

一般社団法人 日本鉱物科学会 2020年オンライン年会 講演要旨集

The Abstracts 2020 Online Annual Meeting of Japan Association of Mineralogical Sciences

期日: 2020年9月16日(水)~9月17日(木) 16-17 September 2020 Online

Japan Association of Mineralogical Sciences c/o Graduate School of Sciences, Tohoku University, Aoba, Sendai 980-8578, Japan © Japan Association of Mineralogical Sciences 2020 (無断転載, 複写を禁ず)

クック諸島アイツタキ島に産出する マントル捕獲岩を用いた温度-圧力履歴の復元

<u>大嶋ちひろ</u>, 秋澤紀克 (東京大・大海研), 佐藤侑人 (東京大・地惑), 石井輝秋 (静岡大・防総), 石川晃 (東工大・地惑), 小木曽哲 (京大・人環) Reconstruction of pressure-temperature history using mantle xenoliths from Aitutaki Island, Cook Islands

Chihiro Ohshima*, Norikatsu Akizawa (AORI, Univ. Tokyo), Yuto Sato (Univ. Tokyo), Teruaki Ishii (Shizuoka Univ.), Akira Ishikawa (Tokyo Tech.), Tetsu Kogiso (Kyoto Univ.)

はじめに

海洋島に産出するかんらん岩捕獲岩は,海 洋リソスフェアの熱構造やアセノスフェア との相互作用に関する理解を深めるための 重要な物質的情報源である.本研究では,ク ック諸島アイツタキ島に産する多様なかん らん岩捕獲岩について温度-圧力履歴の復元 を行い,アイツタキ島形成に関わった2度の マグマ活動を誘発したマントルにおけるダ イナミクスを解読する.

地質概説と岩石記載

アイツタキ島は南太平洋クック諸島に属 し,かんらん石ネフェリナイトを主体とする 火山岩と環礁から成る面積約18 km²の海洋 島である.過去に二度の噴火活動が知られて おり(1.9-1.4Maと9.5Ma; Rose and Koppers, 2019),かんらん岩捕獲岩は若い年代の溶岩 中に産する.

本研究で用いたかんらん岩捕獲岩は20試料でいずれも数cmから15 cm程度の大きさを呈し、レルゾライトからハルツバージャイトに分類される.レルゾライトは、数µmほどの細粒な自然鉄+かんらん石+斜長石+スピネルから構成される特異な細粒鉱物集合体(Fine-grained mineral aggregate: FMA)を含んでいる.FMAは、中心部に丸みを帯び結晶方位が比較的揃ったクロムスピネルを含む特徴がある.一方、ハルツバージャイトはFMAを含まず、Al相としてスピネルを含む.

結果

FMAの主要バルク組成をEPMAを用いて分析した.また,微量元素組成をLA-ICP-MS を用いて分析した.FMAのバルク組成は、ザクロ石かんらん岩中に含まれるパイロープ成分に富むザクロ石の組成とほぼ一致した.

Keywords: xenolith, mantle, nephelinite, olivine, pyrope *Corresponding author: ohshima@aori.u-tokyo.ac.jp また、微量元素組成もザクロ石かんらん岩 中に含まれるザクロ石の組成に似た軽希土 類に富んだ組成を示した.よって、FMAは ザクロ石の分解生成物であると考えられる.

XRFを用いて全岩化学組成を分析した結 果,レルゾライトとハルツバージャイトの間 に明確な化学組成の違いが認められた.レル ゾライトはAl に富むが(3.2~5.3 wt.% Al₂O₃), 一方でハルツバージャイトはAlに乏しい

(0.3~1.3 wt. % Al₂O₃).

ハルツバージャイト及びレルゾライト中 の単斜輝石と直方輝石には多様な組成累帯 構造が認められた.そのパターンの解析から 異なる温度-圧力履歴が解読された.ハルツ バージャイトでは、単斜輝石と直方輝石のコ アからリムに向かってAlとCrが単調減少し た.また、単斜輝石ではCaが単調増加する一 方、直方輝石ではCaが単調減少した.レルゾ ライトの単斜輝石では、CaとCrがコアからリ ムに向かって一度増加したのちリム部で減 少するM字型のパターンを示し、Alはコアか らリムに向かって単調増加した.同試料の直 方輝石はコアからリムに向かってCaとCrが 単調増加した.

議論

アイツタキ島には異なる温度-圧力履歴を 持つ,少なくとも2種類のかんらん岩捕獲岩 が産出する.輝石の累帯構造解析の結果から, ハルツバージャイト中では単純冷却が示唆 された.一方で,FMAを含む,もともとザ クロ石を含んでいたと考えられるレルゾラ イトでは,温度上昇あるいは圧力減少が示唆 されており,明確なギャップを示す全岩化学 組成と関係する可能性がある.

本発表では,それぞれの捕獲岩の由来温度 -圧力を地質温度圧力計から推定し,より定 量的な議論を行う.

古伊豆-小笠原-マリアナ弧のメルト包有物(約40 Ma)の組成: Hamada *et al*.(2020)の更新

<u>浜田 盛久</u>(海洋研究開発機構)*, Philipp A. Brandl (ヘルムホルツ海洋研究 センター), Ivan P. Savov³(リーズ大学)

Melt inclusion compositions of proto-Izu-Bonin-Mariana arc (around 40 Ma): Updating Hamada *et al.* (2020)

Morihisa Hamada (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology), Philipp A. Brandl (GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel), Ivan P. Savov (University of Leeds)

研究目的

2014 年に行われた国際深海掘削科学計画 (IODP) 第 351 次航海では, 奄美三角海盆 内のサイト U1438 (27°23'N, 134°19'E, 水深 4700 m) において, 古伊豆-小笠原-マリアナ 弧(古 IBM 弧)の火砕性堆積物層の連続コ ア試料が採取された. 我々は, 火砕性堆積物 層 Unit III(30-40 Ma; Arculus *et al.*, 2015, Nature Geosci.)のメルト包有物の化学組成 データに基づき, 古 IBM 弧の火成活動の変 遷を議論した(Brandl *et al.*, 2017, EPSL; Hamada *et al.*, 2020, J. Petrol.).

Hamada et al. (2020)は、Unit III のコア 試料中のメルト包有物の化学組成データを 統計解析し、(1) エンリッチしており、中カ リウム系列で、ソレアイト系列の分化トレン ドを示すマグマ(30-38 Ma);(2) エンリッ チしており、中カリウム系列で、カルクアル カリ系列の分化トレンドを示すマグマ(30-39 Ma);(3) デプリートしており、低カリウ ム系列で、カルクアルカリ系列の分化トレン ドを示すマグマ(35-40 Ma) という3つの マグマタイプを見出した(図1).ただし、38 Ma よりも古い年代のメルト包有物のデータ 数が極めて限られていたため、それぞれのマ グマタイプの出現開始時期(38 Ma、39 Ma、 40 Ma)に違いがあるかどうかは不明だった.

本発表では,約40Maの年代のメルト包有 物10個の主成分元素組成の追加分析を行っ た結果を報告する.

試料と分析手法

サイト U1438 のコア試料のうち,39-41 Maの年代(深度は1200-1311 mbsf)のメ ルト包有物 10 点の主成分元素組成を EPMA を用いて分析した. 分析法は Hamada *et al.*, 2020)の通りである.

結果

39 Ma と 41 Ma のメルト包有物は(1)のマグ マと、また 40 Ma のメルト包有物は(3)のマ グマと化学的特徴がそれぞれ一致した. (1) のマグマは 41 Ma 以前から噴出していたと 考えられる. (3)のマグマも,40 Ma 以前から 噴出していたと考えるのが自然である. (2) のマグマについては、追加分析した試料中に は認められなかったが、古 IBM 弧の火山フ ロント側でソレアイト系列とカルクアルカ リ系列の島弧マグマは同時期に共存して活 動している事例 (例えば Kanayama *et al.*, 2014, J. Asian Earth Sci.)を考慮すると,(1) と(2)のマグマも同時期に活動を開始して共 存したと考えるのが妥当であろう.



図1 古IBM 弧における3つのマグマタイプ の出現時期(Hamada *et al.* (2020)を改変)

Keywords: Izu-Bonin-Mariana arc, International Ocean Discovery Program (IODP), melt inclusion *Corresponding author: mhamada@jamstec.go.jp

水月湖コア試料に含まれるテフラ層の 対比から推定される三瓶火山噴出物の化学的変動

<u>丸山誠史</u>(同大)・山下透(KFT)・平田岳史(東大)・檀原徹(KFT) Geochemical variations in eruptive products of Sambe volcano based on correlations of tephra layers in drill cores from Lake Suigetsu

> S. Maruyama* (Doshisha University), T. Yamashita (KFT), T. Hirata (The University of Tokyo), T. Danhara (KFT)

三瓶火山から噴出した三瓶小屋原テフラ に対比された水月湖コア中のテフラ試料(B-20-07; Maruyama et al., 2019)に関して、給源火 山近傍で採取された三瓶小屋原テフラおよ び大山鴨ヶ丘テフラ試料の岩石学的特性と、 三瓶小屋原テフラ中の火山ガラスの化学組 成に基づき対比を行った。B-20-07 の岩石学 的特性は、三瓶火山を給源とするテフラには 含まれない輝石が少量含まれるなど、大山鴨 ヶ丘テフラに対比されることを示唆するも のであった。また B-20-07 に含まれる火山ガ ラスの化学組成はアダカイト的な特徴を示 すのに対して、給源近傍の三瓶小屋原テフラ のものは、三瓶雲南および三瓶木次テフラの ものに似通った、非アダカイト的な特徴を示 した(下図)。岩石学的・化学的特性から、

Albert et al. (2019)が示唆したように、B-20-07 が大山鴨ヶ丘テフラに対比される可能性が 見出された。しかしながら、大山鴨ヶ丘テフ ラは噴出量がごく僅かなため、約 210km 東方 の水月湖まで到達できたかどうかは疑問で ある。コア試料中の B-20-07 の層厚は 0.3 mm (Albert *et al.*, 2019)で、この薄さ(=水月湖へ の降灰量の少なさ)が大山鴨ヶ丘テフラであ ることを示唆しているとも考えられるが、

「B-20-07 は大山鴨ヶ丘テフラと対比される」 と確定的に言うことはやはり難しい。しかし、 大山火山が B-20-07 の給源である可能性は、 三瓶火山よりも高いと思われる。

給源火山近傍で採取された三瓶木次、小 屋原、浮布テフラ試料と、三瓶火山を給源と するテフラに対比された水月湖コア試料(三 瓶池田および雲南テフラ)の元素濃度パター ンから、三瓶火山のマグマの化学組成が、活 動ステージII(福岡,2014;三瓶小屋原テフラ) とステージIV(三瓶浮布テフラ)の間に、ス テージIIIの遷移的アダカイト質(三瓶池田テ フラ)を経て非アダカイト質からアダカイト 質へと変化したことが示唆された(下図)。 Albert *et al.* (2019) *Quat. Geochronol.*, **52**, 103-131. 福岡(2014) 三瓶火山松井・福岡資試料データベース. Maruyama *et al.* (2019) 地学雑誌, **128**, 879-903.



Keywords: Tephra, Daisen volcano, Sambe volcano, chemical composition, Lake Suigetsu *Corresponding author: ojigibito@icloud.com

透過型電子顕微鏡を用いた火山ガラスからの 鉱物の晶出過程その場観察実験 三宅 亮*・奥村 翔太・伊神 洋平(京大・院理) In-situ high temperature TEM observation of crystallization

from volcanic glass

Akira Miyake*, Shota Okumura, and Yohei Igami (Kyoto Univ.)

透過型電子顕微鏡(TEM) を用いた鉱物の 高温その場観察としては、例えば Shimobayashi & Kitamura (1991),などが輝 石の相転移について、研究を行っている。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。この MEMS チップを用いた加熱ホルダ ーを用いてのその場観察、および温度キャリ ブレーションやその課題について、三宅ほか (2018)で報告した。

本研究では、火山ガラスからの鉱物の晶出 過程をとらえるために、透過型電子顕微鏡 (JEOL, JEM-2100F)を用いた高温その場 観察実験を行ったので、その結果について報 告を行う。本研究では、DENS solutions 社 の高温加熱ホルダー(Wildfire D6)を用い、 試料として桜島火山ガラスを用いた。 電子顕 微鏡高温加熱用試料は、集束イオンビーム (Thermo Fisher Scientific, Helios G3CX) を もちいて作製し、あらかじめ微小結晶が無い ことを確認したものを用いた。高温その場観 察実験は、室温から設定温度 1160 - 1250 ℃ まで昇温、保持し、その後室温まで冷却した。 試料によって、高温での保持時間、および冷 却速度を変えて行った。三宅ほか(2018) では、設定温度と実際の温度とは約200℃異 なるため、実際には約 950~1050 ℃だと思 われる。その結果、高温保持中および冷却中 に火山ガラス中に多数の鉱物が晶出するの が観察できた(右上図)。これらの結晶は、 数 10 nm の Magnetite と思われる Fe 酸化物 と、幅数 nm、長さ~100 nm の針状結晶が 観察できた(右下図)。この針状結晶は、EDS マッピングからは、Mg, AI を含むように、ま た回折図形には約 18 Å の反射を含むように みえたが、相の決定にまでは至らなかった。 三宅ほか(2018)日本鉱物科学会 2018 年年会 Shimobayashi & Kitamura (1991) Phys. Chem. Minerals, 18, 153.



上図 : 加熱前および加熱中の透過電子顕微鏡 像(TEM-image)

下図:円環状検出暗視野走査透過電子顕微鏡像 (ADF-STEM)と EDS を用いた各元素 (Mg, Al, Fe) のカウントマップ

Keyword: in-situ heating TEM observation, MEMS chip, crystallization from volcanic glass *Corresponding author: miya@kueps.kyoto.ac.jp

桜島大正軽石における石基輝石の晶相 および平行連晶組織

<u>奥村翔太</u>(京都大), 土[`]山明(立命館大、中国科学院广州地球化学研究所), 三宅亮(京都大)

Habit and parallel intergrowth texture of the groundmass pyroxene in the pumice from the 1914 Plinian eruption at the Sakurajima volcano

Shota OKUMURA*(Kyoto Univ.), Akira TSUCHIYAMA (Ritsumeikan Univ. & Guangzhou Inst.

Geochem., CAS), and Akira MIYAKE (Kyoto Univ.)

マグマの火道上昇過程は、レオロジー変化 を通して噴火プロセスに影響するため、近年 注目されつつある。火道での複雑なマグマの 挙動を理解する上で、噴火噴出物に含まれる 石基結晶が示す情報は、有力な手掛かりにな ると期待される。本研究では、火道での新た なマグマダイナミクスが提唱された^[1]桜島火 山の大正噴火に着目し、その噴出物である軽 石に存在する石基輝石結晶(幅約1µm)を分 析し、その組織の記載を行った。

晶相を明らかにするために、電子後方散乱 回折法 (EBSD) による結晶方位の解析に加 えて、放射光施設 SPring-8 の BL47XU にて高 分解能 X線 CT による結晶外形の解析を行っ た。さらに透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL, JEM-2100F)を用いて電子回折図形による鉱 物相の同定と微細組織観察を行った。また、 走査型透過電子顕微鏡法 (STEM)によるエ ネルギー分散型 X線分析 (EDS) (JEOL, JET-2300T) による元素マッピングを行った。CT 試料、TEM 試料の作成には、集束イオンビー ム装置 (FIB, Thermo Fisher Scientific, Quanta 200 3DS および Helios G3CX)を使用した。

EBSD と X 線 CT の結果から、石基輝石結晶は {110} 面の卓越した四角柱の形状であり、燕尾状の末端を持つことを確認した(図 1)。また、TEM 観察から、内部組織は直方輝石(Opx)・ビジョン輝石(Pig)・普通輝石(Aug)の層で構成されており、c軸とa*方向を共有して (100) 面で接合した構造をもつことが分かった。粒子中央から外側にかけて、Opx→Pig→Aug の順に接合しており、新燃岳噴出物中の石基輝石^[2]と類似した特徴を示した。さらに、Pig に反位相境界が認められた(図 2)。

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

{110}面が卓越し、低 Ca 輝石に Aug が overgrowth した組織は、komatiite^[3]や Apollo 12 basalts^[4]中の輝石斑晶からも確認されてい る。単斜輝石の面成長速度と過冷却度の関係 ^[5]に基づくと、新燃岳噴出物で見られた六角 柱や八角柱の晶相^[6]と比較して、この晶相は 高い過冷却度を示唆すると考えられる。

[引用文献]

¹Araya et al. 2019, Sci. Rep., 9, 1979.

²Mujin et al. 2017, Am. Miner., 102, 2367-2380.

³Arndt & Fleet 1979, Am. Miner., 64, 856-864.

⁴Hollister *et al.* 1971, *Proc. 2nd Lunar Sci. Conf.*, **1**, 529–557. ⁵Kouchi *et al.* 1983, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **83**, 177–184. ⁶奥村ほか 2018, 日本鉱物科学会 2018 年年会.



図 2. (左上)環状暗視野(ADF)-STEM 像 (左下) STEM-EDS による Ca 濃度マップ (右)暗視野像(g = 2-30)

流体の Flashing と岩石破壊

<u>土屋範芳</u>・宇野正起・平野伸夫・竹森達也・水野克哉(東北大・院・環境) Fluid Flashing and Rock Failure

N. Tsuchiya, M. Uno, N. Hirano, T. Takemori, K. Mizuno (GSES, Tohoku Univ.)

Mechanisms of hydrothermal brecciation is investigated on the basis of field observation and hydrothermal experiments. Fluid flashing, including fluid boiling, causes weakness of rocks, and then rock failure occurs. Those phase changes (liquid to vapor) of fluids are strong effect for rock failure.

熱水角レキ岩は、斑岩銅鉱床や熱水鉱脈 鉱床地域によく観察されるが、このほかに も中・下部地殻の変成岩類にも観察され る.これらの熱水角レキ岩類は、従来は、 異常間隙圧により, 岩石がせん断破壊する と考えられていたが、関与する流体が flashing (boiling)することにより、岩石が沸 騰潜熱により急激に冷却され,熱応力によ り引張割れをトリガーとする爆発的な破壊 が生じてることが予測される.図1は鮮新 世の熔結凝灰岩の熱水角レキ化であり,図 2は高度変成岩中に貫入した花崗岩に誘発 され数10m以上の巨レキが形成された様子 を示している.これら、両者の角レキ化 は,生じた地殻深度も温度条件も,またレ キの大きさも大きく異なるが、これらの角 レキ化作用には流体が重要な役割を果たし ていると推定される.

一方,熱水のflashingによる弾性波の異
常降下を示し、590℃からのflashingの場合
には,弾性波伝播速度が1.08 km/sとなり,水中伝搬(1.45 km/s)よりも著しく低下する.
これら露頭観察と実験から,熱水角レキ化の普遍的なメカニズムについて検討する.



図 1 秋田県湯沢市皆瀬川源流部 小滝沢 (虎毛山層の熱水角礫岩)



図2 東南極セール・ロンダーネ山地バルヘェン 花崗岩の貫入にともなう基盤岩(堆積岩起源の大 理石とグラニュライト)の巨大角レキ化



図 3 流体の Flashing により, 花崗岩類は脆弱化 し, 弾性波伝播速度の急減する.

第 61 次日本南極地域観測隊 セール・ロンダーネ山地地学調査隊報告

<u>河上哲生*</u>(京都大·理)·足立達朗(九大·比文)·宇野正起(東北大·環境)·東野 文子(岡山理大·理)·土屋範芳(東北大·環境)·赤田幸久(有明登山案内人組合)

Geologic survey in the Sør Rondane Mountains by JARE61 Tetsuo Kawakami* (Kyoto Univ.), Tatsuro Adachi (Kyushu Univ.), Masaoki Uno (Tohoku Univ.), Fumiko Higashino (Okayama Univ. Sci.), Yukihisa Akada (Ariake Alpine Guide Union)

地殻流体の発生と移動は、地殻の進化プロセスに重要な役割を果たしており、地震やマグマの発生と火山噴火などのエピソディックな地球科学現象の大きな支配要因のひとつである。従って、地殻の構成要素としての地殻流体の実態解明を進め、地殻の進化プロセスに果たす役割をより詳細に理解することは重要である。このためには、地殻流体の発生・移動・吸水プロセスや様式を、岩石の温度-圧力-時間経路および地質構造との関わりから明らかにするとともに、地殻流体が造岩鉱物の安定関係に及ぼす影響を検討し、地殻下部からの流体の移動・集積・散逸のメカニズムを解明することが重要となる。

このような研究の場として、四国一島分の広 さの下部地殻岩石が連続性良く露出し、地殻流 体活動の痕跡が観察できるセール・ロンダーネ 山地 (SRM) は、世界有数のフィールドである。 SRM には大陸衝突帯の衝突境界(MTB)付近 の下部地殻が露出していると考えられ[1]、同山 地における地質現象の解析により、大陸衝突帯 下部地殻における火成・変成・流体活動履歴を 理解することができる。

SRM における地殻流体の研究は、JARE51 以降大きく進んだ[2-9]。[2]は、[1]や[10]の MTB よりも 10-20 km 南に、東西 200 km 以上にわた る MTB とほぼ平行な塩素に富む鉱物の線状分 布を報告し、塩素に富む流体またはメルトの活 動の痕跡であるとした。この塩素に富む鉱物の 分布は、[11]による砕屑性ジルコン粒子年代の 空間分布から制約される MTB の位置[12]と整 合的であることから、塩素に富む鉱物の分布集 中域周辺が MTB に相当している可能性もある [12]。上記の塩素に富む鉱物の産状は主に 3 つ ある。(i)ザクロ石などの包有物として産するも の[2,5,6]、(ii)面構造を切るクラックを埋めて産 するもの[4,7]、(iii)マトリクス鉱物として産する もの[2]である。(i)については、塩素に富む鉱物 の形成に関与した流体は低い δ¹⁸O を持つと推 定された[5]。(ii)は塩水流体がクラックを通過し たことで生じ[4]、その産状から流体活動の継続 時間と浸透率を見積る試みがなされた[7]。MTB とは離れた場で花崗岩質岩脈に起因する塩水流 体活動もみられた[9]。このように、SRM におけ る地殻流体の研究は、塩素を地殻流体のトレー サーとして用いることで、大規模剪断帯が関与 した流体活動や後の花崗岩マグマ起源の流体活 動をとらえつつあるが、SRM における時空間的 な流体活動の変化やテクトニクスとの関係を体 系的に議論するまでには至っていない。

JARE61 では、上述の研究をさらに推進する ため、一般研究観測「東南極の大陸地殻の発達 過程と地殻流体に関する総合的研究」(代表・土 屋範芳)として、2019年11月8日~2020年1 月17日の約2ヶ月間、SRM西部・中央部の地 質調査を行った。本講演では現地調査から得ら れた予察的知見について報告する。

[1] Osanai et al. 2013, Precam. Res. [2] Higashino et al., 2013, Precam. Res. [3] Higashino et al., 2015, JMPS [4] Higashino et al., 2019a, Jour. Pet. [5] Higashino et al., 2019b, JMG [6] Kawakami et al., 2017, Lithos [7] Mindaleva et al., 2020, Lithos [8] Otsuji et al., 2013, Precam Res. [9] Uno et al., 2017, Lithos [10] Meith et al., 2014, Precam Res. [11] Kitano et al. 2016, JMPS [12] Kawakami, 2018, Abst. of 9th Symp. on Polar Sci.

Keywords: fluid, crust, granulite, shear zone *Corresponding author,

t-kawakami@kueps.kyoto-u.ac.jp

オマーンオフィオライト下部地殻—マントル境界の 蛇紋岩化プロセスに伴うき裂形成: 数値シミュレーションと画像解析による考察 <u>吉田一貴(東北大)</u>・大柳良介(海洋研究開発機構) 清水浩之(鹿島建設)・岡本敦(東北大)・土屋範芳(東北大) Fracture formation during serpentinization in the lower crust – upper mantle section of the Oman Ophiolite: Insights from the Numerical simulation and Image analysis Kazuki Yoshida* (Tohoku Univ.), Ryosuke Oyanagi (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology), Hiroyuki Shimizu (Kajima Corp.), Atsushi Okamoto (Tohoku Univ.),

Noriyoshi Tsuchiya (Tohoku Univ.)

Serpentinization within the oceanic lithosphere is an important process that controls global water budget and dynamic processes at subduction zone. The progress of serpentinization is controlled by the fluid supply. In this study, we revealed the relationship among the extent of serpentinization, crack density, and spacial distribution of minerals by analyzing the variously serpentinized olivine gabbros, troctolite, and hartzburgite within the lower crust and upper mantle section of the Oman ophiolite, taken from Oman Drilling Project drill hole CM1A (Wadi Zeeb, Northern Sharqiyah). We found that serpentinized olivine grains show mesh texture accompanying with radial cracks surrounding plagioclase and clinopyroxene. The density of radial cracks within plagioclase and clinopyroxene increases with increasing the extent of serpentinization of olivine grains. Based on the image analyses of the different rock types, we also found that highly extent of serpentinization (~ 50 %) in olivine grains in the areas of higher modal abundance of olivine (> 50 %).

We also conducted the two-dimensional discrete element method (DEM) numerical simulations for understanding coupled hydrological-mechanical-chemical processes related to serpentinization. The results of the numerical simulations revealed that the mesh-like texture of olivine grains is formed both processes of thermal cracking during cooling and reaction-induced stress during serpentinization (up to 50 % volume expansion). In contrast, the radial cracks surround non-reactive matrix are developed only in the latter case. The petrography and simulation results indicate a significant contribution of reaction-induced fracturing which function as fluid pathways. This process may be important for fluid infiltration within the lower crust and the upper mantle serpentinization. In the presentation, we will show the novel approaches on information extraction from fracture patterns to compare the natural and simulated textures related to serpentinization.

Keywords: Serpentinization, Oman Ophiolite, Fracture, Discrete Element Method *Corresponding author: kazuki.yoshida.t4@dc.tohoku.ac.jp

機械学習による原岩推定を用いた変成岩の

物質移動量解析

松野 哲士 宇野 正起 岡本 敦 土屋 範芳(東北大)

Compositional estimation of protolith and metamorphic mass transfer in metabasaltic rocks: A Machine-Learning Based Approach

Satoshi Matsuno*, Masaoki Uno, Atsushi Okamoto, Noriyoshi Tsuchiya (Tohoku University)

Metamorphic mass transfer is usually evaluated by comparing the rock sample compositions with assumed protolith compositions; however, at the regional scale, heterogeneities of the protolith compositions often obscure the effect of mass transfer: quantitative evaluations of mass transfer in regional metamorphism has been hindered.

In this study, the protolith concentration of metabasalt was estimated using machine learning (ML). For this purpose, we constructed ML models that estimate the concentration of trace elements (8-12 elements) from a small number of elements (2–9 elements) using basalt (MORB, OIB, IAB) chemical data (i.e., potential protolith of metabasalt). The basalt datasets were derived from PetDB chemical database with a number of around 2500-6000, and a gradient decision tree was used as an ML algorithm. The input elements were either of (Zr, Th, Ti, Nb, La, Ce, Nd, Yb, Lu) and the output (predicted) elements were (Rb, Ba, U, K, La, Ce, Pb, Sr, Nd, Y, Yb, Lu). The combination of input elements were varied (2–9 elements) to evaluate accuracy of the output element concentrations. Each model was trained by 4/5 of the dataset and remaining 1/5 were used to evaluate the generalization performance of the model.

A total of 511 patterns of input elements were examined for the generalization performance of the test basalt data. As a result, combinations of 4 or more input elements sufficiently estimated the output element concentrations with an error of about 0.05-0.1 in the LOG space (i.e., $\pm 10-25\%$). The ML models were applied to the data of seafloor altered basalt with known protolith (Kelley et al., 2003). From experimental and field investigations, elements such as Zr, Th, Ti, and Nb are immobile between protolith and metamorphic rocks for a wide range of P–T conditions (e.g., Ague 2017); ML models were applied to obtain the composition of the protolith (Rb, Ba, U, K, La, Ce, Pb, Sr, Nd, Y, Yb, Lu) by inputting the immobile element concentrations (Zr, Th, Ti, Nb). It was found that the protolith composition estimated by ML models was exactly within the range of actual protolith composition deduced from unaltered volcanic glasses. It is suggested that we can apply this model to metamorphic rocks, estimate their protolith and evaluate quantitative mass transfer in regional metamorphism.

Keywords : Machine Learning, Metabasalt, Mass transfer

*Corresponding auther: m.s-rakugo@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

General characteristics of magma geothermal activities in El Salvador

José Aníbal Erazo Cornejo*1, Arturo Quezada Muñoz*2, Pedro Antonio Santos*2, Hiroyuki Yamagishi*1, Masaoki Uno*1, Shinichi Yamasaki*1, Ryoichi Yamada*1, Alvaro Josue Amaya Arevalo*3, Noriyoshi Tsuchiya*1

*1 Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University *2 LaGeo *3 Faculty of Architecture and Engineering, University of El Salvador

A comparative study of magma-hydrothermal activities of main geothermal fields (Ahuachapán, Berlín, San Vicente, and Chinameca) was carried out in El Salvador/ Central America, where significant relationships were identified between volcanism and geothermal activities.

All geothermal fields are located north and/or northwest flank of the volcanic complex inside ESFZ (El Salvador Fault Zone).

Geothermal reservoirs are controlled by fault system, which direction is mainly N-S, NE-SW, NW-SE, and E-W. The reservoirs are developed in the intersected area of those faults. Most of the reservoir are developed in the San Salvador, Cuscatlán, and Bálsamo formation of Pliocene-Holocene in age. The mineral alteration facies in the four fields have a very similar distribution, and Propylitic, Phyllitic-Propylitic, Phyllitic zones correspond to the geothermal reservoir.

Top depths of geothermal reservoirs are ranging from 600 to 2000 m. Ahuachapán is relatively

shallow (below 600 to 1500 m, thickness around 800 to 1200 m), and Berlín (below 1500 m, thickness around 600 to 1000 m). Geothermal reservoir the San Vicente and Chinameca were estimated around 1100 to 1400 m in depth. The temperatures of the reservoirs in the different geothermal fields ranges from 200 to 300°C.

The chemical composition of trace elements of volcanic rocks in El Salvador shows a subduction setting through Miocene to the present. The Miocene-Pliocene volcanoes located northward of ESFZ were similar to the back-arc setting. A wide range of mineral assemblages of volcanic rocks was observed (Mainly from the series calc-alkaline from basalts to rhyolites), however, it is rare to contain quartz.

In the case of Quaternary volcanoes distributed inside ESFZ (and parallel to the Middle America Trench), the magma chamber was presumed to be slightly shallower, and variation of geochemical behaviors may show that El Salvador is located as a transition zone of subduction system of the Cocos Plate between Guatemala and Nicaragua.



Keywords: hydrothermal, geothermal, magma,

Corresponding author: jose.anibal.erazo.cornejo.t6@dc.tohoku.ac.jp

正長石熱発光グローカーブの解析

佐藤貴啓・平野伸夫・土屋範芳(東北大学・院・環境科学)

Analysis of Thermoluminescence Grow Curve of Orthoclase

Takahiro SATO*, Nobuo HIRANO, Noriyoshi Tsuchiya

(Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University)

1. 背景

本研究は長石の熱発光による地熱探査法 の開発に向けて,正長石の等温加熱実験とそ のピーク解析から,長石の熱発光挙動が地熱 探査に適用可能かについての検討を行った.

2. 熱発光の原理

熱発光は固体結晶中に放射線が入射して 電子が励起してトラップされることで蓄積 したエネルギーが,熱刺激によって光として 放出される現象である.石英や長石の熱発光 は複数のトラップによる発光曲線(Glow Curve,以下 GC)が重複している.

単純な TL モデルは Randall-Wilkins モデ ル(Randall and Wilkins, 1945)であるが、こ れを実験で得られるパラメータを用いて変 換すると以下の式(1)のようになる.(Kitis et al., 1998)

$$I(T) = I_m \exp\left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2}\right]$$
$$\times \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) - \frac{2kT_m}{E}$$
(1)

Im:最大発光強度,*E*[eV]:活性化エネル ギー,*k*[eV/K]:ボルツマン定数,*T*[K]: 発光温度,*Tm*[K]:最大強度の温度

3. TL の等温減衰実験と GC 分離

試料は福島県石川産ペグマタイト中の正 長石である.この長石を90,125,150℃の 温度で24,168,672時間加熱し,計9種類 の減衰した熱発光を測定し,GCを測定した.

減衰前の GC を,式(1)を用いて 4 つに分 解した(図 1). これを基に,加熱によって減 衰させた熱発光の GC も分離した. Peak 1 か ら順に減衰し,本研究の温度では Peak 4 は 減衰しなかった.等温加熱実験の結果と,式 (1)によって求めた計算値は、どの温度・時間 条件でもよく一致した(図 2).





4. 考察

TL 強度の減衰速度式を4つ導出すること ができ、これと地熱地帯での熱移動モデルと 連関させることにより最適に熱源モデルを 推定することができる.

石英の熱発光は地熱探査法としてすでに 用いられているが(例えば,齋藤ら,2019), 長石の熱発光挙動も地熱探査法として適用 できる可能性が示された.

Keywords: Orthoclase, Thermoluminescence, Grow Curve, Geothermal Exploration

E-mail address: taka.sato@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

超臨界条件での曹長石-カリ長石の溶解平衡:

熱力学データの拡張と水熱実験からの制約

石井 肇(東北大)・岡本 敦(東北大)・

大柳 良介(海洋研究開発機構)・土屋 範芳(東北大)

Albite-K-feldspar-quartz equilibria in low-density supercritical fluids: insights from hydrothermal experiments and thermodynamic calculations

Hajime Ishii* (Tohoku University), Atsushi Okamoto (Tohoku University)

Ryosuke Oyanagi (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology),

Noriyoshi Tsuchiya (Tohoku University)

Knowledge of fluid-rock interactions is important for the sustainable utilization of supercritical geothermal resources. As rock-forming minerals, feldspars and quartz are especially important and studying the interaction between such minerals and geofluids is essential. However, mineral-fluid equilibria in low-density supercritical conditions is poorly understood, due to non-applicability of electrostatic model of aqueous species to these conditions. In this study, we experimentally investigated the dissolution equilibria of albite-K-feldspar-quartz in low-density ($\rho_w < 0.35$ g/cm³) hydrothermal solutions at temperatures of 400, 420 °C, and pressures of 20-35 MPa. Two types of mineral sands were used as starting materials: (1) albite sand (2) a mixture of alkali feldspar with a perthitic texture and quartz sand. After each experiment, concentrations of Si, Al, Fe, Ca, Na, and K were analyzed with an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. We compared the experimental results with the extended logarithm of equilibrium constant data using SUPCRT92 with slop07.dat thermodynamic dataset to the vapor-like supercritical region using the water-density based model. Our results suggest that the extrapolated data are useful as a first approximation for evaluating feldspars-fluid equilibria under supercritical conditions. Now, we conduct the flow-through hydrothermal experiments on mineral precipitation in low-water density region using an input solution basalt- and granite-dissolved solutions. In contrast to quartz and metastable silica phases precipitated from the granite-dissolve solutions, from the basalt-dissolved solutions platy minerals and prism minerals precipitated, which are probably albite and clay minerals. We compare the experimental results with the reaction path modeling by expanded log K data and reveals the differences in granite- and basalt-hosted hydrothermal systems.

Keywords: Feldspars dissolution, supercritical fluids, thermodynamic data, density model, hydrothermal experiments

Correspondindg author: ishii@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

Multi-stage Alteration of Ultramafic rocks in the Manlay Ophiolite, Southern Mongolia

Nomuulin AMARBAYAR*, Atsushi OKAMOTO, Otgonbayar DANDAR, Masaoki UNO, Noriyoshi TSUCHIYA

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

Hydration and carbonation processes of ultramafic rocks from the ophiolite are key to understand the global element cycle and change of the physical properties of the protolith. South Mongolia contains numerous ophiolites. However, metamorphism of ultramafic rocks in the ophiolite has been poorly studied. In this study, we present serpentinization and carbonation processes recorded from the ultramafic bodies in the Cambrian Manlay ophiolite, Southern Mongolia, and discuss the mechanism of multi-stage alteration and mass transfer during carbonation.

Based on mineral assemblages, ultramafic rocks are divided into 3 types; (1) serpentinites

consisted of lizardite, and chrysotile with small amount of calcite veins, magnetite, and spinel, (2) lizardite, chrysotile and calcite with small amount of diopside, magnetite, and spinel (3) calcite and quartz with less amount of dolomite, magnetite and lizardite. Lizardite shows mesh texture whereas chrysotile exhibits patches in mesh matrix and bastite. Chrysotile in bastites is higher Cr content than that of lizardite in mesh and chrysotile patches in the matrix. Lizardite and chrysotile are replaced by calcite and quartz (Fig.1).



Fig.1. Back-scattered electron image showing the mesh texture after carbonation. Cal, Calcite; Qz, Quartz; Mgt, Magnetite.

Based on the relation of microtextures, three stages can be identified. Stage1 - harzburgitic protolith consisted of olivine and orthopyroxene with a small amount of clinopyroxene and spinel. Cr# of spinel (0.54-0.6) in ultramafic rocks suggests that the Manlay ophiolite could be formed in the fore-arc setting. Stage2 – serpentinization of harzburgite (lizardite - mesh and chrysotile – patch and bastite). Stage3 – carbonation of serpentinites (calcite and quartz with a small amount of dolomite). Reactions (olivine to serpentine and serpentine to calcite \pm quartz) suggest that (1) mantle wedge peridotite is reacted with Si-rich fluid to form serpentines without brucite, (2) Ca-rich CO₂ fluid is reacted with serpentinites, and (3) Mg and water are released during formation of calcite \pm quartz. The nature of carbonation of ultramafic rocks in the Manlay ophiolite implies that the serpentinites and serpentinized ultramafic rocks are highly effective reactants to capture and store CO₂.

Keywords: Hydration, Carbonation, Ultramafic rock

Corresponding author: *amarbayar.nomuulin.q7@dc.tohoku.ac.jp

Micro- to nano-pores in feldspar alteration by multistage fluid propagation; an observation from pegmatite-related metamorphic rocks and hydrothermal experimental approach

Astin Nurdiana¹, Atsushi Okamoto¹, Masaoki Uno¹, Kenta Yoshida², Takayoshi Nagaya³, Noriyoshi

Tsuchiya1

- 1. Tohoku University, Sendai, Japan
- 2. Japan Agency for Marine-earth Science and Technology (JAMSTEC), Yokosuka, Japan
 - 3. Graduate School of Science, The University of Tokyo, Japan

Deep-seated fluids above the granitic plutonic intrusions at the crust are inferred by geophysical observation, but the mechanism of that fluid migration at high temperature crust are still poorly understood. In this study, we observed the plagioclase (Pl) alteration in mafic schists at the contact with quartz diorite intrusion in Kinkasan Island, NE Japan. The quartz diorite shows the P-T conditions of 670–760 °C and 0.3–0.45 GPa. Two stages of fluid-driven alteration were occurred; Stage 1 is characterized by the reaction zone around pegmatite veins which cut Cpx schists. This zone was marked by the replacement of Pl (anorthite (An80-90)) and Cpx with Na-rich Pl (An40-60) and Hbl, respectively. Assuming the same pressure as the quartz diorite intrusion, the temperatures of alteration are estimated to be 690-730 °C. Stage 2 is determined as K-feldspar (Kfs) veins and replacement of Pl by Kfs (An0Ab1Or99) and albite (An4Ab94Or2) at 400-570 °C. Mass balance analyses of feldspar replacement show the difference fluid between the stages which compositionally changes from Na-rich (Stage 1) to K-rich (Stage 2). Micro- to nano- scale pores were generated during K-rich fluids alteration, which increases bulk rock porosity by 1.34±0.14%. These pores occur along the replacement front, that defined by the trans-grain fracture, suggesting that pores migrate in progress of replacement. In order to

understand the pores in feldspar replacement, we conduct а hydrothermal synthesis using anorthite & albite parent minerals in react with 2M KCl and/or NaCl aqueous under 600°C & 150 MPa for 4 days. We find the micron-size pores relate to the reaction front



Figure 1 BSE images of feldspar replacement of (a) mafic schist in Kinksan Island. (b) hydrothermal experiment.

unnecessarily relate to the grain boundaries. We will evaluate the effects of the composition of plagioclase and the reacted fluid on the progress of pore generations as alternative fluid pathways in crust. **Keywords** feldspar replacement, micropores, reactive fluids, hydrothermal experiment *Corresponding author (email: <u>astin@geo.kankyo.tohoku.ac.jp</u>) **S2-10**

カルサイト―アパタイト置換反応による 岩石―水反応帯の形成プロセスと実効拡散係数の評価

<u>宇野正起</u>*・杉沢直樹・岡本敦・土屋範芳(東北大・環境)

Processes of reaction zone formation and effective diffusion coefficients investigated through calcite–apatite replacement reactions

Uno, M.*, Sugisawa, N., Okamoto, A., Tsuchiya, N. (Tohoku Univ.)

Reactive-transport processes of reaction zones and associated effective diffusion coefficients were investigated for calcite replacement by apatite. Marble samples were reacted with 1-2M (NH₄)₃PO₄ solutions for hours to weeks at 150–250°C under vapor-saturated pressure. Calcite grains were replaced by apatite from the surface of the samples, with sharp reaction fronts. The evolution of reaction fronts with time is well-explained by 3D diffusion-limited unreacted core model. The estimated effective diffusion coefficients during the reactions are 5–15 times higher than those of the starting materials and run products. It is suggested that dynamic porosity generated at the reaction fronts can enhance the material transport for an order of magnitude, and has significant effects on the reaction zone formations.

地殻条件下での岩石—水反応は、粒界での 物質輸送に支配される.その輸送特性、特に 有効拡散係数は、岩石—水反応の理解と予測 に重要である.本研究では、多結晶体岩石の 模擬物質として大理石を用い、カルサイト— アパタイト置換反応により、地殻条件下にお ける反応帯形成プロセスと実効拡散係数を 評価した.

大理石(一辺 2-4 mm の立方体)と 1-2M リ ン酸アンモニウム水溶液を 150-250°C, 飽和 蒸気圧下で数日~数週間反応させた. その結 果, 試料の境界よりカルサイトがアパタイト に置換され, シャープな反応フロントが観察 された(図 a, b).反応フロントの距離は,反 応時間とともに増加し,3次元拡散律速型の 未反応核モデルで説明される(図 c).その有 効拡散係数は出発物質や生成物より 5-15 倍 大きい(図 d).一方, 試料内部には反応フロ ント近傍で幅数µm 程度の空隙が粒内や粒界 沿いに観察され,その量は約 10 vol.%にも及 ぶ.以上より,反応時の動的な空隙生成が, 実効拡散係数を桁で増加させ,反応帯形成に 大きな影響を与えることが示唆される.



Keywords: Reaction zones; Replacement; Effective diffusion coefficients; Calcite; Apatite. *Corresponding author: uno@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

S2-11

マントルウェッジの炭酸塩化に伴う 脱水反応、体積変化と元素移動

<u>岡本</u> 敦* (東北大), 大柳 良介 (JAMSTEC), 吉田 一貴(東北大) 宇野 正起 (東北大)、サティシュ クマール (新潟大) Debydration volume change and element transport

Dehydration, volume change and element transport during carbonation of mantle wedge

Atsushi Okamoto* (Tohoku univ.), Ryosuke Oyanagi (JAMSTEC), Kazuki Yoshida (Tohoku Univ.), Masaoki Uno (Tohoku Univ.), M. Satish-Kumar (Niigata Univ.)

Carbonation of mantle wedge is important for global carbon cycle, but the extent and mechanism are poorly constrained. In this study, we investigated the carbonated serpentinite body from the Sanbagawa belt, Kanto Mountains, Japan. The serpentinite in the Higuchi area is composed of massive antigorite, and cut by various veins of talc + carbonates (magnesite, dolomite and minor calcite). We reported the results of textures, petrology, and isotope compositions of carbonates, and discuss the source of carbonic fluids, and mechanism of reaction-induced fracturing with elemental transport during carbonation.

マントルかんらん岩は CO₂ を最もよく吸 収する岩石である。しかし,マントルウェ ッジがどの程度、炭酸塩化をしているのか は良くわかっていない.本講演では,三波 川変成帯関東山地の樋口に産する炭酸塩 化した蛇紋岩体について報告する.この小 規模な岩体 (15 x 8 m²)は、ランダムな結晶 方位を示すアンチゴライトからなるブロ ックが,滑石,マグネサイト,ドロマイト, 方解石からなる脈によって切られている. Cr スピネルの組成 (Cr#=0.52-0.57; Mg#= 0.55-0.64) や,周辺の反応帯との関係から、 この岩体はマントルウェッジ起源で,蛇紋 岩化作用を受けたのちにブロック化して 炭酸塩化を受けたと考えられる.炭酸塩の 同位体組成(δ¹³C=-10.2 - -9.3;δ¹³O = +17.0 - +22.2)から、流体は炭質物起源の CO₂流体と,蛇紋岩の脱水による H₂O 流 体が混合したものであることを示唆して いる.講演では,組織解析や地化学モデリ ングなどから,酸化的な流体の流入によっ て炭酸塩化が引き起こされること、反応に 伴って固体体積の収縮が起こり、岩体内部 に亀裂を形成することを示す.また,マン トルウェッジの交代作用におけるMgの移 動度の重要性について論じる.

Keywords: Carbonation, Serpentinite, Sanbagawa belt, Geochemical modeling, Reaction-induced fracturing *Atsushi Okamoto: atsushi.okamoto.d4@tohoku.ac.jp

フィリップサイトの生成温度と年代に関する検討

中田英二*(電力中央研究所)・山田晃裕(セレス)

Investigation for the formation temperature and K-Ar date of Phillipsite <u>Eiji Nakata</u>* (CRIEPI) · Akihiro Yamada (CERES)

1. はじめに 最近、フィリップサイト (以下 Phi)が火山岩中の断層最新面上で 見つかっている。Phiの生成環境、年代を 明らかにすることは、断層活動性評価に役 立つと考えられる。しかしながら、深海底 堆積物中のノジュールや、熱水脈として産 する Phiの生成環境は謎な部分が多い。こ のため典型的な Phiを用いて同位体交換速 度、生成温度、K-Ar 年代の適用性に関する 検討を行った。

2. 地質 Phi は長崎県生月島で採取した。 生月島では玄武岩溶岩が中新統平戸層群(浅 海成層)を広く覆い、溶岩台地が形成されて いる。島内で認められる玄武岩にはほとんど の場合、沸石が杏仁状に認められる。杏仁状 の白色鉱物にはレビィンなど複数種類の沸 石と方解石、スメクタイトが認められる。

Phi は島の西海岸に多く認められ、小さな 短柱状結晶が集合し、直径 2~3 mm の肉団 子様の表面を持つ、半透明な結晶体として産 する。

3. 手法 生成温度は酸素安定同位体 (CO₂ レーザー)を用い、K-Ar 年代は希釈法で求 めた。Phi は実体鏡下でピックアップし、抽 出作業を時間で区切り、XRD での同定と EPMA で組成の確認を行った。

4. 結果 抽出した Phi を EPMA で分析したところ、分析中に元素が散逸、増加する傾向が認められた。分析の成否の判断となる E 値(Gottardi & Galli, 1985)は吸収電流が 1nA、ビーム径 80 µm で 1.3%、2 µm で 19%と大きくなった。分析中に結晶表面が変形するこ

*Corresponding author: nakata@criepi.denken.or.jp

とからも、Phi は元素(沸石水を含む)の移 動、交換を容易に起こすと予想された。

骨格酸素と間隙水中の酸素との交換速度 が非常に速い場合、生成温度を求めることは 困難となる。骨格酸素同位体比は23.8‰で、 170~320℃で真空乾燥させても値は変わら なかった。一方、同位体比標準試料 SLAP(-55.5‰)に浸けた試料では40℃、60℃でも浸 漬 60 日で同位体比が 1‰~2‰程度減少す る傾向が認められた。この減少量は 90℃で より大きくなった。

一方、K-Ar 年代は、玄武岩から抽出した斜 長石から 8.42±0.22Ma(大気混入率 31.7%)、 Phi からは 0.35±0.17Ma(同 96.1%)が得 られた。事前に 260℃で真空乾燥させた Phi からも同様の若い年代が得られた。

5. まとめ Phiは700°Cの加熱だけでカリ長 石に変換する。Phi 晶出時の溶液が海水(δ O=0‰)と仮定した場合、Phi の生成温度は カリ長石の酸素同位体温度計(O'Neil & Taylor,1967)から55.6°Cと求まる。しかしな がら速度論的考察(一次反応と仮定)では 10°Cでもおよそ1000年で骨格酸素同位体の 全量が交換される計算ができる。

K-Ar 年代測定の結果、Phi から得られた年 代は斜長石 (母岩形成年代)に比べて著しく 若くなっている。これらの結果から現段階で は、Phi の酸素同位体交換や放射性⁴⁰Ar の散 逸速度は非常に速いと考えられ、これらのツ ールスでは生成環境を知ることは難しいと 推察する。ただし、Phi から得られた K-Ar 年代 は 地 質 年代 と 一 致 す る と の 報 告 (WoldeGabriel et al., 1996)もあり、今後も 検討が必要と考える。

Keyword: Phillipsite, Isotope, K-Ar

分析電顕での定量分析における吸収補正の問題点

<u>藤野清志</u>*(愛媛大GRC),富岡尚敬(海洋研究開発機構),大藤弘明(愛媛大GRC) **Problems of absorption correction in quantitative chemical analysis by ATEM**

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

1. はじめに

分析電顕では、未知試料の~10 nm オーダ ーに至る領域の化学組成分析ができ、天然や 高圧合成などの微小試料の解析に威力を発 揮している.しかし、定量分析については、 解決すべきいくつかの問題点がある.愛媛大 GRC の分析ソフトでは、ガーネットで吸収補 正により得られた試料の厚さが実際の厚さ の約3倍近い値となった.なぜこのようなこ とが起きるのかについて、調べた結果を報告 する.

2. 吸収補正の問題点

定量分析では、2つの元素の重量比をX線 強度比で表すときの係数である k-factor が 広く用いられている.多くの場合、定量分析 には化学組成既知の試料から得られた k-factor を、厚さ等の関数として表示した 検量線が使われているが、吸収補正などには 分析ソフトによる計算が必要である.

今回A社の分析ソフトで,厚さの分かった FIB 加工の端成分グロシュラーガーネット $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ を吸収補正法で分析したところ, Table 1 のような結果を得た.実際の厚さ 90 nm で計算した場合,組成はまったく端成分 のそれに合わなかった.そこで,吸収補正時 の厚さを変えて,得られる酸素量が理想化学 式の値(原子%で 60%)になったときの厚 さは,309 nm であった.パイロープガーネ ットでも同様に,理想化学式に合う値を得る には実際の3倍近い厚さが必要であった.

その際,計算に必要な厚さは実際の約3倍 に近いが,得られる組成はほぼ妥当な値にな っていた.ただし,Table1に見られるよう に,Si以上の軽元素は理想化学式より多め の値になっているのに対し, Si より重い Ca は理想化学式のそれよりも少なめの値とな っている.パイロープでも,同様の傾向が見 られた.これは,実際の3倍近い厚さでの吸 収補正により,軽元素が必要以上の還元を得 るためと理解される.いずれにしろ厚さが実 際よりかなり大きな値になる原因が,何に由 来するのかが問題となる.

3. 原因の考察

上記のようなことが起きる原因として,以下の点が考えられる.1)測定X線をネットカウント数に変換するプロセスでの問題, 2)分析ソフトでの吸収補正の計算方式の問題,3)吸収以外の効果も含めて補正している可能性の問題.1)については,メーカー任せで,我々は正確に把握していない点が多い.2)については,吸収補正の理論に則って調べることが可能である.これら原因について,これまで調べてきた結果を報告するとともに,議論をしたい.

Table 1. Chemical analysis of grossular garnet obtained by absorption correction by analytical TEM.

			Thickness 90 nm		Thickness 309 nm			
Element	Net	K-	Weight	Atomic	Weight	Atomic		
Line	counts	factor	.%	%	.%	%		
ОК	4384	0.997	31.14	47.78	42.77	59.99		
AI K	2941	0.954	14.27	12.98	12.44	10.35		
Si K	4362	1.000	22.18	19.39	19.17	15.31		
Ca K	6009	1.102	32.41	19.85	25.63	14.35		
Total			100	100	100	100		
*K-factors are based on those of ion-milled pyrope.								
* $\rho = 3.59$, take-off angle: 23.9°.								
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ ➡ Ca ₁₅ Al ₁₀ Si ₁₅ O ₆₀ Total number of atoms: 100								

Keywords: Analytical TEM, quantitative chemical analysis, absorption correction. *Corresponding author: fujino@sci.ehime-u.ac.jp

鉱物科学を基礎とした宝石鑑別技術の応用と発展

北脇 裕士 (中央宝石研究所)

The application and development of gem identification techniques based

on mineralogical sciences.

Hiroshi Kitawaki (Central Gem Lab.)

宝石鑑別は、いわゆる本物と偽物を見分け る必要性から発展してきた。世界で最初の宝 石鑑別ラボは、日本の養殖真珠の商業的な成 功が契機となり、1925年頃英国のロンドンに 設立された。日本では、1960年代が鑑別機関 の創世期であったが、その背景には合成エメ ラルドの存在があった。伝統的な宝石鑑別の 技術は 1920年代後半から種々の手法が開発 され、1940年代には体系的に纏めあげられた。 すなわち、屈折率測定、比重測定、二色鏡、 分光器、宝石顕微鏡による観察などであり、 これらは今なお宝石鑑別の基礎として不可 欠である。

近年、結晶育成技術や処理技術の目覚しい 発展に伴い、宝石鑑別ラボにおける日常の業 務には標準的な鑑別器材の他に先端的な各 種分析機器が不可欠となっている。

筆者が宝石鑑別に従事することになった のは 1990 年である。この頃はちょうどヒス イの樹脂含浸処理が出現し、国内の宝石鑑別 機関はその対応に追われていた。筆者等は、 近赤外および赤外領域の分光光度計を導入 し、宝石鑑別におけるその有効性を示した。 未処理のヒスイには存在しない 2460、2300 および 1680nm のピークが樹脂含浸された処 理ヒスイに検出され、これらのピークはエポ キシ系樹脂に由来することを明らかにした。 1993年には高温高圧法によって製造された 合成ダイヤモンドの宝石市場への参入が業 界誌等によって大きく取り上げられた。これ を機に危機感を募らせた宝石学関係者らと 共に研究会を発足させ、理論武装と同時に実 務レベルでの合成ダイヤモンドの鑑別を目 指してカソードルミネッセンス (CL) 分析法 の確立に着手した。1995年の暮れ近くには国 内で初めて HPHT 法合成ダイヤモンドがダ イヤモンド・グレーディング(鑑定)に持ち 込まれたが、CL 法がその鑑別に大いに役立 った。2006年には CVD 法合成ダイヤモンド も市場投入され、2015年頃からは小粒の無色

Keywords: Gem Identification, Gemmology Corresponding author: kitawaki@cgl.co.jp 合成ダイヤモンドが天然ダイヤモンドのジ ュエリーに混入する事例が急増し、宝石業界 の大きな問題となった。現在では合成ダイヤ モンドは宝飾市場において認知が広がり、天 然と合成の識別には CL 法や UV ルミネッセ ンス法を用いた分析技術と結晶成長の理解 が不可欠となっている。

1999年3月、天然ダイヤモンドを高圧下で 熱処理する HPHT 処理が出現した。これらは ある種の褐色ダイヤモンドを無色化するも ので、当初は看破が不可能であるとされた。 この公表後、無機材質研究所(現、物質材料 研究機構)の協力を得て、HPHT 処理の実験 を開始した。継続的な実験において窒素を含 まないⅡ型の褐色は無色に、I型の褐色は黄 色に変化することを確認し、翌年にはⅡ型の 褐色が条件によってはピンク色に変化する ことを見出した。2003年には顕微ラマン分光 装置を導入し、フォトルミネッセンス (PL) 分析による HPHT 処理の看破法の確立に勢 力を傾けた。現在はダイヤモンドの色の改良 技術には HPHT 処理に放射線処理を組み合 わせた複合的な処理も行われているが、精力 的な PL 分析の研究の結果、ほとんどのもの が看破可能である。



Renishaw InVia Raman confocal microspectrometer for photoluminescence analysis.

LA-ICP-MS 分析法の宝石学分野への応用

<u>江森健太郎</u>、北脇裕士(中央宝石研究所) LA-ICP-MS application for Gemology

Kentaro Emori*, Hiroshi Kitawaki (Central Gem Laboratory)

We applied the LA-ICP-MS analysis for gemology; (1) Identification of Be-treated corundum (2) Identification of synthetic or natural ruby, (3) Identification of synthetic or natural amethyst, (4) Origin determination of ruby and blue sapphire and (5) Origin determination of "Paraiba" tourmaline.

2001年後期に出現したBe拡散加熱処理コラ ンダムの看破にLA-ICP-MS分析法が有効であ ることが示されて以降、LA-ICP-MS分析法は宝 石鑑別の現場においてほぼ必須の分析装置と なった。宝石の一部を削り取ることになるが、x10 のルーペを用いても分析痕を発見することがほ ぼ不可能であることから準非破壊分析として、宝 石分野では定着している。現在、LA-ICP-MS分 析法はBe拡散加熱処理コランダムの看破だけ ではなく、天然・合成石の判別、各種宝石の原 産地鑑別にも役立っており、さらに世界中の宝 石学研究者によってその他の用途が検討され ている。

本報告は著者らがLA-ICP-MS分析法を行い 宝石分野で行ってきた研究をピックアップして紹 介する。

(1) Be 拡散加熱処理コランダムの看破

コランダム中に軽元素である Be を数~数十 ppm 拡散させ、色を改変するこの処理の看破に は LA-ICP-MS 分析法が有効であるが、天然起 源の Beを有するコランダムの存在がその看破を 難しくしている。天然起源の Beを有するコランダ ムは Be と共に Zr, Nb, Sn, Hf, Ta, W, Th といっ た元素が同時に含まれることが多く、そのコラン ダムの産出された地質環境を大きく反映してい る可能性が強い。

(2) 天然・合成ルビーの鑑別

天然・合成ルビーの鑑別は、合成技術の進展
有効であ
に加え加熱処理の影響等により、今なお宝石鑑
パライ
別における重要課題として認識されている。著
パライ
おらはベルヌイ法、結晶引き上げ法、熱水法、
フラックス法で合成された合成ルビーと天然ル
ビーク、
ク類を行った。天然
ルビーでは一般的に検出される Mg、Ti、V、Cr、
Fe、Gaといった元素のパターンが合成ルビーで
線形判断
た結果、
の元素やオートクレーブ由来の元素が含まれる
ことが判明した。また、LA-ICP-MS 分析を行うこ
Keywords; LA-ICP-MS, gemology, corundum, amethyst, tourmaline

*Corresponding author: emori@cgl.co.jp

とで天然・合成の区別のみならず製造元を特定 するケミカルフィンガープリントとしても利用でき る。

(3) 天然・合成アメシストの鑑別

合成アメシストは、天然アメシストとの判別が極めて困難であり、精度の高い鑑別法の確立が求められている。著者らは LA-ICP-MS 分析法を用いて合成・天然アメシストの微量元素の定量分析を行い比較した。従来行われている Ga-Tiのプロッティングではオーバーラップする部分が存在したが Li、Be、B、Na、Al、K、Sc、Ti、Zn、Ga、Ge、Zr、Pb を用いた線形判別分析が、天然・合成を判別するよい指標となることを明らかにした。

(4) コランダムの原産地鑑別

著者らはコランダム(ブルーサファイア、ルビー)について商業的に重要な産地のサンプルを LA-ICP-MS 分析し、産地鑑別の可能性を検討 した。ブルーサファイアについて特に識別が困 難であると言われている非玄武岩起源のミャン マー、スリランカ、マダガスカル産は Mg、Ti 比に 差があり、判別の一助となることが確認された。 また、ルビーについては Mg、V、Fe の含有量が 大きな指標となり特にミャンマー産は V の量が 多いことが明らかになった。コランダムの原産地 鑑別については従来用いてきた 2 元素毎の 2 次元プロッティングよりも 3 次元プロッティングが 有効であることも明らかになった。

(5) パライバ・トルマリンの原産地鑑別

パライバ・トルマリンについてブラジル、モザン ビーク、ナイジェリア産それぞれについて色毎の 分類を行った上で LA-ICP-MS 分析を行い、産 地鑑別の可能性を調査した。特に Cu、Ga、Sn、 Pb といった元素を用いたプロッティング、および 線形判別分析やロジスティック回帰分析を用い た結果、先に挙げた 3 産地を分別することがで き、LA-ICP-MS 分析の産地鑑別への有効性が 示された。

ダイヤモンドのモルフォロジー —天然と合成との比較—

神田久生 (元物質・材料研究機構) Morphology of Natural Diamond Compared with Synthetics

Hisao Kanda (NIMS)

External and internal morphology of natural diamond and synthetic diamonds have been investigated, revealing that natural diamond shows euhedral morphology formed by growth from its center, whereas synthetic diamonds do not grow euhedrally. Internal morphology seen on cross section of natural diamond crystals shows growth striations indicating repeat of growth and dissolution. The characteristics imply that natural diamond has a history that it has repeated moving upward and downward due to convection of magma where diamond was heated and cooled repeatedly.

天然ダイヤモンドの成因はわからないことが多いが、表面や断面のモルフォロジー、不純物、 インクルージョン、同位体分析などのデータを基 に議論されている。本発表では、結晶外形と断 面模様の情報から、成長環境について考察した。

(1)結晶外形 天然ダイヤモンド原 石の外形は多面体 (図1)やラウンドが 知られているが、い ずれも成長起点から 全方向に均等に成 長したものである。そ れに対して、合成ダ イヤモンドには全方 向への均等な成長 はみられない。高圧 合成ダイヤモンドは、 成長空間である金属 溶媒の端に置かれ た種子結晶から溶 媒内部に向かって 成長している(図2)。 気相合成ダイヤモン ドでは、基板表面に 炭素原子が降り積も って一方に成長し (図3)、雪のように 空中でできることは ない。



図3 気相合成ダイヤモンド

このように、成長起点を比較してみると、合成 ダイヤモンドは成長空間の壁から成長してるの に対して、天然ダイヤモンドは成長空間の内部 で核発生し、空間に制限されず全方向に自由 に成長したといえる。

また、平滑面をもつ多面体が成長形でラウンド 形は成長後溶解を受けたものと言われている。

(2)断面模様 原石をカットし断面 を観察すると、木の 年輪のように成長履 歴を見ることができ る。図4は天然ダイ ヤモンド断面のカソ ードルミネッセンス

像で年輪のような縞

模様が見え、外形



図 4 天然ダイヤモンド断面 (カソードルミネッセンス)

に平行な直線状の縞のほかに、曲線もみえる。 このことは、成長過程で、多面体として成長しな がらも、時には溶解を受けてラウンドになった時 期もあったことを示す。つまり、成長と溶解を繰り 返しながら成長したのであろう。

(3)考察

以上の2つの情報から、次のことが推察される。 天然ダイヤモンドは地球深部の液相空間の縁 ではなく内部で核発生し、その中を漂いながら 成長溶解を繰り返して大きくなっていった。この ような繰り返しはマグマに対流があり、その中を 上昇下降をして温度変動を体験したという可能 性がある。

Keywords: Natural Diamond, Synthetic Diamond, Crystal Growth, Morphology *Corresponding author: kanda234@ybb.ne.jp

Mg₂SiO₄第4の多形: コンドライト中の新鉱物ポワリエライト

<u>富岡 尚敬 ^{1,*}</u>, Bindi Luca², 奥地 拓生 ³, 宮原 正明 ⁴, 飯高 敏晃 ⁵, Li Zhi⁶, 河津 励⁷, Xie Xiande⁸ · Purev jav Narangoo⁹, 谷 理帆 ^{1,4}, 兒玉 優 ¹⁰
(¹JAMSTEC, ²フィレンツェ大, ³京大複合研, ⁴広大, ⁵理研, ⁶南京理工大, ⁷東大物 性研, ⁸広州地球化学研, ⁹バイロイト大, ¹⁰マリン・ワーク・ジャパン)
The fourth polymorph of Mg₂SiO₄: A new mineral, poirierite, in shocked chondrites Naotaka Tomioka^{*1}, Luca Bindi², Takuo Okuchi³, Masaaki Miyahara⁴, Toshiaki Iitaka⁵, Zhi Li⁶, Tsutomu Kawatsu⁷, Xiande Xie⁸, Narangoo Purevjav⁹, Riho Tani^{1,4}, Yu Kodama¹⁰
(¹JAMSTEC, ²Univ. of Florence, ³KURNS, ⁴Hiroshima Univ., ⁵RIKEN, ⁶Nanjing Univ. Sci. Tech., ⁷ISSP, ⁸ Guangzhou Inst. Geochem., ⁹Univ. of Bayreuth, ¹⁰Marine Works Japan)

強い衝撃変成を受けた石質隕石中には、ケイ酸 塩の高圧相が数多く報告されている[1]。カンラ ン石高圧相としては、準スピネル相、スピネル相 が 1970年代までに発見され、それぞれワズレア イト、リングウッダイトと命名された。一方、1980 年代初めには Jean-Paul Poirier 教授らが、新た な準スピネル相(イプシロン相)を理論予測した が[2]、合成物、天然物共にこれまで報告例はなか った。我々は最近、隕石中に同相を発見し、TEM に よる産状の記載に加えて、X線回折法と第一原理 計算により、その結晶構造を精密化した[3,4]。イ プシロン相は、国際鉱物学連合の新鉱物・鉱物命 名委員会に、新鉱物ポワリエライトとして承認さ れた。

Tenham (L6) と Miami (H5) コンドライトの衝 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 1 µm 前後のリングウッダイト、 ワズレアイト粒子の集合体に高圧相転移してい る。リングウッダイト粒内には、{110} 面上に幅数 nm のポワリエライトのラメラが形成され、両鉱物 は、〈110〉_{Rwd}// a_{Poi} , c_{Rwd} // c_{Poi} というトポタキ シーを示した。一方、ワズレアイト粒子は (010) 面上にポワリエライトラメラを示し、トポタキシ ーは a_{Wds} // a_{Poi} , b_{Wds} // b_{Poi} , c_{Wds} // c_{Poi} であった。 これらの結晶方位関係は、オリビン多形構造のト ロポジー解析を元に指摘されたものと一致し[2]、 リングウッダイト、ワズレアイト格子の剪断変形 によるメカニズム (shear mechanism) により、ポ ワリエライトが形成されたことを示唆する。

Suizhou (L6) コンドライトにおいても、ポワリ エライトはサブミクロンスケールと微細で、単独 でのX線回折が行えなかった。そこで、母相のリ ングウッダイト単結晶とトポタキシャルに共存 するポワリエライトの2相に対して同時に Χ線結 晶構造を行った。イプシロン相モデル(空間群 Pmma) [2]を元に構造を精密化し得られたポワリ エライトの格子定数は a = 5.802(11) Å, b = 2.905(9) Å, c = 8.411(16) Å, and V = 141.8(6)Å³であり、準スピネル構造群では最小の単位格子 を持つことが確認された。また、Mサイトにおけ る Mg, Fe の席占有率から求めた化学式は (Mg_{1.96}Fe_{0.04})₂SiO₄、密度は 3.33 g/cm³であった。 この密度は同じFe/Mg比を想定したフォルステラ イト (3.25 g/cm³)より僅かに高いものの、ワズ レアイト (3.50 g/cm^3) 、リングウッダイト(3.59)g/cm³)に比べるとかなり小さい。

密度汎関数法 (DFT)による計算では、0 K、0-20 GPa の圧力範囲において、ポワリエライトは Mg₂SiO₄ の多形の中で最も高いエンタルピーを持 つことが明らかになった。隕石の衝撃変成におい て、原子の長距離拡散が生じにくい低温、また格 子の剪断変形が生じやすい高差応力条件が揃っ た場合、準安定的にポワリエライトが形成される 可能性が高いと考えられる。

References [1] Tomioka & Miyahara (2017) *Meteorit. Planet. Sci.*, 52, 2017–2039. [2] Madon & Poirier (1983) *Phys. Earth Planet. Inter.*, 33, 31–44. [3] Tomioka & Okuchi (2017) *Sci. Rep.*, 7, 17351. [4] Tomioka et al. (submitted)

Keywords: olivine, spinelloid, high-pressure phase transitions, shear mechanism, meteorite *Corresponding author: tomioka@jamstec.go.jp

京都市雙ヶ岡産 Bi-Te-S 系鉱物の化学組成

<u>大西政之</u>^{*}, 下林典正 (京大・院理), 浜根大輔 (東大・物性研), 白勢洋平 (愛媛大・院理工), 門馬綱一, 宮脇律郎 (国立科博)

Chemical composition of Bi-Te-S minerals from Narabigaoka Hill,

Kyoto City, Japan

Masayuki Ohnishi^{*}, Norimasa Shimobayashi (Kyoto Univ.), Daisuke Nishio-Hamane (ISSP, Univ. Tokyo), Yohei Shirose (Ehime Univ.), Koichi Momma and Ritsuro Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.)

京都盆地の北西部,京都市右京区御室双岡町に位置する雙ヶ岡(双ヶ丘,双ヶ岡とも称される)は、丹波層群のチャートを主とし、砂岩,頁岩を伴うオリストリスの残丘である(井本ほか、1989). これらの堆積岩を切る石英脈からは、少量ながら"鉄マンガン重石",スコロド石(例えば、益富・内山、1940)、自然金、ホセ鉱A、泡着鉛(岡本ほか、1980)などが産出する.今回、雙ヶ岡の三の丘から未知 Bi₆TeS₃鉱物を見い出したので、あわせて検討したホセ鉱A および未知 Bi₁₀TeS₈鉱物とともに、化学組成を中心に報告する.

未知 Bi₆TeS₃鉱物は,熱水変質した砂岩を 切る石英脈中に直径 1.5 mm に達する単独の 粒をなす.肉眼的には,鋼灰〜黒色で金属光 沢を示す.反射顕微鏡下では,白色で多色性 は弱く,異方性は明瞭である.劈開は一方向 に完全である.リガク Synergy Custom によ る単結晶 X 線回折では, $a \approx 4.25$ Å, $c \approx n \times$ 13.3 Å の六方格子で,c 軸長の周期は n = 3 (≈ 39.9 Å)の可能性が高い.粉末 X 線回折装置 (リガク RINT RAPID II)による相対強度が 10 以上の回折値 [d Å (I)]は, 3.084 (100), 4.427 (51), 2.249 (22), 2.122 (18), 3.622 (12), 3.329 (10)で,ホセ鉱 A,生野鉱,バクサン 鉱のそれと類似している.化学分析は EPMA (JEOL JXA-8105, WDS)によって行った.12



Keywords: Bi₆TeS₃, Bi₃S₂, Bi₁₀TeS₈, joséite-A, Narabigaoka *Corresponding author: czshh118a@yahoo.co.jp

点の分析値は、Bi 85.18 (83.02~86.49), Pb 0.08 (0~0.29), Te 9.22 (8.97~9.59), S 6.54 (6.34~6.70), Se 0.10 (0.02~0.16), 合計 101.12 wt.%である. 実験式は 10 *apfu* として (Bi_{5.94} Pb_{0.01})_{25.95}Te_{1.05}(S_{2.98}Se_{0.02})_{23.00} で, 簡略式は Bi₆TeS₃ である. また, 5 *apfu* として (Bi_{2.97} Pb_{0.01})_{22.98}(S_{1.48}Te_{0.53}Se_{0.01})_{22.02}, 簡略式は Bi₃(S, Te)₂ または Bi₃S₂ と示すことも可能である.

本研究では、三の丘産ホセ鉱 A (未知 Bi₆TeS₃ 鉱物とは異なる標本で、石英中に直 径約 1 mm の黒色の粒をなす)についても EPMA 分析を行った.4 点の平均的な実験式 は、7 *apfu* として (Bi_{3.85}Pb_{0.10})_{53.95}Te_{0.96}(S_{2.08} Se_{0.01})_{52.09}で、ホセ鉱 A の理想式 Bi₄TeS₂ と一 致することを確認した.また、このホセ鉱 A には、(Bi_{9.83}Pb_{0.20})_{510.03}Te_{1.02}(S_{7.90}Se_{0.05})_{57.95}の 実験式 (3 点の平均; 19 *apfu*)で示される直 径 40 µm 以下の粒状をなす未知 Bi₁₀TeS₈鉱物 が包有されている.

三の丘産未知 Bi_6TeS_3 鉱物,ホセ鉱A,未 知 $Bi_{10}TeS_8$ 鉱物の化学組成を,Bi-Te-S 系鉱 物種の理想組成とともに,Fig. 1 O (Bi+Pb)-Te-(S+Se) 系三角図に示した.これらは図上 で明瞭に区別される.(Bi+Pb)/(S+Se+Te) 比 は,未知 Bi_6TeS_3 鉱物 1.47 (1.42~1.51),ホセ 鉱 A 1.30 (1.27~1.33),未知 $Bi_{10}TeS_8$ 鉱物 1.12 であり,それぞれ異なる値を示す.

Fig. 1. The chemical compositions of unknown Bi_6TeS_3 mineral (\bigtriangledown) , joséite-A (\triangle) and unknown $Bi_{10}TeS_8$ mineral (\diamondsuit) from San-no-oka (3rd hill) at Narabigaoka Hill in terms of (Bi+Pb)-Te-(S+Se). \bullet , ideal compositions of the IMA approved mineral species in the system Bi-Te-S.

対馬花崗岩の流体包有物中のニッケル

<u>黒澤 正紀</u>*(筑波大・生命環境)・笹 公和(筑波大・数理物質) ・石井 聰(筑波大・研究基盤)

Nickel contents in single fluid inclusions of miarolitic quartz from the Tsushima granite, Japan.

M. Kurosawa*(Life Env. Sci., Univ. Tsukuba), K. Sasa (Pure Appl. Sci., Univ. Tsukuba),

S. Ishii (Res. Fac. C., Univ. Tsukuba)

Nickel contents in fluid inclusions from a miarolitic cavity's quartz at the Tsushima granite, Japan, were analyzed by particle-induced X-ray emission (PIXE) to examine behaviors of Ni in granite-derived hydrothermal fluids in granite bodies.

ニッケルは、地球のマントルやコアに多く 賦存するため、マントル由来の通常の玄武岩 マグマは高濃度の Ni を含むが(135-192 ppm)、 花崗岩質マグマでの存在度は相対的に低い (9-17 ppm Ni)。そのため、花崗岩類やその熱 水脈でのNi 鉱物は稀であり、これまで包有物 流体中にも報告が無かった。しかし、少量の Ni 硫化物は花崗岩起源の熱水脈や周辺岩に 時々存在し、その起源についても周辺塩基性 岩や変成岩・堆積岩からの影響、純粋な花崗 岩起源などが検討されてきた。しかし、起源 については、未解決の問題として残されてい る。そこで本研究では、周辺岩石の同化の影 響が少ない磁鉄鉱系列 I-type の新第三紀花崗 岩である、長崎県対馬市の内山花崗岩体の晶 洞石英の流体包有物について、その Ni 濃度を 検討した。

対馬南島の内山花崗岩体は、大規模な熱水 性鉛―亜鉛鉱床の対州鉱山を伴うが、鉱脈に Ni 鉱物の産出は無く、北方に離れた対馬北島 の対州しげくま鉱山にウルマン鉱(NiSbS)の 報告があるだけである。試料には、内山花崗 岩体内の晶洞の石英単結晶中の流体包有物を 用いた。晶洞はアルカリ長石・白雲母・鉄電 気石・緑泥石・微量のチタン鉄鉱からなり、 石英単結晶は固相包有物として緑泥石を含む。 石英結晶の主要流体包有物は多相包有物と気 相包有物で、2相包有物がそれに次ぐ。液相 に富む液相包有物、液体 CO₂包有物も少量存 在した。多相包有物は岩塩・塩化鉄・菱鉄鉱 等の娘結晶を含み、均質化温度は 265~794℃、 塩濃度は28~55 wt.%であった。今回は主要な 包有物である、多相包有物と気相包有物の微 量元素組成を筑波大研究基盤センターの粒子 線励起X線分析法(PIXE)で分析した。

分析の結果、晶洞の多相包有物と気相包有物には、Cl・K・Ca・Ti・Mn・Fe・Cu・Zn・Pb・Br・Rb・Ba・Pbと共にNiが含まれていた。Ni濃度は多相包有物で5~50 ppm、気相包有物で3~40 ppmであった。両包有物のNi濃度はCl濃度と弱い正の相関を示す。これらは、花崗岩マグマからNaCl流体が分離する際に、Niが流体に分配されることを示している。初生流体の沸騰で形成された多相包有物と気相包有物のNi濃度比は約1:1程度で、沸騰の際には水蒸気と残留塩水の双方にNiが配分されることを示唆する。

今回の結果から、花崗岩マグマには初生的 にNiが含まれる可能性が示された。対馬花崗 岩は、優白質花崗岩マグマと閃緑岩質マグマ のマグマ混合によって形成されており、塩基 性マグマ中の高いNi濃度が、花崗岩マグマの 初生Niに寄与している可能性がある。

また、流体が花崗岩体の外側に移動する過程で、さらに花崗岩マグマあるいは花崗岩からのNiの抽出は進み、相対的に高濃度となるようで、予察的な分析では、対州鉱山新富鉱脈の下底の不毛石英帯の石英脈の多相流体包有物に30~300 ppmのNiの溶存が確認された。 但し、新富鉱脈では、Ni鉱物は確認されておらず、下底石英脈の上位に位置する厚い磁硫鉄鉱に微量成分として固溶している可能性がある。今後、さらに検討を進める予定である。

Keywords: Fluid inclusion, trace element, PIXE, granite, Tsushima *Corresponding author: kurosawa@geol.tsukuba.ac.jp

福島県烏川鉱山産上田石-(Ce)・水酸バストネス石-(Ce)

およびタレン石様鉱物

<u>原田誠治</u>, 浜根大輔(東京大・物性研), 松原 聰(国立科博) Uedaite-(Ce)·Hydroxylbastnäsite-(Ce) and Thalénite like Mineral from Karasugawa mine, Fukushima Prefecture, Japan

Seiji Harada*, Daisuke Nishio-Hamane (ISSP, Univ. of Tokyo), Satoshi Matsubara (NMNS)

産地

福島県福島市飯坂町茂庭烏川鉱山の産出 鉱物について脇田・長島(1968)によるゼノ タイムの分析結果およびフェルグソン石様 鉱物・ジルコン・電気石・微斜長石・曹長石 が報告されている他,加藤(1973)にベータ フェルグソン石・バストネス石が報告されて いるのみでその後研究報告はされていない. 筆者らは近年再調査を行い上記の他各種鉱 物の産出を確認したので報告する.構成鉱物 として石英・バラ石英・カリ長石・鉄電気石・ 白雲母からなり以前に報告されているゼノ タイム・ベータフェルグソン石・バストネス 石の他,今回新たに上田石-(Ce)・水酸バス トネス石-(Ce)・モナズ石-(Ce)・ジルコン・ 鋭錐石・板チタン石・イットリウム含有鉄磐 石榴石他微細ではあるがタレン石様鉱物・ト ール石様鉱物が確認された.

> 上田石-(Ce) Uedaite-(Ce) MnCeAlAlFe(Si₂O₇)(SiO₄)O(OH)

香川県土庄町灘山で見い出され Miyawaki (2008)に記載されている新鉱物である.本 産地は黒色~灰黒色薄板状最大幅 2.0 mm・ 長さ 50 mm に達するものも見い出されてい るが普通 1.5 mm×30 mm 以下であり薄いた めサンプル入手時に割れてしまうものが多 い.浜根による SEM・EDS による分析では 組成累帯はあまりなく総じて Mn を多く含 みストイキオメトリーに基づいてカチオン を割振ると全サンプルが上田石-(Ce)に該当 した.代表的な実験式は(Mn_{0.77}Fe²⁺0.16Ca0.07) 1.00(Ce0.43Nd0.29La0.09Y0.08Ca0.07Th0.01)0.97(Al0.86Fe ³⁺0.14)1.00Al1.00(Fe²⁺0.97Fe³⁺0.03)1.00(Si₂O₇)(SiO₄)O(OH)という値から得られた.

水酸バストネス石-(Ce)

Hydroxylbastnäsite-(Ce) (CeLa)CO₃(OH·F) 本邦においては皆川ほか (1992), Michiba

Keyword : Uedaite-(Ce), Hydroxylbastnäsite-(Ce) *Corresponding author : ecosys@lapis.plala.or.jp et al. (2013) で宮崎県延岡市上祝子にて記 載確認されている.本産地においては2000 年頃に採集した上田石-(Ce)の分解物とし て褐色〜褐白色〜白色をなして見い出され た.しかし,2019年6月採集した同様のも のはほとんど粘土鉱物に変質しており肉眼 による同定は出来ない.SEM・EDS分析実 験式は(Ce_{0.48}Nd_{0.31}La_{0.12}Pr_{0.07}Y_{0.02})1.00CO₃ (OH_{0.61}F_{0.39})1.00 という値が得られた.

タレン石様鉱物 Thalénite like Mineral タレン石は山梨県甲府市竹日向,福島県川 侯町水晶山・房又他数ヶ所において確認され ている.いずれも Y-OH Type と思われる.本 産地では 2019 年 6 月採集したバストネス石 と思われていたサンプルの粘土鉱物に変質 した中に微細な粒として極少量,見い出され た.Fは全く検出されず Y-OH Type・Nd-OH Type と思われる 2 種類のタレン石様鉱物が 見い出された.SEM・EDS 分析実験式を示す.

Y-OH Type は (Y_{1.02}Ca_{0.45}Gd_{0.40}Nd_{0.37}Sm_{0.29} Ce_{0.17}Dy_{0.16}Pr_{0.03}Th_{0.02})_{2.91}Si_{3.22}O₁₀(OH), Nd-OH Type は(Nd_{0.69}Ca_{0.60}Ce_{0.56}Y_{0.46}Sm_{0.17}Gd_{0.13} Pr_{0.11}Eu_{0.06}La_{0.06}Dy_{0.02}Th_{0.02})_{2.91}Si_{3.23}O₁₀(OH)と いう値が得られたが O=10.5 で計算すると REE+Th が 3 を下回り Si が 3 を上回る値が 出ている.wt%合計も相当低く,メタミク ト化もしくは変質していると思われ今後の 研究課題である.

文献

脇田久伸・長島弘三(1968)鉱雑, 9, 92-98

加藤 昭(1973)櫻井鉱物標本.

Miyawaki, R. et al. (2008) EM, 20, 261-269.

Michiba. K. et al. (2013) JMPS, 108, 326-344.

皆川鉄雄(1992)地学研究, 41, 155-159.

Keyword : Uedaite-(Ce), Hydroxylbastnäsite-(Ce), Thalénite like Mineral, Karasugawa mine Fukushima

和歌山県飯盛鉱山産ブラウン鉱に随伴する輝石及び

角閃石の化学組成

<u>坂野靖行</u>*(産総研)・福田千紘(ジェムリサーチジャパン(株)・ 下林典正(京大・院理)・山田滋夫(㈱ニチカ)

Chemical compositions of pyroxene and amphibole associated with braunite from the Iimori mine, Wakayama Prefecture, Japan

Yasuyuki Banno^{*} (AIST), Chihiro Fukuda (Gem Research Japan Inc.), Norimasa Shimobayashi (Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.) and Shigeo Yamada (Nichika Inc.)

三波川帯より産する比較的高い酸素分圧 下で形成された Mn に富む石英片岩にはブ ラウン鉱+紅簾石の組合せが普通に見られ る.今回,和歌山県飯盛地域の三波川帯より ブラウン鉱+輝石+角閃石の組合せを持つ 石英片岩(マンガン鉱石)を見出した.この 輝石・角閃石の化学組成を検討した結果, Mn³⁺に富むエジリン輝石~エジリン普通輝 石及び Li を含む苦土アルベゾン閃石~カリ 苦 土 ア ル ベ ゾ ン 閃 石 (potassic-magnesioarfvedsonite)であることが分かったのでその 概要を報告する.

試料は和歌山県飯盛鉱山のズリより採集 された.ブラウン鉱を多く含む石英片岩と呼 ぶべきもので,主に石英・曹長石・ブラウン 鉱・輝石・角閃石よりなる.

輝石は偏光顕微鏡観察の結果, 淡黄緑~淡 スミレ色のコアとスミレ色~赤みを帯びた 紫色を示すリムからなる累帯構造が認めら れた. EPMA 分析の結果,大部分のものは Mn^{3+} を見積もることができ, Mn^{3+} をナマン シル輝石成分として含むエジリン輝石~エ ジリン普通輝石であった.コアの組成範囲は X_{Jd} 0.19-0.32, X_{Ae} 0.48-0.62, X_{Nam} 0.00-0.04, X_{Aug} 0.13-0.25 で,リムのそれは X_{Jd} 0.05-0.19, X_{Ae} 0.36-0.64, X_{Nam} 0.04–0.24, X_{Aug} 0.13–0.27 である. リムはコアよりナマンシル輝石成分 (X_{Nam}) に富むことから,紫色の原因は Mn³⁺ の存在と考えられる.

角閃石は実体顕微鏡下において淡緑色の コアとオレンジ~赤色を示すリムに識別で きる. EPMA+LIBS 分析の結果,コアとリ ムの平均組成から導かれる実験式はそれぞ れ

^A(Na_{0.468}K_{0.448}) $\Sigma_{0.916}$ ^B(Na_{1.586}Ca_{0.393}Mn²⁺0.021) $\Sigma_{2.000}$ ^C(Mg_{3.896}Mn²⁺0.124Fe³⁺0.657Al0.182Ti0.031Li0.106Cu_{0.0} 04) $\Sigma_{5.000}$ ^T(Si_{7.936}Al0.064) $\Sigma_{8.000}$ O₂₂^W[(OH)1.771F0.167O₀. 062] $\Sigma_{2.000}$ 及び ^A(K_{0.576}Na_{0.428}) $\Sigma_{1.004}$ ^B(Na_{1.759}Ca_{0.241}) $\Sigma_{2.000}$ ^C(Mg_{3.143} Mn²⁺0.332Fe³⁺0.782Al0.247Mn³⁺0.081Ti0.053Li0.353Cu_{0.0} 09) $\Sigma_{5.000}$ ^TSi_{8.000}O₂₂^W[(OH)1.737F0.157O_{0.106}] $\Sigma_{2.000}$ となり、コアの平均値は苦土アルベゾン閃石 ~カリ苦土アルベゾン閃石との中間的なものに、リムの平均値はカリ苦土アルベゾン閃 石に対応することが判明した、リムのMnの 一部は Mn³⁺として存在することが示唆される.

Keywords: braunite, pyroxene, amphibole *Corresponding author: <u>y-banno@aist.go.jp</u>

京都府和東町石寺産ソーダデュフレン石と カリミューリッジ石

<u>白勢洋平</u>(愛媛大・院理工)・森光悠馬(京大・院理)・ 鶴田憲次(京都芸大)・下林典正(京大・院理) Natrodufrénite and meurigite-K from Ishidera, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan

Yohei Shirose* (Grad. Sch., Ehime Univ.), Yuma Morimitsu (Grad. Sch., Kyoto Univ.),

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

京都府和東地域には領家帯の花崗岩及び 変成岩類が分布しており,和東町石寺の変成 岩中の石英脈からは,初生的な燐灰石や灰重 石の変質により形成された多様な燐酸塩鉱 物,タングステン酸塩鉱物が産出する(鶴田 ら,2008;Shimobayashi et al.,2012;白勢ら, 2018;2019)。今回新たに,本邦初産となる ソーダデュフレン石 (natrodufrénite)とカリ ミューリッジ石 (meurigite-K)を見出したの で,その産状及び鉱物学的性質を報告する。

ソーダデュフレン石は、NaFe²⁺Fe³⁺₅(PO₄)₄ (OH)₆·2H₂O の理想化学組成で示され、デュ フレン石 Ca_{0.5}Fe²⁺Fe³⁺₅(PO₄)₄(OH)₆·2H₂O の Na 置換体として報告されたが(Fontan et al., 1982)、両者を肉眼的に区別するのは困難で ある。デュフレン石グループの鉱物は現在 6 種が報告されているが、本邦からは茨城県雪 入から"dufrénite 類似鉱物"が報告されてい るのみである(松原・加藤, 1980)。カリミュ ーリッジ石は理想化学組成 KFe³⁺₈(PO₄)₆ (OH)₇·6.5H₂O で表され、当初"meurigite"と 呼ばれていたものが、Na 置換体の報告に伴 い改名された(Kampf et al., 2009)。

石寺産ソーダデュフレン石とカリーミュ ーリッジ石は、変質した燐灰石を伴う石英の 裂罅中に、二次的に形成された石英やベルト ランド石の結晶を被ってストレング石、単斜 燐鉄鉱、褐鉄鉱と共に産する。ソーダデュフ レン石は黒色の 0.1 mm 程度の球状集合で産 し、その表面や周囲に細粒な黄褐色、短冊状 のカリミューリッジ石を伴う (Fig. 1)。ソー ダデュフレン石を核にカリミューリッジ石 が放射状に形成され、それをストレング石、 単斜燐鉄鉱が被う産状も確認できた。

EPMA-WDS を用いた化学分析の結果, ソ ーダデュフレン石の平均化学組成は(Na_{0.48} Ca_{0.12})Fe²⁺0.94(Fe³⁺4.49Al_{0.19})P4.09O4(OH)6·2H₂O であった。Na/(Na+2Ca) = 0.63-0.75 であり, 少量の Ca を含有する。カリミューリッジ石 は細粒かつ褐鉄鉱を密接に伴っていたため に,理想化学組成よりも Fe が過剰に検出さ れたが,K/(Na+K) = 0.96-0.98 となり K 端成 分に近い組成であった。XRD 実験の結果, 格子定数は、ソーダデュフレン石が a =25.82(3), b = 5.13(1), c = 13.85(2) Å, $\beta =$ 111.02(9)°, V = 1712(2) Å³, カリミューリッジ 石が a = 28.98(4), b = 5.161(7), c = 19.72(3) Å, $\beta = 107.05(9)°$, V = 2819(3) Å³であった。



Fig. 1 Natrodufrénite and meurigite-K from Ishidera.

Keywords: natrodufrénite, meurigite-K, phosphate, hydrothermal alteration, Ishidera

*Corresponding author: shirose.yohei.eq@ehime-u.ac.jp

京都府和東町石寺産ザイール石・ウェイランド石

<u>森光悠馬</u>(京大・院理)・白勢洋平(愛媛大・院理工)・

下林典正(京大・院理)・鶴田憲次(京都芸大)

Zaïrite and waylandite from Ishidera, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan

Yuma Morimitsu* (Grad. Sch., Kyoto Univ.), Yohei Shirose (Grad. Sch, Ehime Univ.),

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

京都府和東町石寺では、古期・新期領家 花崗岩類が丹波帯和東ユニットの堆積岩に 貫入することで変成作用を起こし、領家変 成岩類が広く分布している(尾崎ら,2000)。 そして、これらの変成岩類に貫入する形で 多数の石英脈が存在し、その石英脈中から は、自然蒼鉛や灰重石、燐灰石、これらの 変質により形成された2次ビスマス鉱物、 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; 白勢ら,2018)。新たにこの石英脈中から日 本新産となるザイール石(zaïrite)を見出した ので、同じ鉛ゴム石グループであるウェイ ランド石(waylandite)と合わせて産状と鉱物 学的性質を報告する。

ザイール石は鉛ゴム石グループの鉱物 で、BiFe³⁺3(PO₄)₂(OH)₆で表され、ウェイラ ンド石はザイール石の Fe の Al 置換体であ る。石寺地域では燐灰石の変質部分周辺の 石英空隙中にザイール石は 20~30 µm程度の 黄色粒状結晶で産出する。ウェイランド石 は緑柱石や白雲母、燐灰石と共生し、淡青 色粒状集合結晶で産出する。

XRD パターンを取得したところ、ザイー ル石は Wambeke (1975)で報告された原産地 の XRD パターンと一致しなかった。ウェイ ランド石の結晶構造情報(Mills et al., 2010)を もとに指数付けを行い、格子定数を計算す ると、a = 7.284(3) Å, c = 16.420(7) Å, V =754.6(7) Å³となり、原産地のa = 7.015(5) Å, c=16.365(15) Å より大きくなった。

EPMA による定量分析から実験式を求め たところ、ザイール石は実験式で (Bio,71Cao.23)20.94 Fe³⁺2.92(PO4)2.03(SO4)0.08(OH)6 と表された。原産地に比べて Fe³⁺の席に Al が含まれず、より Fe³⁺の端成分である。ウ ェイランド石は組成像において、Bi の席に 含まれる Ba や Ca の量比によってラメラ様 に 2 相に分離していた。それぞれの実験式 を求めたところ、Ba や Ca が少ない相の実 験式は(Bi1.04Bao.06Cao.02)21.12(Al3.05Fe³⁺0.03)2 3.08(PO4)1.90(OH)6 となり、多い相の実験式 は、(Bi0.64Bao.25Cao.07)20.94(Al3.17Fe³⁺0.03)23.20 (PO4)1.97(OH)6 となった。

ウェイランド石の格子定数 a = 6.9834(3) Å, c=16.175(1) Å(Clark et al., 1986)に比べ、石寺 産ザイール石では a 軸が特に大きな値とな った。Fe³⁺と Al の置換では、Al よりもイオ ン半径の大きい Fe³⁺が増加すると a 軸方向 に伸長するためと考えられる。そのため、原 産地のザイール石はFe³⁺の席にAl=0.65 apfu ほど含むためにウェイランド石の格子定数 に近くなる。一方で石寺産ザイール石は、 Fe³⁺の席にAlを含まない。その結果、格子定 数が原産地のものよりも大きくなり、回折パ ターンが一致しなかったと考えられる。石寺 地域ではザイール石・ウェイランド石に加え て、REE を含む鉛ゴム石グループの Ce フロ ーレンス石が産出するため、生成条件など、 より検討が必要である。

Keywords: zaïrite, waylandite, plumbogummite group, Ishidera *correspouding author: morimitsu.yuma.34a@st.kyoto-u.ac.jp

愛媛県市之川鉱山産、アンチモンの二次鉱物

<u>山田 隆</u>¹⁾²⁾, 飛田高志¹⁾, 飛田尚子¹⁾, 小菅康寬¹⁾, 藤原 卓²⁾, 石橋 隆²⁾ (1. 鉱物同志会, 2. 益富地学会館)

Secondary Sb-minerals from the Ichinokawa mine, Ehime Prefecture T. Yamada*, T. Tobita, N. Tobita, Y. Kosuge (Friends of Mineral, Tokyo) T. Fujiwara, T. Ishibashi (Masutomi Museum of Geo-science)

Rare secondary minerals of antimony, brandholzite and peretaite are found in narrow fissures of stibnite from the Ichinokawa mine. Brandholzite occurs as colorless platy crystals with distinct striations up to 2mm in length. Associating minerals are gypsum, Mg-bearing calcite and stibnite. Peretaite formed as yellow hemispherical aggregates or yellow grassy pyramidal crystals. These crystals are very small (\sim 1mm) and other supergene Sb-minerals, klebelsbergite, stibiconite, coquandite (?), and senarmontite are observed in the same specimen.

愛媛県市之川鉱山はかつて巨大な輝安鉱 の柱状結晶を産した有名な鉱山である.多量 の輝安鉱が産出したわりにアンチモンの二 次鉱物についての報告は少ない.今回、数種 の二次鉱物について外観や産状を観察し、X 線粉末回折実験による結晶学的および EPMAによる化学的なデータを収集したの で報告する.

1. ブランドホルツ石brandholzite: 無色透明 ガラス光沢で条線の発達した石膏に似る板 状または六角柱状結晶. 輝安鉱の隙間に含 Mg方解石および石膏と密接に共出. 最大長 約2mm. 格子定数: *a*=16.09, *c*=9.84(Å), 化学 組成: MgO 6.77, Sb2O5 51.03, H2O 34.44, 計 92.24(%), 実験式: Mg1.05Sb1.98(OH)12・6H2O (O=6). 本邦初産.

2. ペレタ石 peretaite: 黄色半透明ガラス光 沢で1mm以下の球顆あるいは犬牙状の結晶. クレベルスベルグ石、コカンド石 coquandite 様鉱物、黄安華 stibiconite などと同一標本内 に共出する. 格子定数: *a*=24.61, *b*=5.59, *c*=10.17(Å), β=95.93°, 化学組成: CaO 6.28, Sb₂O₃ 65.51, SO₃ 17.97, H₂O 6.06, 計95.82 (%), 実験式: Ca1.00Sb2.00(SO4)2.00(OH)2·2 H₂O (O=13). 本邦初産.

3. クレベルスベルグ石klebelsbergite: 無色 半透明の長板状、毛状、針状結晶で最大長約 1mm. コカンド石様鉱物、黄安華と共出. *a*=11.27, *b*=14.91, *c*=5.75(Å), Sb₂O₃ 78.95, SO₃ 11.36, H₂O 2.48, 計 92.79(%), 実験式: Sb_{3.94}S_{1.03}O₈(OH)₂ (O=9).

4. 方安鉱 senarmontite: 径50 μ mほどの無色 透明正八面体結晶.



Brandholzite (light gray), gypsum (dark gray) and Mg-bearing calcite (gray trigonal crystals) (0.2mm width).



Pyramidal crystals of peretaite (0.2mm width).



Elongated platy crystals of klebelsbergite (0.1mm width).

Keywords: Ichinokawa mine, brandholzite, peretaite, klebelsbergite *Corresponding author: yamada@nms.ac.jp

京都市左京区 賀茂川上流から産した錫水銀鉱物

<u>下林典正</u>*(京大・院理)・白勢洋平(愛媛大・院理工) ・高谷真樹(京大・院理)・鶴田憲次(京都芸大)

Mercury-tin grain from a placer deposit in the upper stream of the Kamo River in the northern part of Kyoto City, Japan

Norimasa Shimobayashi^{*} (Kyoto Univ.), Yohei Shirose (Ehime Univ.), Masaki Takaya (Kyoto Univ.) and Keiji Tsuruta (Kyoto City Univ. Arts)

近年、北海道や熊本県・愛媛県の河床に堆 積した砂金や砂白金を含む重金属漂砂から新 種の金属鉱物の報告が相次いでいる(例えば、 金水銀鉱 Au₆Hg₅;留萌鉱 AuSn₂;初山別鉱 Ag₃Sn;皆川鉱 RhSb;三千年鉱 Rh(Cu_{1-x}Ge_x); 苫前鉱 Cu₃Pt など)。京都市左京区の賀茂川 上流でも、丹波帯のジュラ紀付加体中の石英 脈を起源とする砂金が採集されることが知られ ている。今回、著者の一人(T.K.)により、パン ニング中に砂金に混じって粒径 0.4 mm ほどの 銀白色で著しく光輝を放つ金属粒が一粒見出 された(Fig. 1)。摩耗のために角が丸みを帯び てはいるが、六角厚板状の自形結晶のように思 われた。



Fig. 1 A grain of mercury-tin mineral, collected from the placer deposit in the Kamo River.

その金属粒をガラスキャピラリィの先端に取り 付けて、九州大学の微小部 X 線回折計(リガク RINT RAPID II)を用いて非破壊状態で XRD パターン(CuKa; 20:10~80°)を得たところ、 相対強度が 10 以上のシャープな回折ピークが 9本確認できた。それらの回折値 [d Å (I)] は、 2.775 (100), 2.033 (63), 1.315 (52), 2.989 (44), 1.413 (42), 1.603 (31), 1.259 (28), 1.388 (13), 1.494 (12)で、ICDD-PDF カード No. 00-048-1546 の合成"錫水銀"(六方晶系;空間群 P6/mmm;組成 Sn_{0.9}Hg_{0.1})と非常に良く一致する。 また、六方格子に規格して精密化された格子 定数は a = 3.206(2) Å, c = 2.987(3) Å, V = 26.59(4) Å³ であった。 XRD 測定後に回収した 金属粒を樹脂包埋して平坦面を出した研磨片 を EPMA (日本電子 JXA-8105) により分析した 結果、錫と水銀以外は検出されず、また、ほぼ 均質な組成を持つことがわかった。定量分析値 10 点の平均値は Sno.895Hgo.105 となり、ICDD カ ード情報とも良く一致する。

このような金属鉱物はこれまでに知られておら ず新鉱物の可能性もあるが、アンティークの金 属鏡(錫アマルガム鏡)の破片といった人工物 である可能性も否定できないため、現在慎重に 検討中である。

Keywords: mercury, tin, amalgam, non-destructive analysis

*Corresponding author: <u>shimobayashi.norimasa.6r@kyoto-u.ac.jp</u>

新潟県糸魚川市で発見されたコスモクロア輝石を含む露頭

の保護とその鉱物組成について

<u>小河原孝彦</u>(フォッサマグナミュージアム)・植田勇人(新大・理) Protection and mineralogical study of outcrops containing kosmochlor discovered in Itoigawa City, Niigata Prefecture

Takahiko Ogawara*, (Fossa Magna Museum), Hayato Ueta, (Niigata Uni. Sci.)

コスモクロア輝石は、日本国内では阪本・高 須(1996)によって岡山県大佐山で初めて発見 されたクロムを含む輝石である.糸魚川市内で は、阪本・高須(1997)によって糸魚川市青海地 域産のヒスイ輝石中から初めて報告された.小 河原ほか(2013)及び藤井・小河原(2014)は、青 海川上流の金山谷でコスモクロア輝石を発見し、 成因も含め検討している.

今回, 茅原(1987)によって報告されたアルビ タイトを伴う Na 角閃岩露頭から, 鈴木・大木 (2019)によって Ko=96mol%となるコスモクロア輝 石が新たに発見された.

糸魚川市教育委員会では,2020年4月に現 地を踏査し、コスモクロア輝石の産状が観察で きる貴重な露頭であることを現地で確認した.そ のため、2020年7月に市指定第113号 天然 記念物「山之坊コスモクロア輝石露頭」に指定 し、監視カメラや柵を設置することで露頭を保 護・保全していく方針であり、糸魚川ユネスコ世 界ジオパークの新たな魅力の一つとなることが 期待されている.

本露頭のコスモクロア輝石は、クロム鉄鉱の コロナとして成長しており、組成累帯が見られる. 新潟大学理学部の SEM-EDS による定量分析 結果から, 鈴木・大木(2019)と同様に, 最大 Ko=97mol%となる端成分に近いコスモクロア輝 石を確認した. 基質となる Na 角閃石は細粒で あり, 藍閃石-エッケルマン閃石の境界付近の 組成を示し, クロムを含むことがある. また, 基 質の Na 角閃石は斑状の粗粒な透角閃石-苦 土普通角閃石を伴う.

今後,この露頭からコスモクロア輝石の成因 解明と共に、クロムを含む Na 角閃石の鉱物学 的研究が期待される.

引用文献

茅原, 1987, 新潟大学理学部地質鉱物学教室 研究報告, **6**, 246p.

坂本·高須, 1996, 日本地質学会第 103 年学 術大会講演要旨集, 306.

阪本・高須, 1997, 地質学雑誌, **103**, 1093-1096.

小河原ほか,2013,日本鉱物科学会2013年会 講演要旨集,68.

藤井·小河原, 2014, 日本地質学会第 121 年 学術大会講演要旨集.

鈴木·大木, 2019, 地学研究, 65, 185-187.

Keywords: 糸魚川, コスモクロア輝石, 藍閃石, エッケルマン閃石

*Corresponding author: takahiko.ogawara@city.itoigawa.lg.jp

鹿児島県隼人産セクター構造を示す大隅石

松井智彰(鹿児島大・教育)

Sector-zoned osumilite from Hayato, Kagoshima Prefecture, Japan

Tomoaki Matsui* (Fac. Educ., Kagoshima Univ.)

大隅石は Miyashiro (1956)により初めて鹿 児島県垂水市咲花平の流紋岩の中から発見 された新鉱物で、その場所に因んで命名され た。その後、同じ姶良カルデラ周縁部の姶良 郡隼人町(現霧島市)の流紋岩中に発見され た同様の鉱物についても産状と結晶形態が 記載され、粉末X線回折データから大隅石で あることが確認された(原田,1974)。化学組 成は小林(1978)によって報告がなされ、単 一鉱物結晶中に組成の不均一性が指摘され た。隼人産大隅石は、流紋岩の脆弱で多孔質 な空孔中に多く産出する。六角短柱状結晶の c軸の方向すなわち[0001]方向から見ると深 青色であるが、これと垂直な側面の方向から 見ると淡黄褐色であり,肉眼レベルで多色性 が確認されることから, 単一結晶内部の組成 構造に方向性を有することが予想された。そ こで本研究では,霧島市隼人町産流紋岩中に 含まれる大隅石を試料として定方位薄片を 作製し,光学特性及び対応する化学組成の特 徴を EPMA を用いた化学分析(定量分析,面 分析)によって解明することを試みた。

隼人産大隅石は、開放ニコル下では淡青色 を示し、多色性を有していた。c 軸に垂直な 面では内部に結晶外形とほぼ相似形のやや 濃い色を呈する領域が見られ、c 軸に平行な 面では色が濃淡している砂時計構造を確認 できた。直交ニコル下では c 軸に垂直な面は 常に消光し、この方向に一軸性を持つことを 確認した。

鉱物同定に必要な回折線データは、リガク製 X 線回折装置(Ultima IV Protectus)を用い

て測定し,引き続き鉱物同定ソフト PDXL に よって鉱物同定をした。大隅石の母岩である 清水流紋岩には,低温型石英,斜長石,トリ ディマイトが存在することが確認され,肉眼 観察で大隅石と判断した鉱物は,結晶構造的 にも大隅石であることが判明された。

化学分析には日本電子製 EPMA (JXA-8230) を用いた。大隅石のc軸に垂直な面とc軸に 平行な面で BSE 像を撮影したところ, 化学組 成の違いを示唆する色の濃淡を確認した。定 性分析の結果 Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, Kの8元素が検出され、続いて定量分析を行 い、分析値に基づき大隅石の一般式 AM₂(T2)₃(T1)₁₂O₃₀の陽イオン比を考慮して結 晶構造席占有率を計算した。その結果, T1 席では結晶成長にともない, c 軸に垂直な {0001}セクターとこれに垂直な{10-10}セク ターで Al の占有率が増加し, T2 席では Fe の占有率は{10-10}セクターで一旦減少して 増加し, M 席での Fe の占有率は T2 席とは逆 に{0001}セクターで増加し、{10-10}セクター では減少・増加・減少と変化していた。A 席 では Na の占有率が結晶成長にともない増加 する傾向が認められた。

隼人産大隅石では、結晶成長に対応してセ クターごとに陽イオンの占有率がT1席・T2 席・M席・A席の各席で異なっていた。これ が小林(1978)によって報告された単一鉱物 結晶中の組成不均一性の原因であると思わ れる。今後更に詳細な分析がなされ、姶良カ ルデラ周縁部の流紋岩中に産する大隅石の 生成過程が解明されることが期待される。

Keywords: Osumilite, Sector zoning, Hayato *Corresponding author: matsui@edu.kagoshima-u.ac.jp

福岡県飯塚市八木山および内住のアメサイト

一色優希・上原誠一郎(九大・理・地惑)

Amesite from Yakiyama, Izuka, Fukuoka Prefecture, Japan

Yuki Isshiki* and Seiichiro Uehara (Dept. Earth and Planet. Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.)

1. はじめに

蛇紋石は理想化学組成 Mg₃Si₂O₅(OH)₄ で,一般に少量の Fe や Al を含む。蛇紋石 と固溶体の関係にある鉱物としてアメサイ ト(Mg, Al)₃(Si, Al)₂O₅(OH)₄ があり,中間的 組成のものは Al 蛇紋石と呼ばれている。Al 蛇紋石は緑泥石と多形の関係にあり,低温 相(準安定相)と考えられ,鉱物学的に重要 である。しかし,それらの産出は比較的稀 であり,詳細な鉱物学的記載は少ない。昨 年の年会で,福岡県飯塚市八木山の龍王山 周辺の蛇紋岩に伴うロジン岩中の Al 蛇紋石 及びアメサイトを報告した。今回,さらに 2 つのロジン岩中のアメサイトの産状およ び鉱物学的性質を検討した。

2. 試料および実験

飯塚市八木山および周辺の地域で,蛇紋 岩中のロジン岩の産状観察と構成鉱物の検 討を行った。試料の肉眼および双眼実体顕 微鏡観察の後にX線回折分析(Rigaku Ultima IV, Rigaku RINT RAPID II), 偏光顕微鏡およ び走査電子顕微鏡観察(SEM-EDS: JEOL JSM-7001F)を行った。また、九州大学超顕 微解析研究センターの TEM (JEOL JEM-3200FSK)を使用し微細組織観察を行った。

3. 結果

過去6年間の野外観察で11箇所のロジン 岩露頭を確認した。ロジン岩は緑簾石-斜灰 簾石,方解石,灰礬柘榴石,緑泥石,トム ソン沸石などのCaやAlに富んだ鉱物で構 成される。アメサイトを確認した露頭は3 箇所(試料 Rod3,7,9)であった。アメサイト は、ロジン岩中に走る脈状のものと、その 周囲の斜灰簾石や方解石、トムソン沸石な どを伴って散在するものの2つのタイプの 産状が見られる。

試料 Rod3 では白色不透明の Al-蛇紋石と 付随する形で薄茶色透明のアメサイトを含 む。白色不透明部は結晶が非常に小さく(約 50-300 nm),板状,円筒状を示す。薄茶色 透明部は化学組成が不均一である。

試料 Rod7 では、茶色透明で未変質の透 輝石を含むアメサイト-蛇紋石と、脈の前後 関係から最後に形成されたと思われる無色 透明のアメサイト-蛇紋石が見られる。茶色 透明部の脈の周りは灰長石がトムソン沸石 を経てアメサイト化している。

試料 Rod9 では、Al に富んだ白色不透明 の蛇紋石脈と、それを置換する無色透明の アメサイトがみられる。化学組成が不均一 で、蛇紋石脈から離れるほど Al に富み、茶 色を呈する。

それぞれのアメサイトの化学組成は蛇紋 石-アメサイトの理想固溶体よりも Si に富 んでおり total も低いことから, Si と水に富 んだ物質を含む可能性がある。それぞれの Al₂O₃含有量,ポリタイプ,産状をまとめて 下の表に示す。

		産状	Al2O3(wt%)	ポリタイプ
rod3	薄茶色透明	散在	24-32	6T1
	白色不透明	散在	9-23	6T1,ctl
rod7	茶色透明	脈	12-23	3T
	無色透明	脈	10-19	1T,cch
rod9	無色透明	脈・散在	1-28	1T,cch

Keywords: amesite, Al-serpentine, serpentine, rodingite, Yakiyama Corresponding author: isshiki.yuki.525@s.kyushu-u.ac.jp

Al₂O₃-Fe₂O₃コランダム固溶体のエンタルピーの非理想性

<u>糀谷浩</u>*、二部栞、赤荻正樹(学習院大・理) 高井茂臣、薮塚武史(京大・院・エネルギー科学)

Non-ideality of enthalpy of Al₂O₃-Fe₂O₃ corundum solid solutions

Hiroshi Kojitani^{*}, Shiori Nibe, Masaki Akaogi (Gakushuin Univ.) Shigeomi Takai, Takeshi Yabutsuka (Kyoto Univ.)

Al₂O₃ コランダムおよび Fe₂O₃ ヘマタイト は、常温常圧では同じコランダム型の結晶 構造をとる。しかしながら、Al³⁺と Fe³⁺の 6 配位におけるイオン半径の違いから、安定 相においては、お互いにせいぜい 20 mol%ま での固溶が限界である。このため、Al₂O₃-Fe₂O₃ コランダム固溶体として熱力学的に扱 うための非理想性に関するデータは、端成 分付近の組成を持つ試料のものに限られる ことから大きな不確実性が伴っていた。本 研究では、準安定で合成された(Al_{0.5}Fe_{0.5})₂O₃ コランダム固溶体および Fe₂O₃ ヘマタイト について落下溶解エンタルピー測定を行い、 Al₂O₃-Fe₂O₃ コランダム固溶体のエンタル ピーの非理想性の大きさを制約した。

(Al_{0.5}Fe_{0.5})₂O₃ コランダム固溶体は、京都大 学高井研究室において等モルの γ -Al₂O₃ と γ -Fe₂O₃ を室温下でボールミルを用いて混合 するメカノケミカル法によって準安定的に 合成された。粉末 X 線回折測定によりコラ ンダム構造を持つ単相試料であることを確 認した。落下溶解エンタルピー測定には、 カルベー型双子高温微少熱量計を用いた。 705°C に保たれた熱量計内のホウ酸鉛 (2PbO·B₂O₃) 溶媒に、3-4 mg の粉末を圧し 固めたペレット試料を熱量計の外側から落 下させ、その時の落下溶解熱 (Δ H_d)を測定 した。

10 個の測定データの平均値から、 (Al_{0.5}Fe_{0.5})₂O₃コランダム固溶体および Fe₂O₃ ヘマタイトの ΔH_{d-s} は、それぞれ 115.9(19) kJ/mol, 165.8(7) kJ/mol と決定された。 Kojitani et al. (2009)による Al₂O₃ コランダム の ΔH_{d-s} = 106.7(5) kJ/mol を用いると、理想 (Al_{0.5}Fe_{0.5})₂O₃ コランダム固溶体の ΔH_{d-s} は 0.5Al₂O₃ + 0.5Fe₂O₃混合物の ΔH_{d-s} と等しい ため、136.2(4) kJ/mol と求められる。したが って、組成が 50 mol% Al₂O₃における混合エ ンタルピー (ΔH_{mix})は 20.3(19) kJ/mol となり、 対称正則固溶体モデルによる陽イオン席 1 モル当りのエンタルピーの非理想パラメー タW_Hは 41(4) kJ/mol と得られた。ここで、 $\Delta H_{mix} = n W_H X(1-X)$ 、n は組成式中の陽イオ ン席の数、X はモル分率である。過去に Majzlan et al. (2002)が内挿で求めた W_H = 58(5) kJ/mol の約 2/3 大きさであることが明 らかとなった。

References

- Majzlan et al. (2002) Phys. Chem. Miner., 29, 515-526.
- Kojitani et al. (2009) Phys. Earth Planet. Inter., 173, 349-353.

Keywords: corundum, hematite, solid solution, non-ideality, mixing enthalpy.

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

酸素欠陥ペロブスカイト brownmirellite 型構造 Ca₂Fe₂O₅の高圧相転移

桑村理沙, <u>興野純*</u>, 高木壮太, 山本弦一郎(筑波大・生命環境) High-pressure phase transition in brownmillerite-type structure Ca₂Fe₂O₅ with oxygen-defect perovskite

Kuwamura R., Kyono A.*, Takagi S., Yamamoto G. (Life & Environmental Science. Univ of Tsukuba)

【はじめに】CaSiO3は下部マントルの構成要 素の1つと考えられている(Irifune, 1994).下 部マントルには Fe3+や Al3+等の3価の陽イオ ンが分布し、それらが CaSiO3の Si と一部置 換して酸素欠陥ペロブスカイト(CaFe³⁺O₂₅) を構成している(Navrotsky et al., 2003). そし て、この酸素欠陥ペロブスカイトが下部マント ル物性に影響を与えている可能性が指摘さ れている (Jackson & Rigden, 1996; Tsuchiya & Tsuchiya, 2006). カルシウムフェライトであ る srebrodolskite (Ca₂Fe₂O₅)は、連続的にFe³⁺ を Al が置換することで brownmillerite と固溶 体を形成し、それに伴って空間群が Pnma か ら I2mb に変化する(Redhammer et al., 2004). また, brownmillerite 型構造は高温ではイン コメンシュレート相が出現することが知られて いる(Krüger & Kahlenberg, 2005). このように、 幅広い構造変化を示す brownmillerite である が,その高圧特性については不明な点が多 い. そこで本研究では、srebrodolskite を用い て高圧下での XRD とラマン分光分析を実施 し brownmillerite の構造特性を調べた.

【実験方法】出発物質の CaCO₃と Fe₂O₃を 2:1 で混合し白金るつぼに入れて 1200℃で 50 時間加熱した.取り出した後,それらをメノ ウ乳鉢で粉砕しペレット状に押し固め,再び 1200℃で 50 時間加熱し,この工程を 3 回繰 り返した.得られた試料は,メタン:エタノー ル:水 16:3:1 の圧力媒体とともに DAC に 封入した.高圧 XRD と高圧ラマン分析は, KEK-PF BL18C と顕微ラマン分光装置 (JASCO NRS 5200)でそれぞれ実施した. 【結果と考察】高圧ラマン分光分析の結果, 10 GPa 以上でラマンスペクトルに変化が現れ, 少なくとも 20GPa まで継続した.高圧 XRDの 結果,9 GPa までは先行研究(Ross et al., 2002; Vanpeteghem et al., 2008)で求めた Birch-Murnaghan の状態方程式と良く一致し たが,10 GPa 以上ではずれが顕著になった. Srebrodolskite の高圧相の結晶構造を検討し た結果,空間群 $Pn2_1a$ の構造が 12.8 GPa の X 線回折パターンと非常に良く一致した(下 図).これまでに, $A_2B_2O_5$ 型構造には, CaFeAIO₅ (*I2mb*) (Redhammer et al., 2004), Mg₂Fe₂O₅ (*Cmcm*) (Siersch et al., 2017), Mg₂Al₂O₅ (*Pbam*) (Enomoto et al., 2009), Sr₂Co₂O₅ (*Imma*) (Sullivan et al., 2017)等が存 在している.しかし, srebrodolskite の高圧相 はこれらとは異なる構造である可能性が高い.





Keywords: 酸素欠陥ペロブスカイト, Brownmirellite 型構造, Srebrodolskite, 高圧相転移 *Corresponding authors: kyono@geol.tsukuba.ac.jp
CO₂に富むメラノフロジャイト構造中のCO₂分布について <u>神崎正美</u>(岡大・惑星研) CO₂ distribution in CO₂-rich melanophlogite structure Masami Kanzaki* (IPM, Okayama U.)

Crystal structure of CO₂-rich melanophlogite from Fortunillo, Italy was studied using synchrotron powder X-ray diffraction. Original and two heat-treated samples at 500 and 1000 °C were studied. The diffraction patterns of all those samples can be indexed as cubic cell (*Pm*-3*n*). For the non-heated sample, CO₂ occupancy for M¹⁴ cage is close to unity, whereas about 0.85 for M¹² cage. For the 500 °C sample, those occupancies were reduced (0.79, 0.57). The electron distributions obtained by MEM analysis clearly revealed orientationally ordered CO₂ distribution in M¹² and M¹⁴ cages (see Fig. 1).

イントロダクション:メラノフロジャイトは CH₄, N₂, CO₂等の小さい分子を含む clathrasilの一種である。結晶構造も既によ く調べられているが、CH4やN2を多く含む ものがほとんどであり、CO2だけに富む試 料の結晶構造解析結果がまだない。そこで CO₂に富むイタリアFortunillo産の試料につ いて構造解析を行った。また、CO2の2つの ケージ(M¹²とM¹⁴)における分布も調べた。 実験方法:Fortunillo産の試料は透明な球状 の形状を示す。直径は数ミリであるが、こ れらは単結晶ではなく、微小な多結晶の集 合体であった。偏光顕微鏡による観察から は非立方晶と思われる。試料の一部は500 °Cと1000 °Cでそれぞれ10分、24時間処理 した。粉末X線回折パターン測定によると、 全ての試料は、立方晶として指数付けされ た(偏光顕微鏡観察と矛盾するが)。これ まで報告されたメラノフロジャイトは室温 では正方晶とされているが、正方晶に対応 するピークは観察されなかったため、以下 の解析は立方晶として行った。あいちシン クロトロン光センター(BL5S2)において3試 料の粉末回折測定を行った。バックグラウ ンド補正のために空のキャピラリ、波長校 正のためにNISTのCeO2の測定も行った。波 長は1 Åである。リートベルト法による構造 精密化はRIETAN-FPを、MEM解析には Dysnomiaを使った。

結果と議論:精密化した結果は、既存の研 究による高温相(立方晶)のものとよく一 致した。M¹²の等方性原子変位パラメータが 既存の研究より大きくなったが、これは以 前の研究試料ではCH4が多く、かつそれが



Figure 1. Electron distribution of CO₂-rich melanophlogite (non-heated sample)

M¹²を主に占有していたことで解釈できる。 CO₂の占有率は非加熱試料ではM¹⁴がほぼ1 で、M¹²が0.85となった。500 °C処理試料 では脱ガスのために0.79と0.57に下がっ た。M¹⁴に少し多い傾向が見られた。

MEMによる電子分布をFig. 1に示す。M¹² とM¹⁴どちらも電子分布が特定の方向の伸び ており、CO₂分子がケージ内で配向している ことを示している。

Keywords: melanophlogite, CO₂, electron density, Rietveld, MEM *Corresponding author: mkanzaki@okayama-u.ac.jp **R2-04**

CaO-MgO-Li₂O-V₂O₅フラックスをもちいたシリカ鉱物とフ オルステライトの合成

阿部利弥(山口大理)

Synthesis of Silica Minerals and Forsterite with CaO-MgO-Li₂O-V₂O₅ Flux

Toshiya Abe* (Yamaguchi Univ.)

近年,Li₂O·V₂O₅を主とするフラックスに, X 成分(CaO, MgO, Na₂O, B₂O₃など)を加 えたものをもちい,いくつかの鉱物合成を試 みてきた.昨年の本学会では,CaO·MgO· Li₂O·V₂O₅フラックスでのシリカ結晶の晶 出について報告した.しかしながら,準安定 相の出現が顕著なため不明な点も残った.さ らに,CaOやMgO比を変えた際に,異なる 種類の自形結晶も認められた.今年度は,こ の結晶と,その後明らかになったシリカ相の 晶出条件や特徴について述べる.



Fig. 1. Tridymite.

昨年報告したように, CaO=0.35のフラッ クスでは, 1050~780℃の加熱, および 900~780℃での晶出実験を行った結果, 石英, トリディマイト, クリストバライトが認めら れた. 石英は, 800, 780℃で観察され, 六 角両錐形で高温型の特徴を示す.トリディマ イトは,非晶質シリカを出発原料にした 900 ~780℃の実験で,六角板状の結晶として認 められた(Fig. 1).

870℃以下では、Qtz が最も安定で、Trid, Crist の順であるが、非晶出シリカを使用し た 800~880℃の加熱実験では、Crist > Trid >> Qtz の量比で晶出が認められる.しかし、 1000 や 900℃の加熱、特に長時間実験では、 安定相のトリディマイトが顕著になる.





一方, CaO=0.6 では, 全く異なる結果が 得られた. Fig.2は, 1150から1000℃まで の冷却実験試料を回収, 温水洗浄して得られ た結晶を示している. これらは, forsterite であった. 析出可能な組成範囲や温度範囲の 決定にはまだ至っていないが, 従来よりも低 い温度でのフラックス合成が可能である.

Keywords: synthesis, flux, silica mineral, tridymite, forsterite,

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

差応力場における Fe₂SiO₄のオリビンースピネル 相転移機構と変形の局所化

<u>森悠一郎</u>*1, 久保友明¹, 岩里拓弥², 肥後祐司³, 丹下慶範³, 宮原正明⁴ (¹九大理,²新日本非破壊検査, ³JASRI, ⁴広大理) Localized deformation induced by the olivine-spinel transformation in

Localized deformation induced by the olivine-spinel transformation in Fe₂SiO₄ under uniaxial stress

Y. Mori^{*1}, T. Kubo¹, T. Iwasato², Y. Higo³, Y. Tange³, M. Miyahara⁴

(¹Kyushu Univ., ² Shin-Nippon Nondestructive Inspection Co., Ltd ,³JASRI., ⁴Hiroshima Univ.)

1. はじめに

深発地震の発生機構には、オリビンの非平 衡相転移が関連していると長年指摘され てきた(e.g. Kirby et al. 1996)。これまでに アナログ物質の Mg_2GeO_4 を用いた研究は 数多くあるものの(e.g., Schubnel et al. 2013)、 その圧力領域は 3-5 GPa と低い。そこで、 本研究ではマントルオリビンの端成分で ある fayalite を用いてより高圧下で変形相 転移実験を行い、その力学的挙動を放射光 その場観察し、AE(acoustic emission)測定に よりせん断不安定化条件を探索した。

2. 実験方法

出発物質には、fayalite (Fe₂SiO₄) 粉末を用 いた。SPring-8 BL04B1 に設置の D-DIA 型 高圧変形装置に MA6-6 型 AE 測定システ ム(Iwasato et al. 2020)を組み込んで、6-10 GPa, 400-800 $^{\circ}$ Cの領域下で、一軸圧縮変形 場における fayalite(オリビン) – ahrensite(ス ピネル)相転移実験を行った。入射 X 線に は 61 keV の放射光単色 X 線を用い、約 4-5 分毎に 2 次元 X 線回折とラジオグラフィ ーを測定し、応力-歪み曲線と相転移速度を モニタした。実験はまず、fayalite 安定領域 下で 1-2 時間のアニーリングを行った後、 ahrensite の安定領域まで低温で圧し込み、

上下アンビルを変位速度一定 200-300 µm/h で変形させながら一定速度で昇温(0.033-0.083 K/s)して行った。回収試料の SEM 及 び EBSD マッピングを行い、応力場におけ る相転移機構と変形の局所化を検討した。

3. 実験結果と考察

合計で4つの相転移実験のうち、過剰圧が 最も大きい条件(~5 GPa)で相転移に伴う AE が観測された。相転移前後で歪速度が 約 1.2-2 倍する傾向があり、そのとき fayaliteの応力はほぼ一定であるが、新たに 出現してきた ahrensite の応力は上昇 (hardening)しており、AE 直後の応力降下は 見られていない。AE の有無にかかわらず、 ahrensite は σ 1 に対して垂直方向に異方成 長する傾向が顕著であった。AE が観測さ れた試料では、歪んだ母相オリビンとそれ を取り囲む細粒スピネル相からなる局所 的な剪断帯が見られ (Fig.1 左)、ここでは 母相オリビンの c 面がせん断面に平行にな るような選択配向が見られた。

一方、AE が観測されなかった試料では、 相転移が起こってもこのような変形の局 所化は観察されず、母相の fayalite の変形 も激しくない(Fig. 1 右)。



Fig. 1 AE 発生実験回収試料の微細組織(Run M2935) 局所的に fayalite 母相がひずんだ剪断帯の組織(左)と同試 料の局所化していない部分の組織(右).濃灰色部分が fayalite,薄い灰色部分が ahrensite.最終歪量 44%.

 σ 1 に対する細粒な ahrensite の異方成長が、 変形の局所化とせん断不安定化を引き起 こしている可能性があるが、より詳しいプ ロセスを明らかにするために、TEM 観察を 検討中である。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP25247089 及び JP18H05232 の助成を受けたものです。

Keywords: deep earthquake, olivine, transformation, deformation, acoustic emission *Corresponding author: mory@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

マントル遷移層条件下で安定な高圧含水鉱物 における AI の影響

<u>太田明緒*</u>、井上徹、野田昌道(広島大・院先進理工) Effect of Al on high pressure hydrous minerals stable under mantle transition zone conditions

Akio Ohta*, Toru Inoue, Masamichi Noda (Hiroshima Univ.)

水は地球表層に大量に存在する主要な揮 発成分の一つであり、スラブの沈み込みによ って常に地球内部へ供給され、鉱物の物性や 溶融温度に大きな影響を与えている。マント ルの主要構成鉱物はolivineであり、その高圧 相であるwadslevite(以下Wd)及びringwoodite (以下Rw)には2-3wt%もの水が含まれ得るこ とが実験的に明らかにされ、マントル遷移層 は水の貯蔵庫となり得ることが指摘されて いる(Inoue et al., 1995)。近年ダイヤモンド 包有物中に含水Rwが発見され (Pearson et al., 2014)、マントル遷移層は少なくとも局所的 には含水化していることが明らかになり、地 球内部の水の議論は活発化してきている。一 方、マントルやMORB 中でMg、Fe、Si に次 いで多く存在する元素はAlであり、Alの価数 は奇数(Al³⁺)であるためH⁺とのカップリン グ置換により、鉱物中の含水量を増加させる 可能性がある。本研究ではその可能性を探る べく、マントル遷移層条件下で高温高圧実験 を行った。

高温高圧実験には、愛媛大学GRC設置のマ ルチアンビル型高圧発生装置を使用した。出 発物質にはMg2SiO4-Al2O3-H2O系の酸化物・ 水酸化物の混合体を用い、Al量を変えた四種 類のものを用意した。実験条件はマントル遷 移層条件を再現するため、15-20 GPa、 1400 ℃に設定した。回収試料は鏡面研磨後、 反射電子像による組織観察及びEPMAによ る化学組成の測定を行った。試料の含水量は、 EPMA測定でのtotal欠損量から見積もった。

含水鉱物として、Wd、phase D (以下phD)、 phase E (以下phE)、superhydrous phase B (以下 SuB)が生成された。また、SuBにかなり多く のAlを含む鉱物(以下Al-rich SuB)が確認され、 既に報告のあるKakizawa et al. (2018)の結果 と調和的である。今回の結果は、Siサイトが 4 配位の鉱物では2Mg²⁺

Al³⁺ + H⁺の置換が 起こりやすい一方、Siサイトが6配位の鉱物 ではSi⁴⁺

Al³⁺ + H⁺の置換が起こりやすいこ とを明瞭に示している。この結果は限界イオ ン半径比からの考察と調和的である。このよ うに、Al³⁺とH⁺のカップリング置換は6配位 のSiサイトを持つ場合に起きやすいことが 明らかとなった。下部マントル鉱物はSiサイ トが6配位であることから、Si⁴⁺

Al³⁺ + H⁺ の置換により多少の含水化を起こしている 可能性がある。

(謝辞)本研究は愛媛大学先進超高圧科 学研究拠点共同利用・共同研究の基、実施されました。この場を借りて感謝申し 上げます。

References

- [1] Inoue et al. (1995) Geophys. Res. Lett., 22, 117-120.
- [2] Pearson et al. (2014) Nature, 507, 221-224.
- [3] Kakizawa et al. (2018) Am. Min., 103, 1221-1227.

Keywords: hydrous phase, mantle transition zone, coupling substitution, water content, lower mantle *Corresponding author: m206383@hiroshima-u.ac.jp

下部マントル条件下における bridgmanite (MgSiO₃)中の 窒素取り込み量への温度依存性および鉄固溶量の影響

福山 鴻^{*} (東大 GCRC)、鍵 裕之 (東大 GCRC)、井上 徹 (広大 HiPeR)、
 柿澤 翔 (広大 HiPeR)、新名 亨 (愛大 GRC)、三河内 岳 (東大 UMUT)、
 佐野 有司 (東大 AORI)、Cécile Deligny (CRPG)、Evelyn Füri (CRPG)
 Temperature dependence and effect of iron content on nitrogen solubility
 in bridgmanite (MgSiO₃) under lower mantle conditions.

Ko Fukuyama^{*} (GCRC, UT), Hiroyuki Kagi (GCRC, UT), Toru Inoue (HiPeR, Hiroshima Univ), Toru Shinmei (GRC, Ehime Univ), Sho Kakizawa (HiPeR, Hiroshima Univ), Takashi Mikouchi (UMUT)

Yuji Sano (AORI, UT), Cécile Deligny, Evelyn Füri (CRPG)

Nitrogen behavior in the Earth's interior remains poorly understood despite its geochemical importance. In this research, we synthesized bridgmanite at lower-mantle conditions using multi-anvil apparatus. Nitrogen solubilities in bridgmanite were determined using a secondary ionization mass spectrometer. A series of experimental results revealed that nitrogen solubility in bridgmanite increased with increasing temperature and iron content.

窒素は地球大気の約8割を占め、生命の必 須元素であることから、地球の大気や生命の 起源を理解するうえで重要な揮発性元素で ある。しかし依然として、地球内部における 窒素の挙動については不明な点が多い。例え ば、コンドライト組成によって規格化された 現在の地球の窒素存在量は、他の揮発性元素 の1/10未満と相対的に枯渇している(Marty et al., 2012)。この窒素が枯渇する原因の一つ として、マグマオーシャンを経て地球深部に 窒素が貯蔵されている可能性が示唆されて きた(Li et al., 2013; Yoshioka et al., 2018)。

このような背景から、地球内部で最も大き い容量を占める下部マントルの主要鉱物で ある bridgmanite (Brg)に、温度や鉄の固溶量 によって窒素がどれほど取り込まれるか実 験的に検討することにした。高温高圧実験に は愛媛大学地球深部ダイナミクス研究セン ターに設置されたマルチアンビル高圧発生 装置を使用し、急冷回収試料中の窒素の定量 分析には、CRPG-CNRS に設置された高分解 能 SIMS (HR-1280)を使用した。

一連の実験と分析から、Brg (MgSiO₃組成) への窒素取り込み量は、温度が上昇するにつ れて増えることが分かった。マグマオーシャ ンの固化過程において、Brg が最初に晶出す ることが分かっていることから (Ozawa et al., 2018)、Brg は地球初期の下部マントル以深で 窒素を貯蔵する役割を果たすことが示唆さ れた。また、Brg 中の鉄固溶量が増加に伴い、 窒素取り込み量が増える傾向が示唆された ため、その結果についても紹介する。

Keywords: "Missing" nitrogen, High-pressure and high-temperature experiment, Secondary ion mass spectrometry

*Corresponding author: <u>fukuyama-ko435@g.ecc.u-tokyo.ac.jp</u>

ポストペロフスカイト相転移における incoherent 粒界核生成と柱状成長

<u>久保友明*</u>,山下紅弓(九大理),宮島延吉(BGI),丹下慶範,肥後祐司 (JASRI)

Incoherent grain-boundary nucleation and rod-like growth in the post-perovskite transition T. Kubo*, K. Yamashita (Kyushu Univ.), N. Miyajima (BGI), Y. Tange, Y. Higo (JASRI)

Lattice preferred orientation (LPO) of bridgmanite (pv) and/or post-perovskite phase (ppv) is possibly induced by the flow at the base of mantle, which may be responsible for the strong seismic anisotropy observed in the D" layer. However, their interpretations are still under debate. In particular, the post-perovskite transformation exhibits topotaxy at least a certain condition in analogue material (NaNiF₃), which may cause LPO transition, and thus should be considered when interpreting seismic anisotropy (Dobson et al., 2013). In their study, topotaxy in the ppv transformation has been found in the single crystalline sample at large overpressure and low temperature condition that is far from the equilibrium boundary. It is likely that the transformation proceeds near the equilibrium boundary in the D" region, where incoherent grain-boundary nucleation and growth mechanism may be dominant without topotaxy. In this study, we conducted the ppv transformation experiments in polycrystalline NaNiF₃ to investigate the dominant transformation mechanisms in the D" layer.

We have succeeded to synthesize polycrystalline NaNiF₃ perovskite that is used as the staring material to investigate the mechanisms and kinetics of the pv-ppv transformation. Transformation experiments were carried out by using two Kawai-type high-pressure apparatuses with the quenching method at Kyushu University (QDES) and with in-situ X-ray observation method at BL04B1 of SPring-8 (SPEED 1500). Transformation textures in the recovered samples were examined by SEM, EBSD, and FIB-TEM.

Fig. 1 is a schematic figure showing summary of this study. In-situ X-ray observations indicate that the overpressure (dP) needed for the initiation of the transformation drastically increases with decreasing T. Dobson et al. (2013) reported the martensitic-like mechanism at large dP, however the ppv transformation can proceeds at much smaller dP conditions. Near the kinetic boundary, the ppv transition occur by reconstructive mechanism (Fig. 1a, b), suggesting that the former LPO pattern will not be inherited but erased by the pv-ppv transition in D" region. At higher T and smaller dP (Fig. 1a), the ppv phase preferentially grow in the a-axis direction outside

the parental pv grain, resulting in the formation of large rod-like crystal over the parental grains. The fast growth by rod-like ppv crystals occurs by the migration of incoherent interface, erasing the texture in parental phase. Relatively large ppv crystals contain thin pv lamellae in two direction with having topotactic relationships, implying the ppv =>pv back transformation during decompression at room T by martensitic mechanism. The ppv transition can proceed even at room T under large dP condition, in which martensitic mechanism may operate (Fig. 1c). We will further investigate the effects of deformation on the mechanisms and kinetics of the pv <=> ppv transition, which will be necessary to interpret the mantle flow from seismic anisotropy in the D" layer.



Fig. 1 Schematic figure showing mechanisms of the post-perovskite transition.

Keywords: post-perovskite transition, topotaxy, nucleation and growth, LPO ^{*}corresponding author: kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

光ファイバーを使ったピストンシリンダー高圧装置の その場圧力測定法

<u>神崎正美</u>(岡大・惑星研)

In-situ pressure measurement in piston-cylinder high-pressure device using optical fiber

Masami Kanzaki* (IPM, Okayama U.)

In-situ pressure determination method for piston-cylinder high-pressure device using optical fiber and ruby fluorescence method was developed. A measurement system (Littrow-type spectrometer & green laser introduction optics to the fiber) was constructed. The fiber was introduced to a high-pressure cell using 4-hole alumina TC tube, and we were able to observe ruby fluorescence from the high-pressure cell. The pressure estimated from ruby was close to that of nominal pressure from press load (NaCl pressure medium). Further application to multi-anvil devices and other spectroscopy are underway.

イントロダクション:ルビー蛍光法を使った その場圧力測定は手軽で、DACでは普通に 使われているが、ピストンシリンダー(以下 PC)やマルチアンビル装置等の大容量装置で 使われることはほとんどないか、光学窓を つけた特殊なアンビルが必要であった。一 方、低温高圧物性実験ではクランプ式PC装 置に光ファイバーを導入することが行われて いる。そこで、高温高圧実験用PC装置にお ける光ファイバーの高圧下への導入とそれ を使ったルビー蛍光の測定を試みた。 実験方法:エンドロードなしの卓上型PC装 置QuickPress(Depths of the Earth社製)を 使用した。1/2インチ径でNaClを圧媒体にし ている。光ファイバーは既製品パッチケーブ ル(200ミクロン径)の片側を剥いて、熱電 対用に使う4穴アルミナチューブを通して、 セル内に導入した(複数本導入も可)。

蛍光の測定には自作の装置を使った。こ れはLittrow型分光器とレーザー導入部から なる。分光器は焦点距離200 mmで2400 g/ mmの回折格子を使っている。検出部には Science Surplus社のミニファイバー分光器 のリニアCCD部分を流用した。秋月電子通 商から購入の緑レーザー(<1 mW)を光 ファイバーに導入して、ファイバー先端に置 かれたルビーの小片からの蛍光を同じファ イバーで拾って分光器へ導く。荷重を少しづ っ上げて、蛍光スペクトルの測定を行い、 R1ピークのシフトから圧力を求めた。 結果と議論:光ファイバーをベースブラグ から外部へ取り出す部分で直角に曲げる必 要があるが、ここでファイバーから光が漏 れることと、破断が生じた。前者はあまり 深刻ではないが、後者は測定を不能にす る。そこでパッチケーブルで使われていた一 番内側の被覆を曲げる部分付近だけ残して おくと折れなくなった。この工夫により高 圧セル中の光学測定(ルビー蛍光法)が可 能となった。場合によってスペクトルが非常 に弱くなることもあったが、積算時間を増 やすことで、対応できた。

ルビー蛍光による高圧セルの圧力は、荷 重から計算された圧力とよく一致した。温 度も上げてみたが、ルビー蛍光は高温では 弱くなり、また温度シフトがある。そこで 温度依存性がなく、より高温まで測定でき るSm²⁺:SrB4O7を使った高温での測定を試み ている。さらに、マルチアンビル高圧装置 への応用や複数ファイバーを使った分光測 定への応用も考えている。

Keywords: piston cylinder, ruby fluorescence, pressure, optical fiber *Corresponding author: mkanzaki@okayama-u.ac.jp

圧力校正に用いられる II-VI 族、III-V 族半導体の相転移 圧力の関係

小野 重明 (国立研究開発法人海洋研究開発機構)

Transition pressures of semiconducting II-VI and III-V compounds for pressure calibration

Shigeaki Ono* (JASTEC)

The high-pressure study of phase transition boundaries of II-VI and III-V compounds has been conducted. The phase transitions between the zinc-blende and the rock-salt structure in ZnS, ZnSe, GaP, and GaAs were observed using the high-pressure experiments combined with the synchrotron X-ray diffraction technique. As these transition pressures are used as the pressure standards in the high-pressure experiments, the new values influence a wide range of high-pressure science. These boundaries showed negative dependence. We have found the linear relationship between the semiconductor-metal transition pressures and dP/dT slopes in II-VI and III-V compounds.

高圧実験において、圧力校正の良し悪しは 実験データの精度へ大きく影響するため、校 正に用いられる物質の物性データはきわめて 重要である。圧力校正には、相転移にともなう 電気抵抗の変化を利用されることが多い。特 に、半導体から金属への相転移では、電気抵 抗の変化が極めて大きく、相転移が起こって いるかどうかを判別しやすいため、多くの研究 において使われている。本研究では II-VI 族、 III-V 族半導体に着目し、それらの相転移境 界を精密に決定した。

高温高圧条件下での相転移境界を正確に 決定するために、放射光 X 線その場測定法を 組み合わせた高圧実験を行った。この手法で は試料近傍に配置した圧力標準物質の状態 方程式を使うことにより、正確な実験圧力条件 を見積もることが可能である。

本研究では、半導体化合物として ZnSe [1]、 ZnS [2]、GaAs [3]、GaP [4]の4つについて測 定をした。図1では、決定された相転移境界の 傾きと室温での相転移圧力を比較した。その 結果、きれいな線形関係が明らかになった。 半導体化合物では、その結合状態がイオン結 合の性質が大きいものから小さいものがあるこ とが知られている。一般的に、II-VI 族半導体 の方が III-V 族半導体比べてイオン結合の性 質が大きいため、この性質の違いから線形関 係を示していると考えられる。

参考文献

Keywords: Pressure calibration, Semiconductor *Corresponding author: sono@jamstec.go.jp [1] S. Ono (2020) J. Phys. Chem. Solids, 141, 109409.

[2] S. Ono, T. Kikegawa, (2018) Phase transition, 91, 9-14.

[3] S. Ono, T. Kikegawa (2018) J. Phys. Chem. Solids, 113, 1-4.

[4] S. Ono, T. Kikegawa (2017) High Press. Res., 37, 28-35.





上部マントル物質の地震波減衰への水の効果

<u>芳野極</u>、劉超(岡山大)

Effect of water on seismic attenuation of the upper mantle material Takashi YOSHINO^{*}, Chao Liu (Okayama Univ.)

We report an effect of water on the seismic properties of olivine aggregate in the water-undersaturated conditions at 3 GPa and 1,223 to 1,373 K by in-situ X-ray observation using cyclic loading. The results show that water significantly enhances the energy dispersion and reduces the elastic moduli in a wide range of seismic frequencies. An energy dissipation peak caused by elastically accommodated grain boundary sliding that appear at higher frequencies become more pronounced as the water content increases. If water exists only in the asthenosphere, this is consistent with a recent observation that the attenuation in the asthenosphere is nearly constant over a wide frequency range. The sharp changes of the old oceanic LAB observed seismically could be explained by a significant difference of water content between the lithosphere and asthenosphere.

プレートテクトニクス理論において、海洋リソスフ ェアは、低地震速度、高減衰、高電気伝導度を特徴と する力学的に弱い層 (アセノスフェア)の上を移動し ていることは周知の事実である。しかしながら、アセ ノスフェアが軟化する理由はそれほど明らかではな い。中央海嶺の近傍では、その高い地熱のために部分 溶融によって地球物理学的な異常を生成することは 可能である。しかしながら、地震学的観測では、リソ スフェアとアセノスフェアの境界 (LAB)で、低温の 古い海洋プレート下でも急激な速度低下が観測され ている。アセノスフェアが水を含んでいれば、このよ うな異常を引き起こすことが可能であり、アセノス フェアの水の存在は有力な説であるが、実験的に明 らかにされてこなかった。

本研究では、圧力3 GPa、温度 1,223~1,373 K の範 囲で水に不飽和な条件下での細粒のかんらん石集合 体の地震特性に対する水の影響を、周期振動システ ムを用いてその場 X 線観察の結果を報告する。水は エネルギー分散を大幅に向上させ、広範囲の地震周 波数で弾性係数は低下する。含水量が増加するにつ れて、より高い周波数で現れる弾性的な粒界滑りに よって引き起こされるエネルギー散逸ピークがより 顕著に現れる(図 1)。水がアセノスフェアにのみ存 在する場合、1から10秒程度の振動周期とそれより 長周期で減衰の差は小さくなる。これはアセノスフ ェアの減衰は幅広い周波数範囲でほぼ一定であると いう最近の観測と一致する。このことから、古い海洋 プレート下のLABにおけるS波速度の急激な変化 は、リソスフェアとアセノスフェアの間の含水量の 大きな違いによって説明できる。



図 1. 最高および最低含水試料の振動周期に対 する剛性率(AおよびB)およびQ⁻¹値(Cおよ びD)の変化。図中の数は含水量を示す。

高圧下における Phase Egg の水素位置の決定

<u>柿澤翔*1.2</u>, 鍵裕之³, 佐野亜沙美⁴, 小松一生³ 市東力³, 服部高典⁴, 西真之⁵ 井上徽^{1.2}

(¹広島大・理, ²HiPeR, ³東京大・院理, ⁴JAEA J-PARC センター, ⁵愛媛大 GRC)

Hydrogen position in Phase Egg under high pressure

Sho Kakizawa*1,2, Hiroyuki Kagi3, Asami Sano-Furukawa4, Kazuki Komatsu3,

Chikara Shito³, Takanori Hattori⁴, Masayuki Nishi⁵, Toru Inoue^{1,2}

(¹Hiroshima Univ., ²HiPeR, ³The University of Tokyo, ⁴JAEA, ⁵GRC, Ehime Univ,)

1. はじめに

地球は水の惑星と称されるほど水に富ん だ惑星であり、その水は地球深部にも含水鉱 物として存在していると考えられている。 Phase Egg はスラブの堆積物が沈み込んだ場 合にマントル遷移層圧力条件で安定な含水 鉱物であり、地球内部の水循環を考える上で 重要な鉱物である。第一原理計算によって phase Egg 中の水素は 15 GPa において陽子移 動と呼ばれる現象を起こすことが報告され た[Mookherjee et al., 2019]。陽子移動とは、共有結 合していたアクセプターの酸素から離れ、水 素結合していたドナー酸素と共有結合を形 成するものである。つまり、ドナーとアクセ プターが入れ替わる現象である。先行研究 [Vanpeteghem et al., 2003; Schulze et al., 2018]によって phase Egg の a/b や β 角度が 10 GPa まで急激 に変化することが観察された。よって、この 付近で陽子移動が起きているのではないか と考察し、この仮説の検証を行った。

2. 実験方法

中性子回折実験を J-PARC MLF BL11

Keywords: phase Egg, hydrogen position, proton transfer, high pressure neutron diffraction

*Corresponding author: Kakizawa-s@hiroshima-u.ac.jp

(PLANET)で行った。出発物質には広島大学 設置のマルチアンビル型高圧発生装置を用 いて 15 GPa, 1400℃で合成した phase Egg [AlSiO₃(OH)]を使用した。はじめに V 管を用 いて一気圧下の結晶構造解析を行い、次に Paris-Edinburgh プレスを使用して高圧実験を 行った。加圧過程において室温 0-10 GPa で測 定を行った。得られた粉末中性子回折データ を用いリートベルト解析を行うことで水素 を含む原子位置の精密化を行った。

3. 結果と考察

Phase Egg の a/b と β 角度の圧力依存性は 先行研究と一致し、10 GPa まで急激に変化す ることが観察された。リートベルト解析によ る水素位置は、連続的な移動が観察され、4 GPa において酸素間の中心に水素が移動し た。さらに高圧下でも水素の移動は観察され、 陽子移動を示唆する結果が得られた。しかし ながら、差フーリエ図での水素位置は 10 GPa においても 1 気圧と同じ酸素寄りになってい る。陽子移動が 10 GPa までに起こっている かどうかは詳細な議論が必要である。

CaSnO₃ペロフスカイトの X 線その場観察

山崎大輔 (岡山大)

In-situ X-ray observation on CaSnO₃ perovskite Daisuke YAMAZAKI^{*} (Okayama Univ.)

We conducted in-situ X-ray experiments on CaSnO₃ to observe the phase transition from perovskite to post-perovskite phase. At ~48 GPa and 1500 K, new peaks were recognized and indexed as post-perovskite.

地球マントル最下部層の D"層は MgSiO₃ ポストペ ロフスカイト相が主要構成物であると考えられてい る。従って、この相の物理学的化学的性質はマントル の構造や、進化、ダイナミクスを理解する上で非常に 重要である。しかしながら、MgSiO3 ポストペロフス カイトは常温常圧に回収することが不可能であるた め、アナログ物質の探索が行われて来ている。その中 で、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧実験の先 行研究において CaSnO₃ は常圧回収が可能な酸化物で マルチアンビル装置などの大容量プレスで合成可能 なポストペロフスカイト相であることが示されてい る [1]。そこで、まず、CaSnO3 ペロフスカイトとポス トペロフスカイトの相転移境界をこれまでより精密 に決定するための実験を試みた。

X線その場高温高圧観察実験は、SPring-8のBL04B1 で、DIA型マルチアンビル装置プレス SPEED MK.-II を用いて行った。予想される相転移圧力は 35-45 GPa であったため、バインダレスと言われている高硬度の 切り欠き長 1.0 mm の WC アンビル「TJS01」を 2 段目 アンビルに用いた。また、主に 2 段目アンビル間の X 線経路を確保する目的にで、アンビル表面に傾斜加工 を施した。

プレス荷重 6.5 MN で~68 GPa を室温で発生した。 ここで、加熱することで試料のポストペロフスカイト への相転移を試みた。昇温に伴い圧抜けが起こり、 1500 K では~48 GPa となった。図1には代表的な回折 線パターンが挙げられている。1500 K で得られた回折 線パターンには、40.2 keV (20~6°) 当たりにポストペ ロフスカイトとして同定可能な3本の新しい回折線が 観察される。また、1300 K に比べて 1500 K の回折線 パターンは先鋭化しており、この温度で相転移に伴う 大きな応力緩和が起きた可能性を示している。その転 移条件は、先行研究と矛盾しない。今回の実験では、 精密に相転移境界を決定することは出来なかった。今 後は、追試を行い相転移境界を決定するとともに、試 料回収法によりルーチン的に合成し様々な物性測定 を行っていくことを計画している。



図 1. プレス荷重 6.5 MN で得られた回折線パタ ーン。試料は CaSnO3 と金の混合物である。矢印 で示されている回折線がポストペロフスカイト かと思われる。

[1] Tateno et al. (2010) Phys. Earth Planet. Int. 181, 54– 59. **R3-10**

ダイヤモンドアンビルセルを用いた含水ウォズレアイト 単結晶の高圧その場 IR 観察

辻野典秀 (岡山大学惑星研)

In-situ IR measurements of hydrous wadsleyite single crystal at high pressure using DAC

Noriyoshi Tsujino^{*} (IPM, Okayama Univ.)

In this study, in-situ IR measurements of hydrous wadsleyite single crystal were conducted up to 25 GPa. Pressure dependence on wave number of OH bands of \sim 3600 cm⁻¹ is almost 0 while wavenumber of OH bands of \sim 3320 cm⁻¹ is decreasing with increasing pressure.

1. はじめに

無水鉱物中に水は OH 基として取り込ま れ、極微量でも鉱物物性に大きな影響を与え る。この物性の変化は鉱物中の水素位置と密 接に関係すると考えられ、無水鉱物中の水素 位置に関する研究が行われている。しかしな がら、その多くは大気圧下の水素位置を基に 議論され、高圧条件下における無水鉱物中の 水素位置の変化に言及した例は非常に限ら れている。そこで、本研究では、高圧下で含 水ウォズレアイト(Wd)単結晶の IR その場観 察を行い、IR スペクトルの圧力変化を観察 することを試みた。

2. 実験手法

実験には高圧発生装置としてダイヤモン ドアンビルセル(DAC)を用いた。出発物質に は合成した含水 Wd 単結晶を用いた。Wd 単 結晶の b 軸が赤外光に対して平行方向とな るように試料室内に設置した。圧力媒体には 赤外光に対して透明な KBr を用いた。圧力 測定にはルビー蛍光法[2]を用い、高圧実験 は 0.4~24.8 GPa の範囲で、室温下で行った。 3. 結果

加減圧過程での含水 Wdの IR スペクトル

を Fig. 1 に示す。~3600 cm⁻¹にある二つの OH バンドは圧力の増加に対し、ほとんど 変化は観察されなかった。他方で、~3320 cm⁻¹の OH バンドは圧力とともに大きく低 波数側ヘシフトが観察された。また、減圧 後の OH バンド位置は加圧前の位置にほぼ 戻り、これらのバンドシフトは可逆反応で あることがわかった。一方で、半値幅は減 圧後大きいままであった。これは、加圧時 の試料への応力の影響が疑わられる。



Wavenumber (cm⁻¹)

Figure 1. Pressure dependence of IR spectra of hydrous wadsleyite using DAC

Keywords: wadsleyite, in-situ IR measurement, high pressure, DAC

Reference: [1] Mao et al.: J. Geophys. Res., (1986).

*Corresponding author : tsujino@okayama-u.ac.jp

高圧下における K 及び Ca を含む六方晶アルミニウム 含有相の安定領域

¹<u>赤荻正樹</u>*,¹木村文哉,¹糀谷浩(学習院大理) High-pressure stability relations of K- and Ca-bearing hexagonal aluminous phases

¹Masaki Akaogi^{*}, ¹Fumiya Kimura ¹Hiroshi Kojitani, (¹Fac. Sci., Gakushuin Univ.)

六方晶アルミニウム含有相(NAL 相)は下 部マントルに沈み込んだ MORB 中の高圧相 の一つである。この相は大きな9配位席、中 間の6配位席、小さな8面体席という三種類 の陽イオン席を持ち、下部マントル条件でK を含有できる相である。本研究では、従来研 究の乏しかった KAlSiO4-MgAl2O4 系の相関 係と、23GPa 以下のデータだけであった CaAl2O4-MgAl2O4 系の相関係について、 28GPa までの実験を行い、NaAlSiO4-MgAl2O4 系(Ono et al., 2009)の結果と合わせ、陽イオン による安定領域の違いを明らかにした。

マルチアンビル装置を用い、これらの系の 5~28GPa、1200~1500℃での相平衡実験を行 い、回収試料の微小領域 X 線回折データと 共存相の組成分析により相関係を決定した。

KAISiO₄-MgAl₂O₄ 系の結果を図1に示す。 この系ではNAL 相が 16GPa 以上、 61~65mol% MgAl₂O₄組成で安定である。図2 に、CaAl₂O₄-MgAl₂O₄系に関する今回の結果 (大きい実験点)と Akaogi et al. (1999)の 23GPa までのデータを合わせて示す。NAL 相は 16GPa 以上、65~74mol% MgAl₂O₄組成 で安定である。一方 NaAlSiO₄-MgAl₂O₄ 系で は、NAL 相が 13GPa 以上で約 48~70mol% Keywords: high-pressure, phase relation, NAL phase *Correspond. author: masaki.akaogi@gakushuin.ac.jp MgAl₂O₄組成で安定である(Ono et al., 2009)。 Na 含有系で組成範囲が広くなる理由は、中 間サイズの6配位席をNa⁺とMg²⁺が占める事 によると考えられる。ブラジル Juina キンバ ーライトのダイヤモンド中に見つかったカ ルシーライト・スピネル複合包有物は、NAL 相の分解による可能性が考えられる(図 1)。



図 1. KAlSiO₄-MgAl₂O₄系の相図(1500℃)



図 2. CaAl₂O₄-MgAl₂O₄系の相図(1200℃)

カルサイト表面に吸着したステアリン酸単分子膜の

構造変化:塩水の影響

佐久間博^{*}(物材機構)、川野潤(北海道大学)、中尾裕則(KEK)

Structural change in the monolayer of stearic acid adsorbed on a calcite surface: Effect of salt water

H. Sakuma^{*} (NIMS), J. Kawano (Hokkaido Univ.), H. Nakao (KEK)

油分子のカルサイト表面へ吸着・脱離は、 石油の回収率増進・海水表面に流出した油 回収に向けた材料開発などエネルギー・環 境化学において重要である。本研究では、 カルサイト単結晶の{10.4}に吸着したステア リン酸(CH₃(CH₂)₁₆COOH)単分子膜の構造 をエタノールおよび塩水中で、表面 X 線散 乱法を用いてその場観察した。

へき開したカルサイトを 0.5 mmol/L のス
 テアリン酸エタノール溶液に浸漬した。その後、イオン強度を 0.5 に揃えた NaCl、
 Na₂SO₄、MgCl₂、MgSO₄水溶液中に浸漬した。表面 X 線散乱実験は KEK-PF の BL-4C
 で実施し、結晶表面と垂直方向の電子密度
 分布を解析した。

X線散乱強度の変化を図1に示す。縦軸 は比較のため、適度にシフトした相対強度 としている。エタノール中におけるX線散 乱(図1の最下部)は25Å周期の振動を示 し、ステアリン酸単分子層吸着状態にあ る。NaCl水溶液中では、ステアリン酸の単 分子吸着に起因する振動が消失し、新たに 複数のピークを持つ散乱パターンが現れ た。このピーク位置は、陽イオン種のみに 依存し、陰イオン種による違いは見られな かった。これらのピークは陽イオンを取り 込んでステアリン酸分子がカルサイト表面 上で結晶化し、その Bragg 反射と解釈でき る。この結果は、塩水との接触によりカル サイト表面に吸着したステアリン酸分子の 脱離が起こるが、その後、塩水中の陽イオ ンを取り込んでステアリン酸が結晶化し、 表面に吸着した過程を見ていることとな る。今後はこれらの知見を基に、油分子の 脱離手法を検討する。



図1X線散乱強度の変化。上:NaCl水溶液 中、下:エタノール中のステアリン酸吸着 カルサイト表面。

Keywords: Adsorption, Monolayer, Crystal growth *SAKUMA.Hiroshi@nims.go.jp

非晶質ケイ酸塩と CO ガスとの酸素同位体交換速度論: ケイ酸塩ダストの原始太陽系円盤での熱履歴の制約

<u>山本大貴</u>*(JAXA),橘省吾(東大),川崎教行(北大),上林海ちる(東大)、圦本尚 義(北大)

Oxygen isotope exchange kinetics between amorphous silicate and CO: Constraint of thermal history of silicate dust in the protosolar disk

Daiki Yamamoto* (JAXA), Shogo Tachibana (Univ. of Tokyo), Noriyuki Kawasaki (Hokkaido Univ.),

Michiru Kamibayashi (Univ. of Tokyo), Shogo Tachibana (Univ. of Tokyo), Hisayoshi Yurimoto

(Hokkaido Univ.)

始原的地球外物質に見られる質量非依存型 の酸素同位体分別は、原始太陽系円盤におけ る始原的固体物質-H2Oガス-COガス間の酸 素同位体交換の結果であると解釈される (e.g., Yurimoto & Kuramoto, 2004)。始原的固体物 質が経験した温度や圧力などの円盤の物理化 学環境条件によって同位体交換反応の進行度 は異なるため、始原的地球外物質の酸素同位 体組成は円盤の物理化学環境推定のための 指標となり得る。これまで極めて始原的な物質 である非晶質ケイ酸塩ダストと H2O ガスとの酸 素同位体交換速度を実験的に決定したが (Yamamoto et al, 2018: 2019)、CO ガスとの酸 素同位体交換速度は未解明である。本研究で は、非晶質ケイ酸塩ダストと CO ガスとの酸素同 位体交換実験反応を実験的に決定した。

出発物質は、熱プラズマ法で合成された平 均粒径~70nm のフォルステライト組成の非晶質 ケイ酸塩ナノ粒子 (以降、非晶質フォルステラ イト) (Yamamoto & Tachibana, 2018; Yamamoto et al., 2018) を用い、原始太陽系円 盤の低圧ガス環境を模した CO 分圧 0.3 Pa のガ ス環境で、温度 883, 853, 803 K で非晶質フォ ルステライトと¹⁸0 に富む CO ガスとの酸素同位 体交換実験をおこなった。

加熱後物質は非晶質のままであり、酸素同 位体組成は、加熱時間に対して直線的に¹⁸0 に富む傾向を示した。直線的な同位体組成の 時間変化は、球への三次元拡散 (Crank, 1975) では説明できず、非晶質構造中の CO 分子の拡散過程ではなく、CO ガス供給量や非 晶質構造中への CO 分子の溶け込み、溶け込 んだ CO 分子と非晶質フォルステライト中の酸 素との同位体交換過程が反応を律速している ことを示唆する。また、非晶質フォルステライトと COとの酸素同位体交換速度は、H₂Oとの場合 の 1/5-1/10 倍程度で、H2O-CO ガス間の同位 体交換速度より4-5桁大きいことがわかった。こ の結果により、非晶質フォルステライトがケイ酸 塩ダスト-H2O-CO 間の酸素同位体平衡を早め る触媒として働く可能性がある。

Keywords: Amorphous silicate, Carbon monoxide, Oxygen isotopic exchange, Protosolar disk

* daiki@planeta.sci.isas.jaxa.jp

熱変成・部分溶融過程を経験した CR コンドライトに関係する隕石の鉱物学的研究

<u>阿部 大樹</u>*(東大・院理), 三河内 岳(東大・総研博)

Mineralogical study of CR-related meteorites experiencing thermal metamorphism and partial melting

Daiki Abe*(Univ. of Tokyo), Takashi Mikouchi (Univ. of Tokyo)

はじめに:多くの CR コンドライトは水質変成を 受けており、主に岩石学タイプ 2 に分類される [1,2]。しかし、いくつかの先行研究では強い熱 変成を受けた CR6 コンドライトの存在が報告さ れている[3,4]。また、より分化が進んでいると考 えられる Tafassasset や NWA 6962 の O, Cr, Ti 同位体組成が CRコンドライト領域にプロットされ ることがわかった[e.g., 5-8]。CR 母天体の熱進化 を理解する上でこれらの強い熱変成を受け、さ らに部分溶融を経験した隕石の岩石学・鉱物学 的関係性を知ることは重要である。そこで、本研 究では NWA 7317 (CR6)、Tafassasset 及び NWA 6962 の鉱物学的研究を行なった。

試料と手法:本研究では、NWA 7317 は 1 つ、 Tafassasset は 2 つ、NWA 6962 は 1 つの薄片試 料を調べた。光学顕微鏡及び BSE 像による組 織観察を行い、EPMA (JEOL JXA-8530F と JEOL JXA-8900L、いずれも@東大・地惑)によ る鉱物組成分析を行った。

結果:NWA 7317 は porphyroblastic な組織を 示し、barred olivine コンドルールと考えられる破 片が見られた。主要構成鉱物はカンラン石 (Fa_{34.5-36.6})、高 Ca 輝石(Fs_{10,1-13,4}Wo_{42,4-44,7})、低 Ca 輝石(Fs_{27,7-29,0}Wo_{2,9-3,2})、斜長石(An_{45,2-} 53.5Or0.7-1.6)、Fe-Ni 合金、クロマイト、トロイライト だった。一方で Tafassasset には明らかなコンド ルールは見られず、poikiloblastic な組織が見ら れた。Tafassasset の主要構成鉱物はカンラン石 (Fa_{25,7-29,3})、高 Ca 輝石(Fs_{9,3-13,3}Wo_{36,5-44,2})、低 Ca 輝石(Fs_{21.6-24.0}Wo_{2.4-4.2})、斜長石(An_{21.0-} 57.3Or0.7-8.2)、Fe-Ni 合金、クロマイト、トロイライト だった。 また、 Tafassasset は 2 薄片間で鉱物分 布などに違いが見られた。例えば、一方の薄片 では輝石と斜長石の分布が不均質であった。 NWA 6962 は大部分が等粒状のカンラン石で埋

め尽くされており、構成鉱物はカンラン石(Fa_{41.6} 48.7)、高 Ca 輝石(Fs_{11.1-25.2}Wo_{43.1-49.5})、斜長石 (An_{0-35.6}Or_{0-10.7})、Fe-Ni 合金、クロマイト、トロイラ イトだった。また、カンラン石中にはメルト包有物 が存在していた。

議論と結論:NWA 7317 と Tafassasset ではカ ンラン石組成は比較的均質であった。しかし、 Tafassasset は輝石及び斜長石の組成が NWA 7317 と比べて不均質であった。また Fe-Ni 合金 組成にも違いが見られ、NWA 7317 ではカマサ イト(6-7 wt% Ni)とテーナイト(17-25 wt% Ni)が 独立に存在していたが、Tafassaset には連続的 な化学的ゾーニングが見られた(5-28 wt% Ni)。 NWA 6962 に関してはケイ酸塩鉱物の化学組成 が NWA 7317 及び Tafassasset と比べて不均質 であった。また、NWA 6962 では等粒状のカンラ ン石間に短冊状の輝石や斜長石が見られた。

以上のことから、Tafassasset は部分溶融を経 験したがメルトが分離することなく、比較的早く 冷却し、結晶化したため、NWA 7317(CR6)より も鉱物組成が非平衡であると考えられる。また、 NWA 6962 は大規模な溶融を経験し、そこから 結晶化したカンラン石が Tafassasset よりも、より 早い冷却速度(カンラン石 Fe-Mg 化学的ゾーニ ングからの見積り:400℃/年(1100~800℃))で 結晶化した集積岩であると考えられる。

参考文献: [1] Weisberg M. K. et al. (1993) GCA 57:1567-1586 [2] Schrader D. L. et al. (2011) GCA 75:308–325 [3] Bunch T. E. et al. LPS XXXIX, #1991. [4] Irving A. J. et al. (2014) LPS XLV, #2465. [5] Sanborn M. E. et al. (2019) GCA 245: 577–596. [6] Sanborn M. E. et al. (2019) LPS L, #1498. [7] Gardner-Vandy K. G. et al. (2012) GCA 85:142–159. [8] Hyde B. C. et al. (2017) LPS XLVIII, #2168.

Keywords: CR chondrite, NWA 7317, Tafassasset, NWA 6962, thermal metamorphism, CR parent body

*Corresponding author: <u>d_abe@um.u-tokyo.ac.jp</u>

衝撃変成時の塑性変形加熱効果の実証に向けた

3次元衝突回収実験

<u>新原隆史*(東大)</u>,黒澤耕介(千葉工大),大野遼(千葉工大),佐竹渉 (千葉工大),鹿山雅裕(東大),小池みずほ(広島大),玄田英典(東工 大),三河内岳(東大),佐野有司(東大),松井孝典(千葉工大)

3D shock recovery experiments for plastic deformation heating during shock metamorphism

<u>T. Niihara^{*} (Univ. Tokyo</u>), K. Kurosawa (CIT), H. Ono (CIT), W. Satake (CIT), M. Kayama (Univ. Tokyo), M. Koike (Hiroshima Univ.), H. Genda (TITech), T. Mikouchi (Univ. Tokyo), Y. Sano (Univ. Tokyo), T. Matsui (CIT)

はじめに Stöffler et al. (1991) [1]によって衝 撃変成をうけた普通コンドライトの鉱物学 的特徴や衝突回収実験により与えられた圧 力状態、熱力学計算に基づく上昇温度がま とめられた。S1~S6および衝撃溶融岩に分類 した衝撃変成度が定義され、長らくこれが 参照されてきた。この衝撃変成度は、普通 コンドライト以外の隕石試料にも拡張され 適用されている。この衝撃変成時の温度上 昇について、Kurosawa and Genda (2018)[2]は iSALE [3-7]を用いた 2 次元の数値衝突シミュ レーションを行った。塑性変形加熱の影響 によって、Stöffler ら[1]がまとめた衝撃変成 度ごとの温度上昇よりも大きくなることを 指摘している。このような塑性変形による 加熱を実験的に示した例はなく、また1次元 での衝突実験では再現することが難しい。 このため3次元での衝撃回収実験を行い、塑 性変形加熱効果の実証を目指している。

<u>試料と実験手法</u> 衝突回収実験は千葉工業 大学に設置されている2段式軽ガス銃をもち いる。普通コンドライトは実験に供する試 料量に限りがあるため、はじめに炭酸塩岩 (大理石)および玄武岩を用いて実験手法 の開発を行う。実験試料は直径 30 mm、高さ 24 mm の円柱状に加工し、チタン製のコン テナ(外径 50 mm)に収納する。これに衝突 体の最大衝突速度 8 km/s での衝突を行う。 飛翔体にはポリカーボネイト球を用いる。

結果と展望 まず試料を封入したコンテナ の蓋の厚みの最適化を行った。これは蓋の 内部での衝撃波の減衰度をなるべく少なく、 かつ衝突直下点の試料が経験する衝撃圧力 をなるべく高くすると最も効率よく実験を 行うことができるからである。大理石を用 いた予備実験で飛翔体がコンテナを貫通す ることなく、試料を回収することができた。 今後回収試料について鉱物学的観察を行い、 経験圧力と温度上昇について考察を行う。

参考文献: [1] Stöffler et al. (1991), GCA 55, 3845-3867. [2] Kurosawa K. and Genda H. (2018) GRL 45:620-626. [3] Amsden A. A., et al. (1980) LANL Report LA-8095. 101 p. [4] Ivanov B. A., et al. (1997), IJIE 20: 411-430. [5] Wünnemann, K., et al. (2006), Icarus 180: 514-527. [6] Collins G. S. et al. (2004), MAPS, 39, 217-231. [7] Collins G. S. et al. (2016) Figshare https://doi.org/ 10.6084/m9.figshare.3473690.v2

Keywords: Plastic deformation, Ordinary chondrite, Shock metamorphism

*Corresponding author. Niihara, E-mail address: niihara@sys.t.u-tokyo.ac.jp

NWA 12774 アングライトの鉱物学・岩石学的研究

林秀幸(東大·院理)、Hwayoung Kim(韓国極地研)、Nak Kyu Kim(韓国極地研)、

Changkun Park(韓国極地研)、三河内岳(東大・総研博)

Mineralogical and petrological study of NWA 12774 angrite

Hideyuki Hayashi* (U. Tokyo), Hwayoung Kim (KOPRI), Nak Kyu Kim (KOPRI), Changkun Park (KOPRI) and Takashi Mikouchi (U. Tokyo)

はじめに:アングライトは太陽系最古の玄武岩 質エコンドライトの一種で、揮発性元素に枯渇し 難揮発性元素に富んでおり(例えば Keil, 2012)、 急冷組織または徐冷組織の2 つのグループに 分けられる。急冷組織のアングライトは、徐冷組 織のアングライトよりも古い結晶化年代を示し、 良いタイムアンカーとなっている。急冷組織のア ングライトは、灰長石の伸長した組織を示し、一 部は灰長石とカンラン石から成る樹枝状組織を 成す。急冷組織のアングライトは、試料によって 組織が異なり、冷却速度の違いにより生じると考 えられている(Hayashi+, 2019)。本研究では、 最近発見されたNWA 12774について、鉱物学・ 岩石学的研究を行い、類似の組織を有する NWA 1670 及び LEW 87051 と比較を行った。

試料と手法:NWA 12774 薄片試料を光学顕 微鏡及び FE-SEM で観察し、化学組成分析は FE-EPMA(JEOL, JXA-8530F)を用いた。

結果:NWA 12774 は斑状組織を示し、比較的 粗粒(~ 500 µm)なカンラン石や単斜輝石の斑 晶と、細粒な共晶組織の石基から成る。NWA 12774 は、カンラン石、単斜輝石、灰長石、副成 分鉱物としてスピネル、自然鉄、トロイライトを含 む。バルク組成は、EPMA 多点測定の平均値か ら推定すると、SiO₂= 40.1、Al₂O₃= 12.8、TiO₂= 0.55、FeO= 17.6、MnO= 0.19、MgO= 18.5、 CaO= 11.0、Cr₂O₃= 0.45(全て wt%)となった。

カンラン石は半自形~自形結晶を示し、化学 組成は $Fo_{87}Fa_{12}La_1 ~ Fo_{41}Fa_{58}La_1$ のように変化 する。一部のカンラン石は、~3 mm の不定形で、 最大 Fo_{92} と Mg に富む。バルク組成から見積も られる初生のカンラン石組成は Fo_{85} であり、これ より Mg に富むカンラン石は外来結晶の可能性 がある。 Fo_{92} のカンラン石では、Cr や Ca の化学 的ゾーニングが見られた。Cr は、コアで最も富 み($Cr_2O_3 = ~0.30$ wt%)、リムにかけ減少するも のの(同~0.16 wt%)、リムで微増している(同 ~0.25 wt%)。Ca は、CaO>0.70 wt%と CaO< 0.40 wt%の部分があり、その間で化学組成が急 激に変化している。この部分が外来結晶と斑晶の境界に相当し、元素拡散によりできたと考えると、Fe-Mgの拡散プロファイルから、1400~900℃での単調な冷却では、冷却速度は約3.5℃/hと推定された。カンラン石は石基部分にも存在し、組成はFo46Fa52La2~Fo15Fa81La4と鉄に富む。

単斜輝石は自形で、Al に富む(Al₂O₃=10-12、 16-18 wt%)。化学組成は Di₁₂Hd₃₇Ksh₃₅Tp₃En₁₃ ~Di₂₃Hd₂₇Ksh₃₆Tp₄En₁₀ のように変化し、久城輝 石成分に富む。細粒なマトリックス部分に存在 する単斜輝石は、Al₂O₃= 4-6 wt%である。

灰長石は、端成分に近く、石基部分において、 10 μm x 1 mm 程の短冊状で平行に存在する。

スピネルは、~200 µm であり、~500 µm のカン ラン石に接して産する。化学組成は、(Fe_{0.49-0.56}, Mg_{0.51-0.44})(Al_{0.81-0.93}, Cr_{0.19-0.07})O₄ であり、カンラ ン石に接する部分で MgとCr に富む。

カンラン石外来結晶(3 mm、Fo₉₀)と、カンラン 石斑晶(~ 500 μ m、殆ど Fo_{<84})について O 同位 体比測定を行ったところ、それぞれ‰(SEM)で、 カンラン石外来結晶は、 $\delta^{18}O_{VSMOW}$ = 3.764(3)、 $\Delta^{17}O$ = -0.053(7)、カンラン石斑晶は $\delta^{18}O_{VSMOW}$ = 3.840(3)、 $\Delta^{17}O$ = -0.044(7)と求まり、いずれもア ングライト分別線に誤差の範囲で一致した。この ことは NWA 12774 中の外来結晶はアングライト 母天体内で結晶化したことを示す。

考察: NWA 12774 は斑状組織を示し、石基 は LEW 87051 や NWA 1670 に類似した細粒の 共晶組織を示す。 NWA 12774 は、単斜輝石が Al₂O₃= 10-18 wt%と極めて Al に富む点、粗粒 なスピネルを含む点が、特徴的である。前者は、 NWA 1670 中に外来結晶として知られているが (Jambon+, 2008)、NWA 12774 より稀で小さい。 また、後者のようなスピネルは他のアングライトで は知られていない。このことから、NWA 12774 は 他の急冷組織のアングライトとはペアではなかっ た。NWA 12774 の冷却速度(約 3.5 °C/h)は類 似の細粒の共晶組織を示す NWA 1670(約 4 °C/h、Hayashi+, 2020)と同様であった。

Keywords: NWA 12774, Angrite, Crystallization history, Xenocryst *Corresponding author: h.hayashi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

岩石学的手法および XRD 分析を用いたユークライトの衝 撃変成度推定

<u>金丸</u>礼(総研大), 今栄 直也(極地研), 山口 亮(極地研), 竹之内 惇志(極地研) Estimation of shock degrees of eucrites using petrographic and XRD analyses

R. Kanemaru* (SOKENDAI), N. Imae (NIPR), A. Yamaguchi (NIPR), and A. Takenouchi (NIPR)

ユークライト隕石は、母天体 (Vesta)[1] 上で複雑な2次的プロセスを経験していると 考えられている。本研究では、ユークライト における衝撃変成作用について注目した。ユ ークライトの衝撃効果を評価するため岩石学 的手法に加え、X 線回折(XRD)分析を用いた 半定量的な衝撃変成度推定を行った。

本研究では、岩石・鉱物学的特徴(輝石・斜 長石の波動消光の角度、斜長石のマスケリナ イト化の程度)に基づき、ユークライトの衝撃 変成度 A(unshocked), B(weakly shocked), C(moderately shocked), D(moderately to highly shocked), E(highly shocked)を定義し た。ChromaCL および Raman スペクトルを 用いた分析ではトリディマイトにも衝撃効果 を見出した。衝撃変成度 A-C に分類されるユ ークライト中のトリディマイトは、粒子全体 は結晶質であるが、衝撃変成度 D(<~20 GPa: 斜長石のマスケリナイト化圧力以下)では部 分的にガラス化しており、衝撃変成度 E(>~20 GPa)ではほぼ全てがガラス化して いる。XRD 分析では、衝撃変成度の増加とと もに回折X線がブロードになることを見出し、 平均半値幅で区別されることを見出した。

輝石・斜長石の波動消光の角度の増加、斜 長石のマスケリナイト化の程度は、結晶構造

の歪みおよび破壊の程度の増加を示唆し、定 性的に衝撃変成度を推定することができる。 本研究ではさらにトリディマイトにも衝撃変 成度の増加に伴う衝撃組織が存在することを 発見した。本研究結果から、トリディマイト のガラス化は、マスケリナイト化よりも低い 衝撃圧力(<~20 GPa)で生じる現象であるこ とが示唆され、比較的弱い衝撃変成作用を区 別する重要な指標となり得る。XRD 分析では、 これら岩石・鉱物学的特徴に基づくユークラ イトの衝撃変成度を半定量的に評価できる。 X 線回折ピークの半値幅は、ブラッグの式か ら示されるように結晶の格子面間隔を反映す る。つまり、半値幅の増加は、結晶内部の歪 みや破壊の増加を示唆する。本研究で見出し た、衝撃変成度 A-E における X 線回折ピーク の半値幅の増加もまた衝撃変成度の増加を示 唆しており、衝撃変成作用によって生じた岩 石・鉱物学的特徴と良い一致を示す。つまり これら結果は、本研究で定義したユークライ トの衝撃変成度が、母天体上での衝撃史復元 のため良い指標となることを示す。

参考文献: [1] Binzel and Xu 1993, Science, 260, 5105.

Keywords: Eucrite, Shock metamorphism Corresponding author: kanemaru.rei@nipr.ac.jp

ユークライト隕石中シリカ鉱物が示すユークライト質 地殻の2段階熱変成履歴

大野 遼* (千葉工大), 三河内 岳 (東大・総研博), 山口 亮 (極地研)

Two stage thermal history of eucritic crust as inferred from silica polymorphs in eucrites

Haruka Ono*(Chiba Inst. Tech.), Takashi Mikouchi (Univ. of Tokyo), Akira Yamaguchi (NIPR)

はじめに:小惑星ベスタ地殻で形成された と考えられているユークライト隕石は、岩石 学的な特徴から、主に集積岩・非集積岩の2 つのサブグループに分けられている。このう ち、非集積岩ユークライトは先行研究から、 母天体地殻表層付近で複雑な熱変成を経験 したと考えられている [1,2]。しかし、熱変 成の熱源や熱履歴などに関して議論は未だ に続いており、詳細な解明には至っていない。 本研究ではこれまで、シリカ鉱物に着目した 研究を行い、ユークライトが経験した複雑な 熱履歴解明を試みてきた [3]。今回は、これ までの研究結果に加えて、集積岩ユークライ ト中単斜晶系トリディマイトを用いた加熱 実験の結果から、ユークライト質地殻が経験 した熱履歴についての議論を発表する。

結果:加熱実験試料は単斜晶系トリディマ イトを含む集積岩ユークライト Yamato (Y) 980433 を出発物質として用いた。実験は、 500 ℃で 168 時間(EX-01)、800 ℃で 96 時 間(EX-02)の2通りを空気中で行った。EX-01 ではシリカの鉱物組織的な変化は見られ なかったが、EX-02 ではトリディマイトが Hackle fracture と呼ばれる組織を伴って、一 部石英に相転移している様子が観察された。

考察と結論: EX-02 で見られた組織は、これまでの研究でも熱変成度がタイプ5以上の 玄武岩質岩片中で見つかっている。このこと から、熱変成度タイプ5以上の岩片に含まれ る単斜晶系トリディマイトと石英の集合体 は、単斜晶系トリディマイトが再加熱によっ て一部石英に相転移することで形成された と推測される。また、これまでの研究から、 単斜晶系トリディマイトは地殻深部で徐冷 された集積岩ユークライトに普遍的に含ま れており、徐冷を示唆する指標となり得るこ とがわかっている [3]。母天体地殻表層付近

で形成されたと考えられている非集積岩ユ ークライト中で、徐冷を示唆する単斜晶系ト リディマイトを形成するためには、一度急冷 を経験したのち、地殻深部で徐冷されるとい う熱履歴が必要となる。先行研究では、非集 積岩ユークライトの Agoult は地表へ噴出し た後、地殻深部に埋没され徐冷されたと報告 されている[2]。本研究でもこれまでに Agoult を観察しており、存在したシリカ鉱物は"fishscale"と呼ばれる高温-低温クリストバライト 間相転移時に形成される組織 [4] を持つ単 斜晶系トリディマイトを含んでいた。このこ とから、Agoult は急冷過程でクリストバライ トを形成した後、徐冷過程で単斜晶系トリデ ィマイトに完全相転移したと考えられ、先行 研究と整合的な結果を得ている。以上のこと から、単斜晶系トリディマイトと石英の集合 体の形成過程では、急冷-徐冷過程を経て、再 加熱を経験すると推察した。この時、再加熱 の熱源は、深部に存在する必要がある。先行 研究では、一部のダイオジェナイトの形成年 代がユークライトよりも若く、ダイオジェナ イト貫入岩が存在したことを示唆している と報告している [5]。このことから、本研究 では、深部での熱源はダイオジェナイト貫入 岩であると考えた。

以上のことから、単斜晶系トリディマイト と石英の集合体を含む非集積岩ユークライ トは、埋没によって徐冷されたのち、貫入岩 マグマによって再加熱を経験するという2 段階の熱変成を経験したと考えられる。

参考文献: [1] Yamaguchi A. et al. (1997) *JGR*, *102*, 13381-13386. [2] Iizuka T. et al. (2019) *GCA*, *267*, 275-299. [3] Ono H. et al. (2019) *MAPS*., 54, 2744-2757. [4] Damby D. E. et al. (2014) *JAC*,47, 1205-1215. [5] Yamaguchi A et al. (2011) *JGR*, 116, E08009.

Keywords: Eucrite, Thermal history, Tridymite, Quartz, Heating experiment

*Corresponding author: o.haruka527@gmail.com

非加熱・実験加熱 Murchison 隕石の放射光 X 線 CT

松本恵*(東北大), 土`山明(立命館大, GIG/CAS), 安武正展(JASRI/SPring-8), 三宅亮(京都大), 上杉健太朗(JASRI/SPring-8), 竹内晃久(JASRI/SPring-8), 中野司(産総研), 中村智樹(東北大)

Synchrotron radiation-based X-ray computed nanotomography of unheated and experimentally heated Murchison carbonaceous chondrite M. Matsumoto* (Tohoku Univ.), A. Tsuchiyama (Ritsumeikan Univ., GIG/CAS),

 M. Yasutake (JASRI/SPring-8), A. Miyake (Kyoto Univ.), K. Uesugi (JASRI/SPring-8), A. Takeuchi (JASRI/SPring-8), T. Nakano (GSJ/AIST), T. Nakamura (Tohoku Univ.)

はやぶさ2探査機は、C型小惑星リュウグ ウへのタッチダウンに成功し、2020年12月 にリュウグウ表層物質を地球に持ち帰る予 定である。探査機が取得したリュウグウの反 射スペクトルは暗く、水による弱い吸収を示 し、加熱を受けた含水炭素質隕石とよく似て いる[1-3]。本研究では、リュウグウ試料の初 期分析に向け、模擬物質として、非加熱およ び実験加熱 Murchison 隕石粒子を用意し、放 射光 X線 CT によるリハーサル分析を行った。

試料として非加熱および 400℃, 600℃で 50 時間加熱した Murchison 粒子 (~50 µm) を用 意し[4]、Ti 針またはカーボンファイバー上に 固定した。粒子はいずれも隕石のマトリクス 部分から取り出した。これらの試料について、 SPring-8 BL47XU で dual energy tomography (DET)法、scanning-imaging X-ray microscopy (SIXM)法を組み合わせ、高空間分解能 (~100 nm) X線 CT 撮影を行った[5]。これにより、 非破壊で粒子の三次元微細組織観察と構成 鉱物の同定を行うことができる。カーボンフ ァイバー上に固定した粒子については、KEK-PF BL3A で X線回折 (XRD) 実験も行った。

CT 像の解析から、非加熱 Murchison マトリ クスは主に細粒な serpentine と tochilinitecronstedtite intergrowth (TCI)からなり、~数 μ m サイズの forsterite, enstatite, Fe(-Ni) sulfide, calcite, magnetite を含んでいることがわかっ た。これらは、XRD の結果と整合的である。 DET 法によって得られた、バルク試料の X 線 吸収係数 (LAC 値) の二次元プロットは、 serpentine-cronstedtite 固溶線上のやや Mg に 富む点付近にブロードなピークを示す (Fig. 1a)。XRD から、400℃試料は加熱により TCI が分解していることがわかったが、見かけの 微細組織は非加熱試料とよく似ている。LAC 値の二次元プロットは、serpentine-cronstedtite 固溶線上のやや Mg に富む点付近と Fe に富 む点付近、それぞれにブロードなピークを示 す (Fig. 1b)。前者は非加熱試料のピークとほ ぼ同じ位置にあり、後者は加熱により新たに 生じた未同定相由来のものと考えられる。 600℃試料は、serpentine と上述の未同定相が 分解し、二次的な olivine, Fe-Ni メタル粒子が 形成している。非加熱および 400℃試料に比 べ 600℃試料は均質であり、LAC 値の二次元 プロットは、400℃試料の二つのピークの中 間点にブロードなピークを示す (Fig. 1c)。

以上のように、加熱程度の異なる含水炭素 質隕石をX線CT分析により見分けることが できた。リュウグウ試料についても同様に分 析し、これらの結果と比較することで、微細 組織や熱履歴に関する情報を非破壊で得ら れると考えている。

参考文献: [1] Watanabe et al. (2019), Science, 364. [2] Sugita et al. (2019), Science, 364. [3] Kitazato et al. (2019), Science, 364. [4] Mogi et al. (2017), The 80th Annual Meeting of the Meteoritical Society, Abstract #6225. [5] Matsumoto et al. (2019), Sci. Adv., 5.



Keywords: はやぶさ2初期分析, 炭素質コンドライト, 非加熱・加熱 Murchison, 放射光 X 線 CT *Corresponding author: m_matsumoto@tohoku.ac.jp

X線回折法からわかる CM コンドライトの多様性

今栄直也*(極地研・総研大)木村眞(極地研) Variations of CM chondrites evaluated from X-ray diffraction Naoya Imae* (NIPR, SOKENDAI)

X-ray random diffraction patterns of ten CM chondrites for various subtypes without or with secondary shock heating have been obtained using in-plane rotation method of polished thin section. Constituent phases are widely changed for subtype and degree of heating, and the wide variation is the striking feature of CM chondrites, distinguishing from other stony meteorites.

はじめに CM コンドライトは炭素質コンドライ トの化学的グループ中では最多で、水質変成作用 の程度が幅広いことから、その鉱物組み合わせは 多岐にわたる。さらに、2次加熱により脱水作用を 受けた CM も多い。含水鉱物形成反応を伴う水質 変成度(11 サブタイプ)[1]と脱水・再結晶化を伴う 熱変成度(4 ステージ)[2]の組み合わせは極めて多 い(11x4=44 種)。研磨薄片の面内回転法により粉末 X線回折に類似するパターンを取得し、解析した。

実験 極地研の X 線回折装置(SmartLab)を用いた。 40kV,40mA で発生させた CuKa 線を用いた。測定 範囲は 2q=3-90° である。用いた試料は 10 個の CM の研磨薄片で、QUE 97990 2.6, Murchison 2.5, DOM 03183 2.5, Y-791198 2.4, QUE 99355 2.3, SCO 06043 2.0, MET 01070 2.0, Y 980036 2.4-2.5 (II, B), Y 980051 2.4-2.5 (II), Jbilet Winselwan (JW) 2.3(-2.7) (II, B)であ る。サブタイプは主に[1]に基づく。カッコのロー マ数字とアルファベットは、それぞれ[2]と[3]によ る加熱度を表す。Y 980036 と Y 980051 は、本研究 に基づく。JW の熱変成は[4]による。着目した主な 鉱物と指数は以下である。蛇紋石 001,002 、トチ リナイト 002、かんらん石 020,130,021,041,122, 140、単斜エンスタタイト 021,220,310、透輝石 310、 カマサイト 110、トロイライト 114、ピロータイト 102、石膏 100、方解石 104、などである。組織や 組成との比較を電解放出形走査電子顕微鏡(JSM-7100F)およびエレクトロン・プローブ・マイクロ・ アナライザー(JXA-8200)を用いて行なった。

結果・議論 蛇紋石は鉄に富むクロンステタイトと マグネシウムに富むアンチゴライトからなりサブ タイプが減少すると増加する。トチリナイトは中 間のサブタイプに多く、高いサブタイプや低いサ ブタイプには産出しない。かんらん石、輝石、カマ サイトとトロイライトは、低いサブタイプほど減 少する。これらは着目した鉱物指数のX線回折強 度から規則的にわかる。加熱を受けた試料のうち、 Y980036とY980051は脱水しているが、JWには Mg蛇紋石が認められる。Y980036とY980051に は、熱変成を示唆する硫化鉱物組織(トロイライト にペントランダイトの析出物)が認められる。脱水 加熱源は短時間の衝撃加熱が組織観察から示唆さ れる。水質変成は母天体内部で生じた。

文献 [1] Rubin A. E. et al.,GCA71:2361,2007. [2] Nakamurra T., JMPS100:260,2005. [3] Kimura M. et al., M&PS46:431,2011. [4] King A. J. et al., M&PS54:521,2019.

Keywords: CM carbonaceous chondrites, serpentine, cronstedtite, tochilinite, X-ray diffraction

*Corresponding author: imae@nipr.ac.jp

シャーゴッタイト火星隕石の斜長石加熱再結晶化実験から 推測する衝撃加熱の影響について

三河内 岳* (東大・総研博/院理)、識名 里沙 (東大・院理)

Effect of residual heat of shergottite Martian meteorites as inferred from recrystallization experiments of plagioclase (maskelynite)

Takashi Mikouchi* (Univ. of Tokyo), Risa Shikina (Univ. of Tokyo)

はじめに:隕石の主要構成鉱物である斜長 石は強い衝撃を受けると屈折率が変化およ び非晶質化 (マスケリナイト化) するなどそ の性質が特徴的に変化することから衝撃変 成作用の重要な目安となっている。マスケリ ナイトはシャーゴッタイト火星隕石に普遍 的に見られるが、加熱により容易に結晶質の 斜長石に戻ることが知られており、その再結 晶化度は衝撃圧に依存する (Ostertag & Stöffler. 1982)。しかし、彼らの実験では衝撃 実験によって得られたマスケリナイトを加 熱しており、天然とは衝撃エネルギーが著し く異なることから(例えば、Tomeoka et al., 1999)、天然の衝撃変成試料を用いた再結晶 化実験とは異なる傾向を示す可能性がある。 そこで本研究では、マスケリナイトの斜長石 再結晶化の振る舞いを明らかにするため、異 なる衝撃圧を経験した 3 つのシャーゴッタ イト (Zagami < EET 79001 < ALH 77005 の順 に衝撃圧が高いと見積もられている: Fritz et al. 2005) の加熱実験を行い、マスケリナイト の斜長石再結晶化度の評価を試みた。

試料と実験:本実験では、Zagami, EET 79001, ALH 77005の小片(約5mm サイズで 1mm 厚)を、CO₂-H₂ガス混合炉(log/O₂=IW+2) で 800 ℃(24, 168 時間)、900 ℃(1, 8, 24, 168 時間)、1000 ℃(1 時間)で加熱した。薄片 試料作成後、光学顕微鏡で観察し、斜長石再 結晶度を評価した。鉱物組成は EPMA (JEOL JXA 8530F と JXA 8900L)で分析し、元素マ ップから再結晶斜長石の割合を求めた。

<u>結果と考察</u>: EPMA 分析によりマスケリナ イトとその再結晶化部の元素マッピング画 像を取得したところ、斜長石の再結晶により、 再結晶の起こっていないガラス部分(マスケ リナイト部分)は相対的にNa、特にKが濃 集し、Caは減少していくことが明らかになった。3種類の試料における再結晶化の結晶 粒サイズを比較すると、衝撃度が高くなるほ ど結晶粒が大きくなることが分かった。これ はOstertag&Stöffler(1982)と同様の結果であ り、再結晶斜長石サイズの違いは衝撃圧の相 対的な指標となる可能性がある。

マスケリナイトの再結晶化度を同じ加熱 条件下で比較すると、2番目に衝撃度の高い EETA 79001 が最も再結晶化しやすく、衝撃 度の一番低い Zagami が最も再結晶化しにく い結果が得られた。先行研究の Ostertag & Stöffler (1982)では、同じ加熱時間の試料では 衝撃度が高いほど再結晶化度が低いことが 示されていることから、本実験で得られた結 果は先行研究と異なる傾向を示した。これは、 より強い衝撃を受けた隕石では斜長石の原 子配列が大きく乱されたものの、衝撃度の高 さによる残留熱の影響も増大し、残留熱によ る原子配列の乱れの修復が起こっていたた めと考えられる。

また、Ostertag & Stöffler (1982)による衝撃 実験試料の加熱実験では、高い衝撃圧を受け た試料では全く再結晶化が起こらなかった が、天然試料を用いた本実験では高い再結晶 化度を示した。これは実験室実験と天然衝撃 イベントにおける衝撃エネルギーの伝播の 仕方、エネルギー量に差があり、残留熱の違 いによって引き起こされたものと考えられ、 Takenouchi et al. (2017)のシャーゴッタイト中 黒色カンラン石の研究で指摘されている残 留熱の影響を支持するものである。

Keywords: Shergottite, Maskelynite, Shock metamorphism, Reheating, Recrystallization *Corresponding: mikouchi@um.u-tokyo.ac.jp

ユレイライトの衝撃史と熱史について 山口亮*(極地研), Barrat, Jean-Alix (UBO-IUEM), 白井 直樹(都立大) Shock and thermal history of ureilites

Akira Yamaguchi (NIPR), Jean-Alix Barrat (UBO-IUEM), Naoki Shirai (TMU)

ユレイライトは、主にかんらん石と輝石か らなる分化隕石で、数%の炭素鉱物を含む。 ユレイライトは、内部が高温であった母天体 が大規模衝突で破壊されたため、衝撃変成作 用を受け急冷されたとされる。最近の研究で は、その母天体は非常に大きなもの(数百 km) だったとされる[1]。また、母天体内における 主要元素(Mg#)や同位体の不均質性が報告 されている[例えば 2]。他方、衝突による揮 発性元素の同位体分別過程も報告されてい る[3,4]。したがって、ユレイライトの研究は、 太陽系初期の原始惑星の物質進化過程を知 る上で非常に重要である。本研究ではユレイ ライトの組織や鉱物組成から衝突破砕時の 熱史を検討すると同時に、揮発性元素(特に Zn)の分別過程について検討した。

本研究では、12 個のユレイライトの観察お よび分析を行なった。組織観察は光学顕微鏡 および FE-SEM (JEOL JSM-7100)を用い、鉱 物組成の分析には EPMA (JXA-8200)および LA-ICP-MS (CETAC LSX-213 Thermo ElementXR)を用いた。

本研究で用いたユレイライトは結晶質も しくはモノミクト角礫岩で、主に低 Ca 輝石 とかんらん石、および数パーセントの炭素鉱 物を含む。普通輝石を含むものもある(Y 980110, NWA 3222)。かんらん石コアの Fo 組 成は77.0 (ALH-77257)から96.8 (NWA 2236) で、それぞれの隕石中の組成はほぼ均質であ る。Y 981810 には副成分鉱物としてクロマイ トを含む。

他のユレイライト同様、本研究で観察した ほとんどのユレイライトのかんらん石には 数十 µm 以下から数百 µm の幅の還元リムが 発達している。これらの還元リムは、母天体 破砕後の急冷と圧力降下の際の炭素鉱物と の反応により形成したと考えられている[例 えば 1]。

それぞれのユレイライトは粗粒グラニュ ラーな組織を持つが、輝石内部は様々な組織 を呈する。結晶質なもの、粗粒輝石の周囲に

Keywords: Shock history, thermal history, ureilite

*Corresponding author: yamaguch@nipr.ac.jp

細粒な輝石とガラス相を含むもの、また、ほ とんど(>90 vol%)が粒間にガラス相を含む 細粒な輝石の集合体からなるもの(例えば NWA 4511)にわけられる。これらのガラス 相を含む細粒輝石集合体は、衝突破砕時に溶 融し急冷固化したものだと考えられる。高温 時に衝撃変成を受け、かんらん石よりも輝石 のほうが融点が低いため、輝石が選択的に溶 融したためだとされる[5]。

Y 981810 には、クロマイト(数+μm)が 含まれる。クロマイト中の ZnO は、コアから リムヘゾーニングしている(~0.5-0.1 wt.%)。 このゾーニングは FeO/MnO 比と相関してい ることから、かんらん石と同様、還元作用の 結果であると考えられる。

組織および鉱物組成から得られた熱史と Zn 組成および同位体の関連性について検討 した。衝撃溶融を経験したユレイライト NWA 4511 と Y-790981 には Zn の大きな同位 体変動(δ⁶⁸Zn=2.02, 1.347)が報告されており 衝突の際の同位体変動過程の結果である可 能性が高い[4]。しかし、バルク Zn 含有量 (~100-300 µg/g)と熱史(加熱の強さ)との 明確な関係はみられない。また、Y981810中 のクロマイトの還元リムの Zn ゾーニングは、 衝撃加熱と急冷中の Zn の散逸を示すかもし れない。しかし、必ずしもすべてのユレイラ イトにクロマイトが観察されていないので、 全岩の Zn の同位体組成変動は説明できない。 したがって、他の鉱物に元素分別や同位体変 動過程が記録されていることになる。今後は、 Znの保持鉱物の探索と衝突破砕後のZnの挙 動について検討する。

参考文献: [1] Warren P.H. (2012) MAPS 47, 209-227. [2] Barrat J-A. et al. (2017) EPSL 478, 143-149. [3] Moynier F. (2010) Chemical Geology 276, 374-379. [4] Brugier Y-A. et al. (2019) GCA 246, 450-460. [5] Warren P.H. and Rubin A.E. (2010) GCA 74, 5109-5133.

Hコンドライトの Ar-Ar 衝撃年代と衝撃変成組織

竹之内惇志*(極地研),角野浩史(東大),山口亮(極地研,総研大)

Shock histories and Ar-Ar ages of H chondrites

Atsushi. Takenouchi* (NIPR), H. Sumino (Univ. of Tokyo), and A. Yamaguchi (NIPR, SOKENDAI)

隕石の衝撃変成作用は、天体衝突現象(= 固体物質の相対的な運動)を反映している。 そのため、隕石の衝突史を読み解くことで、 過去の天体運動の推定が期待される。本研究 では隕石の衝撃変成の程度や頻度の時代変 化を明らかにするため、衝撃変成組織観察と Ar-Ar 年代測定を合わせて行った。

試料は東京大学総合研究博物館より配分 された6つの平衡Hコンドライト(H4: Wellman(c)、Salaices、Ochansk、Seagraves;
H5: Nuevo Mercurio; H6: Ozona)を用いた。
HコンドライトはLコンドライトに比べて衝撃変成度は弱い[e.g., 1-2]が、<15億年や 35-45億年と幅広いAr-Ar年代を示す[e.g., 3]ため、天体衝突現象の発生時期と衝撃変成 度の時代変化を探る上では最適な試料である。それぞれのチップから組織観察用の薄片 を作成し、薄片作成に用いたチップを得た同 一の岩片からAr-Ar年代測定用の試料を得た。

組織観察は国立極地研究所の走査型電子 顕微鏡 (FE-SEM, JEOL JSM-7100F)を用いた。 鉱物相同定には電子顕微鏡に付属する電子 線後方散乱回折 (EBSD)解析装置 (AZtec, 0xford Instruments)を使用した。Ar-Ar 年 代測定用の試料 (21.0-26.3 mg)は、年代標 準のHb3gr 普通角閃石[4]、Ar 干渉同位体補 正用の合成 K₂SO₄及び CaF₂と共に、京都大学 複合原子力科学研究所において中性子線照 射を行った。各試料で~15 ステップの段階加 熱を行い、抽出・精製した Ar の同位体比を 希ガス質量分析計 (modified-VG3600)により 測定することで Ar-Ar 年代を求めた。

観察・分析の結果、Nuevo Mercurio と Ozona はほとんど衝撃変成組織を持たず、それらの Ar-Ar 年代はそれぞれ 4.524±0.004 Ga、 4.488±0.007 Ga であった。特に Nuevo Mercurio は高い空隙率を持ち、衝撃による王 縮を全く記録していなかった。Wellman (c)、 Salaices、Ochansk はいずれも細い衝撃溶融 脈を含んでおり、カンラン石や輝石は波状消 光を示した。マスケリナイトは衝撃溶融脈の

Keywords: Shock history, Ordinary chondrite, Ar-Ar age

*Corresponding author: takenouchia24@gmail.com

周囲で一部観察されるのみであった。衝撃溶 融脈は球状の硫化鉄、丸みを帯びた珪酸塩鉱 物片、その間を埋めるガラス質の基質で構成 されており、高圧鉱物は観察されなかった。 これらの隕石は中-高温ステップにおいてそ れぞれ3.835±0.007,4.420±0.010, 4.208±0.012 GaのAr-Ar 年代を示した。 Seagraves は全体でマスケリナイト化を示し、 衝撃溶融脈中にはパイロープやワズレアイ トといった高圧相が豊富に存在した。 SeagravesのAr-Ar 年代は低温ステップで~ 1.6 Ga、高温で~2.9 Gaと部分的な脱ガスを 示唆するスペクトルを示した。

Seagraves は比較的強い衝撃変成作用を示 すにも関わらず、Ar-Ar 年代が部分的なリセ ットに留まっていた。これは、1.6-2.9 Ga の若い時代の天体衝突が低温の天体同士の 衝突であり、温度の上昇が限定的ですぐに急 冷するため、Ar-Ar 年代の完全なリセットは 容易に起こり得なかったことを示唆する [e.g., 5]。他の隕石の高温ステップで見ら れた 3.84 Ga 以前の Ar-Ar 年代は、>3.84 Ga までは比較的弱い衝撃圧で強い熱の影響を 伴う衝撃変成が頻発していたことを示唆す る。これは、放射壊変や高頻度の衝突により 加熱された天体や、高い空隙率を持った天体 による衝突が一般的であった可能性を示し ている。また、Ar-Ar 年代のリセットと共に 弱い衝撃変成組織はかき消されると考えら れるため、Wellman (c)、Salaices、Ochansk に記録されている弱い衝撃変成組織は、それ らの中-高温ステップの Ar-Ar 年代よりも後 の衝撃変成の記録であり、3.8 Ga 以降は Ar-Ar 年代には反映されない程度の弱い天体 衝突が続いていたことを示唆する。

参考文献: [1] 木村 (2011) *日本惑星科学会誌* 20:132-138. [2] Wang et al. (2011) *Adv. in Pol. Sci.* 22:81-91. [3] Swindle et al. (2014) *Archaeology to Planet. Sci.* 378:333-347. [4] Roddick (1983) *GCA* 47:887-898. [5] Stephan and Jessberger (1992) *GCA* 56:1591-1605.

MgO-SiO2系非晶質ケイ酸塩微粒子の 水質変成過程その場観察

<u>伊神洋平</u>(京都大学)・土、山明(立命館大学/広州地球化学研究所) 山崎智也・木村勇気(北海道大学)・松本恵(東北大学)

In-situ observation for aqueous alteration process of amorphous silicate particles in the MgO–SiO₂ system

Yohei IGAMI*(Kyoto Univ.), Akira TSUCHIYAMA (Ritsumeikan Univ.), Tomoya YAMAZAKI, Yuki KIMURA (Hokkaido Univ.), Megumi MATSUMOTO (Tohoku Univ.)

始原的炭素質コンドライトから見出される非 晶質ケイ酸塩は、初期太陽系から保存された 最も始原的な物質の一つと考えられるが、多か れ少なかれ母天体での水質変成の痕跡が見ら れる[e.g., 1,2]。しかし反応性の高い非晶質ケイ 酸塩が水との接触直後にどのような変質プロセ スを辿るのかはそれほど明らかでない。本研究 では MgO/SiO₂=2.02, 1.15 の二種類の非晶質 ケイ酸塩(am-Fo, am-En)に対し、浸水 TEM 観 察、浸水 XRD 実験、溶液の pH 測定を行い、 また、乾燥した回収物も評価した。

浸水 TEM では、時間経過に伴い像のぼやけが見られた(Fig. 1)。また、水溶液の pH は上昇し、水との接触直後にはケイ酸塩からの Mg²⁺の溶脱が支配的に生じていると分かった。



Fig.1 am-En の浸水その場 TEM 像

浸水 XRD 実験では、M-S-H [e.g., 3]と呼ば れる非常に低結晶性の粘土鉱物に類似した水 和物のピークが生じた(Fig. 2)。生成速度は am-En に比べて am-Fo のほうが 10 倍以上大きい 結果であった。これは、M-S-H が非晶質ケイ酸 塩から溶解・析出を経て形成しており、am-Foの 非晶質構造の不安定性、水への溶解度の高さ が大きく影響するためと考えられる。



回収物の TEM 観察においては、M-S-H は 紐状またはごく小さな破片状で観察され、始原 的炭素質コンドライトのマトリクス中から見出され る低結晶質ケイ酸塩と極めて類似した組織を示 した(Fig. 3)。このような M-S-H は初期太陽系に おける水の流体活動の最初の痕跡と位置付け られるもので、非晶質ケイ酸塩と区別して扱うべ きである。また、M-S-H は浸水実験中だけでな く乾燥時にも生成し、二つは化学組成と構造が 僅かに異なっていた。コンドライト中にも複数の 起源をもつ M-S-H が混在している可能性があ り、注意深い分析から新たな情報が得られるか もしれない。



Fig.3 (a)am-En 実験回収物の TEM 像。(b)Acfer094 マトリクス 中の非晶質ケイ酸塩(Amo, [2]を改編)

【引用文献】

- [1] Leroux et al. (2015), GCA 170, 247.
- [2] Matsumoto et al. (2019), Sci. Adv. 5, eaax5078.
- [3] Roosz et al. (2015), Cement Concrete Res. 73, 228.

Key words: amorphous silicate, M-S-H, aqueous alteration, carbonaceous chondrite, in-situ experiment *Corresponding author: <u>y-igami@kueps.kyoto-u.ac.jp</u>

月面における硫化鉄の宇宙風化作用

松本徹(九州大), 野口高明(九州大), 飛松優(九州大), デニス・ハリス(イ エナ大), ファルコ・ランゲンホルスト(イエナ大), 三宅亮(京都大), 日

高洋(名古屋大)

Space weathering of iron sulfides on lunar soils

Toru Matsumoto*, Takaaki Noguchi, Yu Tobimatsu (Kyushu Univ.), Dennis Harries, Falko

Langenhorst (Jena Univ.), Akira Miyake (Kyoto Univ.), Hiroshi Hidaka (Nagoya Univ.)

【はじめに】大気のない天体表面では主に太陽風と微小隕石衝突によって表層の物質が時間変化する「宇宙風化」が進行する。地球外物質に残された宇宙風化の痕跡は天体表層のレゴリスの活動や年代、揮発性元素の分布を知る指標になる可能性がある。小惑星イトカワの微粒子の分析から、硫化鉄表面では金属鉄のウィスカー(ひげ状結晶)の伸長が見られ、特異な宇宙風化が起きていることがわかった(Matsumoto et al. 2020)。本研究では、イトカワと異なる天体の硫化鉄の宇宙風化を調べるため、月面から回収された砂に含まれる硫化鉄の表面組織を観察した。

【手法】アポロ11号,17号により月の海から 採取された大きさ200 µm 以下の粒子を走査 型電子顕微鏡(SEM: JSM-7001F)で観察し、硫 化鉄を探索した。SEM による表面観察の後、 11号の試料に含まれる硫化鉄から集束イオ ンビーム加工装置(FIB: FEI Helios NanoLab G3 CX)を用いて超薄切片を切り出し、透過型 電子顕微鏡 (TEM: Tecnai G2 FEG, JEM-3200FSK, JEM-ARM200F)で切片を観察した。 【結果と考察】

SEM 観察の結果、11 号、17 号の両試料ともに 硫化鉄の表面は多孔質であり、金属鉄ウィス カーが伸長している様子が見られた。TEM で 観察した硫化鉄は 2C 型の Troilite と非整数型 の超構造をもつNC pyrrhotite で構成されてい た。これらは NiAs 型の基本構造を共有し、 (001)面方向に沿った離溶組織を呈していた。 硫化鉄表面は c 面方向に伸びた孔に覆われて おり、内部には微小な泡が分布していた。泡 構造は太陽風(主に水素とヘリウム)が蓄積 して形成したと推定される。表面から深さ約 100 nm 程度に及ぶ範囲では結晶構造の乱れ が観察された。この領域の電子線回折図形は NiAs 構造(1C)に由来する回折斑点が支配的 であり、c軸方向にその2倍の単位格子をも っ 2C 構造の回折斑点は消えていた。この特 徴は、太陽風の打ち込みによって長距離の結 晶構造の秩序が乱れた結果だと考えられる。 また最表面の Fe/S は高い値を示した。この原 因として、太陽風の打ち込みによる原子の弾 き出しや太陽風水素との化学反応、衝突加熱 によって硫化鉄表面から硫黄が選択的に失 われたことが考えられる。硫化鉄から伸張し た金属鉄ウィスカーは bcc 構造を持ち、ほぼ 単結晶で構成される場合と、{011}面を共有 した多結晶で構成される場合が見られた。金 属鉄ウィスカーは硫化鉄表面の過剰となっ た鉄原子から成長したと推定される。

月粒子の硫化鉄表面における硫黄の消失 や金属鉄ウィスカーの存在はイトカワ粒子 の硫化鉄の特徴と同じであることから、大気 のない太陽系の天体において、硫化鉄の宇宙 風化はおよそ共通の変成過程を辿ることが 示唆される。表面積が広い細粒の月の砂は岩 石試料に比べて重い硫黄同位体に富むこと が知られており、これは硫化鉄の宇宙風化に 起因すると予想されてきた。本研究から推定 される硫化鉄からの硫黄の消失過程には、硫 黄の同位体分別作用を伴う可能性があり、こ の仮説を支持する。

Keywords: space weathering, iron sulfides, iron metal, whisker, lunar soil Corresponding author: matsumoto.toru.502@m.kyushu-u.ac.jp

微小試料の反射スペクトル測定

炭素質コンドライト隕石微小片と南極微隕石

<u>高瀬</u>美菜子(九大・院理), 野口 高明(九大・基幹), 松本 徹(九大・基幹), Pierre Beck (IPAG, グルノーブル・アルプ大), 山口 亮(極地研)

Reflectance spectroscopy of fine-grained samples:

Fragments of carbonaceous chondrites and Antarctic micrometeorites M. Takase*, T. Noguchi, T. Matsumoto (Kyushu Univ.), P. Beck (IPAG), R. Yamaguchi (NIPR)

はじめに:地球に落下する宇宙塵の主な起 源として C-complex 型小惑星, P・D 型小惑星, 彗星が示唆されている (e.g. Vernazza et al. 2015)。微小な IDPs や南極微隕石の拡散反射 スペクトル測定はこれらの起源を検討する 際に重要であるが, Bradley et al. (1996)以外は ごく最近まで行われていなかった。我々は隕 石微小片を用いて可視光拡散反射スペクト ルの測定方法を検討し,炭素質コンドライ ト隕石の微小片といくつかの南極微隕石の 反射スペクトル測定と比較を行った。

試料と方法: 顕微拡散反射スペクトル測定 は, Bradley et al. (1996)と同様に暗視野対物レ ンズを使用し、入射角 45°、反射角 0°で測定 した。ハロゲンランプを光源として Lambda Vision 製 SA-100S-PK1 分光器で波長域 420 -900 nm の拡散反射スペクトルを測定し、ス ペクトラロンを標準試料とした。 直径 30 μm 以下の Ivuna (CI1), Orgueil (CI1), Mighei (CM2), Murchison (CM2.5), ALH83100 (CM1/2), Renazzo (CR2), GRO95577 (CR1), Tagish Lake (C2 ungrouped)隕石のマトリック ス片 10 粒, 直径 12-64 µm の南極微隕石 8 粒 を各々スライドガラスの上に載せて分析し た。試料表面に焦点を合わせて 3-15 回測定 し, 平均値を求めた。暗視野対物レンズの照 射域よりも十分に大きな隕石試料をバルク 試料として、隕石毎に 10 回測定し、その平 均値を求めた。

結果と議論:炭素質コンドライト隕石の微 小試料は,420-800 nm 付近ではバルク試料と よく似たフラットなスペクルが得られた。 Orgueil, Mighei, ALH83100, Tagish Lake 隕石 の微小試料では 800-850 nm 以降で反射率が 低下する傾向が見られた。Maupin et al. 2019 ではこの低下は対物レンズの色収差の影響 を推定しているが,低下率が一様でなない ため、他の要因も検討中である。

CI コンドライトの場合, 500 nm 付近に弱い 吸収帯が見られた。Cloutis et al. (2011)は 500 nm 付近の吸収帯を磁鉄鉱によるものだとし ており, それと矛盾しない結果である。CM コンドライトの反射スペクトルは,700 nm 付 近のブロードな吸収帯が他の隕石よりも顕 著に見られた。これは Fe²⁺- Fe³⁺の電荷移動遷 移による吸収帯 (e.g. Cloutis et al., 2011)だと 考えられる。Renazzo, GRO95577 のスペクト ルはそれぞれ Mighei, ALH83100 と似た。CR, CM コンドライトは似た水質変質のバリエ ーションがあること (e.g. Brealey et al., 2006) を反映している可能性がある。

南極微隕石の拡散反射スペクトルは 700-750 nm 付近の反射率が 14%近くに達するも のや,450-850 nm の広範囲でフラットな反射 率 (3%程度)を示すものなど多様であった。 Keller and Messenger (1997)の 測定した L2011*B2 に似たスペクトル形状を持つもの も存在した。なお、特に高い反射能を持つも のは数μmかそれ以上の大きさを持つ輝石や カンラン石を含んでいた。また、隕石微小片 で見られた Fe²⁺- Fe³⁺電荷移動由来の吸収帯 は認められなかった。こうした違いは両者の 原材料や炭素質コンドライト隕石と南極微 隕石の水熱変成の程度の違いに起因する可 能性がある。今後は分析数を増やし鉱物学的 特徴との対応関係を検討する予定である。

Keywords : reflectance spectra, carbonaceous chondrite, Antarctic micrometeorite *Corresponding author : takase.minako.231@s.kyushu-u.ac.jp

タイプ3普通コンドライトの衝撃回収実験

<u>宮原正明*</u>, 枝長潤之介(広島大・理), 山口亮(極地研), 小林敬道 (NIMS), 関根利守(大坂大学・理), 中村綾花(広島大・理) **Shock and recovery experiments of type 3 ordinary chondrites** <u>Masaaki Miyahara*</u>, Junnosuke Edanaga (Hiroshima Univ.), Akira Yamaguchi (NIPR), Takamichi

Kobayashi (NIMS), Toshimori Sekine (Osaka Univ.), and Ayaka Nakamura (Hiroshima Univ.) Shock and recovery experiments of H3 and L3 ordinary chondrites were conducted in the shock pressure range of 11–43 GPa to reproduce shock-induced melts and deformed chondrules. As a result, shock-induced melting occurs above 11 GPa at least. There is a positive relationship between shock pressure and the aspect ratios of chondrules.

1. はじめに

普通コンドライトには非平衡組織を持つ 岩石学 Type 3,熱変成作用による平衡組織 を持つ岩石学 Type 4-6 がある。この内,岩 石学 Type 3 は普通コンドライト母天体の表 層を構成していたと考えられている。

Miyahara et al. (2020)は母天体の破壊 プロセスを解き明かす為,岩石学 Type 3-6 に存在する衝撃溶融組織と高圧相の調査を 行った。その結果,岩石学 Type 3にも衝撃 溶融組織と高圧相が存在することが判明し た。また,衝撃溶融組織を含む岩石学 Type 3 の試料ではコンドリュールが扁平状である ことに気付いた。

そこで、本研究では岩石学 Type 3 普通コ ンドライトのコンドリュールの塑性変形と 衝撃溶融の再現を試みるため、衝撃回収実験 を行った。

2. 実験試料と実験手法

ALH-78084 H3 とY-793375 L3 の厚さ 1.5 mm の両面研磨チップを作製した。このチッ プから超音波加工装置を用いて φ 12 mm のデ ィスク試料を打ち抜き,SUS304 のコンテナ に封入した。衝撃銃実験は NIMS に設置され た一段式火薬銃を使用した。衝撃圧はインピ ーダンスマッチング法で求めた。衝撃銃実験 は衝撃圧 11-43 GPa の範囲で行った。衝撃実 験後,コンテナを切断し,鏡面研磨した後に FE-SEM で組織観察を行った。コンドリュー ルのアスペクト比計測は画像解析ソフトを 用いた。

3. 結果と考察

出発物質である ALH-78084 H3 と Y-793375 L3 のコンドリュールのアスペクト比はそれ ぞれ 1.19 と 1.22 (中央値) であった。衝撃 実験後回収された全ての試料で溶融組織が 見つかった。溶融組織はシリケイトの樹枝状 結晶と Fe-Ni-FeS のユーテクチック組織を 示す球体で構成されていた。即ち,タイプ3 普通コンドライトは少なくとも 11 GPa の衝 撃圧でも衝撃溶融が起きることを意味する。

コンドリュールのアスペクト比は,ALH-78084 H3 と Y-793375 L3 のいずれにおいて も衝撃圧の上昇と共に大きくなった。つまり, コンドリュールの塑性変形が衝撃変成作用 により起きている。衝撃圧とコンドリュール のアスペクト比は一次式で近似できる。ALH-78084 H3 と Y-793375 L3 では一次式に顕著 な違いはなく,アスペクト比の変化はコンド リュールサイズには依存しない。また,炭素 質コンドライトの衝撃実験結果も考慮する と,非平衡コンドライトでは衝撃圧とアスペ クト比の一次式に明確な差異はない。

引用文献

[1] Miyahara M. and 8 authors, 2019. Can highpressure polymorphs clarify an ordinary chondrite parent-body breakup? JpGu Meeting 2019, abstract: PCG22-03.

Keywords: Shock experiment, type 3 ordinary chondrite, chondrule, flattening, melting Corresponding author: miyahara@hiroshima-u.ac.jp 一般社団法人日本鉱物科学会2020年オンライン年会講演要旨

ジルコン U-Pb 年代とチタン濃度の同時定量分析: 大崩山花崗岩体への適用

<u>伊藤大智(山形大)*</u>,石橋梢(山形大),坂田周平(東京大・地震研), 横山立憲(原子力機構),小北康弘(原子力機構), 八木公史(蒜山地質年代学研究所),大野剛(学習院大),湯口貴史(山形大)

Simultaneous determination of zircon U–Pb age and titanium concentration using LA-ICP-MS: A case study of the Okueyama granite,

Kyusyu, Japan.

Daichi Ito (Yamagata Univ.)*, Kozue Ishibashi (Yamagata Univ.), Shuhei Sakata (Tokyo Univ.), Tatsunori Yokoyama (JAEA), Yasuhiro Ogita (JAEA), Koshi Yagi (Hiruzen Institute for Geology and Chronology Co., Ltd.), Takeshi Ohno (Gakushuin Univ.), Takashi Yuguchi (Yamagata Univ.)

本研究では、3岩相から構成される大崩山花 崗岩体(黒雲母花崗岩・ホルンブレンド黒雲母 花崗岩・ホルンブレンド黒雲母花崗閃緑岩)に 対して、ジルコンのカソードルミネッセンス像観 察に基づく成長構造の分類およびレーザーア ブレーション試料導入を備えた誘導結合プ ラズマ質量分析法(LA-ICP-MS)による同一分 析地点におけるジルコンU-Pb年代およびチタン 濃度の同時定量分析を実施した.U-Pb年代か らはジルコンの結晶化年代、チタン濃度からはT i-in-zircon温度計を用いることで結晶化温度を 導出できる.この結果から大崩山花崗岩体の温 度・時間履歴(冷却プロセス)を論じた.このよう に得られる冷却プロセスは隆起・侵食史の解明 にも寄与する.

LA-ICP-MSによる分析には学習院大学のN d:YAGレーザーアブレーション装置(NWR-213) およびトリプル四重極ICP-MS (Agilent8800)を 組み合わせたものである.本研究では分析条件 を検討し、⁴⁸Ti⁺が同じ質量電荷比(*m*/z比)のイ オンとの干渉を防ぐために、O₂ガスをリアクショ ンガスとして用いた,それにより,プロダクトイオ ンとして⁴⁸Ti¹⁶O⁺が生成され,*m*/z比を変化させ, 干渉イオンの除去が可能となる.

分析の結果,大崩山花崗岩の3岩相におい てU-Pb年代およびチタン濃度が得られ,年代値 は大崩山花崗岩体の既存研究や新規に所得し た黒雲母K-Ar年代と整合的であった.黒雲母 花崗岩の試料から14.6 ± 1.1 Maから11.8 ± 1.3 Maの年代値, 2.1 ± 0.1 ppmから27.9 ± 1. 4 ppmのチタン濃度を得た.チタン濃度から得 られた結晶化温度は, 620-850℃を示した.

得られた温度・時間履歴では、岩相間でマグ マの冷却プロセスに大きな差異は認められず、 ジルコンの冷却温度から黒雲母のK-Arの閉鎖 温度までマグマ溜まりの急冷が生じていることが 解明された.

謝辞:本研究は,経済産業省資源エネルギ ー庁委託事業「平成31年度高レベル放射性廃 棄物等の地層処分に関する技術開発事業(地 質環境長期安定性評価技術高度化開発)」の 成果の一部である.

Keywords:zircon, U-Pb age, Ti-in-zircon thermometer, CL image, LA-ICP-MS, Okueyama granite. *Corresponding author: daichi1219861111@yahoo.co.jp

スペイン、EL Hoyazo 火山の岩石学的研究: 深部由来マグマの証拠

伴雅雄・樋渡日和(山形大)・Antonio M. Álvarez-Valero(サラマンカ大)・Leo M. Kriegsman(ナチュラリス生物多様性センター)・佐藤初洋(山形大)

Petrological study of El Hoyazo volcano, Spain: Traces of magmas from deeper parts

Masao Ban* • Hiyori Hiwatashi (Yamagata Univ.) • Antonio M. Álvarez-Valero (Salamanca Univ.) • Leo M. Kriegsman (Naturalis Biodiversity Center) • Motohiro Sato (Yamagata Univ.)

We performed petrologic and geochemical studies of the dacites of the El Hoyazo volcano and found the evidence of mafic magmas ascended from deeper parts.

El Hoyazo volcano is the Neogene acid volcano South Spain. The rocks are dacites having plagioclase, quartz, amphibole, and pyroxene phenocrysts in hyalo-ophitic textured groundmass. Based on the chemical compositional and the textural features, the rocks were formed by mixing mainly of three magmas. These are (i) high-SiO₂ dacites with An-poor (<50%) plagioclase and Mgpoor biotite; (ii) high-SiO₂ andesites with intermediate-An (50-70%) plagioclase and intermediate-Mg biotite; and (iii) an andesitic magma with An-rich (>80%) plagioclase, Mg-rich pyroxene, and magnesio-hornblende. These would consist a zoned magma chamber in shallow crust.

We found the traces of the mafic magmas, which injected the stratified magma chamber from deeper parts. The traces of the mafic magmas include (1) mafic inclusions displaying quenched textures, (2) crystal clot type inclusions composed of An-rich plagioclase, Mg-rich pyroxene, and phlogopite, (3) heterogeneous pyroxene phenocrysts, (4) tschermakitic hornblendes. Some of the pyroxenes and hornblendes have sieved textured rim. The compositional variations of the crystals in the inclusions, the pyroxenes, and the hornblendes indicate the mafic magmas were differentiated during ascent by fractionating the crystals. The most early crystalized hornblende shows the crystallization depth deeper than ca. 15 km. The preservation of the sieved textured rims indicate that the mafic magma would inject to the shallow chamber short time before the eruption.

Keywords: magmas from deeper part, mafic inclusion, crystal clot type inclusion, high-P hornblende, El Hoyazo volcano

*ban@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

モンゴル,ハンガイ山地第四紀ハルグイット火山におけ る溶岩流の定置過程

<u>大場</u> 司・星出隆志・近藤恵太・ナツァグドルジ ムンフエルデネ(秋田大学)・井村 匠(山形大学)

Emplacement process of Plateau lava from the Quaternary Harguit volcanoe, Khangai Mountains, Mongolia

Tsukasa Ohba*, Takashi Hoshide, Keita Kondo, Natsagdorj MunkhErdene (Akita Univ) Takumi Imura (Yamagata Univ)

Emplacement process of the plateau lava from Harguit volcano, Central Mongolia, was investigated from the vertical vesicle distribution of the lava and a one-dimensional cooling model calculation. The temperature of lava was estimated at 1150C based on the olivinecpx geothermometer. The upward fining of vesicle cannot be explained by cooling of a static emplaced lava. While a surface solid crust was developing by cooling, lower fluid magma is replenished by new vesicle-bearing magma. Bubbles trapped in the viscous boundary layer coalesced to become larger and the final size is larger in the lower part than upper part as the duration of the layer is longer in the lower lava.

1. まえがき

中央モンゴル後期更新世〜完新世ハルグ イット火山の粗面玄武岩質安山岩質溶岩の 定置過程を検討した。本火山は我々が最近 発見した火山であり、台地状溶岩と火砕丘 からなる。溶岩流は 33km²にわたり広がっ ており、縄状構造等の表面構造を有し、か つ表面はブロック化する Rubbly pahoehoe lavaの惨状を呈する。溶岩台地上に密に Tumuli が発達し、頂部クレフトを中心に溶 岩ブロックが崩落している。ここでは、溶 岩台地北部の3地点での溶岩断面の観察を 中心に、定置過程について検討した。

2. 岩石学的特徵

台地状溶岩を構成する岩石は、かんらん 石、普通輝石、斜長石斑晶を含むミュジア ライトである。かんらん石と単斜輝石斑晶 それぞれのリム化学組成を用い、Loucks (1996)のかんらん石・単斜輝石温度計により 約1150℃の結果が得られた。

3 気泡分布

3地点において,溶岩断面の気泡の垂直 分布を測定した。溶岩基底は確認できず, 溶岩中~上部のみ露出している。いずれの

Keywords: Mongolian volcano, Plateau lava, Vesicle distribution, Cooling process 地点も上部数十 cm は気泡分布には垂直変 化が乏しく,系統的変化が認められない。 その下に気泡の数密度が低く径が大きいゾ ーンが認められる。一地点では,露頭基底 では気泡をほとんど含まない。

4 定置溶岩の一次元冷却と気泡上昇

厚さ5mと仮定し、1150℃の溶岩が定置 した場合の冷却固化と気泡上昇の関係を計 算したところ、約2週間で全体が固結する 結果となった。1 c m以上の気泡は即座に溶 岩表面付近へ濃集するか表面から抜けだ し、1-10mmの気泡は大きいほど上部に集 まる級化構造を示し、1mm未満の気泡はほ ぼ分級しない。また、冷却中は表面の固体 殻と下部低粘性溶岩の間に高粘性の境界層 が生じ、そこに気泡が封じ込められる。

5 解釈

計算から導かれる気泡分布構造と実際の 観察は異なる。これは、定置した溶岩によ るものではなく、固体殻の下に気泡を含む 溶岩が連続的に流入した結果生じたものと 考えられる。気泡のサイズ分布は、高粘性 境界層での気泡のトラップと合体により説 明できる。下部では境界層の存在時間が長 いため、気泡が合体成長できたと考えられ る。

中部日本土岐花崗岩体に生じる熱水変質作用

--炭酸塩鉱物の産状区分に基づくCL像観察と化学的特徴---

初川悠・中島和夫・湯口貴史(山形大)

Hydrothermal alteration in the Toki granitic body, central Japan: -Observation for cathodoluminescence patterns and chemical characteristics of carbonate minerals in terms of their petrographical classification -

Haruka Hatsukawa* · Kazuo Nakashima · Takashi Yuguchi (Yamagata Univ.)

中部日本の土岐花崗岩体では,温度低下に 伴って,1. 黒雲母の緑泥石化,2. 斜長石の変 質,3. 炭酸塩鉱物の晶出の順で,熱水変質プ ロセスが進行することが報告されている(西 本ほか,2008; Nishimoto and Yoshida, 2010).本 研究では熱水変質プロセスの最終段階にあ たる「3. 炭酸塩鉱物の晶出」に着目し,熱水 一鉱物間の定量的な物質移動の解明を目的 とする.ここでは炭酸塩鉱物の産状分類とそ れに基づく微量含有成分や CL (カソードル ミネッセンス) 像の特徴を報告する.

土岐花崗岩体は岐阜県東濃地域の土岐市 ~瑞浪市にわたって露出する深成岩体であ る. 試料は瑞浪超深地層研究所内 06MI03 号 坑の深度 500m から採取された.

偏光顕微鏡による鏡下観察に基づいた炭酸塩鉱物の産状区分と SEM-CL 像観察による炭酸塩鉱物の成長様式の把握, EPMA による微量成分の定量分析を行った.その結果, 産状区分では,炭酸塩鉱物の形状から塊状と 脈状に大別され(図1),さらに周辺鉱物との 境界の産状に基づいて細分される.

CL 像観察では,塊状と脈状の炭酸塩鉱物 のどちらも輝度の明暗差が存在し,特に塊状 炭酸塩鉱物はリム部分の輝度が高く,CL 像 の輝度の明暗と BSE 像の濃淡が一致してい た.一方,脈状炭酸塩鉱物は一部で縞状の輝 度の明暗分布が見られた.

EPMA 分析では微量成分含有量が CL 像の 輝度の明暗差に依存していた.高輝度域には, 塊状の炭酸塩鉱物では Mn, Fe 含有量が多く, 脈状の炭酸塩鉱物では比較的 Sr 含有量が多 い傾向が見られた.今後はデータの拡充を図 りつつ,空間的な位置関係等の議論を加えて 熱水-鉱物間の物質移動の検討を行う.



図1 塊状(左図)と脈状(右図)の炭酸塩鉱 物の SEM 像

Key words: Carbonates, Petrographical classification, Cathodoluminescence, Minor elements, EPMA, Mass transfer *Corresponding author: <u>ksjars1214@yahoo.co.jp</u>

高速拡大海嶺の下部地殻マグマ溜まり構造—オマーン国際陸 上科学掘削孔 GT1A・GT2A のコア試料解析結果より

海野 進・普代貴大・草野有紀・石塚 治・田村明弘・森下知晃

The structure of lower crustal magma chamber below a fast-spreading ridge — Insight from the core analyses of the Oman ICDP drill hole GT1A & GT2A

S. Umino*, T. Fudai, Y. Kusano, O. Ishizuka, A. Tamura, and T. Morishita

The ICDP Oman Drilling Project drilled the lower crustal section of the Oman Ophiolite in Wadi Gideah, north of Ibra and recovered 400 m long cores each from Hole GT1A and GT2A. We describe the microstructures and estimate the amount of trapped melt in the lower crustal gabbro samples and discuss the conditions of magmatic and hypersolidus deformation that operated in the lower crustal magma chamber beneath the Oman paleoridge axis.

Cored samples are predominantly olivine gabbros with deformed olivine aggregates and clinopyroxene with quarter structures embedded in granoblastic plagioclase and large euhedral plagioclases with resorbed turbid cores. These textures suggest deformation under the presence of melt, which assisted complete recovery of strain through recrystallization of fine-grained plagioclase and overgrowth of euhedral rims around magmatic plagioclase cores. Poikilitic and ophitic clinopyroxene occur sporadically throughout the holes, which are commonly present in the upper gabbros. Hypersolidus deformation structures are present irrespective to depth.

The lower GT1A and higher GT2A sections range in whole-rock Mg#s of 72-83 and 68-79, respectively. The lowest Mg#s overlap those of the sheeted dikes above. The whole-rock compositions are mainly controlled by accumulation of plagioclase, olivine, clinopyroxene and interstitial melts. The lower whole-rock Mg# and higher REEs and HFSEs of GT2A suggest larger amounts of trapped melt at stratigraphically higher levels. The amounts of trapped melt were estimated by LREE concentrations in the clinopyroxene cores, and by assuming LREE abundance in trapped melts to be equivalent to that of the sheeted dikes. Mass balance calculations yield the amount of trapped melt in gabbros to be 5 to 10 mass% in general and 25 mass% at most.

Poorly developed modal layering, common hypersolidus deformation, ubiquitous zoned cumulus minerals and common ophitic clinopyroxenes as well as the amount of trapped melt >5 mass% are all characteristics of foliated gabbros. In addition to this, field observations of the gabbros in Wadi Gideah show poorly develop modal layering but foliation defined by shape-preferred orientation of clinopyroxenes in the stratigraphic levels including both GT1A and GT2A holes. We concluded that both GT1A and GT2A holes sampled the thick foliated gabbros in Wadi Gideah section, which crystallized on the axial melt lens floor and were transported downward in the lower crust.

Keywords: Oman ICDP, GT1A>2A, magma chamber, fast-spreading ridge, foliated gabbro

* sesumin@staff.kanazawa-u.ac.jp

ジルコンの U-Pb 年代とチタン濃度の同時取得:黒部川花崗 岩体,土岐花崗岩体,遠野複合深成岩体を用いたアプローチ

<u>石橋梢(山形大)</u>,坂田周平(東京大·地震研),横山立憲(原子力機構), 伊藤大智(山形大),小北康弘(原子力機構),

八木公史(蒜山地質年代学研究所),大野剛(学習院大),湯口貴史(山形大)

Simultaneous determination of zircon U–Pb age and titanium concentration using LA-ICP-MS: Case studies of the Kurobegawa granite, the Toki granite and the Tono plutonic complex.

Kozue Ishibashi* (Yamagata Univ.), Shuhei Sakata (Tokyo Univ.), Tatsunori Yokoyama (JAEA), Daichi Ito (Yamagata Univ.), Yasuhiro Ogita (JAEA), Koshi Yagi (Hiruzen Institute for Geology and

Chronology Co., Ltd.), Takeshi Ohno (Gakushuin Univ.), Takashi Yuguchi (Yamagata Univ.)

本研究では、ジルコンのU-Pb年代とチタン濃度の同時定量分析手法を構築し、その手法を 黒部川花崗岩体・遠野複合深成岩体・土岐花 崗岩体に適用し、手法の妥当性と温度・時間履 歴を論じる.U-Pb年代からはジルコンの結晶化 年代、チタン濃度からは結晶化温度を導出する ことができる.結晶中の同一地点から得られた 年代・温度の情報をカソードルミネッセンス像観 察から推測される内部構造と関連付けることで、 単一のジルコンから岩体の温度・時間履歴(冷 却プロセス)を議論することができる.このように 得られる冷却プロセスは隆起・侵食史の解明に も寄与する.

レーザーアブレーション試料導入を備えた誘 導結合プラズマ質量分析法(LA-ICP-MS)によ る分析には、日本原子力研究開発機構東濃地 科学センターの Analyte G2(エキシマレーザー) 及び Agilent7700(四重極型 ICP 質量分析装置) を用いた.⁴⁹Ti を分析対象とすることで、同じ質 量電荷比(*m*/*z* 比)をもつイオンの干渉を防ぎチ タン定量の信頼性を確保した.

分析の結果, U-Pb 年代は全ての分析点において年代値を取得することができた(黒部川花 崗岩体:8.88 ± 1.20 Ma から 0.45 ± 0.35 Ma, 土 岐花崗岩体:80.72 ± 5.11 Ma から 69.41 ± 7.29 Ma, 遠野複合深成岩体:127.41 ± 7.39 Ma から 110.23 ± 6.46 Ma). チタン濃度の定量では, 濃 度が低いことが原因で, 黒部川花崗岩体で全 23 点中 20 点, 土岐花崗岩体で全 26 点中 10 点が定量下限を下回る値を示した(定量下限: 1.92 – 3.35 ppm, ガスブランク値の標準偏差の 10 倍として計算). 一方, 遠野複合深成岩体は 他 2 岩体よりもジルコンのチタン濃度が高く, 全 25 点中定量下限を下回ったものは 1 点のみで あった.

各岩体の年代値は既存研究のデータと整合 的であった.また,遠野複合深成岩体から得ら れた温度・時間履歴は,約 900 ℃から 620 ℃ へ急冷する挙動を示した.

このようにチタン濃度が十分に高いことが期 待できるジルコンにおいては,本研究の分析条 件で U-Pb 年代とチタン濃度の同時定量が可能 である.

謝辞:本研究は,産業省資源エネルギー庁 委託事業「平成31年度高レベル放射性廃棄物 等の地層処分に関する技術開発事業(地質環 境長期安定性評価技術高度化開発)」の成果 の一部である.

Keywords: zircon, U-Pb age, Ti in zircon thermometer, CL image, LA-ICP-MS

*Corresponding author: s191501m@st.yamagata-u.ac.jp

東北日本弧,磐司岩火山岩類の K-Ar 年代

岩田尚能*・石井六夢・沼宮内信・齋藤和男(山形大学理学部)

K-Ar dates of Banji-iwa Volcanic Rocks, northeastern Japan Arc

IWATA, Naoyoshi*, ISHII, Mutsumu, NUMAKUNAI, Makoto and SAITO, Kazuo (Yamagata Univ.)

We measured K-Ar dates of volcanic rocks from Banji-iwa Volcanic Rocks. K-Ar dates of stages I and II volcanic rocks, Daitodake, Senoharayama, Yamagata Kamurodake, Minamiomoshiroyama and Koazumadake are ca.2.0–1.5 Ma, ca.2.0–1.4 Ma, ca.1.8–1.6 Ma, ca.2.0–1.6 Ma, ca.1.6 Ma and ca.1.8 Ma, respectively. K-Ar dates of the Banji-iwa Volcanic Rocks range from ca.2.0 Ma to ca.1.4 Ma. No apparent date differences are presented between eruptive stages of the Banji-iwa Volcanic Rocks.

警司岩火山岩類は山形県-宮城県境付近に位置する単成火山と複成火山の複合体で、デイサイト~安山岩質の溶岩および火山砕屑岩からなる.山本・石川(2006)は磐司岩火山岩類の詳細な地質学的・岩石学的研究を行い、磐司岩火山岩類の活動を、水中での火山活動で特徴付けられるI期・II期と、陸上での複成火山および溶岩円頂丘の形成で特徴付けられるIII期の、3つの形成期に分類した.I~III期の各期間の境界に時間間隙は認められていないとしている.磐司岩火山類の放射年代値は、三村(2001)が報告したK-Ar年代(1.67 Ma,神室岳)のみが得られている.

警司岩火山岩類の火山岩試料に対して K-Ar 年代測定を行った. I 期噴出物北太郎川溶 岩からは約 1.5 Ma の年代値が得られた. II 期 噴出物磐司岩火山砕屑岩部層からは約 1.5 Ma, カブト岩火山砕屑岩部層からは約 2.0-約 1.5 Ma の年代値が得られた. III 期噴出物の 大東岳火山岩類からは約 2.0-約 1.4 Ma, 瀬の 原山火山岩類からは約 1.8-約 1.6 Ma, 山形神 室岳火山岩類からは,約 2.0-約 1.6 Ma,南面 白山溶岩円頂丘からは約 1.6 Ma,小東岳溶岩 円頂丘からは約 1.8 Ma の年代値が得られた.

警司岩火山岩類のK-Ar年代値は約2.0-約 1.4 Maの範囲に分布し、形成期が異なること による明確な年代差が見られないことが明 らかになった。

引用文献

- 三村弘二(2001)東北日本火山フロントに沿 う七ツ森火山岩,神室岳及び青麻火山の K-Ar 年代,地質調査研究報告, **52**, 309-313.
- 山本裕朗・石川賢一(2006)東北本州弧,磐 司岩火山岩類の地質と岩石,岩石鉱物科 学,**35**,53-69.

Keywords: K-Ar dates, Banji-iwa Volcanic Rocks, Northeastern Japan Arc,

*Corresponding author: iwata@sci.kj.yamagata-u.ac.jp
北上山地,堺ノ神深成岩体の形成プロセスの解明 :岩石学的研究による貫入定置プロセスの空間的解釈

<u>鈴木哲士</u>·浅井信夫·中島和夫·湯口貴史(山形大学) Intrusive and emplacement processes of the Sakainokami plutonic body in the Kitakami Mountains, NE Japan

Satoshi Suzuki*, Nobuo Asai, Kazuo Nakashima, Takashi Yuguchi (Yamagata University)

北上山地の地質構造は中・古生界の堆積岩 類とそれを貫く火成岩類で構成される(生出 ほか,1989).また,北上山地の深成岩類は, 岩相変化に富み,斑レイ岩〜花崗岩まで広い 分布を持つことで特徴付けられる(片田ほか, 1971).研究対象である堺ノ神深成岩体は, 複雑な岩相変化を示すことが報告されてお り(Kato and Hama, 1976),堺ノ神深成岩体は 北上山地のミニチュアモデルとして捉える ことができる.本報告では,堺ノ神深成岩体 の貫入・定置プロセスの解明のために,岩石 記載や全岩化学分析の結果から岩相区分の 再検討を行う.

堺ノ神深成岩体は Kato and Hama (1976)に よって,野外調査と鏡下観察から3つの岩相 に分類され,その形成は分別結晶作用による ことが論じられている.本研究では貫入・定 置プロセスの空間的な解釈を行うために,全 120個の試料を採取した.得られた試料から, 薄片観察に基づく岩石記載(モード),全岩 化学組成の取得を行った.その結果,Kato and Hama (1976)の岩相区分を再検討する必要が 生じた.Kato and Hama (1976)は本岩体を黒 雲母含有両輝石普通角閃石斑レイ岩(A 岩 相),黒雲母普通角閃石モンゾ斑レイ岩~閃 緑岩(B 岩相),黒雲母普通角閃石花崗閃緑 岩(C 岩相)に分類した.岩石記載や全岩化 学組成の結果から,A・B 岩相は Kato and Hama (1976)の定義を踏襲する.

一方, C 岩相は C1 とC2に細分すること ができる. C1 は C 岩 相の中央に位置し, C2 は C1 を取り囲む ように周縁部に位置 する (図 1). また, C2 に比べCl の方が優白 質 (C1:SiO₂ 量が 65 wt.%以上, C2:56~60 wt.%: 図 2) である. さらに B・C 岩相中に いずれの岩相の特徴 にもあてはまらない 岩相が確認され,新た に D 岩相を定義した (図 1). D 岩相の特 徴としては斜長石と 角閃石に富み(モード で 90 vol.%以上), 全 岩化学組成で SiO2 量 は 46~53 wt.%を示 す. また, 野外調査で の貫入関係や各岩相



図2SiO2量の空間的分布

の出現鉱物,全岩化学組成から A 岩相から D 岩相の順に貫入が生じたことが推定され る.

Keywords: Sakainokami plutonic body, Crystallization differentiation, lithofacies

*Corresponding author: <u>s191508m@st.yamagata-u.ac.jp</u>

カソードルミネッセンス像およびチタン濃度定量による石英の 結晶化プロセス解明:大崩山花崗岩体を例に

<u>渡邊みのり(山形大)</u>*,加藤丈典(名古屋大),小北康弘(原子力機構), 湯口貴史(山形大)

Crystallization process of quartz deduced from cathodoluminescence patterns and titanium concentration: Case study of the Okueyama granite <u>Minori Watanabe (Yamagata Univ.)</u>^{*}, Takenori Kato (Nagoya Univ.), Yasuhiro Ogita (JAEA), Takashi Yuguchi (Yamagata Univ.)

石英は珪長質な深成岩に普遍的に産出す る鉱物であり、石英の結晶化プロセスの解明 はマグマ溜まりの冷却過程の解明に寄与す る.本研究ではカソードルミネッセンス(CL) パターンと微量に含有されるチタン(Ti)濃度 を組み合わせ、石英の結晶化プロセスを論じ る.研究対象は宮崎県北部の大崩山花崗岩体 である.大崩山花崗岩から採取した試料を観 察・分析し、CL 像および Ti 濃度を取得した.

石英の CL 像取得は山形大学の SEM-CL (JEOL IT100A+Gatan mini CL)を用い,石英 中の Ti 濃度定量は名古屋大学宇宙地球環境 研究所の EPMA(JEOL JCXA-733)を用いた.

Ti 濃度定量の分析条件は,4 つの分光結晶 (PET)をTiの検出に割り当て,加速電圧15

kV,照射電流 60 nA, ビーム径 20 μm, 1回 の測定時間を 200 s (ピーク:100 s, バックグ ラウンド:50 s ずつ)とし,同一地点で 8 回 (計 1,600 s)カウントした値を積算すること により 1 点の定量値を得た.

大崩山花崗岩体の石英の CL 観察の結果, オシラトリーゾーニングなどの累帯構造を 持つ内部構造がしばしば観察される.石英の Ti 濃度は 17 ± 11 ppm から 382 ± 10 ppm の幅を有し,全点の加重平均は 93 ± 11 ppm (N=148) となった.ルチルが産出するため TiO₂の活動度を 1 と仮定し,TitaniQ 地質温 度計(Wark and Watson, 2006)を適用すると,Ti 濃度に対応して最高温度が 939±20℃,最低 温度が 556±68℃と導出された.

石英粒子の CL パターンと Ti 濃度の関係 を図 1 に示す. コアの CL 低輝度域において 比較的高い Ti 濃度を持つのに対して, リム 部(図 1 下部)の高輝度域でも比較的高い Ti 濃度を示す. つまり, CL の輝度の明暗と Ti 濃度が関連しない可能性を示しており, CL パターンと Ti 濃度の関連を示した Yuguchi et al. (2020)と異なる結果となった。



図1 大崩山花崗岩体の CL 像とチタン濃度

Keywords: Quartz, EPMA, Cathodoluminescence pattern, TitaniQ thermometer, The Okueyama granite *Corresponding author: s205006m@st.yamagata-u.ac.jp

四国北西部高縄半島に分布する領家帯花崗岩類の Sr-Nd 同位体組成と起源物質

下岡和也*、齊藤哲(愛媛大学)

高橋俊郎(新潟大学)、谷健一郎(国立科学博物館)

Sr-Nd isotope compositions and source material on the granitoids in Ryoke belt, Takanawa Peninsula, northwest Shikoku

Kazuya SHIMOOKA*, Satoshi SAITO (Ehime Univ.), Toshiro TAKAHASHI (Niigata Univ.) Kenichiro TANI (National Museum of Nature and Science)

1.はじめに 西南日本の領家-山陽帯には白亜 紀後期に形成された花崗岩類が分布している. 領家-山陽帯は白亜紀東アジア大陸東縁の仮想 的大陸地殻断面と考えられており(例えば, Nakajima 1996), 領家-山陽帯に分布する花崗 岩類の起源を検討することは大陸成長を議論 する上で非常に重要である.

四国北西部高縄半島には領家帯に属する花 崗岩類・苦鉄質岩類,変成岩類が広く分布して いる.当地域の花崗岩類について,越智(1982) による岩石記載,Kagami et al. (1988)による全 岩 Rb-Sr アイソクロン年代の検討,Shimooka et al. (2019)によるジルコン U-Pb 年代の検討がな されているが,Sr-Nd 同位体組成データに基づ く起源物質の検討についてはこれまで詳細な 議論がなされていない.そこで本研究では, 当地域の花崗岩類・苦鉄質岩類および変成岩 類について全岩化学組成および Sr-Nd 同位体 組成分析の結果から,起源物質の検討を行っ た.

2.全岩化学組成 ノルム An-Ab-Or 構成量比に よる分類により,当地域の花崗岩類はトーナ ル岩質岩,花崗閃緑岩質岩,花崗岩質岩に区 分され,これらは越智(1982)のモード組成に基 づく岩体区分と調和的である.ハーカー図上 では,特に微量元素について,複数の組成ト レンドが認められる. **3. Sr-Nd 同位体組成** 花崗岩類計 20 試料につい て Sr および Nd の同位体比を分析した. Shimooka et al. (2019)によるジルコン U-Pb 年代を もとに補正した Sr-Nd 同位体組成は, それぞれ ɛSrI: +35.2 - +50.0, ɛNdI: -6.3 - -3.3 を示す. 花崗 岩類の岩相, 全岩化学組成と同位体組成の間 には対応関係は認められない.

4. 議論 ハーカー図上での組成トレンドは、当 地域の花崗岩類が複数のマグマから形成され たことを示唆する.一方で,花崗岩類の Sr-Nd 同位体組成は比較的狭い範囲を示し,異なる 組成トレンドを示す花崗類であってもその起 源が類似していることを示唆している.また, 高縄半島周辺に分布する苦鉄質岩類は花崗岩 類と類似した同位体組成を示しており(例えば, Kodama et al. 2019),苦鉄質岩類が花崗岩類の 起源物質であることを示唆している.以上の ことから,高縄半島に分布する花崗岩類は, 白亜紀アジア大陸東縁でのマントル由来苦鉄 質マグマの底づけにより形成された苦鉄質下 部地殻を起源とする可能性がある.

引用文献: Kagami et al. (1988) Geochem. J. 22, 69-79. Kodama et al. (2019) J. Mineral. Petrol. Sci. 114, 99-104. Nakajima (1996) Trans. Royal Soc. Edinburgh, Earth Sci. 越智(1982) 地質学雑誌 88, 511-522. Shimooka et al. (2019) J. Mineral. Petrol. Sci. 114, 284-289.

Key word: Takanawa Peninsula, Granitoids in Ryoke belt, Sr-Nd isotopes, Source materials *Corresponding author: shimooka19961213@yahoo.co.jp

黒部川花崗岩における石英の チタン濃度とカソードルミネッセンス像の関係

<u>山嵜勇人</u>(山形大)・加藤丈典(名古屋大)・小北康弘(原子力機構)・ 湯口貴史(山形大)

Relationship between cathodoluminescence patterns and titanium concentration in quartz from the Kurobegawa granite

Hayato Yamazaki* (Yamagata Univ.), Takenori Kato (Nagoya Univ.), Yasuhiro Ogita (JAEA), Takashi Yuguchi (Yamagata Univ.)

黒部川花崗岩はジルコンのU-Pb年代が10-0.8Ma であることから、地表に露出する花崗 岩の中では世界で最も若い岩体であり (Ito et al., 2013),年代学的な研究が盛んに行われ てきた。また,黒部川花崗岩の祖母谷温泉付 近では,優白質岩と優黒質岩が非常に狭い範 囲で混在する領域が認められる。本研究の目 的は,この優黒質岩と優白質岩の混在領域に おける岩石学的情報を取得し,それらの形成 プロセスを解明する事である。

本研究は両岩相の主要鉱物である石英に 着目し、カソードルミネッセンス(CL)像とチ タン(Ti)濃度の関係から、優黒質岩と優白質 岩の形成プロセスの相違を論じる。石英の CL 像取得は山形大学の SEM-CL (JEOL IT100A+Gatan mini CL)を用いた。化学分析 には名古屋大学宇宙地球環境研究所の EPMA(JEOL JCXA-733)を使用した。分析条 件は Yuguchi et al. (2020)を参照されたい。

優黒質岩と優白質岩の石英の CL パターン の特徴として,累帯構造がない点が挙げられ る。一方,多くの CL パターンは石英が複数 のサブグレインから構成される事を示唆す る(図1)。優黒質岩の石英粒子のCLパター ンとTi濃度の関係を図1に示す。この粒子 中ではCL像の輝度の明暗とTi濃度が関連せ ず,CLパターンとTi濃度の関連を示した Yuguchi et al. (2020)と異なる結果となった。



図 1. 優黒質岩の石英の CL 像と Ti 濃度 Ti 濃度の最大値は、 優黒質岩が 44±11 ppm、 優白質岩が 116±11 ppm であり, 優黒質岩と 優白質岩の石英の Ti 濃度の含有量には異な った特徴を持つ。 岩体中でルチルは見出され ないものの, イルメナイトが産出するため活 動度 0.5 を仮定し(Schiller and Finger, 2019), これらを Wark and Watson (2006)の TitaniQ 地 質温度計に適用すると, 優黒質岩は約 780℃, 優白質岩は約 890℃の温度条件が得られた。 これは生成温度条件の相違を示唆する。

Keyword: Quartz, Cathodoluminescence pattern, Titanium concentration, EPMA, Kurobegawa granite

*Corresponding author: s191514m@st.yamagata-u.ac.jp

阿武隈帯中部, 南蔵王地域・栗子地域の 白亜紀花崗岩類・変成岩類の岩石記載

丸山純一,加々島慎一(山形大)

Petrography of the granitic and metamorphic rocks in Southern Zao and Kuriko areas, central part of Abukuma Belt, Northeast Japan

Jun-ichi Maruyama*, Shin-ichi Kagashima (Yamagata Univ.)

東北日本の阿武隈帯の南部地域では深成岩 類の研究が盛んに行われてきた.しかし阿武 隈帯北部~中部地域の岩石学的な研究はあま り行われていない.阿武隈帯全体の火成活動 を解明するために北部~中部地域の岩石学的 な研究は重要である.南蔵王および栗子地域 は阿武隈帯中部に位置し,その基盤岩類は後 期白亜紀の花崗岩類・変成岩類から構成され ている.本研究では山形県高畠町大滝,宮城県 七ヶ宿町の不忘山南方,龍ヶ岳東方,福島県福 島市大滝宿付近から花崗岩類・変成岩類を合 計 31 試料採取し,岩石記載,全岩・鉱物化学 組成分析を行った.その結果を報告する.

花崗岩類は主に黒雲母角閃石花崗岩類であ る.主成分鉱物は石英,斜長石,カリ長石,黒 雲母,角閃石,緑泥石,副成分鉱物はアパタイ ト,ジルコン,白雲母,緑簾石,不透明鉱物か らなる.黒雲母の緑泥石化,斜長石のソーシュ ライト化がみられるため熱水変質を被ってい ると考えられる.全岩化学組成分析の結果, SiO2量は61.9-76.5 wt.%を示し,SiO2の増加 に伴ってTiO2,Al2O3,FeO*,MgO,MnO,P2O5 の減少がみられる.南蔵王地域の花崗岩類は 周辺岩体の蔵王地域(吉田ほか,2018)・栗子地 域西方(加々島ほか,2016)のトレンドと調和

Keyword: Abukuma Belt

*Corresponding author: jm.zbcd.223.z@gmail.com

的である.

変成岩類は黒雲母片麻岩・ザクロ石黒雲母 片麻岩・ザクロ石白雲母片麻岩などからなる. ほぼすべての変成岩に発達した片麻状構造が みられる、変成岩の鉱物組み合わせは、ザクロ 石±白雲母±珪線石±菫青石+黒雲母+石英+ 斜長石+カリ長石 ± アパタイト ± ジルコン ± 不透明鉱物である. Al 量に乏しく Al 鉱物が あまりみられない、片麻状構造が発達し、鉱物 組み合わせが阿武隈変成岩と類似しているこ とから広域変成作用により形成したと考えら れる.一方で不忘山南方の変成岩類には周囲 の花崗岩類に向かって変成度の上昇がみられ るため、花崗岩体を熱源とした接触変成作用 を受けたと考えられる.しかし、のちの変質作 用を被っているため、どの鉱物が接触変成作 用を被っているか判別できない.

今後はさらなる花崗岩・変成岩の岩石記載 を行い,変成岩の温度-圧力履歴の解明を目指 している.

引用文献

加々島ほか,2016,日本地質学会第123年学 術大会講演要旨; 吉田ほか,2018,日本地質 学会第125年学術大会講演要旨

北上山地,遠野複合深成岩体の鉄チタン酸化鉱物の 離溶組織と化学組成

小北康弘*(原子力機構),湯口貴史(山形大学)

Exsolution textures and chemical compositions of Fe-Ti oxide minerals from the Tono plutonic complex, northeast Japan

Yasuhiro Ogita* (JAEA), Takashi Yuguchi (Yamagata Univ.)

深成岩中のマグネタイトやイルメナイトといっ た鉄チタン酸化鉱物の組織・化学組成は、マグ マ溜りの温度条件や酸化還元状態の指標とな る(Buddington and Lindsley, 1964).北上山地 の遠野複合深成岩体において、産状の異なる 複数のタイプのラメラを有するイルメナイトを見 出した.本報告では、組織(ラメラの形状や境界) の記載や化学組成について報告する.観察・ 分析には、原子力機構東濃地科学センターの EPMA(JEOL JXA-8530F)を用いた.なお、本 研究で使用した岩石試料は、発表者が山形大 学在籍時に取得したものである.

遠野岩体のイルメナイトは、概ね半自形~他 形を呈し、粒径は最大 300 µm 程度である. イ ルメナイトには、離溶組織を有する粒子が認め られた. 組成像を取得したところ、低輝度の母 相中に高輝度のラメラが認められた(Fig. 1). ラ メラは、イルメナイト粒子の長軸方向に平行に 配列しており、高倍率の観察によると、丸みを 帯びた境界を有し比較的大きなラメラ(Type-1) や、シャープな境界を有するサブミクロンサイズ のラメラ(Type-2)、Type-1 ラメラ中にさらに小さ なスケールのラメラ(Type-3)が存在することを見 出した(Fig. 1).

化学組成分析の結果, 母相は FeO を 40 wt%, TiO₂を 50 wt%, 若干の MnO を含んでいた. ラ メラ部分の化学組成は, 点分析が困難であるた め元素マップにより取得した(Fig. 2). その結果,



Fig. 2. Elemental map of ilmenite.

Type-1 ラメラは FeO を主成分としており, TiO₂ や MnO が全く含まれていない. Type-2 及び Type-3 のラメラは細粒であるため, 化学組成分 析には, さらに高倍率下でのマッピングが必要 となる. このような多段階の離溶組織は, マグマ 溜りの冷却過程において生じるものであり, そ の詳細な化学組成分析は, 結晶質岩体が経験 した温度時間履歴及び酸化還元状態の変遷を より高精度に解明することを可能にする.

謝辞:本研究は経済産業省資源エネルギー 庁委託事業「令和2年度高レベル放射性廃棄 物等の地層処分に関する技術開発事業(地質 環境長期安定性評価技術高度化開発)」の成 果の一部である.

Keywords: Ilmenite, Exsolution texture, Tono plutonic complex, Granite, EPMA *Corresponding author: ogita.yasuhiro@jaea.go.jp

中部沖縄トラフ伊平屋北海丘 チムニー中の共晶組織の成因

<u>大森敬太</u>(東北大・院理),長瀬敏郎(東北大・総科博), 野崎達生(海洋機構),栗林貴弘(東北大・院理) Genesis of coprecipitation textures in chimney sample

from Iheya-North knoll, middle Okinawa Trough

K. Ohmori* (Tohoku Univ.), T. Nagase (Tohoku Univ.), T. Nozaki (JAMSTEC),

T. Kuribayashi(Tohoku Univ.)

【はじめに】海底熱水噴出孔付近に形成され る海底熱水鉱床は、これまで黒鉱のモダンア ナログとして比較されてきた。現世での海底 熱水鉱床のチムニーに類似した組織をもつ 鉱石が黒鉱中でも報告されている。しかし、 これら陸上の黒鉱試料と現世のチムニー試 料の組織について、電子線後方散乱(EBSD)法 を含めた鉱物学的比較は十分には行われて いない。両者の組織の鉱物学的比較には、ま ず、現世のチムニーの組織の特徴やその形成 過程を理解することが必要である。

チムニーには、2種の鉱物の同時沈殿から なる様々な共晶組織が特徴的に認められる。 中部沖縄トラフ伊平屋北海丘から採取した チムニーには、内壁部分に近い部分に閃亜鉛 鉱-黄銅鉱共晶組織が認められる。これに対し、 外壁に近い部分では閃亜鉛鉱-方鉛鉱共晶組 織が認められる。今回の研究の目的は、閃亜 鉛鉱-方鉛鉱共晶組織の結晶方位解析および 組成分析を行うことで、この共晶組織の成因 を明らかにすることである。

【手法】中部沖縄トラフ伊平屋北海丘オリジ ナルサイトおよびアキサイトから得られた チムニー試料について、反射顕微鏡ならびに 走査型電子顕微鏡により構成鉱物の組織を 観察し、組成分析にはエネルギー分散型 X 線分光装置を用いた。方位解析には、EBSD 法 (OXFORD, Aztec EBSD system)を用いた。

【結果】 関亜鉛鉱-方鉛鉱共晶組織は、サブ組 織①~③に分類される。組織①:サブミクロ ンサイズの関亜鉛鉱-方鉛鉱の集合体、組織 ②:数十 µm スケールの関亜鉛鉱と、形態的 異方性をもつ数十 μ m スケールの方鉛鉱から なる懸滴状組織、組織③:一方向に伸長した 形態的異方性を示し、数十~数百 μ m の長さ と数 μ m~数十 μ m の幅をもつ方鉛鉱と、そ れを取り囲む数 μ m~数十 μ m スケールの閃 亜鉛鉱。組織③において、方鉛鉱の伸長方向 は<100>または<110>とほぼ平行である。方鉛 鉱は、閃亜鉛鉱に覆われている部分と覆われ ていない部分の幅の方が広い。各組織にお いて、閃亜鉛鉱と方鉛鉱の間に結晶学的方位 関係は認められない。組織は、チムニーの成 長と共に組織①から組織③へと変化する。

【考察】チムニーの閃亜鉛鉱-方鉛鉱共晶組織 は、閃亜鉛鉱と方鉛鉱が、熱水が急冷される 核形成頻度の高い環境で沈殿し、その後チム ニーの成長と共にチムニー内部に取り込ま れ、核形成頻度の低い環境で成長する過程で 方鉛鉱の<100>および<110>方向以外への成 長が閃亜鉛鉱によって阻害されることによ って形成される。

関亜鉛鉱-黄銅鉱共晶組織についても、サブ 組織①~③に分類され、チムニーの成長と共 に組織①から組織③へと変化する。各組織で 粒径は変化しないが、黄銅鉱の形態的異方性 が強くなっていくことから類似した形成過 程をもつことが示唆される。

今後、陸上の黒鉱鉱石中のチムニー組織に 共晶組織が今回の観察結果と同様に分布し ていることが認められるかどうかを確かめ ることが、黒鉱鉱床の真の形成場を知るうえ で重要である。

Keywords : Sphalerite, Galena, Coprecipitation, Chimney, Kuroko

Corresponding author : keita.omori.s6@dc.tohoku.ac.jp

リスウェナイト化に伴う金属鉱化作用

藤巻 勇帆・渡辺 寧・越後 拓也(秋田大・国際資源)

Metallic mineralization associated with listwanitization

Yuho Fujimaki*, Yasushi Watanabe, Takuya Echigo (Akita Univ.)

リスウェナイト (listwanite) とは熱水変質 を受け, 珪化・炭酸塩化した超塩基性岩を指 す用語で, 金や銀, 銅, ニッケル, コバルト, 水銀などの鉱化作用を伴う. リスウェナイ トNi-Co鉱床はモロッコの Bou Azzer 鉱床に 代表され, 国内でも変質した蛇紋岩に伴わ れる Ni-Co鉱床がいくつか報告されている. 本研究では新潟県大倉 Fe-Ni 鉱床, 埼玉県長 瀞 Ni-Co 鉱徴地, 兵庫県夏梅-大屋 Cu-Ni 鉱 床でリスウェナイト化に伴う Ni-Co 鉱化作 用を明らかにするために岩石記載や流体包 有物の研究を行なった.

新潟県大倉鉱床は新潟県南魚沼市に位置し, 数十mオーダーの蛇紋岩ブロックを含む泥 質片岩に花崗岩が貫入している.蛇紋岩は リスウェナイト化により,フクサイト,滑石, アクチノ閃石,緑泥石に変質している.その 緑泥石を伴うリスウェナイトの櫛歯状石英 脈中に自形の硫砒ニッケル鉱がTe-Bi鉱物と 共生して産する(図 1).石英の流体包有物は 気液二相包有物と岩塩を含む多相包有物か らなり,それぞれ 290.0~323.3 ℃・5.7~13.4 wt.%および 306.8~321.1 ℃・31.6~33.1 wt.% の均質化温度と塩濃度を示す.

埼玉県長瀞地域では三波川帯の泥質片岩に 蛇紋岩が分布している. 蛇紋岩はリスウェ ナイト化によりドロマイトや滑石に変質し, 半自形の含 Ni 輝コバルト鉱や磁硫鉄鉱と共 生するペントランド鉱が産する(図 2). ドロ マイト中の流体包有物は 116.7~158.9 ℃・ 2.1~4.5 wt.%の均質化温度と塩濃度を示す.

兵庫県夏梅-大屋鉱床は兵庫県養父市に位置し,蛇紋岩に花崗岩およびデイサイトが 貫入している.花崗岩周辺では蛇紋岩がフ クサイト,滑石,アクチノ閃石に変質してい る.また,蛇紋岩と泥質片岩の境界の断層破 砕帯では滑石,緑泥石,ドロマイトに変質し ており,夏梅鉱床では樹枝状の紅砒ニッケ ル鉱とそれを交代する硫砒ニッケル鉱が磁 鉄鉱や砒鉄鉱,硫砒鉄鉱と共生して産する (図 3).大屋鉱床では針状の針ニッケル鉱が 産する.夏梅鉱床上部の磁硫鉄鉱を伴うド ロマイト中の流体包有物は170.3~212.0℃・ 2.2~6.2 wt.%の均質化温度と塩濃度を示す. これらの鉱床における Ni-Co 鉱物はフクサ イトを伴う強変質帯ではなく,変質度が小 さく、中性からアルカリ性の変質鉱物である緑泥石や滑石を伴うリスウェナイトに産出していた.これは、蛇紋岩中のNiやCoが熱水により溶脱された後、母岩との反応によるpHの上昇と温度低下により鉱物として沈殿したことを示唆する.



図1 大倉鉱床の硫砒ニッケル鉱の産状



図2長瀞地域の含Ni輝コバルト鉱の産状



図3夏梅鉱床の紅砒ニッケル鉱の産状

keywords: listwanite, serpentinite, hydrothermal alteration, Ni-Co mineralization, fluid inclusion *Corresponding author: yuho0504@hotmail.co.jp

西グリーンランド南部の中太古代地質帯中に産する 超苦鉄質岩の交代作用・変成作用と成因

西尾郁也*(金沢大),森下知晃(金沢大),Juan Miguel Guotana(金沢大),田村 明弘(金沢大),板野敬太(金沢大),Kristoffer Szilas(コペンハーゲン大),針金 由美子(産総研),谷健一郎(国立科博),D.Graham Pearson(アルバータ大)

Metasomatism, metamorphism and origin of the Mesoarchean Ulamertoq ultramafic body in southern West Greenland

Ikuya Nishio*(Kanazawa Univ.), Tomoaki Morishita (Kanazawa Univ.), Juan Miguel Guotana (Kanazawa Univ.), Akihiro Tamura (Kanazawa Univ.), Keita Itano (Kanazawa Univ.), Kristoffer Szilas (Univ. of Copenhagen), Yumiko Harigane (Geological Survey of Japan/AIST), Kenichiro Tani (National Museum of Nature and Science), D. Graham Pearsom (Univ. of Alberta)

西グリーンランド南部の太古代地質帯中 には超苦鉄質岩が片麻岩中に数 m-数 100m 規模で包有されるように産する.太古代の 超苦鉄質岩からは初期地球の上部マントル の情報を得ることが期待されるが,その成 因は未解決である(e.g., Szilas et al., 2018).超 苦鉄質岩は含水鉱物を含んでおり、交代作 用などの二次的な組成改変を受けている可 能性がある.そこで本発表では中太古代地 質帯中で最大規模の Ulamertoq 超苦鉄質岩体 を研究対象とし,超苦鉄質岩の記載岩石学 的・化学的特徴を報告する.

超苦鉄質岩,超苦鉄質岩を切る花崗岩質 岩脈と周囲の片麻岩の境界には局所的に含 水鉱物濃集層と直方輝岩脈が観察される. 構成鉱物の Mg#,重希土類元素の含有量か ら,境界の岩相が花崗岩質岩脈/片麻岩由来 の流体/含水メルトと超苦鉄質岩の局所的な 反応によって形成されたことを示唆する.

直方輝石と含水鉱物である角閃石は境界 から離れた超苦鉄質岩中にも普遍的に観察 される.直方輝石の化学組成は低い Cr₂O₃, Al₂O₃, CaO 含有量で特徴付けられる.これ はSiO₂に富む流体/メルトとカンラン石との 反応によって形成された二次的な直方輝石 の化学組成に類似する(Ishimaru et al., 2007). 角閃石は Sr と Eu の負異常を示す. この特徴 は境界の岩相中の角閃石には見られないこ とから超苦鉄質岩体が局所的な交代作用と は異なる広範囲の交代作用を受けているこ とを示唆する.

本岩体中のダナイトー試料からチタニア ンクリノヒューマイトが発見され,超苦鉄 質岩が加水一脱水変成作用を経験している 可能性が指摘されている(Nishio et al., 2019).

先行研究の多くは全岩化学組成の組成幅 が深海性カンラン岩のそれと類似すること からとけ残り岩起源であると結論づけてい る(Friend et al., 2002). Ulamertoq超苦鉄質岩 の全岩化学組成も同様の組成幅を示すが, この組成幅はダナイトに二次的な直方輝石 と角閃石を付加する交代作用の程度の違い を示していると考えられる.

以上の結果から Ulamertoq 超苦鉄質岩体は ダナイト質集積岩起源であり,後の交代作 用によって多様性を得ていることを示唆す る.今後,火成岩としての形成条件等を検 討するときには注意が必要である.

Keywords: Archean, Ultramafic rock, Metasomatism, Metamorphism, SW Greenland *Corresponding author: ikuya240@kanazawa-u.ac.jp

炭素含有物質の重要性:地球の多様物質形成における特徴

三浦保範(無職/元山口大)

Significance of carbon-bearing minerals: Earth case with variety

Yasunori MIURA (Non/Post Yamaguchi Univ.)

Minerals on solid-system of planetary bodies are not simple formation, but related rock system of planetary bodies. Based on experimental results of carbon-bearing materials, the sizes and composition are dependent on global water system of planetary system. This means that characters of minerals are different between Earth and other planetary bodies (including Asteroids)..

はじめに:地球の鉱物固体物の形成は三圏の固 体圏で安定的に生成されているが動的な生成物 と理解されていない。本件では三圏で安定的に存 在できる炭素含有物に着目して筆者が長く国内 外で学術活動した経験と成果をもとに地球惑星 の鉱物物質の展開に寄与し、地球外の鉱物を対比 的に全圏視野から解明するのが目的である。

地球鉱物の問題点と解決法:鉱物のデータベー スである地球の鉱物は大結晶で共通な組成で人 工物の合成も可能である。しかし地球外の古い天 体は水惑地球とは異なり、初期無水圏であったの で、海水圏の存在で「地球型鉱物」が多数できたこ とになる。本件では、その相違を炭素含有物の形 成で実証している。この新手法は、鉱物・岩石の 特徴が無水惑星(小惑星)と水惑星地球で異なり、 水惑星形成過程が非常に特異的であることを示 す。換言すれば無水惑星で水惑星が散逸したので あればこの鉱物の特徴が確認できるはずである。

地球鉱物を再現する室内実験:地球の鉱物結晶 は、地球圏の三状態物質に相当する加熱後冷却等 で室内再現できる。全圏の三状態を形成し消滅を 繰り返すには、地球内部起源の地震・火山でなく、 地表で衝突衝撃波による過程が継続的に可能で ある。実験では、炭素含有物の気体・溶液物質か ら鉱物固体の生成し、無水の気化固化条件ではミ クロな鉱物物質集合体が生成し、溶液中でのガス 照射固化条件ではより大きな炭素含有物鉱物結 晶が生成している事が分かった(知財登録済)。

地球と地球外の生成鉱物の特徴:本室内実験に おいて無水でも水惑星地球の鉱物の一部が再現 できた。水惑星の形成は無水惑星に地球外衝突後、 全域の蒸発固体内保存の展開により、海水圏形成 と活動で地球鉱物結晶が生成した。地球外の鉱物 生成環境の議論には対比的な考察が必要である。

まとめ:惑星鉱物は単純形成固体ではなく、惑 星体固体圏の特徴を示す。炭素含有物質の本実験 により生成固体のサイズと組成は惑星系の全域 の海水圏の有無に依存する。水惑星地球の鉱物は 多様な大きさと幅広い組成を示すが、無水圏惑星 (小惑星)の鉱物のサイズと組成は限定している。 以上から鉱物形成の水環境が地球と他の惑星・小 惑星と異なり、多様な地球型鉱物物質は海水圏の 環境を受けていることが本実験で示唆できた。

参考文献:三浦保範 (1996)「衝撃波ハント・ブ・ック」 (シュブ・リンガ・フェアラークTokyo), 1073-1209. Miura Y. (2017) Planet. Sci.-2050, 8101 (USA). Miura Y. (2018) IMA2018 (Melbourne, Australia) 2039.

Keywords: Various minerals, Water-system planet Earth, Carbon-bearing grains yasmiura50@gmail.com

インド Aravalli-Delhi 造山帯に露出する シュードタキライト形成の摩擦溶融プロセス

<u>岡崎淳哉</u>*, 安東淳一, Das Kaushik (広島大) Frictional melting process during formation of pseudotachylyte, Aravalli-Delhi orogenic belt, India

Jun-ya Okazaki*, Jun-ichi Ando, Kaushik Das (Hiroshima Univ.)

はじめに:シュードタキライト (Pst) は断層 面に沿って発達し、高速すべりに起因する摩 擦溶融によって形成される。従って Pst は過 去の断層運動の情報を保持する重要な岩石 である。Pst は主に脆性変形領域で形成され るが、マイロナイト化に伴って形成されるも のも報告されている(例えば Chattopadhyay et al., 2008)。すなわち塑性変形領域において断 層運動が生じていることが Pst から示唆され る。では、なぜ塑性変形領域において断層運 動が生じているのか?この断層発生メカニ ズムは現在も議論されている。本研究ではイ ンド Aravalli-Delhi 造山帯に露出する花崗 片麻岩中に、脆性、塑性領域で形成されたと 思われる2種類のPstを対象に、微細組織観 察と鉱物相の同定およびその化学組成分析 から、各々の摩擦溶融プロセスを考察し、さ らに塑性変形領域での Pst の成因を明らかに することを目的とした。

結果:露頭観察において、母岩の面構造に対して、"平行な Pst 脈"と"大きく斜交する Pst 脈"を確認した。"平行な Pst 脈"は母岩の塑性変形と同じ応力場で形成されたと考えられる。

微細組織観察では、どちらの Pst 脈にも両 端に急冷による黒色脈が存在する。"平行な Pst 脈"の急冷縁の幅は、"大きく斜交する Pst 脈"よりも大きい。これは冷却速度の違いを 示しており、"平行な Pst 脈"は"大きく斜交 する Pst 脈"より冷却速度が遅いと考えられ る。Pst 脈内に岩片として残る鉱物を比較す ると、"平行な Pst 脈"は主に石英、珪線石で あるのに対して、"大きく斜交する Pst 脈"は それらに加えて、斜長石、カリ長石が多く存 在している。またどちらの Pst 脈にも母岩で 多く含まれていた黒雲母は岩片として残っ ていないため、黒雲母は完全に溶融している と考えられる。しかし、特に"平行な Pst 脈" で、基質中に針状の黒雲母が多く形成されて おり、これらはメルトから結晶化したものと 考えられる。これらの鉱物の融点から、メル トの最高温度は"平行な Pst 脈"は 1400-1726℃、"大きく斜交する Pst 脈"は 1200-1300℃であったと考えられる。しかし、非平 衡溶融や黒雲母の脱水による融点の降下を 考慮すると、実際は推定より低い温度であっ たと考えられる。上記から、"平行な Pst 脈" は塑性変形領域、"大きく斜交する Pst 脈"は 脆性変形領域でそれぞれ形成されたと考え られ、それらの摩擦溶融プロセスは以下であ る。まず断層運動により母岩が破砕され、高 速すべりに起因する摩擦溶融によってメル トが生じる。この時、"平行な Pst 脈"は"大 きく斜交する Pst 脈"よりもメルトの最高温 度が高く、斜長石、カリ長石はほとんど溶融 してしまった。その後、"平行な Pst 脈"は"大 きく斜交する Pst 脈"より冷却速度が遅いた め、幅の大きい急冷縁が形成され、またメル トからは針状の黒雲母が晶出する。

また塑性変形領域で生じたと考えられる "平行な Pst 脈"では以下のことが分かった。 母岩中の黒雲母のへき開面((001)面)は不 規則な方向を向いているが、Pst 脈に近づく につれ、片理面に平行な向きに定向配列して いる。黒雲母の(001)面はファンデルワール ス力による結合であり強度が非常に小さい。 この観察事実から、片理面が弱面として働き、 応力集中を引き起こし、片理面において歪速 度が増加して脆性破壊に至ったと考えられ る。

Keyword: Pseudotachylyte, Frictional melting, Plastic deformation, Biotite

*Corresponding author: d202541@hiroshima-u.ac.jp

Thermal History deduced from Precipitation Texture in Augite of Ultra-High Temperature Metamorphic Rock from Lützow-holm Complex, East Antarctica Shoichi TOH* (Fukuoka Univ. Faculty of Science), Tomoharu MIYAMOTO (Kyushu Univ. Faculty of Science) 東南極リュッツォホルム岩体産超高温変成岩中の Augite に 認められる析出組織と温度履歴 藤 昇一 (福岡大学理学部)、宮本 知治 (九州大学理学部)

Introduction Lützow Holm Complex (LHC) on Dronning Maud Land, East Antarctica is a major component of old continental crust "Gondwana", and the Complex were partly suffered by ultra-high temperature (UHT) metamorphism. We found some exsolution lamellae texture in minerals composed of the UHT metamorphic rocks from Skallevikshalsen and Rundvågshetta on the LHC. About them, we observed by using microscope (PM), SEM, EPMA, and TEM for analyzing orientation and morphology of the lamellae in the host minerals, and considered to their genesis from the observed results.

<u>Geological Setting</u> The LHC, situated to the west of the Rayner Complex and to the east of the Yamato-Belgica Complex, is a high grade metamorphic terrane within the East Antarctic Shield, where small coastal exposures are found between 45° and 37° E. The metamorphic grade of the LHC increases from upper amphibolite facies on the NE to granulite facies on the SW of the Complex, with a thermal maximum at Rundvågshetta (Hiroi et al., 1991). In the highest grade locations, some of the metamorphic rocks shows sapphirine + quartz assemblage, which is an evidence of the UHT metamorphism.

Exsolution Texture Enstatite and Pigeonite (Pig) precipitated in Augite, and the exsolution orientation of the latter was "001". Pig precipitates show morphological change phenomenon (Kitamura et al. 1981, Proc. Japan Acad, 57). The "001" Pig lamella with multiple orientations is more common in samples

from Skallevikshalsen than in Rundvågshetta. The "100" Pig lamella is also tilted about 4 degrees from (100).

Discussion Thermometer based on the "Exact Phase Boundaries" model proposed by Robinson et al. (1977, Am. Mineral. 62, p.857) was applied to "001" and "100" lamellae. As a result, about 700 to 900°C was obtained (Fig. 1). The relationship between temperature and lamella thickness suggest the possibility of re-heating of rock from Skallevikshalsen. In addition, the temperature from Rundvågshetta is consistent with previous study (Motoyoshi & Ishikawa, 1997).



Fig. 1 Relationship between lamella width and temperature

Keywords: Metamorphic rock, Pyroxene, Microstructure, Exsolution, exact phase boundary *Corresponding author: tohs@fukuoka-u.ac.jp

MgSiO₃ガラスの衝撃圧縮による構造変化

荒砂 茜·奥野 正幸(金沢大学)、川合 伸明(熊本大学)

Structural changes of MgSiO₃ glass by shock-wave compression

Akane Arasuna*•Masayuki Okuno (Kanazawa Univ.), Nobuaki Kawai (Kumamoto Univ.)

[Introduction]

MgxSi(1-x)O3 をはじめとした星間塵を構成する 鉱物の衝突挙動の解明は、宇宙空間での星 間塵の形成・進化を明らかにする上で非常に 重要と考えるが、これらの物質を実際に捕獲 して地上に持ち帰り、高圧実験等を行うことに は多くの困難がある。本研究では上記のモデ ル実験として、MgSiO3 組成のガラスを合成し て衝撃圧縮実験を行ない、MgSiO3 の構造変 化を解明することを試みた。なお、星間塵中 の MgSiO3 の結晶度には幅が見られるため、 本研究では非晶質の MgSiO3を用いた。

[Experimental]

<u>試料の合成:</u>MgO、SiO₂(非晶質)の試薬をモ ル比で 1:1 でエタノールを用いて混合したあ と、50℃で乾燥し溶融試薬とした。同試料を 白金るつぼで 1675℃で 3.5 時間加熱したの ちに急冷し、ガラス化させた。

<u>実験:</u>バルク試料を得られなかったため、粉 末にした試料をAl合金チューブに封入し、1 軸方向にプレスして厚さ2mm 直径11mmの の衝撃圧縮用試料とした。同試料を熊本大 学の一段式火薬銃を用いて15.5、21.2GPaの 圧力で圧縮し、回収後の試料について赤外 吸収分光測定、ラマン分光測定を実施した。

[Results and Discussion]

未圧縮試料のラマン分光測定、赤外分光測 定は、結晶性のピークはなく、非晶質様のス

ペクトルを示した。衝撃圧縮後の試料もいず れも結晶性のピークは見られず、試料は 21.2GPa の圧縮でも非晶質のままであった。 しかし、圧縮後の試料の赤外吸収スペクトル ではv=902cm⁻¹のブロードなバンドが圧縮前 よりも低波数側にシフトするなど、Si-O の結合 距離等に変化が生じている。また、ラマン分 光では、さらなる精密な測定が必要だが、 21.2GPa の圧縮で v=1100cm⁻¹ のバンドの強 度が低下する可能性があり、非晶質構造に 変化が生じていると考えられる。20GPa 程度 の圧力で結晶化に至らない点はシリカガラス やシリカゲルの先行研究 (Shimada et al., 2002; Arasuna et al., 2016) と同様であり、衝撃 波の持続時間や、圧縮に伴い発生する熱の 残余時間が短いことに起因すると考えられる。



*Corresponding author: <u>aarasuna@staff.kanazawa-u.ac.jp</u> Keywords:MgSiO₃ glass, shock-wave compression, cosmic dust, enstatite

ブッシュフェルト複合岩体東縁 リンポポ鉱山における白金族鉱化作用 尾留川万季・渡辺寧・越後拓也(秋田大・国際資源)

PGE mineralization in the Limpopo mine, Eastern Limb of the Bushveld Complex, South Africa

*Maki Birukawa, Yasushi Watanabe, Takuya Echigo (Akita Univ.)

ブッシュフェルト複合岩体は南アフリカ共和 国北東部に位置する世界最大の層状貫入岩体 であり、東縁における主な白金族鉱化帯はUG2 クロム鉄鉱層とメレンスキーリーフとである.本研 究では、東縁北部に位置するリンポポ鉱山バオ バブシャフトDKP119のドリルコア試料を用いて 岩相、硫化物、白金族鉱物を記載し、集積構造、 鉱物晶出順序とPGE濃集の関係から白金族鉱 化作用を考察した.

コアはクリティカルゾーンの苦鉄質岩が大部 分を占め、薄い層厚の超苦鉄質岩を含んでい る.下部から苦鉄質岩,超苦鉄質岩(層厚5m), 苦鉄質岩,超苦鉄質岩(層厚10m),苦鉄質岩と 岩相は変化し,超苦鉄質岩から苦鉄質岩への 変化が2サイクル見られる (Fig.1).苦鉄質岩は ノーライトと斜長岩で,超苦鉄質岩は斜方輝岩, 珪長質輝岩,クロム鉄鉱岩から構成される.鉱 化帯であるUG2,メレンスキーリーフは超苦鉄質 岩中に胚胎する.UG2クロム鉄鉱岩ではクロム 鉄鉱へタードキューミュレイトの集積構造を示し, 間隙充填鉱物が斜方輝石,斜長石,金雲母で ある.斜方輝岩は斜方輝石オルソキューミュレイトを示し,間隙充填鉱物が斜長石である.

鉱化帯における硫化物はマグマ性のものと 斜長石のソーシュライト化に伴うものの2つがあり, 超苦鉄質岩中のマグマ性硫化物はペントランド 鉱,黄銅鉱,磁硫鉄鉱であり,メレンスキーリー フでは斜方輝石の粒間,UG2クロム鉄鉱層では クロム鉄鉱の粒間に存在する.白金族鉱物は cooperite や braggite の硫化物, kotulskite や moncheiteのテルル化物としてマグマ性硫化物 中に自形から半自形で晶出している.クロム鉄 鉱と斜方輝石は比較的高温で晶出するため, 高温で生成した硫化物メルト中にPGEは濃集し, 晶出したと考えられる. SEM-EDS分析による斜方輝石のMg#は,超 苦鉄質岩と苦鉄質岩でおおよそ一定であり (Mg# 79-81),異なる斜方輝石のMg#を持つマ グマの混入は認められない.

白金族鉱物がマグマ性硫化物中に自形で 産出していたこと,またその硫化物が結晶分化 の初期に晶出する斜方輝石,クロム鉄鉱に伴っ ていること,異なる斜方輝石のMg#を持つマグ マの混入は認められたことから,本研究地域で は超塩基性マグマの結晶分化作用によって不 混和硫化物メルトが形成され,PGEの濃集と沈 殿が生じたと推定される.



Fig 1. DKP119の岩相と鉱化帯を示す柱状図 超苦鉄質岩から苦鉄質岩への変化が、PGE鉱化帯 であるメレンスキーリーフとUG2クロム鉄鉱層を始点と して2サイクル認められる.

Key words: Bushveld Complex, PGE mineralization, orthomagmatic deposit, cumulus texture *Corresponding author: m6020113@s.akita-u.ac.jp

サウジアラビア王国,ジャバルタウラ深成岩体に産出する Ca-Y-フッ化鉱物群

<u>越後 拓也</u>^{1*}•高木武蔵¹•門馬綱一²•宮脇律郎²•渡辺寧¹ (¹秋田大院国際資源,²国立科学博物館)

Ca-Y-fluoride minerals from the Jabal Tawlah plutonic rocks, Kingdom of Saudi Arabia

<u>T. Echigo</u>^{1*}, M. Takagi¹, K. Momma², R. Miyawaki², Y. Watanabe¹ (¹Akita Univ. and ²Nat'l. Mus. Nat. Sci.)

ジャバルタウラ深成岩体 (Jabal Tawlah plutonic rocks) はアラビア楯状地の北西部に位 置する小規模なアルカリ花崗岩体である.本岩 体は空中放射能探査により 1960 年代に発見さ れた後, Nb, Ta, Sn, Th,希土類元素 (REE) の鉱化作用が認められ,多くの研究者によって 研究が進められてきた.本研究では、これらの 元素の中でも特に Dy を含む重希土類元素 (HREE) 鉱床としての高いポテンシャルに着目 し、ジャバルタウラ岩体に産出する Ca-Y-フッ化 鉱物群の化学組成や結晶構造を詳細に検討し た.

研究試料は、ジャバルタウラ岩体から採取されたREEに富む花崗岩質岩石であり、すでに Atencio et al. (2015) によってwaimirite-(Y) (YF₃)をはじめとするHREE鉱物の産出が確認 されている試料である.本研究では、電子線マ イクロプローブ分析による局所化学分析に加え、 顕微ラマン分光分析と単結晶X線回折分析を用 いることでCa-Y-フッ化鉱物群の種同定を行い、 光学顕微鏡による観察結果と合わせて構成鉱 物の晶出順序を決定した.

本研究で用いた試料中に同定されたHREE 含有フッ化鉱物は、Y+HREE濃度が高いものか らwaimirite-(Y), gagarinite-(Y) (NaCaYF₆), tveitite-(Y) [(Y,Na)₆(Ca,Na,REE)₁₂(Ca,Na)F₄₂], Y-bearing fluorite [(Ca_{1-x}Y_x)F_{2+x} (0.05 < x < 0.3)] の4種であった.反射電子像 (BEI) 観察 の結果,半自形のwaimirite-(Y)とgagarinite-(Y) がtveitite-(Y)に包有されている産状から, tveitite-(Y)がこれらの鉱物中で最後に晶出した ことが判明した.また,tveitite-(Y)とY-bearing fluoriteの共生が確認され (Fig. 1), これらの鉱 物の産出は連続的であったことが示唆された.

研究試料の構成鉱物の晶出順序および晶 出時期を検討した結果,アルカリ長石や磁鉄鉱 の晶出に代表されるマグマ期と蛍石や方解石の 晶出に代表される熱水期に区分されることが分かった.さらに、本研究の主要研究対象である Ca-Y-フッ化鉱物群は、マグマ期後期から熱水 期初期にかけて晶出したことが判明した.

一般的に, Fに富む過アルカリ花崗岩質マグ マでは、メルト中のZrがアルカリ珪酸塩錯体やフ ッ化物錯体を形成するためにジルコン (ZrSiO4) として晶出しにくくなる (Harris 1981). ジルコン はHREEの主要なホスト鉱物であるため、このよ うな環境では結晶分化作用の進行に伴いメルト 中のHREE濃度が上昇する.また,Fに富む珪 酸塩メルトから揮発性成分が分離する際, HREEは揮発性成分よりもメルトにより多く分配さ れる (Cullers et al. 1973). 本研究で同定された Ca-Y-フッ化物群がマグマ期後期から熱水期初 期に集中して晶出しているのは、アルカリ元素と Fに富むメルト中での結晶分化作用によるHREE 濃度の漸進的上昇と,それに続く揮発性成分の 離溶によって急激にメルト中のHREE濃度が過 飽和に達した結果と考えられる.



Fig 1. BEI showing the occurrence of tveitite-(Y) and fluorite in Jabal Tawlah. Note that bright part in fluorite is enriched in Y and HREE. Abbreviations: Tvt; tveitite-(Y), Fl; fluorite, Ab; albite

Key words: HREE, peralkaline granitoids, Jabal Tawlah, EMPA, single-crystal XRD Corresponding author: echigo@gipc.akita-u.ac.jp 一般社団法人日本鉱物科学会2020年オンライン年会講演要旨

長野県大鹿村のカンラン岩の蛇紋岩化作用と自然鉄

武田侑也・上原誠一郎(九大・理・地惑)

Native iron and serpentinization of peridotite in Oshika, Nagano, Japan

Yuya Takeda* and Seiichiro Uehara (Dept. Earth and Planet. Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.)

1. はじめに 蛇紋岩化作用はカンラン石と 熱水から蛇紋石を生成する反応で,カンラン 石中の2価鉄から磁鉄鉱が生成するため2価 鉄の一部が3価鉄になる。そのときに水素が 発生することで自然鉄,アワルワ鉱などが形 成される場合がある (Frost, 1985)。

長野県大鹿村のカンラン岩は入沢井と大 河原にあり、その中の蛇紋石脈に日本で初め て蛇紋岩化作用で生じる自然鉄が報告され た(岡本ら、1981; Sakai & Kuroda, 1983)。本研 究ではこの特異な蛇紋石脈の再検討を行い、 金属鉱物の形成について考察した。

2. 実験手法 長野県大鹿村のカンラン岩 体を野外調査し,カンラン岩と蛇紋岩につい て肉眼及び偏光顕微鏡観察,組織観察と化学 分析(SEM-EDS,日本電子製 JSM-7001F,FE-EPMA,JMS-8530FF,TEM,JEOL 製 JEM-3200FSK),X線回折実験(リガク Ultima IV, リガク RINT RAPID II)を行った。

3. 結果 カンラン岩はカンラン石, クロム鉄 鉱で構成され, その中に幅数cm~数 10 μmの 直線的な蛇紋石脈がある。脈は最大 4 方向あ り,脈の前後関係の早い順に脈 Ι, ΙΙ, ΙΙΙ, ΙV

とした。脈の構成鉱物は主にクリノクリソタ イル、リザーダイト、ブルース石、磁鉄鉱、 自然鉄、アワルワ鉱である。脈 I ~IVの特徴 を table 1 に示す。脈中の蛇紋石とブルース石 の化学組成#Mg = Mg/(Mg+Fe)を求めた結果, 脈I, IIの蛇紋石とブルース石は脈III, IVの ものより鉄に富んでいた。自然鉄は主に脈Ⅲ, IVに見られ、大きさは 1 µm~100 µm, 最大 3.2%の Ni と 3.1%の Co を含む。脈IIIの自 然鉄は楕円体の形状で、蛇紋石脈に対して楕 円の長軸が垂直に並ぶ。また、カンラン石の 亀裂や粒界にある直線的ではない脈にも自 然鉄が見られた。アワルワ鉱は全ての脈に見 られ,大きいものでは 10 µm程度であるが, ほとんどは 50 nm~数 100 nmで、自形結晶も ある。アワルワ鉱の組成は Ni_{0 79}Fe~Ni_{2 55}Fe であり、鉄に富むものが多い。

table1 蛇紋石脈の特徴

	蛇紋石脈 I	蛇紋石脈Ⅱ	蛇紋石脈皿	蛇紋石脈Ⅳ
脈の幅	2, 3 mm~	2, 3 mm~	10 µm~	200 µm~
	数100 µm	数100 μm	100 <i>µ</i> m	300 µm
脈の色	黒(肉眼)	緑黒色(肉眼)	灰緑色(肉眼)	緑褐色(肉眼)
	黒褐色(薄片)	褐色(薄片)	白色(薄片)	褐色+白色(薄片)
蛇紋石の♯Mg	0.94	0.94	0.96	0.96
ブルース石の♯Mg	0.66~0.79	0.66~0.79	0.77~0.86	0.77~0.86
自然鉄	無し	無し	1~100 µm 楕円形をしている。	不規則な形
アワルワ鉱	50~数100 nm 少量	50~100 nmの 結晶が全体的 に多く含む	50~数100 nm 脈の中心と縁に見 られる。	部分的に小さい結 晶が集まっている。
磁鉄鉱	ほとんど見られ ない	不規則な形	自然鉄の一部が磁 鉄鉱化している	不規則な形のもの が多く見られる。

Keywords: awaruite, native iron, Oshika Nagano, serpentine, brucite

*Corresponding author: takeda.yuya.767@s.kyushu-u.ac.jp

南アフリカ共和国ブッシュフェルト貫入岩体東部における ペグマタイト質輝岩の形成機構

<u>吉田柊平</u>·越後·渡辺寧(秋田大·国際資源)

Crystal growth of pegmatitic pyroxenite in the Bushveld Complex, South Africa

Shuhei Yoshida*, Takuya Echigo, Yasushi Watanabe (Akita Univ.)

南アフリカ共和国Tweefontein地域には、ブ ッシュフェルト層状貫入岩体の層状構造に不調 和に貫入する超塩基性岩が分布する.この超 塩基性岩は、Rustenburg Layered Suite の Upper Critical Zoneに位置し、母岩のアノーソサ イトを単斜輝岩が鉛直方向に貫入している.こ の輝岩は、粒径2mm以上の結晶が観察されるこ とからペグマタイト質 (pegmatitic)と呼ばれ、岩 枝の先端部が比較的粗粒 (-2cm)で根元部が 比較的細粒 (-1cm)な結晶粒子が観察される. また、この貫入岩はブッシュフェルト層状貫入岩 体外の影響を受けていない閉鎖系であることが 知られている.

本研究では、Tweefontein地域の単斜輝岩 の鉱物の同定および産状記載とSEM-EDS分析、 単斜輝石結晶に対する粒径分布図 (CSD)を作 成し輝石の形成過程を考察した.岩枝の先端 部と根元部から採取したサンプルの薄片を作成 して顕微鏡観察した後、SEM-EDSで輝石結晶 の組成の分析を行った.

顕微鏡観察の結果,単斜輝岩の岩枝の先 端部では単斜輝石,斜方輝石,ホルンブレンド, 黒雲母,緑泥石が見られ,岩枝の根元部では 単斜輝石,斜長石,斜方輝石,ホルンブレンド, 黒雲母が見られた.

SEM-EDS分析の結果,単斜輝岩中の単斜 輝石は岩枝の先端部と根元部で組成に大きな 差異は見られず,ウラストナイト成分46-47%,エ ンスタタイト成分43-44%,フェロシライト成分9-10%のディオプサイドであった.また,単斜輝石 結晶には組成累帯構造が見られなかった.

岩枝の先端部のCSDと、岩枝の根元部の CSDはどちらも極大値を持たず線形の分布を示 したため、単斜輝石結晶はオストワルド熟成や

アニーリングの作用を受けずに結晶成長したと 考えられる.ただ、どちらのCSDも下に凸の傾向 を示している.これには、核形成が促進される環 境であったために細粒の粒子が次々に形成さ れ、分布が図の左上に偏り下に凸の分布に至っ た、という解釈と結晶成長が促進される環境で あったために粒子の粗粒化が進行し、分布が右 上に偏り下に凸の分布の分布に至った、という 二通りの解釈が出来る. ここで, Tweefontein地 域の貫入岩は閉鎖系であることから,この貫入 岩に見られるホルンブレンドは貫入したマグマ に含まれていた水に由来すると考えられる.また、 含水ケイ酸塩メルトの粘性は無水のケイ酸塩メ ルトと比べ低いことが分かっている. そして,流 体の粘性が低いとき、その流体は核形成よりも 結晶成長が促進される環境となる.以上のこと から、Tweefontein地域の超苦鉄質貫入岩は、 単純な結晶成長により形成され、貫入したマグ マの粘性が低かったことから粗粒化したと考えら



Fig.1 Tweefontein地域のペグマタイト質輝石結 晶のCSD図. どちらも線形の分布を示し,下に 凸の傾向が見られる.

Key words: Bushveld complex, pegmatitic pyroxenite, crystal size distribution Corresponding author: nadegata@gmail.com

北海道北見地域北ノ王浅熱水性金銀鉱床における 地質および熱水変質作用

小関雅弥*•渡辺寧•越後拓也(秋田大•国際資源)

Geology and hydrothermal alteration of the Kitano-o epithermal Au-Ag deposit, Kitami region, Hokkaido, Japan.

Masaya Koseki*, Yasushi Watanabe, Takuya Echigo (Akita Univ.)

北海道北見地域にある低硫化系浅熱水性金 銀鉱床である北ノ王鉱床はその金賦存可能性 から, Japan Gold 社によって探鉱され, 2019 年 に同鉱床西部にボーリングが実施された.その コア試料(KTD001, 555.1m; KTD002, 403.2m) および秋田大学所有の地表試料(n=70)を用い て、同鉱床の地表・地下の地質および X 線回 折・偏光顕微鏡を用いた熱水変質鉱物の記載 を行った. その結果,北ノ王中央部の地表試 料には, 基質が石英である熱水角礫岩のほか, 強い変質を受け、褐鉄鉱とカオリンの縞状構造 を有する鉱山廃石中の褐鉄鉱層内部に約 50 μmの金粒が認められた. 海抜 120-150mのレ ベルで認められた砕屑岩類を除けば、 地表およ び地下では火山灰・火山礫・火山岩塊・基盤岩 由来と考えられる泥岩片を,多様な割合で構成 する火山砕屑岩類が主要な岩相であり、地表か ら約 70 m の深度まで珪化変質を伴った薄層 (<15m)をしばしば挟在させる. KTD001 では, 凝灰岩を母岩とした石英脈群が, 地表から約85 -120 m の深度に認められた. 同水準では, 熱 水変質鉱物として XRD 分析および顕微鏡下で 明ばん石・カオリン・白鉄鉱が検出され,蒸気加 熱変質帯の存在が示唆された. その下位には 黄鉄鉱脈が流理構造に沿って発達した流紋岩 (層厚約 100m)が認められた. 砕屑岩類が認め られる層準からそれ以深では、両コア試料にお

いてイライト・カリ長石・緑泥石の検出で特徴づけられる I 帯およびイライト・緑泥石・方解石の 検出で特徴づけられる II 帯が約 50-100 mの 間隔で, 岩相に関わらず交互に認められる. イ ライト変質帯は地表・コア試料に限らず全域に おいて普遍的に検出され, 本研究によって示唆 された蒸気加熱変質帯や既に発見されていた シリカシンター露頭とも同水準で共存することに なる.

I帯およびⅡ帯の成因は以下のように考察さ れる. [帯はカリ長石が含まれるため,熱水沸 騰時に炭酸が脱ガスし, pH が上昇し, アルカリ 環境下であったことを示し, 方解石が残存する Ⅱ帯は熱水通路遠方と考えられる.地下浅部に 存在する蒸気加熱変質帯および地表に形成さ れるシリカシンターに、より高温で生成するイライ ト変質が重複していることは、北ノ王浅熱水系が、 複数期の異なる温度の熱水流入を経験したこと を示す. 初期の熱水は下位から順にイライト変 質帯,蒸気加熱変質帯、シリカシンターなどの 諸鉱徴を形成する. その後, 削剥作用を受け, 蒸気加熱変質帯まで含む地下浅部が削剥され, 潜在していたイライト変質帯および,後に採掘さ れる金銀鉱脈が地表に露出した. その後, 新た な熱水系が発達し,既にイライト変質作用を被 った母岩に重複して,蒸気加熱変質がシリカシ ンター共に形成された.

Keywords: Epithermal deposit, Silica sinter, Illite, Steam heated zone

Corresponding author: *Masaya Koseki: masayakoseki815@outlook.jp

インド東ガーツ造山帯境界衝上断層: 2D 熱モデリングの結果

<u>佐藤史彦</u>*, 中久喜伴益, ダス カウシク (広島大・院・理)

"Hot-on-cold" boundary thrusting, Eastern Ghats Belt, India: Results of 2D thermal modelling

Fumihiko Sato*, Tomoeki Nakakuki, Kaushik Das

(Hiroshima Uni. Grad. Sci)

造山帯とクラトンの境界領域は、複数の変 成作用、変形、地殻流体活動を経験しており、 大陸の成長と進化に関する重要な情報を保 持している。そして、境界領域における造山 運動中の温度構造については、造山運動を数 値シミュレーションにより再現することに よって得られる温度構造を比較検証することが 有用である。

インド東ガーツ帯(EGB)は Proterozoic の造 山帯で、インドの東海岸に沿って北東-南西方 向に約 1000km で広がっている。そして Arch ean の Bastar クラトン(BC)がそのすぐ西に位 置している。詳細な構造地質学、岩石学、地 質年代学の研究から、深部地殻である EGB と 浅部地殻である BC の間に衝上断層運動が起 こったことが分かっており[1]、この運動を "Hot-on-cold" thrusting と呼称する。

本研究地域は EGB の境界断層から東に約 10 km 離れた地域である。Crn+Spl+Grt を含 むグラニュライトのモナザイト U-Th-total P b (EPMA) 年代測定および岩石学データに より、この地域は 1000-900 Ma に深部地殻で ピークとなる超高温変成作用を受けたこと が明らかになった。その後の最も若い熱イベ ントは、珪長質片麻岩に 650-550 Ma と記録 されている。この最も若い年代は、境界断層 から両側数 km 以内でのみ見つかり、境界付 近で最も顕著である[1]。この年代の地域的な 広がりは、インド大陸と EGB の最終合併時 の衝上断層運動に関連していると考えてい る。また、この熱のオーバープリントは角閃 岩-グラニュライト相まで達した。

ピーク後の冷却過程を理解するため、この 年代分布を岩石学的な温度構造モデルの境 界条件とし、衝上断層運動の数値シミュレー ションを行った。本発表では 2D モデルの現 状結果を示し、岩石学的モデルとの比較を行 う。数値解法は、熱移流拡散方程式を基礎式 とする有限体積法に基づいている。

References: [1] Chatterjee et al. (2017) Lithos, 290–291, 269–293.

Key words: 2D thermal modeling; Hot-on-cold thrusting; Orogen-boundary shear zone; EGB, India

*Corresponding author: E-mail address (m195399@hiroshima-u.ac.jp)

R8-02

Eclogite blocks within the serpentinite body in the Gotsu area, SW Japan and its relation with surrounding blueschists

Md Fazle Kabir* (Fujii Consulting and Associates), Akira Takasu and Shunsuke Endo (Department of Earth Science, Shimane University)

The glaucophanic Sangun belt exposed in the Inner zone of SW Japan underwent high-P/T type metamorphism. Based mainly on the metamorphic age, the Sangun belt is divided into two belts, e.g. the older Renge (330–280 Ma, c. 300 Ma), and the younger Suo metamorphic belt (230–160 Ma, c. 200 Ma) (Nishimura, 1998). The Suo belt is characterized by high-P/T-type schists and underwent metamorphism at pumpellyite–actinolite facies to epidote–blueschist facies (Nishimura, 1998) with the presence of rare epidote–amphibolite facies (Hashimoto, 1990). Serpentinites and associated metagabbroic rocks occur sporadically as small blocks or lenses throughout the belt. In the Gotsu area of the Hazumi-minami Formation consists mainly of pelitic schists with intercalations of basic, siliceous and psammitic schists. Blueschists occur as lenses or layers within pelitic schists. The peak metamorphic conditions of blueschists are estimated as 475–500 °C and 14–16 kbar, suggesting the glaucophane schist facies conditions (Kabir *et al.*, 2018).

The eclogitic mineral assemblage of garnet+omphacite found in a garnet-glaucophane schist in the Gotsu area. The eclogitic garnet-glaucophane schist consists mainly of garnet, amphibole (sodic, sodic-calcic and calcic: Gln, Wnc, Brs, Mkt, Act, Mhb, Ed, Prg), albite, epidote, and chlorite, with minor amounts of phengite (Si 6.60-7.35 pfu), omphacite (X_{Jd} 0.29–0.41), K-feldspar, rutile, titanite, hematite, and quartz. Porphyroblastic garnet with a maximum diameter is 8mm across and contains inclusions of omphacite, epidote, chlorite, albite, K-feldspar, rutile, titanite, and quartz, and it is replaced by chlorite, albite, and K-feldspar along the rim and cracks. Schistosity-forming amphiboles are mostly barroisite in composition. Glaucophane occurs in the core of barroisite, and the barroisite is rimmed by actinolite. These glaucophanes sometimes contain inclusions of calcic amphibole (Act, Mhb, Ed, Prg). Albite occurs as a large porphyroblast and contains all the matrix minerals. Phengites occurring as inclusion in epidote have slightly higher Si (6.60-7.35 pfu) than those as inclusion in albite (Si 6.80-7.10 pfu).

The garnet-glaucophane schists suffered two folds metamorphic events, precursor, and eclogitic metamorphic event. The precursor metamorphic event suggesting relatively high-temperature metamorphic conditions such as the amphibolite facies at 600–610 °C and 5–8 kbar. Garnet, omphacite, glaucophane, and phengite are the constituents of the peak eclogitic metamorphic stage, and these suggest eclogite facies metamorphic conditions. The peak metamorphic conditions are determined using pseudosection modeling in the NCKFMASHO system, and the peak conditions are estimated as, 585–600 °C and 22–23 kbar. The peak metamorphic conditions show significantly higher pressure and temperature than that blueschist reported by Kabir *et al.* (2018).

In the Gotsu area, a small block of eclogite occurs within the serpentinite body. The peak metamorphic conditions of eclogite is estimated as 570–580 °C and 24–25 kbar, and the metamorphic conditions are similar to that of garnet-glaucophane schists, except for the precursor metamorphic event. The Gotsu eclogite occurred within the serpentinite body and the mode of occurrence and estimated P–T conditions are similar to those of the Hakuba, Omi and Osayama areas of the Renge belt (Tsujimori, 2002; Tsujimori & Liou, 2004; Kabir & Takasu, 2016). Suggesting that the Gotsu eclogitic rocks probably belongs to the Renge metamorphic belt. Further geochronological study to date the peak metamorphic age (LA-ICP-MS/SHRIMP zircon) is needed to fully characterize that the Gotsu eclogites are belonged to either Suo metamorphic belt or in the Renge.

References

Hashimoto (1990) Journal of Mineralogy Petrology and Economic Geology, 85, 37–42. Kabir & Takasu (2016) Abstract, Annual Meeting of the Japan Association of Mineralogical Sciences, 220. Kabir et al. (2018) Mineralogy and Petrology, 112, 819–836. Nishimura (1998) Journal of Metamorphic Geology, 16, 129–140. Tsujimori (2002) International Geology Review, 44, 797–818. Tsujimori & Liou (2004) International Geology Review, 47, 215–232.

Keywords: Suo-Renge metamorphic belt, Gotsu area, eclogite, serpentinite body *Corresponding author: fazlekabir@gmail.com

鳥取県日南町のジュラ紀周防変成岩の変成・変形履歴

遠藤俊祐*·衛藤充正(島根大)

Metamorphic and structural evolution of the Jurassic Suo metamorphic rocks in the Nichinan area, SW Japan

S. Endo* and M. Eto (Shimane University)

周防変成岩は西南日本内帯の後期三畳紀 ~ジュラ紀高圧変成岩である.鳥取県日南町 は Hashimoto (1973) によるバロア閃石片岩 の記載以降,最高変成度域として知られ, Shibata and Nishimura (1989) は 177±8 Maの バロア閃石 K-Ar 年代を報告した.同地域は 西南日本ジュラ紀沈み込み帯の実態解明に おいて重要地域であるが,Hashimoto 以降, 詳しい研究は行われていない.そこで本研究 は,同地域の周防変成岩の地質調査および変 成・変形履歴の検討を行った.

日南町には、ざくろ石とアルバイト斑状変 晶を含む粗粒の泥質片岩が広く分布する.苦 鉄質片岩(バロア閃石片岩)は、従来の認識 より大規模であり、厚さ50mに達する側方 連続性の良い層をなし、珪質片岩を伴う.そ のほか、アンチゴライト蛇紋岩が泥質片岩中 のブロックとして散在する.

苦鉄質片岩は、バロア閃石+緑れん石+ア ルバイト+石英+チタナイト+フェンジャ イトの組合せを普遍的に含み、アルバイトは 斑状変晶をなす.初期の変成ステージのレリ ックとして、ざくろ石、藍閃石、エジリンオ ージャイト、ルチル、高 Si フェンジャイトな どがアルバイト斑状変晶内に見出された.岩 石組織観察および相平衡解析により、緑れん 石青色片岩相の昇温期,ざくろ石+単斜輝石 が安定な圧力ピーク期,緑れん石角閃岩相へ の等温減圧,緑色片岩相へ至る後退変成期と いう時計回り P-T 履歴が導出された.

同地域は2段階の片理を形成する高歪延性 変形(D1,D2)が認識できる.アルバイト 斑状変晶はD1とD2の間に成長し,D2同時 成長のリムを伴う.苦鉄質片岩ではD2期に 緑泥石が出現している.泥質片岩の基質片理 はD2であるが,苦鉄質片岩層内にはD1片 理とD2片理の重複がみられる.D1とD2は それぞれ等温減圧と後退変成期に関係づけ られ,D2歪の最大伸長方向は東西である.

ジュラ紀周防変成岩は,沈み込み時に緑れ ん石青色片岩相を経る「温かい」沈み込み帯 での形成が示唆される.また,泥質岩中にコ ンピテントな苦鉄質岩が側方連続の良い層 をなし,蛇紋岩化マントルとの著しい混合を 示さない.上昇後期に arc-parallel に近い延性 伸長変形を受けている.以上の特徴は,白亜 紀三波川変成岩と共通し,両者は「コヒーレ ント型」高圧変成帯として類型化できる.

Keywords: barroisite, glaucophane, Jurassic, Suo metamorphism

*Corresponding author: s-endo@riko.shimane-u.ac.jp

Na₂CO₃-H₂O 流体中のルチル溶解度と Ti 溶存種に関する 実験的研究

<u>高橋菜緒子</u>¹, 鎌田誠司^{1,2}, 辻森樹^{1,3}, 中村美千彦¹ (1. 東北大・院理, 2. 東北 大・学際科学フロンティア研, 3. 東北大・東北アジア研究センター)

Experimental study on rutile solubility and Ti-species in Na₂CO₃-H₂O fluids

Naoko Takahashi^{*1}, Seiji Kamada^{1,2}, Tatsuki Tsujimori^{1,3}, Michihiko Nakamura¹ (1. Grad. Sch. of Sci., Tohoku Univ., 2. FRIS, Tohoku Univ., 3. CNEAS, Tohoku Univ.)

炭素を含む水流体と鉱物の反応は、地殻・ マントルにおける岩石-水相互作用及びその 元素輸送の理解に重要である。近年、高圧変 成岩の観察や実験的研究、熱力学モデリング により沈み込み帯の温度圧力条件で流体中に 炭酸イオンおよび重炭酸イオンが安定的に存 在することが示された(例えば、Schmidt 2014; Galvez et al. 2015)。しかしながら、そ れらの陰イオンが高温高圧下で鉱物の水流体 への溶解に与える影響を明らかにした実験的 研究は少ない。

本研究では、沈み込みスラブ中で HFS 元素 の主要なホスト鉱物であるルチルの水流体へ の溶解に対する炭酸イオンや重炭酸イオンの 効果を調べた。地殻条件は外熱式ダイヤモン ドアンビルセルを用いて再現した。合成ルチ ルと圧力センサとして用いるジルコン、石英、 1 mol/kgH₂O 以下の Na₂CO₃ 水溶液を試料室 に封入し、800℃まで加熱を行った。高温下で の圧力と溶液中の溶存種の情報を得るため、 同時にラマンスペクトルの測定を行った。 600℃までのその場観察から、Na₂CO₃水溶液 に対する石英の溶解度が同じ P-T条件での純 粋な水への溶解度よりも桁で高いことを示し た。さらに800℃までの加熱中に、ルチル結 晶が徐々に小さくなっていき、急冷過程では ルチルが溶液から試料室内壁に再晶出した。 TiO₂-H₂O系の先行研究の結果と比較すると、 本実験ではより低温でより多くのルチルが溶 解していた。一方、ジルコンの結晶サイズが 変化しなかったことから、ジルコンよりルチ ルの方が Na₂CO₃ 水溶液に対して高い溶解度 を持つことが示唆された。これらの結果は、 超高圧変成岩に産する炭酸イオンや重炭酸イ オンを検出した流体包有物中の娘鉱物として のルチルや、変成岩脈中に炭酸塩鉱物と共存 する大量のルチルを説明できる可能性がある。 本発表では、決定したルチル溶解度を先行研 究と比較し、さらに同時測定した溶液のラマ ンスペクトルから流体中の Ti 溶存種につい て議論を行う。

Keywords: rutile, solubility, carbonate and bicarbonate ion, externally-heated diamond anvil cell *Corresponding author: naoko.takahashi.t1@dc.tohoku.ac.jp

Lithology dependent stress accommodation mechanisms of shallow crustal faults in vicinity of Main Frontal Thrust, Himalayas

Dyuti Prakash SARKAR*(Hiroshima Univ.), Jun-ich ANDO (Hiroshima Univ.), Kaushik DAS (Hiroshima Univ.), Gautam GHOSH (Presidency Univ.), Prabir Dasgupta (Durgapur Govt. Coll.)

The nature of the shallow crustal faults has been widely studied for elucidating their stress accommodation mechanisms leading to stress localizations and ultimately stress release by rupture or creep mechanisms. In the recent years, there has been a paradigm shift in interpretation of the nature of these faults (Collettini et al., 2019) indicating the heterogenous nature of the fault in response to tectonic stresses. In the present study, we have focused on elucidating the nature of deformation mechanisms developed in Nahan Thrust (NT), a shallow crustal thrust fault within the Main Frontal Thrust (MFT) sheet of the Himalayan Fold Thrust belt (Bose et al., 2009). In the studied locality, NT has developed within the alternation of quartz-rich and phyllosilicate-rich sandstone of the Paleogene Dagshai Formation. It forms a wide damage zone of 110 m and a fault core of 40 m. The damage zone of NT shows dominantly brittle deformation with increasing degree of brecciation toward the fault core. The fault core exhibits alternating layers of grey-green gouge and red gouge with a single layer of ultracataclasite (forming black gouge). Calcite vein fragments present with the damage zone rocks and fault core, show development of deformation twins, that suggests a deformation temperature of ~170°C (Rowe and Rutter, 1990; Ferrill et al., 2004). The major minerals were identified by SEM-EDS and EPMA. The modal mineral analysis of the fault core and intact rocks were determined from the grayscale SEM-BSE images by ImageJ software (Schneider et al., 2012), indicating the formation of different zones within the fault core based on the lithology of individual layers of the rock. Grain size analysis of the fault core rocks by ImageJ and microstructural observations show the dependence of inherited mineralogy in generation of microstructures and therefore the deformation mechanisms. Based on the microstructural observations, the quartz-rich sandstone has dominantly deformed by fracturing and cataclasis with minimum effects of fluid alteration during the fault activity. The phyllosilicate-rich sandstone, however, has exhibited pervasive alteration and generation of finer phyllosilicates, with deformation dominantly by pressure solution creep and low-temperature dislocation creep. Therefore, the fault core of NT is a product of the preferential activation of deformation mechanism within a multi-layered lithology comprising of quartz-rich and phyllosilicaterich sandstone. The black gouge indicates release of stress build-up within the quartz-rich layers by possible seismic slip (Tesei et al., 2014), as evidenced from the presence of sub-microscopic circular gas escape structures and clay clast aggregates or CCA (Boutareaud et al., 2008) due to shear heating.

Keywords: MFT, NT, Fault gouge, CCA, Calcite e-twins

References: Bose et al., (2009), Journal of Struc. Geol.; Boutareaud et al., (2008), Geophys. Res. Lett.; Collettini et al., (2019), J. Geophys. Res. Solid Earth; Ferrill et al., (2004), Journal of Struc. Geol.; Rowe and Rutter, (1990), Journal of Struc. Geol.; Schneider et al., (2012), Nat. Methods; Tesei et al., (2014), Earth Planet. Sci. Lett.

Corresponding author: sarkardp16@hiroshima-u.ac.jp

Zr-in-rutile 温度計を用いた超高温変成岩の変成温度-圧カー溶融履歴の解析:東南極リュツォ・ホルム岩体 ルンドボークスヘッタの例

<u>鈴木康太*</u>、河上哲生(京都大·院理)

Pressure-temperature-melting history of ultrahigh-temperature metamorphic rock constrained by Zr-in-rutile geothermometer: an example from Rundvågshetta in the Lützow-Holm Complex of East Antarctica

Kota SUZUKI* and Tetsuo KAWAKAMI (Kyoto Univ.)

超高温変成岩は一般的に珪長質片麻岩中 にレンズ状や層状に産するが[e.g., 1]、母岩の 珪長質片麻岩には超高温条件の指標鉱物組 合せは見られず、温度-圧力履歴の解析もほ とんどされていないため、超高温変成岩と母 岩の成因関係が不明なことが多い。我々は近 年、ルンドボークスヘッタ(東南極リュツォ・ ホルム岩体)に産する超高温変成岩を取り囲 む Grt-Sil 片麻岩に対して Zr-in-rutile 温度計 [2]を適用し、温度-圧力-溶融履歴を解析 した[3]。その結果、Sil 安定領域内の約 850-930 ℃ の変成ピーク条件下で部分溶融が起 きたことを明らかにした[3]。

一方、本研究では、Grt-Sil 片麻岩中に層状 に産する超高温変成岩(Grt-Opx-Sil 片麻岩) に対して同様の手法を適用し、温度-圧力-溶融履歴を解析した。Grt 中のリンによる組 成累帯構造を用いて、Grt のコア、マントル、 リムを定義した。コア部にはナノ花崗岩包有 物、Sil、マントル部には Spr+Qtz、Ky、Sil、 リム部には Sil がそれぞれ包有されていた。 Grt 中に包有される Rt に対して Zr-in-rutile 温 度計[2]を適用した結果、Sil 安定領域内で部 分溶融を伴って成長したコア部からは約 840-920 ℃、Sil/Ky の安定領域境界近傍で成 長したマントル部からは約1030℃、Sil 安定 領域内で成長したリム部からは約 800-860 ℃ の温度-圧力条件を得た。これらの中で も、マントル部から得られた温度-圧力条件 は、先行研究によって実験的に制約された変成ピーク条件[4]の上限とほぼ整合的であった。また、基質の鉱物反応組織に基づいて、 先行研究と整合的な等温減圧過程[e.g., 5]を 確認した。

以上よりルンドボークスヘッタ地域では、 超高温変成岩の方が母岩の Grt-Sil 片麻岩よ りも約 100 ℃ 高い変成ピーク条件を記録し ていることが分かった。母岩のみ後退変成作 用の影響を強く受けた可能性もあるが、両岩 相の成因関係を解明するために、更なるペト ロクロノロジー的研究が必要である。また、 超高温変成岩中の Grt のコア部から得られた 温度-圧力-溶融条件は、マントル部から得 られた変成ピーク条件以前の、昇温変成期の ものである。したがって本研究手法は、超高 温変成岩の昇温過程の解明に有効である。

引用文献: [1] 小山内ほか, 2017, *地質学雑誌*, 123, 879-906. [2] Tomkins et al., 2007, *JMG*, 25, 703-713. [3] Suzuki and Kawakami, 2019, *JMPS*, 114, 267-279. [4] Kawasaki and Motoyoshi, 2006, *Antarctica: Contributions to global earth sciences*, 23-36. [5] Motoyoshi and Ishikawa, 1997, *The Antarctic region: Geological Evolution and Processes*, 65-72.

Keywords: UHT, trace element, partial melting, nanogranite inclusion, prograde

*Corresponding author:

suzuki.kouta.22u@st.kyoto-u.ac.jp

Mélange formation at high *T* and *P* during subduction initiation: clues from Dalrympole amphibolites, Palawan Ophiolite

Gabriel Theophilus Valera^{a*}, Tetsuo Kawakami^a, Betchaida Payot^b ^aDepartment of Geology and Mineralogy, Graduate School of Science, Kyoto University ^bNational Institute of Geological Sciences, University of the Philippines

Metamorphic soles are slivers derived from the subducted oceanic lithosphere and welded at the base of ophiolitic sequences. They record an inverted thermal gradient and are formed during the early stages of subduction. Metamorphic soles therefore record the deformation and metamorphism during the first few million years of intra-oceanic subduction¹. In this study, the metamorphic sole of the Late Eocene Palawan ophiolite is investigated. The Palawan ophiolite, exposed in western Philippines, represent a trapped oceanic lithosphere emplaced due to the collision of continental and island arc terranes in this region². Structurally below the mantle peridotites of the ophiolite are high grade metamorphic rocks collectively referred to as the Dalrympole amphibolites. These metamorphic rocks (amphibolites and epidote amphibolites) are surrounded by a sheared schistose matrix. In Dalrympole point, the exposure is divided into a coherent epidote amphibolite block with occasional amphibolite lenses and a block-dominated zone where garnet amphibolites, metapelitic schists and metacherts are interlayered. The matrix in Dalrympole point are already extensively replaced by muscovite (ms) and chlorite (chl).

Field characteristics suggest that the history of this metamorphic sole can be divided into distinct phases. Phase 1 corresponds to the metamorphism and deformation associated with the subduction of the oceanic slab. The *P*-*T* conditions of Phase 1 is preserved in the blocks. Garnet amphibolite sample TK9 for example is composed of garnet (grt) set in a matrix of hornblende (hbl), rutile (rt), epidote (ep), quartz (qz) and rare kyanite (ky). The grt exhibits prograde zonation with Mn-rich (Sps₁₅₋₂₅), low Mg# (0.17-0.27) cores and Mn-poor (Sps₁₃₋₁₇), high Mg# (0.42-0.47) rims. Zr-in-rutile thermometry³ and Raman barometry of qz in grt⁴ applied to the inclusions in the core of grt constrain the *P*-*T* at 625°C and 11.5 kbars, while rt and qz included at the rim of grt suggest peak metamorphic conditions of 700°C; 13 kbars.

Subsequent deformation along the interface of the subducting slab and overlying mantle (Phase 2) then possibly resulted to the formation of ky-rich matrix surrounding relatively competent blocks. This Phase is further subdivided into two substages which occurred within the ky-stability field. Phase 2a matrix (matrix 2a) is composed of varying proportions of ky, hbl, biotite (bt), grt and ilmenite (ilm). The grt are fine-grained and typically unzoned although subtle prograde zonation is observed in some grains. The matrix 2a sample TK2 composed of ky, grt, rt and qz was used to estimate the conditions for Phase 2a. Raman barometry was applied to qz grains included in grt which are in turn hosted in ky. Zr-in-rutile thermometry was applied to rt inclusions in ky. The *P-T* conditions obtained (700°C; 12.9 kbars) are comparable to peak Phase 1 *P-T* suggesting extensive deformation at relatively high *T* and *P*. Foliation parallel quartz lenses further indicate the presence of fluids during or prior to this phase. Quartz-kyanite and ky-only veins also crosscut the blocks and matrix 2b (paragenesis: bt-ky-hbl-orthoamphibole) which cross-cut matrix 2a. Matrix 2a also occur as locally-derived clasts in some sections of the exposure. Lastly, a retrogression stage (Phase 3) was possibly promoted by migrating fluids. Phase 3 is preserved as fine ms surrounding ky and chl and ep replacing earlier stage grt, hbl and bt.

Keywords: Dalrympole point, metamorphic sole, mélange

*Corresponding author: gtv.valera@gmail.com

References: ¹Agard, P., et al., 2016. Earth Planet Sc Lett 451, 208-220; ²Encarnacion, J. et al., 1995., J Petrol 36, 1481-1503; ³Tomkins, H.S. et al., 2007. J Metamorph Geol 25, 703-713; ⁴Angel, R.J. et al., 2014. Am Mineral 99, 2146-2149.

石英-藍晶石系を用いたラマン地質圧力計: 四国三波川帯・石英エクロジャイトの例

富岡優貴*,纐纈佑衣(名古屋大),田口知樹(早稲田大)

Raman geobarometry using the quartz–kyanite system: Application to quartz eclogite from the Sanbagawa belt, Shikoku island

Yuki Tomioka*, Yui Kouketsu (Nagoya Univ.), Tomoki Taguchi (Waseda Univ.)

変成岩の形成温度圧力条件の推定には、 共存鉱物間の化学平衡を利用した熱力学的 手法が広く用いられてきた。しかし、近年 は包有鉱物が保持する残留圧力をラマン分 光法によって見積もり、変成圧力に換算す る「ラマン地質圧力計」の開発が進んでい る。特に石英包有物-ザクロ石ホストの組み 合わせを用いたラマン地質圧力計は有用な 手法として提案されており、従来の熱力学 的解析によるものと調和的な変成条件が見 積もられている^[1]。一方、ザクロ石は固溶体 の組成により物性パラメータが変化するた め、天然のザクロ石を端成分と仮定した計 算には理論的誤差が生じるという問題点が あった。

そこで、本研究では包有物に石英、ホス ト鉱物に藍晶石を用いた新しい系のラマン 地質圧力計について検証した。石英–藍晶石 系は固溶体について考慮する必要がなく、 そして広い温度圧力条件で安定に存在する ため、実用化されれば様々な地域の高圧型 変成岩に適用できる可能性がある。

分析試料として、四国中央部三波川帯権 現地域に産する石英エクロジャイトを用い た。3 地点の計7 試料において厚さ~100 µm の岩石薄片を作成し、藍晶石ホストに完 全に包有されている石英粒子の中心部につ いてラマン分光分析を行った。石英包有物 236 粒子のラマンスペクトルは、圧縮応力に よる高波数側へのピークシフトを示し、残 留圧力値に換算すると 0.16 から 0.89 GPa の 幅広い値を示した。残留圧力のばらつきの 原因について評価するため、石英包有物の 粒径を計測したが、残留圧力との間に有意 な相関は見られなかった。また、ラマンマ ッピングを行い、包有物内の残留圧力分布 を確認したが、ホスト鉱物との境界部を除 いて顕著な偏りは確認できなかった。その ため、残留圧力のばらつきは包有物が完全 に包有された際の様々な温度圧力条件を反 映していると考えられる。数値計算モデル を用いて残留圧力の最高値(0.89 GPa)から 推定した変成条件は、先行研究^[2]の熱力学的 解析によって見積もられたピーク変成条件

(2.3–2.4 GPa/675–740 ℃)とよく一致し た。また、サンプル採取地点別の最高残留 圧力値に有意な差は認められず、権現地域 に産する石英エクロジャイトは広域的にプ レート収束域深部まで沈み込んでいたこと が示唆された。

本研究によって、藍晶石はホスト鉱物の 条件を満たしており、石英-藍晶石系を用い てピーク変成条件を推定できることが示さ れた。包有物・ホスト鉱物の異方性を考慮 した研究を今後進めることで、ラマン地質 圧力計はさらに汎用性の高い手法になると 考えられる。

[1] Kouketsu et al. (2014) AM, 99, 433–442.

[2] Miyamoto et al. (2007) JMPS, 102, 352-367.

Keywords: Raman spectroscopy, Geobarometer, Residual pressure, Kyanite, Quartz

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

アンチゴライトに記録された蛇紋岩化の歴史: 西南日本三波川変成帯 白髪山地域の例 ^{纐纈佑衣'}、安藤宏太'、坂口イロナ'、伊神洋平²、道林克禎'

(¹名古屋大学大学院環境学研究科、²京都大学大学院理学研究科) Serpentinization history recorded in antigorite: A case study of the

Shiraga-yama area, Sanbagawa metamorphic belt, southwest Japan

Yui Kouketsu^{1*}, Kota Ando¹, Ilona Sakaguchi¹, Yohei Igami², Katsuyoshi Michibayashi¹ (¹ Nagoya University, ² Kyoto University)

四国中央部三波川変成帯の白髪山地域で 採取された蛇紋岩中に含まれるアンチゴラ イト粒子について、ラマン分光分析、EPMA、 FIB-TEM を用いて分析し、蛇紋岩化したタイ ミングを検証した。研究対象地域に産する蛇 紋岩はウェッジマント起源とされており、中 央部に位置する白髪山周辺には 1km を超え る大規模な蛇紋岩体(白髪山蛇紋岩体)が露出 している。また、白髪山蛇紋岩体の周辺には 数百 m 程度の小規模な蛇紋岩ブロックが点 在している。蛇紋岩は微細組織の違いから、 Type1 (白髪山蛇紋岩体に含まれる蛇紋岩), Type2 (白髪山地域に点在する小規模なブロ ックに含まれる蛇紋岩), Type3 (白髪山蛇紋岩 体のスラブーマントル境界に相当する東境 界の蛇紋岩)の3タイプに分類した。

Typel に含まれるアンチゴライトは、変成 かんらん石に囲まれており、ピーク温度前の 沈み込み期のウェッジマントルの加水作用 によって形成されたと解釈される。Type2 に 含まれるアンチゴライトは、変成かんらん石 を切って成長しており、ピーク温度後の上昇 期の加水反応によって形成されたと解釈さ れる。Type3 は変成かんらん石やブルース石 を含んでいないため、スラブから供給された Si-rich な流体によって蛇紋岩化したと報告 されている(Kawahara *et al.*, 2016_LIthos)。

Type1 に含まれるアンチゴライトは、Mgrich な化学組成を持ち、m 値(a 軸方向の SiO₄ 四面体の数)は18-19の値を示した。Type2 に 含まれるアンチゴライトは、Fe-rich な化学組 成で、m値は15-16の値を示した。本研究で 鉄の酸化状態は評価できていないが、化学組 成の特徴からFe³⁺を多く含んでいることが示 唆された。Type3 は Type1 に近い化学組成の 特徴を示すが、Alに富む傾向がある。それぞ れのタイプに含まれるアンチゴライトのラ マンスペクトルを比較した結果、Typel と Type2 で明瞭なピーク位置の違いが確認され た。Type3は、Type1と同様な傾向を示すが、 一部はType2に近いピーク位置の特徴を示し た。化学組成との相関を検証した結果、 377cm⁻¹付近の Si-O 結合ピークは Si が Fe³⁺に 置換された結果を、229cm⁻¹付近の O-H 結合 は Mg が Fe²⁺に置換された影響を反映してい ると解釈された。

これらの結果から、Typel と Type3 は沈み 込み期に加水した情報を保持しているのに 対し、Type2 と Type3 の一部のアンチゴライ トは上昇期の浅部において、Fe-rich な酸化流 体と反応して形成された事を示唆する。ラマ ン分光法は EPMA や TEM に比べて分析が簡 便であるため、様々な地域の蛇紋岩の形成履 歴を解明するのに有用なツールとなり得る。

Keywords: Antigorite, Serpentinite, Sanbagawa metamorphic belt, Raman spectroscopy, FIB-TEM *Corresponding author: kouketsu.yui@nagoya-u.jp

東南極ナピア岩体, Fyfe Hills における

花崗岩質片麻岩の年代論・成因論

<u>遠藤美空</u>*・加々島慎一*・植田勇人**(*山形大学 **新潟大学) Zircon U-Pb ages and trace elements of granitic gneiss from Fyfe Hills in the Napier Complex, East Antarctica

Miku. Endo* · Shin-ichi. Kagashima* · Hayato Ueda**

(*Yamagata University **Niigata University)

本研究地域は東南極ナピア岩体西側沿岸 部に位置する Fyfe Hills である. およそ4.0~ 3.8 Ga のトーナライト質火成活動とその後 の超高温変成作用(2.6~2.5 Ga)による変火成 岩,変堆積岩と,原生代の地殻熱イベントの ダイクからなる(Sandiford and Wilson, 1986). 研究試料は第46次日本南極地域観測隊行動 で採取された花崗岩質片麻岩である. 鉱物 分離によるジルコンの抽出とマウンティン グを行い CL 像観察, LA-ICP-MS を用いた U-Pb 年代測定, REE 測定を行った.

火成ジルコンからは 2437±24 Ma の年代 値が得られた. これは Fyfe Hills の新しい地 殻構成要素であり,超高温変成作用の温度 下降期に形成した局所的なイベントと推測 される.変成ジルコンの Inherited igneous core から得られた 2622 Ma は先行研究によ って Carson et al., 2002a によって報告された Tonagh Island の年代値,さらに Suzuki et al., 2006 によって報告された Mt. Riiser-Larsen の 年代値と一致する. また本研究で測定され た 2580 Ma は Horie et al., 2012 によって測定 された Mt. Cronus の年代値と一致し,ナピア 岩体における他地点との地質年代の一致を もたらした. これはナピア岩体西側沿岸部 から中央部にかけて同時期に熱イベントが あったことを示唆している.

火成ジルコンの REE パターンからは, HREE の枯渇と Eu の小さな負の異常がみら れた.これは HREE の分配係数が大きいザ クロ石が平衡共存したためにジルコンへの 分配が制限されたことと長石の成長に起因 する.一方変成ジルコンの REE パターンは HREE に富む右肩上がりの勾配を持ち Eu の 大きな負の異常が特徴的である.これはザ クロ石とジルコンの非平衡共存を示唆して いる.

ナピア岩体は反時計回りの P-T path (Motoyoshi and Hensen, 1989)と変成期間が長 期的であること(Hokada et al., 2003)から安定 的なテクトニック環境である海洋プレート の沈み込みに伴う超高温変成作用を受けた と考えられる(Kelsey and Hand, 2015).海嶺の 沈み込みがスラブウィンドウを形成し,そ の間をアセノスフェア性のマントルが上昇 するという超高温変成作用が起こる環境下 において, Fyfe Hills の花崗岩質片麻岩はスラ ブウィンドウの真上や,海洋プレートと大 陸プレートの接触する地点付近で局所的に 形成したと考えられる.

Keywords: Antarctica, ultrahigh-temperature, zircon U-Pb age, REE

E-mail:s205016m@st.yamagata-u.ac.jp

肥後変成帯のかんらん石を含む超苦鉄質岩にみられる 高温交代作用

<u>柳 綾彦</u>(元千葉大学大学院)、角替 敏昭(筑波大学) High-Temperature metasomatism of an olivine-bearing ultramafic rock from the Higo metamorphic complex

Ayahiko Yanagi^{**} (former Chiba Univ.), Toshiaki Tsunogae (Univ. Tsukuba)

九州中央部西側に位置する肥後変成帯高 温部の泥質岩中には、かんらん岩などの超苦 鉄質岩類の産出が報告されている。このかん らん岩(竹葉石)は、粗粒で伸長したかんら ん石を含み、水田 (1978)、西山ほか (2012)、 惠口ほか (2012) で形成過程や温度圧力が 詳しく議論された。今回、同岩帯高温部に相 当する熊本県松橋町から採取されたかんら ん石やスピネルに富む超苦鉄質岩について、 高温下での交代作用について考察した。この 岩石は優黒質で風化面に伸長したかんらん 石が多数浮き出て見える。かんらん石は未変 質で厚さ2cm、長さ3cm~5cmの板状であ り一部樹枝状を呈する。ただし鏡下ではこの かんらん石は細粒のかんらん石の集合体か らなり板状ではない。かんらん石の周囲はス ピネルや黒雲母が埋めている。鉱物組合せは、 かんらん石+スピネル+黒雲母 (X_{Mg}=0.92, $TiO_2 = 1.41 - 1.65$ wt%, F = 0.35 wt%) + Na \triangleq 有ゼードル閃石 (X_{Mg} = 0.87, NaO = 2.4 wt%, Al₂O₃ = 18.6 – 19.3 wt%) + 燐灰石である。 鉱物組成から、この岩石は SiO2 に乏しく MgO に富むと考えられ、本地域のトレモラ イトを含むかんらん岩と比べるとAl2O3に富 むといえる。EPMA 分析から、かんらん石は

低い X_{Mg} (= 0.87) 値をもち NiO に著しく乏 しい。スピネル (X_{Mg}=0.75) も Cr をほぼ含 まないことから、これら鉱物組合せは変成作 用起源といえる。特に Na を含むゼードル閃 石は、サフィリンや Mg 十字石を含む高温~ 超高温泥質変成岩 (例えば Tsunogae & Van Reenen 2006 の南アフリカ Grt-Ged 岩) から 報告されている。また 600℃.6 kbar 付近で、 マグマからの流体と泥質岩中の菫青石が反 応して形成された Na 含有ゼードル閃石+黒 雲母を含む組合せ (Safonov et al. 2014) の報 告がある。Si に乏しく Al に富む岩石中に Na を含むゼードル閃石があり、本岩石は高温下 で交代作用を受けた超苦鉄質岩である可能 性がある。黒雲母が高い X_{Mg}を示し F や Cl に乏しいことから、黒雲母は後退時に加水な どに伴い成長した。なお岩石は高温下での部 分融解の関与も考えられる。また肉眼で板状 に見えるかんらん石部分にスピネルが直線 的に配列するように見える。同高温部のザク ロ石セクター構造を示す泥質岩 (Yoshimura & Obata, 1995) と関連がある可能性がある。

Keywords: olivine, ultramafic rock, high-T metasomatism, Higo complex, Kumamoto * Corresponding author: ayahikoyanagi@gmail.com