Sun. Sep 22, 2019

Lecture la

Oral presentation

R1: Characterization and description of minerals Chairperson:Masanori Kurosawa, Koichi Momma, Toshiro Nagase 9:45 AM - 12:00 PM Lecture Ia (Lecture)

[R1-01] Calculation of EFG due to ligand oxygens nearest neighbors to Fe^{3+} in the *M*1 site of aegirine *Keiji Shinoda¹, Yasuhiro Kobayashi² (1. Osaka City Univ. Sci., 2. Kyoto Univ. KURNS) 9:45 AM - 10:00 AM [R1-02] An estimate of electric field gradient tenosr of Fe^{2+} in *M*2 site of augite by Mö ssbauer microspectroscopy *Daiki Fukuyama¹, Keiji Shinoda¹, Yasuhiro Kobayashi² (1. Osaka City Univ., 2. KURNS) 10:00 AM - 10:15 AM [R1-03] Pattern indexing of electron diffraction based on dynamical effect *Yusuke Seto¹, Masahiro Ohtsuka², Yohei Igami³, Akira Miyake⁴ (1. Kobe Uni. Sci., 2. Nagoya Uni. Eng., 3. Nagoya Uni. IMaSS., 4. Kyoto Uni. Sci.) 10:15 AM - 10:30 AM [R1-04] Precession electron diffraction method analysis of mineral *Akira MIYAKE¹, Yusuke SETO², Yohei IGAMI³, Masahiro OHTSUKA⁴ (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kobe Univ., 3. Nagoya Univ., 4. Nagoya Univesity) 10:30 AM - 10:45 AM [R1-05] Background holes in wavelength-dispersive X-ray spectrometry using thallium acid phthalate analyzing crystal *Takenori Kato¹, Mi-Jung Jeen² (1. Nagoya Univ. ISEE, 2. Core Res. Facility, PNU) 10:45 AM - 11:00 AM [R1-06] "Paraiba" tourmaline (1); The gemological definition and its geographic origin *Hiroshi Kitawaki¹, Kentaro Emori¹ (1. Central Gem Laboratory) 11:00 AM - 11:15 AM [R1-07] " Paraiba" tourmaline (2); Chemical analysis using LA-ICP-MS and its application for origin determination *Kentaro Emori¹, Hiroshi Kitawaki¹ (1. Central Gem

Laboratory)

11:15 AM - 11:30 AM

- [R1-08] Two types of fine structure in the infrared OHstretching bands of gedrite-group amphiboles
 *Kiyotaka Ishida¹, Frank C. Hawthorne (1. Non)
 11:30 AM - 11:45 AM
- [R1-09] Chemical compositions of katoite from Tadano,

Fukushima Prefecture, Japan

*Yasuyuki Banno¹, Michiaki Bunno² (1. AIST, 2. Univ. of Tokyo)

11:45 AM - 12:00 PM

Oral presentation

R1: Characterization and description of minerals Chairperson:Ysuyuki Banno 2:00 PM - 3:00 PM Lecture Ia (Lecture)

[R1-10] Sauconite and fraipontite from Kiura mine, Oita

Prefecture, Japan

*Hiroki Ide¹, Siichiro Uehara¹, Yohei Shirose² (1. Kyushu Univ., Fac. Sci., Dept. Earth &Planet Sci., 2. Kyoto Univ., Mus.)

2:00 PM - 2:15 PM

[R1-11] A re-examination on kobeite-(Y) for the redefinition

*Ritsuro Miyawaki¹, Toshiaki Shimura², Koichi Momma¹, Satoshi Matsubara¹, Akira Kato¹ (1. National Museum of Nature and Science, 2. Yamaguchi Univ.)

2:15 PM - 2:30 PM

[R1-12] Texture analyses of pyrrhotite pseudomorphs from Hakurei site, Okinawa

*Toshiro Nagase¹, Tatsuo Nozaki², Yutaro Takaya³, Junichiro Ishibashi⁴, Hidenori Kumagai², Leina Maeda² (1. Tohoku Uni. Museum, 2. JAMSTEC, 3. Waseda Univ., 4. Kyusyu Univ.)

2:30 PM - 2:45 PM

[R1-13] Nevadaite from Ishidera, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan

*Yohei Shirose¹, Satomi Enju³, Kenji Tsuruta⁴, Norimasa
Shimobayashi² (1. Kyoto Uni. Mus., 2. Kyoto Uni. Sci.,
3. Ritsumeikan Uni., 4. Kyoto City Univ. Arts.)
2:45 PM - 3:00 PM

Lecture Ib

Oral presentation

R3: High-pressure science and deep Earth's material Chairperson:Takaaki Kawazoe, Hiroaki Ohfuji 9:45 AM - 12:00 PM Lecture Ib (Lecture)

[R3-01] Effect of the pressure scale problem on the core density deficit *Takeshi Sakai¹ (1. GRC, Ehime Univ.) 9:45 AM - 10:00 AM [R3-02] Structures of amorphous hydrous sodium silicates under pressure *Tomonori Ohashi¹, Tatsuya Sakamaki¹, Ken-ichi Funakoshi², Takanori Hattori³, Asami Sano-Furukawa³, Miki Muranushi¹, Chikara Shito⁴, Osamu Ikeda¹, Yoshiaki Ito¹, Yuki Shibazaki⁵, Akio Suzuki¹ (1. Tohoku Univ., Sci., 2. CROSS, 3. JAEA, 4. Univ. Tokyo, Sci., 5. NIMS) 10:00 AM - 10:15 AM [R3-03] Compositional convection and solidification modes of the Fe-S core *Satoru Urakawa¹, Hidenori Terasaki² (1. Okayama Univ., 2. Osaka Univ.) 10:15 AM - 10:30 AM [R3-04] Argon cycle in Earth' s interior *Shigeaki Ono¹ (1. JAMSTEC) 10:30 AM - 10:45 AM [R3-05] High-temperature heat capacity measurement of Mg₂SiO₄ wadsleyite *Hiroshi Kojitani¹, Yuki Tsunekawa¹, Masaki Akaogi¹ (1. Gakushuin Univ. Sci.) 10:45 AM - 11:00 AM [R3-06] The stability of Fe_5O_6 and Fe_4O_5 at high pressure and temperature Koutaro Hikosaka², *Ryosuke Sinmyo^{1,2}, Kei Hirose^{2,3}, Takayuki Ishii⁴, Yasuo Ohishi⁵ (1. Meiji Uni., 2. U. Tokyo, 3. Tokyo Tech., 4. BGI, 5. JASRI) 11:00 AM - 11:15 AM [R3-07] High-pressure phase relations in chromite spinelbearing systems Kazuaki Yoshida¹, Hiroshi Kojitani¹, *Masaki Akaogi¹ (1. Gakushuin Univ.) 11:15 AM - 11:30 AM [R3-08] Single crystal synthesis of δ -(Al,Fe)OOH *Takaaki Kawazoe^{1,2}, Itaru Ohira^{3,4}, Takayuki Ishii², Akio Suzuki³, Eiji Ohtani³ (1. Hiroshima Univ., Sci., 2. Univ. Bayreuth, BGI, 3. Tohoku Univ., Sci., 4. Carnegie Institution of Washington) 11:30 AM - 11:45 AM [R3-09] Dislocation creep of dry orthopyroxene aggregates under high P-T conditions *Yumiko Tsubokawa¹, Tomohiro Ohuchi¹, Yuji Higo²,

Yoshinori Tange², Tetsuo Irifune¹ (1. Ehime Uni. GRC,

2. JASRI) 11:45 AM - 12:00 PM

Oral presentation

R3: High-pressure science and deep Earth's material Chairperson:Ryosuke Shinmyo 2:00 PM - 3:00 PM Lecture lb (Lecture)

[R3-10] Olivine-spinel transformation under shear deformation: Conditions for transformationinduced weakening *Kubo Tomoaki¹, Kazuya Moriyama¹, Yuichiro Mori¹, Masahiro Imamura¹, Sanae Koizumi², Yu Nishihara³, Akio Suzki⁴, Yuji Higo⁵, Yoshinori Tange⁵ (1. Kyushu Univ., Sci, 2. Tokyo Univ., ERI, 3. Ehime Univ., GRC, 4. Tohoku Univ., Sci, 5. JASRI) 2:00 PM - 2:15 PM
[R3-11] UHP pseudotachylyte and nanodiamond *Tadao NISHIYAMA¹, Kouhei Unoki¹, Ukyo Nishi¹, Tomoya Fujimoto¹, Akira Yoshiasa¹, Hiroaki Ohfuji², Masami Terauchi³ (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 2. Geodynamics

> Multidisciplinary Reserach for Advanced Materials) 2:15 PM - 2:30 PM

 [R3-12] Mineralogical characteristics of nanopolycrystalline diamond in pseudotachylyte from Nishisonogi metamorphic rock
 *Hiroaki Ohfuji¹, Tadao Nishiyama² (1. GRC, Ehime Univ., 2. Kumamoto Univ., Sci)
 2:30 PM - 2:45 PM

Reserach Center, Ehime University, 3. Institue of

[R3-13] Characteristics and problems of quantitative chemical analysis in ATEM part 2
 *Kiyoshi Fujino¹, Hiroaki Ohfuji¹ (1. GRC, Ehime Univ.)
 2:45 PM - 3:00 PM

A-117

Oral presentation

S3: Mineralogy, Petrology and Economic Geology of Northeast Asia (Special Session)

Chairperson:Nobuhiko Nakano, Kosuke Naemura, Tatsuro Adachi 9:15 AM - 12:00 PM A-117 (East zone 1)

[S3-01] [INVITED] New geochronological data of grantoid rocks related with Cu-Mo porphyry deposit, south Mongolia

*Jargalan Sereenen¹, Enkhjargal Boldbaatar¹, Tatsuro

Adachi², Nobuhiko JAMS, regular member Nakano², Yasuhito Osanai² (1. MUST, 2. Kyushu UNiversity) 9:15 AM - 9:35 AM

- [S3-02] [INVITED] Gold resources of Mongolia
 *Enkh-Amgalan Chuluunkhuu¹, Jargalan Sereenen² (1.
 Mongolian Society of Economic Geologists, 2.
 Mongolian University of Science and Technology)
 9:35 AM 9:55 AM
- [S3-03] [INVITED] The bottom of cratonic lithosphere in Northeast Asia: the Rock record of evolution
 *Tatsuki Tsujimori^{1,2}, Nozomi Shinbori², Satoshi Okumura², Tohru Watanabe³, Hafiz U. Rehman⁴, Vladimir Malkovets⁵ (1. Tohoku Univ., CNEAS, 2. Tohoku Univ., Sci., 3. Univ. Toyama, Sci. Eng., 4. Kagoshima Univ., Sci. Eng., 5. Sobolev Inst. Geol. Mineral.)

9:55 AM - 10:15 AM

[S3-04] The characteristics of zircon U– Pb ages for metamorphic and plutonic rocks in the Nagato tectonic belt, Yamaguchi

*Ippei Kitano¹, Yasuhito Osanai¹, Nobuhiko Nakano¹, Tatsuro Adachi¹, Ryosuke Kato^{2,3}, Vuong Bui³ (1. SCS, Kyushu Univ., 2. DIA CONSULTANTS, 3. ISGS, Kyushu Univ.)

10:15 AM - 10:30 AM

[S3-05] Permo-Triassic magmatic and metamorphic activities in Kannak complex, Kon Tum Massif, central Vietnam

*Masaaki Owada¹, Yasuhito Osanai², Nobuhiko Nakano², Ippei Kitano², Tatsuro Adachi² (1. Yamagucni Univ. Sci., 2. Kyushu Univ.) 10:30 AM - 10:45 AM

[S3-06] Paleozoic subduction- accretion- collision orogenesis in the Mongolian Altai Mountains: Constraints from P- T- t and provenance of metapelites

> *Nobuhiko Nakano¹, Yasuhito Osanai¹, Sereenen Jargalan², Tatsuro Adachi¹, Kundyz Syeryekkhaan¹, Masaaki Owada³, M. Satish-Kumar⁴ (1. Kyshu Univ., 2. Mongolian Univ. Sci. Tec., 3. Yamaguchi Univ., 4. Niigata Univ.)

10:45 AM - 11:00 AM

[S3-07] Anticlockwise pressure-temperature path for the Zavkhan eclogite in the NW Mongolia *Kosuke Naemura¹, Javkhlan Otgonkhuu² (1. Department of Geology and Mineralogy, Graduate School of Science, Kyoto University, 2. Chinese Academy of Geological Sciences) 11:00 AM - 11:15 AM

 [S3-08] Lithium Deposits of Mongolia
 *Khashbat Dashtseren¹, Jargalan Sereenen¹ (1.
 Mongolian University of Science and Technology., MUST)

11:15 AM - 11:30 AM

- [S3-09] Metallogeny of Rare Earth Elements of Mongolia Jargalan Sereenen¹, *Tamir Battogtokh¹ (1. Mongolian University of Science and Technology) 11:30 AM - 11:45 AM
- [S3-10] Coal deposits of Mongolia

*Ochirbat Magsarjav¹, Jargalan Sereenen² (1. Mongolian Society of Economic Geologists, 2. Mongolian University of Science and Technology) 11:45 AM - 12:00 PM Oral presentation

R1: Characterization and description of minerals Chairperson:Masanori Kurosawa, Koichi Momma, Toshiro Nagase	
Sun. Sep 2 [座長]	22, 2019 9:45 AM - 12:00 PM Lecture Ia (Lecture)
黒澤 正紀:	R1-01~R1-03
門馬 綱一:	R1-04~R1-06
長瀬 敏郎: 	R1-07~R1-09
[R1-01]	Calculation of EFG due to ligand oxygens nearest neighbors to Fe^{3+} in the <i>M</i> 1 site of aegirine
	*Keiji Shinoda ¹ , Yasuhiro Kobayashi ² (1. Osaka City Univ. Sci., 2. Kyoto Univ. KURNS) 9:45 AM - 10:00 AM
[R1-02]	An estimate of electric field gradient tenosr of Fe ²⁺ in <i>M</i> 2 site of augite by Mö ssbauer microspectroscopy
	*Daiki Fukuyama ¹ , Keiji Shinoda ¹ , Yasuhiro Kobayashi ² (1. Osaka City Univ., 2. KURNS) 10:00 AM - 10:15 AM
[R1-03]	Pattern indexing of electron diffraction based on dynamical effect *Yusuke Seto ¹ , Masahiro Ohtsuka ² , Yohei Igami ³ , Akira Miyake ⁴ (1. Kobe Uni. Sci., 2. Nagoya Uni. Eng., 3. Nagoya Uni. IMaSS., 4. Kyoto Uni. Sci.) 10:15 AM - 10:30 AM
[R1-04]	Precession electron diffraction method analysis of mineral *Akira MIYAKE ¹ , Yusuke SETO ² , Yohei IGAMI ³ , Masahiro OHTSUKA ⁴ (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kobe Univ., 3. Nagoya Univ., 4. Nagoya Univesity) 10:30 AM - 10:45 AM
[R1-05]	Background holes in wavelength-dispersive X-ray spectrometry using thallium acid phthalate analyzing crystal *Takenori Kato ¹ , Mi-Jung Jeen ² (1. Nagoya Univ. ISEE, 2. Core Res. Facility, PNU)
[R1-06]	10:45 AM - 11:00 AM "Paraiba" tourmaline (1); The gemological definition and its geographic
	origin *Hiroshi Kitawaki ¹ , Kentaro Emori ¹ (1. Central Gem Laboratory) 11:00 AM - 11:15 AM
[R1-07]	 Paraiba" tourmaline (2); Chemical analysis using LA-ICP-MS and its application for origin determination *Kentaro Emori¹, Hiroshi Kitawaki¹ (1. Central Gem Laboratory) 11:15 AM - 11:30 AM
[R1-08]	Two types of fine structure in the infrared OH-stretching bands of gedrite- group amphiboles *Kiyotaka Ishida ¹ , Frank C. Hawthorne (1. Non) 11:30 AM - 11:45 AM
[R1-09]	Chemical compositions of katoite from Tadano, Fukushima Prefecture, Japan
	*Yasuyuki Banno', Michiaki Bunnoʻ (1. AIST, 2. Univ. of Tokyo) 11:45 AM - 12:00 PM

2019 Annual Meeting of Japan Association of Mineralogical Sciences (JAMS)

エジリンの *M*1 席 Fe³⁺の電場勾配テンソルの 実験値と計算値の比較

<u>篠田圭司 (阪市大・理)</u>,小林康浩 (京大・複合研)

Calculation of EFG due to ligand oxygens nearest neighbors to Fe³⁺in the M1 site of aegirine

Keiji Shinoda* (Osaka City Univ.), Yasuhiro Kobayashi (KURNS)

Mössbauer spectroscopy is an excellent method for the analysis of Fe^{2+} and Fe^{3+} ratio in minerals, and has been used widely for the analysis of Fe-bearing minerals. Although a powdered sample has been used as a Mössbauer sample, it is not useful for the Mössbauer analysis of small areas in mineral grains. Recently, Mössbauer microspectroscopy is used to measure the spectra of individual single crystal in a thin section to overcome the disadvantage of spatial resolution of the powder method. The electric field gradient (EFG) tensor of the ⁵⁷Fe Mössbauer nucleus is an important physical property in Mössbauer spectra measurements of a single crystal because the EFG gives a constraint on the intensity of quadrupole splitting peaks. Zimmermann (1975, 1983) introduced an experimental determination method of the EFG tensor from the Mössbauer spectrum of a single crystal and proposed a formulation of the EFG tensor from the intensities of the component peaks of an asymmetric Mössbauer doublet. Using Zimmermann's formulation, we revealed the EFG tensor of Fe^{3+} in the octahedral M1 site of aegirine (JMPS, 2019). In principle, the EFG tensor can be calculated from the crystal structure because the EFG tensor components result from ligand and valence electron contributions and are the second partial derivatives of the potential of a point charge of an electron at the Mössbauer nucleus. In this study, the experimentally determined EFG tensor and asymmetric parameter η of aggirine were compared with the EFGs and η s calculated from the crystal structure of aegirine reported by Clark et al. (1969) and Redhammer et al. (2000). The EFG due to ligand contributions is calculated from the nearest neighboring six oxygens coordinating Fe³⁺ in aegirine. As a result, the EFG tensors and the asymmetric parameter η calculated from the crystal structure show considerable variation, depending on small differences in atomic position suggested by X-ray diffraction analysis. Thus, the EFG calculated from crystal structure analysis may not be reliable for predicting the correct EFG and the intensity of a quadrupole doublet. Experimental determination of EFG is required for single crystal Mössbauer measurements.

Keywords:Mössbauer spectroscopy, microspectroscopy, electric field gradient, aegirine *Corresponding author: shinoda@sci.osaka-cu.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

メスバウアー分光法による長野県産普通輝石の M2 席の

Fe²⁺の電場勾配テンソルの推定

<u>福山大毅</u>(阪市大), 篠田圭司(阪市大), 小林康浩(京大・複合研) An estimate of electric field gradient tensor of Fe²⁺ in *M*2 site of augite by Mössbauer microspectroscopy

Daiki Fukuyama* (Osaka City Univ.), Keiji Shinoda (Osaka City Univ.),

Yasuhiro Kobayashi (KURNS.)

輝石はイノケイ酸塩鉱物であり,化学式は (Ca, Fe, Mg)₂Si₂O₆と表される. 輝石は隣り合 う Si04 四面体が1 つの頂点の酸素を共有し て鎖状につながっている. Si 以外の陽イオ ンは、Si04四面体鎖の間に入り、Si04四面体 の頂点で囲まれる位置は M 席,底面で囲ま れる位置は M2 席と呼ばれる.鉄の M 席と M2 席の分配を求める方法にメスバウアー分 光法がある.メスバウアー分光法では粉末状 の輝石が測定に用いられてきたが、この方法 では薄片中の微小な輝石の測定は難しい. 単 結晶薄片でのメスバウアー分光法が確立さ れることでこの問題点は解決されると考え られる.単結晶薄片試料の場合,四極子ダブ レットのピーク比 (*I^h/ I^{total}*) は, 粉末状の測 定時のように対称ではなく,結晶とγ線の入 射方向によって異なる. ピーク比 (*I^h/ I^{total}*) とは高エネルギー側の吸収ピーク面積(IP) と低エネルギーの吸収ピーク面積(I)の和 (*I^{total}=I^h+I^l*) に対する高エネルギー側の吸 収ピーク面積の比のことである.⁵⁷Fe メスバ ウアーダブレットはFe²⁺とFe³⁺の含まれてい る席の電場勾配(EFG)テンソルと関係してい る (Zimmermann 1975, 1983). よって、単結 晶薄片のメスバアウアー測定においてはEFG テンソルを決定するで,任意の方向における ピーク比を算出することが可能となる.

Tenannt *et al.* (2000)によって単斜輝石の M 席の Fe²⁺の EFG テンソルは明らかにされ ている.しかし,単斜輝石の M2 席の EFG に ついては明らかにされていない.本研究では, Zimmermann(1975, 1983)の方法により,定方 位薄片の普通輝石の ⁵⁷Fe メスバウアースペ クトルから C2/c 単斜輝石の M2 席の EFG テ ンソルを求めることを目的とした.

単結晶メスバウアー測定試料として長野 県の単結晶の普通輝石を用いた. プリセッシ ョンカメラを用いて、a*、b*に垂直、及び(-202) 面に平行な3枚の定方位薄片を製作し た. 各薄片に3方向からγ線を照射して,計 9つのメスバウアースペクトルを得た.スペ クトルは M 席の Fe²⁺と M2 席の Fe²⁺が重なり 合っていると仮定し、メスバウアースペクト ル解析ソフトウェア MossWinn を用いてピー ク分離を行った. その際, M 席の Fe²⁺のピー ク比は Tennant et al. (2000)を用いて計算 した. 生データのダブレットから M 席の Fe²⁺ のダブレットを引き,残りのダブレットを M2 席の Fe²⁺のダブレットとした. 得られた M2 席の Fe²⁺のダブレットのピーク比から M2 席 の Fe²⁺の EFG テンソルを求めた. しかし, EFG テンソルの誤差が大きいこと、及び固溶体組 成と EFG テンソルとの関係が課題として残 った.

Keyword: Augite, Mössbauer spectroscopy, electric field gradient tensor

E-mail:m19sc021@hb.osaka-cu.ac.jp

動力学効果を考慮した電子回折パターンの方位解析

<u>瀬戸 雄介</u>*(神戸大・院理), 大塚 真弘 (名大・院工), 伊神 洋平(名大・未来研), 三宅 亮 (京大・院理)

Pattern indexing of electron diffraction based on dynamical effect Yusuke SETO* (Kobe Univ.), Masahiro OHTSUKA, Yohei IGAMI (Nagoya Univ.), Akira MIYAKE (Kyoto Univ.)

はじめに

透過電子顕微鏡(TEM)による電子回折法 は、ナノスケールでの結晶相同定や方位解析 の強力なツールとして、鉱物科学における必 須技術となっている。特に近年は、高感度の CCD/CMOS カメラが普及し、高速かつ定量 的な回折強度の取得が出来るようになって いる。ただし、低次の晶帯軸入射の場合や、 低対称性あるいは複数の結晶が混ざった複 雑な回折パターンを解析する場合は、試行錯 誤的な指数付けを行わざるを得ない。さらに、 電子と物質の相互作用は非常に大きく動力 学的効果が顕著であるため、回折強度の定量 的な評価は(X線に比べて)簡単ではない。そ こで本研究では、動力学的効果を加味した自 動方位解析プログラムの開発を行った。

手法

撮影した回折パターンは、ノイズフィルタ と加重 Median フィルタを施した後、2 次元 フォークト関数でフィッティングし、回折ス ポットの強度と位置を検出する。一方、候補 結晶の逆格子点座標は、ある基準方位の下で、 予め必要な数だけ計算しておく。次に、検出 された回折スポットの逆空間座標に適当な 回転行列をかけ、回転後の座標集合(の一部) が候補結晶の逆格子点座標(の一部)に一致 した場合は、指数付けを行う。この時点で座 標が一致した回折スポットは除外されるが、 一致しなかった残りの回折スポットについ ては、別の方位(あるいは別の結晶)からの 寄与と見なし、さらに適当な回転行列を探索 する。この手順によって、高次ラウエゾーン (HOLZ)まで含めた指数付けや、複数の粒 子・相からなる回折パターンの解析が可能に なる。さらに、得られた結晶方位を基準にし て、わずかに結晶が回転した場合の回折強度 を動力学計算し、観測した回折強度(の比)を 最も再現する試料の厚みと方位を最終的に 出力する。

動力学的計算ではBethe 固有値法を用いた。 この手法では、結晶中の電子を波動方程式と ブロッホの定理で記述し、周期ポテンシャル 場で存在可能な電子波(ブロッホ波)を求め る。さらに試料の界面で入射波と散乱波をな めらかに繋げることによって回折波の振幅 を計算する。

結果と考察

図1に柱石の収束電子回折(CBED)パター ンを示す。構造が複雑な鉱物試料の回折強度 を精度良く再現するには、ブロッホ波(N)の 数を十分大きくする必要がある(>~500)が、 動力学計算の時間は N³に比例する。そのた め、固有値計算を高度に並列化し、さらに要 素数に応じてライブラリを自動で選択する ことで計算時間を短縮するように工夫した。 図2に、エンスタタイト(直方晶系, Pbca) に対して比較的高次の晶帯軸から入射した 回折パターンと、その指数付け結果を示す (図 1)。運動学的シミュレーション(図 1b)で は、[001]晶帯軸から 10°程度ずれたパター ンのスポット位置は再現できている。ただし、 動力学効果を考慮していないため、回折強度 は再現できていない。観測結果の回折強度を 最も良く再現するように、試料厚みと方位を 細かく変化させて動力学シミュレーション を行い、観察強度も含めたパターンの再現に 成功した(図 2c)。発表ではさらに他の解析例 も紹介し、本手法の展望を述べる。



図 1. 柱石(scapolite)の(a)CBED パターンとそのシミュ レーション結果 (b,c,d). N はブロッホ波の数.



図 2. エンスタタイトの(a)電子回折パターンとその(b) 運動学および(c)動力学的シミュレーション(t = 109nm)

Keywords: electron diffraction, crystal orientation, pattern indexing, dynamical simulation. *Corresponding author: seto@crystal.kobe-u.ac.jp

Precession electron diffraction 法の鉱物への適用と評価

<u>三宅亮</u>*(京大・院理)・瀬戸雄介(神戸大・院理)・伊神 洋平(名大・未来研) ・大塚真弘(名大・院工)

Precession electron diffraction method analysis of mineral.

Akira MIYAKE (Kyoto Univ.)*, Yusuke SETO (Kobe Univ.),

Yohei IGAMI (Nagoya Univ.) and Masahiro OHTSUKA (Nagoya Univ.)

微小鉱物の相の決定や対称性の議論に透過 型電子顕微鏡 (TEM) を用いた電子回折法が よく用いられる。X線回折の場合、反射が試 料中で 1 回しか起こらないと仮定すること ができ、このことを運動学的回折とよぶ。一 方、電子回折の場合、厚い試料中では1つの 電子が何度も反射が起こるため、このことを 考慮しなければならず、このことを動力学的 回折とよぶ。このためらせん軸や映進面をも つ鉱物・結晶の場合、電子回折図形中に本来 の消滅則では消える反射が観察できる場合 がある。また、回折強度も動力学的回折の影 響がでてくる。そのため、対称性の決定など に影響を与える。一方、この点を克服するた めに、入射電子線を円錐状に絞ることによっ て、ディスク上の回折図形を得る収束電子回 折 (Convergent-beam electron diffraction: CBED) 法が知られている。CBED 法ではデ ィスク内に現れる強度分布から対称性の議 論が可能となる。しかし CBED 法では入射 電子線を細く絞るため、試料ダメージが大き く、鉱物の適用範囲は限られる。

一方、近年注目されているプリセッション 電子回折(Precession electron diffraction: PED) 法 (Vincent & Midgley, 1994 など) は、 入射電子線を光軸に対して傾斜させ歳差運 動させながら試料に照射し電子回折図形を 取得する方法である。これにより、動力学的 効果を軽減できるとされている。また、入射 電子線を絞ることがないため、有機結晶はゼ オライトなどの電子線ダメージに弱い試料 にも適用が可能で、さらには3次元で取得す る electron diffraction tomography と組み合 わせることにより、構造解析も近年では行わ れている (例えば、Jiang et al., 2011)。そこ で、本研究では、PED 法を鉱物に適用し、 -般的な制限視野電子回折(Selected-area electron diffraction: SAED) 法との差や、シ

ミュレーションとの比較などを行った。 実験は、TEM (JEOL 社 JEM-2100F) と、 HREM 社のソフト QED を組み合わせて行っ た。図1に forsterite の SAED 図形(a)、PED 図形(b)を示す。SAED 図形に比べて、PED 図形は、広角まで反射が得られていることが わかる。また、映進面の消滅則によって本来 消える反射についても、SAED 図形にくらべ て PED 図形では、強度が小さくなっている ことがわかる。



Vincent & Midgley (1994) Ultramicroscopy, 53, 271. Jiang et al. (2011) Science 333, 1131.

Keyword: precession electron diffraction, selected-area electron diffraction, mineral Corresponding author: <u>miya@kueps.kyoto-u.ac.jp</u>

TAP 分光結晶を用いた波長分散型分光器におけるバックグ ラウンドホール

加藤丈典(名大·ISEE)·陳美呈(釜山大·共同実験実習館)

Background holes in wavelength-dispersive X-ray spectrometry using thallium acid phthalate analyzing crystal

Takenori Kato* (Nagoya Univ.) and Mi-Jung Jeen (Pusan Natl. Univ.)

X線分光分析に用いる分光器には、波長分 散型分光器(WDS)とエネルギー分散型分光 器 (EDS) がある。EPMA や XRF では正確に X線強度を測定できることが前提となる。特 に、P/Bの低い極微量元素の定量分析におい ては微弱な X 線を正確に測定する必要があ る。そのような場合に問題となる点の一つに バックグラウンドホールがある (Self et al., 1990; Kato & Suzuki, 2011)。WDS では分光結 晶の一つの結晶面でのみブラッグの反射条 件が満たされて X 線が反射することを前提 にしている。しかし、特定の条件下では複数 の結晶面でブラッグの反射条件が満たされ、 検出器に到達する X 線の強度が見かけ上低 くなる。これを、バックグラウンドホールと 呼ぶ。この影響を無視してしまうと X 線強度 を過少に見積もる恐れがある。そのため、バ ックグラウンドホールの位置を正確に把握 し、分析に影響が生じないようにしなければ ならない。

Self et al. (1990) は、LiF (200) におけるバ

ックグラウンドホールの発生条件を示した。 また、Kato & Suzuki (2014) は、PET(002)にお けるバックグラウンドホールの発生条件を 示した。軽元素分析で用いられる TAP(001)に おいても同様の問題が発生しうるため、バッ クグラウンドホールが発生する位置を、以下 の条件で求めた。

・バックグラウンドホールを発生させる反射
 面の面指数

h, k, l: -9 から 9

・(001)面の入射角

 25° - 135°

ICDDのPDF(00-030-1973)には、International Tables for Crystallography に示された反射条件 を満たす面以外の面での反射も示されてい る。そこで、消滅則については考慮せずすべ ての面の反射を考慮した。この条件において、 8ヶ所にバックグラウンドホールが存在しう ることが示された。そのうち3ヶ所は(001)面 の入射角が29°以下の低角であった。

Keywords: Wavelength-dispersive spectrometry (WDS), Analyzing crystal, background hole, electron probe microanalysis (EPMA), X-ray fluorescence analysis (XRF)

*Corresponding author: kato@nendai.nagoya-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

"パライバ"・トルマリン(1); 宝石学的定義の変遷と原産地

<u>北脇 裕士</u>、江森健太郎 (中央宝石研究所) "Paraiba" tourmaline (1); The gemological definition and its geographic origin. Hiroshi Kitawaki^{*}, Kentaro Emori (Central Gem Lab.)

鉱物としてのトルマリンは、化学組成の幅 が広く、スーパーグループを構成している。 一般化学式は XY₃Z₆(T₆O₁₈)(BO₃)₃V₃W で表 されており、X には Na⁺, Ca²⁺, K⁺, □; Y には Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, Li⁺, Fe³⁺, Cr³⁺; Z には Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Cr³⁺; T には Si⁴⁺, Al³⁺, B³⁺; B には B³⁺; V には OH⁻, O²⁻; W には OH⁻, F, O²⁻が入る。それぞれのサイトに入る元素 の組み合わせにより、トルマリンには多くの 種類が存在する。現在、IMA の CNMNC に おいて 33 種が承認されている。

このうち、トルマリンとして宝石市場で見 られるもののほとんどは elbaite で、一部が liddicotite (厳密には fluor-liddicotite)、dravite や uvite である。しかし、宝石の標準的な鑑 別方法では、トルマリンの種類を厳密に同定 するのが困難なため、宝石名としては一般に 色名を冠して〇〇トルマリンと呼ばれてい る。例えばピンク色のトルマリンはピンク・ トルマリンと呼ばれているが、鉱物学的には elbaite や liddicotite が存在している。

パライバ・トルマリンは、1989年に宝石 市場に登場した彩度が高く鮮やかな青色~ 緑色の銅着色のトルマリンである。当初ブラ ジルのパライバ州で発見されたため、パライ バ・トルマリンと呼ばれるようになったが、 1990年代には隣接するリオグランデ・ド・ ノルテ州からも採掘されるようになった。両 州から産出したものは混在したまま宝石市 場に流れ、区別されることなくパライバ・ト ルマリンと呼ばれていた。

さらに 2000 年代に入って、ブラジルから 遠く離れたナイジェリアやモザンビークな どのアフリカ諸国からも同様の含銅トルマ リンが産出されるようになり、そのネーミン グが問題となった。国際的な宝石鑑別ラボで 構成される Laboratory Manual Harmonisation Committee (LMHC)では、原産地に関係なく、

Keywords: Paraiba tourmaline, Copper bearing tourmaline Corresponding author: kitawaki@cgl.co.jp 銅およびマンガンを有する青色~緑色の elbaite をパライバ・トルマリンと呼ぶことに し、2006年6月に Information Sheet を発行し た。しかし、2010年以降、モザンビーク産 の一部の含銅トルマリンに liddicotite に属す るものが確認された。そこで2012年、LMHC では産地やトルマリンの鉱物学的な種類に 関係なく、青色~緑色の含銅トルマリンをパ ライバ・トルマリンと定義した。このような 定義づけは、CIBJO(国際貴金属宝飾品連盟) および ICA(国際色石協会)においても踏襲さ れており、国際的な宝石市場で広く受け入れ られている。

パライバ・トルマリンの原産地は、ブラジ ルパライバ州のバターリャ鉱山が発見の地 として有名であるが、現在の産出は限定的で ある。隣接するリオグランデ・ド・ノルテ州 にはキントス鉱山とムルング鉱山が操業し ていたが、現在は後者のみが継続している。 ナイジェリア産の含銅トルマリンは 2001 年 頃に市場に登場したが、産出量は少なく、現 在は還流品に見られるのみである。2005 年 以降、宝石市場に流通するパライバ・トルマ リンの多くはモザンビーク産のもので現在 も安定的に市場供給されている。



Fig: Paraiba tourmaline from Brazil (8.6ct, 14.9ct, 3.3ct)

"パライバ"・トルマリン (2);

LA-ICP-MS を用いた組成分析と原産地鑑別への応用

江森健太郎、北脇裕士(中央宝石研究所)

Paraiba tourmaline (2); Chemical analysis using LA-ICP-MS and its application for origin determination

Kentaro Emori*, Hiroshi Kitawaki (Central Gem Laboratory)

Chemical Analysis of tourmaline using LA-ICP-MS is difficult because chemical composition of tourmaline is complex. In this study, we analyzed Paraiba- tourmaline using LA-ICP-MS based on some assumptions and studied the origin determination of Paraiba- tourmaline.

鉱物としてのトルマリンは化学組成の幅がきわ めて広く、スーパーグループを構成している。一 般化学式は XY₃Z₆(T₆O₁₈)(BO₃)₃V₃W で表され る。一般に宝石市場で見られるものは elbaite、 fluor-liddicoatite、uvite、dravite である。

LA-ICP-MS を用いてトルマリンの組成分析を 行うには(1)組成範囲が非常に広く、内標準元 素を設定することができないため各元素の定量 分析が困難である、(2)LiとBを含み、それらは LA-ICP-MSによる分析は可能ではあるが、一般 的に用いられている標準ガラス試料である NIST612、NIST610に含まれるLiとBの濃度と の差が著しいため定量分析が難しい、という問 題点がある。

本研究で取り扱うパライバトルマリンは殆どが elbaite であり、一部 fluor-liddicoatite を含む。 LA-ICP-MSを用いたトルマリンの分析方法につ いては Sun et al., 2019 による先行研究があるが、 elbaite には Li が多く含まれることもあり、以下の 仮定に基づき、Li、B を計算で求めることにした; (1) B site は B が占める、(2) T site は Si と Al が 占める、(3)Z site を占める元素のうち Al 以外は 極微量であるため Al が占める、(4) Li の濃度は Y site に入る陽イオンの合計から計算する、(5)V と W は OH が占める。この仮定に基づき、測定 された濃度から mol 比を求め、陽イオン、陰イオ ンの価数の合計が等しくなるように組成式を求 め、組成式から元素濃度を逆算するという手法 を用いた。

筆者らはパライバトルマリンの産地鑑別につ tourn いて、鉱物科学会 2017 年会講演会にて「多変 Gen Keywords: LA-ICP-MS, tournaline, elbaite, Paraiba tournaline *Corresponding author: emori@cgl.co.jp

量解析を用いた宝石鑑別」の発表の中で紹介したが、2 産地間毎の比較であった。本研究では 宝石品質パライバトルマリンについて以上の計 算法を用いた LA-ICP-MS による組成分析と産 地鑑別についての応用を検討した。

本研究では様々LA-ICP-MSは ICP-MS 装置 として Agilent 7900rb、LA 装置として NWR UP213 を用い、ブラジル産 94 点、ナイジェリア 79 点、モザンビーク産 27 点のサンプルを分析 に用いた。

ブルー系のパライバトルマリンは Cu vs Ga のプ ロッティングを行うことで Cu が多いブラジル産、 Ga の多いモザンビーク産、両者の含有量が低 いナイジェリア産と区別することができることが判 った。また、ブルーグリーン~グリーンブルーの 色相のパライバトルマリンは Cu-Ga-Zn プロットを 行うことでおよそのグルーピングが可能である。 ブラジル産は Zn が多く、ナイジェリア産は Zn が 少ない傾向にある。またブラジル産でも Zn が少 ないものはナイジェリア産に比べ Cu または Ga の含有量が多いことが明らかになった。グリーン 系については、ブラジル産は Mg が多く、ナイジ ェリア産は Mg が少ないといった傾向がある。

産地鑑別の研究は出所の確かなサンプルの 収集が肝要であり、現時点ではサンプル数が不 十分な点が産地がある。今後はサンプルを増や しデータベースを充実させていく予定である。

Sun Z., Palke A. C., Breeding C. M., Dutrow B. L. (2019) A new method for determining gem tourmaline species by LA-ICP-MS. Gems and Gemology, vol. 55, pp. 2-17

ゲドル閃石の2種類の赤外 0H 伸縮振動バンド微細構造

石田清隆(無所属)*・Frank C. Hawthorne(マニトバ大学) Two types of fine structure in the infrared OH-stretching bands of gedrite-group amphiboles

Kiyotaka Ishida (Non)* and Frank C. Hawthorne (Univ. of Manitoba)

Abstract

Bands assignment and decomposition analysis for the infrared OH-stretching bands of seven pairs hydrothermally treated (for 4 days at 700 °C, 200 MPa on the C–CH₄ buffer) and untreated anthophyllite– gedrite series amphiboles have been done. All samples were characterized in detail by Schindler et al. (2008) and Hawthorne et al. (2008). Below about 3690 cm⁻¹, two types of fine structure in the OH-stretching bands with vacant A-site occur due to the two types of configurations of SiSi and SiAl at adjacent T1T1 tetrahedra; the M1M1M3-OH-^A \Box : ^{T1}Si^{T1}Si-M2M3M2 series (labeled A_A–D_A, A_B–D_B, etc.) and the M1M1M3-OH-^A \Box : ^{T1}Si^{T1}Al-M2M3M2 (^A \Box = vacant A site) series (labeled A_{TA}–D_{TA}, A_{TB}– D_{TB}, etc.). With heat treatment, the intensities of the lower-frequency bands in both fine structures increase due to the exchange reaction: ^{M(1,2,3)}Mg + ^{M4}Fe²⁺ \rightleftharpoons ^{M(1,2,3)}Fe²⁺ + ^{M4}Mg. **Procedures for analysis:** The spectra for samples with ^[4]Al ≤ 1.0 a.p.f.u. (anthophyllite-rich samples) were analyzed in one stage: after the background was modeled by a spline, least-squares analysis with unconstrained frequencies, FWHMs (full-width at half-maximum height), peak intensities, and the ratios for Gaussian and Lorentzian components for each band was done. Gedrite samples containing ^[4]Al > 1.0 a.p.f.u. were analyzed in two stages: using the parameters obtained in the first stage (cf. left Figure), additional unconstrained parameters for the same number of band-pairs from the first stage were introduced (cf. right Figure).





Keywords: gedrite, OH-stretching band, fine structure *Corresponding author: kiyotakaishida@iki.bbiq.jp

福島県多田野産加藤石の化学組成

坂野靖行*(産総研)·豊 遙秋(東大総博)

Chemical compositions of katoite from Tadano, Fukushima Prefecture, Japan

Yasuyuki Banno* (AIST), Michiaki Bunno (Univ. of Tokyo)

加藤石は Passaglia and Rinaldi (1984)によ りイタリア Campomorto 採石場に分布するフ オノライト中の空隙より発見され、新鉱物 (IMA No. 1982-080)として記載された. 原記 載ではその理想化学式は Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈ と定義され, 灰礬石榴石(Ca₃Al₂Si₃O₁₂)と加藤 石の間に SiO₄ = □(OH)₄ という置換関係が存 在することが示された. 最近, 石榴石超族が IMA CNMNC により承認された(Grew et al., 2013). これによると石榴石超族の一般組成 式は{X₃}[Y₂](Z₃)φ₁₂と表現され、加藤石の理 想化学式は{Ca₃}[Al₂](□₃)(OH)₁₂と再定義さ れた.そして灰礬石榴石-加藤石系列の一般 組成式は{Ca₃}[Al₂](Si_{3-x□x})O_{12-4x}(OH)_{4x}とな り, x < 1.5 の場合(Si > 1.5 apfu)は灰礬石榴石 に、x>1.5の場合は加藤石に分類される.日 本産の灰礬石榴石一加藤石系列の大部分は Si > 1.5 apfu を示すいわゆる "hydrogrossular"である. 豊ほか(1983:三鉱学 会要旨)は福島県郡山市多田野に分布する安 山岩中のスカルンゼノリスより Si = 1.25-1.39 apfu を示す灰礬石榴石―加藤石系 列に属する鉱物の化学組成を報告した.豊ほ か(1983)ではこれは"hydrogrossular"と記述さ れているが組成的には加藤石に相当する.今 回この加藤石の EPMA による化学組成の再 検討を行い、少量の S, F, Cl が含まれること が判明したのでその概要を報告する.

多田野産加藤石は和田石結晶の縁辺部や

割れ目に沿って和田石を置換して産する.完 全に加藤石に置換され和田石仮像として産 することも多い. 定性分析の結果, 原子番号 5以上の元素としては O, F, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Fe が検出された. BSE 像観察では, 加藤石は不均質であり、中心部に比較的 S に富む明部が,縁辺部にSに乏しい暗部が分 布する傾向が認められる.加藤石の実験式を 全鉄 = Fe³⁺, Ca = 3 として計算した. H₂O は total anions = 12 と charge balance より計算し た. 平均組成(n=211)は{Ca₃}[Al₁₅₉Fe³⁺020 $Mg_{0.07}Ti_{0.02}]_{\Sigma 1.88}(Si_{1.15}S_{0.11}\Box_{1.74})_{\Sigma 3}[(OH)_{6.99}O_{4.81}]$ F_{0.16}Cl_{0.04}]_{Σ12}である. Z site では□ (vacancy)が 卓越し、加藤石に分類される.Sの範囲は 0.00-0.20 apfu である. S の増加に伴い, ^Y[Al,Fe³⁺,Mg,Ti] は減少し, その範囲は 1.73-2.03 apfu であり、S>0.03 apfu を示すも のは^Y[Al,Fe³⁺,Mg,Ti]は理想値2 apfuを有意に 下回る. 縁辺部に分布する S < 0.03 apfu を示 す加藤石の平均組成 (n = 17) は $\{Ca_3\}[Al_{1.74}Fe^{3+}0.23Mg_{0.01}Ti_{0.02}]_{\Sigma 2.00}(Si_{0.99}S_{0.01}$ □2.00)∑3[(OH)7.75O4.05F0.19Cl0.01]∑12 であり, Y site は理想値(2 apfu)を示す. 今回の結果は, 多田野産加藤石の Y site には□ (vacancy)が存 在しており、それは最大で 0.27 apfu に達す ることを示唆する.

Keywords: katoite, wadalite, Tadano

*Corresponding author: <u>y-banno@aist.go.jp</u>

Oral presentation

R1: Characterization and description of minerals

Chairperson:Ysuyuki Banno Sun. Sep 22, 2019 2:00 PM - 3:00 PM Lecture Ia (Lecture) [座長] 坂野 靖行:R1-10~R1-13

[R1-10] Sauconite and fraipontite from Kiura mine, Oita Prefecture, Japan *Hiroki Ide¹, Siichiro Uehara¹, Yohei Shirose² (1. Kyushu Univ., Fac. Sci., Dept. Earth &Planet Sci., 2. Kyoto Univ., Mus.) 2:00 PM - 2:15 PM [R1-11] A re-examination on kobeite-(Y) for the redefinition

[RT-TT] A re-examination on Koberte-(T) for the redefinition
 *Ritsuro Miyawaki¹, Toshiaki Shimura², Koichi Momma¹, Satoshi Matsubara¹, Akira Kato¹ (1. National Museum of Nature and Science, 2. Yamaguchi Univ.)
 2:15 PM - 2:30 PM

[R1-12] Texture analyses of pyrrhotite pseudomorphs from Hakurei site, Okinawa *Toshiro Nagase¹, Tatsuo Nozaki², Yutaro Takaya³, Jun-ichiro Ishibashi⁴, Hidenori Kumagai², Leina Maeda² (1. Tohoku Uni. Museum, 2. JAMSTEC, 3. Waseda Univ., 4. Kyusyu Univ.) 2:30 PM - 2:45 PM

[R1-13] Nevadaite from Ishidera, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan *Yohei Shirose¹, Satomi Enju³, Kenji Tsuruta⁴, Norimasa Shimobayashi² (1. Kyoto Uni. Mus., 2. Kyoto Uni. Sci., 3. Ritsumeikan Uni., 4. Kyoto City Univ. Arts.) 2:45 PM - 3:00 PM

大分県木浦鉱山産ソーコナイト及びフライポンタイト

<u>井手大生</u>・上原誠一郎(九大・理・地惑)・白勢洋平(京大・博物館) Sauconite and fraipontite from Kiura mine, Oita Prefecture, Japan

Hiroki Ide*, Seiichiro Uehara (Dept. Earth & Planet Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.), Yohei Shirose (Mus., Kyoto Univ.)

1. はじめに 米国ペンシルベニア州のソー コンバレーからサポナイトの亜鉛置換体で あるソーコナイト[Na0.3Zn3(Si, Al)4O10(OH)2・ 2H₂O]が報告(Ross, 1946)されて以降, 亜鉛粘 土鉱物の報告例は非常に少ない(Steinberg et al., 1985 など)。最近, Boni et al. (2009)は Accha 亜鉛鉱床からソーコナイトを、Choulet et al.(2016)は Bou Arhous 亜鉛鉱床からソ ーコナイト,フライポンタイト[($Zn_{3-x}Al_x$) (Si_{2-x}Al_x)O₅(OH)₄]を報告した。フライポンタ イトはアメス石[Mg₂Al(SiAl)O₅(OH)₄]の亜鉛 置換体であると考えられる(e.g., Fransolet & Bourguignon, 1975)。今回, 大分県木浦鉱山 からソーコナイトとフライポンタイトを確 認したので、それらの産状、組織、化学組 成,X線回折パターンなどの鉱物学的特徴 を報告する。

 <u>2. 実験手法</u> 全岩と定方位試料の X 線回折 分析はリガク Ultima IV,不定方位試料の分 析は RINT RAPID IIを用いた。化学組成分 析,微細組織観察は Oxford Ins.製 EDS を装 着した JEOL JSM-7001F を用いた。
 3. 結果 X 線回折実験の結果,ソーコナイ

トを含む粘土の定方位試料は 15.0 Å, 7.3 Å, 4.8 Å, 3.6 Åの反射を示し, EG 処理

Keywords: sauconite, fraipontite, saponite, Kiura mine *Corresponding author: ide.hiroki.506@s.kyushu-u.ac.jp を行ったところ, 17.7 Å, 8.2 Å, 7.2 Åの 反射を示し, スメクタイトの他に, カオリ ン-蛇紋石グループに特徴的なピークを示し た。また, 060 = 1.54 Åを示し, 3 八面体 型層状珪酸塩の特徴を示した。

SEM 観察の結果,粘土部は粗粒部(粒径 1-3 µm)と細粒部(1 µm以下)からなる縞状組 織が発達している。細粒部はソーコナイト の組成を示し、粗粒部ではソーコナイト, サポナイト,鉄サポナイト,アメス石,フ ライポンタイトの粒子が密に共生してい る。SEM-EDS による化学分析の結果、本産 地のソーコナイトはZn, Mg, Fe 置換が顕著 に見られ、(Ca_{0.17}K_{0.01})_{0.18}(Zn_{2.44}Fe_{0.32}Al_{0.25}Mg_{0.} 10Ti0.03)3.14(Si3.07Al0.93)4.00O10(OH)2・2H2O から $(Ca_{0.07}K_{0.06})_{0.13}(Zn_{1.00}Mg_{0.89}Fe_{0.83}Al_{0.47}Ti_{0.04})_{3.24}(S$ i_{2.74}Al_{1.26})_{4.00}O₁₀(OH)₂・2H₂Oの組成の幅を持 つ。フライポンタイトの平均化学組成は(Ca $0.05K_{0.01})_{0.06}(Zn_{0.86}Mg_{0.76}Fe_{0.62}Al_{0.59}Ti_{0.03})_{2.86}(Si_{1.57})_{2.86}(Si_{1.5$ Al_{0.43})_{2.00}O₅(OH)₄であり, Mg, Feを多く含 ts.

浅成鉱床の酸化帯に含まれる亜鉛粘土鉱 物は複雑な鉱物組み合わせ,産状があり, 今後,さらに他の鉱床についても詳細な検 討が必要である。

河辺石の再定義に向けた再検討

<u>宮脇 律郎*</u>(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 聰(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 pyroclore-type structure at 650°C. The cubic phase transited into another phase of trigonal zirconolite-3*T* 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 $YZr(TiFe^{3+})O_7$, the Y-analogue of zirconolite, $CaZrTi_2O_7$.

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 (Y,U)(Ti,Nb)₂(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

Keywords: kobeite-(Y), zirconium, zirconolite *Corresponding author: <u>miyawaki@kahaku.go.jp</u> 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 [(Ca,Y)Zr(Ti,Mg,Al)₂O₇]の希土類置 換体 [(Y,Ca)Zr(Ti,Fe³⁺)₂O₇、理想式は YZr(TiFe³⁺)O₇]と再定義されるべきである。

沖縄HAKUREIサイトの磁硫鉄鉱仮像組織の解析

長瀬敏郎(東北大・総博),野崎達生(海洋機構),高谷雄太郎(早大・創造理工),石橋純一郎(九大・理),熊谷英憲・前田怜奈(海洋機構)

Texture analyses of pyrrhotite pseudomorphs from Hakurei site, Okinawa

T. Nagase* (Tohoku Univ.), T. Nozaki (JAMSTEC), Y. Takaya (Waseda Univ.), J.-i. Ishibashi (Kyusyu Univ.), H. Kumagai and L. Maeda (JAMSTEC)

【はじめに】

磁硫鉄鉱が黄鉄鉱や白鉄鉱に交代された仮 像は天然の鉱石中にしばしば観察され,これ までに多くの研究が行われてきた (例えば, Einaudi, 1971; Fleet, 1978; Ramdohr, 1980)。磁 硫鉄鉱の仮像組織の多様性の原因について は再現実験により確かめられ (Murowchich, 1992; Qian *et al.*, 2011),溶液の性質によって 形成組織が異なることが示唆されている。

SIP沖縄トラフ熱水性堆積物掘削III (CK16-05航海, Exp. 909) において,中部沖縄トラ フ伊是名海穴HAKUREIサイトでの地球深部 探査船「ちきゅう」による掘削が行われた。 得られたコア試料中には磁硫鉄鉱が黄鉄鉱・ 白鉄鉱により交代された仮像が多く認めら れ,鉱石の主体部をなす。海底熱水鉱床なら びに黒鉱鉱床の形成過程において鉱物の交 代作用は重要な役割を果たしていると考え られている。今回,磁硫鉄鉱の仮像組織につ いて解析を行い,この鉱床での仮像の形成過 程について考察する。

【試料ならびに観察方法】

観察試料には、伊是名海穴HAKUREIサイト (Sites C9025 - C9032)の掘削コア試料を用い、 光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL JEM-7001)により鉱物組織を観察した。 結晶方位解析には、SEMに付随した電子線後 方散乱回折装置 (OXFORD, AZtec EBSD system) を用いた。

【結果ならびに考察】

HAKUREIサイトの鉱石は黄鉄鉱, 白鉄鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 黄銅鉱を主体とし磁硫鉄 鉱,アイソキューバ鉱,ウルツ鉱,硫砒銅鉱, 重晶石, 硬石膏, 硫酸鉛鉱などを伴う。 鉱石 はその様相から黒鉱質, 黄鉱質そして黄鉄 鉱・白鉄鉱鉱石の3つのタイプに分類される。 黄鉄鉱・白鉄鉱鉱石は多孔質な構造をもち, 磁硫鉄鉱の仮像が普遍的に認められる。磁硫 鉄鉱仮像組織の特徴としては、1) 黄鉄鉱が 包晶することで型取りされ,結晶中心部が溶 脱した "ヌケガラ" のタイプや,2) 黄鉄鉱が 包晶し,結晶内部も黄鉄鉱結晶で埋められた もの、3) 磁硫鉄鉱の形態をそのままに内部 が細粒な白鉄鉱により交代されたもの。など いくつかのタイプがある。磁硫鉄鉱と白鉄鉱 にはトポタキシーの関係が確認され、両者の 結晶学的関係はこれまで報告されているも のと一致する。

これらの観察結果からHAKUREIサイトの 鉱石は,最初温度300度以上の高温で低い硫 黄フュガシティーの熱水溶液で鉱化し,磁硫 鉄鉱が沈殿した。その後,より温度が低く, 強酸性・高硫化の溶液によって交代作用を受 けた。この際,この溶液を媒介した相変化に より黄鉄鉱や白鉄鉱が生じ,磁硫鉄鉱の仮像 が形成されたと考えられる。

Keywords: Pyrrhotite, Pseudomorph, Pyrite, Marcasite, Hakurei site *Corresponding author: nagase@tohoku.ac.jp

京都府和東町石寺産ネバダ石

白勢洋平(京大・博物館)・延寿里美(立命館大)・鶴田憲次(京都芸大)・

下林典正(京大・院理)

Nevadaite from Ishidera, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan

Yohei Shirose* (Univ. Mus., Kyoto Univ.), Satomi Enju (Ritsumeikan Univ.),

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

ネバダ石 (Nevadaite) は, Cooper et al. (2004) により米国ネバダ州 Gold Quarry 鉱山から初 めて報告された二次燐酸塩鉱物であり, $(Cu^{2+},\Box,Al,V^{3+})_6[Al_8(PO_4)_8F_8](OH)_2 \cdot 22H_2O の$ 理想化学組成が提唱された。その後は、キル ギス共和国 Kara-Chagyr 地域からの産出が報 告されたのみの極めて希産な鉱物である

(Karpenko et al., 2009)。いずれの産地でもバ ナジウム鉱物を伴う。本研究では、京都府和 束町石寺に分布する変堆積岩を貫く石英脈 中から世界で三番目となるネバダ石を見出 したので、その鉱物学的特徴を報告する。

石寺地域の石英脈からは、灰重石、燐灰石 の変質により形成された多様なタングステ ン酸塩、燐酸塩鉱物が産する(鶴田ら,2008; Shimobayashi et al.,2012;白勢ら,2018)。ネ バダ石は燐灰石の変質部の空洞中に、無色の 不明鉱物、単斜燐鉄鉱、ストレング石、石膏、 白雲母を伴い産出する。ネバダ石は水色の直 径 0.1 mm 程度の球-膜状の集合である。SEM 観察の結果、厚さ1 µm 以下、幅 10 µm 以下 の微細な伸長した板状結晶が放射状に集合 していることがわかった(Fig.1)。

XRD 実験の結果,石寺産ネバダ石は PDF# 01-073-7360 とよく一致し,直方晶系で指数 付けすると,格子定数は他産地のものよりや や大きく, *a* = 12.152(4) Å, *b* = 19.068(7) Å, *c* = 4.964(2) Å, *V* = 1150.1(5) Å³となった。

EPMA を用いた化学分析の結果, 明瞭な組 成変化はなく, (Cu_{3.06}□_{2.94})_{E6.00}Al_{7.96}(PO₄)_{4.00} $[PO_3(OH)]_{4.00}[F_{4.95}(OH)_{3.05}]_{\Sigma 8.00}(OH)_2 \cdot 16.41$ (H₂O)の平均値で表すことができた。これま での報告例と異なり,バナジウムが一切含ま れず,六配位の *M* 席の三価の陽イオンを二 価の銅が置き換えていると考えられる。*M* 席 に入る元素ついては、 $^{M1}(Cu^{2+}, \Box)_2^{M2}(\Box, Cu^{2+}, V^{3+})_2^{M3}(Al, V^{3+}, Cu^{2+})_2 と考えられ、<math>^{M}(Cu^{2+}_2\Box_2$ Al₂)といった端成分が提唱されていた (Cooper et al., 2004)。しかしながら、本産地 のネバダ石では $Cu^{2+}_2\Box_2(Cu, \Box)$ となるため、 理想化学式 (Cu₃ \Box 3)Al₈(PO4)4[PO3(OH)]4 [F,(OH)]₈(OH)₂ · n(H₂O)の、ネバダ石の Cu 置 換体と考えることもできる。今後結晶構造に ついてより詳細な検討が必要である。

共生する無色の不明燐酸塩鉱物もフッ素 に富んでおり、これらの二次鉱物はフッ素燐 灰石が分解し、アルミニウムに富む溶液と反 応して形成されたと考えられる。この産地か ら報告されたエムプロロ石[WAIO₃(OH)₃・ 2H₂O]などの他の希少鉱物も、同様の形成環 境にあったと考えられ、石寺地域の熱水変質 反応を特徴づけるものである。



Fig. 1 Secondary electron image of spherical aggregates of platy nevadaite from Ishidera.

Keywords: Nevadaite, phosphate, unknown mineral, hydrothermal alteration, Ishidera *Corresponding author: shirose.yohei.6n@kyoto-u.ac.jp Oral presentation

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson:Takaaki Kawazoe, Hiroaki Ohfuji Sun. Sep 22, 2019 9:45 AM - 12:00 PM Lecture Ib (Lecture) [座長] 川添 貴章:R3-01~R3-05 大藤 弘明:R3-06~R3-09

[R3-01] Effect of the pressure scale problem on the core density deficit *Takeshi Sakai¹ (1. GRC, Ehime Univ.) 9:45 AM - 10:00 AM [R3-02] Structures of amorphous hydrous sodium silicates under pressure *Tomonori Ohashi¹, Tatsuya Sakamaki¹, Ken-ichi Funakoshi², Takanori Hattori³, Asami Sano-Furukawa³, Miki Muranushi¹, Chikara Shito⁴, Osamu Ikeda¹, Yoshiaki Ito¹, Yuki Shibazaki⁵, Akio Suzuki¹ (1. Tohoku Univ., Sci., 2. CROSS, 3. JAEA, 4. Univ. Tokyo, Sci., 5. NIMS) 10:00 AM - 10:15 AM [R3-03] Compositional convection and solidification modes of the Fe-S core *Satoru Urakawa¹, Hidenori Terasaki² (1. Okayama Univ., 2. Osaka Univ.) 10:15 AM - 10:30 AM [R3-04] Argon cycle in Earth' s interior *Shigeaki Ono¹ (1. JAMSTEC) 10:30 AM - 10:45 AM [R3-05] High-temperature heat capacity measurement of Mg₂SiO₄ wadsleyite *Hiroshi Kojitani¹, Yuki Tsunekawa¹, Masaki Akaogi¹ (1. Gakushuin Univ. Sci.) 10:45 AM - 11:00 AM [R3-06] The stability of Fe_5O_6 and Fe_4O_5 at high pressure and temperature Koutaro Hikosaka², *Ryosuke Sinmyo^{1,2}, Kei Hirose^{2,3}, Takayuki Ishii⁴, Yasuo Ohishi⁵ (1. Meiji Uni., 2. U. Tokyo, 3. Tokyo Tech., 4. BGI, 5. JASRI) 11:00 AM - 11:15 AM [R3-07] High-pressure phase relations in chromite spinel-bearing systems Kazuaki Yoshida¹, Hiroshi Kojitani¹, *Masaki Akaogi¹ (1. Gakushuin Univ.) 11:15 AM - 11:30 AM [R3-08] Single crystal synthesis of δ -(Al,Fe)OOH *Takaaki Kawazoe^{1,2}, Itaru Ohira^{3,4}, Takayuki Ishii², Akio Suzuki³, Eiji Ohtani³ (1. Hiroshima Univ., Sci., 2. Univ. Bayreuth, BGI, 3. Tohoku Univ., Sci., 4. Carnegie Institution of Washington) 11:30 AM - 11:45 AM

[R3-09] Dislocation creep of dry orthopyroxene aggregates under high P-T conditions

*Yumiko Tsubokawa¹, Tomohiro Ohuchi¹, Yuji Higo², Yoshinori Tange², Tetsuo Irifune¹ (1. Ehime Uni. GRC, 2. JASRI)

11:45 AM - 12:00 PM

圧カスケールの違いが与える核の密度欠損への影響

境毅(愛媛大・GRC)*

Effect of the pressure scale problem on the core density deficit

Takeshi Sakai (GRC, Ehime Univ.)*

Density of iron at the inner core boundary (ICB) condition depends on the pressure scale adopted to determine a pressure of its equation of state. Here we examined the effect of the pressure scale problem on the density deficit (cdd) of Earth's core. The density deficit value differs from 3.4% to 4.7% depending on the choice of pressure scale. I also estimate the possible amount of silicon in the inner core and its several errors come from each of the uncertainty of the ICB temperature, core density, average thermal expansivity, and nickel content. The silicon content variation due to the choice of pressure scale is comparable or larger than the errors come from other uncertainties.

1. はじめに

地震学的に観測・決定された地球の核の密度と、核の主要成分である鉄の密度との不一致($\rho_{Fe}>\rho_{core}$)は、核の密度欠損問題として知られている。核に相当する高温高圧下での ρ_{Fe} は鉄の状態方程式から見積もられるが、圧力の校正に用いられた圧力スケールの選択によって、その結果は異なる。特に地球の内核に相当する 330-364 GPa の圧力では、スケール間の圧力差は顕著であり、核の密度欠損を考えるうえで圧力スケール問題は不可避の問題である。

2. 手法

ここでは、Mg0 スケール(Keane EoS, Sakai et al., 2016)を基準として, Mg0, Pt, NaCl, Fe, Fe-Ni, Fe-Ni-Si の 300 GPa に及ぶ圧縮 データ(Sakai et al. 2011, 2012, 2014)を 基に核の密度欠損および核の軽元素量を見 積もった(ここでは Si のみ考慮)。これに対 し,他の圧力スケール(後述)を採用した場 合にそれぞれの推定値がどれだけ変化し得 るかを計算した。

結果と考察

Mg0 スケールを基準とし、内核境界(ICB) の温度圧力条件,平均熱膨張率*ā*をそれぞれ 329 GPa, 5000 K,*ā*=1.0x10⁻⁵とした場合に, 内核境界における密度欠損は,純鉄の場合 4.7%, Ni=5 at.%の場合は 5.8%となった。 純鉄について Dewaele et al (2006)で報告 された密度欠損の値は 5.3%であり、下記に 述べる種々の誤差の大きさを考えれば、今回 の結果(4.7%)と比較的近い値といえる。一方、 Dorogokupets and Oganov (2007), Yokoo et al. (2009), Holmes et al. (1989)の白金圧 カスケールを基準とした場合には密度欠損 の値はそれぞれ 4.5%, 3.5%, 3.4%となり, 後者 2 つについては特に低い値を与える。

Fe-Ni-Si 合金の密度との比較から Si が密 度低下に与える効果を算出し、密度欠損5.8% を説明するのに必要な Si を見積もると 6.4 wt%となった。これに対し、温度誤差±1000 K, *α*の誤差±0.1x10⁻⁵, ICB での内核密度そ のものの誤差±2%, Ni 量の誤差±5 at.%を 考慮した場合,必要な Si 含有量はそれぞれ ± 1.6 wt.%, ± 0.6 wt.%, ± 2.4 wt.%, ± 1.3 wt.%だけ変化しうる。これに対し、Yokoo et al. (2009)の白金スケールを用いた場合の 密度欠損を説明する Si 量は、2.4%となり、 上述の MgO スケールの場合と比べて 4.0 wt% も少ない。密度欠損及び軽元素の推定量に与 える圧力スケールの違いによる効果は、その 他考えられ得る様々な誤差と比べても同等 あるいはやや大きいと言えるだろう。

Keywords: Core density deficit, pressure scale, equation of state, light elements in the core Corresponding author: sakai@sci.ehime-u.ac.jp @Japan Association of Mineralogical Sciences. - R3-01 -

高圧カ下における含水非晶質ナトリウム珪酸塩の構造

<u>大橋智典</u>¹*、坂巻竜也¹、舟越賢一²、服部高典³、佐野(古川)亜沙美³、 村主樹¹、市東力⁴、池田理¹、伊東義章¹、柴崎裕樹⁵、鈴木昭夫¹ (¹東北大院理、² CROSS、³原研、⁴東大院理、⁵物材研)

Structures of amorphous hydrous sodium silicates under pressure

Tomonori Ohashi^{1*}, Tatsuya Sakamaki¹, Ken-ichi Funakoshi², Takanori Hattori³, Asami Sano-Furukawa³, Miki Muranushi¹, Chikara Shito⁴, Osamu Ikeda¹, Yoshiaki Ito¹, Yuki Shibazaki⁵, Akio Suzuki¹ (¹ Tohoku Univ., Sci., ² CROSS, ³ JAEA, ⁴ Univ. Tokyo, Sci., ⁵ NIMS)

1. 目的

高圧下におけるマグマの振る舞いは、地 球深部の物質循環を解明する上でたいへん 重要である。マグマの駆動性はマグマの物 理化学的な性質によって支配されており、 特に水は密度(例えば Sakamaki et al., 2006) や粘度(例えば Suzuki et al., 2011; Poe et al. 2006)といったマグマの物性に多大な影響 を及ぼす。加えて、このようなマグマの物 性はその構造によって理解・説明できるた め、圧力起因の構造変化を調べることは非 常に興味深い。そこで、中性子回折(ND) 法によって無水ナトリウム珪酸塩ガラスの 高圧その場構造解析、および常圧下での含 重水ナトリウム珪酸塩ガラスの構造解析を 行った。また、放射光 X 線回折 (XRD) に よって含水ナトリウム珪酸塩メルトの高温 高圧その場構造解析を行った。

2. 手法

ND の出発試料には、SiO₂, Na₂CO₃ 粉末の 混合物を融点以下の温度で脱炭酸させた後 に熔融、急冷した無水 Na₂O-8/3SiO₂ (NS8/3) ガラスを用いた。ND 実験による無水 NS8/3 ガラスの構造解析は J-PARC の BL11 PLANET で行い、VX4 型のパリ・エジンバ ラプレスを用いて室温のもと約7GPaまで加 圧した。含重水 NS8/3 ガラスは、同ビームラ インに設置の6軸型マルチアンビルプレス圧 姫を使い、無水 NS8/3 ガラスに 5, 9, 12 wt% の重水を加えたものを白金容器に密封して 約2 GPa,約1000-1300 ℃から回収して得た。 放射光 XRD 実験では、無水ガラスに 5 wt% および9 wt% の蒸留水を加えて出発試料とし て使った。XRD の試料容器には、ダイヤモ ンド管に白金で蓋をした複合容器(Yamada et al., 2007)を用いた。実験は高エネルギー 加速器研究機構の PF-AR NE5Cで実施し、高 温高圧発生装置にはキュービックアンビル プレス MAX80を使った。発生した圧力およ び温度は 1.5-3.6 GPa,約 1100-1300 ℃であっ た。

結果・考察

試料から得られた全構造因子 S(O) では、 XRD, ND のいずれにおいても圧力増加に伴 い第一ピークが高の側へシフトしており、 珪酸塩ネットワーク構造の収縮を示してい た。構造因子のフーリエ逆変換である全二 体分布関数 G(r) において、常圧における無 水 NS8/3 ガラスに比べ含重水 NS8/3 ガラス Si-O 結合長の方が長い原子間距離を示し た。また、含水量の違いによって Si-O 結合 長の圧縮挙動も異なっていた。例えば、 NS8/3-H₂O(9 wt%) メルトの Si-O 結合長は 圧力上昇によって単調に収縮した一方で、 NS8/3-H₂O(5 wt%) メルトの Si-O 結合長は ほとんど変化していなかった。この結果 は、含水量に依存した珪酸塩融体のネット ワーク構造の違い(例えば Zotov and Keppler, 1998) が SiO₄四面体の大きさや圧 縮挙動に影響を及ぼす可能性を示唆する。

Keywords: silicate melt, water, amorphous structure, high pressure and temperature

*Corresponding author: tomonori.ohashi.s8@dc.tohoku.ac.jp

Fe-S コアの固化モードと組成対流

浦川 啓(岡山大自然),寺崎英紀(大阪大理)

Compositional convection and solidification modes of the Fe-S core

S. Urakawa* (Okayama Univ), H. Terasaki (Osaka Univ)

地球以外に,水星とガニメデが金属鉄から なる流体コアのダイナモ作用により生じた 磁場を持っている。また,表面の残留磁気は 火星と月に固有の磁場がかつて存在したこ とを示唆している。このような小天体のダイ ナモを駆動するのは,コアの組成対流である 考えられ,コア上部で析出した固体鉄が沈降 する"Fe-snowing"として知られるプロセスが 組成対流を起こすという説がある。しかし, どのような圧力・組成条件において,コアが 上部から固化するについてはまだよくわか っていない。本発表ではFe-Sコアについて, この問題を検討する。

流体鉄合金からなるコアが上部から固化 するのか,または下部から固化するのかとい う違いは,鉄合金の融点(リキダス)の圧力 勾配とコアの断熱温度勾配の大小で決まる。 リキダスの圧力勾配の方が小さい場合は上 部から固化し,逆の場合は下部から固化する。

Fe-FeS 系の融点勾配については, Buono & Walker (2011)と我々の実験から 10GPa までデータがある。一方,断熱温度勾配は,我々の密度測定値から決めた高圧下の熱膨張率を

用いて見積もった。10 GPa までの圧力範囲に おいて、S < 10 at%ではリキダスの圧力勾配 は断熱温度勾配よりやや大きいか同程度で ある。S > 10 at%を超えると、リキダス勾配の 方が小さい状態が共融点まで続く。共融点よ りSに富む組成では、リキダス勾配と断熱温 度勾配は拮抗するが、リキダス勾配の方がや や小さい傾向が見える。

この結果から、コアの圧力が 10 GPa まで の範囲では、Fe-S コアの固化モードは次のよ うになる。S < 10 at%の組成では、コアは下部 から Fe 結晶が析出し固体内核が成長する。 このため、内核直上の流体核は低密度となり 上昇し組成対流を起こす。一方、S > 10 at%で はコア上部から固化が始まる。共融点より Fe に富む領域では、析出した鉄が沈降するうち に再溶融する。また、共融点より S に富む領 域では、析出した FeS が浮上して CMB 直下 に溜まる。このように、コア上部で固化が始 まる場合は、いずれも流体コア上部に Fe に 富む高密度流体の領域が形成されて密度不 安定が生じ、組成対流が駆動される。

Keywords: Planetary core, Fe-S liquid, planetary magnetism, compositional convection *Corresponding author: urakawa@okayama-u.ac.jp

アルゴンの地球内部循環

小野 重明(国立研究開発法人海洋研究開発機構)

Argon cycle in Earth's interior

Shigeaki Ono* (JASTEC)

The high-pressure study of physical properties of argon (Ar) has been performed by high-pressure experiments and first-principles calculations. An equation of state, melting curve, and some thermoelastic properties of Ar have been investigated to 400 GPa and 3000 K. The estimated density of Ar is smaller that of the PREM mantle, which indicates that the density crossover does not occur at the bottom of the lower mantle. The melting temperature of Ar has a significant pressure dependence. In the case of cold slab, solid Ar can be carried down into the deep mantle. Melting of solid Ar in the upwelling mantle plume occurs at the bottom of the transition zone.

希ガス、特にその同位体比は、地球表層か ら地球深部へいたる物質の大循環を解明する ためのトレーサーとして極めて有用である。希 ガスの中でアルゴンに関しては、火山岩中に 保有されるマントル由来のアルゴンの分析から、 海水由来であることが示唆されている。つまり、 大気中のアルゴンが海水に溶け込み、その海 水中のアルゴンが何らかのメカニズムで沈み 込むスラブに取り込まれ、長い時間をかけてマ ントル中を循環し、最終的に中央海嶺やホット スポットから地表へ放出されているはずである。 しかしながら、アルゴンがスラブに取り込まれる メカニズムについては理解されていない。その ため、アルゴンの地球内部での振る舞い知る 手掛かりとして、種々の物性を知ることが不可 欠である。本研究では、地球マントルに相当 する高温高圧条件下での、アルゴンの物性を 見積もることを目的とした。本発表では、見積 もった物性の中で、密度と溶融温度に注目し て、その結果とそれから予想されるアルゴンの 振る舞いを報告する。

本研究では高圧実験と数値計算の2つの手 法を組み合わせた。高圧実験では、ダイヤモ ンドアンビルセル高圧発生装置を用い、試料 の測定は放射光施設を利用して粉末 X 線回 折データを取得した。数値実験では、第一原 理分子動力学法を用い、計算結果の統計的 平均値から種々の熱物性を推定した。高圧実 験によって室温での圧縮曲線を決定し、数値 計算から高温条件下での物性を見積もった。 本研究での温度圧力条件は、最高で 400GPa、 3000K である。

常温常圧で気体であるアルゴンは、常温高 圧下では固体の状態が安定であるため、固体 アルゴンの状態方程式を決定した。そして、固 体アルゴンとマントルの平均的な密度(PREM) を比較したところ、マントル条件下ではアルゴ ンは常にマントル物質より密度が小さいことが 明らかになった。先行研究では、マントル最下 部で密度逆転が起こることが予言されていた が、密度逆転の予想は誤りであることが明らか になった。数値計算結果からアルゴンの溶融 曲線を見積もったところ、大きな圧力依存性を 持っていることが予言された。 遷移層で 2000K を超え、下部マントルでは3000Kをはるかに超 える溶融温度を持つことが判明した。このこと は、下部マントル中では、アルゴンは固体とし て安定であることを意味する。また、上部マント ルおよび遷移層中でも、沈み込むスラブのよう な低温の領域では、アルゴンは固体で存在し うる。一方、アルゴンの溶融曲線とマントルの 地温勾配は遷移層最下部で交差する。このこ とから、マントル上昇流とともに運ばれる固体 アルゴンは、遷移層最下部で溶融を開始する ことが予想される。これらの研究結果から、地 球内部でのアルゴンの循環メカニズムを解明 する上で、固体アルゴンの溶融温度の圧力依 存性が鍵であることが明らかになった。

Keywords: Argon, Equation of state, Melting temperature *Corresponding author: sono@jamstec.go.jp

Mg₂SiO₄ワズレアイトの高温熱容量測定

<u>糀谷浩</u>*、恒川有希、赤荻正樹(学習院大・理)

High-temperature heat capacity measurement of Mg₂SiO₄ wadsleyite

Hiroshi Kojitani^{*}, Yuki Tsunekawa, Masaki Akaogi (Gakushuin Univ.)

 Mg_2SiO_4 ワズレアイト(Wd) は、マントル 遷移層における主要構成鉱物の一つと考え られている。 Mg_2SiO_4 リングウッダイトの 定圧熱容量(C_P)が、従来の値よりも大きいこ とが Kojitani et al. (2012) により明らかにさ れたため、その低圧相である Mg_2SiO_4 Wd と の相対的なギブスエネルギー関係が調和的 ではなくなっていた。このため、 Mg_2SiO_4 Wd の高温 C_P を再決定する必要性が生じていた。 そこで、本研究では、 Mg_2SiO_4 Wd について DSC 法による高温熱容量測定を行った。ま た、実測された C_P を適用して熱弾性パラメ ータの再評価を行い、格子振動モデル計算 により高温外挿を行った。

熱容量測定用の Mg₂SiO₄ Wd は、学習院大 学設置の川井型マルチアンビル高圧発生装 置を用いて、出発物質の Mg₂SiO₄ フォルス テライトを 15 GPa, 1573 K で 2 時間保持後、 急冷回収することにより高圧合成した。回 収試料は、微小部 X 線回折測定および顕微 ラマン分光測定により Mg₂SiO₄ Wd 単相で あることを確認した。高温熱容量測定は、 入力補償型の DSC 装置を用いることにより 300-820 K の温度範囲において 10 K の温度 間隔かつ 10 K/min のスキャン速度でデータ を取得した。なお、DSC 測定には粉末状の Wd 試料を用い、その重量は 16.978 mg であ った。

本研究では、0.6%以下の測定精度で高温 C_Pが決定された。先行研究の Watanabe (1982) や Ashida et al. (1987) によるデータ と比較すると、本研究の測定値は 2-5%大 きい。このことから、従来用いられてきた Wd の高温 Cpは、過小評価されていたこと が実験的に示された。さらに、デバイの関 係式 $\alpha = \gamma_{th}C_V/(K_TV)$ を用いた熱膨張率の計 算と、Katsura et al. (2009) による P-V-T データへの Birch-Murnaghan 状態方程式の 最小二乗フィットを組み合わせることによ り、熱弾性パラメータの最適化を行った。 得られた熱弾性パラメータを適用した格子 振動モデル計算による Cpは、本研究で測定 された高温 C_Pデータと非常によく一致して おり、さらなる高温側への外挿値として妥 当であることが示唆される。

References

- Ashida et al. (1987) High-pressure research in mineral physics, Terra Scientific Publishing, pp 269-274.
- Katsura et al. (2009) Geophys. Res. Lett., 36, L11307.
- Kojitani et al. (2012) Am. Mineral., 97, 1314–1319.
- Watanabe (1982) High-pressure research in geophysics, Center for Academic Publications, pp 441-464.

Keywords: wadsleyite, heat capacity, DSC, themoelastic parameter, lattice vibrational model calculation *Corresponding author: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp

高温高圧下における Fe₅0₆と Fe₄0₅の安定性

彦坂晃太郎(東大), <u>新名良介</u> (東大/明治大), 廣瀬敬 (東大/東工大), 石井 貴之 (BGI), 大石泰生(JASRI)

The stability of Fe₅O₆ and Fe₄O₅ at high pressure and temperature

Koutaro Hikosaka* (U. Tokyo), Ryosuke Sinmyo (U. Tokyo/Meiji U.), Kei Hirose (U.

Tokyo/Tokyo Tech.), Takayuki Ishii (BGI), Yasuo Ohishi (JASRI)

The oxygen fugacity in the interior of the Earth is largely controlled by iron-bearing minerals. Recent studies have reported a variety of iron oxides with chemical compositions between FeO and Fe₃O₄ above ~10 GPa. However, the stabilities of these high-pressure iron oxides remain mostly uninvestigated. In this study, we performed in-situ X-ray diffraction (XRD) measurements in a laser-heated diamond-anvil cell (DAC) to determine the phase relations in both Fe₃O₆ and Fe₄O₅ bulk compositions to 61 GPa and to 2720 K. The results show that Fe₅O₆ is a high-temperature phase stable above 1600 K and ~10 GPa, while FeO + Fe₄O₅ are formed at relatively low temperatures. We observed the decomposition of Fe₅O₆ into 2FeO + Fe₃O₄ above 38 GPa and the decomposition of Fe₄O₅ into FeO + h-Fe₃O₄ at a similar pressure range. The coexistence of FeO and Fe₃O₄ indicates that none of the recently discovered compounds between FeO and Fe₃O₄ (i.e., Fe₅O₆, Fe₉O₁₁, Fe₄O₅, and Fe₇O₉) are formed beyond ~40 GPa at 1800 K, corresponding to conditions in the shallow lower mantle. Additionally, as some superdeep diamonds have genetic links with these high-pressure iron oxides, our results give constraints on pressure and temperature conditions of their formation.

Key words: iron oxide, diamond-anvil cell, high pressure, Fe₄O₅, Fe₅O₆

*Corresponding author. (E-mail: hikosaka@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)

クロムスピネルを含むケイ酸塩鉱物系の高圧相関係

¹吉田和存,¹糀谷浩,¹<u>赤荻正樹</u>*(¹学習院大理) High-pressure phase relations in chromite spinel-bearing systems

¹Kazuaki Yoshida, ¹Hiroshi Kojitani, ¹Masaki Akaogi^{*}

(1Fac. Sci., Gakushuin Univ.)

クロミタイトは Cr-spinel(Ch)と olivine(Ol) を主要構成鉱物とする岩石である。その中で、 diopside(Di)の離溶組織や diamond を含む Ch を持つ"超高圧クロミタイト"はマントル深 部を循環したと考えられ、その成因が広く議 論されている。しかし、その基礎となる高圧 相関係の研究はまだ十分にされていない。本 研究では、Ch と Ol の主成分系である MgCr₂O₄- Mg₂SiO₄系と、Di-Ch の主成分系で ある CaMgSi₂O₆-MgCr₂O₄ 系の高圧相関係を 詳細に明らかにし、超高圧クロミタイトが経 験した圧力条件を考察した。

マルチアンビル装置を用い、これらの系の 28GPaまで1200~1600℃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 組成分析により相関係を決定した。

MgCr₂O₄-Mg₂SiO₄系では、1600℃と1400℃ (図 1)のどちらの温度でも、約13GPa以上 では Ol と Ch が反応し、wadsleyite(Wd)、 anhydrous phase B (Anh-B)、modified ludwigite (mLd)、garnet(Gt)のいずれかを含む 2~3 相 に変化し、20-23GPa で ringwoodite (Rw) + calcium titanate (CT)が安定になり、25-26GPa 以上で bridgmanite (Brg) + periclase (Pe) + CT が安定になった。各相の分析値からマスバラ ンス計算により鉱物量比を求め、密度を計算 Keywords: high-pressure, UHP-chromitite

*Correspond. author: masaki.akaogi@gakushuin.ac.jp

し、圧力による相組合せの変化と共に密度が 増加することを確認した。

CaMgSi₂O₆-MgCr₂O₄系では、Ch と Gt が 約 10GPa以上で六方晶(NAL)相(Hp)を生成し、 圧力増加と共に Hp と共存する相が変化し、 26GPa 以上では CaSiO₃ perovskite (CaPv)と CT を含む相組合せになることが示された。 また、10GPa 以下では Gt と共存する Ch に Ca が含まれないことが示された。

超高圧クロミタイトには、Ch と Ol が反応して形成される相や Hp 相が見い出されていないことから、超高圧クロミタイトが経験した圧力は最大でも 10~13GPa であり、上部マントル内の圧力条件下で循環したと推定される。



図 1. MgCr₂O₄-Mg₂SiO₄系の相図(1400°C)

δ-(Al,Fe)OOH 単結晶の高圧合成

川添貴章*、大平格、石井貴之、鈴木昭夫、大谷栄治

(広大・理、バイロイト大・BGI、東北大・理、カーネギー研究所)

Single crystal synthesis of δ -(Al,Fe)OOH

<u>Takaaki Kawazoe</u>*, Itaru Ohira, Takayuki Ishii, Akio Suzuki, Eiji Ohtani (Hiroshima Univ., Univ. Bayreuth BGI, Tohoku Univ., Carnegie Institution of Washington)

<はじめに>

δ-(Al,Fe)OOH は、地球深部における水循 環を解明する上で重要な相である。この相は ~17 wt%もの水を含み、マントル最下部まで 水をもたらす可能性がある。このため、この 相の物性を明らかにする必要がある。

大型単結晶は、精密加工により試料の形 状・結晶方位を制御し、様々な物性が測定さ れている。近年では、ダイヤモンドアンビル セル (DAC)を用いた高圧実験の出発物質と して活用されている [1]。

これらのため、本研究では δ-(Al,Fe)OOH 大型単結晶の高圧合成に取り組んだ [2]。 <実験方法>

出発物質には Al(OH)₃ 試薬粉末もしくは Al(OH)₃ と Fe₂O₃ の混合粉末を用いた。出発 物質は Au₈₀Pd₂₀ カプセルに封入した。

高圧合成実験は、川井型マルチアンビル装置を用いて行った。実験圧力・温度は21 GPa、 1470 K であり、4h 保持し急冷した。

回収試料は、偏光顕微鏡、単結晶 X 線回 折装置、電子プローブマイクロアナライザー を用いて分析した。

<結果と議論>

δ-AlOOH・δ-(Al,Fe)OOH 大型単結晶の合成 に成功した(図 1)。単結晶の大きさは、0.4-0.6 mm 以下であった。δ-(Al,Fe)OOH の Fe/(Al+Fe)は、0.0469(8)と0.122(3)であった。

合成した δ-(Al,Fe)OOH は、DAC を用いた 圧縮挙動とスピン状態の研究に活用してい る (Ohira et al. *Am Mineral* 印刷中)。



図1。δ-(Al0.953, Fe0.047) OOH 大型単結晶の写真。

[1] J Buchen et al. (2018), EPSL 498, 77-87.

[2] T Kawazoe et al. (2017), Am Mineral 102, 1953-1956.

Keywords: δ -AlOOH, δ -(Al,Fe)OOH, water, single crystal, multi-anvil apparatus

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

高温高圧下における無水斜方輝石の転位クリープ

<u>坪川祐美子</u>¹・大内智博¹・肥後祐司²・ 丹下慶範²・入舩徹男¹(¹愛媛大・GRC、²JASRI)

Dislocation creep of dry orthopyroxene aggregates under high P-T conditions

Yumiko Tsubokawa^{*1}·Tomohiro Ohuchi¹·Yuji Higo²· Yoshinori Tange²·Tetsuo Irifune¹ (¹Ehime Univ. ·²JASRI)

地球においてプレートテクトニクスが起き るために必要なプレートの理論強度は 150 MPa 以下と考えられているが[1]、プレート の最主要鉱物であるカンラン石の強度は 500-600 MPa 程度と強すぎる[2]。つまり地球 では何らかの理由においてプレート強度が 「弱化」している必要がある。

斜方輝石はプレートで2番目に多い鉱物で あり、カンラン石より低い強度を持ちうるこ とが実験的に指摘されている[3]。しかしな がらこれは単結晶試料を用いた最も容易なす べり系による評価であり、天然のような多数 のすべり系が競合した中での強度検討を行う ことは重要である。そこで本研究では、多結 晶の斜方輝石を用いた変形実験から、プレー ト強度の「弱化」に及ぼす斜方輝石の影響を 評価することを試みた。

本研究では、沈み込むプレート内の条件下 (圧力1.4-6.8 GPa、温度1273-1473 K)におけ る無水の斜方輝石多結晶体のその場観察一 軸圧縮実験を行った。出発物質は川井型マ ルチアンビル高圧発生装置を用いて焼結し た。回収試料は雰囲気炉で加熱処理するこ とで、溶存する水の除去を行った。変形実 験には SPring-8 の BL04B1 に設置の D-DIA 型変形装置 (SPEED-Mk.II)を用いた。変形 中の試料歪および差応力の決定は、X 線ラ ジオグラフィーおよび二次元 X 線回折パタ ーンをそれぞれ用いて行った。変形後の回 収試料については TEM による転位の組織 観察を行った。

実験で得られた応力-歪曲線から、各実験 において試料歪が 4%以上で定常クリープ領 域 (応力 200-1200 MPa) に至ることを確認し た。この定常クリープ状態において、斜方輝 石の転位クリープの流動則の応力指数は n \approx 2.8 となった。また活性化エネルギー (Q) お よび活性化体積 (V^*) はそれぞれ[~]180 kJ/mol と[~]11 cm³/mol が求められた。得られた応力 指数の値および回収試料中に多数存在する転 位から、斜方輝石多結晶体では転位クリープ による変形が進行したと考えられる。試料中 には少なくとも (100) 面および (010) 面の 2 つのすべり面が観察され、転位のバーガース ベクトルは [001] または [0kl] であることが 分かった。これらの結果は全て、斜方輝石で 報告されている 2 つの主要なすべり系 ((100)[001]および(010)[001]) による変形と調 和的である。

本研究で得られた無水斜方輝石の転位クリ ープ強度は、沈み込むプレートに対応する温 度圧力条件において無水カンラン石のもの [4]より顕著に低い値であった。また本実験 結果を用いて沈み込むプレートの強度(約 30%の斜方輝石が存在すると仮定した場合) を推察すると、その強度は150 MPa以下と なりうることが明らかになった。以上のこと より、無水斜方輝石の転位クリープが地球型 惑星におけるプレートテクトニクスの可否を 決定づけているものと考えられる。

- Richards et al. (2001) Geochem. Geophys. Geosyst., 2, 2000G000115.
- [2] Hirth and Kohlstedt (1995) J. Geophys. Res., 100 (B8), 15441–15449.
- [3] Ohuchi et al. (2011) Contrib. Mineral. Petrol., 161, 961–975.
- [4] Karato and Jung (2003) Philos. Mag., 83, 401–414.

Keywords: Orthopyroxene, Deformation experiment, Dislocation creep, Upper mantle

*Corresponding author: tsubokawa@sci.ehime-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Oral presentation

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson:Ryosuke Shinmyo Sun. Sep 22, 2019 2:00 PM - 3:00 PM Lecture Ib (Lecture) [座長] 新名 良介:R3-10~R3-13

[R3-10] Olivine-spinel transformation under shear deformation: Conditions for transformation-induced weakening *Kubo Tomoaki¹, Kazuya Moriyama¹, Yuichiro Mori¹, Masahiro Imamura¹, Sanae Koizumi², Yu Nishihara³, Akio Suzki⁴, Yuji Higo⁵, Yoshinori Tange⁵ (1. Kyushu Univ., Sci, 2. Tokyo Univ., ERI, 3. Ehime Univ., GRC, 4. Tohoku Univ., Sci, 5. JASRI) 2:00 PM - 2:15 PM [R3-11] UHP pseudotachylyte and panodiamond

[R3-11] UHP pseudotachylyte and nanodiamond

*Tadao NISHIYAMA¹, Kouhei Unoki¹, Ukyo Nishi¹, Tomoya Fujimoto¹, Akira Yoshiasa¹, Hiroaki Ohfuji², Masami Terauchi³ (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, 2. Geodynamics Reserach Center, Ehime University, 3. Institue of Multidisciplinary Reserach for Advanced Materials) 2:15 PM - 2:30 PM

[R3-12] Mineralogical characteristics of nano-polycrystalline diamond in pseudotachylyte from Nishisonogi metamorphic rock *Hiroaki Ohfuji¹, Tadao Nishiyama² (1. GRC, Ehime Univ., 2. Kumamoto Univ., Sci) 2:30 PM - 2:45 PM

[R3-13] Characteristics and problems of quantitative chemical analysis in ATEM part 2

*Kiyoshi Fujino¹, Hiroaki Ohfuji¹ (1. GRC, Ehime Univ.) 2:45 PM - 3:00 PM

せん断変形場におけるオリビン−スピネル相転移:相転移誘起の軟化条件の探索

<u>久保友明</u>*, 森山一哉, 森悠一郎, 今村公裕(九大理), 小泉早苗(東大地震研), 西原遊(愛媛大 GRC), 鈴木昭夫(東北大理), 肥後祐司, 丹下慶範(JASRI)

Olivine-spinel transformation under shear deformation: Conditions for transformation-induced weakening

T. KUBO, K. Moriyama, Y. Mori, M. Imamura (Kyushu Univ.), S. Koizumi (ERI), Y. Nishihara (GRC),

A. Suzuki (Tohoku Univ.), Y. Higo, Y. Tange (JASRI)

1. はじめに

近年、D-DIA 型および D-111 型高圧変形装置の開発により、マントル遷移層から下部マントル最上部条件における定量的な変形実験が可能になった。 我々は、それらの高圧変形装置に放射光単色 X 線および AE 測定を組み合わせて、オリビン-スピネル非 平衡相転移が誘起する軟化やせん断不安定化プロセスの解明に取り組んでいる。それは沈み込んだ深部 プレート(遷移層スラブ)の力学特性、特に上下マントル境界付近での滞留や深発地震を理解する上で重要なプロセスであると考えている。本発表では、せん断変形場で行っている Fe₂SiO₄および Mg₂SiO₄のオ リビン-スピネル相転移実験の結果を報告し、相転移が誘起する軟化現象に関して予備的な考察を行う。

2. 実験方法

出発物質として Fe₂SiO₄ favalite および Mg₂SiO₄ forsterite 焼結多結晶体を用いて、前者は SPring-8 の BL04B1 設置の D-DIA 型装置に MA6-6 型セルを、後 者は PF-AR の NE7A 設置の D-111 型装置に KAWAI 型セ ルを組み込んで、高圧せん断変形場でオリビンース ピネル相転移実験を行っている。厚さ300µmの出発 物質の上下に 45°カットしたアルミナピストンを 配置しせん断変形場を実現する。常温加圧後にま ずオリビンの安定領域において焼きなましを行い、 その後、相転移が起こらない低温下においてスピ ネル相安定領域まで加圧する。そこで上下アンビ ル変位速度(200-400 µm/h)と昇温速度(0.1-0.2 K/s)を一定にして、変形しながら昇温を開始する。 50-60keVの放射光単色 X線を用いて約 4-5 分毎に 2 次元 X 線回折パターンと X 線ラジオグラフィー像 を取得し、せん断変形場での相転移の進行と応力-ひずみ曲線の同時測定を行う。このようにして、 変形速度、反応速度(昇温速度)、過剰圧による相 転移組織変化などをパラメータに、相転移誘起の 軟化が起こる条件を探索している。せん断不安定 化に着目した同様の実験は、一軸圧縮変形場で AE 測定を組み合わせて行っている(本年会、森他)。

3. 結果と考察

過剰圧が大きいほど相転移開始温度は低下し、 Fe₂SiO₄では 8-12GPa, 500-700°C 付近で、Mg₂SiO₄で は 17-22GPa, 900-1000°C 付近で、スピネル相(それ ぞれ ahrensite および ringwoodite)の出現が確認さ れた。 せん断ひずみ速度はそれぞれ 8.7 x10⁻⁵-7.3x10⁻⁴ s⁻¹および2.7 x10⁻⁶-2.7x10⁻⁴ s⁻¹、最 大せん断ひずみ量はそれぞれ 1.2-2.8 および 0.15-0.25 であり、全体として均質変形が進行した (Fig. 1)。後者ではせん断ピストンに溝加工を施し ておらず、それが原因でひずみ量が少ないのかもし れない。アンビル変位速度が一定であってもせん断 ひずみ速度は一定ではなく、昇温とともに、また相 転移とともに上昇する傾向があり、特に D-111型装 置を用いた Mg₂SiO₄の実験で顕著である。これが相 転移誘起の軟化を示しているのかについてはもう少 し検討が必要である。

せん断変形場で相転移が進行する際の応力変化を、 オリビン、スピネルそれぞれの相から推定する解析 を行っている。まだ予備的な段階ではあるが、特に 過剰圧が大きい条件においてスピネル相の応力が小 さくなる傾向にある。これは細粒化による軟化を示 している可能性があるが、回収試料の変形相転移組 織と合わせて検討していく必要がある。



Fig.1. X-ray radiography images showing the rotation of Au stain marker during shear deformation with the olivine-spinel transformation in Fe_2SiO_4 (a, D-DIA) and Mg_2SiO_4 (b, D-111).

Keywords: olivine-spinel transformation, shear, weakening

*corresponding author: kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

超高圧シュードタキライトとナノダイヤモンド

<u>西山忠男*, 鵜木康平, 西 右京, 藤本智也, 吉朝朗(熊大理)</u> 大藤弘明(愛媛大地球深部セ)・寺内正己(東北大多元研)

UHP pseudotachylyte and nanodiamond

<u>Tadao Nishiyama</u>*, Kouhei Unoki, Ukyo Nishi, Tomoya Fujimoto, Akira Yoshiasa (Kumamoto U.), Hiroaki Ohfuji (Ehime U.) and Masami Terauchi (Touhoku U.)

長崎県西彼杵変成岩(白亜紀低温高圧型変 成岩)と熊本県肥後変成岩(白亜紀高温低圧) 型変成岩)から超高圧シュードタキライト を発見した。また西彼杵変成岩中のシュー ドタキライトからはナノダイヤモンドが発 見された。その鉱物学的詳細については、引 き続く大藤氏の講演で紹介する。西彼杵変 成岩中のものは、石英炭酸塩岩(蛇紋岩の一 部が CO2 の作用で分解生成した岩石) 中に 幅1cm程度の黒色脈として発達する。ガラ ス状光沢を有し、分岐構造を示すが、ガラス は残存せず、微細な石英とマグネサイトの 集合体となっている。この中に、径数10ミ クロン程度の非晶質カーボンが含まれ、そ の一部にナノダイヤモンド集合体(ラマン 分光法、TEM (大藤)、EPMA-SXES 法 (寺 内) により確認) が産する。 ナノダイヤモン ド集合体は径1~2ミクロンで、矩形を示し、 一見単結晶のように見えるが、多結晶集合 体であり、一部はロンズデーライトの構造 を示す。シュードタキライトは、特徴的な組 織(径1mm~数mmの球状のマグネサイト に富む集合体が、石英に富む基質中に散在 し、基質には流動したような組織が発達す

る)を有し、これはこのシュードタキライト が一度融解し、再び再結晶したことを示す。 石英とマグネサイトの融解は Kakizawa et al. (2015: JMPS, 110, 179-188)によれば6 GPa 以 上、1600℃以上の条件であり、このシュード タキライトが超高圧条件で形成されたこと を示す。

肥後変成岩中のシュードタキライトは、 大理岩中に幅 10 cm 程度の黒色脈として産 する。分岐構造を示すが、ガラスは残存して いない。鏡下では、西彼杵のものと酷似する 球状組織が観察される。SEM による観察で は、ドロマイトを主とする基質中に、珪酸塩 鉱物(石英とAl-Si粘土鉱物)を主とするド メイン(径数mm)が球状に発達している。 ドロマイトは径 10 ミクロン程度の半自形 ~他形結晶集合体で、複雑な振動累帯構造 を示す。この中には破砕組織を示す石英粒 子が含まれ、破砕粒子の粒間をドロマイト が埋めている。この組織は、液相不混和を示 す、炭酸塩メルトとケイ酸塩メルトからの 結晶化を示唆する。CaCO₃ – MgCO₃系の相 図から、融解条件を推定すると、3.5 GPa, 1280℃程度と見積もられる。

西彼杵変成岩中のシュードタキライトより見出された

ナノ多結晶ダイヤモンドの鉱物学的特徴

大藤 <u>弘明*</u> (愛媛大・GRC),西山 忠男 (熊大・理)

Mineralogical characteristics of nano-polycrystalline diamond in pseudotachylyte from Nishisonogi metamorphic rock

Hiroaki Ohfuji* (GRC, Ehime Univ.), Tadao Nishiyama (Sci., Kumamoto Univ)

Here we report the mineralogical characteristics of nano-polycrystalline diamond grains included in quartz-carbonate pseudotachylyte in Nishisonogi metamorphic rock. They were found in carbonaceous aggregate of a few tens of micrometer in quartz and magnesite grains. The diamond grains are 1-2 μ m and show angular to pseudo-euhedral shapes surrounded by amorphous carbon. They consist of very well-sintered diamond crystals of <5 - 20 nm and contain no pores. Electron diffraction revealed that they, as a whole, are randomly aggregated but showed weak preferred orientations at local scales in which the coaxial relation of diamond 111 // lonsdaleite 100 was sometimes found.

筆者らは数年前から長崎県に分布する西 彼杵変成岩と熊本県の肥後変成岩中に含ま れるマイクロダイヤモンドの記載を進めて きた(西山ほか,2014・2017・2018JpGU;大 藤ほか,2018 JAMS 年会).最近,西彼杵変 成岩中に含まれる黒色のシュードタキライ ト中に,これまでの単結晶ダイヤモンドとは 全く産状,特徴の異なる多結晶ダイヤモンド を見出したのでここに紹介したい.

多結晶ダイヤモンドを含むシュードタキ ライトは,蛇紋岩の一部が CO₂の作用で分解 生成したと考えらえる石英炭酸塩岩中に幅 1cm 程度の黒色脈として産する.シュードタ キライトはマグネサイトと激しく破砕され た石英粒子が混在した組織を示すが(詳細は 西山氏の講演要旨を参照),両鉱物中には直 径数十μm ほどの炭素濃集部が点在して含ま れている.この炭素濃集部には,径1~2μm の一見すると単結晶のような角張った形態 を示す粒子がしばしば含まれている.これら の粒子を含むように炭素濃集部位から収束 イオンビーム (FIB)を用いて薄膜断面を切 り出し,TEM でその詳細な微細組織と結晶 特性を調べた.

TEM 観察の結果,炭素濃集部位は主にア モルファスカーボンより構成され,その中に 点在している角張った粒子は、<5~20 nm ほ どの極めて細粒なダイヤモンドの多結晶体 であることが明らかとなった(図1).このナ ノダイヤ多結晶体は、グラファイトからの高 温高圧下直接変換により合成されるナノ多 結晶ダイヤモンドやロシアの隕石衝突孔か ら産するその天然版試料(Ohfuji et al., 2015) と類似の(より細粒だが)組織を示す.また, 一部には層状をなす部分も観察され,制限視 野電子線回折では,層構造に垂直な方向にダ イヤモンドの111とロンズデーライトの100 の配向(弧状)パターンが観察された.これ らの産状は、本試料中のナノ多結晶ダイヤが、 グラファイトからの直接変換によって生じ たことを示唆すると考えられる.ナノ多結晶 ダイヤの成因については現在検討中である.



図 1. アモルファスカーボン中に含まれるナノ 多結晶ダイヤモンドの TEM 像

Keywords: Nano-polycrystalline diamond; Pseudotachylyte; Microtexture; TEM *Corresponding author: ohfuji@sci.ehime-u.ac.jp

分析透過電顕における化学定量分析の特徴と問題点 その2

藤野清志*,大藤弘明(愛媛大GRC)

Characteristics and problems of quantitative chemical analysis in ATEM part 2

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

1. はじめに

最近の走査透過電顕の技術的進展は目覚 ましく,従来困難であった電磁レンスの球面 収差が可能になり,今や200 kV 電顕でも~ 0.1 nm の分解能が可能になってきている. また,化学組成分析面での技術進歩も目覚ま しく,今や分析電顕で原子レベルの組成分析 も可能になってきている.ただ,それらは電 子線の入射方向の原子の重なりを反映した もので,地球惑星物質解析で多くの場合直面 する異なった相が共存する基での3次元的 な微細粒子や微細組織の組成分析に直結す るわけではない.ここでは,地球惑星科学分 野で分析透過電顕による化学定量分析法と して現在広く用いられているCliff-Lorimer の k-ファクターによる解析を取り上げる.

2. K-ファクター法の特徴と問題点

K-ファクター法は一見簡便であるが,その 問題点はあまり理解されてないように思わ れる.測定に当たってまず第一に気を付ける べき点は,測定条件が適切かどうかである. 図1はパイロープガーネットで照射電流密 度5pA/cm²で,STEMの電子線の走査領域(円) を変えて測定した時のSiに対する各元素の 特性X線強度比のプロットである.図に見る ように,X線強度比は必ずある限界の照射領 域(この場合直径約 30 nm)以下で急減する. 従って,測定はこの限界以上の電子線照射領 域で行わなければならない.この点は,*k*-ファクターの検量線による解析でも吸収法 による解析でも変わらない.

前回述べた k-ファクターの検量線による 解析法では、検量線の傾きは個々の試料にお けるX線の吸収効果によって変わるため、検



図1. 電子線走査領域と特性X線の強度比

量線に用いた試料と未知試料の平均原子番 号が近くないと、うまく適用できない.

現在 EDS 分析の測定法として, TEM による スポット分析(スポット径可変), STEM によ るエリア分析及びスポット分析(スポット径 固定)があるが, 3次元的に微小な空間分解 能を得るには, STEM によるエリア分析が最 も適していると思われる.

また、定量分析をする薄膜試料の作成法に ついて言えば、ピンポイントの分析には FIB が向いているが、FIB による薄膜作成では薄 膜の厚さがほぼ 100 nm に留まってしまうの で、それより小さな微細粒子や組織の分析に は向かない、イオン研磨では 100 nm より薄 い薄膜部分が作成できるので、より小さな領 域の分析には、イオン研磨の方が向いている.

講演では,前回触れなかった *k*-ファクタ ーの吸収補正に基づく解析法や,特性X線測 定の際の照射電流密度を下げることで,測定 可能な領域の下限がどこまで下げられるか などについて,議論する予定である.

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

Oral presentation

S3: Mineralogy, Petrology and Economic Geology of Northeast Asia

(Special Session)

Chairperson:Nobuhiko Nakano, Kosuke Naemura, Tatsuro Adachi Sun. Sep 22, 2019 9:15 AM - 12:00 PM A-117 (East zone 1) [座長] 中野 伸彦: S3-01~S3-03 苗村 康輔: S3-04~S3-06 足立 達朗: S3-07~S3-10

[S3-01] **[INVITED]** New geochronological data of grantoid rocks related with Cu-Mo porphyry deposit, south Mongolia *largalan Sereenen¹ Enkhiargal Boldbaatar¹ Tatsuro Adachi² Nobubiko IAMS, regular member

*Jargalan Sereenen¹, Enkhjargal Boldbaatar¹, Tatsuro Adachi², Nobuhiko JAMS, regular member Nakano², Yasuhito Osanai² (1. MUST, 2. Kyushu UNiversity) 9:15 AM - 9:35 AM

[S3-02] [INVITED] Gold resources of Mongolia

*Enkh-Amgalan Chuluunkhuu¹, Jargalan Sereenen² (1. Mongolian Society of Economic Geologists,
2. Mongolian University of Science and Technology)

9:35 AM - 9:55 AM

[S3-03] **[INVITED]** The bottom of cratonic lithosphere in Northeast Asia: the Rock record of evolution

*Tatsuki Tsujimori^{1,2}, Nozomi Shinbori², Satoshi Okumura², Tohru Watanabe³, Hafiz U. Rehman⁴,
Vladimir Malkovets⁵ (1. Tohoku Univ., CNEAS, 2. Tohoku Univ., Sci., 3. Univ. Toyama, Sci. Eng., 4.
Kagoshima Univ., Sci. Eng., 5. Sobolev Inst. Geol. Mineral.)
9:55 AM - 10:15 AM

[S3-04] The characteristics of zircon U– Pb ages for metamorphic and plutonic rocks in the Nagato tectonic belt, Yamaguchi

*Ippei Kitano¹, Yasuhito Osanai¹, Nobuhiko Nakano¹, Tatsuro Adachi¹, Ryosuke Kato^{2,3}, Vuong Bui³
(1. SCS, Kyushu Univ., 2. DIA CONSULTANTS, 3. ISGS, Kyushu Univ.)
10:15 AM - 10:30 AM

[S3-05] Permo-Triassic magmatic and metamorphic activities in Kannak complex, Kon Tum Massif, central Vietnam

*Masaaki Owada¹, Yasuhito Osanai², Nobuhiko Nakano², Ippei Kitano², Tatsuro Adachi² (1. Yamagucni Univ. Sci., 2. Kyushu Univ.)

```
10:30 AM - 10:45 AM
```

[S3-06] Paleozoic subduction- accretion- collision orogenesis in the Mongolian Altai Mountains: Constraints from P- T- t and provenance of metapelites *Nobuhiko Nakano¹, Yasuhito Osanai¹, Sereenen Jargalan², Tatsuro Adachi¹, Kundyz Syeryekkhaan ¹, Masaaki Owada³, M. Satish-Kumar⁴ (1. Kyshu Univ., 2. Mongolian Univ. Sci. Tec., 3. Yamaguchi Univ., 4. Niigata Univ.)

10:45 AM - 11:00 AM

[S3-07] Anticlockwise pressure-temperature path for the Zavkhan eclogite in the NW Mongolia

*Kosuke Naemura¹, Javkhlan Otgonkhuu² (1. Department of Geology and Mineralogy, Graduate School of Science, Kyoto University, 2. Chinese Academy of Geological Sciences)

11:00 AM - 11:15 AM

[S3-08] Lithium Deposits of Mongolia

*Khashbat Dashtseren¹, Jargalan Sereenen¹ (1. Mongolian University of Science and Technology., MUST)

11:15 AM - 11:30 AM

[S3-09] Metallogeny of Rare Earth Elements of Mongolia

Jargalan Sereenen¹, *Tamir Battogtokh¹ (1. Mongolian University of Science and Technology) 11:30 AM - 11:45 AM

[S3-10] Coal deposits of Mongolia

*Ochirbat Magsarjav¹, Jargalan Sereenen² (1. Mongolian Society of Economic Geologists, 2. Mongolian University of Science and Technology) 11:45 AM - 12:00 PM

[INVITED] New geochronological data of grantoid rocks related with Cu-Mo porphyry deposit, south Mongolia

Jargalan S*, Enkhjargal B (MUST), Adachi T, Nakano N, Osanai Y (Kyushu University)

Copper deposit is main source of world copper production and they genetically links with magmatic arc environment formed under subduction tectonic setting. During long history of evolution of Euro-Asian super continent, in the territory of south Mongolia developed Paleo Asian ocean in Paleozoic period and due to the subsequent subduction a lot of copper, copper-molybdenum and copper-gold porphyry deposits were formed. Therefore, Mongolia is one of the most promising country with porphyry type copper deposits. Regarding to the regional tectonic setting, traditionally, the territory of Mongolia is subdivided into a northern and southern domains. The southern domain is dominated by Lower to Middle Paleozoic arc related volcanic and volcano-clastic rocks with fragments of ophiolites and serpentinite mélanges and contains five island arc terranes, which are from west to east Baitag, Edrene, Gurvansaikhan, Mandal-Ovoo and Yonshoo.

We studied geochemistry and geochronology of granitoid rocks, which show close relation with porphyry type mineralization distributed along the above mentioned arc terranes. Our study includes thirty granitoid rocks from five porphyry deposits (Nariin khudag, Kharmagtai, Khul morit, Shaliin khudag and Khatsavch) and eighteen porphyry occurrences (Bronze fox, Ikh Shankh, Davaa ull, Javkhlant etc). The result of geochemical analyses indicates that rocks have subalkalic affinity with medium to high potassium calc-alkaline feature. On tectonic discrimination diagram all plots within subduction tectonic setting. The U-Pb measurements on zircon were conducted using LA-ICP-MS at Kyushu university. Result of U-Pb measurement shows that age of rocks vary from 302.1±3.1 Ma (Ulaan tolgoi occurrence) to 370.7±4.1 Ma (Bunkhan khudag occurrence), which can be roughly divided into three main age span as Late Devonian, Early and Late Carboniferous. Age of granitoid rocks in Edrene and Baitag terrane are similar and show narrow time span ranging from 317.5±3.7Ma (Olonbulag deposit) to 327±3Ma (Shalyn khudag deposit). In other side age of porphyry related granitoids in Mandal-Ovoo and Gurvaisaikhan terrane show wide range. Result of our study on geochemistry and geochronology of granitoid rocks, related with porphyry deposits, similar with some records on age and geochemistry in south Mongolia and it is vital importance for further study of Central Asian Orogenic Belt as well as reconstruction of paleo geo environment and related porphyry mineralization.

Keywords: porphyry, subduction, island arc, geochemistry, geochronology

*Corresponding author: sjrgln@gmail.com

Gold resources of Mongolia

Enkh-Amgalan Ch* (Mongolian Society of Economic Geologists), Jargalan S (Mongolian University

of Science and Technology)

Mongolia has considerable reserves and resources. Gold mining activity started since late XIX century, but it has significant role in country's economy only for the last 25 years. Main study of gold mineralization and mineral exploration started from 1960's and nowadays the statistic of various stage geological research indicate that there are more than 1400 localities of gold deposits and occurrences and half of them are placer gold. Dejidmaa et all (2002) compiled mineral map of Mongolia and they subdivided gold mineralization into 8 main mineralization types: 1/ volcanic associated massive sulphide; 2/epithermal; 3/scarn; 4/vein; 5/ regional metamorphism related; 6/granitoid related; 7/placer and 8/paleoplacer. Distribution of gold deposits and occurrences depends on mineralization type, but genetically shows linear form along the independent geotectonic unit, or bigger fault zone. Gold mineralization took place, with varying intensity in various metallogenic epochs. Two main types of gold mineralization are familiar in country which are placer gold and hard rock gold.

The placer gold deposits explored at a sufficient level and they are in active exploitation. Main placer gold deposits are located along flood plain in the Zaamar, Bayankhongor, Tolgoit, Ulz and Khangai area. Gold placers mined in large open-pit operations contain 1 to 5 grams of gold per cubic metric alluvial material and is mined from 5 to 80 m of depth. The hard rock gold deposits are prospected at low level and have reasonable potential to explore. Only Boroo gold hard rock deposit is produced over 70 tons of gold and others are under development stage. Besides of placer and hard rock gold deposits gold is mined from porphyry type copper mine. The main example is Oyu Tolgoi copper-gold porphyry deposit in south Mongolia, which has great resource and one of the world's largest copper mine.



Figure 1. Distribution of gold mineralization of Mongolia with bigger faults and main metallogenic belts:

Keywords: Placer gold, hard rock gold, Mongolia,

*Corresponding author: Ch. Enkh-Amgalan chenkhamgalan@yahoo.com

^[招待講演]安定陸塊の底が記録する東北アジアの進化史

辻森 樹*^{1,2}, 新堀 希望^{2†}, 奥村 聡², 渡邉 了³,

レーマン H.U.⁴, マリコベッツ V.G.⁵

(¹東北大・東北アジア,²東北大・理・地学,³富山大・理工・地球,

⁴鹿児島大・理工・地球環境,⁵ソボレフ地質学鉱物学研究所,[†]現所属株式会社 SHIFT)

The bottom of cratonic lithosphere in Northeast Asia:

the Rock record of evolution

Tatsuki TSUJIMORI^{* 1,2}, Nozomi SHINBORI², Satoshi OKUMURA², Tohru WATANABE³,

Hafiz U. REHMAN⁴, Vladimir MALKOVETS⁵

(¹ CNEAS, Tohoku Univ., ² Dept. Earth Sci., Tohoku Univ. ³ Dept. Earth Sci, Univ. Toyama, ⁴ Dept. Earth Env. Sci, Kagoshima Univ., ⁵ Sobolev Inst. Geol. Mineral., SB RAS)

東北アジアは複数の大陸地塊の集合で形 成され、ユーラシア大陸のかなりの面積を占 める。過去四半世紀の間に表層の地質と岩石 の研究が飛躍的に進み、東北アジアの広域的 な地質とテクトニクスの全貌が加速度的に 明らかになりつつある。表層地質の情報、大 陸プレート内玄武岩の地球化学的情報、地震 波トモグラフィーが推定するマントル構造 などが互いに紐付けられて解釈される時代 となり、ユーラシア大陸の一部としての東北 アジアの理解が、過去の超大陸形成の過程で 起きうる諸プロセスの解明の手助けとなる。

東北アジアの地質を巨視的に見ると、太古 代の大陸地塊の縁辺部、又は地塊内部には原 生代の造山帯が存在し、それらを取り囲むよ うに顕生代の造山帯が発達する。顕生代の造 山作用は大陸地塊の縁辺部で陸塊の成長を 促進してきた一方、縁辺部は大陸リソスフェ ア薄化や構造浸食など大陸地塊の破壊の場 として機能してきた。大陸地塊縁辺部におけ るプレート沈み込みは、縁辺部だけでなく、 太古代の大陸地塊の底、すなわち大陸リソス フェアマントル最下部物質に流体を媒介と して痕跡を残してきた。本講演ではシベリア 地塊のキンバレー岩産のざくろ石かんらん 岩捕獲岩が記録する安定陸塊の底の情報に ついて紹介する。

シベリア地塊のリソスフェア最下部を構 成するざくろ石かんらん岩は、マイロナイト 化が著しく、Cr に富むざくろ石 (9 wt%) Cr₂O₃)とアルミに乏しい直方輝石を特徴的に 含み、ポーフィロクラストは圧力6 GPa・温 度 1220°C の平衡条件を示す。ざくろ石は Y・ Zr に乏しく、枯渇マントルに特徴的な組成を 示す。細粒かんらん石の結晶方位定向配列は Cタイプで特徴付けられ、変形かんらん岩の 封圧下での弾性波速度(Vp = 7.27-8.04 km/s) と矛盾しない。C タイプの要因となっ た流体の関与は、ざくろ石のリムで Sr や LREE の付加が認められる事とも調和的で, 変形には流体の関与が強く示唆される。とこ ろが、赤外分光による細粒かんらん石の H₂O の含水量は 11 µg/g と'ドライ'で、単斜輝石 (114 µg/g) と直方輝石(16 µg/g) も同様 であった。このように、安定陸塊の底は大陸 の集合過程で、'ウェット'(高含水量)から広 域的に'ドライ'に変化することがあり得る。

Keywords: NE Asia, continental lithospheric mantle, garnet peridotite xenolith, Siberia Craton *Corresponding author: tatsukix@tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

山口県長門構造帯に産する変成岩・深成岩類の ジルコン U-Pb 年代の特徴

<u>北野 一平¹*</u>,小山内 康人¹,中野 伸彦¹,足立 達朗¹,加藤涼介^{1,2}, Bui Thi Sinh Vuong¹ (¹九州大,² (株) ダイヤコンサルタント)

The characteristics of zircon U–Pb ages for metamorphic and plutonic rocks in the Nagato tectonic belt, Yamaguchi

Ippei Kitano¹*, Yasuhito Osanai¹, Nobuhiko Nakano¹, Tatsuro Adachi¹, Ryosuke Kato²,

Vuong Bui Thi Sinh¹ (¹Kyushu Univ., ²DIA CONSULTANTS)

長門構造帯は西南日本山口県西部に位置 し、北北東-南南西方向に狭長な分布を示す 地質体であり、変成岩・深成岩類を伴う蛇紋 岩メランジェ、三郡ー蓮華帯相当の結晶片岩 類、およびペルム紀の付加体から構成される (例えば椛島ほか、1993)。南東部でトリア ス系美祢層群とは高角断層を介し、北西部で ジュラ系豊浦層群に被覆されている(例えば 椛島ほか、1993)。蛇紋岩中の花崗岩類は約 400 Ma の白雲母 K-Ar 年代を示すことから (例えば福富、2008)、長門構造帯は日本最 古に相当する地質体とみなされており、その 地質学的な特徴とペルム紀付加体中の微化 石解析から、しばしば飛騨外縁帯に対比され ている(例えば磯崎・田村、1989)。しかし ながら、蛇紋岩メランジェ中の変成岩および 深成岩類ブロックに関して、帰属を検証した 例は少ない。そこで、本研究は長門構造帯の 変成岩類および深成岩類から、LA-ICP-MS ジルコン年代測定を行い、これらの年代学的 特徴を明らかにした。

長門構造帯の北部三隈地域、中央部台地域 および南部豊ヶ岳地域の調査を行い、三隈地 域の角閃岩(119T03C)、台地域の変形花崗岩 (11902D: 含ザクロ石-黒雲母-白雲母花 崗岩、119T06D: 含緑簾石-黒雲母-白雲母 花崗岩)、豊ヶ岳地域の砂泥質片岩(12001:緑 簾石-白雲母-緑泥石片岩、120T010:緑泥 石-白雲母片岩)および変形石灰珪質岩 (120T01S, 120T01U: アクチノ閃石石灰珪質 岩)からジルコンを分離し年代測定を行った。 三隈地域の角閃岩(119T03C)中のジルコ ンは、自形で弱いセクター構造の内部組織を 呈し約460 Maの年代を示した。台地域の変 形花崗岩(11902D, 119T06D)中のジルコン は共通して自形で波動累帯構造の内部組織 を示し、約470-460 Maに集中した年代値が 得られた。一方で、豊ヶ岳地域の砂泥質片岩 (12001, 120T010)および変形石灰珪質岩 (120T01S, 120T010)では、自形で波動累帯 構造の内部組織のジルコンが卓越するもの の、多様な形状および内部組織を示すジルコ ンが認められる。砂泥質片岩(12001, 120T010) からは670-650, 490-410 Ma、変形石灰珪質岩

(120T01S, 120T01U)からは、2460-2430, 1900-910,660-400 Maの幅広い年代が得られ、 共通して 470-420 Maの卓越した年代ピーク が検出された。

これらの長門構造帯の変成岩・深成岩類の 年代学的特徴は、飛騨外縁帯よりもむしろ黒 瀬川構造帯の蛇紋岩中に産する変成岩類お よび圧砕花崗岩類のそれと極めて類似して いる(Yoshimoto et al., 2013;小山内ほか、 2014)。さらに、年代だけでなく蛇紋岩メラ ンジェ中に高温変成岩としての角閃岩、およ びザクロ石・両雲母を含むアルミナスな圧砕 花崗岩類が存在する点でも飛騨外縁帯では なく黒瀬川構造帯に対比可能である。以上の 点から、長門構造帯は黒瀬川構造帯と同一の 起源をもち同一のテクトニクスで形成した 可能性が強く示唆される。

Keywords: zircon ages, metamorphic rocks, plutonic rocks, Nagato tectonic belt, Yamaguchi *Corresponding author: 3GS14010G@gmail.com

ベトナム・コンツム地塊、カンナック岩体 ペルム紀ー三畳紀、火成作用と変成作用の関係 大和田正明*(山口大学)、小山内康人、中野伸彦、北野一平、 足立達朗(九州大学)

Permo-Triassic magmatic and metamorphic activities in Kannak complex, Kon Tum Massif, central Vietnam

Masaaki Owada* (Yamaguchi Univ.), Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Ippei Kitano, Tatsuro

Adachi (Kyushu Univ.)

The Kon Tum Massif, central Vietnam, contains various types of magmatic and metamorphic rocks, the latter including ultrahigh- to high-temperature units. The Late Permian–Early Triassic metamorphic rocks in the massif correspond well with the metamorphic characteristics of a collision between the Indochina and South China cratons in terms of P–T evolutions and the timescales of deformation. However, the relationships between metamorphism and magmatic activities are still unclear. As such, we have performed zircon U–Pb geochronological investigations of granitic rocks and reevaluated previously reported monazite Th–U–Pb electron microprobe dating to unravel Permo–Triassic tectonothermal event and elucidate magmatic processes and tectonic implications of the Kon Tum Massif. The U–Pb LA-ICP-MS geochronological analyses of zircon obtained from two samples of garnet granite yielded magmatic ages of 239.6 \pm 3.9 Ma and 243.5 \pm 3.4 Ma, respectively. In consideration of igneous activities in the Kon Tum Massif, the base of massif, already thickened by the collision, was situated on the place of underplating plume-related magma. As a result, such magma induced the high- to ultrahigh-temperature metamorphism and crustal melting during the Late Permian to Early Triassic, 260 - 240 Ma.

中部ベトナムコンツム地塊には, 高温~超 高温変成作用を被った変成岩類や各種火成岩 類が分布する. コンツム地塊カンナック岩体 の変成岩類はピーク変成作用時に 1.2 GPa で 1050°C に達していた (Osanai et al., 2004, 2008). このテクトニック事変は、ペルム紀末 から三畳紀はじめにかけて怒った南中国地塊 とインドシナ地塊の衝突によるとされた (Osanai et al., 2008). しかしながら, 変成作用 と火成活動との関係には、不明な点も多い. そこで、本研究では、花崗岩のジルコン U-Pb 年代を求めた. あわせて, すでに Owada et al. (2006) によって公表された変成岩と花崗岩 の U-Th-Pb 化学年代を再評価し、カンナック 岩体の火成・変成史を検討した.分析試料は, カンナック岩体を流れる Bariver に沿って露 出する花崗岩類と泥質グラニュライトである. 今回新たに分析したざくろ石花崗岩のジル

コン U-Pb 年代 (LA-ICP-MS, 九州大学・比文 院)は, それぞれ 239.6 ± 3.9 Ma と 243.5 ± 3.4 Ma である. また, モナザイトの化学年代によ れば, 泥質グラニュライトの変成年代は 255 Ma で,後退変成作用の時期は 233 Ma である. カンナック岩体から得られた火成・変成年代 を考慮すると, 超高温変成作用の年代は 260 ~250 Ma に起こり,高温変成作用は 255~240 Ma に起こったと想定される.

Owada et al. (2016)は火成活動の原因をマン トルプルームに求め、衝突によって厚化した 下部地殻中に貫入するマグマによって超高温 に達する変成作用や地殻の溶融を引き起こし たとした. すなわち、南中国地塊とインドシ ナ地塊の衝突事変は 260 Ma 頃には始まり、そ して、火成活動と変成作用は同じタイミング で 240 Ma まで継続したと推察される.

Keywords: The Kon Tum Massif, granitic rocks, pelitic gneiss, monazite EMP dating, zircon U–Pb dating *Corresponding author: <u>owada@yamaguchi-u.ac.jp</u>

モンゴルアルタイ山脈の泥質変成岩に記録された古生代・

沈み込みー付加ー大陸衝突に伴う造山運動

中野伸彦・小山内康人(九州大)・S. Jargalan(モンゴル科学技術大)・ 足立達朗・K. Syeryekkhaan(九州大)・大和田正明(山口大)・ M. Satish-Kumar(新潟大)

Paleozoic subduction–accretion–collision orogenesis in the Mongolian Altai Mountains: Constraints from P-T-t and provenance of metapelites

N. Nakano*, Y. Osanai (Kyushu Univ.), S. Jargalan (Mongolian Univ. Sci. Tec.), T. Adachi, K. Syeryekkhaan (Kyushu Univ.), M. Owada (Yamaguchi Univ.), M. Satish-Kumar (Niigata Univ.)

Amphibolite-facies pelitic gneisses are major lithology in the metamorphic belt from the Mongolian Altai Mountains in the Central Asian Orogenic Belt. Based on the widespread monazite EPMA dating, the metamorphosed pelitic gneisses are chronologically divided into three groups, which are pelitic gneisses metamorphosed at c. 360 Ma, c. 260 Ma, and both. Based on the analyses of andalusite-, sillimanite-, and kyanite-bearing metapelite, the c. 260 Ma metamorphism is characterized by a hairpin-shaped anti-clockwise evolution; from prograde of ~ 520°C at 2.5 kbar via peak of 600°C at 6 kbar until ~510°C at 3 kbar. On the other hand, kyanite- and sillimanite-bearing metapelites containing c. 360 Ma monazite grains suggest complex metamorphic history at this period. Although the all rock types experienced compressional evolution, the compression occurred at different crustal levels. One type represents compression at low-P conditions (\sim 5.2 to 7.2 kbar) under moderate-T conditions (~620–660 °C). In contrast, another rock type was formed during compression at higher P with similar T conditions (\sim 7.0 to 8.9 kbar at \sim 600–640 °C). The different metamorphic gradient has been considered to be due to the presence of ridge subduction in the Altai Range. The subducted ridge could supply heat to the accretionary wedge and produced new geotherm at c. 360 Ma (Nakano et al., 2015). The detrital zircon ages of c. 360 Ma metapelites show same provenance to the Devonian accretionary prism. Those of c. 260 Ma metapelites are also essentially similar to them (sharp peaks of 510–490 Ma and broad peaks of 900–800 Ma), whereas c. 260 Ma ones are characterized by abundant Proterozoic zircons (56 %) and older age of the youngest zircon (c. 460 Ma) than c. 360 Ma metapelites (20 % and c. 364 Ma, respectively). The results require the following sequence of events. (1) Subduction of an oceanic plate beneath a microcontinental block from at least 510 Ma. (2) Growth of volcanic front due to ongoing subduction and arc magmatism until c. 360 Ma, which became barrier for transportation of older continental material into trench. (3) Burial of the youngest accretionary wedge at c. 360–350 Ma with different metamorphic gradients due to ridge subduction. (4) Rollback of the trench and arc magmatism in the upper (older) part of the accretionary wedge during the late Permian. (5) Continental collision and burial of heated accretionary wedge at c. 270-260 Ma.

Keywords: metamorphic rocks, subduction–accretion–collision, Altai Mountains, Mongolia

^{*}Corresponding author: n-nakano@scs.kyushu-u.ac.jp (N. Nakano)

モンゴル北西部のザフハンエクロジャイトが経験した 反時計回りの温度圧力履歴

苗村 康輔^{*}(京都大学・理)& O. ジャフハラン(中国地質科学院) Anticlockwise *P-T* path for the Zavkhan eclogite in the NW Mongolia

Kosuke Naemura* (Kyoto University) & Javkhlan, O. (Chinese Acad. Geol. Sci.) Contrary to the prograde-type P-T path of subduction zone eclogites, the Zavkhan eclogite in the NW Mongolia, whose peak P-T condition was estimated at 480 °C and 2 GPa, was transformed from the former kyanite-bearning amphibolite paragenesis (>600 °C) by an anti-clockwise P-T path. 典型的なエクロジャイトの温度圧力経路 ラマン分光法で測定した結果、内圧パラメ ータ Δw1^[1]が約 8~10 シフトしていること は、ローソン石や藍閃石を含んだ青色片岩 が脱水分解し緑簾石エクロジャイトへと が判明した。ざくろ石マントル外縁部 相転移する累進変成経路である。一方、チ (Gros₃₀₋₃₇Pyr₆₋₁₀)ではオンファス輝石とバロ リ南部やザグロス山脈における研究から、 ワ閃石が包有されて、リム部(Gros₃₀Pyr₁₁₋₁₄) 高温の角閃岩が冷却した結果エクロジャ は上昇時の角閃岩相で形成されたと考え イトが形成されうることが明らかとなっ られる。これらの情報から温度圧力履歴を てきた。これらのレビューを踏まえ、本発 復元すると、まずエクロジャイト条件(ざ 表はモンゴル北西部のエクロジャイトの くろ石マントル最外縁部に相当) は地質温 温度圧力履歴を紹介する。ザフハン・エク 度圧力計を用いて約 480 度・2 GPa と推定 された。次に、ざくろ石マントル内縁部の ロジャイトでは、オンファス輝石(Jd<42 モ ル) がカルシウムに富んだざくろ石 形成条件は、角閃石・斜長石温度計と石英 (Gros>30 モル), バロワ閃石, 白雲母(Si=3.4 ラマン圧力計を用いて、約550-590℃・1.4-1.8 GPaと推定された。この結果から、ざく apfu, O=11), 石英, 緑簾石, ルチルと少量 の燐灰石、方解石、赤鉄鉱と共存し、部分 ろ石コア部は、Paragonite+Quartz=Albite+ 的に角閃岩相の共生に置換されている。エ Kyanite + H₂Oの反応曲線の右辺(1GPa だ クロジャイトになるまでに岩石が経験し と660度以上)で形成されたと推定される。 た温度圧力履歴を調べるために、ざくろ石 従って、藍晶石を含む角閃岩が冷却・増圧 のゾーニングと包有物の関係を検討した。 した結果、エクロジャイトが形成されたこ まず Mn に富むざくろ石・コア部(Spes2-とが判明した。ザフハンエクロジャイトが 16Gros30-35Pyr2-4)は藍晶石とパラゴナイト、 記録する冷却イヴェントは、オホーツクプ 方解石、石英を含むが緑簾石を欠いている。 レートの表面温度が数千万年の時間スケ ールで冷却したことを示唆する。 ざくろ石のマントル部(Spes<2 Gros35-40Pyr4-6)は、緑簾石や塩素に富むホルンブレンド、 Key words: Anti-clockwise P-T path, eclogite 稀に曹長石が包有され、石英を多く含む。 [1] Enami et al., (2007), Am.Min. 92. pp. 1303-

1315.

Lithium Deposits of Mongolia <u>Khashbat Dashtseren^{1*}</u>., Jargalan Sereenen¹

¹Mongolian University of Science and Technology, Mongolia <u>khashbat.d@must.edu.mn</u>

Due to the rapid growth of population and environmental issues, the traditional source is being rejected, whereas renewable resources are being accepted year by year following the increase in energy demand. As the demand for renewable energy grows, the storage is considered crucial for the technological development and environment. The most important means of storing energy is the lithium battery and the capacitor, therefore the significance is high for conducting studies on the most important raw material of lithium battery and assessing its future prospect.

Future global demand for lithium is difficult to forecast, most projections are for increasingly positive trends. Certainly, the progression of increasing consumption over the last decade points to comparable or greater demand into the future. The primary growth in demand has been driven using lithium in rechargeable batteries, not only for electronic devices but also for electric vehicles and storage of renewable and other energies.

In Mongolia, lithium mineralization is relatively low, but in recent years companies have started research in various level. Current studies have found three deposits, seven occurrences and some anomalies mineralized areas associated with pegmatite related silicate ores and sedimentary rocks.



Figure 1. Location map of lithium deposits and occurrences

Lithium deposits have three different types and those related with Jurassic sediments, lithium bearing pegmatite and basic metal bearing greisen. Major lithium minerals showed lithium bearing micas, lepidolite, and zinnwaldite. Lithium grades of deposits are Li 0.3-1.0% Munkhut, Li 0.3% Khukhdel and Li 0.4% Arbayan. All lithium occurrences are related with lithium bearing pegmatites and associated silicate minerals are lepidolite and spodumene. Lithium grades of occurrences are Li 0.27-0.30% Khukhdel, Li 1.71-2.15% Bayanteeg, Li 0.3-0.6% New, Li 0.1-1.0% Yagaandel, Li 0.1% Unnamed1, Li 1.0% Baga Ikh, Li 0.04-0.15 Khetein and Li 1.0% Occur233.

In Central Mongolia, the Khukh Del deposit (KDD) related sedimentary rocks has around 37,700 tons of confirmed lithium resource in 122,300 tons of ore. As for the Munkhtiin Tsagaan Durvuljin (MTD) deposit related lithium bearing pegmatite, the Mineral Resources and Petroleum Authority of Mongolia reported that the deposit has actual reserves of 14,575 tons in 2.2 million tons of ores.

Keywords: Lithium, Pegmatite, Lepidolite

Metallogeny of Rare Earth Elements of Mongolia

Jargalan S and Tamir B*, Mongolian University of Science and Technology

Rare earth elements (REE) are widely used in high technologies, medical devices, and military defense systems, and are especially indispensable in emerging clean energy. Along with the growing market of green energy in the next decades, global demand for REE increases continuously. A number of geological processes can lead to concentration of REEs in specific types of rock. Understanding the distribution and origin of REE deposits and identifying and quantifying REE resources have become strategic priorities of Mongolia. Unlike other metals such as gold, copper etc, the REEs were not discovered and relatively poorly studied in Mongolia. Result of various types of geological study including geological mapping and academic research and exploration reports indicate that we have four REE bearing deposits, eighty occurrences and more than three hundred anomalous areas. Two main types of REE mineralization is identified, which are carbonatite related and alkaline related. In or der to make clear distribution characteristics and metallogenic features of REE mineralization in Mongolia, we studied more than 80 localities and analyzed more than 250 samples for major, trace and REE amount by ICP-MS technique. As a result, we understood that REE mineralization is strongly controlled by magma types and its distribution shows spatial relation with geodynamic setting.

Result of iour study indicates that REE related rocks are clearly alkaline. REE abundance shows clear difference between two types of mineralization: alkaline related REE mineralization indicates that amount of REE content shows positive correlation with silica content, indicating REE enrichment is influenced by magma differentiation, but carbonatite related mineralization shows weak or no correlation. On the chondrite normalized REE pattern rocks of alkaline related mineralization show clear negative europium anomaly, indicating plagioclase fractionation, but rocks from carbonatite related mineralization no europium anomaly detected, indicating difference between magma source.

Source of magma is very important for formation of REE mineralization, therefore, we plotted magma source discrimination diagram, and all REE mineralization related intrusive rocks A type or anorogenic magma source. Tectonic environment of REE related intrusive rocks checked on Pearce's tectonic discrimination diagram and result shows that rocks are formed within plate setting.

Keywords: Rare earth element, metallogeny, rift, geochemistry

Corresponding author: Sereenen Jargalan sjrgln@gmail.com

Coal deposits of Mongolia

<u>Ochirbat M</u>*(Mongolian Society of Economic Geologists), Jargalan S (Mongolian University of Science and Technology)

Coal deposition in Mongolia was occurred at four main geological periods: Carboniferous, Permian, Jurassic and Cretaceous. Carboniferous, Permian and Jurassic age coal is high in quality and partly they have coking feature as well as containing anthracite. Cretaceous coal is low quality and dominated by brown coal. In western and south western part of Mongolia formed carboniferous, Permian and Jurassic age coal, which deposited in the foreland depressions, formed by crustal compression. In contract, cretaceous age coal is formed eastern part of Mongolia and are deposited in the depressions related with crustal extension.

There are 15 coal basins in Mongolia, which includes more than 160 coal deposits and 345 coal occurrences. Mongolia has abundant resources of coal and it accounts about 150 billion tons. Main coal basins are described below.

Hotgor coal deposit (Carboniferous age) is located in the western Mongolia. Coal seams are hosted by Pennsylvan Uliastai formation. There are 13 coal seams, which makes approximately 1150 m thick. Currently, over 1022 million tons of coal resource has been estimated in the deposit. Coal rank is medium volatile bituminous using ASTM standard D388.

Tavantolgoi coal deposit (Permian age) is located in the Southern Mongolia. Coal seams form synclinal fold structure. Coal-bearing sediment is Guadalupian-Lopingian in age. There are 16 coal seams, which makes approximately totally 965-1990m thick. Coal reserve of Tavantolgoi is estimated at 7000 million tons. Coal rank is low to medium volatile bituminous using ASTM standard D388.

Ovoot Khural depression (Jurassic age) is located in the southwestern Mongolia. Coal-bearing sediments developed in an intermountain basin during the Lower-middle Jurassic age. Coal seams form monoclonal structure, dip 25 to 80 degree to south direction. There are 9 coal seams, making totally 1350m thick. Totally, 16 coal deposits found throughout Ovoot Khural coal bearing depression, which stretches more than 100km and 20km in width. The thickness of coal seams ranges from 5m to 150m. Currently, over 1300 million tons of coal reserve has been estimated.

Erdenetsogt coal deposit (Cretaceous age) is located in the southeastern Mongolia. The coal deposit hosted by Lower Cretaceous Khukh Teeg formation. The combined coal thickness of the eight seams averages 79 m. The coal resources 2000 million tons, and classified as Lignite A.

Keywords: brown coal, coking coal, anthracite, depression, Mongolia Corresponding author: M.Ochirbat ochirbatgeo@gmail.com