

河辺石の再定義に向けた再検討

宮脇 律郎*(国立科博)・志村 俊昭(山口大・創成科学)・門馬 綱一(国立科博)・
松原 聡(国立科博)・加藤 昭(国立科博)

A re-examination on kobeite-(Y) for the redefinition

Ritsuro Miyawaki*(NMNS), Toshiaki Shimura (Yamaguchi Univ.), Koichi Momma (NMNS),
Satoshi Matsubara(NMNS) and Akira Kato(NMNS)

Kobeite-(Y) was re-examined with a specimen from the type locality, Kobe, Kyoto, Japan. DTA/TG curves revealed 4 steps of weight loss of dehydrations. The metamictized kobeite-(Y) crystallized into a cubic phase showing a pyrochlore-type structure at 650°C. The cubic phase transitioned into another phase of trigonal zirconolite-3T type structure at 775°C. The morphology of kobeite-(Y) indicates the pre-metamict original crystal structure is trigonal. Zirconium was confirmed as an essential constituent in kobeite-(Y) by means of EMP. Kobeite-(Y) should be redefined as $\text{YZr}(\text{TiFe}^{3+})\text{O}_7$, the Y-analogue of zirconolite, $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$.

河辺石[kobeite-(Y)]は田久保ら(1950)により京都府中郡河辺村(現在、京丹後市大宮町河辺)白石からイットリウムとチタンを主成分としウランとニオブ、タンタル、鉄などを含有するユークセン石・ポリクレース類縁の新種 $(\text{Y,U})(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_6$ として記載された。後年、化学組成の再分析によりジルコニウムが必須元素であることが指摘されたが、再定義には至っていない。河辺石は柱状の双晶とその平行連晶の集合体として産し、自形の結晶面を持つが、メタミクト化が進みX線回折は観測されないため、結晶構造のみならず晶系、格子定数が未だ不明である。加藤(1989)は、既報の焼成再結晶化実験結果の精査から、河辺石はジルコノ石の三方晶系ポリタイプの希土類元素置換体に相当すると指摘した。近年、ジルコノ石の直方晶系ポリタイプ(藤井・上原, 2011; 福本・皆川, 2012)や類縁鉱物(志村ら, 2018)の報告もあり、河辺石の再定義に向けて、原記載産地の標本を用いた化学組成と加熱処理再結晶化による結晶データの測定を行った。

原記載産地産標本から NSM-M32642(櫻井標本)を選抜し、暗褐色の河辺石柱状連晶を母岩の灰肉色の長石(微斜長石・曹長石)から分

離し、電子線マイクロプローブ(EMP)による化学組成定量、示差熱分析、粉末X線回折実験を行った。

示差熱分析は、室温から4段階の重量減少を示し、その減量は、吸着水や、メタミクト化に伴う水和反応で生じた水酸化物イオンなどの脱水反応によるものと考えられる。650°Cまで加熱すると、面間隔2.90 Åの回折線が現れ、750°Cまで加熱した試料のX線回折パターンは、パイロクロア石の回折パターンに良く合致し、5本の回折線から $a = 10.0662(6)$ Åの立方晶格子定数が得られた。1150°Cまで加熱した試料の回折線の多くはジルコノ石の三方晶系ポリタイプの回折パターンに合致し、精密化した格子定数は、 $a = 7.25427(12)$, $c = 16.7986(4)$ Åである。

河辺石の結晶の外形は、立方晶系ではなく三方晶系に整合することから、河辺石の原構造は、立方晶のパイロクロア石型ではなく、三方晶ジルコノ石型と結論される。従って河辺石は、ジルコノ石 $[(\text{Ca,Y})\text{Zr}(\text{Ti,Mg,Al})_2\text{O}_7]$ の希土類置換体 $[(\text{Y,Ca})\text{Zr}(\text{Ti,Fe}^{3+})_2\text{O}_7]$ 、理想式は $\text{YZr}(\text{TiFe}^{3+})\text{O}_7$ と再定義されるべきである。

Keywords: kobeite-(Y), zirconium, zirconolite

*Corresponding author: miyawaki@kahaku.go.jp