

2006 年度 第 1 回 地質学セミナー

日時: 4 月 19 日 (水)

開始時間: 17:00

会場: 自然系学系棟 B 棟 B215 教室

硫化鉱物を用いたかんらん岩中の 温度圧力条件変化の推定

新藤 和安(生命環境科学研究科 4 年)

かんらん岩に関しては、これまで数多くの岩石学・岩石化学的研究が行われている。しかし、岩石中の硫化鉱物についての研究は、いくつかの例が報告されているだけであり、かんらん岩体中の試料を用いた研究はほとんどなされていない。そこで本研究では、かんらん岩中に含まれる初生の硫化鉱物の同定・分析を行い、これらの硫化鉱物から岩体中の温度圧力の変遷をどの程度まで推測できるかを検討する研究を行なった。そして、本研究では、珪酸塩鉱物から推定されている温度圧力条件と組み合わせる事によって、かんらん岩の形成履歴を推定する事を主な目的としている。

今回の研究に用いた試料は、北海道日高変成帯南端部に位置する、幌満・ニカンベツかんらん岩体から採取したものである。採取した岩石は、幌満岩体から、ハルツバージャイト、レルゾライト、ニカンベツ岩体から、斜長石レルゾライトである。試料から研磨(薄)片を作成し、それらを用いて顕微鏡観察、EPMA 分析を行った。

硫化鉱物の産状は、珪酸塩鉱物(かんらん石、輝石など)の鉱物粒子間を埋めるように存在しており、その大きさは、数 $10\mu\text{m}$ ~ 数 $100\mu\text{m}$ である(図 1)。また、1mmを超えるようなものは、今のところ見つからない。研磨(薄)片 1 つ当たりの体積比は 0.1% 未満である。さらに、幌満・ニカンベツ両岩体の試料中に認められる硫化鉱物は、ペントランド鉱(pn)、およびトロイライト(tro)である。また、少量ではあるが、自然銅(Cu)の存在も認められた。他の硫化鉱物としては、幌満岩体中にはヒーズル

ウッド鉱(hz)が、ニカンベツ岩体中には黄銅鉱(cp)が確認された。幌満では、pn-hz、および hz-Cu の硫化鉱物の組み合わせが観察され、ニカンベツでは、pn-tro の硫化鉱物組み合わせが観察される。また、各鉱物が単独で存在する場合も多数見受けられる。

本研究の硫化鉱物の組み合わせから導いた結果は、これまで幌満・ニカンベツ岩体が形成されたと推定される温度圧力条件(Ozawa and Takahashi, 1995; Takahashi, 2001)よりも、低い条件下で生成されたことを示唆している。

現在は、観察された鉱物組み合わせや、これまでに行われた相平衡実験(例えば、Kullerud *et al.*, 1969)などから、硫化鉱物が生成した具体的な温度圧力条件を検討している。

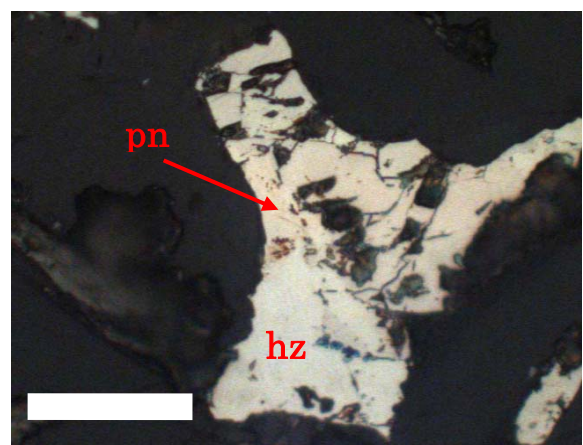


図 1 硫化鉱物の反射顕微鏡写真(スケールは $50\mu\text{m}$)
pn: ペントランド鉱、hz: ヒーズルウッド鉱

カリフォルニア州サンベニト産 カーパタイト ($C_{24}H_{12}$) の生成機構

越後 拓也 (生命環境科学研究科 4 年)

カーパタイト ($C_{24}H_{12}$) は有機鉱物の一種であり (Gaines et al. 1997)、多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon: PAH) であるコロネン ($C_{24}H_{12}$) を単位格子あたり二分子含んでいる (Robertson and White, 1965)。一般にPAH鉱物は多種多様な有機化合物を副成分として含有しており、その有機化合物の組み合わせから起源物質や生成機構などを推定することが可能である (Blumer, 1975; Wise et al., 1986)。しかし、カーパタイトはほぼ純粋なコロネンから成り (Blumer, 1975; Wise et al., 1986)、PAH鉱物の中で例外的に副成分が少ない。そのため生成機構や起源物質の推定が困難である。Blumer (1975) 及び Wise et al. (1986) は、比較的低温の熱分解を受けた堆積物中の有機物がコロネンに変化し、その後、再結晶を繰り返すことによってコロネン以外の有機分子が除去されて、純粋なカーパタイトが生成されたと考えた。しかし一方で、カーパタイトは石英と共生して産出することが知られており、結晶作用ではなく、シリカ成分を含むような熱水活動で生成された可能性も指摘されている (Mardoch and Geissman, 1967)。そこで本研究では、炭素同位体組成の分析と単結晶X線回折による結晶構造解析を用いて、カーパタイトが熱水活動で生成される可能性とその生成機構を考察する。

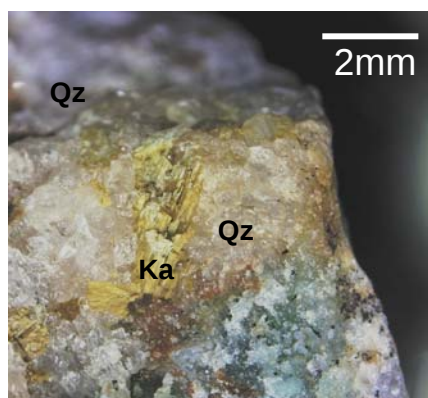


Fig. 1. Photograph of the karpatite crystal included in quartz from San Benito, California.
Ka: karpatite; Qz: quartz

カリフォルニア州サンベニト産の天然カーパタイトの中で、石英と密に共生している試料を分析した。カーパタイトは石英脈の表面に柱状自形結晶として露出しており (Fig. 1)、石英の後に結晶化したと推定される。適当な単結晶を選び出し、イメージングプレート単結晶X線回折装置 (Rigaku R-Axis RAPID) を用いて回折強度を測定した後、原子座標の精密化を行った。カーパタイトの結晶構造は、7つのベンゼン環を円盤状に結合したコロネン分子がファンデルワールス力によって結合された分子結晶であった。続いてガスクロマトグラフ同位体比質量分析計 (Thermo Electron Corp. Finnigan Delta Plus) を用いて炭素同位体組成の分析を行った。その結果、 $\delta^{13}C_{(PDB)} = -22.39 \pm 0.18 \text{ ‰}$ となり、海洋堆積性有機物起源であることが示唆された。これは、今回分析したカーパタイトがカリフォルニア湾沿岸、すなわち大陸縁辺部に産出していることと整合的である。

コロネン分子間結合がファンデルワールス結合であることから、カーパタイトの結晶化学的特性は分子そのものの性質に起因すると考えられる。コロネン分子はヒュッケル則 (Hückel, 1931) を満たす分子構造を持つため、 π 電子が平面環状に非局在化している (Stein and Fahr, 1985)。そのため芳香族性が高く、付加反応が極めて起きにくい (Krygowski and Cyrański, 2001)。天然に産するカーパタイトに副成分が含まれないのは、この特性に起因していると考えられる。

カリフォルニア湾内のグアイマス海盆に産する現世熱水性石油中にコロネン分子の存在が確認されており、その炭素同位体組成は $\delta^{13}C_{(PDB)} = -21.6 \pm 0.9 \text{ ‰}$; $-20.1 \pm 3.4 \text{ ‰}$ である (Simoneit and Schoell, 1995)。これは、本研究で得たカーパタイトの炭素同位体組成に非常に近い。この石油は熱水噴出孔付近の熱水活動によって堆積物中の有機物に変化したものと考えられており、コロネン以外にもフェナントレン ($C_{14}H_{10}$) やフルオランテン ($C_{16}H_{10}$) などの様々な PAH を含有する (Simoneit and Fetzer, 1996)。本研究で分析したカーパタイトも、海底堆積物起源の有機物の一部が熱水活動によってコロネンに変化し、それが結晶化したものである可能性が高い。熱水活動の際に、融点の低いフェナントレン (99°C) やフルオランテン (110°C) などの低分子 PAH が揮発し、高い融点を持つコロネンのみが熱水中に残留した結果として、非常に純粋なカーパタイトが生成されたと考えられる。