

## 方解石の蛍光・燐光についての鉱物学的研究: 玄能石, 石灰質ストロマトライト, 赤谷鉱山産炭酸塩他について

Mineralogical study on fluorescence and phosphorescence of calcite: glendonite calcite stromatolite, carbonates from Akatani mine, etc.

# 宮田 貴史[1], 赤井 純治[1]

# Takafumi Miyata[1], Junji Akai[2]

[1] 新潟大・理・地質

[1] Geology Sci, Niigata Univ., [2] Departm. Geol. Fac. Sci. Niigata Univ.

方解石の燐光の多様性とその原因は必ずしも解明されていない。燐光のタイプ分け, その化学組成上の特徴や, 産状との対応について検討し, 更に各種生体鉱物としての方解石, 関連炭酸塩鉱物他に応用してみた。燐光性方解石の発光の色には少なくとも紅・黄・青～白色系の三種類があることがわかってきた。燐光性方解石には Y, Zr (Er, Yb) が含まれることが多い。紅色系の燐光を示すものは Mn 含有量が多い傾向を示す。産状との対応では, 蛍光性方解石は金属鉱床中に産することが多く, 燐光を示す方解石は火山岩空隙中, 温泉沈澱物, 堆積岩中の二次的沈澱を思わせる産状等であった。生体鉱物としての方解石に応用し, 白青, 黄, 白, の3色がみられる例もあった。

方解石の蛍光, 燐光は古くから研究されているが, 赤色光の発現の原因については詳細にわかってきている。一方, 方解石のなかには紫外線による励起を止めてもしばらくの間, 発光を続ける燐光の性質を示すものがあり, この発光の多様性とその原因については必ずしも解明されていない。燐光の色には幾種類かのタイプがあり, 今まで十分系統的に扱われていない。このタイプ分け, その化学組成上の特徴との対応, 産状との対応について検討した。さらに, 各種生体鉱物としての方解石, 関連炭酸塩鉱物や, 玄能石, 同じ鉱床の中で様々なバラエティーをもった炭酸塩鉱物(種々の方解石, 霰石, 苦灰石)が多産する赤谷鉱床の例に応用してみた, その結果を報告する。

ここでは, 方解石の残光の寿命により, 蛍光性と燐光性とに便宜的にわけている。

蛍光性の原因については, 以前より不純物として含まれる M<sup>2+</sup>イオンによることが知られていたが, 今回取り扱った試料でもこのことは確かめられた。そのほか, REE による activation も示唆されている。方解石の蛍光における活性剤としては, Mn<sup>2+</sup>が挙げられているが, 紫外線により発光するためには活性剤のみならず増感剤と呼ばれる補助的な不純物が必要であり, その増感剤として働く元素には, Ce<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>といったものがあることが知られている。結晶中には往々にしてキラという発光を妨害する因子も存在し, 多くの場合不純物イオンや格子欠陥が killer となる。Fe, Ni 等の遷移金属元素が killer となる場合が多く, 殊に Fe<sup>3+</sup>の存在は問題となる。

蛍光性方解石の色は赤色が基本であることが確認され, EDS の分析精度でも必ず Mn が検出された。燐光性の方解石の発光の色には少なくとも, 紅色系, 黄色系, 青色&#12316;白色系の三種類があることがわかってきた。その化学組成上の特徴はあまり明瞭ではないが紅色系の燐光を示すものは総じて Mn 含有量が多い傾向がある様である。燐光性方解石には Y, Zr, Er, Yb といった元素も微量含まれることが多い。特に Y, Zr は 6 試料について検出されている。

そしてこれを方解石の産状との対応でみると, 蛍光性方解石は金属鉱床中(熱水, スカルン, 等)に産することが多いという経験則を得た。つまり, 静岡県河津鉱山, 新潟県間瀬鉱山(熱水鉱床)や神岡鉱山(スカルン)に産出する方解石は赤色の蛍光を示している。さらに, 燐光を示す方解石は産状的な特徴でいうと, 火山岩空隙中, 温泉沈澱物, 堆積岩中の二次的沈澱を思わせる産状, などである。また, 燐光性方解石の燐光性の原因については解明までいたらなかったが, 以下のような示唆的なデータが得られた: 紅色系の発光を示す燐光性方解石は他の燐光性方解石に比べ, Mn 量が多く, 残光の減衰が速いという傾向がみられる。さらに燐光にかかわるものとして, Y, Zr 等の REE が重要であることが示唆された。

さらに, 各種生体鉱物としての方解石・関連炭酸塩鉱物, 玄能石や, 同じ鉱床の中で実に様々なバラエティーをもった炭酸塩鉱物が多産する赤谷鉱床試料に応用した。西オーストラリア, 先カンブリア時代(27 億年), Fortescue 層群中の Mn ストロマトライトと互層をなす方解石質部分, 生物起源と考えられる北海道オンネトー湯の滝の Mn 鉱床に伴う石灰質堆積物, 群馬県湯の小屋温泉の Mn ストロマトライトと共存する石灰質ストロマトライト, 等を検討した。いずれも白色燐光を基調とする燐光を示すが, Fortescue 層群中の Mn ストロマトライトと互層をなす方解石質部分はみかけではあまり明瞭には区別できないが, 紫外線の蛍光(燐光)で, 強いほうから順に, 青白色, 黄色, 白色, の3色がみられた。このうち青白色の色は二次的な生成の方解石と考えられた。オンネトー湯の滝の試料では, 紫外線照射下で, 黄色系の蛍光と空隙部分の縁どり部分が白い蛍光を示した。

また, 赤谷鉱床の方解石の例では, 蛍光の鮮やかな赤色系とともに, これに白色系の燐光がくわわった微妙な色を示すものがあることがわかった。方解石から変化した苦灰石もあり, 方解石と苦灰石の混じり合いとその比率

で微妙な色合いの変化を示すらしいこともわかった。