

青海・秋吉石灰岩他の試料中に含まれるミクロ・ナノ鉱物：特にナノスケールグラファイトの透過電顕観察

Micro to nano-scale minerals grains in Ohmi and Akiyosi limestones.

平井 明佳[1], 赤井 純治[2], 長谷川 美行[2]

sayaka hirai[1], Junji Akai[2], Yoshiyuki Hasegawa[3]

[1] 新大・理・地質, [2] 新潟大・理・地質

[1] Dept. Geology, Fac.Science, Niigata Univ, [2] Departm. Geol. Fac. Sci. Niigata Univ., [3] Fac.Sci.,Niigata Univ.

青海・秋吉・オーストラリアの石灰質堆積物中に含まれるミクロ・ナノ鉱物を電子顕微鏡観察・X線分析・偏光顕微鏡下での薄片観察・また肉眼レベルを通して、記載・観察・検討した。きわめて微小なサイズの黄鉄鉱、チタン鉱物の集合体、マグネタイトなどがある。BBSCから酢酸処理後に得られた溶解残渣・浮遊物は、上下の層のものにくらべて黒褐色でその量も多かった。大半がグラファイトだと推測される。グラファイトについては4タイプがみられた。この中にはナノ・チューブないしナノ・ボール状の直径10数nmの結晶の集合体があった。このグラファイトはおそらく生物性起源であろう。

電顕法がナノメータ/オングストロム領域の局所構造・組織の直接観察・組成分析をも可能にし、また微小な鉱物を単結晶としてあつかうことができ、その適用範囲は広がっている。今回石灰岩他の石灰質堆積物試料中に含まれるミクロ・ナノ鉱物を秋吉、青海石灰岩、及びオーストラリアの先カンブリア試料についてしらべ、特にナノスケールグラファイトの透過電顕観察結果を報告する。

試料：秋吉石灰岩では特に、Monntiparns 帯と Protriticites - Obsolates 帯の間に存在する薄層にみられる BBSC(Blackish Brown Sparry Calcite)と呼ばれる黒褐色石灰岩がある。これは特徴的な組織(ミクロジューム)を示し、淡水の影響を受け軽い元素の同位体が特徴的である(武蔵野他, 1992)。長谷川(1997)は石灰岩の時代区分をフズリナにより行い BBSCの黒褐色石灰岩を産出する層を境にペルム紀と石炭紀が区分されとしている。この石灰岩はほとんど化石を産出せず有機物を多く含むという特徴もある。また用いたオーストラリア石灰質ストロマトライトは Fortescue 層群 Tumbiana 累層産のもので、石灰質な白色部分とチャート質な黒色部分が縞状をなす。約27億年の年

代を示す。

試料作成法：1. すべての鉱物サンプルについて外部からの不純物の混入を防ぐため、カッターで表面を切り落とした後、超音波洗浄をおこなった後タングステン乳鉢で粉碎。2. また完全に反応した石灰岩や石灰質堆積物の溶解残渣を得るため粉末状のサンプル、または面出し後のチップ状のサンプルを5・10・20・30%の酢酸中に2日以上静かに放置し、反応後残さが完全にピーカー内に沈澱するのを待った。透過型電子顕微鏡(TEM)観察には、カーボン蒸着を行ったマイクログリッド及びコロジオン膜を張った銅メッシュを使用した。

結果：秋吉試料(試料番号：92128)の Monntiparns 帯と Protriticites - Obsolates 帯の間に存在する BBSC 中に含まれる見られるミクロ・ナノ鉱物を検討した。BBSC から酢酸処理後に得られた溶解残渣・浮遊物は、上下の層のものにくらべて黒褐色でその量も多かった。後述のように、大半がグラファイトと推測される。偏光顕微鏡下での薄片観察で、球状~楕円状のブロックで粗粒 calcite の集合体であるミクロジュームの組織が見え、細粒、粗粒 calcite を横切る、幅約0.2mm~1.5mmの calcite の細脈が無数に走るのも観察できる。またジルコンを含み、少量含まれる不透明鉱物は細粒および粗粒基質部分にある。

透過型電子顕微鏡(TEM)による観察では以下の微小鉱物が BBSC 中に確認された。

・燐灰石： $\text{Ca}_5(\text{PO}_3)_4\text{OH}$ ：燐灰石に特有な六方晶の特徴がはっきりと観察された。c軸方向からみた六方晶で(001)面を見ている状態と解釈できる。

・黄鉄鉱： FeS_2 立方体か八面体の結晶である、約0.1 μm と非常に微少な粒子が頻繁にみられた。

・シリカ質宇宙塵：cosmic spherules 宇宙塵は化学組成と鉱物組成からいくつかのタイプがあるが、けい酸を主成分とするものが見いだされた。サイズは約1 μm で本サンプル中に稀にみられた。

・磁鉄鉱： Fe_3O_4 約0.2 μm の八面体結晶である。

・ルチル： TiO_2 ひし形の結晶形態を示し、BBSC中にはこのチタンの酸化鉱物が頻繁に見られた。

・グラファイト：C また電顕観察下で、マトリックス部分に相当するところを EDS 分析すると、Cのピークが強く、またEDS分析をあわせてグラファイトであることがわかった。このように広く膜状に広がるグラ

ファイトの中にルチル・アパタイト・石英などがとりこまれているように見える。

ほぼすべてのサンプルの溶解残渣中に見られたグラファイトの存在とその形態のバリエーションに着目し調べると、大きく分けて以下の4タイプが見られた。

- a. 細長く伸びた管状，あるいは柱状の結晶
- b. 球状に結晶が鎖状に連なる形態をとるもの
- c. 球状かあるいは管状の結晶が全体的に葡萄状に発達するもの
- d. ナノ・チューブないしナノ・ボール状で直径10数 nmの結晶の集合体

オーストラリア珪質ストロマトライト中からはタイプbの球状結晶が鎖状に伸びる構造を持つグラファイト，青海BBSC中にみられたグラファイトはタイプdのナノ・チューブないしナノ・ボール状の構造をもち，密集して，ナノ・ボール状結晶の直径は約

10数 nmである。これらのグラファイトは，多くの石灰岩でみられたが，BBSCで特に多くのグラファイトがみられ，恐らく有機物・生物起源物質が多くふくまれていたと推定される。