp quartz alkali feldspar syenite and Cpx–Bt nepheline syenite were collected from the Ar gol occurrence and Cpx–Amp–Bt nepheline syenites were collected from both Alag erdene and Khujirtiin davaa occurrences. Chondrite-normalized REE pattern diagrams and primitive mantle-normalized incompatible elements spider diagrams suggest they have a co-genetic relationship and origin from metasomatized mantle due to the asthenosphere-derived melt enriched in LILE, LREE, and HFSE. Magmatic age of only Cpx–Amp quartz alkali feldspar syenite was estimated as approximately 311 ± 19 Ma.

Cpx–Amp–Bt syenite (299.1 ± 2.9 Ma) and Cpx–Amp–Bt quartz alkali feldspar syenite (298.1 ± 2.9 Ma) rocks were collected from Suul tolgoi area. Chondrite-normalized REE pattern diagrams and primitive mantle-normalized incompatible elements spider diagrams showed completely similar patterns from these rocks. Their patterns indicate slight enrichment of LILE and HFSE, and depletion of Nb and Ta, which implying these syenites were generated by mixing of enriched mantle derived melt and crustal material.

REE minerals of eudialyte, bastnasite, synchisite and thorite were found in pegmatite veins from the Ar gol occurrence. Only eudialyte mineral was found in pegmatite veins from the Alag erdene occurrence. Although no pegmatite veins were found from Khujirtiin davaa occurrence, eudialyte mineral was recognized in Cpx–Amp–Bt nepheline syenite.

Based on the field and petrographical evidences, REE mineralization in studied are is related with nepheline syenite at 311 Ma. The REE concentration of eudialyte bearing veins in the Ar gol occurrence is up to 3.96 wt.%, and that of britholite concentrated vein is up to 38.69 wt.%. REE concentration of eudialyte bearing veins in the Alag erdene occurrences is up to 1.20 wt.%. These two REE occurrences reveal good potential for REE prospect criteria. On the other hand, REE concentration of eudialyte bearing Cpx–Amp–Bt nepheline syenite in the Khujirtiin davaa occurrence is up to only 0.04 wt.%. REE content of eudialyte in the Khujirtin davaa occurrence is too low and out of prospect criteria.

Keywords: REE occurrences, Mongolia, Nepheline syenite, Eudialyte, Britholite, Bastnasite, Synchisite
(Corresponding author: tamir.geology@gmail.com)

ジンバブエ・ブフワグリーンストーン帯の変成作用と年代からみたカラハリクラトンの形成時期

角替敏昭* (筑波大学)、George A. Belyanin (ヨハネスブルグ大学)

Petrology and geochronology of the Buhwa Greenstone Belt in Zimbabwe: Implications for the formation of the Kalahari Craton

Toshiaki Tsunogae * (Univ. Tsukuba), George Belyanin (Univ. Johannesburg)

南部アフリカに位置する太古代の代表的なクラトンであるカラハリクラトンは、北部のジンバブエクラトンと南部のカープバルクラトンとの衝突によって1つの巨大なクラトンになったと考えられている。この衝突によって形成された造山帯がリンポポ岩体であり、リンポポ岩体のグラニュライトが約27億年のピーク変成年代を示すことから、カラハリクラトンの形成年代は約27億年前と考えられてきた。しかしながら、近年の年代学的研究によると、リンポポ岩体中央部の変成堆積岩や剪断帯からは約20億年前の変成年代が得られており、リンポポ岩体の形成（つまりカラハリクラトンの形成時期）についての議論が混沌としている。リンポポ岩体は大陸衝突後に南部のカープバルクラトン上に衝上しており、周囲のクラトンの岩石に変成作用を与えている。例えばカープバルクラトンとの接触部に位置するグリーンストーン帯は、リンポポ岩体との接触において最も変成度が高い。また、このグリーンストーン帯の変成年代は約27-26億年前であり、カラハリクラトンの形成時期と一致している。一方で北部のジンバブエクラトン側ではそのような研究は行われていない。そこで本研究では、ジンバブエクラトンのリンポポ岩体との接触部に位置するブフワグリーン

ストーン帯の岩石学的・年代学的研究を行い、カラハリクラトンの形成時期の検証を行った。

ブフワグリーンストーン帯は長さ100 km、幅最大15 kmの岩体であり、リンポポ岩体との境界と平行に伸長する。構成岩石は主に苦鉄質、泥質、超苦鉄質、珪質片岩であり、その中でも角閃岩が卓越している。リンポポ岩体との接触部付近では苦鉄質グラニュライトがみられ、接触部から最も離れた地点の鉱物組み合わせは緑簾石角閃岩相に相当する。推定される温度も接触部では $>700^{\circ}\text{C}$ であるのに対して、緑簾石角閃岩相部分では 500°C 程度である。このような幅15 kmの範囲で 200°C 程度の変成温度差の存在は、リンポポ岩体のグラニュライトによる衝上の影響である可能性が高い。なお、リンポポ岩体と周囲のクラトンとの接触部は、地球物理学的探査により衝上関係である可能性が指摘されている。

次に角閃岩に含まれる角閃石のAr-Ar年代測定を行った結果、20億年前の年代が得られた。角閃岩のピーク変成温度を考慮すると、この年代はブフワグリーンストーン帯の形成年代と考えられる。したがってカラハリクラトンの形成時期は27億年前でなく20億年前の可能性があり、今後更なる検証が必要である。

Keywords: Buhwa Greenstone Belt, Limpopo Complex, Ar-Ar-dating, Kalahari Craton

*Corresponding author: tsunogae@geol.tsukuba.ac.jp

鏡肌の微細組織の特徴とその形成過程

長岡昂吉* (広島大)、安東淳一 (広島大)、廣瀬丈洋 (高知コア研)、
鍵裕之 (東京大)、大藤弘明 (愛媛大)

Microstructural properties and formation process of slickenside

T. Nagaoka* (Hiroshima Univ.), J. Ando (Hiroshima Univ.), T. Hirose (Kochi Core Center),
H. Kagi (Tokyo Univ.), H Ohfuji (Ehime Univ.)

鏡肌は断層のすべり運動によって形成される、光沢を有する微細組織であり、断層表面に普遍的に存在している。鏡肌の形成過程を明らかにすることは、鏡肌を伴う断層運動の素過程を理解する上で重要である。本研究では、天然に露出する鏡肌のキャラクタリゼーションと、鏡肌の再現実験及び回収試料の微細組織のキャラクタリゼーションから理解できる鏡肌の形成過程の詳細について報告する。

天然の鏡肌試料： チャート、石灰岩、角閃岩、蛇紋岩、炭質泥岩、クロミタイト、砂岩、泥岩に発達する 8 種類 (計 13 試料) の岩石試料の観察を行った。

鏡肌の再現実験： Carrara marble を用いた高速回転摩擦試験と二軸摩擦試験を行った。実験条件は各々、すべり速度、垂直応力、すべり変位量；0.1 m/s、1.0 – 10.0 MPa、最大 5 m；30 μ m/s、3 – 80 MPa、1.1 – 20.1 mm で行った。

微細組織のキャラクタリゼーション方法： 光学顕微鏡 (OM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

結果： 全ての岩石種に発達する鏡肌で以下の特徴的な微細組織が認められた。1) 鏡肌近傍の構成鉱物は脆性破壊している。2) 鏡肌は多くの扁平したナノ粒子で構成され、その高さ (h) と直径 (d) の比 (h/d) は 0.02

から 0.10 の値を示し、試料ごとに一定である。3) 水平スケールが 550 nm のときの Room-Mean-Square (RMS) 値は 13 nm 以下であった。この値は鏡肌表面が光沢を有するほどに平滑であることを意味する。

実験では、以下のような結果が得られた。1) 扁平したナノ粒子で構成される鏡肌の再現に成功した。2) このナノ粒子の h/d 値は、垂直応力が 5 MPa までは 0.23 から 0.07 と小さくなる傾向を示した。3) 垂直応力が約 10 – 80 MPa の条件では h/d 値の減少傾向は認められなかった。4) 回収試料に発達した鏡肌の RMS 値は 20 nm 以下であった。5) 鏡肌が形成された実験では、スティックスリップを伴いながら摩擦係数が減少する傾向が認められた。

鏡肌の形成プロセス： これらの結果とすべり変位量の異なる実験回収試料の微細組織のキャラクタリゼーションから鏡肌の形成過程は以下のように考えられる。①断層面に沿って脆性破壊が生じる。②すべりによりガウジが形成される。③垂直応力下におけるすべり集中により、鉱物がナノサイズまで細粒化する。④粒子の焼結により鏡肌が形成される。(⑤鏡肌形成後、断層の摩擦係数は減少する。)

Keywords: Slickenside, Microstructure, Shear experiment

*Corresponding author: m170496@hiroshima-u.ac.jp

Silicate inclusions in a chromitite in Matsitama area, Northeastern Botswana

Kazuyasu Shindo* and Masogo Kefilwe (Botswana International University of Science and Technology)

Silicate inclusions (SIs) in chromite have been found in chromitites in some ophiolites in the world. These inclusions might be useful for assuming condition of chromitite crystallization. This study shows SIs observed in a chromitite in northeastern part of Botswana. Geology of this area is normally composed of granite gneiss, amphibolite, quartzite and limestone covered by Kalahari sand. Furthermore, serpentized ultramafic rocks can be observed in an area. Chromitite sample was collected from a borehole campaigned by JICA-MMAJ project in 1980's. The chromitite is mainly composed of chromite (around 60 vol.%) and chlorite. Grain size of chromite ranges <10 to 600 μ m in diameter and the shape is basically subhedral to anhedral, rarely euhedral. Texture relationship shows that the chromite aggregate is altered by later hydrothermal fluid which led to form chlorite. In terms of chemical composition, these chromite grains have chemical zoning which consists of chromium-dominant core and Fe-dominant rim parts. SIs, whose size ranges 5 to 20 μ m, are composed of mainly amphibole and talc. Compared with previous researches, these minerals are typical for inclusions in chromitite. Occurrence of SIs indicates that they might be formed by during crystallization of the host chromite. Furthermore, based on the mineral chemistry of SIs, fluid which contains some amount of sodium and calcium existed during chromitite formation.

Keywords: Silicate inclusions, chromite
Corresponding author: kazuyasus@biust.ac.bw

U-Pb age and REE chemistry of zircons in pelitic gneisses from the Higo metamorphic Belt, Japan: Implication for timing of high-temperature metamorphism

Vuong Thi Sinh Bui*, Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Tatsuro Adachi, Ippei Kitano (Kyushu Univ.)

The Higo metamorphic Belt in west-central Kyushu, southwest Japan consists of a sequence of metamorphic rocks, of which metamorphic grade increases southward up to granulite-facies (Osanai et al., 1998; Maki et al., 2004). This study reports the U-Pb geochronological and rare earth elements (REE) characteristics of zircons from garnet-biotite gneiss and garnet-cordierite-biotite gneisses in the Higo metamorphic Belt to constrain its timing of high-temperature metamorphism. These metapelites are mainly composed of plagioclase, quartz, biotite, garnet with or without cordierite as the mineral assemblage under the peak metamorphic condition, with accessory amount of sillimanite, spinel, zircon, monazite, apatite, graphite and opaque minerals.

The garnet chemical zoning in garnet-cordierite-biotite gneisses shows the homogenized core and reverse zoning for Mg and Mn, while that from garnet-biotite gneiss still keeps the prograde zoning pattern (increase of Mg and decrease of Mn toward the rim), although most-outer part of the rim affected by retrograde diffusion. Yttrium presents the similar zoning for both types: decreasing content from core to rim. These chemical characteristics of garnet and presence of sillimanite inclusion in garnet rim suggest garnet grew during prograde metamorphism and the garnet rim might have been formed under the highest temperature condition but affected to some extent by later diffusion during retrograde dissolution of garnet. The REE patterns of garnet are characterized by the strong light REE (LREE) depletion and negative Eu anomaly, middle to heavy REE (HREE) with positive slope for garnet core, slightly positive to flat for garnet mantle, flat to slightly negative slope for garnet rim. The decrease of HREE during garnet growth may suggest the contemporaneous growth of zircon.

Zircons exhibit internal structures of bright oscillatory or sector zoning cores with dark faint to unzoned rims, and dark faint or patchy zoned cores with bright homogenous or weak oscillatory rims. Two metamorphic ages of *ca.* 110 Ma and *ca.* 125 Ma are obtained from zircon rims with the similar internal textures of unzoning to weak oscillatory zoning and similar REE patterns of the enriched-HREE and negative Eu anomaly. However, the former has higher and scattered REE and Th/U ratio than the latter has. Zircon rims with the high Th/U ratios (>0.1), weak oscillatory zoning and HREE-enriched patterns may be formed in the presence of melt, while those with the lower Th/U ratios and homogenous CL might have been formed by the decomposition of garnet. This possibility is also supported by the occurrence of zircon nearby garnet resorption areas. The REEs distribution coefficient between zircon and garnet showed the lower $D_{\text{MREE-HREE}}$ and $D_{\text{Eu/Eu}^*}$ values for 125 Ma zircon and garnet core-mantle-rim compared with the 110 Ma zircon. It probably indicates *ca.* 110 Ma age might be indicative of post-date of peak metamorphic condition (consistent with Maki et al., 2014), while *ca.* 125 Ma age may be corresponding to the timing of prograde metamorphism. The retrograde metamorphism happened before *ca.* 105 Ma obtained from zircon of discordant granite intrusion.

Keywords: zircon, garnet, rare earth elements, Higo metamorphic Belts

Corresponding author: buisinhvuongdc@gmail.com

スリランカ・ハイランド岩体およびワンニ岩体に分布する 変成火成岩中のインヘリテッドジルコン Hf 同位体組成

北野 一平*, 小山内 康人, 中野 伸彦, 足立 達朗 (九州大)

Hf isotopic compositions of inherited zircons in metagneous rocks from the Highland and Wann Complexes, Sri Lanka

Ipei Kitano*, Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Tatsuro Adachi (Kyushu Univ.)

スリランカの高温変成岩は Gondwana 超大陸形成に伴う衝突により形成されたため、Gondwana 超大陸の大陸衝突プロセスの解明に貢献できる (例えば Kitano et al., 2018). 近年、岩石学的・地球化学的・年代学的データが急速に報告され、スリランカの高温変成岩の形成モデルが明らかになりつつある (例えば Osanai et al., 2016a, b; Kitano et al., 2018). そこで、スリランカ高温変成岩の形成テクトニクスをより精緻化するために、発表者らはスリランカ・ハイランド岩体およびワンニ岩体に産し、原岩形成年代が既知な変成火成岩からインヘリテッドジルコンの Hf 同位体組成測定を実施した。

スリランカの変成岩は構成岩石、変成度、Nd モデル年代に基づいて西からワンニ岩体 (WC)、ハイランド岩体 (HC)、ビジャヤン岩体 (VC) に区分されている (例えば Kehelpannala, 1997). WC および VC は後期原生代の火山弧で、前者は成熟した同位体組成、後者は未成熟な同位体組成を示す (例えば Kröner et al., 2003, 2013; Ng et al., 2017). 一方で、HC は太古代～前期原生代の地質体であり、Santosh et al. (2014) では WC と VC の衝突縫合帯とされているものの、従来より大陸地塊の一部と考えられている (例えば Kehelpannala, 1997). 本発表では、HC の変成火成岩 2 試料 (Grt charnockites) および WC の変成火成岩 1 試料 (charnockite) から、インヘリテッドジルコンの Hf 同位体組成を測定した。Charnockite は両岩体において主岩相として産している。

HC の試料に関して、Galle の東に産する

Grt charnockite (10301A) は約 1950 Ma の原岩形成年代が得られており、この試料のインヘリテッドジルコンは $0.281105 \sim 0.281849$ の幅広い初生 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位体比を示した。しかし、明瞭な波状累帯構造を残す部分のデータに着目すると、初生 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位体比は $0.281123 \sim 0.281520$ となり、 $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ は $-16 \sim -2$ となる。また、Avissawella 付近の Grt charnockite (1705E-2) は約 1860 Ma の火成作用により原岩が形成し、波状累帯構造を伴うジルコンは $0.281205 \sim 0.281591$ の初生 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位体比および $-15 \sim -1$ の $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ を示した。

一方で、WC において Habarana 北西の charnockite (11201A) 中のジルコンは約 980 Ma の原岩年代を示し、初生 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位体比および $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ はそれぞれ $0.282006 \sim 0.282432$ および $-6 \sim -10$ の値を示した。これらの Hf 同位体比は先行研究とも調和的である。

したがって、HC の変成火成岩は成熟した同位体組成を持つのに対し、WC のそれは比較的未成熟な同位体組成を持つことが明らかになった。すなわち、両岩体の変成火成岩原岩は、年代のみならず起源物質も異なる可能性が示唆された。

Keywords: Highland Complex, Wann Complex, metagneous rocks, zircon Hf isotope, Sri Lanka
Corresponding author: 3GS14010G@gmail.com

The history of thermal structure of the Lanzo massif and the implication on thermal structure of lithosphere-asthenosphere boundary.

Tomo Aoki* (The University of Tokyo), Kazuhito Ozawa (The University of Tokyo), Jean- Louis Bodinier (Geosciences Montpellier), Françoise Boudier (Montpellier 2 University)

The lithosphere-asthenosphere boundary (LAB) is a boundary zone where heat, momentum, and materials are exchanged between conductive mantle (lithosphere) and underlying convective mantle (asthenosphere), and plays an important role in plate tectonics (e.g., McKenzie and Priestley, 2005; Sleep, 2005, 2006). A large and continuous exposure of mantle materials could provide an opportunity for direct observation of the LAB zone, which may show large-scale dynamic processes operating there. The Lanzo peridotite massif, exhumed by Alpine orogeny in the early Mesozoic, has exposure of 20 x 10km² in area and is suitable for this purpose. The massif is divided into north, central and south bodies, which are separated by two shear zones (Boudier, 1978). Chemical and microstructural variations on various scales have been reported by Bodinier et al. (1991), which proposed that the Lanzo massif consists of the southern part of asthenospheric origin and the northern part of sub-continental lithospheric origin. In recent studies of the Lanzo massif, the southern body is shown to be contrasting to the central and northern bodies in the lack of thick mafic layers and frequent occurrence of dunite and harzburgite, which is explained by influx of melt from the asthenosphere and its reaction with plagioclase lherzolite to form plagioclase-rich lherzolite, harzburgite and dunite (Sanfilippo et al., 2018). These models assume asthenosphere involvement in the development of the southern body, which must be assessed in the thermal aspect of the entire massif. "Equilibration conditions" have been estimated in previous studies (e.g., Bodinier et al., 1986; Borghini et al., 2011), but they must be reevaluated in the framework of thermal history. We examined 17 samples of plagioclase-bearing peridotites and 3 samples of mafic rocks collected over the entire massif through petrographic observations and mineral chemical analyses. We found systematic variations of chemical composition and zoning pattern of pyroxenes in the massif. The temperatures calculated from geothermometer based on the CaO solubility for the rim and core of orthopyroxene (Ca-in-opx; Lindsley, 1983) and for the core of olivine (Ca-in-olivine; Köhler and Brey, 1990) decrease from the south to the north. The calculated temperatures show the following notable features: (1) the difference in temperatures between the rim and core of orthopyroxene increases from the south to the north and (2) the temperatures from olivine core are always lower than those from orthopyroxene. The Ca zoning in orthopyroxene was carefully examined, which shows trapezoidal pattern in line profiles with homogeneous core if clinopyroxene exsolution lamellae are included in analyses and variously sloped margins. The width of the sloped margin tends to increase from the south to the north. These results indicate: (1) the calculated temperatures from the orthopyroxene core represent conditions of long residence in the mantle and (2) those from orthopyroxene rim and olivine core represents closure temperatures. We conclude that the Lanzo massif underwent monotonous and continuous cooling with higher cooling rates for the southern body than that for the northern body and that the original thermal structure of the LAB zone over tens of kilometers scale was frozen in the Lanzo massif. The frozen temperature difference of ~60K over the massif corresponds to the geothermal gradient of ~6K/km, which is higher than that near the LAB of sub-continental lithosphere by a factor of two.

Keywords: lithosphere-asthenosphere boundary, geothermometer

*Corresponding author: tomoaoki@eps.s.u-tokyo.ac.jp

モンゴルアルタイ山脈, 昇温期および降温期の紅柱石と珪線石を含む粗粒藍閃石泥質変成岩の形成過程

中野伸彦・小山内康人 (九州大)・S. Jargalan (モンゴル科学技術大)・
足立達朗・K. Syeryekkhaan (九州大)・大和田正明 (山口大)・
M. Satish-Kumar (新潟大)

Evolution of prograde and retrograde andalusite- and sillimanite-bearing kyanite metapelites from the Altai Range, Mongolia

N. Nakano*, Y. Osanai (Kyushu Univ.), S. Jargalan (Mongolian Univ. Sci. Tec.), T. Adachi, K. Syeryekkhaan (Kyushu Univ.), M. Owada (Yamaguchi Univ.), M. Satish-Kumar (Niigata Univ.)

Coarse-grained kyanite metapelites associated with quartz veins and host pelitic gneisses in the Altai Range Mongolia were investigated here. Although similar rock types were previously reported in the Altai Mountains by Burenjargal et al. (2012), current samples have different petrographical characteristics from them. In the matrix of kyanite metapelites, the coarse-grained kyanite is surrounded by sillimanite rimmed by moat-like andalusite. The garnet grains in kyanite metapelite includes andalusite in the core and sillimanite in the mantle. On the other hand, garnet-free kyanite metapelites contain staurolite and kyanite with inclusions of plagioclase that in turn contain inclusions of andalusite. The staurolite also includes sillimanite including plagioclase. The petrographical features of metapelite samples indicate the five times aluminosilicate formation and the hierarchy is andalusite, sillimanite, kyanite, sillimanite, and andalusite. The thermobarometric calculation using kyanite-bearing host gneisses and phase diagram modeling of the kyanite metapelites suggest a hairpin-shaped anti-clockwise evolution; from prograde of ~ 520°C at 2.5 kbar via peak of 600°C at 6 kbar until ~510°C at 3 kbar. U–Pb zircon and U–Th–Pb monazite ages suggest a single metamorphic event at late Permian. The detrital zircon ages are essentially similar to accretionary wedge in the Altai Range (sharp peaks of 510–490 Ma and broad peaks of 900–800 Ma), whereas they are characterized by abundant Proterozoic zircons (56 %) and older age of the youngest zircon (*c.* 460 Ma) than those of pelitic gneisses metamorphosed at Devonian (*c.* 360 Ma) in western Mongolian Altai (20 % and *c.* 364 Ma, respectively). The results require the following sequence of events. (1) Subduction of an oceanic plate beneath a microcontinental block from at least 510 Ma. (2) Development of the accretionary wedge and volcanic front due to ongoing subduction and arc magmatism until *c.* 360 Ma. (3) Burial of the youngest accretionary wedge at *c.* 360–350 Ma. (4) Rollback of the trench and arc magmatism in the upper (older) part of the accretionary wedge during the late Permian. (5) Transfer of the heated accretionary wedge to a depth of ~25 km due to subsequent collision at *c.* 270–260 Ma. The model can well explain the evolution not only for current samples but also for Devonian pelitic gneiss, metamorphosed and unmetamorphosed late Permian granitoids, and surrounding accretionary wedge in the Altai Range, Mongolia.

Keywords: Andalusite, sillimanite, kyanite, Altai Mountain, Mongolia

*Corresponding author: n-nakano@scs.kyushu-u.ac.jp (N. Nakano)

モンゴル西部に産する原生代エクロジヤイトの 岩石学的特徴と年代測定

苗村 康輔 (名大博物館)*、エルデンジャルガル (モンゴルアカデミー)、加藤 丈典 (名大宇宙地球環境研)、ジャフハラン (モンゴル科学技術大学地質)

Petrochemistry and age determination of the Proterozoic eclogite in the Western Mongolia

Kosuke Naemura (Nagoya Univ. Museum)*, C. Erdenjargal (Mongolian Acad. Sci.),

Takenori Kato (Nagoya Univ. ISEE), O. Javkhlan (Mongolian Univ. Sci. Tech., Geol.),

Newly discovered eclogite from the Zaxhan block in the Western Mongolia show a primary mineral assemblage of omphacite (Jd. up to 43 mol.%) + quartz + white mica + garnet + rutile, and its bulk chemical compositions is similar to "oceanic island basalt". U-Pb age dating of zircon by EPMA gave ca. 1,200 Ma, indicating this eclogite was formed prior to the formation of Rodinia supercontinent.

10 億年以前に形成されたエクロジヤイトの発見は、地球上でエクロジヤイト形成を伴うプレート運動がどのように開始し、より若い時代に見られる青色片岩を伴う低温型沈み込み運動へ移行する過程を理解する重要な制約を与えてくれる。本研究では、中央アジア造山帯から新たに見つかった約 12 億年前に形成されたジルコンを含むエクロジヤイトの岩石学的特徴について報告する。

モンゴル国ではこれまでアルタイ山脈東縁の湖水地域と呼ばれる地質帯から、約 6 億年前に形成されたエクロジヤイトが見つかってきた。本研究は、この湖水地域に隣接するザフハン地塊からエクロジヤイトを発見した。ザフハン地塊・南部の巨大なザフハン花崗岩体は約 8 億年前に噴出したとされる。エクロジヤイトは、ザフハン花崗岩体南部に見られる島弧由来の Shubun/Urgamal 層中に産する。母岩である石英片岩はおもに石英、白雲母、緑泥石で構成される片理の強い岩石である。塩基性岩石は主に黒色の角閃岩で構成され、ホルンブレンド+斜長石シンプレクタイトが見られる。エクロジヤイトは角閃岩中に数 cm ~ 1 m の緑色レンズとして見られる。エクロジヤイト相の鉱物組み合わせは、オンフ

アス輝石 (翡翠輝石 35~43 モル%) + 石榴石 + 石英 + 白雲母 + バロア閃石 + ルチルであり、後退変成時に角閃岩相の鉱物組み合わせ (石榴石 + 石英 + 黒雲母 + ホルンブレンド + チタン石) へ変化している。

このエクロジヤイトの全岩化学組成は液層濃集元素と HFS 元素に富んだ海洋島玄武岩に分類される。高いジルコニウム含有量を反映して、岩石内にはジルコンが多数観察される。細粒なジルコンは主にバロア閃石に包有されるが、100 マイクロメートル径のジルコンはマトリクスや石榴石中に包有されて産する。ジルコンは激しい変質を受けている。変質を免れた部分の年代値は約 12 億年に集中し (N=7, 2 S.D. は約 7 千万年)、18 億年前や 9 億年前の年代値も確認された。一方、変質部では Pb/U 比が減少し、年代値が約 3 億年に若返っている。

このエクロジヤイトは、中央アジアで最も古い可能性がある。中央アジア造山帯の原岩は 8 億年以降にロディニア超大陸縁辺で形成した島弧地殻とされてきたが、このエクロジヤイトはロディニア超大陸よりも数億年古い年代値を持つことが判明した。

Keywords: eclogite, Central Asian orogenic Belt, Rodinia, Proterozoic

Constraining different metamorphic and igneous events in Higher-Himalayan Crystalline rocks, Bhagirathi Valley, India from U-Pb zircon geochronological data

Sukalpa Chatterjee^{1,2}, Kaushik Das*², Chu Xu³
(¹Indian Institute of Technology Roorkee, ²Hiroshima Univ., ³Univ. of Toronto)

Bhagirathi Valley, situated in the north-western part of the Himalaya in western Garhwal, India, is among one of the many valleys in Himalaya which is least studied from a geological point of view. Three main north-dipping thrust systems are present in this area. From south to north these are Main Central Thrust (MCT), Vaikrita Thrust and Martoli fault. Higher Himalayan Crystalline (HHC) also called as Greater Himalayan sequence are rocks thrust southward over Lesser Himalayan Proterozoic sedimentary zone, along the MCT and presently exposed at the hanging wall of the thrust, in the Bhagirathi valley. The HHC rocks exposed in this area are pelitic, psammitic and quartzite sequence, along with highly sheared phyllonite, augen gneiss, Paleoproterozoic granitoids (Munsiari Formation), Cambro-Ordovician granitoids and Miocene anatectic leucogranite.

This study is mostly focused on the U-Pb zircon geochronology of the granites, leucogranitic bodies and associated veins, and the metamorphic augen gneiss found in the northern hanging wall block of Vaikrita Thrust, within the HHC. The garnet-bearing leucogranitic vein that intruded the augen gneiss is having large to small sized garnet (5 mm – 0.5 mm). The garnet internal texture and compositional zoning indicates melting and recrystallization (corroded internal texture and Y-enrichment towards the rim). Zircon grains from this sample are extremely spongy and having highly convoluted internal texture. They yield the concordant age of 22.72 ± 0.12 Ma. The host augen gneiss is showing narrowly spaced two concordant age peaks of 475.5 ± 1.7 Ma and 449.9 ± 5.5 Ma. The Bhaironghati granite, in contact with the augen gneiss is a biotite-bearing one-mica granite yielding two closely spaced age peaks of 460.6 ± 5.5 Ma and 479 ± 2.3 Ma. Zircon from the Gangotri leucogranite, a tourmaline-bearing two-mica granite intruded into the Bhaironghati granite is yielding a concordant age of 474 ± 7.1 Ma and a spot age of 24.1 ± 0.12 Ma. From these data the ages in between 445 – 475 Ma can be correlated with the pre-Himalayan tectono-thermal event(s) most likely a coeval high grade metamorphic and felsic magmatic event affecting a wide spread area in the present-day HHC (NW Himalaya: 467 ± 3 Ma [1]; Central Nepal: 445 ± 16 Ma [2]) and resulting in formation of the augen gneiss and Bhaironghati granite. The newer Miocene ages well coincide with the higher Himalayan leucogranite emplacement event, which was formed from fluid-absent incongruent partial melting by muscovite dehydration in metapelites and metagraywackes of HHC [3]. Partial melting of source rock and formation of leucogranite can be correlated with the garnet (within leucogranitic vein) internal texture and compositional zoning pattern.

References: [1] Foster (2000), Open Univ. UK, [2] Catlos et al. (2002), J. Asian Earth Sciences, [3] Singh (2018), Geo. Frontiers, [4] Scaillet et al. (1990) J. Volcanology and Geothermal Research.

Keywords: Higher Himalayan Crystalline, Gangotri Leucogranite, Bhaironghati Granite, Augen gneiss, U-Pb zircon ages.

*Corresponding author: kaushik@hiroshima-u.ac.jp

中央ネパール・高ヒマラヤ片麻岩中のザクロ石に包有される 含電気石ナノ花崗岩包有物の意義

河上哲生*・酒井治孝・佐藤活志・門田康弘(京都大・理)

Significance of tourmaline-bearing nanogranite inclusions in garnet from High Himalayan Crystalline sequence, central Nepal

Tetsuo KAWAKAMI*, Harutaka SAKAI, Katsushi SATO, Yasuhiro MONTA (Kyoto Univ.)

ナノ花崗岩包有物は、非調和溶融反応にともなって生成したザクロ石などのペリテクティックな鉱物相中に、共存したメルトが取り込まれ固化したものと考えられている(Cesare et al., 2009)。その存在は、部分溶融の直接的証拠となるだけでなく、非調和溶融で形成された初生メルトの組成を推定する有力な手掛かりとなる(Ferrero et al., 2018)。

本研究ではヒマラヤにおける含電気石優白質花崗岩の成因を制約する目的で、中央ネパール・マナスル山南方の Marsyangdi 川沿いの高ヒマラヤ片麻岩の微細組織観察を行った。その結果、Formation I (Fm I) に属する泥質片麻岩中のザクロ石の包有物として、電気石を含むナノ花崗岩包有物を見出したので報告する。

本試料の採取地点は Catlos et al. (2001) による珪線石アイングラッドよりも構造的上位かつ高変成度側である。片麻岩の主要鉱物組合せはザクロ石+珪線石+黒雲母+カリ長石+斜長石+石英(+2 次的白雲母)である。ザクロ石は融食形を示し、Ca と P による不連続な組成ゾーニングによって認識できる<100 μm 厚のリムが、粗粒黒雲母との接触部で発達する。ナノ花崗岩包有物は直径約 100 μm の大きなものが少数と、10 μm 程度のものが多数、ザクロ石コア全域にわたって包有される。直径 100 μm 程度の大きなものは、黒雲母+電気石+緑泥石+斜長石+石英、および、黒雲母+斜長石+石英の鉱物組合せを示した。一方、数 10 μm 程度の小さなものは黒雲母+白雲母±緑泥石+石英、黒雲母+斜長石±石英±燐灰石、白雲母+緑泥石+石英、黒雲母+石英、などの鉱物組合せであった。

いずれの包有物も宿主鉱物であるザクロ石側にクラックを伴っており、特に太いクラックは 2 次的な黒雲母や緑泥石によって埋められ、マト

リクスに繋がっていることが多い。大きなナノ花崗岩包有物の場合、リンのマッピングによってのみ認識できるヒールドクラックでザクロ石リムと繋がっている場合がある。このことは、ザクロ石コアの形成およびメルト包有の後、リム形成までの間に当該クラックが発達し、その後の再結晶で閉じたことを示す。メルト包有物の結晶化はメルト包有物とマトリクスがクラックで繋がることによって促された可能性があることから(Hiroi et al., 2013)、大きなナノ花崗岩包有物の結晶化の時期は、ザクロ石リムの形成前である可能性が高い。ナノ花崗岩包有物中の結晶化した電気石の存在は、メルトが高濃度の B を含んでいたことの直接的証拠である。角閃岩相以上の変成岩中では、B は白雲母ないしは電気石に濃集するから(Sperlich et al., 1996; Kawakami, 2001)、ザクロ石コアを形成した非調和融解反応では、白雲母または電気石(+石英±黒雲母)が分解し、含 B メルト+ザクロ石を生成したと考えられる。

含電気石優白質花崗岩脈は、Marsyangdi 川沿いの構造的上位にあたる Fm II 中で多数見られ、母岩の片麻状構造と調和的に産するものから高角に切るものまで多段階で貫入している。他のルートではこうした脈が Fm III 中にも存在する。これらの脈の一部は Fm I の非調和融解によって生じたメルトである可能性があり、こうしたメルトが集積・移動することにより、高ヒマラヤ優白質花崗岩類が形成された可能性がある。

Keywords: nanogranite, boron, partial melting, leucogranite, continental collision

*Corresponding author,

t-kawakami@kueps.kyoto-u.ac.jp

島根県江津地域緑れん石青色片岩の変成作用

高須 晃* (島根大・総合理工)・Kabir, Md Fazle (藤井基礎設計事務所)・
Li, Weimin (吉林大学)

Metamorphism of epidote blueschists from the Gotsu area, SW Japan

Takasu, A.* (Shimane Univ.), Kabir, Md Fazle (Fujii Consulting & Associates) and
Li, Weimin (Jiling Univ., China)

島根県江津地域には周防帯の青色片岩をはじめとする高压型結晶片岩類が広範囲に分布する(Nishimura, 1998). 江津地域中向井には径約 500 m の蛇紋岩体が存在し, その内部または岩体に近接してエクロジヤイト質藍閃石片岩などの高変成度の変成岩が分布することが報告されている(e.g. 高須・Kabir, 2017). 今回は江津地域に広く分布する緑れん石青色片岩の岩石記載と変成作用について報告する.

この岩石には局所的に最大径 8 mm 程度のざくろ石の斑状変晶が形成されており, ざくろ石藍閃石片岩とよぶべき岩石である. 主要構成鉱物は角閃石(Gln, Wnc, Brs, Act, Mhb, Ed, Prg), ざくろ石, 緑れん石, 緑泥石, 曹長石であり, 他に少量のオンファス輝石, カリ長石, ルチル, チタン石, 赤鉄鉱, 石英を含む. ざくろ石斑状変晶は, 角閃石(Gln, Wnc, Brs, Act), 緑れん石, オンファス輝石(XJd 0.29-0.41), 緑泥石, 曹長石, カリ長石, ルチル, チタン石, 石英を包有する. ざくろ石は縁部及び割れ目に沿って緑泥石と曹長石に置換される. 基質の角閃石コア部はGlnでリムへ向かってBrs, Actへ累帯構造を示す. コアのGlnは半自形〜他形のAct, Ed, Prgを包有する. 緑れん石は斑状変晶として産し, 緑れん石, 緑泥石, Gln(半自形〜他形のAct, Ed, Prgを包有), フェンジャイト(Si 6.60-6.76), チタン石を包有する. 基質のフェンジャイトは Si

6.67-7.31 で, 包有物のものよりわずかに高い. 曹長石は角閃石(Gln, Brs, Act), 緑れん石, フェンジャイトを包有する.

ざくろ石藍閃石片岩はピーク変成時にエクロジヤイト相の変成条件に達しており, 地質温度・圧力計(Ellis & Green, 1979; Waters & Martin, 1993)の適用により510°C, 18.5 kbar, が得られた. これは蛇紋岩体より離れて分布する青色片岩の変成条件(380-540 °C, 11-14 kbar; Li et al., 2017)より有意に高压である. 一方, 蛇紋岩体内で発見されたエクロジヤイト質変塩基性岩の変成温度圧力条件(540-550 °C, 19 kbar; Kabir et al., 2017)とはよく似ている.

引用文献

Ellis & Green, 1979. *CMP*, 71, 13-22. Kabir et al. (2017) 本学会講演要旨. Li et al. (2017) *Earth Sci.* 71, 17-25. Nishimura (1998) *JMG*, 16, 129-140. 千貫 (1985) 島大研報, 4, 41-59. Waters & Martin (1993) *Terra Abstracts*, 5, 410-411.

Keywords: Suo belt, Renge belt, eclogite, pseudosection

* Corresponding author:

e-mail: takasu@riko.shimane-u.ac.jp

紀伊半島三波川変成帯低変成度部から新たに見出された バロワ閃石を含む高変成度苦鉄質変成岩とその意義

平島崇男 加藤亮吏

Additional finding of a higher grade metabasite with barroisitic amphibole from the lower grade part of the Sanbagawa belt in Kii Peninsula and its significance.

Takao HIRAJIMA* Ryoji KATO

紀伊半島北西部の三波川帯南縁部に位置する御荷鉾帯は、泥質片岩を主体とするユニット{東部の毛原(ケバラ)層と西部の生石(オイシ)層}と、緑色岩主体のユニット(沼田層)に分けられ、パンペリー石-アクチノ閃石相相当の変成作用を被ったと考えられている(Hada, 1967; 栗本, 1986a, b)。

Kato & Hirajima (2017)は、毛原層の南西部からバロワ閃石を含む苦鉄質変成岩を見出した。熱力学的解析から、バロワ閃石+緑簾石の生成条件は毛原層の主岩相より高温(>450°C)条件が必要であることを指摘した。また、バロワ閃石とその周囲のパンペリー石青色片岩中の白雲母について K-Ar 年代測定を行い、バロワ閃石は 120.7 ± 3.7 Ma、白雲母は 85.2 ± 1.9 Ma の値を得た(加藤・平島, 2018: JpGU)。これまでに報告されている毛原層の白雲母や全岩の K-Ar/Ar-Ar 年代値は 80-105Ma の範囲であり(De Jong et al., 2000; Kurimoto, 1993, 1995, 2013; Isozaki et al., 1992)、バロワ閃石の年代値は従来値にくらべて有意に古い。一方、白雲母の年代値は従来値の範囲に入った。これらのことから、バロワ閃石を含む苦鉄質変成岩は、毛原層の主

変成作用以前に、より高温環境下で形成された後、何らかのプロセスで、毛原層と合体したことを意味する。

今回、前述の含バロワ閃石岩露頭から、約 2km 西南西の遠井谷(トイダニ)川流域の生石層の東端部で栗本史雄氏により採集された苦鉄質変成岩(G-014)から、新たにバロワ閃石+緑簾石組み合わせを見出した。この資料の採集地点から 100m 以内にはパンペリー石を含まない粗粒の塩基性片岩が露出し、200m 以上離れた地点では片理の発達が弱くパンペリー石を含む塩基性岩と泥質変成岩が分布していた。さらに、G-014 より約 500m 西方の生石層の泥質変成岩 2 試料からは炭質物ラマン温度計で 315-320°C(Yoshida et al., 2016)の値を得ている。以上のことから G-014 試料も生石層にとって異地性岩体とみなすことができる。

今回の発見により、三波川変成帯の低変成度部においても、先行して形成された高度変成岩がより後期に形成された低変成度のユニットに混入する現象が、より広域的に共通のメカニズムで生じていた可能性が示唆される。

Keyword: barroisite, exotic block, mixing of metamorphic rocks, Mikabu belt, Sanbagawa belt,

Corresponding author: hirajima@kueps.kyoto-u.ac.jp

野母ロジン岩中の反応組織と離溶組織

Alison Schmitt (熊大自然), 西山忠男* (熊大自然)

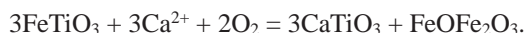
Reaction and exsolution textures in the Nomo rodingite

Alison Schmitt (Kumamoto U.) and Tadao Nishiyama*(Kumamoto U.)

Rodingites occur in serpentinites in the Nomo unit, Nagasaki Metamorphic Rocks (Nishiyama et al.[1]). We newly found peculiar reaction textures and exsolution textures in some rodingites, which give a host of information on the genesis of the rodingites.

1. Perovskite-ilmenite relation

Ilmenite occurs rimmed by perovskite sometimes with coarse-grained magnetite at the outermost part, indicating the following reaction:



This reaction indicates the oxidizing condition during the formation of perovskite-bearing rodingites.

Exsolution lamellae of Ti-magnetite occur in the ilmenite, and magnetite blobs also occur in the perovskite. Compositions of the lamellae lie on the magnetite – ulvöspinel join in the $\text{TiO}_2 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ diagram. Because ilmenite does not make a solid solution between magnetite, these exsolution textures are enigmatic. We will discuss several hypotheses for this issue, such as oxy-exsolution (oxidation of early ulvöspinel to ilmenite), and subsolidus reduction of Fe_2O_3 in the ilmenite-hematite solid solution

2. Reaction textures involving titanite

Ilmenite rimmed by titanite, ilmenite rimmed successively by perovskite, titanite and andradite in this order, and symplectites consisting of these minerals are observed. Because the following reaction is valid between titanite and perovskite:



the textures indicate the increase of SiO_2 activity in the fluid at the later stage of rodingite formation. This relation is contrasting to the occurrence of perovskite as a pseudomorph after titanite ([1]), indicating local and temporal difference in SiO_2 activity.

Reference [1] Nishiyama, et al., (2017) PEPS, DOI 10.1186/s40645-016-0115-4

Keywords: rodingite, perovskite, ilmenite, titanite, exsolution

*Corresponding author: tadaonishiyama@gpo.kumamoto-u.ac.jp

飛騨外縁帯青海湯ノ谷産ざくろ石青色片岩中の降温期パンペリー石：降温変成経路の更新と中国山地大佐山産ざくろ石青色片岩との共通性

進士優朱輝^{*1}, 辻森 樹^{1,2}

(¹ 東北大学・理・地学[地惑], ² 東北大学・CNEAS)

Retrograde pumpellyite in the Yunotani garnet blueschist (Hida-Gaien Belt): An update of the cooling path and the similarity to Osayama garnet blueschist (Chugoku Mountains)

Yuzuki SHINJI^{*1} and Tatsuki TSUJIMORI^{1,2}

(¹ Dept. Earth Sci., Grad. School of Science, Tohoku Univ., ² Center for Northeast Asian Studies, Tohoku Univ.)

Retrograde pumpellyite was newly found in garnet blueschists (Tsuji-mori, 2002), which are the Mg-rich equivalent of the late Paleozoic retrograde eclogite of the Yunotani Valley (YNT) in the Omi area, Hida-Gaien Belt. Pumpellyite occurs with secondary glaucophane, chlorite, titanite, phengite, albite, and quartz, which all characterize a retrograde blueschist (BS)-facies mineral assemblage after peak eclogite (EC)-facies mineral assemblage. This feature is comparable with retrograde pumpellyite in late Paleozoic garnet blueschist (with relict EC-facies mineral assemblage) in the Osayama area of the Chugoku Mountains (Tsuji-mori and Liou, 2005). Equilibrium phase calculation confirms that this

	Metamorphic Stage	Prograde			Peak			Retrograde		
		Mineral	Fabric	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Omi/Yunotani	Clinzoisite									
	Pumpellyite									
	Glaucophane									
	Omphacite*									
	Garnet									
	Phengite									
	Albite									
	Quartz									
	Titanite									
	Rutile									
Chlorite										
Osayama	Clinzoisite									
	Pumpellyite									
	Glaucophane									
	Omphacite**									
	Garnet									
	Phengite									
	Albite									
	Quartz									
	Titanite									
	Chlorite									

* Lack in Mg-rich metabasalts (garnet blueschists)

** Inclusions within clinzoisite

Figure 1. Omi vs Osayama. Mineral parageneses for the different stages of metamorphic recrystallization.

pumpellyite is stable at a low temperature and pressure portion of the lawsonite BS-facies. We interpret the limited occurrence of retrograde pumpellyite in the both YNT and Osayama garnet blueschists and YNT retrograde eclogites can be explained by either incomplete infiltration of H₂O-rich fluid during retrogression and/or different bulk-rock composition. *T-X* (Mg) pseudosection suggests that pumpellyite appears preferentially in Mg-richer (or higher Mg/(Mg+Fe) ratio) and Ca-poorer bulk-rock composition which are consistent with our observations.

Our finding provides a strong evidence that the deeply

subducted (EC-facies) metabasaltic rocks both in the Hida-Gaien Belt and the Chugoku Mountains underwent a very similar BS-facies overprinting and locally reached to the pumpellyite stability. The 'Franciscan-type' retrograde *P-T* path suggests a 'steady-state' underflow of paleo-Pacific plate in late Paleozoic time at a convergent margin of South China Craton.

Keywords: Pumpellyite, Retrograde *P-T* path, Omi, Osayama, Late Paleozoic

*Corresponding author: yuzuki.shinji.r2@dc.tohoku.ac.jp

ざくろ石のゾーニング幅からケリファイト化の速度を求める試み - その2 小畑正明*・河上哲生（京都大学大学院理学研究科）

An attempt to estimate the kelyphitization rate of garnet from a zoning width of garnet - Part 2
Masaaki Obata* and Tetsuo Kawakami (Kyoto Univ.) *Prof. Emeritus

マントル起源の塩基性・超塩基性岩では、ざくろ石が部分的あるいは完全にケリファイト化（低圧で安定な鉱物の細粒集合体への置換）が普通に見られる。ケリファイトは高圧で形成されたざくろ石が岩体上昇に伴う温度圧力低下により不安定になり、単独、あるいは隣接するかんらん石等の鉱物との反応によって形成される反応縁の一種である。これまでケリファイトの記載的、分析的な研究は多くなされてきたが、その速度論的研究はほとんどなかった。本研究では、ざくろ石に残された化学組成のゾーニングの幅から反応速度を推定する試みを行った。観察されるゾーニングはケリファイトに隣接するリム部で外側に向かってFe/(Mg+Fe)が上昇する傾向を示すが、その幅は産地によって数 μm から数100 μm の幅で変動する。このゾーニングは、ざくろ石結晶が外側から分解反応でケリファイト化していくときに生じたと考えられる。すなわち、反応前線に相当するざくろ石の最外縁境界部で、反応生成物である斜方輝石等との界面平衡を保とうとすることで、ざくろ石結晶周縁部に発生する組成勾配に駆動された元素拡散とざくろ石結晶/ケリファイト境界面の後退移動のせめぎ合いで成立した定常的な拡散ゾーニング(diffusion zoning) であると考えられる。この定常拡散モデルでは、ざくろ石内の元素の拡散係数D、界面の移動速度Vとゾーニングの特徴的な長さL'との間には $D/V=L'$ のような簡単な関係が成立する(例えばLasaga, 1998)。この式を用いることで、反応時の拡散係数がわかれば、ざくろ石のゾーニング幅から界面の移動速度、すなわちケリファイト化の速度を見積もることが原理的に可能である。しかし実際には、拡散係数を温度の関数として知ることと、個々の試料のケリファイト化時の正確な温度情報が必要である。実験的に求められたざくろ石の

Keywords: kelyphite, garnet, kinetics, diffusion, zoning

*Corresponding author: obata@kueps.kyoto-u.ac.jp

(Fe-Mg交換) 拡散係数は研究者間の系統誤差が大きく、これも大きな不確定性要素となる。

そこで本研究では異なった熱史をもつ造山帯かんらん岩体の試料を比較することで試料間の系統的関係を求めるアプローチをとった。用いた試料はスペインのロンダかんらん岩体のざくろ石かんらん岩とざくろ石輝岩、チェコボヘミアのざくろ石かんらん岩(高温のMohelnoと低温のPlesovice)及び西ノルウェーカレドニア造山帯のざくろ石かんらん岩である。その結果、多くの試料のケリファイト化の速度は $10^3\mu\text{m}/\text{year}$ と $10^1\mu\text{m}/\text{year}$ の間に入ることがわかった。これは例えば1mm幅のケリファイト縁が発達するにはそれぞれ100万年と1万年あればよいということであり、これらは造山帯の上昇のタイムスケール内に十分おさまる時間である。

上のモデル扱いでは、ケリファイト化は温度一定で進行し、かつゾーニングパターンは定常状態に達していたとする仮定を置いた。この仮定の妥当性を検討するため、ケリファイト化したざくろ石結晶中の、局所的にケリファイト化を免れた部分に発達した組成ゾーニングに注目した。このゾーニングは、冷却の過程で周囲の鉱物との局所的再平衡と拡散により形成されたもので、ケリファイト化とは無関係であると考えられる。このゾーニングパターンをケリファイトに隣接した部位でのゾーニングパターンから差し引くことで、単純な冷却による効果を差し引くことができる。その結果‘特徴的な長さ’は変わらず、また多くの場合で得られた時間は定常状態到達に要する時間(‘特徴的な時間’)を十分に超えていることが確認でき、上のモデル扱いの妥当性が確認できた。

Lasaga, A. (1998) Kinetic Theory in the Earth Sciences, Princeton Univ. Press.

岩相境界における変成流体の累進的 $X(\text{CO}_2)$ の上昇： 国領川流域の三波川変成岩の例

榎並正樹* (名古屋大・ISEE)・黄 帥敏 (名古屋大・院環境)・壺井基裕・
若杉勇輝 (関西学院大・院理工)

Prograde increase of $X(\text{CO}_2)$ value of metamorphic fluid at lithological boundary: an example of Sanbagawa metamorphic rocks in the Kokuryo-gawa area

ENAMI Masaki*, HUANG Shuaimin (Nagoya Univ.), TSUBOI Motohiro,
WAKASUGI Yuki (Kwansei Gakuin Univ.)

四国三波川帯・国領川流域では、東平変斑れい岩と泥質片岩の岩相境界の露頭が観察できる。両岩相の間には幅およそ 1.5~2.5 m の破碎・固結した部分が認められる。この部分は、変斑れい岩側の塩基性層部分と角閃石と雲母にそれぞれ富む幅 mm~cm 単位のバンドの互層からなる部分に大別される。そして、この互層部には、角閃石もしくは雲母に富むレンズも認められる。これらの岩相は、全体にわたり緑れん石-角閃岩相条件下で再結晶しており、灰曹長石-黒雲母帯に属する。そして、ざくろ石-黒雲母-白雲母-斜長石-石英の共生をもとに見積もられたピーク変成条件は、0.99-1.16 GPa/595-625 °C である。

【ユニット境界の決定】 塩基性層部のざくろ石は、著しく破碎を受けている事を特徴とし、変斑れい岩のざくろ石と同様に、エクロジヤイト・ユニットに特徴的なコア部とマントル部からなる複合累帯構造を示し、その組成範囲も互いに類似する。他方、互層部のざくろ石は、累進 Mn ベル型累帯構造を示し、これまでに報告されている三波川泥質片岩もしくは塩基性片岩と類似の組成範囲を有する。そして、 An_{28} に達する斜長石は、複合ざくろ石のマントル部およびベル型ざくろ石に包有されている。これらの点や全岩組成の類似から、塩基性層部は破碎を受けた変斑れい岩であり東平変斑れい岩とともにエクロジヤイト・ユニットに属し、一方互層部やその北東部に接する片岩類は非エクロジヤイト・ユニットに属すると考えられる。また、両ユニットが接した後は、エクロジヤイト・ユニットが上昇を開始した後で、累進緑れん石-角閃岩相変成作用を被る以前である。

【破碎部における $X(\text{CO}_2)$ の不均質と累進的上昇】 塩基性層部の試料は、炭酸塩鉱物を含まず、ざくろ石中や基質部にチタナイトが広く産し、相対的に低い $X(\text{CO}_2) = \text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ を示す。一方、互層部では、チタナイトはざくろ石の中心部付近にのみ産し、それに代わってルチルがざくろ石の外縁部や基質部に産する。そして、基質部には方解石が、特に角閃石に富むバンドと雲母に富むバンドの境界部ではドロマトが産する。これらのことは、(1) 互層部においては累進的に $X(\text{CO}_2)$ が上昇したと(2) 変成作用ピーク時に、破碎部内で局所的な $X(\text{CO}_2)$ の不均質が存在していたことを意味する(図 1)。岩相毎の流体組成の不均質などを考慮すると、この $X(\text{CO}_2)$ の累進的上昇は、系外からの CO_2 に富む流体の流入では説明できず、互層部のうち雲母に富むバンドに含まれる石墨の酸化によって引き起こされたと解釈される。

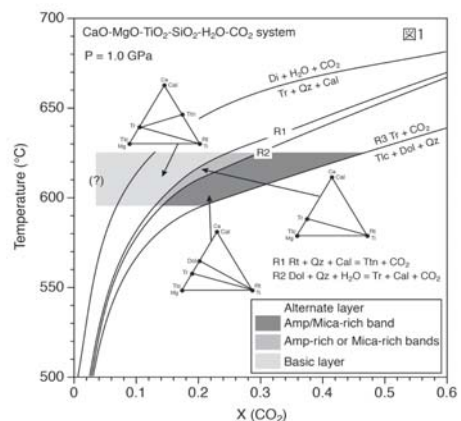


図 1. Ti に富む鉱物と炭酸塩鉱物の安定関係

長野県大鹿地域に分布する中央構造線泥質岩マイロナイトの 変成温度圧力条件の見積もり

中村佳博* (産総研)

P-T estimations of metasedimentary origin mylonite along the MTL in the Ohshika district, Nagano

Yoshihiro NAKAMURA* (Geological Survey of Japan, AIST)

Kashio mylonite zone is exposed in the Ohshika villege, Nagano, and widely extends along the Meadecan Tectonic Line (MTL) from Aoki to Kashio Rivers. The metasedimentary origin mylonite shows a white thin layer within granitic mylonite, which is comprised of recrystallized quartz, feldspar, garnet and micas. The metamorphic minerals in the mylonite were regarded as a porphyroclast during mylonitization. However, the garnet porphyroclasts display a chemical zoning of the grossular (X_{Grs}), which significantly increases in abundance from core to mantle, and rim. In addition, the significant enrichment of phengite component in white mica ($Si/11 = 3.36\sim 3.5$ a.p.f.u) was identified. X_{Mg} of recrystallized biotite also ranged from 0.20 to 0.26, suggesting temperature decrease compared with protolith ($X_{Mg} = 0.45\sim 0.54$). Based on the chemical analyses of recrystallized minerals, the *P-T* conditions of weakly deformed mylonites (>500m along the MTL) are estimated at 590~600 °C and 0.3-0.45 GPa, while the *P-T* conditions of highly deformed mylonites (<500m along the MTL) are estimated at 400~540 °C and 0.9 GPa. Our *P-T* estimations imply that Kashio mylonite zone was formed by two different mylonites related to *HT-LP* type and *LT-HP* type metamorphism.

長野県大鹿地域には、中央構造線(MTL)沿いにマイロナイト帯が広く分布する。このマイロナイト中にはざくろ石・雲母類・グラファイトを多く含む泥質マイロナイトが狭在し、それら変成鉱物はマイロナイトのポーフィロクラストとして残存していると考えられてきた。しかし残存するざくろ石は MTL 中軸部ではコアからリムに向かい X_{Alm} と X_{Prp} 成分の低下と X_{Grs} 成分が増加する組成累帯構造を示す。またマイカフィッシュやマイロナイト面構造を構成する白雲母も Phengite 成分の増加が認められた($Si/11 = 3.36\sim 3.5$ a.p.f.u.)。一方で黒雲母の X_{Mg} は 0.45~0.54 から 0.2~0.26 まで低下する。これは泥質マイロナイトが延性変形中の

温度圧力条件を履歴していることを示唆している。既存の地質温度計・圧力計を利用すると MTL から約 500m 以上離れた地域では 590~600 °C, 0.3~0.45 GPa の変成温度圧力条件を示す。一方で MTL から 500m 以内の地域は 400~540°C, ~0.9 GPa の温度圧力条件で形成されたことが示唆された。異なる温度圧力条件を示すマイロナイトはそれぞれ Y 軸集中と Type I クロスガードルから Z 軸集中の再結晶石英 C 軸ファブリックを示しており、変成条件・変形過程ともに異なることを示唆している。つまり鹿塩マイロナイト帯は異なる温度圧力条件・変形作用を履歴したマイロナイトによって構成されていることが考えられる。

Key wards: Kashio mylonite, Ryoke metamorphic rocks, Sambagawa metamorphic rocks, Garnet

*Corresponding author: yoshi-nakamura@aist.go.jp (Yoshihiro Nakamura)

大佐山ひすい輝石岩の熱水性ジルコンのリチウム濃度累帯構造：沈み込み帯流体の実像を探る

辻森 樹^{1,2}, 青木一勝³, 青木翔吾³

(¹東北大学・CNEAS,²東北大学・理・地学,³岡山理科大学・理・基礎理)

Lithium-zoning in hydrothermal zircons from Osayama jadeitite:

A clue to understanding subduction-zone fluids

Tatsuki TSUJIMORI^{1,2}, Kazumasa AOKI³ and Shogo AOKI³

(¹CNEAS, Tohoku Univ.,²Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.,³Dept. Applied Sci., Okayama Univ. Sci.)

ひすい輝石岩はスラブ直上のマントル楔の構造場で沈み込み流体から形成する(Tsujimori and Harlow 2017)。古生代前期のひすい輝石岩は西南日本の飛騨外縁帯と大江山帯・蓮華帯に特徴的な蛇紋岩(蛇紋岩化したかんらん岩や変成かんらん岩を含む)中に岩脈状に産し、それらがブロック化したものが岩塊(転石)として観察される。中国山地の大佐山蛇紋岩メランジュ産のP型ひすい輝石岩は様々な程度の再結晶・再沈澱を被っており、初生的なひすい輝石はルチルと共存、二次的なひすい輝石はチタン石を伴う。初生的な鉱物組み合わせには粗粒なジルコン(Zrn)が含まれる。Zrnは破碎を受けクラックに沿って再結晶化し、二次的なひすい輝石が充填する。Zrnには水やメタンの流体包有物が含まれる。Zrnはまれに組織及び、酸素(O)とハフニウム(Hf)同位体比が明瞭に異なる継承コア($\delta^{18}\text{O} = +3.6$)をもつ(Tsujimori *et al.* 2005; Fu *et al.* 2010)。先行研究のSHRIMP-RGウラン鉛(U-Pb)年代447–531 Maと $\varepsilon\text{Hf}(t)$ 値は相関をもち、マントル進化曲線との交点は約570 Maを示す。

我々は大佐山ひすい輝石岩中のZrnに記録された沈み込み帯流体の情報を読み解くため、LA-ICPQMSを用いた元素マッピングの手法を応用した。そして、30–70 μg に達す

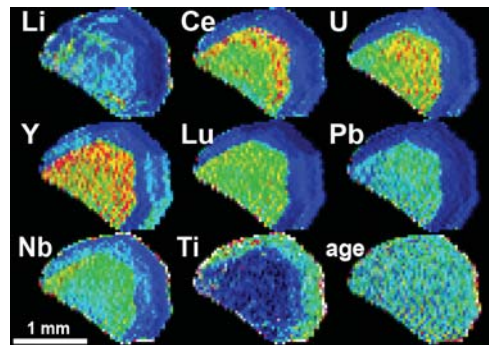


Fig. 1. Trace elements distribution of a hydrothermal zircon in Osayama jadeitite. Note: age — ^{238}U – ^{206}Pb age of ~520 Ma

る高いリチウム濃度([Li])と、その初生的な累帯構造及び、二次的な改変組織を捉えた。高い[Li]分布は[Y, Nb, U, Pb, Th, Ce, HREEs]の分布と良く調和する(Fig. 1)。一方、[Li]が10 μg に満たない場合、それらの元素とのカップリングは認められない。いずれの場合も[Ti]とのカップリングは観察されない。Zrnと流体の間の分配係数(Ayers and Peters 2018)から推定したひすい輝石岩を形成した沈み込み帯流体の[Li]は、既存の推定値より一桁高い。

新しいLA-ICPQMS U-Pb年代(523 ± 1.8 Ma, $n=26$)は既存値(512 ± 3.4 Ma, $n=85$)と矛盾しない。大佐山ひすい輝石岩のZrnは日本列島で最古のプレート収束境界の情報だけでなく、沈み込み帯流体とZrnのリチウムの挙動に関する一般則を読み解く手掛かりになろう。

Keywords: lithium, zircon, U-Pb age, jadeitite, Osayama serpentinite mélange

*Corresponding author: tatsukix@tohoku.ac.jp

藍閃変成帯に産する高度角閃岩相変成岩の再評価： 北米フランシスカン帯の例

原田夕希花¹, 辻森 樹*^{1,2}

(¹ 東北大学・理・地惑 現所属(株)アウトソーシングテクノロジー, ² 東北大学・CNEAS)

Reappraisal of upper amphibolite-facies rocks in blueschist belt: A case study of Franciscan Complex, California

Yukika HARATA¹ and Tatsuki TSUJIMORI*^{1,2}

(¹ Dept. Earth Sci., Tohoku Univ. [Present affiliation: Outsourcing Technology Inc.], ² Center for Northeast Asian Studies, Tohoku Univ.)

Occurrence of high-temperature, so-called 'high-grade' metamorphic rocks as tectonic blocks have been known in some blueschist-bearing metamorphic belts. In order to evaluate the geologic implication of 'high-grade' rocks in Pacific-type blueschist belt, 'high-grade' blocks of 'non-eclogitic' metabasaltic rocks from the Franciscan Complex were petrologically investigated. Three samples from San Francisco Peninsula and Northern Diablo Range record upper amphibolite facies metamorphism before lawsonite–blueschist-facies overprinting. Melanocratic and leucocratic amphibolite samples of Baker Beach are characterized by the mineral assemblage brown (or green) hornblende + pseudomorph after plagioclase (Fig. 1). High Ti content in brown clin amphibole and the presence of clinopyroxene-

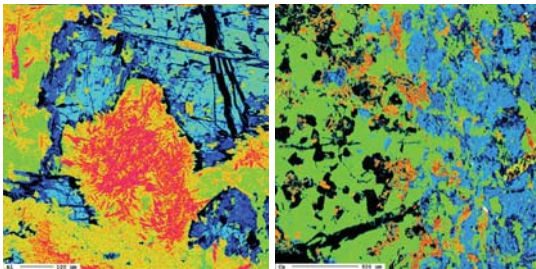


Figure 1. Representative micro textures of high-T amphibolite from Baker Beach. (a) Al distribution image showing Hbl and Lws-rich pseudomorphs after Pl. (b) Ca image of a boundary between Hbl-rich matrix and clinopyroxene-rich vein.

rich veins with possibly pseudomorph after orthopyroxene in the melanocratic sample suggest the block underwent nearly granulite-facies metamorphism with migmatitic partial melting. Coarse-grained garnet amphibolite sample of Sunol Regional Wilderness contains rutile and rare clinozoisite within garnet porphyroblast, suggesting slightly lower temperature but higher-pressure condition. The

pre-blueschist facies metamorphic conditions of the investigated rocks are comparable to those of metamorphic sole rocks in the literatures. The blueschist overprinting is characterized by the mineral assemblage glaucophane + pumpellyite ± lawsonite. Considering the geologic context of the Franciscan Complex and the recent idea of the 'metamorphic sole' in Tethyan ophiolites, the 'non-eclogitic', 'high-grade' metamorphic blocks of the Franciscan Complex can be explained by the model that those rocks represent fragments of 'metamorphic sole' formed during infant stage subduction with a 'hot' geothermal gradient, following intra-oceanic subduction initiation.

Keywords: high-*T* amphibolite, Pacific-type blueschist belt, Franciscan Complex, metamorphic sole

*Corresponding author: tatsukix@tohoku.ac.jp

三郡山麓に産する低圧型変成岩の産状と変成作用

大和田正明* (山口大), 深見 潤 (ニュージェック)

Occurrence and metamorphic process of Low-pressure type metamorphic rocks in the Mt. Sangun area

M. Owada* (Yamaguchi Univ.), J. Fukami (NEWJEC Inc.)

The low-pressure type metamorphic rocks occur in the eastern foot of Mt. Sangun-san. The metamorphic rocks consist mainly of fine amphibolite and biotite gneiss with small amounts of metamorphosed chert and crystalline limestone. The inferred peak conditions show 620–720 °C and 0.4–0.5 GPa, and the metamorphic process could suggest a hairpin-shaped clockwise trajectory. The lithology and metamorphic process are similar to those of metamorphic rocks from the Sefuri Mountains in northwest Kyushu.

沈み込み帯で形成される変成岩は付加・堆積作用から変成作用に至る履歴をもつ。北部九州西部に産する浮嶽、雷山および天山地域の低圧型変成岩は付加体での堆積物を主な原岩とし、少量の貫入岩を伴う。上記の3地域に加え、福岡県三郡山麓、飯塚地域から低圧型の変成岩を見出した。三郡山周辺の変成岩類は従来高圧型変成作用を受けたとされていた。そこで、三郡山麓に分布する変成岩について、北部九州西部に産する変成岩と比較しつつ産状や記載的特徴を報告する。

三郡山麓の変成岩は、福岡県飯塚地域南部に東西約 8 km、南北約 3 km にわたり分布する。産状から層状変成岩と変成貫入岩に区分され、約 90 Ma の黒雲母 K-Ar を示す白亜紀花崗岩類に貫かれる。層状変成岩は主に細粒角閃岩からなり、黒雲母片麻岩を挟む。その他、レンズ状の変成チャートや結晶質石灰岩を伴う。また、断層沿いには、蛇紋岩レンズが産する。変成貫入岩は、層状変成岩の岩相境界と斜交ないしほぼ平行に貫入する変トロニウム岩と変はんれい岩である。変成岩の面構造は一般に E-W 走向、60–80°北ないし南傾斜で、軸面がほぼ直立

した褶曲構造を示す。また、鉱物線構造は E-W、10–40°東へプランジする。一方、白亜紀花崗岩の近傍 1 km 以内に分布する変成岩は面構造が弱くグラノブラスティック組織を示すことから、これらは花崗岩の接触変成作用によって生じたと考えられる。

細粒角閃岩には、コアがアクチノ閃石で、リムがホルンブレンドを示す角閃石が含まれる。また、泥質片麻岩には、白雲母、黒雲母、珪線石、石英、斜長石を包有するザクロ石が産する。キンセイ石とカリ長石の周囲に黒雲母と白雲母が晶出することもある。これらの組織と鉱物組み合わせは、時計回りのヘアピン型変成履歴を記録している。ザクロ石とその包有物の組成から、620–720 °C、0.4–0.5 GPa のピーク変成条件が見積もられた。

浮嶽、雷山、天山および三郡山に産する変成岩の原岩は苦鉄質岩や泥質岩の他にチャートや石灰岩を含む。また、時計回りの変成履歴を示し、最高変成度が角閃岩相からグラニュライト相に達する。以上から、北部九州に点在する低圧型変成岩は東西約 100 km にわたり共通の記載的特徴をもつことが明らかになった。

Key words: North Kyushu, Mt. Sangun area, Low-pressure metamorphism, Clockwise P-T path

Corresponding author: owada@yamaguchi-u.ac.jp (Masaaki Owada)

西南日本内帯高圧変成岩類の同位体年代学

田淵 洸太郎^{*1}・石塚 英男²・小山内 康人³・中野 伸彦³・足立達朗³・
北野一平³

Isotope geochronology of high P/T metamorphic rocks, Inner zone of southwest Japan

Kotaro Tabuchi^{*}, Hideo Ishizuka, Yasuhito osanai, Nobuhiko Nakano, Tatsuro Adachi, Ippei Kitano

西南日本内帯に分布する高圧変成岩類、いわゆる、三郡変成岩類はプレートの沈み込みに伴って形成された高 P/T 型の変成岩である。これらは地質年代学のおよび地体構造論的研究により、現在、蓮華帯（変成年代；280～330Ma）と周防帯（変成年代；160～230Ma）に区分される（Nishimura, 1998）。両帯は地域ごとに多様性を持つことが知られている。しかし、変成度の時空分布あるいは個々の岩石の温度圧力履歴は十分に解明されていない。さらに、ジルコンやモナザイトを用いた詳細な U-Pb 年代はあまり検討されておらず、変成帯のテクトニクスを議論するうえで必要な制約条件が得られていない。そこで本研究では、鳥取県若桜地域に産する三郡変成岩類について、砂質片岩中の碎屑性ジルコンに用いて、U-Pb 年代測定を試みた。

本研究地域に産する三郡変成岩相当層は志谷層と八東層と呼ばれ、それぞれ、蓮華帯と周防帯に対比される（Nishimura, 1998）。志谷層は主に塩基性片岩および泥質片岩か

らなり、少量の珪質片岩と砂質片岩がレンズ状に産する。八東層は主に泥質片岩および珪質片岩からなり、少量の塩基性片岩とレンズ状の砂質片岩が産する。今回、志谷層より 1 試料、八東層より 2 試料を選別し、ジルコン U-Pb 年代測定をおこなった。

最も若い年代値は、志谷層の砂質片岩から 168Ma、八東層の砂質片岩から 152Ma、203Ma の値が得られた。

今回得られた年代値は、これまで報告されている周防帯の同位体年代値（160～230Ma: Nishimura, 1998 など）よりかなり若く、これまで考えられてきた三郡変成岩の形成時期が従来よりも若い可能性が示唆された。

本発表では、周辺地域から得たデータを新たに加え発表する予定である。

Keyword : Sangun metamorphic rocks, U-Pb age

*Corresponding author : 2GS18039T@s.kyushu-u.ac.jp

¹ 九州大学大学院地球社会統合科学府

² 高知大学地質学教室

³ 九州大学大学院比較社会文化研究院

三波川変成帯五良津岩体産 impure marble の 鉱物反応組織から読み解く流体活動史

朝倉顯爾*・平島崇男（京大・院・理）

Fluid activity history inferred from reaction textures developed in impure marbles in the eastern Iratsu body in the Sanbagawa belt, central Shikoku, Japan

Kenji ASAKURA*, Takao HIRAJIMA (Kyoto Univ. Sci.)

三波川変成帯のうち、エクロジヤイト相の変成作用を被った岩石の産出は四国中央部の別子地域や四国東部の高越地域など、数ヶ所に限られる。これらのうち、別子地域のエクロジヤイト岩体は、玄武岩やチャート-石灰岩互層や泥岩のほか、はんれい岩などさまざまな種類の原岩をもつエクロジヤイトがみられる（釘宮・高須，2002）。

五良津岩体は、原岩と変成履歴により大きく二つに分けられる。五良津西部岩体は、玄武岩などの海山斜面堆積物を原岩に持つエクロジヤイト岩体のひとつである。エクロジヤイト中のざくろ石の二段階成長から、エクロジヤイト相の変成に先行して角閃岩相の変成を受けていることが示唆されている（Endo et al., 2012）。一方で、五良津東部岩体は変はんれい岩を主体とし、その初期の変成履歴としてグラニュライト相の変成を被っていることが指摘されている（Yokoyama, 1976）。

従来、五良津岩体の研究の中心は塩基性の岩石であった。本講演では、五良津東部岩体で見つかった impure marble の鉱物反応組織について記載を行い、反応組織の概略とそれらの形成過程について考察を行う。

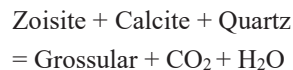
Impure marble は、方解石を主体とするが、局所的に長径が1センチから数十センチまでの優黒色の苦鉄質のクロットがみられる。クロットを構成する主な鉱物は、グロシュラー成分に富むざくろ石（XGr_s > 90）、オンファス輝石、ディオプサイド、カリ長石など

ある。上記以外に反応組織と考えられる細粒な鉱物集合体がみとめられる。これら反応組織のうち、構成鉱物の化学組成・モード比・Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) 測定法を使用して決定した方位関係などから、以下の2つの反応組織について前駆物質とその形成反応を推定した。

1) フロゴパイト（前駆物質）の分解によるディオプサイド-カリ長石・シンプレクタイトの形成



2) ゴイサイトと方解石、石英の反応によるグロシュラー成分に富むざくろ石の形成



以上の2つの形成反応を Petrogenetic grid を用いて検討した。その結果、まず、前駆物質が同時に存在できる CO₂ 分圧の値は、2GPa, 600°C（エクロジヤイト相相当）では 0.018-0.027 と、非常に限定的であることがわかった。この状態から反応生成物を形成するには、温度一定のもとでは 10kbar 以上の圧力低下、あるいは圧力・温度一定のもとでは CO₂ 分圧を 0.001-0.004 まで低下させる必要がある。前者は、エクロジヤイトユニットが減圧し周辺の片岩ユニットと合体した現象に由来する可能性がある。後者の場合は、エクロジヤイト相における岩体への H₂O 主体の流体の浸潤が候補のひとつである。

Keywords: Sanbagawa belt, marble, eclogite, reaction texture, XCO₂

*Corresponding author: kasakura@kueps.kyoto-u.ac.jp

福岡県篠栗地域に露出する アンチゴライト蛇紋岩の変形特性

岩崎夕季 (広島大)、安東淳一 (広島大)、Das Kaushik (広島大)、Sarkar
Dyuti Prakash (広島大)、上原誠一郎 (九州大)、大藤弘明 (愛媛大)

Deformation characteristics of antigorite serpentinite exposed at Sasaguri, Fukuoka Prefecture

Y. Iwasaki* (Hiroshima Univ.), J. Ando (Hiroshima Univ.), K. Das (Hiroshima Univ.),
D. P. Sarkar (Hiroshima Univ.), S. Uehara (Kyushu Univ.), H. Ohfujii (Ehime Univ.)

はじめに： アンチゴライト (At) 蛇紋岩の変形特性は、上部マントルや下部地殻を構成する岩石の上昇過程に大きな影響を与えている。そのため At 蛇紋岩体を対象とした変形特性に関する研究が多く、の地域で行われている。西南日本内帯の三郡変成帯中にも At 蛇紋岩体が多数存在しているが、その変形に着目した研究はほとんどない。本研究では、上原 (1987) で報告されている福岡県篠栗地域の約 1km の領域に露出する粗粒 At 蛇紋岩に着目し、その変形特性の解明を目的とする。

試料： 粗粒 At 蛇紋岩の分布域内において、ほぼ N80° E、80° N に伸びる幅約数 10m の変形集中帯を確認した。この変形集中帯とその周辺域に露出している粗粒 At 蛇紋岩を研究対象とした。

研究手法： 偏光顕微鏡と SEM を用いた微細組織観察、EPMA による構成鉱物の化学組成分析、レーザーラマン分光装置を用いた蛇紋石鉱物相の同定を行った。現在は TEM を用いた下部組織観察と、SEM-EBSD を用いた結晶方位測定を進めている。以下に粗粒

At 蛇紋岩と変形集中帯の At 蛇紋岩の特徴を記述する。

粗粒 At 蛇紋岩： 緑色塊状を呈し、数 mm - 1cm の鱗片状の At と、約 0.5mm - 1mm の不定形のマグネタイトからなる。At は定向配列していないが、波動消光が顕著に発達し、直交ニコル下では再結晶の進展が確認できる。変形集中帯の At 蛇紋岩： 緑色を呈しており、明確に面構造と線構造が発達する。この構造は長径約 50um - 短径約 10 um の波動消光を示す At が、その長径をほぼ線構造方向に平行に配列させることで形成されている。またコア-マントル様組織を示す At も認められる。マグネタイトは面構造に沿って存在し、その粒径は 10um - 20 um である。これらの観察結果は、波動消光を生じる At 結晶中の欠陥の形成と、その後の細粒化と定向配列の形成によって At 蛇紋岩の変形が進行することを示唆している。現在は、波動消光・細粒化・定向配列の形成メカニズムの解明を進めている。

上原 (1987) 岩石鉱物鉱床学会誌 82、106-118

Keywords: Antigorite, Plasticity, microstructure

*Corresponding author: m186027@hiroshima-u.ac.jp

東南極セール・ロンダーネ山地バルヒェン山に産する ザクロ石中のナノ花崗岩包有物

東野文子(東北大)*、河上哲生(京大)

Nanogranite inclusions in garnet from Balchenfjella, in the Sør Rondane Mountains, East Antarctica

Fumiko Higashino* (Tohoku Uni.), Tetsuo Kawakami (Kyoto Uni.)

大陸衝突帯や沈み込み帯に産する高度変成岩類では、しばしば岩石が部分熔融する温度圧力条件に達してメルトを生成する。その直接的な証拠として近年注目を浴びているのが、ザクロ石やジルコン中の、ナノ花崗岩・ガラス包有物 [1]、珪長岩包有物 [2] である。これらの包有物は、変成岩類の温度—圧力—時間履歴上における部分熔融時期や部分熔融メルトの組成を制約することを可能にし、包有物中に残された鉱物の微細組織から岩体の冷却スピードを制約できる可能性をもつ [2, 3, 4]。

ナノ花崗岩や珪長岩包有物は、世界中様々な場所でその産状が報告されているが、東南極ではドロンニングモードランドのリュツォ・ホルム岩体と Orvin 山からの報告に留まる [5, 6]。これらの包有物は、スリランカでは岩体境界付近に分布する傾向も報告されており [2]、変成帯上昇機構との関係性を理解するために、その空間分布を明らかにすることは重要である。そこで本研究では、リュツォ・ホルム岩体と Orvin 山の間位置する、セール・ロンダーネ山地において、ナノ花崗岩類の産状を調べた。同山地バルヒェン山に産する泥質片麻岩および変マフィック岩を調べたところ、ザクロ石に包有されるナノ花崗岩が、延性剪断帯 (バルヒェンデタッチメント断層) 付近の上盤側から 2 試料、下盤側のバルヒェン山北部から 1 試料見出された。

バルヒェンデタッチメント断層付近の 2 試料は、いずれもザクロ石—黒雲母片麻岩であり、主要鉱物組み合わせはザクロ石+黒雲母+斜長石+石英±直閃石±珪線石±カリ長石である。ナノ花崗岩はザクロ石のリム部に

包有され、大きさは直径 50-200 μm 、鉱物組み合わせは、黒雲母+紅柱石+珪線石+斜長石+石英、黒雲母+石英±斜長石である。黒雲母の塩素濃度 (2 試料それぞれ~0.08wt%, ~0.3wt%) は、ナノ花崗岩とマトリクスで有意な差は見られない。

一方、バルヒェン山北部の試料は、ザクロ石—単斜輝石—斜方輝石片麻岩であり、主要鉱物組み合わせはザクロ石+単斜輝石+斜方輝石+黒雲母+角閃石+斜長石+石英である。ナノ花崗岩はザクロ石の全体に包有され、大きさは直径 20-80 μm 、その鉱物組み合わせは、黒雲母+石英±斜長石である。ナノ花崗岩中の黒雲母の塩素濃度は ~0.55 wt% であり、マトリクスの黒雲母 (< 0.05 wt% Cl) よりも有意に高い。

同山地では、塩素に富む流体あるいはメルトの痕跡と考えられる、塩素濃度の高い含水鉱物の分布が、断層や剪断帯などの地質構造境界に沿うと指摘されている [7, 8]。高圧下のメルト—流体—鉱物間の塩素の分配係数がよく分かっていないことなど課題もあるが、本研究で見出されたナノ花崗岩は、同山地における塩素に富む流体・メルトの分布と活動時期の制約に役立つといえる。

引用文献

1. Cesare et al., 2009. *Geology* **37**, 627-630.
2. Hiroi et al., 2014. *Gondwana Res.* **25**, 226-234.
3. Kawakami et al., 2016. *JMPS* **111**, 129-143.
4. Ceser et al. 2015. *Lithos* **239**, 186-216.
5. Hiroi et al., 2010. *NIPR symp. abst.*
6. Ferrero et al. 2018. *Am. Min.* **103**, 610-622.
7. Higashino et al. 2013. *Precam. Res.* **234**, 229-246.
8. Kawakami et al. 2017. *Lithos* **274-275**, 73-92.

Keywords: nanogranites, garnet, partial melting, fluid

*Corresponding author, f.higashino@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

相平衡モデリングおよびジルコン年代測定からみた 東南極リュツォ・ホルム岩体のグラニューライト相変成作用

高橋一輝*、角替敏昭、高村悠介（筑波大学）、堤之恭（国立科学博物館）

Granulite-facies metamorphism of the Lützow-Holm Complex, East Antarctica: insights from phase equilibrium modeling and zircon dating

Kazuki Takahashi*, Toshiaki Tsunogae, Yusuke Takamura (University of Tsukuba),
Yukiyasu Tsutsumi (National Museum of Nature and Science)

東南極リュツォ・ホルム岩体（LHC）は、約 6~5.3 億年前の Gondwana 大陸集合時に形成された様々な高度変成岩からなる。変成度は北東部の角閃岩相から南西部のグラニューライト相へと連続的に上昇すると考えられてきた。最高温部は南西部の Rundboekshetta に位置し、超高温変成作用を示す鉱物組み合わせが報告されている。しかしながら、Tsunogae et al. (2014) はこの地域とベスレックナウセンに産するチャノッカイトのピーク変成条件が 750–890°C であり、超高温変成作用が局所的なイベントであったと推定した。一方で、Iwamura et al. (2013) は岩体北東部の明るい岬に産する苦鉄質グラニューライトから超高温変成作用の証拠を得た。このように LHC の温度構造が単純ではないことが示唆されている。そこで本研究では、岩体の広範囲から産出するざくろ石を含む苦鉄質グラニューライトに着目し、最新のデータセットを用いて NCKFMASHTO 系の相平衡モデリングを適用することで、変成度の地域的な違いを検討した。

まず岩石中の含水量（mol.%）を決定するために、圧力を 8 kbar に固定して X 軸に含水量をとった T - $M(\text{H}_2\text{O})$ シュードセクションを作成し、カルシウム角閃石のモードアイソプレスを引いた。そしてこのアイソプレスト、

実際のピーク変成作用時のモードを比較することで、対応する含水量がピーク変成時の含水量であると推定した。その結果、含水量はカルシウム角閃石のモードが 10% 以上の場合はおよそ 1.0 mol.%、10% 未満の場合はおよそ 0.5 mol.% であるとわかった。

作成した P - T シュードセクションから、変成条件は <980°C / <9.0 kbar（東オングル島）、850–970°C / 6.6–8.6 kbar（スカレビークスハルセン）、830–990°C / 7.0–10.7 kbar（アウストホブデ）と推定された。また、Iwamura et al. (2013) で用いられた明るい岬のサンプルについても再計算したところ、ピークの鉱物組み合わせが 700–1000°C にわたって安定であり、減圧後の鉱物組み合わせが >840°C / >4.6 kbar で安定であるとわかった。本研究の結果は、広域的なグラニューライト相の変成作用を明らかにしたが、先行研究のような漸移的な変成度の上昇は確認できていない。

また、Takahashi et al. (2018) によって縫合帯とされた LHC 中部の正確な範囲を確定できていないため、境界と考えられる地域に産する変火成岩に対してジルコン U–Pb 年代測定を行った。その結果、約 7 億年前および約 9 億年前の火成年代が新たに得られたため、LHC 中部が様々な年代に形成されたブロックを含む縫合帯であることが検証された。

Keywords: Phase equilibrium modeling, Zircon U–Pb dating, Lützow–Holm Complex, Gondwana supercontinent

*Corresponding author: kazuki_takahashi@geol.tsukuba.ac.jp

Deformation mechanisms of antigorite and their implications in context of Rakhabdev lineament, from Rajasthan, India

D. P. Sarkar* (Hiroshima Univ.), J. Ando (Hiroshima Univ.), K. Das (Hiroshima Univ.),
A. Chattopadhyay (Delhi Univ.)

Serpentinites are rocks comprised primarily of serpentine group minerals, formed by hydration of ultramafic rocks within a broad temperature window (100°C to 700°C). Serpentinites, being frictionally weak due to its structure, and composed of hydrous minerals, thus play a pivotal role in controlling the fault rheology in ocean and continental rift settings to subduction settings (e.g. Viti et al., 2018). Thus, depending on the type of serpentine mineral present and deformation mechanisms observed, paleo deformational conditions of a particular region can be discerned.

Rakhabdev lineament, is a NW-SE trending belt belonging to Paleoproterozoic Aravalli Supergroup in north-western part of India (Roy et al., 1988), primarily exposed around Rakhabdev and Kherwara in South eastern Rajasthan. This belt lies along the boundary between shelf facies (in eastern part) and deep-water facies (in the western part) (Roy et al., 1988; Gupta et al., 1997). There is a considerable debate over the evolution mechanism of the ultramafic rocks of this belt. One view suggested that the ultramafic rocks are component of dismembered ophiolite sequence (Gupta et al., 1997, Sinha-Roy 1985) while other describes them as concordantly emplaced intrusions along the litho-contacts before and during first phase folding of the Aravalli Supergroup (Roy et al., 1988; Roy and Jakhar, 2002; Sharma, et al., 1988). Current study focusses on outcrop section exhibiting massive ultramafic body at the central zone bounded by the weakly deformed serpentinized layer, followed by strongly deformed serpentinized layer with pervasive calcite veins. The aim of the study is to describe the deformation mechanisms of antigorite and coexisted calcite as vein, thereby relating the evolution and deformation in the lineament.

Raman Spectroscopic analysis were undertaken to identify the antigorite mineral type of the serpentine minerals. Petrographic observations from the thinsections of weakly deformed as well as strongly deformed serpentine samples, shows prominent development of foliated layers. Few new antigorite grains are also observed that have formed in a later stage. SEM-EBSD analysis of the foliated antigorite suggests that the [100] is arranged parallel to the lineation. The calcite grains show the dynamic recrystallization probably activated by (0001) [1-120] slip system and shows orientations of sub-parallel to the dominant foliation.

Therefore, the serpentinites have a deep crustal origin with syn- to post deformational calcite veins. Further studies could help in verifying 'the dismembered ophiolitic origin' of the Rakhabdev lineament.

Keywords: Rakhabdev Lineament, Antigorite deformation, Fault rheology

References: Gupta et al., (1997), Mem. Geol. Surv. India; Roy et al., (1988) Mem. Geol. Soc. India; Roy and Jakhar, (2002), Scientific publishers India; Sinha and Roy, (1985), Bull. Geol. Soc. India; Sharma et al., (1988), Mem. Geol. Soc. India., Viti et al., (2018), Minerals.

Corresponding author: sarkardp16@hiroshima-u.ac.jp

Geochronology of assumed cratonal terranes in Mongolia

Undraa Sergelen*, Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Tatsuro Adachi, Tamir Battogtokh, Munkhdelger Bold (Kyushu Univ.), Jargalan Sereenen (Mongolian Univ. of Science and Technology), Dolzodmaa Boldbaatar, Bolormaa Tsogtbaatar (Central Geological Laboratory, Mongolia)

Mongolia is located within the eastern part of the Central Asian Orogenic Belt (CAOB), surrounded by four major cratons: the Baltica, Siberia, Tarim and North China cratons (Windley et al., 2007). Seven cratonal terranes have been recognized in Mongolia: Zavkhan, Tarvagatay, Baydrag, Ereendavaa, Gargan, Hutga uul and Tsagaan uul terranes (Badarch et al., 2002), and play quite important role to understand the develop process of the CAOB. This study conducted geochronological study of metapelites from the Zavkhan, Tarvagatay, Baydrag and Ereendavaa areas to re-evaluate their origin and metamorphic history through the combination of monazite and zircon dating methods. Lots of the age data were already published from these cratonal terranes, however it is still not clear about metamorphic age and detrital ages and even other geochronological characteristics in these terranes. To identify the origin of the metamorphic rocks and to compare with other neighboring terranes such as Tuva-Mongolia terrane and Siberia, Tarim and North China cratons. As results, metapelitic rocks in Zavkhan area showed detrital zircon ages of 750–950 Ma with minor ages older than 1000 Ma and metamorphic age of ca. 530 Ma. The age population of detrital zircon grains is comparable with that from Tarvagatay area with dominant 830–970 Ma ages although metamorphic age of ca. 795 Ma was recognized from the Tarvagatay area. The zircon grains in metapelitic rocks from Baydrag area provided detrital ages ranging from 1070 Ma to 2650 Ma and two metamorphic ages of ca. 560 Ma and 850 Ma. In Ereendavaa area, there are two types of metapelites, which are characterized by detrital zircon ages older than 1000 Ma with ca. 520 Ma metamorphic age and detrital zircon ages of 440–750 Ma with ca. 330 Ma metamorphic age. The former is possibly compared with Baydrag metapelites, while the latter exhibits unique geochronological affinity. In comparison with neighboring cratons, our detrital zircon ages of metapelitic rocks from the Zavkhan and Tarvagatay areas are similar to those from Tuva-Mongolia terrane and Tarim craton. In contrast, Siberian and North China cratons are characterized by the presence of detrital zircons with Archean to Paleoproterozoic ages which are rare components in Mongolian cratonal terranes (e.g. Rojas-Agramonte et al., 2011). It suggests no candidates from Siberia and North China cratons to compare with cratonal terranes, while the origins of Baydrag and Ereendavaa areas are still obscure.

Keywords: Mongolia, cratonal terrane, geochronology

*Corresponding authors: 2GS16061G@s.kyushu-u.ac.jp

マラウイ・ンチェウ地方チマズル鉱床に産する コランダムの特徴及び成因と変成作用

福山繭子 (秋田大)・モーゼス カチェムエ (マラウイ地質調査所)

The formation and chemical characteristics of corundum by metamorphic reactions in the Chimwadzulu mine, Ntcheu District, Malawi.

Mayuko Fukuyama (Akita Univ.)*・Moses Kachemwe (Malawi Geological Survey Department)

アフリカ南東部、マラウイ共和国は北西をザンビア、北東をタンザニア、そして東西と南をモザンビークに囲まれ、アフリカ大地溝帯の南端部に位置する。マラウイの首都リロングェから150km南に位置するンチェウ地方チマズルには1958年に発見されたアフリカ大陸最古の宝石鉱山といわれるルビー及びサファイア鉱床であるチマズル鉱山がある。しかし、そのルビー及びサファイアの成因は明らかとなっていない。そこで、本研究では、コランダムの地球化学的・鉱物学的特徴と成因を検討した。

マラウイの地質は主に、基盤岩である原生代から古生代前期にかけて生成した結晶片岩類、これらを不整合に覆う二畳紀から三畳紀にかけて堆積したカルー層群、ジュラ紀後期から白亜紀に貫入したチルワアルカリ岩類、ジュラ紀後期から第三紀及び第四紀の堆積岩・堆積物から構成される。チマズル鉱床は、基盤岩である泥質片岩及び塩基性片岩に

囲まれた面積約0.7 km²の超塩基性岩類のブロックに胚胎される。超塩基性岩類は主に蛇紋岩化したカンラン岩及び角閃岩から構成される。コランダムは角閃岩中に存在し (Bloomfield and Garson, 1965)、角閃岩を形成した変成作用によって結晶化したと考えられる。コランダムは無色から薄緑色、青色、橙色、赤色を呈し、宝石品質のものがあり、超塩基性岩類の風化帯中の漂砂鉱物として採掘されている。コランダムの化学組成はEPMA及びLA-ICP-MSを用いて決定した。その結果、コランダムの微量成分による成因判別図において変成コランダムであることが示された。また、その微量元素はタンザニア及びマダガスカルで産するコランダムと同様の特徴を示す。ルビーは無色コランダムに比べ、鉄、クロム、バナジウム、亜鉛、ガリウムに富むことが示された。ザクロ石角閃岩から推定した温度圧力条件は約700°C、8kbarと得られた。

Key word: corundum, amphibolite, mineral inclusion, LA-ICP-MS

* Corresponding author: mayuko@gipc.akita-u.ac.jp

相対圧力計を用いた地殻薄層化の確率の推定

池田 剛* (九州大), 宮崎一博 (産総研)

Estimation of probability of crustal thinning based on relative geobarometry

Takeshi Ikeda* (Kyushu U), Kazuhiro Miyazaki (AIST)

We propose a method to estimate probability of crustal thinning during exhumation of a metamorphic complex. The crustal thinning in this study means a ductile shortening of vertical distance between the metamorphic rocks after the peak metamorphism. The vertical distance at the peak metamorphism (ΔD) can be precisely determined by relative geobarometry provided that all the rocks attained the peak metamorphic conditions simultaneously. The crustal thinning is evident when ΔD exceeds the present geographic distance between them (L) without significant faults. In other words, the pairs of two rocks having $\Delta D/L$ larger than unity have experienced the crustal thinning. In contrast, it is difficult to judge whether the pairs having $\Delta D/L$ smaller than unity have experienced the crustal thinning or thickening. This is because we cannot recognize the horizontal distance between the pairs at the peak metamorphism. Alternatively this study evaluates probability of crustal thinning with respect to the horizontal displacement during uplift of ΔD .

We firstly assume that the maximum horizontal displacement of the deeper rock relative to the paired shallower rock was same as the vertical distance, ΔD . The probability of crustal thinning is expressed as a function of $\Delta D/L$, and increases from ca. 50% at $\Delta D/L = 0$ to 100% at $\Delta D/L = 1$. We secondly treat the maximum horizontal displacement as a variable x , which is normalized by L , i.e., x/L . The probability of crustal thinning is then expressed as a function of $\Delta D/L$ and x/L . The probability at constant $\Delta D/L$ decreases when x/L approaches $\Delta D/L$. This suggests that the former evaluation provides approximately minimum estimation of the probability of the crustal thinning. Applying the present method may enable to specify the most thinned region in a single metamorphic complex.

Keywords: plausibility of crustal thinning, relative thermobarometry

* Corresponding author: ikeda@geo.kyushu-u.ac.jp

顕微掘削による流体包有物の化学組成分析： 定量分析手法確立への課題

吉田健太* (JAMSTEC)・三宅亮 (京都大学)

Semi-quantitative analysis of fluid inclusions by micro-excavation.

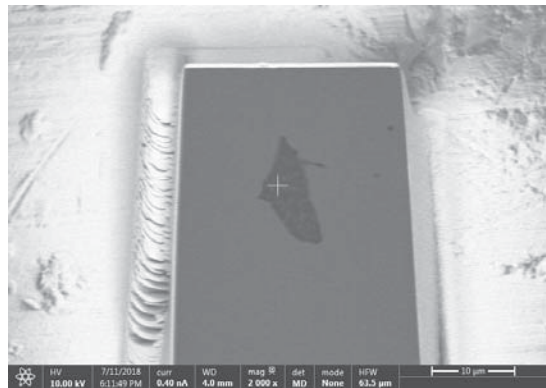
Kenta YOSHIDA*, (JAMSTEC), Akira MIYAKE (Kyoto Univ.)

変成岩中の流体包有物はその小ささゆえに化学組成を定量的に評価することに困難があった。Yoshida et al. (2018) では、キルギスタン Makbal 地域の超高压変成岩に含まれる石英プレッシャーシャドウ中の流体包有物に対して、cryo-FIB-SEM-EDS による定性的な分析を行い、従来の融点測定に基づく記載では特定が困難であった Na-K-Ca-Cl 系の溶質を検出した。流体包有物を含む試料の微小片をクライオステージに直接据え付け、集束イオンビーム (FIB) により流体包有物を含む領域を掘削し、掘削断面に露出した流体包有物の「氷」に対して EDS 分析を行うことで、定性的に化学組成の分析を行うことが出来たものの、ステージ可動範囲と試料・電子銃・イオン銃・EDS 検出器の姿勢の関係から、「分析平面が電子銃に対して傾斜した状態で、母相の鉱物を透過してくる X 線を測定する」という分析にならざるを得なかった。クライオステージを用いた分析に先立ち、FIB による顕微掘削で流体包有物を含む鉱物片を“ハウス”状にマイクロサンプリングすることで (Miyake et al., 2014; Yoshida et al., 2016)、任意の姿勢による分析を実施することが出来るようになり、この問題を解消することが出来る。

本研究では、“ハウス”マイクロサンプリングを組み合わせた流体包有物のクライオ分析の定性的な評価、および定量分析を確立するための標準試料についての検討を行う。

斜面を持つステージに据え付けた“ハウ

ス”をクライオステージを用いて -150°C に冷却し、FIB により表面を削剥することで包有物を表面に露出させて、加速電圧 10kV、照射電流 0.4nA の条件で観察・分析を行った (下図)。露出させた氷包有物の表面には不均質性がみられたため、冷却過程での分相が示唆される。



標準試料として、ミリ Q と標準試薬を用いて作成した標準溶液 (NaCl, KCl, CaCl₂) を、液体窒素を用いて急速凍結させ、SEM 内で分析を行った。無蒸着の分析では溶質濃度と X 線強度の相関関係が得られず、分析に支障があったため、蒸着を施した分析を行った。Ayora and Fontarnau (1990) は、クライオステージを用いた標準溶液の氷を分析するにあたって金蒸着を施して分析を行っている。本研究では、白金スパッタリングを施した分析を行った。スパッタリング蒸着を施した試料では、溶質濃度と X 線強度の相関がみられた。今後は分析条件と定量分析精度の評価などが必要である。

Keywords: cryogenic stage, fluid inclusion, focused ion beam

*Corresponding author: yoshida_ken@jamstec.go.jp

S1-01

Aso4 ケイ長質マグマ中の角閃石－ホストメルト間非平衡

石橋秀巳*, 諏訪由起子(静岡大・理), 三好雅也(福井大), 安田敦, 外西奈津美
(東大地震研)

Amphibole-melt disequilibrium in silicic magma of Aso-4 caldera-forming eruption at Aso volcano, SW Japan

Hidemi Ishibashi*, Yukiko Suwa (Shizuoka Univ.), Masaya Miyoshi (Fukui Univ.), Atsushi Yasuda, Natsumi Hokanishi (ERI, Univ. Tokyo)

Aso4 噴火は、およそ 9 万年前に阿蘇火山で発生した、国内最大級のカルデラ形成噴火 (VEI7) である。この噴火では、 $>600\text{km}^3$ の噴出物を放出し、 $18 \times 25 \text{ km}$ のカルデラを生じた。阿蘇火山では約 26 万年前以降に 4 度のカルデラ形成噴火を発生してきたが、その中で Aso4 噴出物のみが角閃石斑晶を含むことが知られている (Watanabe, 2001; Kaneko et al., 2007)。ところで近年、マグマ中で晶出した角閃石単相の化学組成と、共存メルトの温度・ SiO_2 量 (wt.%) の条件とを定量的に関連付けた経験式が提案されており (e.g., Putirka, 2016)、この手法を用いて角閃石の晶出条件の検討が行われている (e.g., Shane & Smith, 2013; Erdmann et al., 2014)。この手法の利点のひとつに、角閃石単相の組成のみに基づくため、他相との間の非平衡を検証できることがあげられる (Putirka, 2016)。そこで本研究では Putirka (2016) の角閃石単相温度計－メルト SiO_2 計を適用し、Aso4 ケイ長質マグマ中に含まれる角閃石の晶出条件と、他相との平衡/非平衡を検討した。

Aso4 火砕流堆積物は 6 つのサブユニットに分けられる (Kaneko et al., 2008)。本研究では、最初にして最大 ($>60\text{km}^3$) のサブユニットである 4I-1 火砕物中の軽石・溶結凝灰岩に含まれる角閃石を対象とし、東大地震研の EPMA を用

いて化学分析を行った。なお、4I-1 メルトのプレ噴火条件は $\sim 70\text{wt.}\% \text{ SiO}_2$, 830°C と見積もられている (Kaneko et al., 2007)。

今回分析した角閃石は個々の結晶で均質であったが、粒子間で組成がばらつき、Kaneko et al. (2007) で報告されている組成範囲全体を含む。角閃石から見積もられた共存メルトの SiO_2 量と温度はそれぞれ $\sim 68\text{-}57\text{wt.}\%$, $900\text{-}980^\circ\text{C}$ で、 $60\text{-}63\text{wt.}\% \text{ SiO}_2$, $965\text{-}950^\circ\text{C}$ の領域に空白域がみられる。この条件は、4I-1 メルトのプレ噴火条件と比べると、より高温・低 SiO_2 であった。

この結果は、角閃石と 4I-1 メルトが非平衡であることを示す。これは、同じメルトを用いた平衡実験結果 (Ushioda et al., 2017 IAVCEI abstract) と調和的であり、また同様の非平衡事例が他の火山から報告されている (Martel et al., 2018)。角閃石リムに成長/分解の痕跡を欠くことから、角閃石は噴火直前に、4I-1 メルトに取り込まれたものであり、 $>970^\circ\text{C}$ の角閃石は苦鉄質マグマの貫入 (Kaneko et al., 2007) に関する一方、 $<950^\circ\text{C}$ の角閃石は 4I-1 メルトだまり近傍のクリスタルマッシュに由来すると考えられる。Aso4 のみ角閃石を含むのは、噴火規模が大きかったため、他のカルデラ形成噴火に比べてより広範囲のクリスタルマッシュをメルト中に取り込むことができたためかもしれない。

Keywords: amphibole, disequilibrium, Aso volcano, caldera-forming eruption, crystal mush
Corresponding author: ishibashi.hidemi@shizuoka.ac.jp

草津白根山殺生溶岩中のシンプレクタイトに記録された マグマ混合過程

上木 賢太* (JAMSTEC)・乾 睦子・岡本 直也・松永 健太 (国土館大)

Magma mixing process of the Kusatsu Shirane volcano, recorded in the symplectites

Kenta Ueki* (JAMSTEC), Mutsuko Inui, Naoya Okamoto, Kenta Matsunaga (Kokushikan Univ.)

We discuss the process during the evolution of the andesite magma of the Kusatsu Shirane volcano, central Japan, based on the symplectite in the Sessho-lava. We found that the symplectites record several stages of the reaction during the magma mixing. The result indicates that the injections of basaltic magma to the magma chamber beneath the Kusatsu Shirane were repeatedly events.

はじめに 安山岩の生成プロセスを知ること、大陸地殻の進化や、噴火準備過程の議論のために重要である。本研究では、草津白根山の溶岩に含まれるシンプレクタイトに着目して、マグマ混合プロセスを論じた。草津白根山は中部日本に位置する活火山であり、活動期を通して安山岩マグマが卓越する。それらの安山岩は、縞状構造 (潮田, 2015, JPGU) や、オリビン斑晶内の玄武岩質包有物 (山口ほか, 2005, 地球科学) など、マグマ混合の明白な証拠を示す。

サンプル 本研究の対象となる殺生溶岩は、本白根山の鏡池火口から約5000年前に噴出した (濁川ほか, 2016, JPGU)。溶岩全体から試料を採取し、斑晶の記載および化学組成分析を行った。斑晶は、両輝石、斜長石、オリビン、磁鉄鉱、そして、輝石と磁鉄鉱で構成されるシンプレクタイトからなる。

結果と考察 本研究ではこのシンプレクタイトに着目した。平均組成やストイキオメトリから、このシンプレクタイトはオリビンが起源であることが分かる。シンプレクタイト化の度合いおよび元素の拡散プロファイルから、シンプレクタイト化反応は、オリビン→オリビン+輝石反応縁→オリビン+シンプレクタイト+輝石反応縁→シンプレクタイト+輝石反応縁の順序で進行したことが分かった。輝石温度計の結果などは、この反応はメルト中で起きていたことを示す。シンプレクタイト化は、マグマ混合による、苦鉄質端成分マグマ内での酸素雰囲気の上昇によって生じたと考えられる。様々な反応進行度のオリビンが共存していることから、草津白根山地下では、安山岩マグマだまりへの繰り返し注入と混合が起きてきたことが示唆される。

Keywords: magma mixing, andesite, Kusatsu Shirane, active volcano

*Corresponding author: kenta_ueki@jamstec.go.jp

新燃岳 2011 年噴火噴出物中の複合輝石の成因と 微小輝石粒子の晶相変化について

奥村翔太*、松野淳也、土山明、三宅亮（京大理）、無盡真弓（東北大）
Origin of composite pyroxenes and crystal habit change of pyroxene
microcrystals in the 2011 Shinmoedake eruption

Shota Okumura*, Junya Matsuno, Akira Tsuchiyama, Akira Miyake (Kyoto Univ.),
Mayumi Mujin (Tohoku Univ.)

火山噴火にはハワイ式のような溶岩流出からプリニー式のような爆発的なものまで多様な様式がある。また、一連の噴火の中で噴火様式が変化することもあり、そのメカニズムを解明することは重要である。新燃岳 2011 年噴火は、主に準プリニー式噴火とブルカノ式噴火で特徴づけられる[1]。この噴火では、浅部の珪長質安山岩マグマと深部の玄武岩質安山岩マグマの混合マグマが噴出したと考えられている[2]。その噴出物の石基中には、核形成・成長が火道浅部でほぼ停止したとされる微小輝石粒子が多数存在し、ブルカノ式噴火の岩片中には、Opx 層に Aug が (100) 面で接合する構造の複合輝石である微小輝石粒子（幅 1 μm）が存在した [3]。このことは、複合輝石が噴出以前に形成されたものであり、マグマ混合や火道上昇時の挙動を反映している可能性があることを示唆している。しかし複合輝石の詳細な記載は未だ不十分であり、その形成場や、新燃岳 2011 年噴火噴出物中に普遍的に存在するかは不明である。また、噴火様式による内部環境の違いを反映し、異なる特徴を持つ可能性があるが、未だ不明である。そこで本研究では、複合輝石について詳細な記載を行い、形成プロセスを解明し、さらに粒子形状と噴火様式の関連を明らかにすることを目的に研究を行った。

サンプルは新燃岳 2011 年噴火で噴出した、準プリニー式噴火の軽石、ブルカノ式噴火の軽石、火山弾、岩片を用い、複合輝石の詳細な観察【観察 1】と、微小輝石粒子の形状観察【観察 2】を行った。【観察 1】では、SEM-EDS による組成分析、電子後方散乱回折法 (EBSD) による結晶方位の解析、Spring-8 BL47XU にて放射光による高分解能 X 線 CT による結晶外形の解析を行った。【観察 2】では、準プリニー式噴火とブルカノ式噴火の軽石について、SEM 観察により石基部分の輝石粒子の形状と粒径を分析した。

【観察 1】 用いた全てのサンプルで複合

Keywords: pyroxene, nanolite, volcano, X-ray CT, crystal habit

*Corresponding author: okumura@kueps.kyoto-u.ac.jp

輝石が観察され、数 μm 以下の輝石粒子の多くが複合輝石であった。複合輝石は同心状の Al-累帯構造を持ち、Opx 層は (100) 面に平行に存在した。また離溶で生じたとは考えにくい厚さ 1 μm 以上の Opx 層をもつ粒子や、Opx 層のみが突出した粒子が存在した。このことから、複合輝石は Opx 粒子の (100) 結晶面に Aug がエピタキシャル成長したものと推測される。さらに断面が六角形のある粒子は、結晶外形が {110}, {010} の結晶面が卓越した六角柱状で c 軸方向に伸長し、末端が骸晶状になっており、他の多くの粒子も柱状で末端が骸晶状であることが分かった。また複合輝石の組成は、輝石斑晶のコアと異なるがリムとは類似しており、サンプル間で有意な差は認められなかった。さらに、コアからリムにかけて Mg/(Mg+Fe) 及び Al 濃度が複数回ピークを持つような粒子が存在した。従ってこの粒子は複数回マグマ混合を経験したと考えられ、複合輝石はマグマ溜りでも晶出し得ると推測される。

【観察 2】 準プリニー式では上記の六角形のものも多く、ブルカノ式では {100} の結晶面がさらに現れた八角形のものも多く観察され、噴火様式によって晶相が異なることが明らかになった。これが輝石粒子の火山内部での停滞時間の違いに起因するのであれば、極小粒子では形状の差異が小さいと考えられるが、晶相の違いはサブミクロンスケールの粒径で顕著に現れた。従って微小輝石粒子の形状の違いは、停滞時間だけではなく、他の物理化学的パラメータの噴火様式による差異を反映したものであると考えられる。

[1] 福岡管区気象台、他 (2013) 験震時報, 77, 65–96.

[2] Suzuki Y., et al. (2013) *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 257, 184–204.

[3] Mujin M., et al. (2017) *American Mineralogist*, 102, 2367–2380.

マグマからの Fe-酸化物結晶作用の FE-SEM その場観察

無盡真弓*, 中村美千彦 (東北大・院理・地学)

In-situ FE-SEM observation of Fe-oxide crystallization in a magma

Mayumi Mujin*, Michihiko Nakamura (Earth. Sci., Tohoku Univ.),

近年、我々は石基部分に数十 nm の磁鉄鉱 (ウルトラナノライト) が高数密度で含まれている火山噴出物を発見し (Mujin and Nakamura, 2014, Mujin et al., 2017), 噴火様式の遷移条件が記録されている可能性を示した。ナノライト・ウルトラナノライトの結晶化は、マグマの粘性を火道浅部で劇的に増加させ、破碎条件に影響を与えている可能性があり (Di Genova et al., 2017), マグマからの核形成・初期成長の諸条件を明らかにすることは火山の噴火ダイナミクスにとって重要であるとともに鉱物学的にも未踏の領域である。水溶液からの磁鉄鉱の結晶化は、cryo-TEM を用いたその場観察実験により、個々の分子やイオンが付着していく古典的な核形成経路だけでなく、非晶質の前駆体や、粒子の合体による核形成経路が観察されている (Baumgartner et al., 2013)。しかし、高温のケイ酸塩メルト中での核形成・成長機構および結晶化条件は明らかになっていない。一般に、火山岩の石基結晶の結晶化は、含水マグマの火道上昇中に、温度はほぼ一定のまま圧力 (pH₂O) が減少し、リキダスが上昇することで生じる過冷却による。そこで我々は、天然の含水火山ガラス

を加熱しながら FE-SEM (JEOL JSM-7100F, Protochips Aduro 加熱ステージ) によるその場観察実験を行い、Fe-酸化物の結晶化過程を観察した。出発物質は、石基にほとんどマイクロライト・ナノライトを含まない、桜島火山の 1914 年プリニー式噴火軽石を用いた (全岩 SiO₂=62wt%, ガラス SiO₂=70 wt%, ガラス中の含水量=0.5wt%; Otsuki et al., 2015)。軽石は瑪瑙乳鉢で粉碎し、約 40×40μm のガラス片をハンドピックした。10°C/s で加熱し、950°C で温度一定に保ちながら、二次電子および反射電子像の観察を行った。

その結果、粒子の合体とその後の形状変化において、これまでに水溶液系で観察されたものと類似する現象が観察された。例えば粒子同士が方位を揃えることで接合する Oriented attachment (例えば Penn and Banfield, 1998) や、接合後に一時全体が丸くなったのち結晶面を呈する現象が観察された。後者は、vaterite 粒子が溶液中で接合した後に方向を揃え単結晶になる現象に類似する (Pouget et al., 2010)。ケイ酸塩メルトにおいても、多様な非古典的な結晶成長経路で結晶化が生じていると考えられる。

Keywords: nanoparticle, groundmass, Fe-oxide, undercooling, volcanic glass

*Corresponding author: mayumi.mujin.a5@tohoku.ac.jp

Magnetic susceptibility of volcanic ash: an evaluation in the Shinmoedake 2017-2018 eruption

Ekky Reno Priyambodo*¹, Mayumi Mujin¹, Michihiko Nakamura¹, Sarina Sugaya¹, Tomomori Toma¹, Keiko Matsumoto², Kazunori Takahashi³, Ryusuke Imura⁴, Taketo Shimano⁵, Hiroto Hiramine⁶

¹: Tohoku University ²: Geological Survey of Japan, AIST ³: Oyo Corporation ⁴: Kagoshima University ⁵: Tokoha University ⁶: Kajiki Junior High School

The volcanic activity may be better understood and thus prepared if we combine petrological and mineralogical knowledge on magmatic conditions with geophysical, geological and geochemical information. Compared with geophysical approaches, erupted material-based methods to evaluate volcanic activity in near real time have been poorly developed. In volcanic rocks, amount of magnetite chiefly changes their magnetic susceptibility behavior. The modal composition of magnetite presumably decreases in post-magmatic processes such as high-temperature oxidation and hydrothermal alteration. Shinmoedake of the Kirishima volcano, Kyushu Japan, resumed its eruption in October 2017 after dormancy for about six years since the last eruptions in 2011. The volcanic activity of the Shinmoedake in 2017–2018 started from phreatic eruption, increased through phreatomagmatic to magmatic. The chemical composition (and modal composition of magnetite phenocrysts) of magma was expected to have (and is not) changed significantly from that in 2011. Therefore the 2017–2018 Shinmoedake activity provides us a rare opportunity to test the feasibility of magnetic susceptibility for monitoring volcanic eruption transition. The sample was collected during or right after the explosion/ash emission with high precision time records and chronologically ordered.

Magnetic susceptibility was measured using Bartington MS3 Meter with MS2G Single Frequency Sensor (1.3 kHz). The samples were packed into a 1 ml tube container. Measurement results were converted from volume susceptibility (κ ; dimensionless) to mass susceptibility (χ ; m^3/kg) by dividing κ with density (ρ). Identification of juvenile, oxidized, and altered fragment from 2011 eruption shows distinct susceptibility values. The susceptibility of juvenile end-member is 10 to 12 $\mu\text{m}^3/\text{kg}$, while the altered and oxidized end-member ranges from 2 to 4 $\mu\text{m}^3/\text{kg}$. An oxidation experiment, simulated by putting pumice sample into high-temperature (900°C) furnace, susceptibility decreased gradually as a function of time.

The erupted materials in October have low susceptibility range (4.2 – 8.9 $\mu\text{m}^3/\text{kg}$) while those in March have a higher range (8.8 – 13.7 $\mu\text{m}^3/\text{kg}$). The susceptibility of ashes in March started with low value (5.1 $\mu\text{m}^3/\text{kg}$) and gradually increased with increasing volcanic activity. In May, the susceptibility retains in the high value (10.4 – 14.6 $\mu\text{m}^3/\text{kg}$). The low susceptibility in early October is consistent with the abundance of oxidized and altered materials. Increasing magmatic activity in March leads to juvenile domination which resulted in the susceptibility increase. The highest susceptibility of the May sample indicates that the crater and shallow conduit are still filled with a high-temperature magma with increased groundmass crystallinity without oxidation or hydrothermal alteration.

This study suggests that magnetic susceptibility is a possible indicator to identify post-magmatic processes (oxidation and hydrothermal alteration) and increased proportion of juvenile components when a pure eruption magmatic phase is approaching, on condition that the modal compositions of magnetite phenocryst are constant.

Keywords: magnetic susceptibility, volcanic ash, eruption monitoring, magnetite

*Corresponding author: priyambodo.ekky.reno.s4@dc.tohoku.ac.jp

火砕堆積物中に含まれる非本質火山灰の岩石学的特徴

: 吾妻—浄土平火山噴出物の例

井村 匠・大場 司(秋田大院国資)・堀越賢太(福島県警)

Ash petrology on non-juvenile fragments in pyroclastic deposits: an example from Azuma volcano, Fukushima, North-eastern Japan

Takumi Imura *, Tsukasa Ohba (Akita University) and Kenta Horikoshi (Fukushima Pref. Police)

本研究では、火山噴出物中の非本質火山灰の岩石学的観察により、これらの火山灰の起源および形成条件を推定する。研究対象は福島県吾妻火山に分布する吾妻小富士形成後の変質物に富む火砕堆積物である。下位よりそれぞれ、浄土平 PA ユニット(Az-JPA, (新称)), 浄土平 PB ユニット(Az-JPB, (新称)), 大穴ユニット(Az-OA, 山元(2005)), 浄土平 PC ユニット(Az-JPC, (新称)), 浄土平 P7 ユニット(Az-JP7, 山元(2005))から火山灰試料を採取した。Az-OA は薄いブルカノ式降下火砕物により被覆されており、1331AD(村山, 1978)の噴火に対応する(山元, 2005)。

各試料に含まれる鉱物をバルク XRD 分析により同定した。同定された鉱物は石英、クリストバライト、トリディマイト、斜長石、普通輝石、直方輝石、角閃石族鉱物、スメクタイト、カオリン鉱物、ミョウバン石である。Az-OA 以前の試料はスメクタイト、カオリン鉱物の明瞭な X 線ピークを示すが、Az-OA 以降の試料(Az-JPC, Az-JP7)では斜長石、輝石、角閃石族鉱物の X 線ピークが強い。

SEM-EDS を用いて Az-OA および Az-JP7

Keywords: Azuma volcano, subvolcanic hydrothermal system, lithic fragment, hydrothermal alteration

*Corresponding author: d6517101@s.akita-u.ac.jp

の試料中の火山灰を観察した。Az-OA の試料は酸性変質した火山灰粒子に富む。それらの多くは、溶脱珪化岩およびシリカ鉱物、カオリン鉱物、パイロフィライトを伴う高度粘土化変質岩である。その他にイライト、セリサイト、黒雲母、緑泥石、カリ長石を伴う中性熱水変質岩も産する。酸性～中性熱水変質した火山灰が含まれることから、Az-OA は火山下に累帯して発達する変質帯に由来すると考えられる。対して、Az-JP7 の試料は極めて結晶度の良い未変質な安山岩片を多く含む。石基は石英およびアルカリ長石を伴う完晶質インターサータル組織を示す。これらは冷却速度が遅く、地下浅部で固化した半深成岩的な特徴を示すものと考えられる。

以上より、次の進化モデルが考えられる。1331AD 以前には、地下に累帯する変質帯が発達し、水蒸気噴火が繰り返し発生していた。そして Az-OA 噴火時に貫入したマグマが地下浅部で固まり溶岩プラグを形成した。この後の噴火では、そのプラグが破壊され、半深成岩的な火山岩片が放出された。

茨城県稲田花崗岩体での高密度サンプリングによる 化学組成変化の評価

南 一輝(東大地震研), 上木賢太(JAMSTEC), 飯塚 毅(東大),
榎本 三四郎(ワシントン大), 田中 宏幸(東大地震研)

The evaluation of the compositional variation in a single rock suite revealed by grid sampling

Kazuki Minami* (ERI), Kenta Ueki (JAMSTEC), Tsuyoshi Iizuka (Univ. Tokyo),
Sanshiro Enomoto (Univ. Washington) and Hiroyuki K.M. Tanaka (ERI)

We collected rock samples from Inada granite, Kasama city, Ibaraki prefecture in order to evaluate the variance of chemical compositions in the single rock sample (~500g). The sample was subdivided into several cubic samples with a weight of about 25g, and chemical composition of each cubic samples were analyzed. As a result, wide compositional variations in a single rock sample such 73~77 SiO₂ wt% were observed.

近年地球ニュートリノを用いて核・マント (1988)、粗粒普通角閃石黒雲母花崗岩であるル中のウラン・トリウム (U-Th) 量を推定す (高橋など, 2011)。分析手順として、約 500g の研究が急速に進展している (The の岩石サンプルを、一辺約 2 cm(約 25g)の立 KamLAND Collaboration, 2011)。ただし、現 方体に細分して、全岩化学組成の分析を行っ在推定される U-Th 量は大幅な不定性を持つた。

状況であり (Takeuchi et al., in preparation)、分析結果から、例えば SiO₂ について、単一不定性の大きな原因のひとつとしては、単一の岩石ブロックを分割した 9 個の立方体試料の岩体内での化学組成のばらつきの度合いが間で、73~77 wt%の幅が見られた。同様に別定量的には理解されていないことがある。その単一の岩石ブロック内でも 73~76 wt%のここで、単一の岩体での化学組成のばらつきを幅が見られた。このような結果から、10cm 程様々な空間スケールで理解するために、単一度といった非常に小さな空間スケールで、この岩石サンプル内での元素分布や化学組成のれまで指摘されていたような広域の組成バリサンプルサイズ依存性の検討を行った。エーションに匹敵するような組成のばらつき

調査対象地域は、茨城県笠間市に分布するが存在することが分かった。小スケールの組稲田花崗岩である。稲田花崗岩は領家帯に属成のばらつきの原因としては、1) 鉱物分布のし (Ishihara, 1977)、約 60Ma に貫入し固結し不均質性、2) 岩石形成末期でのメルト移動等たと推定されている (Arakawa and Takahashi, が考えられるが、今後検討が必要である。

Keywords: 稲田花崗岩、化学組成、空間変化
*Corresponding author : kminami@eri.u-tokyo.ac.jp

流体包有物の地質圧力計としての可能性を探る：流体包有物の再平衡過程解明に向けたその場密度測定法の開発

萩原雄貴（北海道大）、山本順司（北海道大）

Fluid inclusion as a potential geobarometer: in-situ evaluation of fluid inclusion re-equilibration processes

Yuuki Hagiwara* (Hokkaido Univ.), Junji Yamamoto (Hokkaido Univ.)

During laboratory experiments and exhumation processes, the initial information of a fluid inclusion is overwhelmed by various confounding factors such as elastic-plastic deformation, decrepitation, diffusion, and reactions between the fluid and host mineral. Theoretically, these factors can be detected by slight changes in fluid density. Precise measurement of the fluid density at an arbitrary temperature and pressure is expected to elucidate the physicochemical characteristics of paleo-crustal and mantle fluid. We investigated the relations among temperature, density, and Fermi diad split of CO₂ Raman spectra using natural almost-pure CO₂ fluid inclusions.

流体包有物の初期情報は弾塑性変形やデクレピテーション、流体の拡散、流体とホスト鉱物間の反応などにより、地表への露出過程や実験中に上書きされてしまう。理論的にはこれらの要因は流体の密度変化を伴うため、任意の温度圧力条件下で流体包有物の密度変化を測定できれば流体包有物—ホスト鉱物間の物理化学的特性を解明でき、流体包有物の初期情報の復元に繋がる。

本研究ではCO₂のラマンスペクトルの2つの大きなピークの波数差 (Δ) が常温で密度に依存することを利用した。この手法では $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ の精度で密度を測定可能であるため本研究に最適である。しかし、 Δ の温度依存性に関して対立した主張が存在するため高温条件下では利用できない。そこで本研

究ではマンタルゼノリス中のほぼ純粋なCO₂流体包有物を利用して Δ の温度圧力依存性を調査し、以下の3つの知見を得た。1) CO₂のラマンスペクトルの温度依存性に関する対立する2つの主張は、CO₂の密度の違いを考慮に入れると統一的に説明可能である。2) 波数分解能が 0.1 cm^{-1} 程度のラマンシステムでは少なくとも1%の流体密度の変化を測定可能である。3) CO₂流体が高密度である程より正確に流体の密度変化を測定できるということである。更にこのラマン分光分析に基づく手法とマイクロサーモメトリーを組み合わせれば密度変化の測定精度は0.01%オーダーにまで向上するため、このその場密度測定手法により流体包有物の再平衡過程に関して更に高度な議論が可能となる。

Key words: Fluid inclusion, Raman spectroscopy, Geobarometer, Mantle xenolith, Carbon dioxide

*Corresponding author: hagi@eis.hokudai.ac.jp

ケイ酸塩ガラス中の水の拡散: ガラス構造の影響

黒田みなみ* (北大) ・ 橘省吾 (東大, 北大)

Water diffusion in silicate glasses: glass structure effect

Minami Kuroda* (Hokkaido Univ.), Shogo Tachibana (Univ. Tokyo, Hokkaido Univ.)

We discuss water diffusion in silicate glasses considering the glass structure and viscosity. Water and network modifier cations in silicate glass can change the glass structure and viscosity, and can affect the activation energy for molecular water diffusion. With taking the effect of glass structure into account, we conclude that a fundamental atomistic process for water diffusion in silicate glasses is likely to be the same irrespective of the glass chemistry.

1. はじめに

ケイ酸塩ガラス中の水の拡散は、沈み込み帯のマグマ活動を特徴づける要因の一つである。一般に、ケイ酸塩ガラス中の水の拡散係数は含水量に依存するが、その依存性はガラス組成ごとに複数のモデル式が提案され、ガラス中の水の拡散メカニズムは必ずしも明らかになっていない。本研究では、ケイ酸塩ガラス中の水の拡散について、その含水量依存性と組成依存性の解明を目的とし、ガラス構造が水の拡散に及ぼす影響を考慮した水の拡散モデルを検討した。

2. 石英ガラス中の水の拡散モデル

Kuroda et al. (2018) では石英ガラスを用いた水の拡散実験をおこない、石英ガラス中の水は、拡散種である水分子が水酸基形成反応により Si-O-Si 結合の切れた箇所を通り道として拡散するという拡散モデルを提案した。

本研究ではこの拡散モデルを、ガラスに含まれる修飾体イオンの効果を考慮することで、流紋岩質や玄武岩質などケイ酸塩ガラス中の水の拡散に応用した。アレニウスプロットで得られた拡散係数の pre-exponential factor (D_0) は組成ごとに4桁ほどばらついた。 D_0 は主に水分子の振動数および水分子のジャンプ距離から構成される項であり、ガラス

組成によらず似通った値になると予測される。このことから、Kuroda et al. (2018) の拡散モデルには、まだ考慮されていない組成依存性の影響が含まれている可能性が考えられる。

3. ガラス構造の影響

本研究では、 D_0 のばらつきは水分子の拡散に必要な活性化エネルギーがガラス構造に依存するために生じると考えた。一般に、ケイ酸塩ガラス中の水拡散の活性化エネルギーは、含水量に依存することが知られている (Nowak and Berhens, 1997)。この依存性は、ガラス中の水酸基がガラスの含水量に依存し、また、水酸基はガラス構造中の Si-O-Si 結合を切ってガラス構造変化を容易にさせるため、水の拡散に必要な活性化エネルギーを下げるために生じると考えられる。ガラス中の修飾体イオンも水酸基と同様の効果を持つことが期待される。ケイ酸塩ガラス中の水の拡散モデルに、水分子拡散の活性化エネルギーに対する水および修飾体イオンの影響を考慮すると、 D_0 のガラス組成依存性は小さくなり、任意ガラス組成中の水の拡散係数は、同一の分子メカニズムで説明可能であることが示唆された。

Keywords: water, diffusion, silicate glass, diffusion model

* Corresponding author: minami@ep.sci.hokudai.ac.jp

地殻に付与される流体の量

—Water Budgetに関する作業仮説—

○土屋範芳, 宇野正起, Fajar Febiani Amanda (東北大・環境)
Amount of Geofluids into the Earth's Crust

—Working Hypothesis for Water Budget—

N. Tsuchiya, M. Uno and F. F. Amanda (Tohoku Univ.)

Supercritical geothermal fluids, which was mostly derived from the lower crust and upper mantle, could be evaluated in terms of present volcanic activities, thermal structure, dimension of hydrothermal circulation, properties of fracture system, depth of heat source, depth of brittle fractures zone, dimension of geothermal reservoir. The deep-seated geothermal reservoirs beneath calderas have high potential for their use as mantle derived geofluids. Magmatic processes ongoing during the formation of the caldera itself provide significant geological evidence for water budget into the Earth's crust. With an assumption that such amount of water supplied to the magma chamber continuously during certain periods of time, the average water input to the crust supplied by the subducting slab is estimated to be 10-20 (average 15) ton/year/meter arc length.

超臨界地熱貯留層を形成する流体は、主としてスラブの脱水によると推定されるが、スラブの脱水が最終的に地殻に対してどの程度の流体の供給をしているかは、沈み込み帯全体での水の循環（物質収支）から考える必要がある(Kimura and Nakajima, 2014)。

この問題に対して、2つの作業仮説を設けて、地殻にインプットされる water budget についての推定を試みた。

下部地殻においては、珪長質メルトの貫入に伴う被貫入岩体の変成作用の結果生じた加水作用から、メルトから供給される流体量と、被貫入岩体を取りこんだ（加水した）量を求め、より上部の地殻に供給可能な流体量を予測した。東南極 セールロンダーネ山地のグラニュライト相での解析からメル

ト中のH₂O含有量（5.6-5.0 wt%）のうち、3.7wt%が被貫入岩でトラップされ、残りの1.9-1.3wt%が系外に排出される(Uno *et al.*, 2017)。

さらに、上部地殻においては、火山とカルデラを対象に、カルデラ充填物の中のメルト包有物の解析から、マグマの減圧に伴いマグマ系外に排出される流体量を見積もり、カルデラ内に供給される流体量を、15 ton/year/meterと推定している。

J. Kimura and Nakajima, J. (2014), GCA, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.019>
Uno, M. *et al.*, (2017) *Lithos*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2017.04.016>

Keyword: Supercritical geothermal resources, Water Budget, Caldera, Magmatism

エチオピアのリストヴェナイトのマグネサイト中の 塩水包有物： 海水による蛇紋岩の炭酸塩岩化作用

川本 竜彦^{1,*}, 辻森 樹^{2,3}, 進士 優朱輝³, ソフィア アヤノ^{3,4} (¹京都大学・理・地球熱学, ²東北大学・東北アジア研, ³東北大学・理・地学, ⁴エチオピア地調)

Saline fluid inclusions in magnesite of listvenite in Ethiopia: Carbonization through seawater-serpentinite interaction

KAWAMOTO, Tatsuhiko^{1,*}, TSUJIMORI, Tatsuki^{2,3}, SHINJI Yuzuki³, SOFIYA, Ayano^{3,4} (¹Inst Geothermal Sciences, Grad School Science, Kyoto Univ, ²Center Northeast Asian Studies, Tohoku Univ, ³Dept Earth Science, Grad School Science, Tohoku Univ, ⁴Geological Survey Ethiopia)

Raman microscopy and microthermometry of saline fluid inclusions in magnesite (2.3% NaCl) suggest that serpentinite reacted with seawater to form listvenite (magnesite, talc, quartz) at 210°C.

蛇紋岩体中に炭酸塩岩化した部分が存在することがある。主な構成鉱物は炭酸塩鉱物、滑石、石英で、岩石名リストヴェナイトと呼ばれる。Sophia たち(2017, *Int Geol Rev*) は、エチオピア西部の新原生代の変成堆積岩に伴う蛇紋岩とリストヴェナイトの残存クロマイトの化学組成の特徴を報告し、付加体に取り込まれた超苦鉄質岩体が広域変成作用を被る前に、炭素を含む熱水流入により炭酸塩岩化したと結論した。そのマグネサイト中には 5–10 μ m 大の気相–液相流体包有物が多く存在する。それらは結晶内に独立に分布し、いわゆる primary な流体包有物である。今回、私たちは、これら流体包有物をラマン分光法を用いて観察し流体相は塩水と同定した。さらに、マイクロサーモメトリー法と呼ばれる顕微鏡下で加熱冷却ステージを用いて流体包有物中の氷の融解温度を決定する手法で、流体中の塩濃度を推定し、気相と液相の均質化温度を求め、流体がマグネサイトに包有された最低温度を推定した。

その結果、流体は平均 2.3% \pm 0.9 NaCl 重量%換算を持つ塩水であった (図)。このこと

Keywords: carbonization, seawater, fluid inclusion, salinity, microthermometry

*Corresponding author: kawamoto@bep.vgs.kyoto-u.ac.jp

は、蛇紋岩と海水が反応し炭酸塩岩化する仮説(Falk & Kelemen, 2015, *Geochim Cosmochim Acta*, 図 12 と 13) を支持する。彼らは、比較的低温条件(80–220°C) で、海水程度の炭素含有量($X_{CO_2}=10^{-4}$)を持つ熱水と反応し、蛇紋石がマグネサイトと滑石、さらに滑石がマグネサイトと石英になりうることを示した。また、本研究の流体包有物の均質化温度は 205°C \pm 7°Cと驚くほどばらつきがなく(図)、付加体に取り込まれた蛇紋岩が 200°C程度の条件で、海水起源の熱水と反応し炭酸塩岩化したと推定できる。

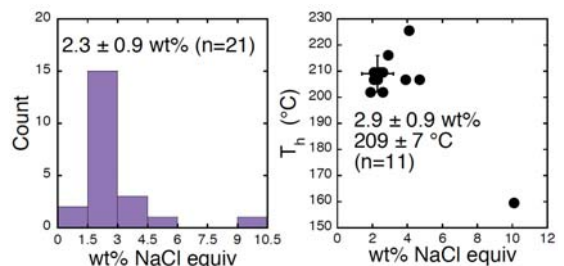


図 流体包有物の塩濃度の頻度分布(左)と塩濃度と均質化温度の関係(右)。一つだけ高塩濃度の流体包有物があるが、その均質化温度は他と異なり、低温時に取り込まれた。

Ca-metasomatism of the Mantle Wedge: an Example from the Khantaishir Ophiolite in the Chandman area, Western Mongolia

Otgonbayar DANDAR*, Atsushi OKAMOTO; Masaaki UNO; Noriyoshi TSUCHIYA

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

Hydration and metasomatism of mantle wedge are thought to cause drastic changes of mechanical properties of plate interfaces and to cause melting associated with arc volcanism. In this study, we report outstanding alteration textures of orthopyroxene as an evidence for significant Ca-metasomatism from the ultramafic bodies in the Khantaishir ophiolite, the Chandman area, western Mongolia. The ultramafic rocks are exposed close to eclogite body and interpreted to be mantle wedge origin (Štípská, et al., 2010; Gornova et al., 2017). The peridotites consist of primary olivine (Ol), orthopyroxene (Opx), clinopyroxene (Cpx), and spinel. The peridotites were suffered by metasomatism and hydration to produce secondary olivine (S-Ol), secondary Cpx, amphibole, serpentines (mainly antigorite, and locally lizardite and chrysotile), magnetite, as well as locally chlorite and epidote.

Metamorphic processes are dominantly observed in the Opx grains whereas primary Cpx is not show any alteration texture. Opx is divided into coarse type (1.5-6.0 mm) and fine type (200-300 μm). Rims of fine type Opx were replaced by fibrous Cpx grains, whereas the coarse type Opx, which has the exsolution of Cpx, possesses thin pseudomorphic rim consisting of S-Ol, tremolite and fibrous Cpx. Bastite is composed of antigorite core and diopside or

amphibole rim. Reaction progress is indicated by the volume fraction of replacement to Opx, Y_{rep} , with the following detail: extent of the Opx breakdown reaction is commonly high ($Y_{\text{rep}} > 0.60$) in peridotite body.

Microstructures and mass-balance calculation suggest that (1) Ca and water are gained and other elements are lost during Opx replacement, and (2) Since the primary Cpx grains were well preserved, the source of Ca could not be Cpx, but derived from the external sources. The nature of hydration of the peridotites in the Chandman area is quite different from the serpentinized harzburgite in the Naran massif (another ultramafic body of the Khantaishir ophiolite), where no signature of Ca metasomatism. We will discuss the relationship between the eclogite bodies and mass transport of the mantle wedge in the Chandman area.

Keywords: Ca-metasomatism, Mantle wedge, Orthopyroxene alteration

References:

- Gornova et al., 2017, *Geodynamics & Tectonophysics*, **8** (3), 465-469
 Štípská, et al., 2010, *Journal of Metamorphic Geology*, **28**, 915-933

Corresponding author:

*otogo@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

Pore throat network by feldspar replacement with potassium-rich fluids on the top of granitic magma during supercritical fluid processes

Astin Nurdiana^{1*}, Atsushi Okamoto¹, Masaaki Uno¹, Kenta Yoshida², Noriyoshi Tsuchiya¹

1. Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

2. Japan Agency for Marine-earth Science and Technology, Yokosuka 237-0061, Japan

Fluids play essential roles on transports of energy and elements in the crusts. Since the rock permeability is low in the matrix, fractures act as dominant fluid pathways in the crusts. Recently, such simple view of fluid flow within the crust has been challenged by the finding of nanoporosity during feldspar replacement (Plümper, et al., 2017), yet it is still unclear how the presence of nanoporosity is common in the crustal environments. In this study, we report novel pore structures, that is developed within plagioclase in the hornblende schist.

The Kinkasan Island, which is located in the southern Kitakami mountains, mainly consists of the Cretaceous granitoid bodies with abundant pegmatite dikes, and metamorphic sequences, including hornblende (Hbl) schists and biotite schists. The P-T conditions of quartz diorite and metamorphic rocks are estimated to be 700-750°C and 610-660°C in 0.37-0.42 GPa, respectively. The Hbl schists are often cut by thin alkali feldspar veins in the direction perpendicular to the foliation. In the matrix, the original plagioclase grains (An₄₈Ab₅₂Or₀) are commonly replaced by patchy grains of albite (An₄Ab₉₄Or₂) and alkali feldspar (An₀Ab₁Or₉₉). The mass balance analyses of the texture indicate the gaining of Si and K and losing of Ca and Al, with almost fixed Na. The detail observations by FIB-SEM reveal that this replacement processes yield the large number of porosities with the throat size of ~0.1 – 5 μm (Fig. 1). These pores preferentially formed along the grain boundaries of newly-produced albite formed 3-D pore networks and increased the porosity of the rock up to ~2%. These textures suggest that the self-generation of porosities during replacement induced by infiltration of reactive fluids.

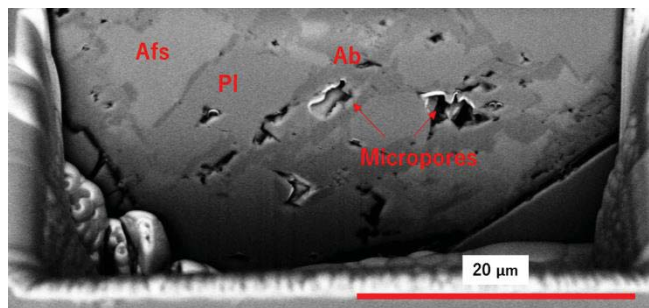


Figure 1 BSE image of the excavated plagioclase using the FIB-SEM technique.

Reference: Plümper et al., 2017. Nature geoscience, 10, 685-690.

Keywords feldspar replacement, pore throat network, potassium-rich fluids, fluid transport, FIB-SEM

*Corresponding author (email: astin@geo.kankyo.tohoku.ac.jp)

吸水反応における反応誘起応力の 反応速度・変形速度依存性： MgO-H₂O系における実験的研究

笠原 久夢, 宇野 正起, 岡本 敦, 土屋 範芳 (東北大学環境科学研究科)

Dependency of reaction rate and deformation rate on reaction-induced stress during hydration: Experimental study in MgO - H₂O system

Hisamu Kasahara*, Masaoki Uno, Atsushi Okamoto, Noriyoshi Tsuchiya

(Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University)

To understand difference modes of fracturing during water-rock reactions, it is important to understand reaction-induced stress during hydration. In this study, experiments were conducted using periclase (MgO) to investigate temperature and grain size dependency of reaction-induced stress during hydration. From this result, the relationship between reaction induced stress, reaction rate and deformation rate is discussed.

地殻やマントル内での吸水反応は、固相の体積膨張を伴い、応力発生やき裂進展を生じさせる。吸水反応に伴う固相の体積膨張及び発生応力とき裂生成の関係に関する研究は、地球内部の流体の循環システムを知るうえで重要である。蛇紋岩化作用などの吸水反応において熱力学的に予測される応力は、岩石の引張強度を大きく超える (Kelemen and Hirth, 2012)。一方、天然では、同じ体積膨張反応にもかかわらず、蛇紋岩化反応のように岩石破壊を伴うものと、岩石の破壊を伴わないものの両方が確認されている。こうした極端な力学応答の違いは、熱力学的平衡論では説明できない。以上より、本研究では、吸水反応に伴う反応誘起応力の直接測定及び速度論的な支配要因の解明を目的として、体積膨張率が大きい Periclase (MgO) を用いて実験を行った。流体圧は 0.500 MPa、流速は 1.00 ml/min とし、反応温度を 80 ~ 120 °C まで変

化させ、反応誘起応力の温度依存性と、反応速度と変形速度との関係を調査した。

反応誘起応力の最大値は 40 ~ 65 MPa に達した。最大応力到達時間は、温度上昇と共に短縮した。応力-時間曲線では、低温側で観察されなかった応力緩和が、高温側で観察された。同試料に対して、反応速度と変形速度の温度依存性を測定した結果、反応速度と変形速度の大小関係が入れ替わることが分かった。従って、反応誘起応力は反応速度と変形速度のバランスにより決定すると考えられる。

このような反応誘起応力の反応速度と変形速度の依存性を定量的に理解するため、本発表では、温度と粒径の 2 条件を変化させ応力-時間曲線の挙動を観察した。以上の結果から、反応誘起応力に対する反応速度及び変形速度の依存性について議論する。

Keywords : hydration, reaction-induced stress, reaction rate, deformation rate

*Corresponding author:h.kasahara@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

箱根火山大涌谷の変質と 2015 年噴火

藤本光一郎*・深沢結衣(東京学芸大学)・萬年一剛(神奈川県温泉地学研究所)

Hydrothermal alteration beneath Owakudani area and the 2015 eruption of Hakone volcano

Koichiro Fujimoto*, Yui Fukazawa (Tokyo Gakugei University),

Kazutaka Mannen (Hot Spring Res. Inst. Kanagawa Pref.)

大涌谷は箱根火山の中で最も火山活動が活発な場所であるが、地下の地質や変質については Hirano (1986)以降研究が進んでいない。本研究では、2015 年噴火口と近接した場所で掘削された大涌谷 52 号井の深度 10m から 470m まで 10m おきに採取されたカッティング試料の解析を行い、地下の変質鉱物の分布を明らかにするとともに、2015 年噴火の噴出物との関係を考察した。

試料は主に凝灰岩や安山岩～デイサイトの岩片からなり、色調やX線回折による鉱物組み合わせから、A～Eの5層に区分した。クリストバライト、斜長石、スメクタイトは全深度で検出された。A層(深度 10m～100m)は、粒子の表面が白色の析出物(石膏)に覆われており、粒径が 5 mm以下で淘汰が悪い。特徴的な構成鉱物はミョウバン、石膏、黄鉄鉱であり、他の層に比べてクリストバライト、スメクタイトの含有量が多い。B層(深度 100m～360m)は、A層同様に淘汰が悪いがミョウバン産出せず石英が産出するのが特徴である。C層(深度 360m～430m)は粒径が 5 mm前後で淘汰がよく、石英、緑泥石、イライトが特徴的である。D層(深度 430m～470m)は緑灰色を帯びて淘汰はC層ほどよくない。石英と緑泥石が特徴的な鉱物である。

E層(深度 470m 以深)は濃緑灰色を帯びて淘汰が 1 mm程度でよい。石英、緑泥石、イライトが特徴的な鉱物である。

Hirano(1986)は箱根の変質帯を主として粘土鉱物によって4つに分類し、カオリナイトを主体としてミョウバンや石膏を伴う Zone A、スメクタイトを主体とする Zone B、スメクタイトと緑泥石や混合層鉱物を主体とする Zone C、緑泥石を主体とする Zone D とした。Zone A は酸性変質作用で形成され、他は中性ないしアルカリ性の変質作用で Zone B, C, D と変質温度が高くなっていく。

52 号井においてもこの区分は適用でき、A層は Zone A に、B層は Zone B に、C～E層は Zone C に対応づけられる。

一方、2015 年の噴出物は石膏・ミョウバン・黄鉄鉱を含み、石英を含まないことから、深度 100m以浅のA層と同じ鉱物組み合わせであり、A層起源であることが示唆される。このことは、空振の発生源深度(Yukutake et al., 2018)や高分解地震波速度構造に基づくマグマ熱水系のクラック帯の上限深度(Yukutake et al., 2015)などと調和的であり、2015 年噴火の圧力源が極浅いところにあることを物質的に裏付けている。

key words: montmorillonite-water system, consistency, slip zone, viscosity, amorphization

*Corresponding author: koichiro@u-gakugei.ac.jp

超臨界における玄武岩の熱水変成反応プロセスと物質移動

根津勇介、岡本敦、平野伸夫、宇野正起、土屋範芳
(東北大・院・環境科学)

Reaction process and mass transfer of basalt in supercritical condition

Yusuke Netsu, Atsushi Okamoto, Nobuo Hirano, Masaaki Uno, Noriyoshi Tsuchiya
(GSES, Tohoku Univ.)

We conducted the hydrothermal flow-through experiments on basalt-water, gabbro-water interaction under supercritical conditions to reveal the relationship between mass transfer and reaction processes in the seafloor hydrothermal systems. In the basalt-H₂O experiment, notable spatial variations of products mineral were observed in basalt, including grossular formed preferentially in the groundmass, and porous anorthite by preferential leaching of albite component. Our experimental results, PCA analyses, and speciation calculations suggest that preferential dissolution of specific minerals and resulting pH change controls the progress and pathway of the reactions.

中央海嶺は、地球上でもっとも激しく岩石-水相互作用が進行する場の1つである。近年、アイスランド深部掘削 (IDDP-2) では 427 °C、34 MPa の超臨界領域に達し、緑色片岩相から角閃岩相に相当する変成作用を受けていることが明らかになった。しかし、海洋底熱水循環場は、流体とともに物質が移動する開放系であり、従来の平衡岩石学的解析が適応できるかは明らかでない。本研究では、超臨界条件下における玄武岩と斑レイ岩の流通式反応実験を行い、物質移動と反応プロセスを明らかにすることを目的とする。

実験試料は中央海嶺玄武岩と斑レイ岩を用い、反応流体は純水および、玄武岩溶解溶液を用いた。実験は異なる実験条件下で複数行った。温度は 360 °C 及び 400 - 420 °C、圧力は 35 - 38 MPa、流速は 0.01 - 0.1 ml/min で実験を行った。実験後、溶液は pH、元素濃度を測定し、SOLVEQ-XPT 2017 によって相平衡解析、および主成分分析 (PCA) を行った。生成物は薄片を作成し、観察および生成物の同定を行った。

玄武岩-蒸留水、玄武岩-玄武岩溶解溶液の実験では、いずれも、上流部分では An80 の斜長石の Na 成分が溶脱し An95 以上の組成を持つ多孔質の斜長石が生成し、流速の遅い実験においては数ミクロンメートルのグロッシュラーが生成した。中流部分では斜長石の溶解は観察されず、緑泥石が生成した。これに対し、斑レイ岩実験では、生成物はあまり観察されず、下流に黒雲母の生成が見られた。溶液組成を基にした主成分分析と溶存種の化学平衡解析から、玄武岩システムにおいては、実験初期にガラスの溶脱がおり、ガラスの溶脱が落ち着くタイミングで斜長石の溶解及び Ca 斜長石および Ca ザクロ石の析出が起こったことが示唆される。一方、同様の全岩化学組成であっても、斑レイ岩は玄武岩にくらべ反応が顕著におそい。すなわち、玄武岩質地殻における超臨界の流通系において、進行する主な反応が、鉱物やガラスの反応速度の違いとそれによる pH 変化によって、時間的、空間的に大きく変化することが示唆される。

Keyword: Basalt-water interaction, Super-critical, Reaction process, PCA, Garnet

E-mail: netsu@geo.kankyotohoku.ac.jp

熱水変質による花崗岩中黒雲母の緑泥石化機構の再考

石井貴大, 小暮敏博*, 菊池亮佑 (東大院理), 湯口貴史 (山形大)

Reconsideration of chloritization mechanism of biotite in granite by hydrothermal alteration

Ishii Takahiro, Kogure Toshihiro*, Kikuchi Ryosuke (Univ. Tokyo), Yuguchi Takashi (Yamagata Univ.)

Chloritization process of biotite in granite has been investigated, by analyzing both the crystal structures and chemical compositions of biotite/chlorite. As a result, a new insight for the chloritization, simultaneous occurrence of the two transformation mechanisms (inheritance of 2:1 layer from biotite and complete dissolution-precipitation), is proposed.

花崗岩中の黒雲母の緑泥石化機構についての研究は、これまでもいくつかの報告がある。しかしそれらの研究では原子スケールの観察 (Veblen and Ferry, 1983; Eggleton and Banfield, 1985; Kogure and Banfield, 2000) と組成分析による解析 (Yuguchi et al., 2015) のどちらかに特化しすぎた感がある。本研究では X 線回折、EPMA による組成分析、TEM 観察等を組み合わせ、花崗岩中黒雲母の緑泥石化機構について再び検討を行った。

今回調べた試料は中央日本に分布する土岐花崗岩で、JAEA の瑞浪超深地層研究所掘削坑の海拔 -300 m 付近から採取したものである (Yuguchi et al., 2015)。薄片観察では、様々なレベルに緑泥石化した黒雲母が、ひとつの薄片中に近接して形成されていることが確認された。まず未変質に見える黒雲母粒子をいくつかピックアップし、ガンドルフィカメラにより X 線回折パターンを取得しそのポリタイプを調べると、すべて 1M であった。また完全に緑泥石化したものは I1bb のポリタイプグループとなっていることが確認された。EPMA による組成分析では、完全に緑泥石化した粒子では、緑泥石中にもとの黒雲母に含まれていた Ti がまったく検出されなかったが、部分的に緑泥石化した粒子の組成像を見ると K のまったくない (つまり緑泥石化した) 領域の一部には Ti が検出された。この Ti を含まない緑泥石と Ti を含む

緑泥石では Mg/Fe 比も異なっていた。

このような 2 種類の緑泥石の領域から集束イオンビーム (FIB) によって TEM 試料を作製し、詳細な構造の観察を行った。両試料とも 14 Å の層間距離をもち間違いなく緑泥石であることがわかり、また局所組成分析により Ti の有無の違いも確認された。しかしその積層構造は、2つの緑泥石で大きく異なっていた。Ti を含まない緑泥石では I1bb の層間構造 (2:1 層と水酸化物層との相対位置関係) をもっているが 2:1 層の方向がまったくランダムであり、一方 Ti を含む緑泥石は層間構造に不整が見られるが 2:1 層の方向はすべて揃っていた。X 線回折よりもとの黒雲母は 1M、つまり 2:1 層の方向が揃った積層構造をもつ。この特徴は Ti を含む緑泥石には引き継がれ、Ti を含まない緑泥石には引き継がれなかったことになる。これより、Ti を含む緑泥石の領域は黒雲母から 2:1 層を溶解過程を経ずに引き継いだ領域であり、Ti を含まない緑泥石は黒雲母全体の溶解-再沈殿によって形成されたと考えられる。これは Ti の有無とも整合的である。このような 2つの形成機構の選択は、おそらく熱水と鉱物との固液比によって支配されると思われる。また例えば四面体中の Al/Si 比等でその形成温度を推定する緑泥石温度計は、Ti を含まない緑泥石粒子には適用できる可能性がある。

Keywords: biotite, chlorite, chloritization, granite, titanium, HRTEM

*Corresponding author: kogure@eps.s.u-tokyo.ac.jp

フッ素アパタイト中の水素拡散

東 佳徳*・伊藤 正一(京大院理)・坂口 勲(物材研)

Hydrogen diffusion in fluorapatite

Yoshinori Higashi*, Shoichi Itoh (Kyoto Univ.) and Isao Sakaguchi (NIMS)

1. はじめに

鉱物の水素同位体組成は、水-岩石相互作用における水のキャラクタリゼーションに有用であるが、その値がいつ・どんな環境で獲得されたかを制約するためには、鉱物中での水素拡散挙動の理解が重要である(例えば Suzuoki and Epstein, 1976). 含水リン酸塩鉱物であるアパタイト[Ca₅(PO₄)₃(F, Cl, OH)]は、太陽系の岩石天体に普遍的に存在する副成分鉱物であり、その化学組成から水-岩石相互作用の記録媒体として注目されている。しかしアパタイト中での水素拡散挙動に関する研究は限られており(Higashi et al., 2017)、そのメカニズムは不明瞭である。本研究では、水蒸気雰囲気下での水素拡散実験を行い、アパタイト結晶中における水素拡散の拡散種、温度依存性、結晶方位依存性を明らかにすることを目指す。

2. 実験方法

本研究では、天然のフッ素アパタイト単結晶を用いて、重水の水蒸気雰囲気下でのトレーサー拡散実験(400°C 24 h, 500°C 8 h, 550°C 4 h, 600°C 1 h)を行った。先行研究の Higashi et al. (2017)からの改良点として、拡散実験前に水蒸気雰囲気下でプレアニールを行うことで、天然結晶中の欠陥を取り除き、結晶中のダメージの影響を取り除いた拡散係数を求めることを試みた。また、結晶軸のc軸に平行・鉛直方向に切断した試料を用いることにより、水素拡散の結晶方位依存性を調べた。拡散実験後に二次イオン質量分析法(京都大学 Cameca ims-4fE7 SIMS)により、¹H, ²D, ¹⁸O,

¹⁹F¹⁶O, ³⁷Clの深さ方向プロファイルを取得した。

3. 結果と議論

拡散プロファイルから、結晶の表面領域(>200 nm)において、アパタイト中に元から入っていた水素と、拡散源である重水素が交換反応をしていることが確認された。一方で¹⁸O, ¹⁹F¹⁶O, ³⁷Clの深さ方向に対する変化はなかった。本研究で得られた拡散プロファイルと、アパタイト結晶中におけるOHの拡散挙動がF-Clと類似すること(Brenan, 1993)は、水素拡散の拡散種がOH(OD⁻)ではなくH⁺(D⁺)であることを示している。水素同位体交換反応の拡散係数を、深さ方向での²D/(¹H+²D)のプロットに対して誤差関数でフィッティングすることにより求めた。²D/(¹H+²D)のプロファイルと誤差関数とがよく一致することは、プレアニールにより結晶内のダメージが十分取り除かれていることを示す。得られた拡散係数は、Higashi et al. (2017)の値よりも約1桁小さく、Higashi et al. (2017)の値は結晶中のダメージの影響を受けていたことを示している。本研究から得られた水素の拡散係数は、結晶軸のc軸に対して平行方向と鉛直方向で類似した値を持ち、拡散の活性化エネルギーは、c軸鉛直方向がわずかに大きな活性化エネルギーを示した。アパタイト結晶中の酸素やF-Cl-OHで見られているようなc軸平行方向の拡散が卓越する結晶方位依存性(Farver and Giletti, 1989; Brenan, 1993)は、水素拡散では認められなかった。

Keywords: Hydrogen, Diffusion, Apatite SIMS, Water
*Corresponding author: yhigashi@kueps.kyoto-u.ac.jp

Time scales of Cl-bearing fluid infiltration estimated by multiple trace elements profiles for granulite/amphibolite-hosted reaction zones, Sør Rondane Mountains, East Antarctica.

Diana Mindaleva*, Masaoki Uno, Fumiko Higashino, Atsushi Okamoto, Noriyoshi Tsuchiya
(GSES, Tohoku University)

Fluid transport in the Earth's crust is important for tectonic evolution, ore deposit formation and geothermal activities. Aqueous fluids flow could be responsible for changing hydrologic and thermodynamics properties of rocks and triggering earthquakes. Metamorphic fluid transport cause significant geochemical changes in the whole rock composition and provide redistribution of elements, especially fluid-mobile elements such as Na, Ca, K, Sr, volatiles and REE.

Time-scales of fluid infiltration events in the crust and mantle remain largely unknown, suggesting a wide range of uncertainties. Several authors suggest very short time of fluid infiltration. For example, John et al. (2012) suggested ~200 years using Li-Ca-Sr isotope system for subduction zone fluids released by dehydration in a series of short pulses. This study aims to clarify Cl-bearing fluids infiltration at crustal conditions by multiple trace elements profiles in apatite from fluid-rock reaction zones in the mafic granulite and amphibolite samples from Mefjell, south central part of the Sør Rondane Mountains (SRM), East Antarctica, collected in JARE-51. Mafic granulite and amphibolite are partially hydrated along veins at 750-620 MPa and 650-500 °C, and associated with mm-sized hydration reactions zones. Samples were divided into vein, reaction zone and host rock domains by hydrous minerals mode variations and reaction textures.

We have utilized distributions of Cl in apatite along reaction zones, to estimate mass transport mechanism and time-scales of fluid infiltration by applying a reactive transport modelling in mafic granulite and amphibolite samples. Extremely short duration of fluid infiltration was estimated, and is 5.5 h for mafic granulite (diffusion dominant), and 1.5 h for amphibolite (advection dominant). In this presentation, we further used trace elements (Sr and some REE) profiles to testify the previous results and insight into multi-element behavior during water-rock interaction. Trace elements concentrations in apatite was measured by EPMA and LA-ICP-MS. Chondrite-normalized REE pattern in apatite shows enrichment in light-REE, a typical metamorphic profile with no anomalies. We observed characteristic pattern for Sr, La, Ce, Pr, Nd with distance from the fracture. This concentration profile was used to model fluid infiltration and calculate time-scales based on reactive-transport profile. The results clarify different behavior of trace elements during fluid infiltration in lower-middle crustal conditions.

Reference: John et al. (2012) *Nature Geoscience* 5(7), 489.

Keywords: mass transport, reaction zone, time-scale, fluid infiltration

*Corresponding author: diana@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

Rapid subsolidus reaction between jadeite and spodumene in the presence of trace H₂O

Naoko Takahashi^{1*}, Takayuki Nakatani¹, Tatsuki Tsujimori^{1,2} and Michihiko Nakamura¹ (¹Dept. Earth Science, Grad. School of Science, Tohoku Univ., ²Center for Northeast Asian Studies, Tohoku Univ.)

Recent studies on natural rocks and some experimental systems have revealed that chemical reactions at subsolidus temperature are enhanced in the presence of free H₂O (Plümper and Putnis, 2009; Hövelmann *et al.*, 2010). In 'natural' crustal rocks in subduction zone environments, however, it is not clear how much free fluid exists and to what extent subsolidus reactions are enhanced by the presence of fluid. In order to investigate the effect of trace amount of H₂O on subsolidus reaction kinetics, we experimentally studied the equilibration mechanism of jadeite (Jd: NaAlSi₂O₆) and spodumene (Spd: LiAlSi₂O₆). A gem quality Jd single crystal from the Motagua mélange (Guatemala) was used for the piston-cylinder experiments. The Jd (1×1×2 mm) was placed in natural Spd powder (a few μm in diameter) without adding free water; A Pt-lined Ni capsule containing these pyroxenes were pressure-sealed at 2 GPa and then heated at 700°C for 72 hours and at 800°C for 48 hours. Polished cross sections of the run products were observed with an optical cathodoluminescence (CL) microscope and SEM, and analyzed with EDS and WDS. At the surface of Jd crystal, we found a reaction zone ~25 μm in width is formed having a sharp interface with the relict Jd crystal. Optical CL microscopy revealed that the zone emitted yellow CL, while original Spd and Jd are characterized by pink and red/blue CL emissions, respectively. Small polyhedral pores partly filled with K-rich melt-like inclusion exist in the reaction zone. Those at the reaction front are relatively large. The reaction zone has an intermediate composition with a clear compositional gap from Jd while continuous to the surrounding margin of Spd grains. A linear compositional gradient from approximately Jd₆₀Spd₄₀ (Jd side) to Jd₄₀Spd₆₀ (Spd side), rather than a gradual diffusion profile, exists within the reaction zone. These characteristics indicate that the mineral replacement via dissolution-reprecipitation rather than a diffusive Na–Li exchange occurred. A simple calculation of characteristic tracer diffusion distance of Li in Cpx infers that the reaction velocity is not consistent with the diffusion model. Veined Jd generally contains trace amount of hydrous components up to several hundred μg/g as hydroxyl and/or fluid inclusions (e.g., Andrut *et al.*, 2011). In fact, a small amount of fluid inclusions is contained in the Guatemala Jd. Our present results reveal that even trace amount of water may work as a solvent and enhance rapid mineral replacement at subsolidus conditions.

Keywords: dissolution-reprecipitation, mineral replacement, subsolidus reaction, jadeite, spodumene

*Corresponding author: naoko.takahashi.t1@dc.tohoku.ac.jp

顕微赤外分光測定における ATR 法を用いた 鉱物中の水の検出可能性の検証

纈纈 佑衣(名古屋大・院環境), 柿畑 優季(静岡大・院理),
清水 健二(JAMSTEC・高知コア研究所),
道林 克禎(名古屋大・院環境), Simon Wallis (東京大・院理)

Verification of water detectability in minerals by ATR method of micro infrared spectroscopy

Yui Kouketsu* (Nagoya Univ), Yuki Kakihata (Shizuoka Univ.), Kenji Shimizu (JAMSTEC),
Katsuyoshi Michibayashi (Nagoya Univ.), Simon Wallis (The Univ. of Tokyo)

地質学・鉱物学の研究分野において、赤外分光法は鉱物中の水を検出するのに有効な分析手法の一つである。従来の赤外分光法における試料作成方法は、試料を粉末状にして臭化カリウム(KBr)と混ぜてペレット状にする KBr 錠剤法と、両面研磨薄片を作成して分析する顕微透過法が主である。KBr 錠剤法は、赤外光をほとんど吸収しない KBr で試料を希釈して分析するため、ノイズが少なくきれいな赤外スペクトルが得られる反面、試料を粉末状にして分析しないといけないため、岩石中の微細組織との比較ができないという欠点がある。一方、顕微透過法は両面研磨薄片を用いて分析するため、岩石中の微細組織(鉱物のコア-リム, 包有物, 脈など)の観察に基づいた分析が可能であるが、両面研磨薄片の作成は非常に手間がかかり、かつフィルム状の試料は脆く壊れやすいため取扱いが難しい。また、両面研磨薄片は $30\mu\text{m}$ 以上の厚みを持つため、試料中を透過した赤外光は吸収が強く、ピークが飽和してしまうことが多々ある。本研究では、通常の岩石研磨薄片を用いた分析が可能な ATR 法(全反射測定法: Attenuated Total Reflectance method)という新しい顕微赤外分光測定法を用いて、非含水鉱物中に含まれる微量な水の検出可能性について検証する。

ATR 法は試料表面に屈折率の高いクリスタルチップを押し当てて、試料表面で全反射した光を測定する手法である。今回の分析では、水の含有量が $1\text{--}20\text{ ppm}$ のカンラン石、及び数百 ppm のざくろ石の分析を行った。しかし、水の吸収領域である $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ では明瞭なピークを検出することができなかった。これは、ATR 法では光の潜り込み深度が $1\mu\text{m}$ 以下であるため、微弱な水のシグナルが拾えていない可能性が考えられる。一方、水の含有量が未知のウルトラマイロナイト中のカンラン石ポーフィロクラストでは、 3700 cm^{-1} 付近に OH 基と考えられるシャープなピークが観察された。

今回の暫定的な分析において、ppm オーダーの鉱物中の微量な水を ATR 法によって検出するには、分析における工夫・改良が必要であると言える。例えば、 $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 領域で H_2O 由来と考えられるブロードなバックグラウンドが見られたことから、試料表面の吸着水が鉱物の微弱な水のシグナルを妨害している可能性が高いが、真空下で吸着水を除去するなどの対応によって鉱物中の水が検出できる可能性がある。また、水の多い環境下で形成されたカンラン石中の OH 基が検出できたことから、今後 ATR 法は有用な分析手法として発展することが期待される。

Keywords: FT-IR, Attenuated Total Reflectance method, water, olivine, garnet

*Corresponding author: kouketsu.yui@nagoya-u.jp

アモルファスシリカの亜臨界・超臨界環境における 相変化の速度論的検討

新部貴理(東北大・環境), 岡本敦(東北大・環境),
天谷宇志(JOGMEC), 土屋範芳(東北大・環境)

Kinetic study of phase transition of amorphous silica under sub- and supercritical conditions.

Takamasa Niibe^{1*}, Atsushi Okamoto¹, Takashi Amagai², Noriyoshi Tsuchiya¹

(¹Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University,

²Japan Oil, Gas and Metals National Corporation)

Solubility of quartz changes greatly depending on temperature and pressure. Hydrothermal experiments for understanding silica precipitation and dissolution including phase transition were carried out under sub- and supercritical conditions. In the result, amorphous silica changed into cristobalite within 5 days on 350°C and 400°C.

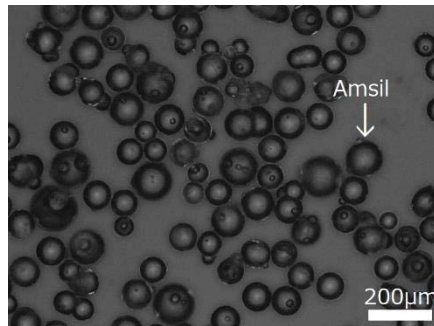
シリカは地殻の最も主要な成分であり、石英の溶解度は温度圧力条件により大きく変化する。地殻には多量の石英脈が観察されるがその形成過程は未だに明らかではない。特に近年、地震時において、断層ジョグにおける流体の急減圧(フラッシング)や摩擦熱による蒸発により、シリカが瞬間的に析出することが示唆された[1]。また、天谷らは超臨界からのフラッシング実験を行い、アモルファスシリカのナノ粒子が形成し、超臨界では1週間以内に石英へと変化することを示した[2]。そのようなシリカ鉱物の変化は断層強度や透水性に大きく影響すると予想されるが、その速度論的な解析は十分でない。本研究はアモルファスシリカがより安定な相へ変化する過程について、亜臨界、超臨界条件で水熱実験を行い、速度論的解析を行うことを目的とする。

実験は、約 9cm³ のステンレス製圧力容器に試薬のアモルファスシリカと蒸留水を封入し、温度と圧力を上昇させて相変化させた。P-T 条件は 250°C-4MPa、350°C-16MPa、400°C-25MPa、450°C-25MPa で、5 日おきにサンプリングし、実験は 60 日間行う予定である。固体試料に対して X 線粉末回折と SEM 観察、溶液に対して pH 及び ICP-AES によるシリカ濃度の計測を行った。また、シリカを Ti パイプに詰め、片端を Ti 箔、もう片端を Ti メッシュで塞ぐことにより、溶液と反応させつつ取り出しやすいようにした。

Keywords: amorphous silica, silica transformation, flash vaporization, kinetics of silica

*Corresponding author: takamasa.niibe.p6@dc.tohoku.ac.jp

その結果、350°C、400°C共に5日目の時点でクリストバライトに変化していることを確認したが、28日目の時点でも相変化は示さず、クリストバライトのままだった。これは前述の既往研究より遅い反応である。この原因はまだ明らかでないが、出発溶液の違い(純水か Si 溶液か)などが原因と考えられる。また、溶液の Si 濃度は 400°Cの実験においては 11・15 日目の時点でアモルファスシリカの溶解度と概ね一致する結果を得た。今後、定期的なサンプリングを重ね、シリカ析出の速度論的解析を行い、シリカ粒子の相転移の時間発展を明らかにする。



実験に用いたアモルファスシリカの反射顕微鏡像

Reference: [1]Weatherley D. K. and Henley R. W. (2013), *Nature Geoscience*, **6**, 294-298. [2]Amagai et al. (2018), Japan Geoscience Union Meeting 2018 abstract.

南西インド洋海嶺アトランティス・バンクのかんらん石 斑れい岩に産する黒雲母:角閃岩相の交代変質作用の証拠

秋藤哲・野坂俊夫* (岡山大)・阿部なつ江 (海洋研究開発機構)

Biotite in olivine gabbros from Atlantis Bank, SW Indian Ridge: Evidence for amphibolite-facies metasomatic alteration

T. Akitou, T. Nozaka* (Okayama Univ.) and N. Abe (JAMSTEC)

Olivine gabbros from IODP Hole U1473A and ODP Hole 735B at Atlantis Bank contain significant amounts of biotite and biotite-chlorite (B/C) mixtures in coronitic aggregates around olivine grains. The B/C mixtures are different from previously reported chlorite-smectite mixtures in K content and crosscutting texture. The close relationship of the coronitic biotite with felsic veins, the high F contents of biotite, and estimated temperatures for amphibole and vein formations suggest a widespread amphibolite-facies metasomatic alteration caused by felsic magmatic fluids in the lower oceanic crust.

中央海嶺周辺の下部地殻における熱水変質作用の実態を明らかにするために、昨年に引き続き、南西インド洋海嶺近傍のアトランティス・バンクの掘削孔 IODP Hole U1473A から採取された斑れい岩類の顕微鏡観察、鉱物化学組成分析、全岩組成分析および蛍光 X 線強度マッピングを行った。また ODP Hole 735B から採取された試料についても同様の研究を行った。

昨年は U1473A の斑れい岩中に Mg-Fe 雲母 (以下「黒雲母」) が広く分布することを報告したが、735B においても広く (U1473A よりもさらに深部にまで) 黒雲母が存在していることを確認した。

アトランティス・バンクの斑れい岩中の黒雲母の多くは緑泥石とともに産出し、両者は光学的性質と化学組成の連続性を示すことから、混合層を形成しているものと考えられる。一方 735B の斑れい岩試料からは、普通の緑泥石よりも Si と Ca + Na + K に富む、緑泥石-スメクタイト (C/S) 混合層の存在が報告されている (Alt and Bach, 2001: ODP Sci. Res., 176)。これは黒雲母-緑泥石 (B/C) 混合層と組成や光学的性質が類似し

ているが、その生成条件は相当異なっているものと考えられる。変質作用の全体像を明らかにするためには、両者を注意深く識別する必要がある。そこで 2 種類の珪酸塩混合層を詳細に比較したところ、C/S 混合層は K に乏しく、かんらん石の残晶や仮像をクロスカットする点で、B/C 混合層と異なっていることが明らかになった。

黒雲母および B/C 混合層の多くは角閃石と共存し、かんらん石残晶をコロナ状に取り囲んで産する。このコロナは珪長質脈の近傍で多産する傾向がある。コロナ状黒雲母の一部は、相当量のフッ素を含有している。さらに黒雲母と共存する角閃石と斜長石の平衡温度は 630°C~830°C と見積もられる一方、珪長質脈の石英の Ti 含有量は 620°C 以上の生成温度を示唆する。これらの結果から、黒雲母および B/C 混合層は、角閃岩相の条件で珪長質マグマ起源の流体と母岩のかんらん石が反応して生じたものと考えられる。

Keywords: biotite, metasomatism, alteration, lower oceanic crust, Atlantis Bank

*Corresponding author. nozaka@cc.okayama-u.ac.jp

350–450°C水熱反応によるアパタイト中の ハロゲン置換反応実験

杉沢 直樹¹, 東野 文子¹, 宇野 正起¹, 岡本 敦¹, 土屋 範芳¹

(¹ 東北大学 環境科学研究科)

An experimental study of the replacement of halogens in apatite hydrothermal reactions at 350–450°C

Naoki Sugisawa^{1*}, Fumiko Higashino¹, Masaaki Uno¹, Atsushi Okamoto¹, Noriyoshi Tsuchiya¹
(¹ Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University)

Apatite has characteristic properties that interact with the fluid through replacement reaction of a ternary solid solution and is used as a tracer of fluids in the rock. However, the mechanisms and time-scale of apatite replacement at crustal P-T conditions have not been well constrained. In this study, F-Ap was tried to be replaced by Cl-Ap under crustal condition to elucidate the time scales of fluid-rock reaction. Thermodynamic calculation of the reaction suggested that the replacement reaction is largely involved in the fluid/rock ratio and the pH of the solution.

Apatite [Ca₅(PO₄)₃(OH, F, Cl)] は、岩石一流体間相互作用により三成分固溶体をつくる。そのため地下の岩石一流体反応のトレーサーとして使用される⁽¹⁾。また、Fluorapatite (F-Ap)は固溶体の中で最も安定領域が広いことが知られている⁽²⁾。東南極のセール・ロンダーネ山地に産する角閃岩とグラニュライトからは、450–650°C、0.2–0.6GPaにおいてF-ApがChlorapatite(Cl-Ap)に置換されている鉱物脈が観察された。比較的安定なF-Apを比較的不安定なCl-Apに地殻条件下で置換させる研究は少なく、その要因とタイムスケールを解明することはさらなる地殻内流体活動の理解につながる。本研究では水熱反応実験により、地殻条件下でのF-Ap置換反応の実験的再現を試みた。

本研究ではバッチ式熱水実験装置を用いて350–450°C、40–50MPaで水熱実験を行った。出発物質には天然のF-ApとOH-Ap(Hydroxyapatite) (和光純薬株式会社) を使用し、F-Apには10wt%NaCl溶液、OH-Apに

は100ppm、1000ppmNaF溶液をそれぞれ反応溶液として用いた。これらを160時間反応させ、FE-SEMを用いて表面観察、組成分析を行った。

以上の実験に対して、SUPCRT92⁽³⁾のデータにアパタイトとHClの熱力学データを追加し実験温度・圧力下でのアパタイトの相図を作成し、反応を検討した。その結果、アパタイトのF—OH—Cl置換は流体/岩石比および溶液のpHに影響を受けることが示唆された。以上実験結果よりアパタイトと流体間で一価のハロゲン、水酸基が置換される温度、圧力、溶液条件について議論する。

references

- (1) Kusebauch et al. (2015) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170 225–246
- (2) Zhu and Sverjensky. (1991) *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 55, pp. 1837–1858
- (3) Johnson et al.(1992) *Computers & Geosciences* Vol. 18, Issue 7, August, Pages 899–947

Keyword: apatite, replacement, crustal condition

*Corresponding author: sugisawa@geo.kankyo.tohoku.ac.jp