

海底熱水鉱床で得られた岩石サンプルの諸物性に関する研究

Physical properties of rock samples of seafloor massive sulfide

*大田 優介¹、後藤 忠徳²、林 為人²、多田井 修²、笠谷 貴史²、金松 敏也²、町山 栄章²

*Yusuke Ota¹, Tada-nori Goto², Weiren Lin², Osamu Tadai², Takafumi Kasaya², Toshiya Kanamatsu², Hideaki Machiyama²

1.京都大学、2.海洋研究開発機構

1.Kyoto University, 2.Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Geophysical surveys around submarine hydrothermal areas are conducted to investigate new seafloor mineral resources. However, the information related to the volume of metallic material cannot be directly obtained from the geophysical surveys. As one of ways to solve this problem, construction of an appropriate rock-physical model of target area is helpful to interpret the geophysical results. For development of a rock model in a submarine hydrothermal area, we carried out the fundamental research about various physical properties and mineral component of rock samples collected from two hydrothermal areas; the Izena hole and the Noho site at the Okinawa Trough, Japan. We discussed the correlation between physical and chemical parameters.

In this research, we measured electrical conductivity, porosity, density, natural remanent magnetization (NRM), and metal element content of rock samples. The electrical conductivity, with measurement under the various conductivity of pore water, was interpreted using the modified Archie's law (the parallel circuit model), and the surface conductivity and formation factor were determined. For porosity and density measurement, we used the buoyancy method. For NRM, we used the superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. The metal composition ratio was measured with the X-ray fluorescence (XRF) analysis.

The rock samples including relatively large amount of conductive (> 25 wt. %) could not be explained by the simple parallel circuit model since the formation factor was unrealistic. We corrected the parallel circuit model in which the surface conductivity is a function of the pore-water conductivity. As a result, a positive correlation was found between the surface conductivity and Iron abundance ratio. Positive correlation was also observed between NRM and Iron. In conclusion, the rock model can include the metal abundance as a function of excess conductivity and NRM.

Keywords: seafloor massive sulfide ; Archie's law; electrical conductivity; models

キーワード：海底熱水鉱床、アーチーの式、導電率、物理学モデル

Keywords: seafloor massive sulfide, Archie's law, electrical conductivity, models

中部沖繩トラフ野甫サイトにおける熱水性鉱物の鉱物学的特徴

Mineralogical and Geochemical Study of Hydrothermal Deposits from the Noho Site in the mid-Okinawa Trough

*戸塚 修平¹、石橋 純一郎²、野崎 達生³、島田 和彦²*Shuhei Totsuka¹, Jun-ichiro Ishibashi², Tatsuo Nozaki³, Kazuhiko Simada²

1.九州大学大学院理学府地球惑星科学専攻、2.九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門、3.海洋研究開発機構海底資源研究開発センター

1.Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Sciences, Kyushu University,

2.Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Kyushu University, 3.Research and Development Center for Submarine Resources, JAMSTEC

沖繩トラフ伊平屋北海丘と伊是名海穴のほぼ中間に位置するサカイ熱水域内には、CLAMサイト、ヒトシサイト、野甫サイトの3つの熱水サイトが確認されている。これらのうち野甫サイトは、2014年にその存在が報告された比較的新しい熱水サイトである。野甫サイトの水深は約1,600 mと沖繩トラフの熱水サイトの中では最深クラスである。また、熱水の温度も沖繩トラフにおける最高温度の338°C (Yubikuwaeチムニー) が記録されている。野甫サイトの発見からこれまでに数回の潜航調査が行われてきたが、チムニーやマウンドの鉱物の詳細な鉱物記載は行われていない。本講演では野甫サイトのチムニーおよびマウンドの鉱石試料の記載学的・鉱物学的特徴について報告する。

野甫サイトの北部に位置するヒトシサイトにおいては溶岩流に類似した構造を持つ母岩が露出している部分が多いのに対し、野甫サイトは大部分の海底が堆積物に覆われている。野甫サイトではマウンドが東北東～西南西方向に三列に分布しており、比高10 mを超える多くのマウンドが確認されている。野甫サイトのチムニーで特徴的なものとして、フランジ構造と呼ばれる庇(ひさし)状の構造物を伴ったものがある。マウンドの裾野からの高さが推定45 mにも達するYakushijiチムニーもフランジ構造を持ち、庇の下から熱水噴出が確認されている。

本研究ではNT15-02およびNT15-13航海において得られた試料を使用した。脆弱な試料が多かったため、エポキシ系の樹脂を用いて試料の補強を行ったのちに、研磨片を作製した。これらの研磨片について反射顕微鏡による構成鉱物の同定や組織観察、EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) およびEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による鉱物同定、鉱物化学組成分析を行った。

顕微鏡観察の結果、多くの典型的なチムニー試料は主に磁硫鉄鉱 ($Fe_{1-x}S$) と閃亜鉛鉱 (ZnS) から構成されており、方鉛鉱 (PbS)、キューバ鉱 ($CuFe_2S_3$)、重晶石 ($BaSO_4$)、硬石膏 ($CaSO_4$) を伴うことがわかった。これらのうち閃亜鉛鉱と方鉛鉱は樹枝状組織を示しており、急冷による沈殿が示唆された。またチムニーのフランジ部分を顕微鏡下で観察すると、熱水が滞留する庇の下面からは針状の磁硫鉄鉱が下部に向かって成長している組織が確認できた。もう1つのタイプのチムニーはほとんど重晶石からなる硫酸塩チムニーであった。このようなチムニーでは、重晶石のほかにはAsやSbに富む鉱物がしばしば認められた。金属硫化鉱物はあまり認められず、少量の黄鉄鉱 (FeS_2) が観察される程度であった。マウンドの鉱石試料は閃亜鉛鉱が卓越し、次いで方鉛鉱、黄銅鉱 ($CuFeS_2$)、キューバ鉱が多く観察された。硫酸塩鉱物としては、2次的に生じたと思われる硫酸鉛鉱 ($PbSO_4$) が多くを占めており、重晶石はわずかに認められる程度であった。

EPMAによる鉱物化学組成分析で閃亜鉛鉱のFe濃度を測定し、その値から晶出環境を推定した。野甫サイトのチムニー中に存在する閃亜鉛鉱はFe濃度が平均18.30 mol%に達しFeを大量に含んでいることが明らかになった。閃亜鉛鉱のFe濃度は、晶出環境の硫黄フガシティを推定するための有効な指標であることが知られており、高いFe濃度は還元的な環境で閃亜鉛鉱が晶出したことを示唆している。これは、沖繩トラフの他の熱水サイトの値 (0~5 mol%) と比べても有意に高い値である。マウンドの鉱石に含まれる閃亜鉛鉱のFe濃度は平均で8.95 mol%を示し、チムニー試料ほどではないにしろ、沖繩トラフの他の熱水サイトに比べ高い値であった。本研究において頻繁に観察された磁硫鉄鉱+キューバ鉱という鉱物組み合わせは野甫サイトに特徴的である。これは沖繩トラフの他の熱水サイトにおいて一般的に黄銅鉱+黄鉄鉱がCu-Fe-S系の鉱物組み合わせであるのと対照的である。また、閃亜鉛鉱の高いFe濃度も合わせると、野甫サイトは硫黄フガシティが非常に低

く、硫化鉱物の晶出環境が還元的事であることを示唆する。野甫サイトにおいて観測されている熱水の温度が338°Cに達する高温であることから、沖縄トラフの他の熱水サイトと比べても、銅、鉛、亜鉛などに富んだ硫化物鉱床の存在が期待される。

キーワード：伊平屋小海嶺、海底熱水鉱床、フランジ構造、NT15-02航海、NT15-13航海

Keywords: Iheya Small Ridge, Seafloor hydrothermal deposit, Flange structure, NT15-02 Cruise, NT15-13 Cruise

Arsenic Occurrence and Its Origin in Sulfides Deposits of the Hokusetsu Area, Osaka, Japan

*Emilie Even¹, Harue Masuda¹, Takafumi Hirata²

1.Osaka City University, 2.Kyoto University

Arsenic contamination in the river and ground waters of the Hokusetsu area, Osaka Prefecture, Japan, have been chronically reported since 1994. The dissolution of pyrite contained in the host rocks is thought to be responsible for the As contamination. Our geochemical investigation of the As origin and the sulfur isotopic data suggested that two kinds of sulfide ore deposits would be responsible for the As contamination: one from the Late Paleozoic intensive submarine volcanisms that lead to the formation of stratiform Cu and bedded Mn deposits, and the other from the Late Cretaceous igneous activities that lead to the formation of the myriad ore deposits that constitute the W-Cu-Sn Province of Southwest Japan.

In order to confirm the origin of As, sedimentary rocks collected in highly contaminated areas and sulfides ores from in several mines were chemically analyzed. The sulfides minerals assemblages were optically observed under reflected light. As and associated trace elements were analyzed with Laser Ablation-Inducted Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to document the genetic relationships among host rocks and ore deposits to the As origins.

Weathered sulfides along calcite veins, related to the Paleozoic volcanogenic ore deposits contained important levels of As, together with Pb, Cu and Zn, implying that the sulfides were the cause of the As contamination of hydrosphere of the study area. Others sulfides found in the contact-metamorphosed sedimentary rocks by the granitic intrusion, were mostly pyrite with some minor chalcopyrite and sphalerite. These sulfides contained As plausibly substituting sulfur as arsenopyrite. Heavy metals such as Ni, Co were found in the sulfides from hydrothermal ore deposits and in contact-metamorphosed rocks related to granitic activities, suggesting the As-enrichment in these rocks was induced by the igneous intrusion during Late Cretaceous.

Level of As in rivers and ground waters were generally higher in areas hosting sedimentary rocks rather than in area hosting metamorphosed rocks or closed to deposits related to granitic magma. This implies that the diffuse distribution of As-bearing sulfides and its dissolving rate, likely controlled by the crystallinity and/or the size of crystals, are important to factors contributing to the As contamination of the studied hydrosphere.

Keywords: Arsenic, Igneous Intrusion, Ore Deposit, Sulfide

早池峰-宮守オフィオライト中の超苦鉄質貫入岩を用いたオルドビス紀のマントルポテンシャル温度推定

Mantle potential temperature in Ordovician estimated from ultramafic dikes in the Hayachine-Miyamori Ophiolite

*木村 隼史¹、小澤 一仁¹

*Takafumi Kimura¹, Kazuhito Ozawa¹

1.東京大学大学院 理学系研究科 地球惑星科学専攻

1.Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo

固体地球の進化を理解するためには、マントルの熱的状態の経年変化を見積もる必要がある。その指標のひとつにマントルポテンシャル温度がある(McKenzie and Bickle, 1988)。マントルポテンシャル温度は様々な年代に噴出したマグマの化学組成を用いて推定することができるが、拡大海嶺場あるいは非島弧場に限定して推定されてきた(Herzberg et al., 2010等)。これは、最上部マントルでの減圧融解に関係するものであるならば、その時代のマントル全域の熱状態の指標となり得るポテンシャル温度を比較的容易に推定可能だからである。島弧は二つの異なるプレートが関与する場であり、そのマグマ生成には沈み込みスラブから供給される水が大きく影響する。複雑なテクトニクスが関与する上に水の効果を無視できない島弧場でのポテンシャル温度の推定は避けられてきた。しかしながら、全球の熱史の解明には、時代的に連続的なデータの蓄積が必要であり、たとえ島弧場でもマントルポテンシャル温度を見積もる必要がある。

オフィオライトは海洋地殻とそのマントルセクションが地球表層へ衝上した岩体であり、その形成年代は少なくとも古原生代から近過去まで広範にわたる(Stern, 2005)。形成頻度には明瞭なピーク、オフィオライトパルスが存在し、これはマントルの熱状態の変化が反映されたものと考えられている(Abbate et al., 1985等)。オフィオライトはマグマ生成に関する情報を持つため、その形成機構とマントルポテンシャル温度を推定することで、全球的なマントルの熱状態の経年変化を明らかにできるはずである。一方でオフィオライトの形成場についてはデータの蓄積がすすみ、前弧-背弧域におよぶ様々な沈み込み帯環境が数多く報告されている(Dilek and Furnes, 2011)。

本研究では、オルドビス紀の島弧オフィオライト：早池峰宮守オフィオライトに見出される超苦鉄質岩脈からマントルポテンシャル温度を見積もった。岩手県北上山地に位置する南部北上帯の早池峰宮守オフィオライトは、~500Maに島弧で形成されたことが地質学的、岩石学的、地球化学的に示され、その発達過程が明らかになっている(Ozawa et al., 2015)。本オフィオライトの超苦鉄質沈積層下部には、斑状超苦鉄質岩脈が分布している(Ozawa, 1984)。本研究で解析した岩脈は、自形から半自形のかんらん石(~5 mm径, ~30 体積%)と少量の輝石(~3 mm径, ~2 体積%)を斑晶とした斑状組織をもち、~0.2mmの細粒な基質はパーガス閃石、斜方輝石、単射輝石、斜長石よりなる。母岩は斜方輝石を少量含むダナイトである。岩脈には多数の枝分かれが認められ、一部には斑晶の形態配向と岩脈中心付近への斑晶の濃集が観察され、マグマの貫入流動過程が凍結されている。これらから岩脈は液体状態で貫入し、その場で流動分別状態を維持する程度に急速に閉鎖系を維持して固化したことが示唆される。同一岩脈中の斑晶量が異なる部位で全岩化学組成を分析し、変成・変質作用と母岩との間に生じた元素拡散による組成改変効果を補正した。その結果、全岩化学組成はハーカー図上で直線上のトレンドを示し、2成分の混合によって形成されたものであることがわかる。トレンドの一端成分は、かんらん石組成に向かっている。推定したかんらん石の平均組成を、各岩石について全岩組成からモード量だけ減じると、ほぼ一定の化学組成に集中するようになり、これが母岩貫入時のメルト組成であることを示している。岩体に存在する角閃石量から予想されるメルトの含水量は約1.5wt%と推定される。さらにかんらん石の分別効果を補正することで、初生メルト組成を決定し、熔融温度圧力条件、部分融解度、マントルポテンシャル温度を推定した。

キーワード：島弧オフィオライト、マントルポテンシャル温度、部分融解度、初生メルト

Keywords: arc ophiolite, mantle potential temperature, partial melting degree, primary melt

溶結凝灰岩における球晶の形成機構：揮発性成分が誘発する脱ガラス化作用

Formation mechanism of spherulite in welded tuff: devitrification induced by volatile components

*越後 拓也¹、齋藤 庸一郎²、木股 三善³、清水 雅浩³、西田 憲正⁴、滝沢 茂⁵

*Takuya Echigo¹, Yoichiro Saito², Mitsuyoshi Kimata³, Masahiro Shimizu³, Norimasa Nishida⁴, Shigeru Takizawa⁵

1.秋田大学国際資源学部、2.筑波大学大学院理工学研究科、3.筑波大学大学院生命環境科学研究科地球進化科学専攻、4.筑波大学研究基盤総合センター分析部門、5.防災科学技術研究所地震・火山防災研究ユニット

1.Faculty of International Resource Sciences, Akita University, 2.Master's Program in Science and Engineering, University of Tsukuba, 3.Doctoral Program in Earth Evolution Sciences, Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, 4.Chemical Analysis Division, Research Facility Center for Science and Technology, University of Tsukuba, 5.National Research Institute for Earth Science and Disaster Prevention

放射状もしくは同心薄層状の組織を持ち、球状の外形を示す多結晶集合体を「球晶 (spherulite)」と呼び、樹枝状結晶集合体 (dendrite) と同様に非平衡環境で結晶化したことを示す特徴的な形態として、その形成機構に関する研究は理論・実験の両面から数多く行われている (e.g., Lofgren, 1970; Shtukenberg *et al.*, 2012)。日本国内に産する球晶鉱物としては、火山ガラス、黒曜岩、溶結凝灰岩中に産出する高温型アルカリ長石およびシリカ鉱物が知られているが、その形成機構を詳細に検討した研究例は少ない。そこで本研究では、新潟県阿賀町の流紋岩質溶結凝灰岩に産する球晶に着目し、その形成機構を解明することを目的として、鉱物種の同定と化学分析および組織解析を行った。

本研究では、緑色凝灰岩層が優位な津川層に挟在された溶結凝灰岩中の球晶および石基を分析試料とした。球晶の研磨薄片を作成し、偏光顕微鏡観察を行ったところ、中心部から放射状に成長した繊維状結晶の集合体であることが明らかになった。成長核となるような異物粒子は球晶の中心部には観察されなかったが、球晶内部にも石基部にも斜長石の自形結晶が斑晶として包有されていた。粉末X線回折と電子線マイクロプローブ分析の結果、球晶を構成する鉱物はクリストバライト・Na-richサニディン・Na-rich斜長石であることが判明した。球晶および石基に斑晶として包有される斜長石の化学組成が類似していることから、球晶と石基は共通するマグマから晶出した可能性が高い。SEM-EDS観察と顕微ラマン分光分析により、球晶の内部組織は外殻部・マントル部・中心部に大きく分けられ、外殻部と中心部は高温型長石類が卓越する緻密な組織を持ち、マントル部はクリストバライトが卓越する空隙率の高い組織を持つことが判明した。

球晶を構成する鉱物の組み合わせ・共生組織・主要元素組成・微量元素組成からその形成過程を以下のように推察した：(1) 高温かつ流動性の高い火砕流堆積物が冷却する過程において、揮発性成分が濃集した領域が発生し、非晶質の球晶前駆体が形成される。(2) 球晶前駆体とその他の領域の境界部で不均一核形成が促進され、Na-rich斜長石の微結晶が晶出した結果、最初に球晶の外殻部が形成する。(3) 球晶前駆体の中心部にNa-rich斜長石とクリストバライトの繊維状微結晶が析出し、Caに富む成長核を形成する。その後、中心部から外殻部に向かって、高温型長石類とクリストバライトからなる放射状連晶が形成される。(4) 残余ガラスからNa-richサニディン成分が結晶化すると同時に、体積収縮によってマントル部に空隙および亀裂が発生する。このとき発生した空隙や亀裂を通じて球晶内部の揮発性成分が離脱すると同時に、平板状の自形クリストバライトが空隙の内壁に析出する。このように、火砕流堆積物の冷却過程における揮発性成分の移動や化学組成の変化に伴い、様々な様式での結晶成長が複合的に働いた結果、新潟県阿賀町の流紋岩質溶結凝灰岩に産する球晶が形成されたと結論付けた。

キーワード：球晶、溶結凝灰岩、揮発性成分

Keywords: spherulite, welded tuff, volatile component

石基ナノライトの結晶化メカニズム：新燃岳2011年噴火の結晶サイズ分布の解釈から
Crystallization mechanism of groundmass nanolites inferred from the crystal size
distribution of the Shinmoedake 2011 eruption

*無盡 真弓¹、中村 美千彦¹、三宅 亮²

*Mayumi Mujin¹, Michihiko Nakamura¹, Akira Miyake²

1.東北大学大学院理学研究科地学専攻地球惑星物質科学講座、2.京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻地質学鉱物学教室

1.Division of Earth and Planetary Materials Science,Department of Earth Science,Tohoku University,
2.Department of Geology and Mineralogy, Graduate School of Science, Kyoto University

Groundmass nanolites in pyroclastic rocks have a potential to indicate the physicochemical conditions of conduit magmas at transition points of eruption styles. Generally, the decompression and resulting degassing of ascending magmas produce the effective undercooling of hydrous melts, which drives crystallization of groundmass microlites (decompression-induced crystallization; e.g. Cashman and Blundy, 2000). Mujin and Nakamura (2014) reported presence of nanolites in the quenched products of the 2011 eruption of Shinmoedake, Kirishima volcanic group, Kyusyu Japan. They defined the nanolites of plagioclase and pyroxene in the dense juvenile fragments of the Vulcanian explosion on the basis of change of their crystal size distribution (CSD) slopes. They also found a gap in the CSD of Fe-Ti oxide and defined the finer nanometer-scale crystals as nanolite. In this study, we further define "ultrananolites" of pyroxenes and Fe-Ti oxide in the same sample as that investigated by Mujin and Nakamura (2014) based on a gap in CSD from the nanolites: between 300 and 30 nm for pyroxenes and between 10 and 2 nm for Fe-Ti oxide. The crystals in these size ranges were rare. In the present study, we present a theoretical interpretation for these observations by considering decompression-induced crystallization of solid solution minerals in order to investigate the development of undercooling in the course of magma ascent leading to various eruption styles.

In the framework of classical CSD theory, in which straight CSD represents constant nucleation density (N_0) and crystal growth rate (in length, G), two explanations can be applied for steepening of CSD slope: a sudden increase of undercooling and crystallization delay leading to rapid recovering. The constant G can be assumed when the undercooling is constant. If crystallization differentiation of the melt catches up with the increase of the liquidus temperature by decompression, the degree of undercooling is kept constant and thus the kink of CSD slope is not formed. Assuming that N_0 and G are proportional to the degree of undercooling, the kink of CSD requires a sudden change of undercooling. The change from phenocrysts to microlites is usually caused by onset of magma ascent from a magma chamber. The increase of undercooling from the crystallization stage of microlite to that of nanolite may be caused by the rapid decrease of water solubility in melts and resulting sharp increase of the liquidus temperature. When crystallization differentiation of melt does not catch up with the increase of the liquidus temperature, the crystallization delays and the degree of undercooling increases gradually. If such magmas with large undercooling are emplaced in the shallow level, crystal nucleation is facilitated and thus the kink of CSD slope may form.

The gap of CSD requires nucleation pause for a certain period of time in the course of crystallization. This may occur when activation energy for nucleation exceeds undercooling with decreasing water content (Dowty, 1980). The observed gap in the CSD of the Shinmoedake eruption may be caused by accelerating decrease of water solubility in the magmas as they approaches to the surface.

キーワード：ナノライト、マイクロライト、減圧、結晶化、過冷却

Keywords: nanolite, microlite, decompression, crystallization, undercooling

珪長質メルト-かんらん岩反応による高 Na, 高 Mg# メルトの形成:

北海道曲り沢かんらん岩体に見られる珪長質脈の例

Formation of Sodium-rich, High-Mg# Melt by Reaction of Felsic Melt with Peridotite:
Implications from Felsic Veins Observed in the Magarisawa Peridotite, Hidaka Mountains,
Northern Japan

*山下 康平^{1,2}、前田 仁一郎³、芳川 雅子⁴、柴田 知之⁴、山崎 徹²

*Kohei Yamashita^{1,2}, Jinichiro Maeda³, Masako Yoshikawa⁴, Tomoyuki Shibata⁴, Toru Yamasaki²

1.北海道大学大学院理学院自然史科学専攻、2.産業技術総合研究所地質調査総合センター地質情報研究部
門、3.北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門、4.京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設

1.Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University,
2.Research Institute of Geology and Geoinformation, Geological Survey of Japan, AIST, 3.Department
of Natural History Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University, 4.Beppu Geothermal Research
Laboratory, Kyoto University

沈み込み帯の火山岩に伴われるマントルかんらん岩捕獲岩中には、Na に富む珪長質な脈やガラスが含まれる場合がある(例えば, Shimizu et al., 2004)。これらの珪長質脈やガラスは、かんらん岩にトラップされたスラブメルトであると解釈される場合が多い(例えば, Kepezhinskis et al., 1995)。しかし一方で、かんらん岩と珪長質メルトの反応により高い Na₂O 含有量のメルトが形成されるという報告もあり(例えば, Prouteau et al., 2001)、それらの成因は明らかでない。

北海道の日高山脈北部に露出し、主に Pl lherzovite から構成される曲り沢かんらん岩体には、かんらん岩に貫入した珪長質脈が観察される。珪長質脈の厚さは顕微鏡オーダーの微小なものから最大50-60 cm で、以下に述べるように多様な岩相、化学組成を示す(Yamashita et al., 2015, JpGU abstract)。これらの珪長質脈、およびかんらん岩と珪長質脈の境界部に見られる反応帯の観察・分析により、かんらん岩との反応による珪長質メルトの組成改変プロセス、特に高 Na 組成を獲得するプロセスについて検討した。

同岩体に見られる珪長質脈は、大きく以下の4タイプに区分される:(1) 2Px Granite (Qz, Kfs, Pl, Opx, Cpx); (2) Opx Monzodiorite (Qz, Kfs, Pl, Opx); (3) Norite (Pl, Opx); (4) Pl-veinlet (2Px Graniteおよび Opx Monzodiorite から連続的に延長する、厚さ数 mm から顕微鏡オーダーの薄い脈、Pl, Opx)。鏡下の特徴と全岩化学組成から、2Px Granite と Opx Monzodiorite はメルト組成を保持しているのに対し、Norite と Pl-veinlet は Pl-Opx cumulate であると考えられる。

珪長質脈の Sr, Nd 同位体初生比は全て、周辺地域に露出する pelitic granulite やその anatexite の同位体組成(Maeda and Kagami, 1996)と区別できない。このことは、様々な岩相を示す珪長質脈が全て、pelitic granulite の部分熔融メルトから形成されたことを強く示唆する。

これらの珪長質脈のうち Opx Monzodiorite は、比較的高い SiO₂ 含有量(62-64 wt%)に加え、著しく高い Mg#, Na₂O 含有量を示すことにより特徴づけられる(それぞれ、6-7 wt%, 74-82)。それに対し、珪長質脈の起源メルトと類似した組成を示すと予想される、日高山脈南部に露出する pelitic granulite の部分熔融実験により得られたメルト組成(小山内ほか, 1997)は低い Mg# と Na₂O 含有量を示す。このことは、曲り沢岩体において pelitic granulite の部分熔融メルトが大規模な組成改変を被ったことを強く示唆する。曲り沢岩体における珪長質メルトの組成改変プロセスとしては、Pl + Opx (つまり、Norite や Pl-veinlet) の結晶分別作用や初生メルト-かんらん岩反応が想定される。しかし、Eu の負の異常が見られないことから Pl の分別を経験したとは考えにくく、高い Na₂O 含有量は主にかんらん岩との反応によって獲得されたものと考えられる。

珪長質脈とかんらん岩の境界部には必ず、主に Opx からなる厚さ 1 mm 程度の反応帯(Opx-wall)が形成されている。また、Opx Monzodiorite と Opx-wall の境界部には Phl が特徴的に形成される。それに対し、Opx Monzodiorite から連続的に延長する Pl-veinlet では、脈と Opx-wall の境界部に high-Ca# Pl + vermicular Opx ±Phl からなる厚さ 1 mm 程度の領域(vermicular zone)が形成される。Vermicular zone は、近接するかんらん岩中の鉱物種にかかわらず必ず形成されている。このことは、vermicular zone 中の high-Ca# Pl (Ca#~90) がかんらん岩中の CaO に富む鉱物(Cpx と Pl)からのCaOの供給により形成された可

能性を否定する。

以上の観察結果に基づき、曲り沢岩体におけるかんらん岩と珪長質メルトの反応による high-Mg#, Na-rich (Opx Monzodiorite 質) メルトの形成プロセスを提案する:

- (1) かんらん岩中へ初生メルト (melt1) が侵入し、両者の境界に Opx-wall が形成される。
- (2) (1) と同時に、melt1へかんらん岩成分 (Mg, Fe) が拡散することにより、かんらん岩と melt1 の境界部には局所的に、相対的に SiO₂ に乏しいメルト (melt2) が形成される。
- (3) SiO₂ に富むメルトと乏しいメルトの間の拡散が起こる時、アルカリ元素は SiO₂ に富むメルトに濃集する (uphill diffusion: 例えば, Sato, 1975)。このプロセスにより Na と K は、melt1 と melt2 の間に組成勾配 (melt1 > melt2) があるにもかかわらず、それに逆らい SiO₂ に乏しい melt2 から SiO₂ に富む melt1 へ拡散する。Na, K 以外の元素 (Si, Mg, Fe, Ca など) は濃度勾配に従った拡散をするため、melt1 はより低 SiO₂, 高 Mg# になっていく。
- (4) 以上のプロセスにより、melt1 は元の組成よりも 高 Mg#, 高 Na₂O (及び K₂O) 含有量になる。High-Ca# Pl を含む vermicular zoneは、元の組成よりも Na に乏しくなった melt2 の組成を反映している可能性がある。

キーワード：珪長質メルト-かんらん岩反応、アップヒル拡散、日高火成活動帯

Keywords: felsic melt-peridotite reaction, uphill diffusion, Hidaka Magmatic Belt

南部北上山地, 氷上花崗岩類の結晶作用と成因

Crystallization history and petrogenesis of the Hikami granitic rocks, south Kitakami Mountains, Japan

佐々木 惇¹, *土谷 信高¹, 足立 達朗², 中野 伸彦², 北野 一平², 小山内 康人², 足立 佳子³Jun Sasaki¹, *Nobutaka Tsuchiya¹, Tatsuro Adachi², Nobuhiko Nakano², Ippei Kitano², Yasuhito Osanai², Yoshiko Adachi³

1.岩手大学教育学部地学教室、2.九州大学大学院比較社会文化研究院、3.新潟大学超域研究機構

1.Department of Geology, Faculty of Education, Iwate University, 2.Department of Earth Sciences, Faculty of Social and Cultural Studies, Kyushu University, 3.Center for Transdisciplinary Research, Niigata University

氷上花崗岩類は、岩手県大船渡市南西部から陸前高田市東部にまたがり氷上山を中心として分布する氷上花崗岩体と、それに対比されるいくつかの小岩体を構成する花崗岩類に与えられた総称である(村田ほか,1974; 北上古生層研究グループ,1982)。氷上花崗岩類の層序的位置づけについては古くから議論の対象となっていたが、地質学的には先シルル紀基盤であることがほぼ明らかである。しかしながら、これまでの放射年代測定結果には地質学的証拠との間に矛盾があり、北上山地の古生代地史に関する大きな謎の1つであった。そのため、後述の岩相区分を基礎としてジルコンを用いたU-Pb年代の測定を行った結果、氷上花崗岩類の固結年代はすべての岩相においてオルドビス紀末期に相当する約450Maであることが明らかになった(佐々木ほか, 2013, 日本地質学会要旨; 2014, 地球惑星科学連合要旨)。本発表では、これまでに述べた岩石化学的性質(佐々木ほか, 2015, 地質学会要旨; 2015, 地球惑星科学連合要旨)やSr-Nd同位体組成(佐々木ほか, 2015, 日本地質学会要旨)を基礎として、氷上花崗岩類を構成する各岩相の成因関係を明らかにしそれらの成因を議論する。氷上花崗岩体の岩相区分は、主として浅川ほか(1999)および小林・高木(2000)を参考に、以下の3グループ10岩相に区分した。1)普通角閃石を含む花崗閃緑岩～トータル岩であり、SiO₂に乏しく岩体南端の狭い範囲に分布する岩相A-1, Zrに富むことで特徴づけられ中央部に分布する岩相A-2, 斑状組織を示し北東部の狭い範囲に分布するA-3, SiO₂に富み南部の狭い範囲に分布するA-4。2)普通角閃石を含まない花崗閃緑岩～トータル岩であり、Ishii et al. (1960)の大野型に相当し岩体北部～東部に分布する岩相B(黒雲母花崗閃緑岩), 北部から中央部にかけて広く分布しBaに富むことで特徴づけられる岩相C, K₂Oにやや乏しく氷上山南東～大野西方に分布する岩相D。3)壺の沢変成岩類に伴われる花崗閃緑岩であるE, F, Gである。

以上の岩相のうち、主要な岩相でありSiO₂に乏しいA-2を親マグマであると仮定し、より分化した岩相である大野型に相当するB, および岩体主要部を占めるCを分化したマグマと仮定し、それらの組成変化が分別結晶作用で説明可能かどうか検討した。まず主成分元素を用いたマスバランス計算により結晶分化過程における分別鉱物の割合を求め、それらを用いて希土類元素濃度の変化が説明可能かどうかを検討した。その結果、いずれにおいても普通角閃石, 黒雲母, 斜長石, 石英, 磁鉄鉱, および少量のジルコンの分別で希土類元素含有量の変化が説明できる。以上のことから、氷上花崗岩体の主要な岩相の組成変化は、いずれもSiO₂に乏しい岩相A-2からの分別結晶作用で説明可能である。岩相BおよびCへの組成変化トレンドの違いは、分別鉱物の割合の違いで説明可能であり、分別結晶作用のわずかな条件の違いに起因すると考えられる。

氷上花崗岩類を含む日本列島の古生代花崗岩類のSr-Ndの同位体組成の検討から(佐々木ほか, 2015, 日本地質学会要旨), オルドビス紀花崗岩類はカンブリア紀および後期石炭紀～ペルム紀花崗岩類よりも大陸地殻物質に富む起源物質に由来すると考えられる。氷上花崗岩体に捕獲されている壺の沢変成岩のSr-Ndの同位体組成は、オルドビス紀花崗岩類よりも著しく大陸地殻成分に富むことから起源物質であるとは考えにくい。また小山内ほか(2000)による黒瀬川構造帯の角閃岩は、オルドビス紀花崗岩類よりもNd同位体組比が高く、やはり起源物質にはなりえない。オルドビス紀花崗岩類の起源物質としては、黒瀬川構造帯の角閃岩と壺の沢変成岩の中間的な同位体組成を示す安山岩質～玄武岩質の下部地殻物質である可能性が高い。

キーワード: 氷上花崗岩類、岩石化学、オルドビス紀、北上山地

Keywords: Hikami granitic rocks, petrochemistry, Ordovician, Kitakami Mountains

GANSEKI: JAMSTEC岩石サンプルと関連情報のアクセシビリティ

GANSEKI: Maintaining Accessibility of JAMSTEC Rock Samples and Associated Information

*富山 隆将¹、豊田 安美²、堀川 博紀¹、JAMSTEC データ・サンプル・チーム

*Takayuki Tomiyama¹, Yasumi Toyoda², Hiroki Horikawa¹, JAMSTEC Data Sample Team

1.独立行政法人海洋研究開発機構、2.(株) マリン・ワーク・ジャパン

1.Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2.Marine Works Japan, Ltd.

海洋研究開発機構(JAMSTEC)はJAMSTEC船舶の観測航海で取得されたデータやサンプルを、研究・教育等を目的とした二次利用に公開している[1]。GANSEKIデータベースは、JAMSTEC岩石サンプルのメタデータやコレクション情報、岩石サンプルの分析データを公開するためのオンラインシステムであり、2006年の公開後、数度の改修を経て現在まで運用されている[2]。JAMSTEC岩石サンプルのキュレーションでは、古い航海のサンプルやその関連情報の収集にも努めており、GANSEKIには、古いものでは1980年代のサンプルも掲載されている。また、GANSEKIには文献等から集めたJAMSTEC以外の岩石サンプルの分析データの情報も含まれており、研究の参考に利用することができる。

岩石サンプルは、長期間の保存に耐える研究資源であり、数十年前に採取されたサンプルであっても、最新の分析機器を用いた研究に利用することができる。古いサンプルを有効利用するためには、サンプルを採取した場所や日時、周囲の地形、地質的産状のほか、そのサンプルが誰によって、どのような目的、手段で採取されたか、といった関連情報が充実していることが重要である。それら関連情報がアクセスしやすい形で残されていれば、サンプル採取に関わらなかった二次利用者でも、サンプルを採取した研究者に近い視点でサンプルの特性を見極め、自分の研究に利用することができる。

JAMSTEC岩石サンプルの特徴として、古い航海のものでも、メタデータ、映像・画像データ、地球物理観測データ、クルーズレポートなど、個々のサンプルの関連情報が取得・保存されていることが多い、ということが挙げられる。これら関連情報へのリンクはJAMSTECのNUUNKUIデータサイトにまとめられており、GANSEKI自体もそのひとつに数えられる[3]。

岩石サンプルの利用に際して重要と思われるオンラインの情報には、GANSEKIのサンプル情報から直接リンクし、すぐに閲覧できるようになっている。中でも重要なのは、同じくNUUNKUIデータサイトに含まれるDARWINの航海・潜航情報や、J-EDIの画像・映像情報である[4,5]。旧JDIVESデータビューアで行われていた潜水船の航跡情報の可視化サービスの機能は、J-EDIシステムに統合する方向で改修が進められている。

参照: [1]「データ・サンプルの取り扱いに関する基本方

針」http://www.jamstec.go.jp/j/database/data_policy.html。 [2]「深海底岩石サンプルデータベース

(GANSEKI)」<http://www.godac.jamstec.go.jp/ganseki/j>。 [3]「GODACデータサイトNUUNKUI

」<http://www.godac.jamstec.go.jp/jmedia/portal/j/>。 [4]「航海・潜航データ探索システム(DARWIN)」

<http://www.godac.jamstec.go.jp/darwin/j>。 [5]「深海映像・画像アーカイブス

(J-EDI)」<http://www.godac.jamstec.go.jp/jedi/j>。

キーワード: 岩石サンプル、オンライン・データベース、キュレーション

Keywords: Rock sample, On-line database, curation

極微量元素の高精度電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）定量分析のための高精度X線計数システムの開発

Development of low-cost simple dead time correction system for accurate quantitative electron probe microanalysis (EPMA) of trace element

*加藤 丈典¹

*Takenori Kato¹

1.名古屋大学宇宙地球環境研究所

1.Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University

電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）で極微量元素の定量分析を行うためには、未知試料の大電流・長時間測定が必要になる。EPMAの電流計は直線性が保証される範囲が限定されるため、正確な化学組成を求めるためには標準物質も未知試料と同じ大電流で測定することが望ましい。

EPMAの波長分散型分光器は一般的に比例計数管でX線を検出する。比例計数管には不感時間があり、数え落としが生じる。そのため、X線の計数値から真のX線強度を推定するため、不感時間補正を行う必要がある。不感時間による数え落としはX線強度が強いほど多くなるため、大電流で濃度の高い標準物質を測定する場合には不感時間補正の正確さが定量分析の正確さに直接影響する。不感時間は検出器ごとに異なり、波高分析器の設定にも依存する。また、経年変化によっても変化する（EPMAで使用される比例計数管の寿命を5年程度とすると、不感時間は1μ秒以下から2μ秒程度まで変化する）。そのため、定期的に測定条件にあわせて正確に不感時間を測定し、適切なモデルによって不感時間補正を行わなければ、微量元素測定を正確に行うことはできない。そのため、不感時間補正が不適切であれば、数%程度の誤差が発生する。

EPMAでは不感時間が非拡張不感時間モデルとみなし、照射電流とX線強度の関係から測定する手法がある[1]。しかし、電流計の非直線性のため正確に測定できる電流に制限があるため、精度に限界がある。また、経年変化を正確に予測することが困難であるため、常に正確であることを保証することは難しい。そこで、長期間安定して不感時間を一定と見なすことができるようにするシステムを開発した。

厳密な固定不感時間システムは大規模なものになるため、EPMA分析による定量分析に目的を限定して、疑似的に無調整で長期にわたり不感時間が変化しないとみなせるシステムを設計した。本研究では、波高分析器の出力に単安定マルチバイブレーターを挿入する手法を試みた。X線発生過程がポアソン分布に従うことから、このシステムはモンテカルロシミュレーションにより正確に挙動を予測できる。もっとも単純な、単安定マルチバイブレーターを1つだけ挿入する回路でも、100kcpsまでの計数率であれば、波高分析器出力段の不感時間が0.8μ秒から1.4μ秒まで変化しても0.5パーセント未満の誤差で不感時間補正が可能であることが明らかになった。この手法であれば、単安定マルチバイブレーターのパルス幅さえわかれば、不感時間補正に必要なパラメーターを正確に求めることが可能である。

[1] Heinrich, K.F.J., Vieth, D. & Yakowitz, H. (1966) Adv. X-ray, Anal., 9, 208.

キーワード：電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）、不感時間補正、X線分光分析、波長分散型分光器（WDS）、比例計数管

Keywords: Electron probe microanalysis (EPMA), Dead time correction, X-ray spectrometry, Wavelength dispersive spectrometer (WDS), Proportional counter

サハリンにおけるシリカクラスレート鉱物の新産地

New occurrences of silica clathrate minerals in Sakhalin

*門馬 綱一¹、谷 健一郎¹、宮脇 律郎¹*Koichi Momma¹, Kenichiro Tani¹, Ritsuro Miyawaki¹

1. 国立科学博物館

1. National Museum of Nature and Science

Silica clathrate minerals are rare minerals containing various gas molecules (CH₄, C₂H₆, CO₂, H₂S, N₂ etc.) in their cage-like framework structures constructed of pure silica. Three types of silica clathrate minerals have been hitherto known in nature. They are structurally analogous to gas hydrates. In fact, the three minerals, melanophlogite, chibaite, and bosoite are isostructural with three types of natural gas hydrates, i.e., sI, sII, and sH hydrates, respectively. The source of gas molecules in silica clathrate minerals is also considered to be common with one type of natural gas hydrates having thermogenic origin.

We recently noticed two specimens of quartz pseudomorphs from Sakhalin in old mineral collection of the National Museum of Nature and Science. They are labeled as quartz pseudomorphs after fluorite or apophyllite because they have truncated octahedral shape. However, they look identical to quartz pseudomorphs after chibaite occurred in Chiba and Nagano prefectures. These specimens motivated us to field investigation of Sakhalin. The two specimens are from "Souni misaki" (Kuznetsova) and "Bisyasan", the most southwest part of Sakhalin where Miocene sedimentary rocks and volcanic rocks are exposed. Unfortunately, we could not approach these places during the field survey in 2015 but we discovered new locality of melanophlogite at Nevelsk. Melanophlogite is associated with fossils of various chemosynthetic shells in calcareous concretion of mudstone of Miocene age. The concretions are abundantly distributed as veins or pipes mostly parallel to the bedding plane, or some of them look like isolated nodules of diameters up to several meters. Among these concretions, melanophlogite only occurs in the one containing massive amount of shells and voids. Melanophlogite occurs in these voids as aggregates of cubic crystals of sizes up to 0.1 mm, associated with chalcedony and small quartz crystals.

キーワード：シリカクラスレート鉱物、メタン湧水、化学合成生物群集

Keywords: silica clathrate minerals, methane seep, chemosynthetic community

Thermoluminescence and impurities of quartz from Sambagawa metamorphic belt, central Shikoku

*Theeraporn Chuenpee¹, Osamu Nishikawa⁵, Yoshiaki Kon⁴, Kiyotaka Ninagawa³, Shin Toyoda³, Takeyuki Ogata⁵, Takashi Uchida⁵, Isao Takashima²

1. Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 2. Mining Museum, Akita University, 3. Department of Applied Physics, Okayama University of Science, 4. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 5. Faculty of International Resource Sciences, Akita University

Quartz is an essential constituent in igneous, sedimentary and metamorphic rocks and is a major phase in veins. The crystallization of quartz under various geological environments allows it to enclose a variety of trace element impurities, which play an important role in its Thermoluminescence (TL) emission. The TL emission of quartz shows great variety in intensity and wavelength. Blue to green TL emission at high temperature range has been commonly detected in quartz originated from plutonic rocks and hydrothermal veins. The orange to red TL emission with high temperature peaks ranging between 300 to 350 °C has been generally observed in quartz extracted from volcanic ash layers and archaeological burnt materials. Nevertheless, characteristics of TL emission in metamorphic quartz, as well as its relation to trace element and metamorphism have been poorly understood. In order to clarify these issues, the TL emissions and trace element compositions in quartz grains extracted from samples of pelitic and siliceous schist and their associated quartz vein were studied. Samples from different metamorphic grades (e.g. chlorite zone, garnet zone, albite-biotite zone and oligoclase-biotite zone) were collected from the Sambagawa Metamorphic Belts in central Shikoku, Japan.

The purified quartz grains were irradiated with a ⁶⁰Co gamma irradiator, using a dose of 5 kGy. TL emissions were measured at Okayama University of Science and Akita University. Trace element concentrations in the grains were measured by Agilent 7500 Series LA-ICP-MS. Paramagnetic defects were determined using JEOL PX-2300 SER spectrometer at Okayama University of Science.

A high intensity of the peaks below 200 °C favors the lower metamorphic grade. On the other hand, TL emissions at above 200 °C tend to increase with the higher metamorphic grade. There is an obvious decreasing tendency in Al content with increasing metamorphic grade, while no significant difference in concentration of Ti. It was measured that Al center is presented in all samples, whereas E' center and Peroxy center are commonly existed in the higher metamorphic grade samples. It is reasonable to consider that the declination of Al content, and the existence of E' center and Peroxy center with increasing metamorphic grade presumably influences the characteristics of the TL temperature peaks in the samples.

Keywords: Gamma radiation-induced thermoluminescence, Sambagawa Metamorphic Belt

TEM-ALCHEMI法による珪線石のAl/Si秩序度測定

ALCHEMI experiment for Al/Si-disordering of annealed sillimanite

*伊神 洋平¹、武藤 俊介²、大塚 真弘³、三宅 亮¹*Yohei Igami¹, Shunsuke Muto², Masahiro Ohtsuka³, Akira Miyake¹

1.京都大学大学院理学研究科、2.名古屋大学未来材料・システム研究所、3.名古屋大学大学院工学研究科

1.Graduate School of Science, Kyoto University, 2.Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, 3.Graduate School of Engineering, Nagoya University

はじめに

珪線石(空間群: $Pbnm$)は、 Al_2SiO_5 多形の一つであり、温度・圧力の指標となるため地球科学的に非常に重要な鉱物である。珪線石は結晶構造中にc軸方向に伸長した $(Al, Si)_4$ 四面体ダブルチェーンを持ち、四面体サイト中のAl/Siは交互に秩序的に配列しているが、このAl/Siは高温で無秩序化すると考えられている (e.g. Greenwood, 1997)。実際に天然からも、Miyake et al. (2008) によりNapier岩体中の珪線石にAl/Siの無秩序化に由来すると考えられる反位相境界様組織が報告され、1000°C以上の超高温の指標となりうることが提案されている。

しかし、珪線石のAl/Si無秩序度の定量には困難が多く、古くから研究されているもののあまり進んでいるとは言えない。最も大きな問題点として、珪線石とムライトとの分離の必要性が挙げられる。高温で加熱された珪線石中には、珪線石によく似たムライト($Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$)相が析出することがTomba et al. (1999) の実験などで明らかになっている。珪線石とムライトはAl/Siの組成比が若干異なるものの結晶構造が非常に似ており、格子定数は1%程度の差しかない。そのため、バルクからの実験データを二相に分離するのは困難であり、事前に分離した上での実験が求められる。また、AlとSiはX線散乱能が近いために、そもそもX線回折実験でのAl/Si秩序度定量が難しいといった要因もある。いずれにせよ、実験には何らかの工夫が求められる。

一方、Taftø & Buseck (1983)は、TEM-ALCHEMI (Atom-location by channeling-enhanced microanalysis)法を用いて、長石中のAl/Si秩序度の定量を試みている。ALCHEMI法とは、透過型電子顕微鏡(TEM)とEDSなどの分光法を用いた元素位置決定手法であり、結晶中での電子線の回折効果による異常透過・異常吸収(電子チャネリング効果)を利用したものである。この手法ではTEM下で数 μm 程度の領域から測定が可能のため、析出物などを避けて任意の領域にて測定することが可能である。また、EDSなどの分光法を用いるため、AlとSiのような原子番号の近い元素も十分分離して検出可能である。さらに近年、Yasuda et al. (2006, 2007)では、イオン照射を受け構造の破壊されたスピネルに対し、TEM-ALCHEMIを発展させたHARECX (High Angular Resolution Electron Channeling X-ray Spectroscopy)と呼ばれる電子線入射を連続的に変化させて特性X線強度を取得する手法を用い、定量性を高めることに成功している。

そこで本研究では、様々な温度で加熱した珪線石に対してHARECXによるALCHEMI実験を行い、各加熱温度に対する珪線石中のAl/Si秩序度の解析を試みた。

手法

試料は、南極Rundvågshetta産珪線石結晶を出発物質とし、箱型電気炉にて790-1530°Cで1-1751h保持・放冷したものをを用いた。HARECX分析は、TEM-EDX (JEOL JEM-2100F, JED-2300T)を用い、Al/Si無秩序化の影響が表れやすい{101}面に着目して行った。すなわち、電子線入射角を{101}面に対し垂直方向に連続的に変化させつつ約200点の特性X線を検出し、各元素のHARECXプロファイル(横軸:入射角、縦軸:各元素の特性X線強度)を作成した。1530°Cなど高温で加熱した試料からは、Tomba et al. (1999)やHolland & Carpenter (1986)の実験結果と同様にムライトやガラス包有物などの組織が観察されたが、HARECX測定ではそれらの領域を避け、均質な珪線石領域にて実施した。なお、秩序モデルと無秩序モデルでのHARECXプロファイルのシミュレーションはあらかじめプログラムICSC (Oxley & Allen, 2003)により行っており、Al/Si秩序度の違いが確かにプロファイルに影響を及ぼすことを確認している。

結果・考察

実験の結果、全サンプルから、シミュレーション結果と類似したHARECXプロファイルを取得することができた。また、加熱サンプルのプロファイルは、出発物質のプロファイルに比べて、無秩序モデルでのシ

ミュレーション結果と類似した特徴が認められた。そこで、秩序モデルのシミュレーション結果と無秩序モデルのシミュレーション結果の線形結合によって各測定プロファイルの再現を試みたところ、すべてのプロファイルでよいfitting結果が得られた。ここで、各fitting結果において、秩序モデルの寄与する割合 x はAl/Si秩序度の一次近似値と考えることができる。そこで実際に、 x =秩序度としたモデルでシミュレーションを行ったところ、測定プロファイルに非常に近い結果が得られ、本研究の実験・解析手法により得られる x 値が秩序度として十分な信頼性を有していることが分かった。また、こうして得られた各試料の秩序度は、加熱温度が高くなるほど連続的に低下する結果も得られた。以上のことから、本研究の実験・解析手法を用いることによって、1 μ m程度の珪線石から最高変成温度が特定できる可能性が示された。さらに、本研究で用いた実験・解析手法は、固溶体鉱物の元素分配決定等にも有効である可能性が高く、珪線石に限らず様々な鉱物の分析や形成環境推定に大きな威力を持つ手法であることも示唆される。

キーワード：アルケミ法、珪線石、Al/Si無秩序化

Keywords: ALCHEMI, sillimante, Al/Si-disorder

プロト-クライノエンスタタイト相転移における粒径および冷却速度の影響

Grain size and cooling rate effect on phase transition between proto- and clino-enstatite

尾塔 辰弥¹、*三宅 亮¹、大井 修吾²Tatsuya Osako¹, *Akira Miyake¹, Shugo Ohi²

1.京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻地質学鉱物学教室、2.滋賀大学

1.Department of Geology and Mineralogy, Graduate School of Science, Kyoto University, 2.Shiga University

【はじめに】エンスタタイト($MgSiO_3$)多形の常圧高温での安定相であるプロトエンスタタイト(PEN, 空間群: $Pbcn$) は一般的には急冷不可な相であると考えられている。実際、現在までのところ天然試料中にPENが存在することを報告した例は無い。しかし、Foster(1951)、Lee and Heuer(1987)などは、実験により得られた試料から室温でのPENの存在を報告しており、天然試料の観察結果とは齟齬がある。

Smyth(1974)はエンスタタイト多形間の相転移に関する詳細な高温単結晶X線回折実験を行ない、PENの冷却が速い場合はクライノエンスタタイト(CEN, $P21/c$) に、冷却がゆっくりな場合はオルソエンスタタイト(OEN, $Pbca$)に相転移することを示し、急速に進行するPENとCEN間の相転移はマルテンサイト的であるとした。マルテンサイト変態においては一般的に粒径や応力、冷却速度といった変数が母相(高温相)の安定性に影響を与えることが知られている。PENの安定性について同様の報告があるが(e.g. Huang et al., 1994)、このことに関して定量的な議論は十分になされていない。そこで本研究では、PENが常温で残留可能となるより具体的な条件を明らかにするため、特に粒径や冷却速度に着目し、PENの冷却実験を行なった。

【実験】出発物質として小嶋(1982)に従いフラックス法により合成したOENを用い以下の実験を行った。各実験では、粉末X線回折法(XRD)により相の同定を行っている。(1)粒径依存性: 粉碎した出発物質を各粒径(1.2, 5.2, 46, 87, 140, 180 μm)に分別したものをそれぞれ白金管に詰め、箱型電気炉で1200 $^{\circ}C$ で20 hr保持した後、5 $^{\circ}C/min$ で冷却した。(2)冷却速度依存性: 粒径1.2 μm の粉末を出発物質とし、1200 $^{\circ}C$, 20 hrで保持した後、6通りの速度(0.1, 1, 3, 5, 10 $^{\circ}C/min$, 水冷)で冷却した。

【結果・考察】(1)粒径依存性の実験では、粒径140 μm 以下の試料でPENのピークが現れ、粒径が小さくなるほど室温でのPENの残留率が増加する傾向があった。これにより粒径がPENの安定性に著しい影響を与えていることが示された。また、PENが残留可能となる粒径の閾値がはっきりと決まっているわけではなく、粒径が小さくなるほどPENからCENへの相転移が起きない確率が増加していくものと考えられる。そこでChen et al. (1985)のマルテンサイト変態が起こる確率と粒子サイズの関係を表したモデル式に従って、本実験結果のPEN残留率と粒径の関係について指数関数による近似を行い、式 $1-F = \exp(-0.026d)$ ($1-F$: PEN残留率, d : 粒径)を得た。(2)冷却速度依存性の実験では、PEN残留率は3 $^{\circ}C/min$ の試料が最も多く、それより冷却が速くても遅くてもPEN量は減少した。冷却速度が速いほど、より多くのPENが凍結されたまま常温で残留しやすくなる傾向にある一方で、試料内温度勾配等に起因した残留応力による相転移は促進されると考えられ、この両者の要因の兼ね合いによりPEN残留量は決定されると考えられる。

引用文献リスト

- [1]Foster (1951), J. Am. Ceram. Soc. 34[9], 255-259.
- [2]Lee and Heuler (1987), J. Am. Ceram. Soc. 70[5], 349-360.
- [3]Huang et al. (1994), J. Am. Ceram. Soc. 77[10], 2625-2631.
- [4]小嶋 (1984), 岩石鉱物鉱床学会誌特別号3, 97-103
- [5]Chen et al. (1985), Acta Metall. 33[10], 1847-1859

キーワード: プロトエンスタタイト、相転移、サイズ効果、冷却速度

Keywords: protoenstatite, phase transition, size effect, cooling rate