

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05343

研究課題名(和文)ジルコノライトのREE・アクチノイド分配と、年代学研究への応用

研究課題名(英文) Distribution of REE and actinide in zirconolite, and application for geochronology

研究代表者

志村 俊昭 (Shimura, Toshiaki)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：70242451

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：筆者は南極大陸のセール・ロンダーネ山地からジルコノライトを発見した。このジルコノライトはバデレイ石やコランダムと密接に産する。カソードルミネッセンス(CL)像は、このような鉱物の研究に有効である。私はCLポートを改造・自作した。これによりEDS検出器との同時使用が可能になった。このジルコノライトは多量のY, REE, U, Thを含んでいる。この化学組成には、複数のサイトの同時置換が重要であることがわかった。それは特にCa-REE間の置換と、Ti-(Fe, Mg)間の置換である。このジルコノライトのCHIME年代は約528Maであった。ジルコノライトは年代測定に使用することが出来る。

研究成果の概要(英文)：I found zirconolite from Sor-Rondane Mountains, Antarctica. This zirconolite intimately occurs with baddeleyite and corundum. Cathode-luminescence (CL) image is important to study for such minerals. I made an original CL port for such mineral. Now the CL detector and EDS detector can use at the same time. The ideal chemical formula of zirconolite is $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. However, this zirconolite contains significant Y, REE, U, and Th. Combination of cation exchange of plural sites has been revealed for such chemical composition. These are mainly "Ca-REE" exchange and "Ti-(Fe, Mg)" exchange. CHIME-age of the zirconolite was 528Ma. Zirconolite can use as a chronometer.

研究分野：岩石学

キーワード：岩石・鉱物・鉱床学 ジルコノライト 年代学 REE 南極大陸 カソードルミネッセンス 核廃棄物処理

1. 研究開始当初の背景

近年、ジルコンの微小部年代測定法が発達し、地質学全体に革新を与えている。しかし、ジルコン($ZrSiO_4$)は珪酸塩鉱物であるため、 SiO_2 に枯渇した岩石では形成されない。このため、これらの岩石はジルコン年代学の“守備範囲外”となっている。このような岩石では、 $Zr \cdot U \cdot Th$ は、ジルコノライトのような酸化鉱物に分配されている。例えば、アポロ計画で採取された月の海を構成する玄武岩・月の高地を構成する斜長岩の両方から、普遍的にジルコノライトが報告されている(Williams and Gieré, 1996など)。旧ソ連のルナ計画で採取された月面の岩石や、月起源の隕石からもジルコノライトが普遍的に報告されており、月ではごくありふれた鉱物といえる。

ジルコノライトは、月の海の玄武岩だけでなく、月の高地の斜長岩中にも存在する。したがって月のマグマオーシャンからも直接晶出したはずである。また、地球の超高温変成岩・超苦鉄質岩・キンバーライト等からも報告されている(Harley, 1994; Rajesh et al., 2006など)。よってジルコノライトは、かなり高温条件まで安定に存在し得るはずである。

ジルコノライトは、カンラン岩・コマチアイト・斜長岩・炭酸塩岩など、これまでジルコン年代学の守備範囲から外れていた岩石や、超高温変成岩の絶対年代を求める重要なツールとなりうる。希少鉱物と思われがちであるが、“不透明鉱物”として記載されているものの中にジルコノライトが少なからずあると思われる。

ジルコノライトの理想構造式は $CaZrTi_2O_7$ である。CaのサイトをY・ランタノイド・アクチノイドなどが置換、ZrのサイトをHf・Y・ランタノイド・アクチノイドなどが置換、TiのサイトをNb・Ta・Fe・Mg・Al・Wなどが置換するとされ、様々な置換モデルが提唱されている(例えば Bayless et al., 1989; Gieré et al., 1998)。しかし、イオン半径やカチオンバランスからみて疑問点があり、未だに解決していない。

また、ジルコノライトは高レベル核廃棄物の安全な固定法“SYNROC”としてIAEAに最重要視されている物質である(Ringwood, 1979)。しかし、ジルコノライトの元素置換関係がまだ良く解っていないため、固定に“有利な”化学組成がまだ解明しきれていない。

2. 研究の目的

本研究は、ジルコノライトのREE・アクチノイド分配様式を解明し、 SiO_2 に枯渇した高温岩石の絶対年代の研究とともに、高レベル核廃棄物処理の基礎研究ともなるものである。ジルコノライトの精密化学分析に基づき、ジルコノライトの置換関係を解明する。また、ジルコノライトがEPMA分析による絶対年

代測定(CHIME年代測定)が可能な鉱物であることを実証する。

3. 研究の方法

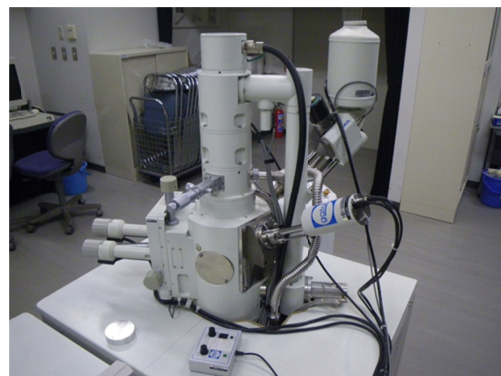
本研究ではまず、セール・ロンダーネ山地において志村が採取(Shimura et al., 2012)したジルコノライトについて、詳細な記載と化学分析を進める。最近、SYNROCとして、CaをYが2割置換する人工合成ジルコノライト($Ca_{0.8}Y_{0.2}ZrTi_2O_7$)が作られた(Bohre, 2014)。一方、本研究のジルコノライトは、この人工ジルコノライトよりもさらにYが多く、Caのサイトの半分以上をYが置換しており、U・Thも多く含む。この試料の解析により置換関係の端成分を解明する。

ジルコノライトは、ジルコン、バドレイ石、コランダムなど、カソードルミネッセンス(CL)を示す鉱物と共存することが多い。このため、CL検出器による組織観察が重要である。ところが、現有のCL検出器は、試料室横から試料の直上に挿入され、反射鏡で光を取り込む構造になっている。このため、CL使用時は試料位置を下げなければならず、現状ではCLとEDSの同時使用は不可能である。そこで、CL検出器を斜め上方に取り付け、EDSと併用できるように改造する。

この試料はEPMAで検出できるレベルのU、Th、Pbが含まれている。この試料の精密定量分析を進め、EPMAによるCHIME年代測定を行う。

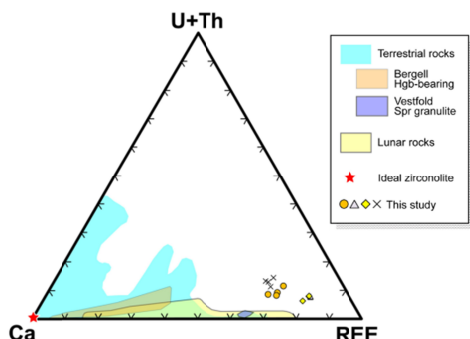
4. 研究成果

CL検出器とEDS検出器を同じ作動距離で同時使用できるように、現有のCL検出器の取付ポートを自分で設計し、独自に改造品を製作した。このようにすれば、CL像を観察しながらEDSで化学分析が出来る。これでジルコノライトと共生する他の鉱物の累帯構造や組織を効率よく観察・記載できるようになった(下図)。



このジルコノライトの化学組成は、REE、アクチノイド、ニオブ、タンタル、タングステンなど多様な元素を含んでいることが解った。EDSとWDSで特性X線のスペクトルの全域を調べたところ、少なくとも35元素の定量分析が必要であることがわかった。慎重な分析の結果、 Ca^{2+} のサイトを置換して Y^{3+} ・

REE³⁺が半分以上を占めていることが解った。この置換により増える電荷は、Ti⁴⁺のサイトをFe²⁺やMg²⁺などが同時に置換することでバランスをとっている事がわかった。そして、この組成は、従来、月・地球から知られているジルコノライトの組成範囲を超えていることが解った(下図)。



この置換をしたジルコノライトのREEやU含有量は、過去に人工合成されたジルコノライトの最大値よりも多く、高レベル核廃棄物の安定固化方法にも役立つと思われる。さらに、CHIME年代を測定したところ、このジルコノライトから約528 Maの年代が得られた。本研究費の当初の研究目的はほぼ達成した。さらに現在、当初計画からさらに進め、国立科学博物館の宮脇氏・門馬氏の協力を得て、この鉱物の結晶構造解析を試みている。これは次の研究ステップへの目標とする。

<引用文献>

Bayliss, P.P., Mazzi, F.F., Munno, R. and White, T.J. (1989) Mineral nomenclature: zirconolite. *Mineral Magazine*, 53, 565-569.

Bohre, A., Avasthi, K. and Shrivastava, O.P. (2014) Synthesis, characterization, and crystal structure refinement of lanthanum and yttrium substituted polycrystalline 2M type zirconolite phases: $Ca_{1-x}M_xZrTi_2O_7$ (M = Y, La and x = 0.2). *Jour. Powder Technology*, vol. 2014, 1-10.

Gieré, R., Williams, C.T. & Lumpkin, G.R. (1998) Chemical characteristics of natural zirconolite. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 78, 433-459.

Harley, S.L. (1994) Mg-Al yttrian zirconolite in a partially melted sapphirine granulite, Vestfold Hills, East Antarctica. *Mineral. Magazine*, 58, 259-269.

Rajesh, V.J., Yokoyama, K., Santosh, M., Arai, S., Oh, C.W. & Kim, S.W. (2006) Zirconolite and baddeleyite in an ultramafic suite from southern India: Early Ordovician carbonatite-type melts associated with extensional collapse of the Gondwana crust. *Jour. Geology*, 114,

171-188.

Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Ware, N.G., Hibberson, W. & Major, A. (1979) Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, 278, 219-223.

Shimura, T., Akai, J., Lazic, B., Armbruster, T., Shimizu, M., Kamei, A., Tsukada, K., Owada, M. & Yuhara, M. (2012) Magnesiohögbonite-2M4S: a new polysome from the central Sør Rondane Mountains, East Antarctica. *Amer. Mineral.*, 97, 268-280.

Williams, C.T. & Gieré, R. (1996) Zirconolite: a review of localities worldwide, and a compilation of its chemical compositions. *Bull. Natural History Museum (Geology)*, 52, 1-24.

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5件)

高橋 浩・志村俊昭・加藤聡美 (2018) 日高変成帯南部の深成変成岩類. *地質学雑誌*, 124, 印刷中。(査読有)

Tsukada, K., Yuhara, M., Owada, M., Shimura, T., Kamei, A., Kouchi, Y., Yamamoto, K. (2017) A low-angle brittle shear zone in the western Sør Rondane Mountains, Dronning Maud Land, East Antarctica — Implication for assembly of Gondwanaland. *Journal of Geodynamics*, 111, 15-30. (査読有)

(doi.org/10.1016/j.jog.2017.08.001)

志村俊昭 (2015) 50次南極観測隊と新鉱物の発見. *飯豊*, 12, 51-63. (査読無)

Shimura, T. and Kemp, A.I.S. (2015) Tetrahedral plot diagram: A geometrical solution for quaternary systems. *American Mineralogist*, 100, 2545-2547. (査読有)

(doi.org/10.2138/am-2015-5371)

志村俊昭・小島 萌, 2015, エクセルVBAによるポイントカウント・アプリケーション. *情報地質*, 26, 15-20. (査読有)

[学会発表](計11件)

Hammerli J, Kemp A. and Shimura T. (2018) A new Melt Contamination Model for the Generation of "I-type" granitic rocks by melting heterogeneous lower crust. *European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria.*

梅田侑子・志村俊昭・大和田正明・柚原雅樹・亀井淳志・東田和弘 (2017) 東南極セル・ロンダーネ山地、小指尾根地域の苦鉄質変成岩類の変成組織. *地質学会(松山)*.

志村俊昭・石川真帆・梅田侑子・伊藤広祥・大和田正明・亀井淳志・束田和弘・柚原雅樹 (2017) 東南極セール・ロンダーネ山地、小指尾根地域のイットリウムに富むジルコノライト. 日本地質学会 (松山).

志村俊昭・石川真帆・Kemp, A. I. S.・Blake, K.・大和田正明・柚原雅樹・亀井淳志・束田和弘・外田智千 (2017) セール・ロンダーネ山地、小指尾根のジルコノライト: イットリウムに富む新鉱物か?! 第 89 回西日本東南極セミナー (山口).

志村俊昭・原田悠暉・小島萌 (2016) 泥質変成岩におけるスピネル+斜長石共生の成因. 日本地質学会 (東京).

Shimura, T., Kojima, M. and Harada, Y. (2016) Garnet-sillimanite-spinel-plagioclase geobarometer. Goldschmidt Conference 2016, Yokohama.

志村俊昭 (2016) ザクロ石-珪線石-スピネル-斜長石圧力計の適用例. 第 86 回西日本東南極セミナー (山口).

石川真帆・志村俊昭・大和田正明・亀井淳志・束田和弘・柚原雅樹 (2015) 東南極セール・ロンダーネ山地, プラットニーパネ地域に産するフォルステライト-スピネル岩の変成 P-T-t 経路. 日本地質学会 (長野).

小島 萌・Kemp, A. I. S.・大橋美由希・志村俊昭 (2015) 日高変成帯の形成テクトニクス (2): 二度の火成活動. 日本地質学会 (長野).

志村俊昭・小島 萌・Kemp, A. I. S. (2015) 日高変成帯の形成テクトニクス (1): 二度の変成作用と地殻の二重構造. 日本地質学会 (長野).

Nakajima, T., Takahashi, M., Imaoka, T. and Shimura, T. (2015) The history of crustal formation and re-organization in relation to episodic granitic magmatism in Southwest Japan, 8th Hutton Symposium on the Origin of Granites and Related Rocks, 2015, Florianopolis, Brazil.

[図書] (計 1 件)

Nakajima, T., Takahashi, M., Imaoka, T. and Shimura, T. (2016) Granitic Rocks. In Moreno, T., Wallis, S. R., Kojima, T. and Gibbons, W., Eds., Geology of Japan. Geological Society of London, 251-272.

[産業財産権]

出願状況 (計 1 件)

名称: 試料観察装置
発明者: 志村俊昭
権利者: 山口大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-233865

出願年月日: 2016 年 12 月 1 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

志村 俊昭 (SHIMURA Toshiaki)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号: 70242451