

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540510

研究課題名(和文)ヒスイ生成の謎に迫る：ストロンチウム・バリウム含有鉱物の合成実験からのアプローチ

研究課題名(英文)The quest for the genesis of jadeite jade: approach from synthetic experiments of strontium/barium bearing accessory minerals

研究代表者

下林 典正 (Shimobayashi, Norimasa)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70235688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ヒスイ輝石に共生する鉱物の合成実験から、ヒスイの生成条件をさらに絞り込もうというのが当初の目的であったが、試行錯誤を繰り返したあげくに合成実験が成功せず、結局は天然のヒスイの産状から生成環境を考察することに切り替えた。

天然試料の観察においては、特に脈状ヒスイに着目して研究を行った。国内外各地からヒスイやその関連岩を切るヒスイ脈が報告されており、ヒスイの熱水起源説の根拠の一つとされている。これらのヒスイ脈では、ヒスイ輝石は脈の壁に対して垂直に伸長していることが共通の特徴であったが、兵庫県大屋地域から、脈に平行に伸長したヒスイ輝石結晶からなる脈状ヒスイを新たに見出し、その詳細な観察を行った。

研究成果の概要(英文)：The present study is focused onto the natural occurring jadeitites, especially on the jadeitite veinlets cutting across the jadeitite or its related rocks (e.g., albitite and rodingite). The existence of the vein-type jadeitite is considered to be one of evidence for the hydrothermal origin of jadeitite. In the present study, jadeitite veinlets cutting across albitite have been newly found from the Ohya-district, Hyogo Prefecture. The veinlets are consisted of jadeite crystals elongating parallel to the veinlets, whereas the jadeite crystals in the jadeitite veinlets from the other localities (e.g, Tsugaike-district, Nagano Prefecture) elongate perpendicular to the veinlet-wall boundaries. Two types of the jadeitite veinlet, one from the Ohya-district and another from the Tsugaike-district, have been compared and examined in details.

研究分野：鉱物科学

キーワード：ヒスイ輝石 脈状ヒスイ 鉱物共生 シリカ鉱物

1. 研究開始当初の背景

ヒスイ(ほとんどがヒスイ輝石からなる単鉱物岩としてのヒスイ輝石岩)は、世界的に見ても大部分がオフィオライト帯に沿って点在し、その多くは蛇紋岩メランジェ帯中に異地性ブロックとして含まれている。西南日本内帯においても、青海-蓮華帯から三郡帯にかけての数地点(新潟県糸魚川地域、兵庫県大屋地域、鳥取県若桜地域、岡山県大佐地域)から蛇紋岩メランジェ中の構造ブロックとしてのヒスイの産出が報告されていた。蛇紋岩メランジェは、水を含んで密度が軽くなった蛇紋岩が塑性流動して、地下深所の外来岩塊を包含しながら上昇してきたものであり、ヒスイもその外来岩塊の一種と考えられているが、ヒスイの起源そのものに関してはまだまだ謎に包まれていた。

ヒスイ輝石は、一般には下の反応式にしたがって、アルバイトから低温・高圧型の変成作用を受けて、石英と平衡に共生して生成すると考えられている。



しかし、蛇紋岩メランジェ中の構造ブロックとして産するヒスイには石英はほとんど全く含まれておらず、これらのヒスイがすべて、上の反応によってヒスイ輝石+石英の集合体として生成した後に石英のみが取り去られてヒスイ輝石だけが残ったものであるとは考えにくい。最近では、反応の際に流体が関与した可能性や変成流体から直接生成したとする熱水起源説なども提唱されているが、石英を伴わないヒスイの起源・生成条件に関してはまだまだ未解明な点が多かった。

一方で、高圧実験に基づく研究によって CaAl 珪酸塩鉱物の地下深所への H₂O のキャリアとしての可能性が指摘されたことから、国内外で CaAl 珪酸塩鉱物が注目を浴びていた。さらには、CaAl 珪酸塩鉱物が H₂O だけでなく Sr や Ba といった LILE(イオン半径の大きな親石元素)の上部マントルへのキャリアとしても地殻-マントル間の元素循環に重要な役割を果たしている可能性も指摘されていた。実際に、含水 CaAl 珪酸塩鉱物であるローソン石やクリノゾイサイトの Ca を Sr で置換した組成を有する糸魚川石や新潟石がヒスイおよびその関連岩から新鉱物として報告されていた。筆者も、若桜地域のヒスイから先述の糸魚川石や新潟石を世界 2 例目として報告しており、このような Sr 含有鉱物との共生こそがヒスイ形成の謎の解明に迫る鍵となるのではないかと着想するに至

った。

2. 研究の目的

ヒスイ輝石+石英の共生関係は低温高圧変成作用の指標と考えられているが、上述のように世界中に産するヒスイ(ヒスイ輝石岩)の多くは必ずしも石英の共生を伴わず、すべてが高圧変成作用の産物であるとは考えにくい。そのため、ヒスイが従来考えられていたよりもずっと低圧条件下で生成した可能性が示唆されてきていたが、その生成反応・条件といったヒスイ形成の謎に関しては解明されていなかった。

それに対して、筆者はヒスイ中でヒスイ輝石と共生する Sr/Ba 含有鉱物こそがヒスイ形成の謎の解明に迫る鍵となるのではないかと考え、その観点から、本研究に先立つ予察的な研究として若桜地域のヒスイ輝石岩やヒスイ関連岩とされるロディン岩を横切るヒスイ脈を再精査した。その結果、ヒスイ輝石+糸魚川石(ローソン石の Sr 置換体)+パンペリー石+セルシアン(Ba を含む長石)+キュムリ石(セルシアンの含水相)の共存を確認し、特に Ba 含有鉱物との共生関係からヒスイ生成の条件を大幅に制約することに成功した(〜0.5 GPa, 200-300 °C)。さらなる絞り込みのためには天然試料の詳細な観察と並行して、Sr/Ba 含有鉱物の合成実験を実施することが必須であると考え、本課題を計画するに至った。

すなわち、本研究においては、ヒスイ輝石と共存している Sr や Ba を含有した副成分鉱物に注目して、その共生関係からヒスイ形成の条件に制約をつけることを主な目的として、天然試料の詳細な観察と並行して合成実験を行ない、ヒスイ誕生の謎に迫ろうと考えた。

3. 研究の方法

当初の研究計画としては、(1) SEM-EDS や EPMA といった分析機器を用いた観察・分析によってヒスイに付随して産する Sr/Ba 含有鉱物を特定し、さらにはその Sr/Ba 含有鉱物中の微細組織の観察・分析することと、(2) (1)で特定された Sr/Ba 含有鉱物の安定領域を合成実験により求めること、といった二本柱を根幹としていた。しかし、想定される温度圧力条件が 0.5GPa, 250 °C 付近と低温であったためか、試行錯誤を重ねたものの、本研究期間中には合成実験は思うようには成功せず、結局は天然のヒスイの産状からヒスイの生成環境を考察することとなった。

本研究で特に注目したのは脈状ヒスイであり、各地に調査・採集に出かけた結果、実際に研究に用いた試料は、長野県梅池産（広義の糸魚川地域に相当する）のものと兵庫県大屋地域産のものであった。前者は粗粒のヒスイ輝石岩を横切る脈状ヒスイであり、後者はアルピタイトを横切る脈状ヒスイであった。両者とも脈中には特別な Sr/Ba 含有鉱物の分布は見られず、結局は と の脈中のヒスイ輝石そのものの違いに注目して観察・分析を行った。

4. 研究成果

- (1) 本研究で用いた梅池産の脈状ヒスイは、小松・山崎(1981)により報告されたもので、初報時は脈中にヒスイ輝石と石英とが共生すると報告されたが、後にアルピタイトとの共生と訂正された(小松, 1996)いわく付きのものである。今回用いた試料は、比較的粗粒なヒスイ輝石からなるやや淡緑色を帯びたヒスイ輝石岩を横切る幅約 1 cm の白色のヒスイ細脈であった。脈中のヒスイ輝石は脈壁に垂直な方向に伸びた長柱状の結晶の集合体であり、脈部の XRD 解析ではヒスイ輝石の他にパンペリー石と微量のアルピタイト、石英が検出された。薄片を鏡下で観察した結果、ヒスイ輝石の結晶の間を埋めているのはパンペリー石であり、そのパンペリー石に取り囲まれるように石英が点在していることがわかった。すなわち、ヒスイ輝石と石英とは接しておらず、生成時に両者が平衡に共存したとは考えにくい。また、顕微鏡下では本試料中のヒスイ細脈内にはアルピタイトの共生は確認できなかった。
- (2) 兵庫県養父市大屋町加保に産するアルピタイトを横切る幅数 mm のヒスイ細脈を新たに見出した。この地域は、数 cm 長に達するヒスイ輝石結晶やヒスイ輝石岩の小レンズがアルピタイト中に不規則に共生することが知られていたが、今回見つかった試料のように一方が他方を完全に脈状に切った形の産状は珍しい。しかも、脈中でヒスイ輝石は脈壁に垂直に伸長することがなく、どちらかと言えばむしろ脈に平行に伸長したように見えることが特徴であった。ヒスイ輝石の結晶と結晶の間、あるいは結晶内にも、脈と概ね平行な方向に無数の亀裂が生じており、それらは Na に富む沸石で充填されていた。
- (3) 大屋地域産の脈状ヒスイは、母岩であるアルピタイトが応力を受けて亀裂を生じ、

その隙間に Na, Al 成分に富む流体が浸入し、ヒスイ輝石が結晶化して細脈状ヒスイが生成したと考えられるが、その間およびその後さらに変質を受けて沸石が生じるまでの間、ずっと同じ方向(亀裂に平行)に差応力を受けていたため、ヒスイ輝石が自由に成長できずに、脈に平行に伸長したものと考えられる。すなわち、脈状ヒスイの形成時に流体の流れがあったことを意味しており、従来の熱水起源説で考えられている圧力よりもさらに低圧で生成したと考えられる。

- (4) 梅池での調査活動中に、北部フォッサマグナ地域において特徴的な形態を示すシリカ鉱物が確認された。糸魚川地域のヒスイ中には石英に代表されるようなシリカ鉱物は存在しないことが本研究の立案・推進の前提となっていたため、その存在の確認およびヒスイとの関連を精査することとなった。その結果、ヒスイの生成とは関連ないことが分かったが、その過程での副産物としてであるが、世界で 2 例目の千葉石の発見という大きな成果につながった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

1. Zhu, Y., Kanamori, K., Morita, N., Kadono, K., Ohi, S., Shimobayashi, N., Nakanishi, K. (2016): Metal zirconium phosphate macroporous monoliths: Versatile synthesis thermal expansion and mechanical properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, **225**, 122-127; DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.12.002, 査読有
2. Nishio-Hamane, D., Ohnishi, M., Momma, K., Shimobayashi, N., Miyawaki, R., Inaba, S. (2015): Imayoshiite, $\text{Ca}_3\text{Al}(\text{CO}_3)[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a new mineral of the ettringite group from Ise City, Mie Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, **79**, 413-423; DOI: 10.1180/minmag.2015.079.2.18, 査読有
3. Nishio-Hamane, D., Minakawa, T., Yamaura, J., Oyama, T., Ohnishi, M., Shimobayashi, N. (2014): Adachiite, a Si-poor member of the tourmaline supergroup from the Kiura mine, Oita Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **109**, 74-78; DOI: 10.2465/jmps.131020b,

- 査読有
4. Shimobayashi, N., Kodama, Y. and Takaya, M. (2014): Appearance of as-grown c face in the internal texture of high-quartz crystals collected from Nagatani, Nose-town, Osaka Prefecture. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **109**, 44-48; DOI: 10.2465/jmps.131022b, 査読有
 5. Ohnishi, M., Shimobayashi, N., Kishi, S., Tanabe, M. and Kobayashi, S. (2013): Talmessite from the Uriya deposit at the Kiura mining area, Oita Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **108**, 116-120; DOI: 10.2465/jmps.121022g, 査読有
 6. Sogawa, N., Shinoda, K. and Shimobayashi, N. (2013): Water molecules in the channel-like cavities of osumilite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **108**, 101-104; DOI: 10.2465/jmps.121019b, 査読有
 7. Ohnishi, M., Shimobayashi, N., Nishio-Hamane, D., Shinoda, K., Momma, K. and Ikeda, T. (2013): Minohlite, a new copper-zinc sulfate mineral from Minoh, Osaka, Japan. *Mineralogical Magazine*, **77**, 335-342; DOI: 10.1180/minmag.2013.077.3.07, 査読有
 8. Shimobayashi, N., Ohnishi, M. and Tsuruta, K. (2012): Secondary tungsten minerals in quartz veins in the Ishidera area, Wazuka, Kyoto Prefecture, Japan: anthoinite, mpororoite, and Fe-free hydrokenoelsmoreite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **107**, 33-38; DOI: 10.2465/jmps.111020f, 査読有

〔学会発表〕(計 21 件)

1. 下林典正・石橋隆・高谷真樹、兵庫県大屋地域産の曹長岩を横切る脈状ヒスイの観察：長野県梅池産脈状ヒスイとの比較、日本鉱物科学会 2015 年年会、2015 年 9 月 25-27 日、東京大学(東京)。
2. 石橋隆・長瀬敏郎・門馬綱一・下林典正・福井清子・小原正顕、紀伊半島南部串本の苗我島に認められる天然ガスクラスレート鉱物の痕跡：メラノフロジャイト後の石英について、日本地質学会第 122 年学術大会、2015 年 9 月 11-13 日、信州大学(長野)。
3. 下林典正・瀧元惇司・高田雅介・鶴田憲次・鶴田亮介・吉田健太、青森県中津軽郡西目屋村産の特異な形態をした仮晶石英、日本鉱物科学会 2014 年年会、2014 年 9 月 17-19 日、熊本大学(熊本)。
4. 下林典正、カソードルミネッセンス観察

によって天然石英結晶中に見出された“成長による石英の底面”、日本顕微鏡学会第 70 学術講演会、2014 年 5 月 11-13 日、幕張メッセ(千葉)。

5. 門馬綱一・宮島宏・下林典正・石橋隆・高山信之・長瀬敏郎・宮脇律郎・松原聰、北部フォッサマグナ地域から産出した千葉石、日本鉱物科学会 2013 年年会、2013 年 9 月 11-13 日、筑波大学(茨城)。
6. 下林典正・兒玉優・高谷真樹、“底面をもつ”石英のカソードルミネッセンス観察、日本鉱物科学会 2013 年年会、2013 年 9 月 11-13 日、筑波大学(茨城)。
7. 下林典正、大阪府能勢町長谷産の“底面をもつ”高温石英中の c{0001}面のカソードルミネッセンス観察、日本鉱物科学会 2012 年年会、2012 年 9 月 19-21 日、京都大学(京都)。
8. 石橋隆・下林典正・宮島宏、糸魚川世界ジオパーク・橋立金山ジオサイトから発見されたラング石、日本鉱物科学会 2012 年年会、2012 年 9 月 19-21 日、京都大学(京都)。

〔図書〕(計 2 件)

1. 下林典正・石橋隆(監修) ナツメ社、プロが教える鉱物・宝石のすべてがわかる本、2014 年 10 月、255 頁。

〔その他〕

アウトリーチ活動：

京都大学総合博物館 平成 26 年度特別展「地の宝：百年を超える眠りからさめる旧制三高・京都帝大時代の秘蔵鉱物コレクション」実行委員長(2014 年 10 月 29 日~11 月 30 日 開催)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下林 典正 (SHIMOBAYASHI, Norimasa)
京都大学・理学研究科・教授
研究者番号：70235688

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：