

## 滋賀県田上花崗岩体ペグマタイト中のジルコン： 産状・形態・組織・化学組成

角谷安華<sup>1</sup>・河野俊夫<sup>2</sup>・中野聰志<sup>3,\*</sup>・西村彰子<sup>4</sup>・星野美保子<sup>5</sup>

Yasuka Kakutani, Toshio Kohno, Satoshi Nakano, Akiko Nishimura and Mihoko Hoshino (2012) Case study of zircon from a pegmatite in the Tanakami Granite pluton, central Japan: Occurrence, morphology, texture and chemical composition. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 63 (7/8), p. 203-226, 14 figs, 5 tables.

**Abstract:** Zircon grains were collected from the graphic and large-crystal zones of a pegmatite dyke in the medium-grained porphyritic biotite granite within the Tanakami Granite pluton. Type I (relatively large tabular zircons of 0.05-1 mm in width and 3 mm-1 cm in length with considerable shape variation) and Type II (finer string zircons of 0.01-0.05 mm in width and 1-3 mm in length) zircons coexist in the graphic zone and large-crystal zone. BSE images and element maps show the morphological, textural and chemical differences between the Type I and Type II zircons. Many Type I zircons consist of clear interiors with zoning textures and spongy rims with mottled textures having many micropores, although some Type I zircons are clear almost over a grain. Type II zircon strings are generally spongy and show mottled textures. These textures are mainly controlled by the distribution patterns of Zr, Hf, (U+Th), REE and P. The totals of chemical compositions (wt.%) of Type I clear zircon are around 100 wt.% with stoichiometry, but those of Type I and Type II spongy zircon, are often below 95 wt.% approximately with stoichiometry. Especially, the totals of chemical compositions of Type II zircons are often below 90 wt.%. These textural and compositional data suggest that Type I clear zircons preserve primary compositions in spite of metamictization, and that spongy zircons of Type I and Type II underwent secondary hydrothermal reactions. It is compositionally noted that, differently from the Type II zircons, the Type I zircons are richer in  $UO_2$  among the Japanese pegmatite zircons.

**Keywords:** Tanakami Granite, pegmatite, zircon, occurrence, morphology, texture, chemistry, EMPA

### 要 旨

滋賀県南部田上花崗岩体を構成する中粒斑状黒雲母花崗岩中の岩脈状ペグマタイトから採集したジルコン粒子について、産状・形態・組織・化学組成の特徴を解析した。これらのジルコンは、肉眼的な大きさと肉眼及び顕微鏡観察による形態の違いに基づいて長柱状の Type I ジルコン(幅 0.05 - 1 mm, 長さ 3 mm - 1 cm)と放射状や樹枝状で産するひも状(幅 0.01 - 0.05 mm, 長さ 1 - 3 mm)の Type II ジルコンに分けられる。両者は、ともに文象帯・巨晶帯を通して共存している。Type I ジルコンは、鏡下

での c 軸に垂直な断面において矩形、L 字型、コの字型の多様な形態変化を示す。全体が clear (清澄) な粒子もあるが、内部の clear な部分と周辺部のマイクロポアの多い turbid (汚濁) 部分 (spongy 部分) からなる粒子が多い。Type II ジルコンは、基本的に鏡下では turbid に見える spongy 部分から構成される。EMPA による反射電子線像及び元素マッピングにより、Type I ジルコンの clear 部分には化学組成の違いによるゾーニング (帯状) 組織が、turbid な spongy 部分には組成変化によるまだら状組織がそれぞれ観察される。ゾーニング組織やまだら状組織は、Zr 及び Hf の分布と放射性元素 (U+Th), REE (Yb,

<sup>1</sup> 奈良市立柳生小学校 (Yagyū Elementary School, Yagyū-shimocho, Nara 630-1231, Japan)

<sup>2</sup> 滋賀大学大学院教育学研究科共同研究員 (Joint Researcher, Graduate School of Education, Shiga University, Hiratsu 2-5-1, Otsu 520-0862, Japan)

<sup>3</sup> 滋賀大学教育学部理科教育講座 (Department of Natural Science, Faculty of Education, Shiga University, Hiratsu 2-5-1, Otsu 520-0862, Japan)

<sup>4</sup> 大津市立石山幼稚園 (Ishiyama Kindergarten, Ishiyamadera 3-18-8, Otsu 520-0861, Japan)

<sup>5</sup> 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 鉱物資源研究グループ (AIST, Geological Survey of Japan, Institute for Geo-Resources and Environment, Mineral Resource Research Group)

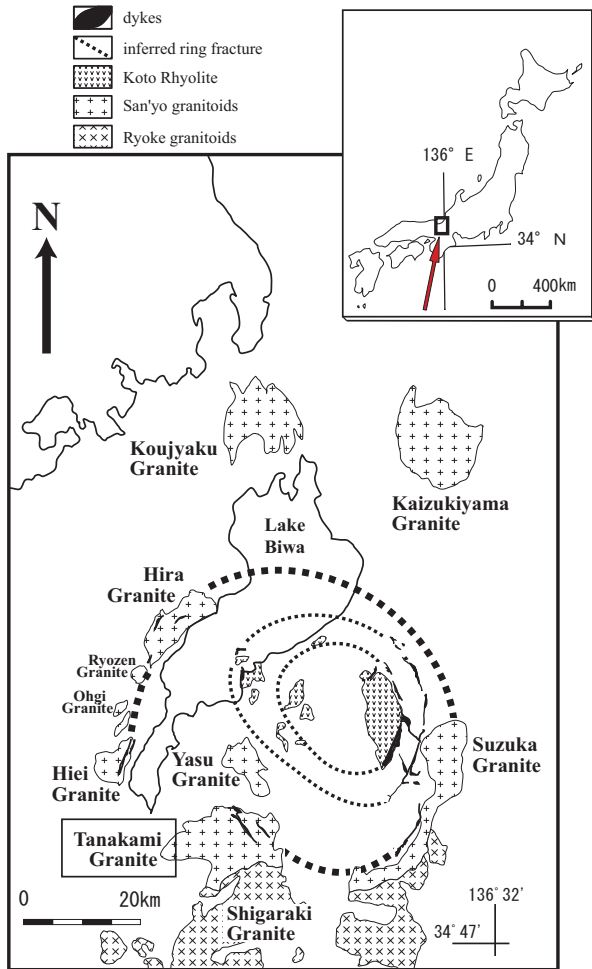
\* Corresponding author: S. NAKANO, E-mail: nakano@edu.shiga-u.ac.jp

1. はじめに

ジルコンは最も普遍的な希土類含有鉱物であり希土類元素 (REE) の資源として現在大変注目されている鉱物である (例えば, Hoshino *et al.*, 2012). 日本のジルコン研究は, 古く放射性元素の壊変によると考えられる色変化の研究 (Tomita, 1954; 富田, 1956) に始まり (松本・唐木田, 2008), その後は形態にも注目して研究が進められた (唐木田, 1954; Karakida, 1967; 林, 1989, 1990; 林ほか, 1990). また, 蛍光やカソードルミネセンス (Shinno, 1986; 進野・林, 1984) 等の研究も行われてきている.

ジルコンは, 構成元素のイオン拡散速度が遅く (Cherniak *et al.*, 1997a, b; Cherniak and Watson, 2003), 高い熱的・化学的安定性を有し熱水作用や風化作用などにも強い場合、多くの場合それまでに受けた地質学的諸作用による履歴を保持していると考えられている (例えば, Corfu *et al.*, 2003). 更にジルコンは, U 及び Th の放射性元素を含むことから, 地質年代測定の対象として強力に進められてきた (Hanchar and Hoskin, 2003; 鈴木, 2005, 2011). 一方, 近年ではジルコンの化学組成の解析とそれらのデータをジルコンの起源や熱履歴と関連させる地質学的研究が急速に進んでいる (Hanchar and Hoskin, 2003).

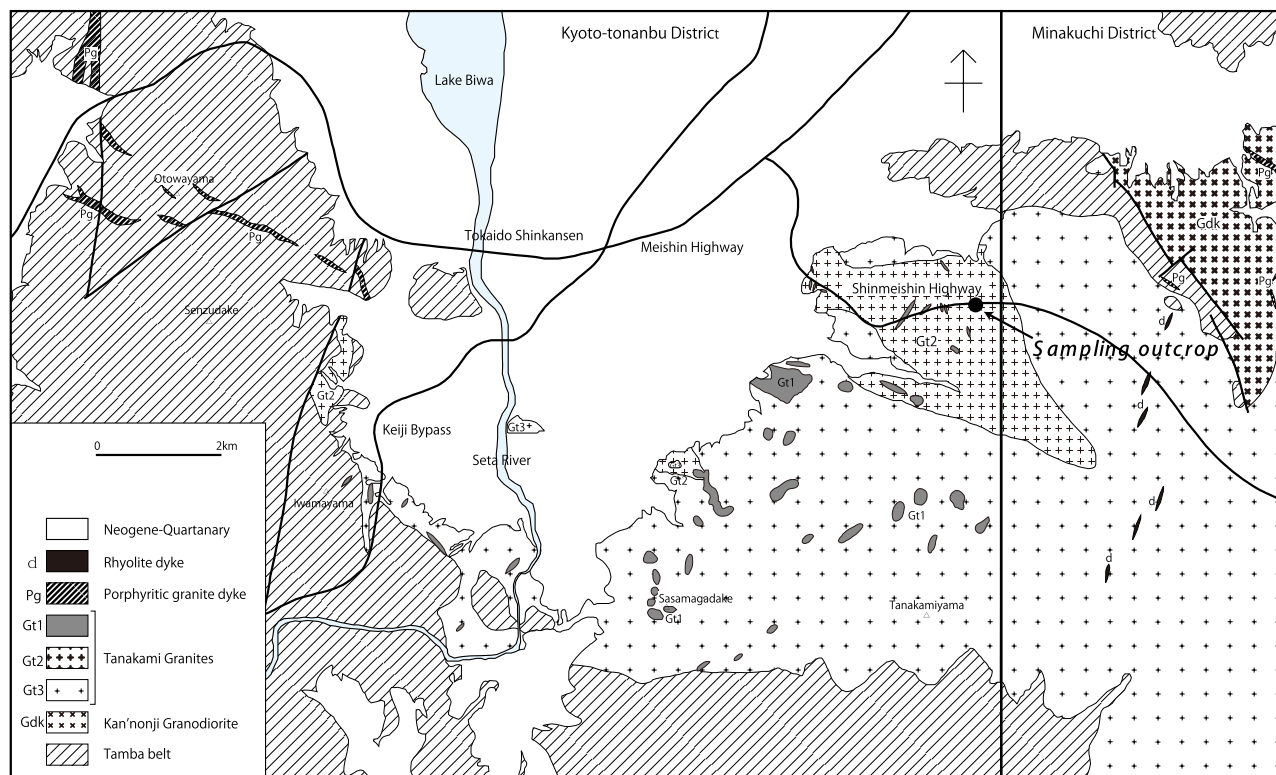
ジルコンの化学組成の決定はかつての湿式分析法の時代には現在に比べるとはるかに多大な労力を必要としたが, 一方で化学分析値の報告も行われ, その組成変化が注目されていた (例えば, 田久保ほか, 1953; 長島・長島, 1960; 長島ほか, 1977). しかし, ジルコン組成の体系的な取り扱いが分析機器の普及する近年の研究まで待たねばならなかった. 最近では分析技術の向上により, 二次イオン分析装置 (SIMS) やレーザーアブレーション誘導結合型質量分析装置 (LA-ICP-MS) によるジルコンの局所分析が進んでおり, 特に電子マイクロプローブアナライザー (EMPA) はジルコンの化学組成を非破壊で精密に測定する際に現在最も普及している装置である. EMPAによるジルコンの化学組成の解析は, 熱履歴の解明や供給源の特定のために, 多くの産状のジルコンについてのデータの蓄積が必要とされており (Hoskin and Schaltegger, 2003), 最近急速に各種産状のジルコンについての組成データが報告されつつある (例えば, Johan and Johan, 2005; Belousova *et al.*, 2006; Forster, 2006; Anderson *et al.*, 2008; Abdalla *et al.*, 2009; Lichtervelde *et al.*, 2009; Gagnevin *et al.*, 2010; Soman *et al.*, 2010; Scott *et al.*, 2011). 日本産の花崗岩及びそのペグマタイト中のジルコンについても, 最近 Hoshino *et al.* (2010) により, その化学組成が精密に決定された. その結果, 通常の花崗岩中のジルコンは HREE-Th-U-poor タイプ, 分化が進んだ花崗岩や花崗岩質ペグマタイト中のジルコンは



第1図 田上花崗岩体の位置図 (周琵琶湖花崗岩団体研究グループ, 2008を改変).

Fig. 1 Index map showing the location of the Tanakami Granitic pluton (modified from the Collaborative research group for the granites around Lake Biwa, 2008).

Y, Dy) 及び P の含有量の違いに対応している. マイクロポアを伴い spongy である Type II ジルコンは, Type I spongy ジルコンと同じく化学組成変化による細かいまだら状組織を示す. EMPAによる定量分析の結果, Type I の clear 部分のジルコンの分析値合計は 100 wt.% 前後であるが, Type I・Type II の spongy ジルコンは合計が 95 wt.% より低い場合が多く, 特に Type II ジルコンは 80 wt.% 台の場合も多い. ただし, 今回の化学分析値による構造式計算においては, いずれのタイプのジルコンも化学量論をほぼ満たしている. 今回の組織と化学組成のデータからは, Type I clear ジルコンはもとの組成を保持しており, Type I・Type II spongy ジルコンは熱水反応を受けた二次的なものである可能性がある. Type II ジルコンと比べて U の量が多い Type I ジルコンは, 日本のペグマタイト中のジルコンの中でも U の量が多い部類に入る.



第2図 田上花崗岩体地質図 (中野, 印刷中) とペグマタイトジルコン試料採集地点. Gt3: 中～粗粒黒雲母花崗岩, Gt2: 中～粗粒斑状黒雲母花崗岩, Gt1: 細粒～細粒斑状黒雲母花崗岩.

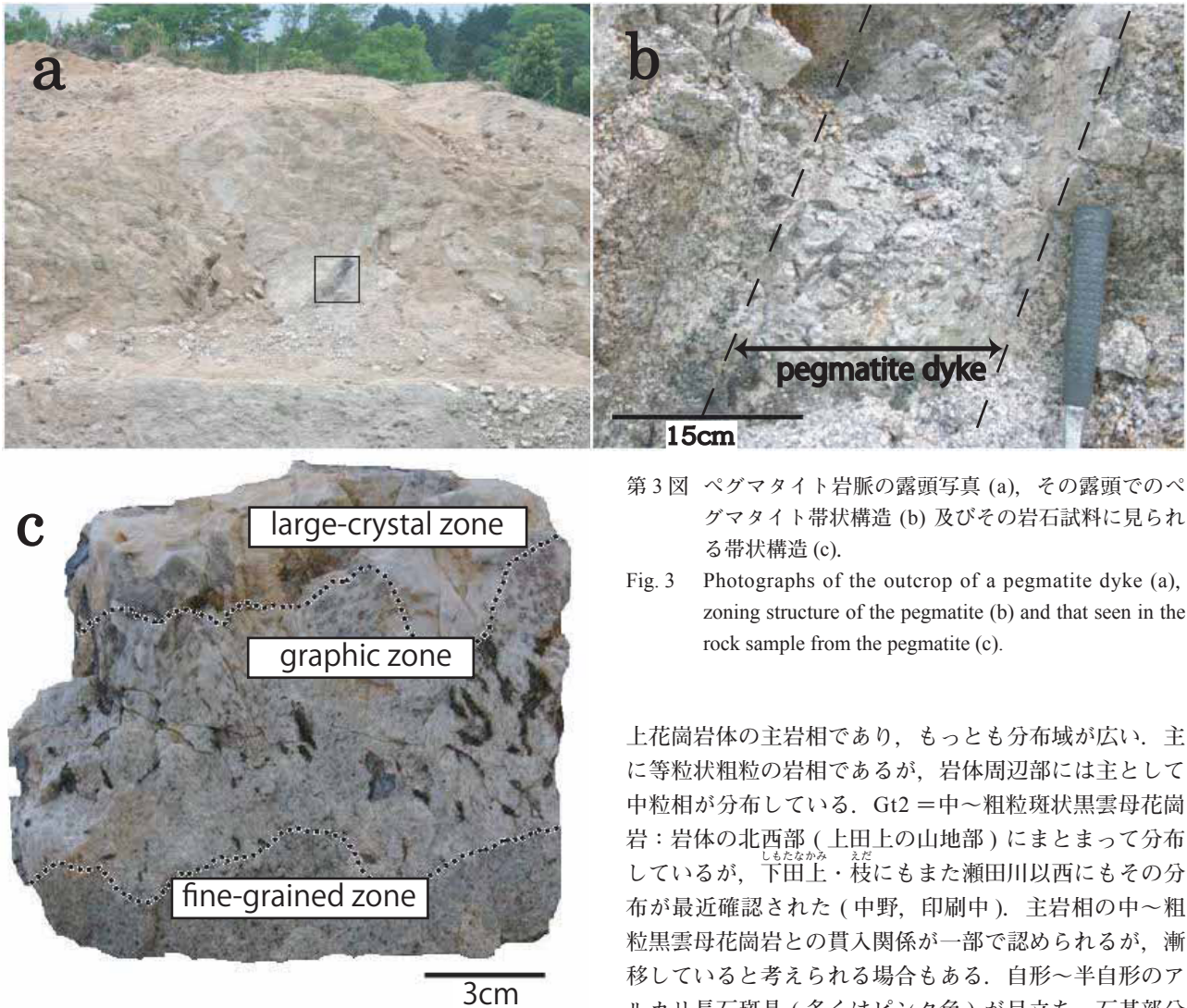
Fig. 2 Geological map of the Tanakami Granitic pluton, modified after Nakano (in press) and the sampling outcrop of the pegmatite zircon in this study. Gt3: medium to coarse-grained biotite granite, Gt2: medium to coarse-grained porphyritic biotite granite, Gt1: fine-grained to fine-grained porphyritic biotite granite.

HREE-Th-U-rich タイプであることが明らかにされた. 更に, ペグマタイト中のジルコンは産地ごとに若干の異なる特徴を有すること, 特に含水量の多いものが特定のペグマタイトに散見されることが指摘されている. その後, 林・赤井 (2011) は EMPA により足摺岬の A-type 花崗岩中のジルコンのゾーニング組織とそれに対応する化学組成変化を報告している.

本稿で報告するジルコンは, 滋賀県大津市<sup>たなかみ</sup>田上花崗岩体中の中粒斑状黒雲母花崗岩中のペグマタイト岩脈産の試料である. 田上地域は, 古くから福島県石川地域・岐阜県苗木地域と並んで日本の三大ペグマタイト産地として知られてきた (辻・北原, 1979; 大林, 2002; 河野ほか, 2008; Rakovann *et al.*, 2009). 遅れていた田上花崗岩体の研究は, 近年その全体像が解明されるまでに進んできた (周琵琶湖花崗岩体研究グループ, 1982, 2000; 中野・原山, 2003; 石原ほか, 2005) が, ペグマタイトについての地質学的・岩石学的研究は依然ほとんどなく, 熱水循環の観点からのペグマタイトへの言及 (須藤, 1991, 2001) とアルカリ長石の研究から広い温度範囲にわたるペグマタイト熱史の一端が解明された (河野ほか, 2008; Nakano and Makino, 2010) に留まる. ペグマタイト中のジルコンについてみれば, これまで詳し

い記載は見当たらない. なお, 上述した Hoshino *et al.* (2010) の研究においては, 田上花崗岩中のジルコン (田上羽栗産) についての分析値が報告されているが, 田上花崗岩ペグマタイト中のジルコンについては記載・報告がなされていない. そこで, 今回田上花崗岩ペグマタイト中のジルコンの産状を調べるとともに, ジルコンの形態・組織や化学組成の解析を行った. 今回解析したジルコンは, 田上花崗岩中の大小数多いペグマタイトのうちのひとつのペグマタイトに産した試料であるが, 産状・形態・組織・化学組成についてそれぞれ詳しく解析したので, 今後の田上ペグマタイト中のジルコン研究の基礎的データを与えるものと位置づけられる. なお, これまでの世界の花崗岩質ペグマタイト産のジルコンについての研究 (Correia Neves *et al.*, 1974; Cerny and Siivola, 1980; Cassedanne *et al.*, 1985; Cerny *et al.*, 1985; Wang *et al.*, 1992; Uher and Cerny, 1998) は, その化学成分のうち特に Zr と Hf に注目して, 花崗岩→花崗岩質ペグマタイトのマグマ進化経路や花崗岩系列の違いからの組成の特徴づけ及び組成変化経路等の解明が中心であった (e.g., Wang *et al.*, 2000; Kempe *et al.*, 2004; Hoshino *et al.*, 2010). しかし, 最近では希土類元素 (以下, REE) や U, Th を含めた多様な元素についての地球化学的な研究が行われ





第3図 ペグマタイト岩脈の露頭写真 (a), その露頭でのペグマタイト帯状構造 (b) 及びその岩石試料に見られる帯状構造 (c).

Fig. 3 Photographs of the outcrop of a pegmatite dyke (a), zoning structure of the pegmatite (b) and that seen in the rock sample from the pegmatite (c).

上花崗岩体の主岩相であり、もっとも分布域が広い。主に等粒状粗粒の岩相であるが、岩体周辺部には主として中粒相が分布している。Gt2 = 中～粗粒斑状黒雲母花崗岩：岩体の北西部（上田上の山地部）にまとまって分布しているが、下田上・枝にもまた瀬田川以西にもその分布が最近確認された（中野，印刷中）。主岩相の中～粗粒黒雲母花崗岩との貫入関係が一部で認められるが、漸移していると考えられる場合もある。自形～半自形のアルカリ長石斑晶（多くはピンク色）が目立ち、石基部分は相対的に黒雲母に富む。Gt1 = 細粒～細粒斑状黒雲母花崗岩：斑晶の量や大きさあるいは石基の粒径の変化が大きく、岩相が非常に不均質である。岩体東北部では観音寺花崗閃緑岩との境界部でまとまって分布するほか、岩体西部ではペグマタイトと密接に関連してシート状または岩脈状に点在する岩相である。全体として、揮発性成分（特に水）に富む後期活動相である（中野，印刷中）。

始めている (Belousova *et al.*, 2002)。ただし、本稿で記載するようなジルコンについての産状や形態についての基礎的情報はほとんどなく、また微細組織を考慮したペグマタイト中のジルコンについての研究は非常に少ない (Smith *et al.*, 1991 ; Soman *et al.*, 2010)。

## 2. 地質概略と解析試料

### 2.1 地質概説

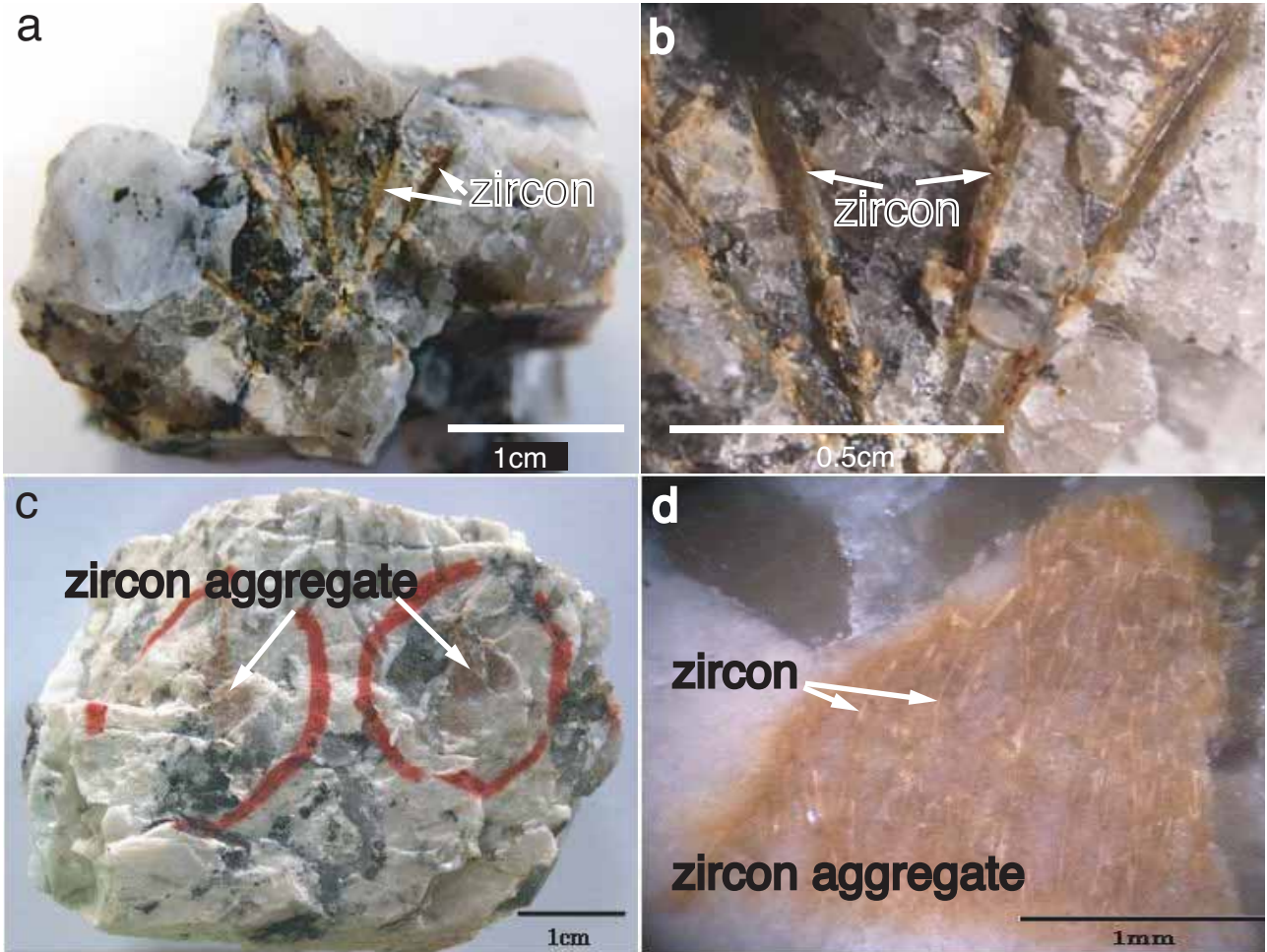
琵琶湖周辺には、白亜紀末の花崗岩体が琵琶湖を取り囲むように散在している（周琵琶湖花崗岩団体研究グループ，2008）(第1図)。このうち、今回の研究対象である田上花崗岩体は東西約 20 km・南北約 8 km の規模で、琵琶湖南方の標高 500 - 600 m の田上山地・信楽山地を中心に分布している（周琵琶湖花崗岩団体研究グループ，2000；中野・原山，2003）。

田上花崗岩体は、次に示すような三つの岩相に区分される（中野，印刷中）。Gt3 = 中～粗粒黒雲母花崗岩：田

### 2.2 試料採取地点

ペグマタイトの分布は、田上花崗岩体の西縁部に集中している（中司，1932；中野ほか，2006）。この西縁部において、ペグマタイトは中～粗粒黒雲母花崗岩相と中～粗粒斑状黒雲母花崗岩相の両岩相とともに産する。ペグマタイトの規模は、「中沢晶洞」と呼ばれる幅 1.6 m、高さ 1.4 m、奥行き 6.5 m 程度の大きな晶洞（中沢，1985）から径数 cm 程度のミアロリティックな晶洞（河野ほか，2008）までさまざまである。

今回採集・分析した試料は、上田上地区の新名神高速道路工事ルート（かみたなかみ）の金勝山トンネル西端近く（こんぜやま）の中粒斑状黒



第4図 Type I ジルコン (a, b) と Type II ジルコン (c, d) の接写写真.

Fig. 4 Close-up photographs showing the occurrences of the Type I (a, b) and Type II zircons (c, d).

雲母花崗岩中の小岩脈中から採取した (第2図). 試料の採集を行った2008年頃には新名神高速道路建設工事が行われており, その工事中にペグマタイト岩脈が露頭として出現した場所である (第3図). 田上ペグマタイトは, 一般的に母岩→細粒帯→文象帯→巨晶帯という帯状構造を有する (河野ほか, 2008). 本露頭のペグマタイトは母岩-細粒帯-文象帯-巨晶帯の帯状構造が明瞭 (第3図) であり, 文象帯の石英及び黒雲母は巨晶帯に向かって伸びている. 文象帯の主成分鉱物はアルカリ長石と石英, それに黒雲母である. 巨晶帯も同様の鉱物組み合わせであり, 本ペグマタイトも全体としては花崗岩組成と推定される (London, 2008). 今回は, 本ペグマタイト岩脈の文象帯と巨晶帯の双方からジルコン粒子を含む小岩片を多数採取した.

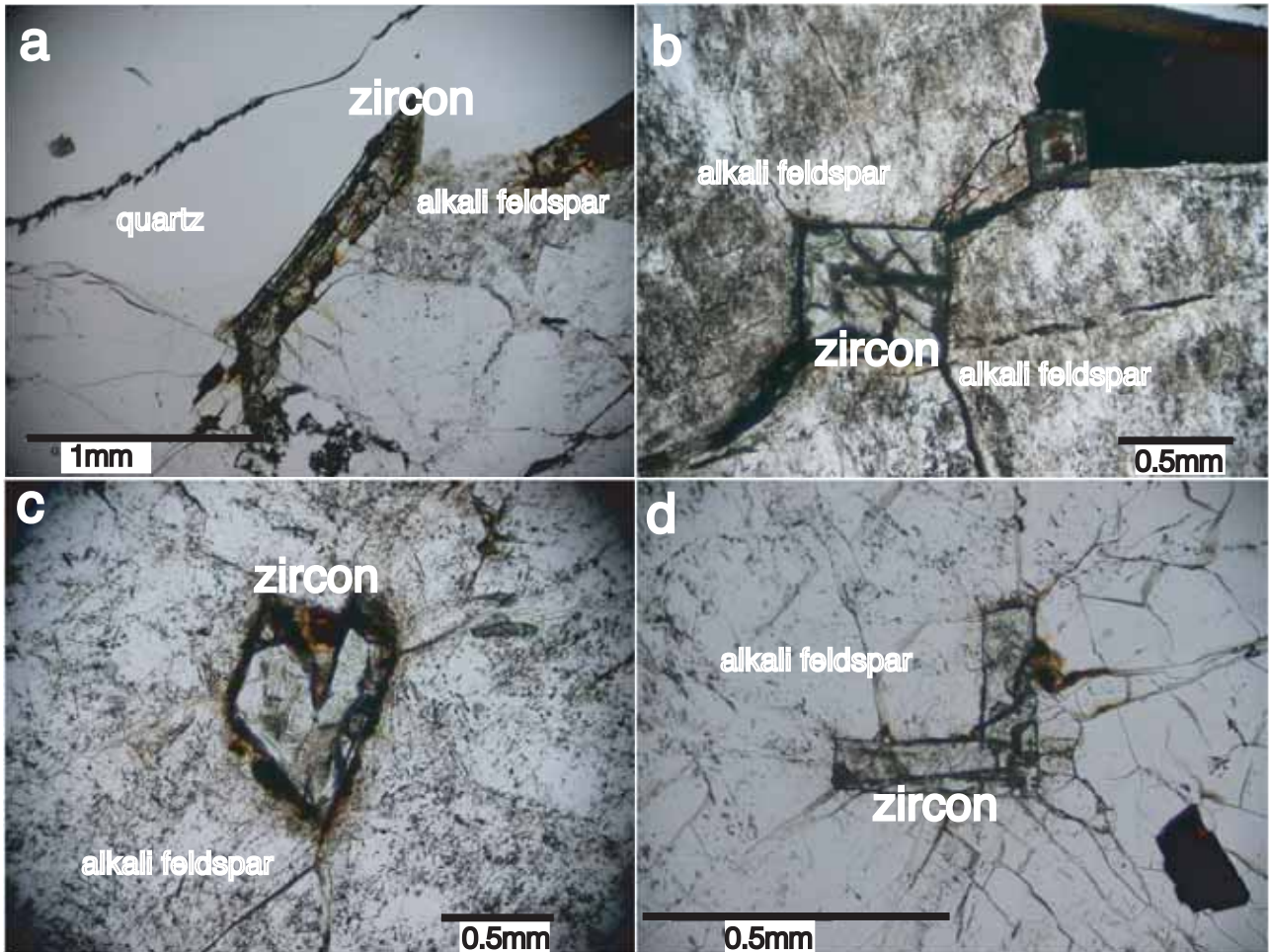
### 2.3 産状と肉眼的特徴

本ペグマタイト中のジルコンは, 肉眼的特徴の違いから2つのタイプ (Type I, Type II) に分けることができる. この区分は大きさと形態に基づいているが, 境界サイズについてさらなる検討が必要であるので今回は暫

定的な基準である. Type I のジルコンは, 肉眼で識別できる相対的に大きな緑~茶色の長柱状結晶 (幅 0.05 - 1 mm, 長さ 3 mm - 1 cm) である (第4図 a, b). 集合体ではなくそれぞれ単独で存在することが多い. 多くがアルカリ長石中に産するが, 一部は石英中に産する. また, これらの鉱物粒界にできている場合も多い. Type II のジルコンは, 肉眼ではジルコンを含む長石部分が赤色ハローを呈していることからジルコンの存在が分かるのみであり, Type I ジルコンと比べて非常に小さい結晶である (第4図 c, d). 肉眼では個々の結晶は識別できないが, ルーペで拡大すると赤色を呈するアルカリ長石部分に白いひも状のジルコン結晶を認めることができる場合がある (幅 0.01 - 0.05 mm, 長さ 1 - 3 mm : 第4図 d). ほとんどの場合, アルカリ長石中に存在し, まれに石英中にも存在する.

Type I と Type II ジルコンは, とともに文象帯~巨晶帯を通して産する. 巨晶帯では Type I ジルコンが目立つのに対して, 文象帯では Type II ジルコンの産出が多い. Type I ジルコンは, 文象帯においては石英の伸びの方向と調和的に, すなわち中心部分の巨晶帯に向かって伸び





第5図 Type I ジルコンの偏光顕微鏡写真(単ニコル)。石英(上方)とアルカリ長石の境界部のジルコン(a)とアルカリ長石中のジルコン(b, c, d)。a: ほぼc軸方向の断面。b, c, d: c軸にほぼ垂直な断面。c, d: 本ペグマタイトジルコンに特徴的なL字型断面。

Fig. 5 Microphotographs of Type II zircons (one nicol). Zircon at the boundary between quartz (upper part) (a) and alkali feldspar (lower part) and zircons in host alkali feldspars (b, c, d). a: Approximately along the zircon c-axis; b, c, d: Approximately perpendicular to the c-axis; c, d: Characteristic L shape zircons.

ている場合がほとんどである。

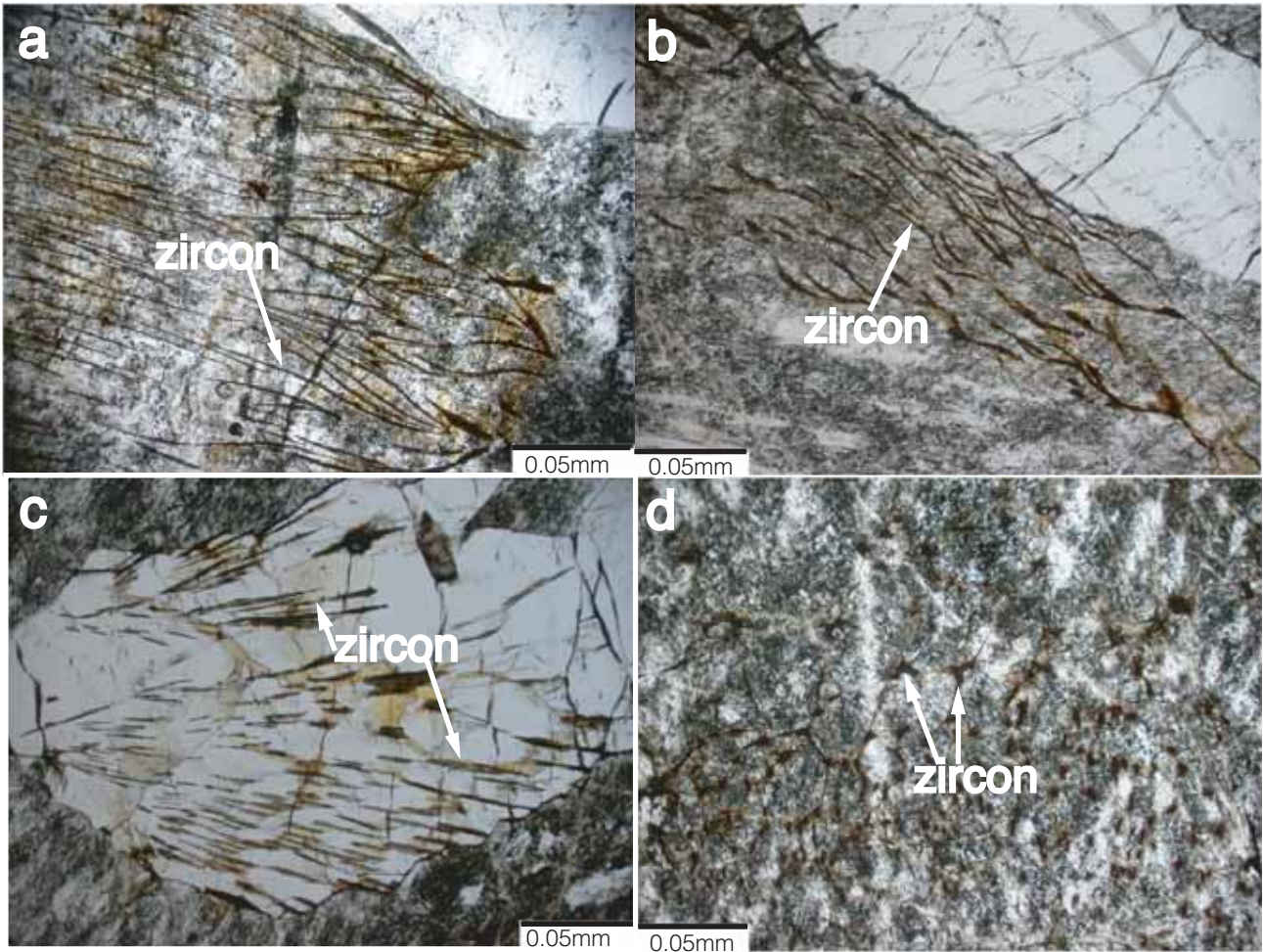
#### 2.4 ジルコン試料

このような肉眼観察及びルーペ観察によるジルコンの産状に基づき、c軸方向とそれに直交する方向とを基準に適切な方位を選定してジルコン薄片の作成を試みた。採取した多数の試料片のうちから代表的なジルコン含有試料18個を選び(試料No. ZIR-1~ZIR-18)、それぞれについて上記作業を行ったが、諸般の事情から意図したジルコン薄片が得られなかった場合がある。特に、巨晶帯のType I ジルコンについては、切断中の破壊がしばしば起こった。

### 3. 分析方法

上記で述べた方法で作製された薄片について、偏光顕

微鏡でジルコンの形態・産状を観察した。ジルコンの化学組成等の決定や元素分布マップの作成は、滋賀大学教育学部設置のJEOL JXA-8230 EMPAにより行った(中野ほか, 2011 参照)。定性分析は、加速電圧25 kV, プローブ電流10 nA, プローブ径2 μmの条件で行った。定性分析で検出された元素及び存在する可能性のある元素について、加速電圧25 kV, プローブ電流10 nA, ピーク位置でのX線計数時間20 sec, バックグラウンド位置でのX線計数時間10 sec, プローブ径2 μmの条件で定量分析を行った。希土類元素のピーク位置及びバックグラウンド位置の選択については、西田ほか(1999)に示されている分光結晶の種類や希土類元素のピーク位置の選択法を参考にし、上記定性分析の結果に基づいて、X線強度、X線の重なり、バックグラウンド測定位置への他元素のX線の重なりなどがないように考慮しながら決定した。その結果、K系列の特性X線はSi, Al, F, Pの



第 6 図 Type II ジルコンの偏光顕微鏡写真 (単ニコル)。アルカリ長石中 (a, b, d) と石英中 (c) の Type II ジルコンの産状。a, b, c : ほぼ c 軸に平行。d : ほぼ c 軸に垂直。

Fig. 6 Microphotographs of Type II zircons (one nicol). Occurrences of Type II zircons in host alkali feldspars (a, b, d) and in quartzes (c). a, b, c: Approximately along the zircon c-axis; d: Approximately perpendicular to the c-axis.

各元素, M 系列の特性 X 線は Pb, U, Th の各元素, L 系列の特性 X 線は REE, Zr, Hf, Sr の各元素の定量に使用した。使用した標準試料を以下に記載する。SiO<sub>2</sub> (Si, K $\alpha$ ), ThO<sub>2</sub> (Th, M $\alpha$ ), UO<sub>2</sub> (U, M $\beta$ ), KTiOPO<sub>4</sub> (P, K $\alpha$ ), ZrO<sub>2</sub> (Zr, L $\alpha$ ), Hf (Hf, L $\alpha$ ), DyP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (Dy, L $\beta$ ), EuP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (Eu, L $\alpha$ ), ErP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (Er, L $\alpha$ ), YbP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (Yb, L $\alpha$ ), YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (Y, L $\alpha$ ), LuP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (Lu, L $\alpha$ ), Pb silicate glass (Pb, M $\alpha$ ), SrTiO<sub>3</sub> (Sr, K $\alpha$ ), CaF<sub>2</sub> (F, K $\alpha$ )。定量分析の補正は、酸素原子数 4 として ZAF 法により行った。像観察 (二次電子線像 = SE 像, 反射電子線像 = BSE 像) は通常 25 kV, 10 nA の条件で行ったが, SEI 像については適宜プローブ電流を変えて適正な像が得られるようにした。EMPA による元素マッピングは, プローブ径を最小に絞るとともに, プローブ電流を 50 nA にして行った (ピクセル数は 400 × 400)。元素マッピングは, ときに 20 元素以上を対象にしたが, 通常は定性分析で確認された 10 元素程度を対象にした。なお, カソードルミネッセンス (以下,

CL) スペクトル測定を, JXA-8230 に付属の回折格子分光器をベースとするフォトンカウンティング方式の CL 装置で行った (中野ほか, 2011)。

#### 4. ジルコンの鏡下での産状と形態

##### 4.1 Type I ジルコン

Type I のジルコンは, 自形~半自形の c 軸方向に著しく伸びた長柱状結晶である (第 5 図 a)。c 軸に垂直方向に近い切断面のジルコンにおいて, 通常の矩形のもの (第 5 図 b) のほかに, 二つの結晶が組合わさったような L (エル) 字に近い形状を示すものが多い (第 5 図 c, d) ことが判明した。更に, 後で示すように L 字ではなくコの字型の形態を示すジルコン粒子も認められた。

単ニコルの観察では, 結晶の縁を中心に全体に黒く汚濁しているが内側は汚濁せず透明~緑色の部分が一部存在するのが普通である。複ニコルの観察では, U, Th な



どの放射性元素の壊変によるメタミクト化のためほとんどの粒子が全体的に暗黒色に見えるが、稀に部分的に干渉色を示す粒子が存在する。

#### 4.2 Type II ジルコン

Type II ジルコンの形状はすべてひも状であるが、ほとんどの場合ひも状ジルコンが長石中で放射状に、まれに平行に(雁行状)集合して存在する(第6図)。伸長方向は、c軸方向と考えられる。集合しているひも状ジルコンは、いわゆる樹枝状組織(デンドリティック:第6図a)やさざ波(リプル)組織として産出する(第6図b)。個々のジルコンは、一部の直線状の形態(第6図c)を除き、ほとんどの場合湾曲して伸長している。なお、これらのひも状のジルコンの伸長方向は、既に述べたように文象帯における石英の伸長方向と一致している。

単ニコルの観察では、すべての場合半透明~不透明状態に汚濁して全体的に茶色を呈している。汚濁の程度は、Type Iの場合より強いように見える。複ニコルでの観察により、ほとんどすべての結晶でメタミクト化が起きているが、稀に干渉色を示す部分がわずかに存在する。

### 5. EMPA 像観察による ジルコンの形態と内部組織

#### 5.1 Type I ジルコン

EMPAによるBSE像やSEI像により、各ジルコン結晶の形状が鮮明に観察される(第7図)とともに、顕微鏡では明瞭でなかったジルコンと母相鉱物との界面の性状が明らかになった。その結果、界面は平面状ではなく、ほとんどの場合湾曲したり(第7図a, c)階段状になったりしている(第7図g)ことが判明した。ジルコンと母相鉱物(主としてアルカリ長石)との界面には、一般に溝状の割れ目が存在する(第7図f, g, h)。また、その割れ目が母相鉱物の中に向かって放射状に発達する場合が多々ある。矩形の場合(第7図e, f)もL字形の場合(第7図g)もまたコの字形の場合(第7図h)も、形状がより不規則なものに、ツール石やゼノタイムなどの他の希元素鉱物や放射性鉱物と共存していることが多い(第7図a, c)。

Type I ジルコンには、全体的にマイクロポアや割れ目の少ないほぼ清澄(clear)な結晶と、内側(中心部)にはclear部分があり、外側(周辺部)にはマイクロポアの多い汚濁した(turbid)部分からなる結晶とがある。clear部分のみのType I ジルコン(典型的には矩形ジルコン)やturbid部分と共存するclear部分(主として内側)には、いわゆるゾーニング組織が観察される。その組織は現在解析中であり詳細は別報にゆずるが、ここではこれまでの観察結果を予報的に述べる。これまでに、ジルコンのゾーニングについては、微細な振動累帯・パッチ

状・セクター等の組織やそれらの組み合わせ組織等多様なゾーニングが報告されてきている(例えば、Corfu *et al.*, 2003; Gagnevin *et al.*, 2010; 林・赤井, 2011)。本ジルコンにおいては、今のところ何重かの単純累帯(帯状)組織が基本的であるが、パッチ状ゾーニングを伴ったり振動累帯組織が観察されたりする場合もある。単純累帯ゾーニングの場合、より内側で平均原子番号が小さく(BSE像が暗い)、より外側で平均原子番号が大きい(BSE像が明るい)パターンが一般的である(第7図g, h)。

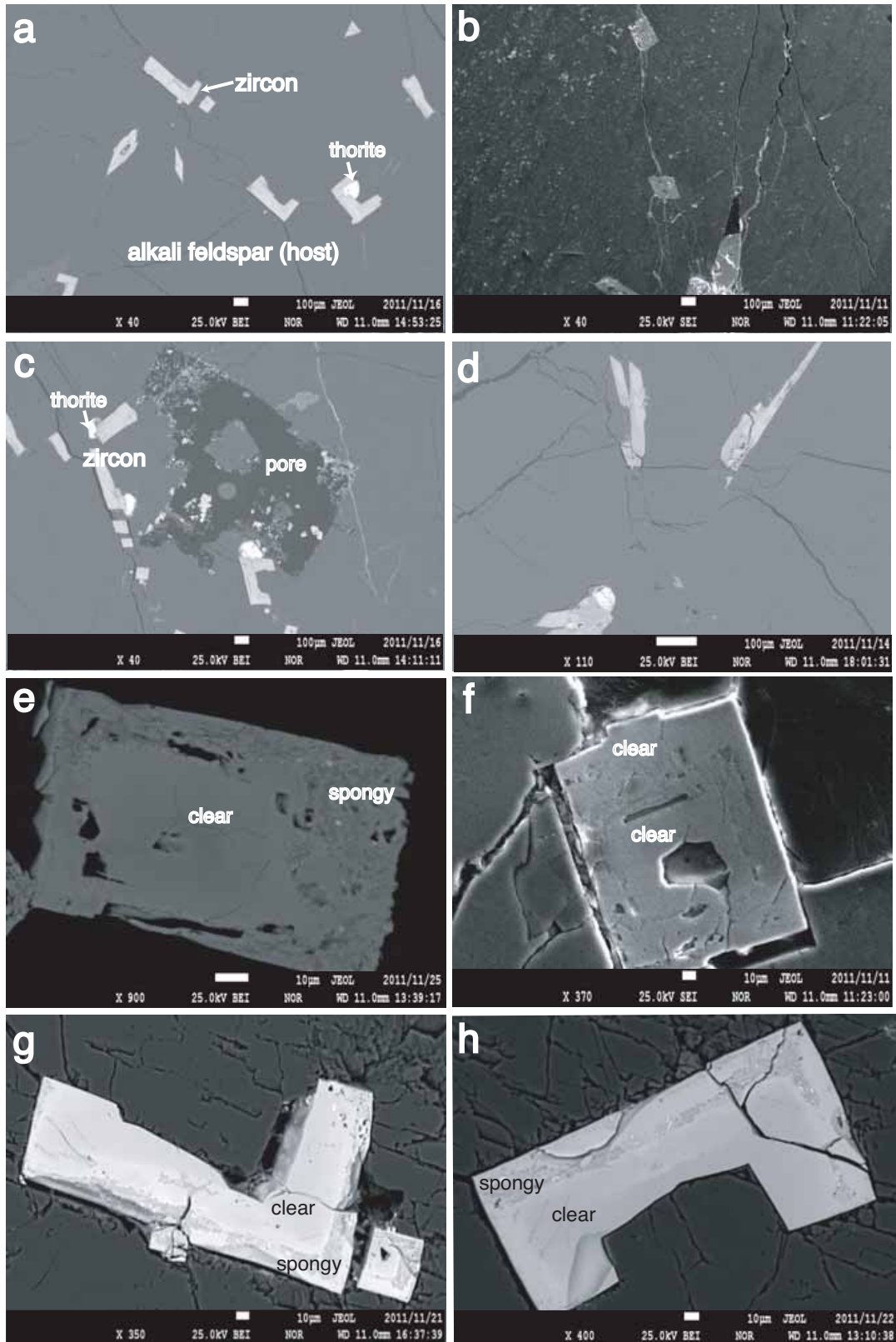
一方、turbidなマイクロポアを伴うジルコンについてはこれまでに多くの報告がされている(例えば、Corfu *et al.*, 2003)。その呼び方はporousと表現される(Hoshino *et al.*, 2010)など統一されているわけではないが、本稿ではマイクロポアの多いジルコン(部分)をCorfu *et al.* (2003)を参考にしてspongyジルコン(spongy部分)と呼ぶことにする。この部分は、まだら状の複雑な組成変化を示している。この組織はパッチ状ゾーニングとも呼べるが、ここでは上記clear部分のゾーニング組織と区別するために以下まだら状組織と呼ぶことにする。このspongy部分においても、clear部分が一部残っている場合、そこにゾーニング組織が認められることがある。周辺部でのspongy部分でのマイクロポアのサイズは大小さまざまであるが、大きいものは多角形で、長径30  $\mu\text{m}$ 程度に達する。なお、BSE像においては、clear部分はspongy部分に比べて明るく見えるが、spongy部分のまだら模様は千倍以上に倍率を上げ更にコントラストを強くつけないと見えてこない。SEI像と対応させて確認すると、マイクロポアの中に小結晶が出来ていることが判明した。元素マップ等から、この小結晶の大部分はツール石と考えられる。

#### 5.2 Type II ジルコン

偏光顕微鏡で観察されたType II ジルコンの形状は既に述べたが、EMPA像において、より詳しい形状が観察された(第8図)。すなわち、ひも状ジルコンの太さは場所によって変化し(第8図e-h)、母相鉱物(基本的にアルカリ長石)との界面では細かい凹凸が一般的に存在する(第8図g, h)。また、ひもの端部分の形状は、先細りする場合(第8図e)、伸長方向に斜交する錐面がある場合(第8図f)、境界がはっきりせず不規則形状の場合(第8図g)等さまざまであることも判明した。界面では、Type I ジルコンの場合と同じように隙間(割れ目)ができている場合が多い(第8図f)。Type II ジルコンは、基本的にマイクロポアを伴うspongyジルコンである。

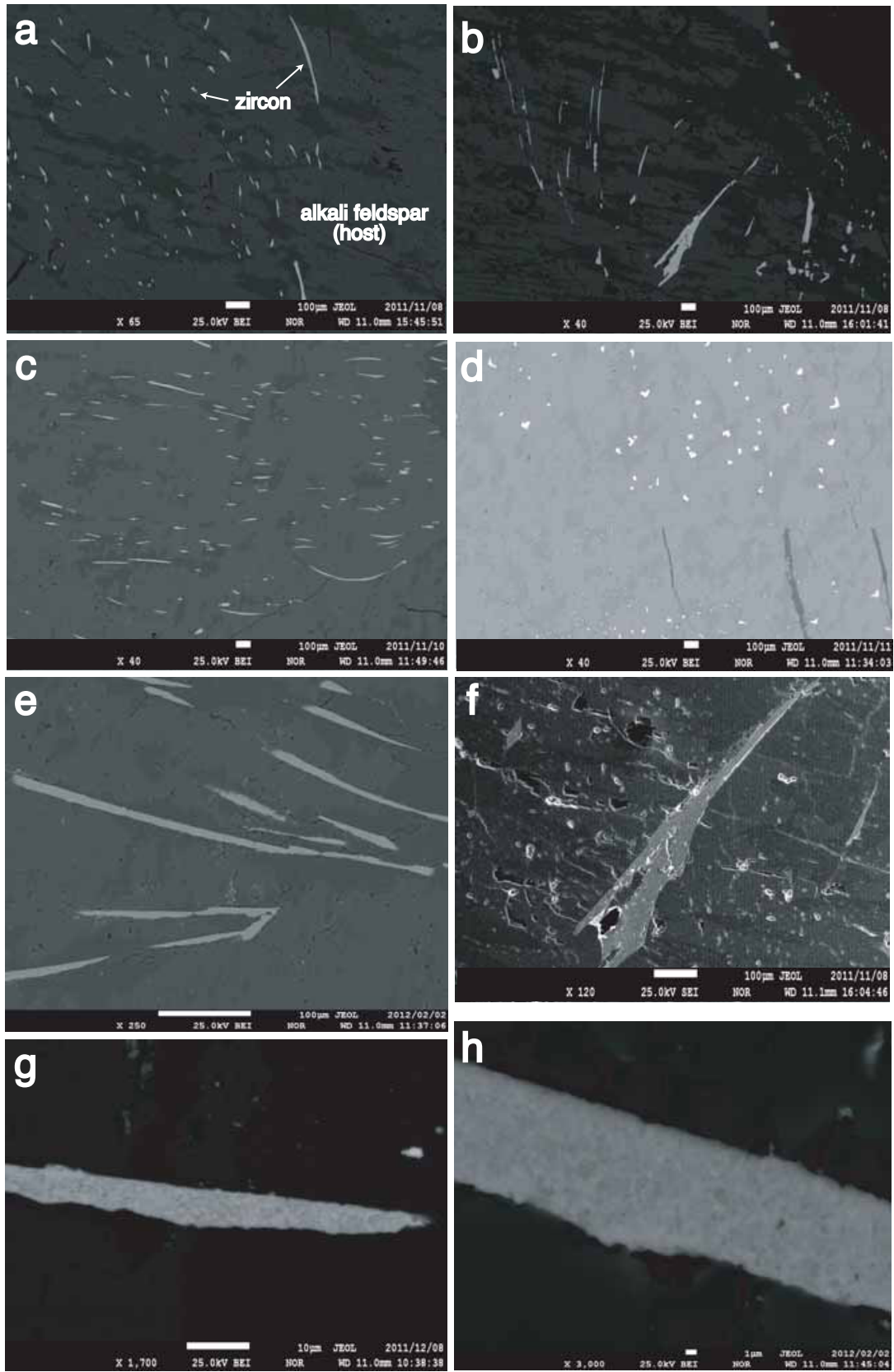
Type I ジルコンにみられる中心部・周辺部の違いやゾーニング組織のような内部組織は観察されなかった。Type II ジルコンには、BSE像における細かいまだら状組織が特徴的である(第8図g, h)。





第7図 アルカリ長石中 Type I ジルコンの BSE 像 (a, c - e, g, h) と SE 像 (b, f). c 軸断面における矩形～L～コの字型の形態変化が明瞭. a - d : 低倍率, e - h : 中倍率.

Fig. 7 Back-scattered electron (BSE) images (c-e, g, h) and secondary electron (SE) images (a, b, f) of Type I zircons in host alkali feldspars. Morphological variation from rectangular to U-shape through L-shape secondary electron (SE) images (a, b, f) in the section perpendicular to the c-axis is clearly seen in these images. a-d: Low magnification; e-h: intermediate magnification.



第8図 アルカリ長石中の Type II ジルコンの BSE 像 (a - e, g, h) と SE 像 (f). 不規則なひも状ジルコン界面が明瞭. a - d: 低倍率. e, f: 中倍率. g, h: 高倍率.

Fig. 8 BSE and SE images of Type II zircons. Irregular interfaces between string zircons and alkali feldspar are clearly seen (e-h). a-d: Low magnification; e, f: intermediate magnification; g, h: high magnification.



第1表 第11A図に示されている Type I ジルコンの化学組成. 分析番号は第11A図中の番号に対応.  
Table 1 Chemical compositions of Type I zircon shown in Fig.11A. Analysis numbers correspond to those in Fig. 11A.

Sample	ZIR-2-1									
Type	Type I - clear (core)					Type I -clear (rim)				
Analysis No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(wt.%)										
SiO <sub>2</sub>	31.10	31.86	31.74	31.48	31.60	30.65	30.71	29.62	30.30	30.50
ZrO <sub>2</sub>	49.82	52.45	53.16	53.04	53.55	48.27	48.87	49.71	47.94	49.99
HfO <sub>2</sub>	4.83	5.08	5.08	5.20	5.19	4.56	4.30	4.64	4.63	4.97
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.14	0.70	0.79	0.66	0.70	1.27	1.20	1.09	1.01	0.80
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	n.d.
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.20	0.27	0.21	0.21	0.41	0.38	0.37	0.30	0.41
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	0.06	0.15	0.04	0.05	0.08
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77	0.45	0.60	0.66	0.50	0.77	0.98	0.85	0.84	0.88
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.16	0.24	0.18	0.15	0.24	0.27	0.22	0.24	0.16
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.91	2.34	2.40	2.08	2.13	3.41	3.35	3.06	3.15	2.78
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53	0.57	0.71	0.48	0.54	0.76	0.67	0.60	0.78	0.65
ThO <sub>2</sub>	1.68	1.22	0.88	1.00	0.87	2.09	2.14	2.34	2.37	1.97
UO <sub>2</sub>	5.55	5.27	4.08	4.85	4.61	6.03	5.91	6.31	6.67	6.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.83	0.60	0.54	0.55	0.58	1.12	1.01	1.13	0.99	0.94
Total	99.72	100.90	100.54	100.36	100.62	99.63	100.00	99.96	99.25	100.25
Atomic proportion based on 4 oxygen atoms										
Si	1.022	1.026	1.022	1.018	1.017	1.017	1.016	0.988	1.015	1.007
Zr	0.799	0.823	0.835	0.837	0.841	0.781	0.788	0.809	0.783	0.805
Hf	0.045	0.047	0.047	0.048	0.048	0.043	0.041	0.044	0.044	0.047
Y	0.020	0.012	0.014	0.011	0.012	0.022	0.021	0.019	0.018	0.014
Eu	-	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-
Dy	0.004	0.002	0.003	0.002	0.002	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004
Ho	0.001	-	0.001	-	-	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
Er	0.008	0.005	0.006	0.007	0.005	0.008	0.010	0.009	0.009	0.009
Tm	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002
Yb	0.029	0.023	0.024	0.021	0.021	0.035	0.034	0.031	0.032	0.028
Lu	0.005	0.006	0.007	0.005	0.005	0.008	0.007	0.006	0.008	0.007
Th	0.013	0.009	0.007	0.007	0.006	0.016	0.016	0.018	0.018	0.015
U	0.041	0.038	0.029	0.035	0.033	0.045	0.044	0.047	0.050	0.045
P	0.023	0.016	0.015	0.015	0.016	0.031	0.028	0.032	0.028	0.026
Total	2.011	2.008	2.010	2.007	2.008	2.012	2.013	2.010	2.010	2.010

## 6. ジルコン中の元素分布

### 6.1 Type I ジルコン

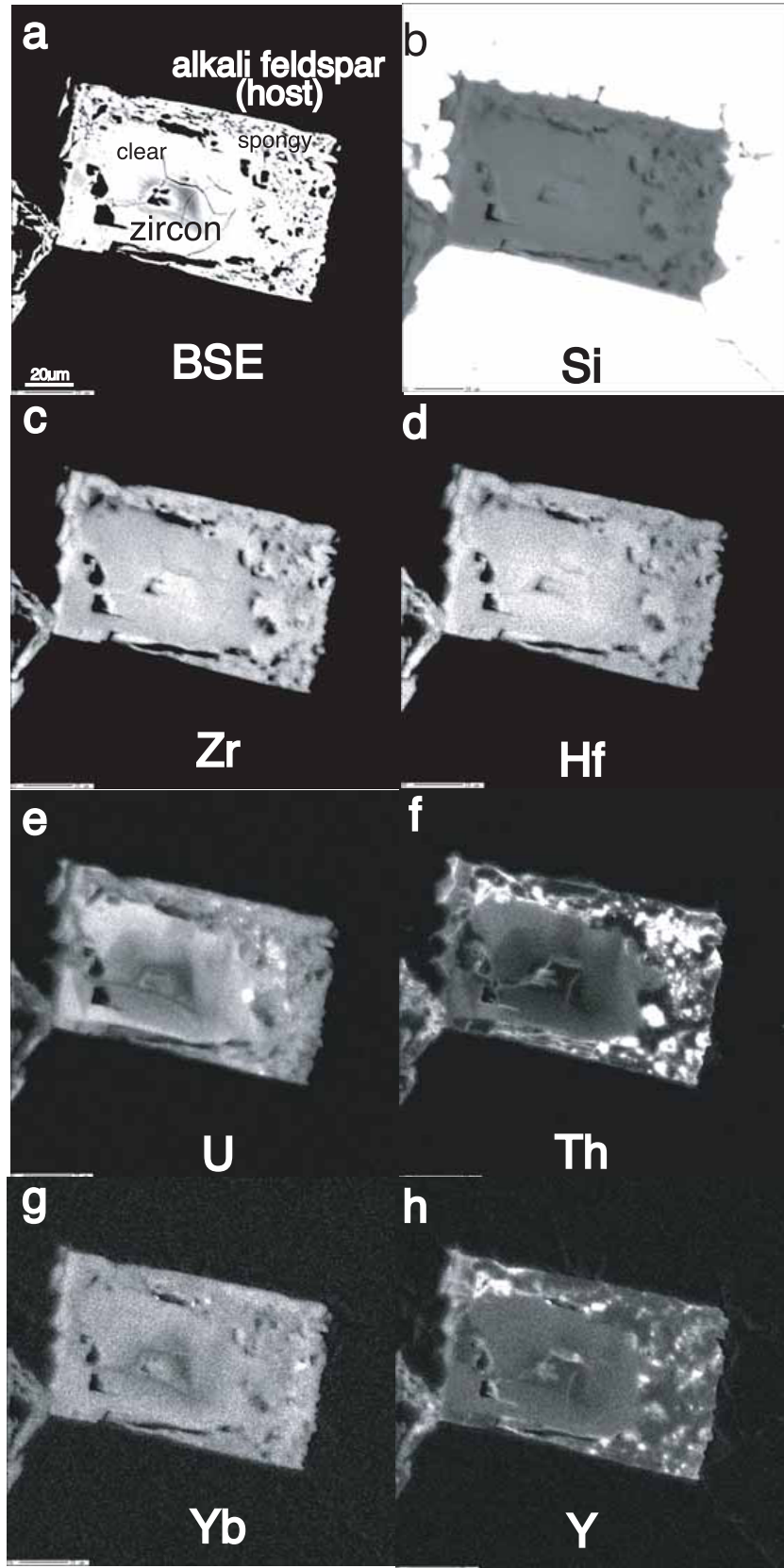
BSE 像における Type I ジルコンの clear 部分と spongy 部分での明るさの違いは、平均原子番号の違いをもたらす含有元素の違いによるものである。今回の元素マッピングの結果、Zr を置換する Hf 及び REE (Yb, Y, Dy 等) や放射性元素 (U, Th) 等の分布パターンが複合的にジルコンのゾーニング組織を支配していることが分かった。

Type I のジルコンに特徴的に観察される中心部と周辺部が clear 部分と spongy 部分に分かれている組織の個々の元素分布パターンを具体的に示す (一例を第9図に示す)。Zr と Hf は、基本的なゾーニング組織として、ともに中心部の内側部分に多くより外側部分で相対的に少ない単純な場合が多い。REE や放射性元素 (U, Th) は、Zr と Hf とは逆の分布パターンを示すが、元素ごとのパターンの違いもありまたパッチ状ゾーニングが介在して

いる場合もあり単純ではない。一方、spongy 部分での元素分布パターンはいずれの元素についても非常に不均質であり元素ごとの違いもあり複雑である。なお、ほとんど clear 部分のみからなる Type I ジルコンにおいても、単純なゾーニング組織の場合は、基本的に上で述べた clear 部分の化学組成の変化パターンと同じである。ただし、既に述べたようにパッチ状ゾーニングや振動ゾーニングが介在する場合はやや複雑なパターンになる。

周辺部の spongy ジルコンにおける元素分布は、BSE 像で観察された (第7図) ようにまだら状組織を示している (第9図)。特に、放射性元素である U や Th の分布に、まだら状組織が顕著に現れる場合が多いが、REE の場合も含めて結晶ごとの変化もある。Th は、U や REE のまだら状組織とは一致する場合もあるが一致しない場所もあり、複雑である。

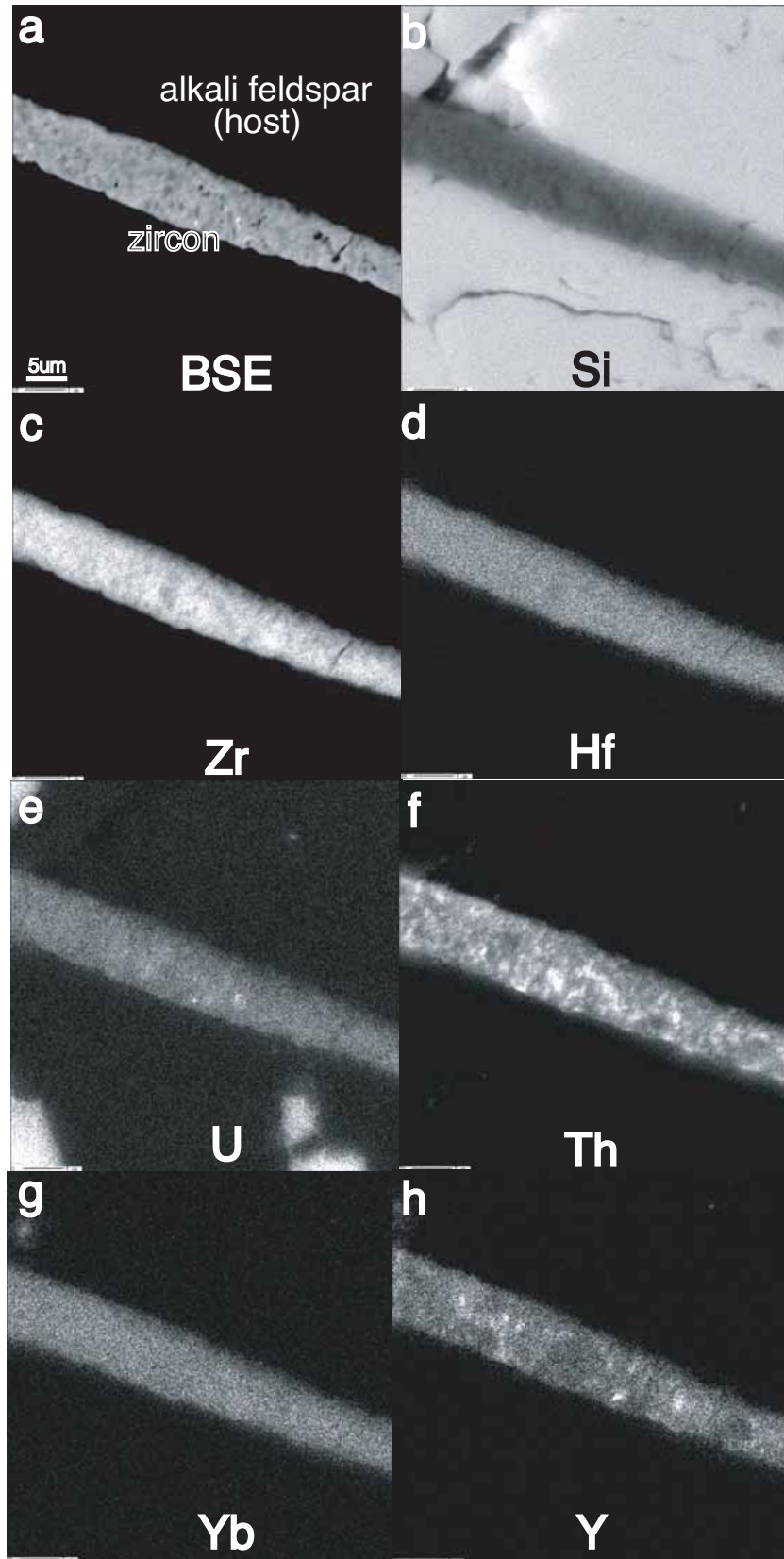
Spongy ジルコン中のマイクロポアの部分では、基本的に大多数の元素が枯渇した分布パターンを示す。しか



第9図 Clear部分とspongy部分からなるType IジルコンについてのBSE像と7種類の元素マップ。中心部のclear部分では4重のゾーニング組織が、周辺部のspongy部分では大小のマイクロポアと不規則な元素分布が特徴的である。

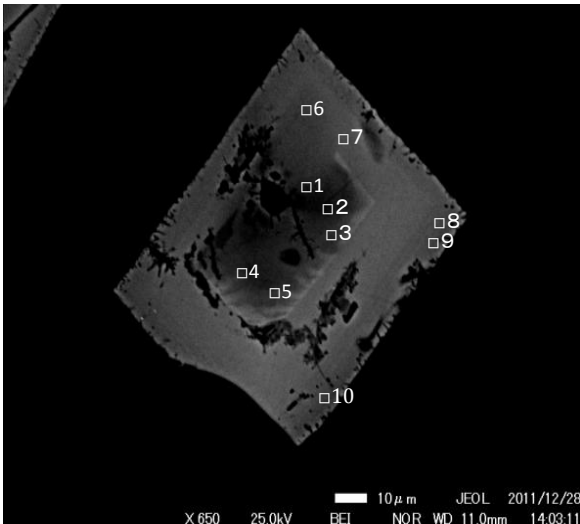
Fig. 9 BSE image and distribution maps of seven elements in a Type I zircon consisting of inner clear part and outer spongy part. Four zones are seen in the inner clear part, and irregular element distributions with micropores of variable size are seen in the outer spongy part.





第 10 図 Type II ひも状ジルコンについての BSE 像と 7 種類の元素マップ. 不規則なジルコン界面 (a), マイクロポアの分布 (a, b), 斑点状の元素分布 (c, e, f, h) が特徴的である.

Fig. 10 BSE image and distribution maps of seven elements for a Type II zircon having string to stringer morphology. Irregular interface between zircon and alkali feldspar, distribution pattern of micropores and mottled pattern of element distributions are characteristic.



第 11A 図 定量分析点が生じているほぼ clear 部分のみからなる Type I ジルコンの BSE 像。大きな空隙を挟む 3-4 重のゾーンが見られる。

Fig. 11A BSE image of a Type I zircon consisting almost of clear part on which quantitatively-analyzed points are plotted. It consists of three or four zones with intercalated crevices.

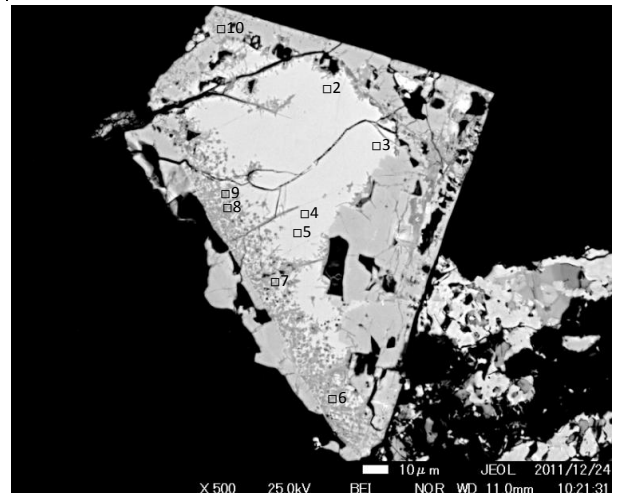
し、既に述べたようにマイクロポアの内部にトール石のような包有物が存在する 경우가多く、これにより Th 等の元素の局所的な濃集パターンが認められる。

## 6.2 Type II ジルコン

Type II ジルコンは幅の狭い微小なジルコンなので、そこに認められる不均質な元素分布パターンについては、Type I の周辺部の spongy 部分の場合と同じく倍率を上げてマッピングを行っても鮮明な元素パターンを得ることができない場合が多い。ここでは代表的なひも状 Type II ジルコンをマッピングした結果を例示する (第 10 図)。本タイプのジルコンは、基本的には Type I ジルコンの周辺部 spongy 部分に相当する特徴を示しており (第 10 図)、まだら状組織を示す元素分布が確認できる。いずれの元素についても、非常に不均質なまだら状分布パターンである。異種微小鉱物の存在 (例えばトール石) も関係しているマイクロポア中での元素分布が複雑に見える。

## 7. ジルコンの化学組成

結晶全体がほぼ clear な Type I ジルコンについての代表的な分析結果とその分析位置を、それぞれ第 1 表と第 11 A 図とに示す。また、中心部の clear 部分と周辺部の spongy 部分が共存している Type I ジルコンについての分析結果の一例とその分析位置を、それぞれ第 2 表と第 11 B 図とに示す。更に、Type II ジルコンのうち代表的



第 11B 図 定量分析点が生じている、内側の clear 部分と外側の spongy 部分からなる Type I ジルコンの BSE 像。

Fig. 11B BSE image of a Type I zircon consisting of inner clear part and outer spongy part on which quantitatively-analyzed points are plotted.

な二つの粒子についての分析結果と分析位置を、それぞれ第 3, 4 表と第 12 A, B 図とに示す。Type I ジルコンの clear 部分については、化学分析値の総重量合計として 100 wt.% 前後の値が得られ、それらから計算されたイオン数 (O=4) も化学量論をほぼ満たす分析結果となった。Type I ジルコンの spongy 部分及び Type II ジルコンは、ともに総重量合計が 95 wt.% 程度あるいはそれ以下にしかならない場合が多いが、化学量論からはずれる場合は少ない。第 5 表に、第 1 表-第 4 表のデータのうちの主要酸化物組成 (wt.%) についての組成変化及び平均値をまとめた。ただし、そのうちの Type I spongy ジルコンについては、ここで示した分析数が 5 と極めて少ないので参考値に留まる。以下、第 5 表をもとに、Type I と Type II のジルコンの化学組成とその組成変化の概要について記述する。

### 7.1 Type I ジルコン

Type I の clear 部分・spongy 部分ともに、Hoshino *et al.* (2010) が報告した日本ペグマタイト中のジルコンが示す化学組成の変化範囲に収まっている (第 14 図 b)。既に述べたように、Type I ジルコンのうちの spongy 部分は、酸化物合計総重量がほぼ 100 wt.% である clear 部分と対照的に、酸化物合計総重量が 100 wt.% よりかなり低くなる (90-96 wt.%)。しかし、Type I spongy ジルコンの組成については、既に言及したように、マイクロポアが多いことに加えて細かいまだら状組成変化が存在するにも関わらず、化学量論がほぼ成り立っている。第 5 表で



第2表 第11B図に示されている Type I ジルコンの化学組成. 分析番号は第11B図中の番号に対応.

Table 2 Chemical compositions of Type I zircon shown in Fig. 11A. Analysis numbers correspond to those in Fig. 11A.

Sample	ZIR-3-10									
Type	Type I - clear					Type I - spongy				
Analysis No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(wt.%)										
SiO <sub>2</sub>	29.70	29.41	29.25	29.53	29.66	27.41	29.17	26.84	26.57	26.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.11	0.04	0.30	0.19	0.23
ZrO <sub>2</sub>	50.79	50.15	52.17	51.13	51.50	48.22	48.47	45.40	45.16	44.60
HfO <sub>2</sub>	4.81	4.72	4.88	4.97	4.90	4.72	4.97	4.61	4.72	4.56
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.91	0.84	0.88	0.83	0.81	0.78	0.68	1.66	1.36	1.35
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.18	0.23	0.22	0.33	0.22	0.23	0.38	0.33	0.28
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	0.09	n.d.	0.04	0.09	0.06	0.07	0.09	0.04	n.d.
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.69	0.63	0.71	0.60	0.54	0.57	0.57	0.62	0.51	0.57
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.12	0.16	0.18	0.10	0.14	0.18	0.11	0.06	0.09
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.19	2.33	2.49	2.62	2.72	2.15	2.32	2.15	2.28	2.21
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	0.58	0.53	0.74	0.61	0.51	0.55	0.45	0.59	0.48
ThO <sub>2</sub>	3.01	3.15	2.41	2.35	2.07	2.08	1.94	2.18	2.00	2.97
UO <sub>2</sub>	7.23	7.17	6.53	6.91	6.77	6.03	6.20	5.30	5.65	5.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.73	0.82	0.86	0.84	0.81	0.83	0.77	0.74	0.91	1.07
SrO	0.13	0.18	0.19	0.08	0.10	0.14	0.11	0.18	0.06	0.12
F	n.d.	0.31	0.23	0.03	n.d.	0.42	n.d.	0.10	0.23	0.24
Total	101.15	100.68	101.52	101.07	101.01	94.46	96.27	91.11	90.64	90.44
Atomic proportion based on 4 oxygen atoms										
Si	0.986	0.977	0.963	0.979	0.982	0.962	1.004	0.979	0.973	0.974
Al	0.001	0.001	-	-	-	0.005	0.002	0.013	0.008	0.010
Zr	0.823	0.812	0.838	0.827	0.832	0.825	0.813	0.807	0.807	0.797
Hf	0.046	0.045	0.046	0.047	0.046	0.047	0.049	0.048	0.049	0.048
Y	0.016	0.015	0.015	0.015	0.014	0.015	0.013	0.032	0.026	0.026
Eu	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-
Dy	0.003	0.002	0.003	0.002	0.004	0.003	0.003	0.005	0.004	0.003
Ho	-	0.001	-	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	-
Er	0.007	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.007
Tm	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
Yb	0.022	0.024	0.025	0.027	0.028	0.023	0.024	0.024	0.025	0.025
Lu	0.006	0.006	0.005	0.007	0.006	0.005	0.006	0.005	0.007	0.005
Th	0.023	0.024	0.018	0.018	0.016	0.017	0.015	0.018	0.017	0.025
U	0.053	0.053	0.048	0.051	0.050	0.047	0.047	0.043	0.046	0.042
P	0.021	0.023	0.024	0.024	0.023	0.025	0.023	0.023	0.028	0.033
Sr	0.003	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.002	0.004	0.001	0.003
F	-	0.033	0.024	0.003	-	0.046	-	0.012	0.026	0.028
Total	2.010	2.026	2.021	2.010	2.010	2.031	2.009	2.022	2.025	2.025

は, その spongy ジルコンの総重量減少分が主として主成分の SiO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> の主成分であるように思えるが, 現在のところ断定できる段階ではない. Type I ジルコンを通して注目されるのは, 放射性元素の UO<sub>2</sub> 含有量 (約 4 - 7 wt.%) と ThO<sub>2</sub> 含有量 (約 1 - 3 wt.%) である. 既に Hoshino *et al.* (2010) は, 花崗岩ジルコンに比べて花崗岩質ペグマタイトジルコンの放射性元素含有量が高いという特徴付けを行っているが, 本ペグマタイト Type I ジルコンの特に UO<sub>2</sub> 含有量はそれらの中でも高い方のグループに入る. それに比べて, HREE の含有量 (合計) は, 3.0 wt.% - 7.1 wt.% の間で変化しそれほど高くない.

## 7.2 Type II ジルコン

Type II spongy ジルコンの各酸化物成分の合計総重量は, Type I spongy ジルコンと同様 100 wt.% よりかなり低くなる場合が多い (場合によっては 80 wt.% 台). 第5表では, Type I の spongy ジルコンと Type II の spongy ジルコンの化学組成に違いがあるように思えるが, 前者の分析数が少ないので詳細は不明である. ここでは Type I clear ジルコンと Type II spongy ジルコンの比較をして, 両タイプ間の化学組成の違いを述べる. Type I clear ジルコンと比較して, Type II spongy ジルコンの方の量が多い成分は, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の3成分であり, 逆に量が少ない成分は, HfO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub> の

第3表 第12A図に示されている Type II ジルコンの化学組成. 分析番号は第12A図中の番号に対応.  
Table 3 Chemical compositions of Type II zircon shown in Fig. 12A. Analysis numbers correspond to those in Fig. 12A.

sample	ZIR-12-1								
Type	Type II								
Analysis No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(wt.%)									
SiO <sub>2</sub>	28.81	28.53	29.01	29.93	37.38	36.36	35.52	34.00	33.76
ZrO <sub>2</sub>	51.55	49.84	50.49	51.32	47.91	45.45	47.96	56.50	56.45
HfO <sub>2</sub>	4.08	4.10	3.98	4.02	3.61	3.56	3.80	4.44	4.30
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.06	0.50	0.67	1.23	0.66	1.11	0.88	0.39	0.59
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.12	0.22	0.42	0.15	0.31	0.22	0.08	0.05
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.05	n.d.	0.05	n.d.	0.11	n.d.	0.08	n.d.
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.33	0.31	0.34	0.28	0.30	0.33	0.21	0.25
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.52	1.57	1.54	1.49	1.03	0.91	1.05	0.85	1.10
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49	0.38	0.45	0.26	0.42	0.24	0.29	0.25	0.34
ThO <sub>2</sub>	3.35	3.30	3.91	3.82	4.20	6.38	4.96	1.76	1.81
UO <sub>2</sub>	1.98	2.22	1.73	2.35	1.53	1.12	1.39	1.33	2.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.54	1.33	1.73	0.89	1.22	1.24	1.16	0.74	0.73
Total	95.17	92.38	94.04	96.10	98.38	97.08	97.61	100.64	101.46
Atomic proportion based on 4 oxygen atoms									
Si	0.976	0.993	0.988	1.006	1.149	1.146	1.119	1.050	1.042
Zr	0.852	0.846	0.838	0.841	0.718	0.699	0.737	0.851	0.849
Hf	0.039	0.041	0.039	0.039	0.032	0.032	0.034	0.039	0.038
Y	0.019	0.009	0.012	0.022	0.011	0.019	0.015	0.006	0.010
Eu	-	0.001	-	-	-	-	0.001	-	-
Dy	0.002	0.001	0.002	0.005	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001
Ho	0.001	0.001	-	0.001	-	0.001	-	0.001	-
Er	0.005	0.004	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002
Tm	0.001	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	0.016	0.017	0.016	0.015	0.010	0.009	0.010	0.008	0.010
Lu	0.005	0.004	0.005	0.003	0.004	0.002	0.003	0.002	0.003
Th	0.026	0.026	0.030	0.029	0.029	0.046	0.036	0.012	0.013
U	0.015	0.017	0.013	0.018	0.011	0.008	0.010	0.009	0.014
P	0.044	0.039	0.050	0.025	0.032	0.033	0.031	0.019	0.019
Total	2.001	1.998	1.997	2.006	1.999	2.001	2.000	2.000	2.001

5成分である。微量の Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には両タイプごとの違いはないといえる。主成分の SiO<sub>2</sub> については平均値では両タイプの間にほとんど変化がないようにみえるが、Type II spongy ジルコンは Type I clear ジルコンに比べて組成変化の幅が大きい。ZrO<sub>2</sub> については、Type II spongy ジルコンの方が Type I clear ジルコンに比べてその平均値が若干低い。以上のうち、特に注目されるのは、UO<sub>2</sub> 量の顕著な違いである。それに加えて、少量成分ではあるが P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量の違いが、HREE<sup>3+</sup> + P<sup>5+</sup> = Zr<sup>4+</sup> + Si<sup>4+</sup> という置換の観点から注目される。なお、ThO<sub>2</sub> 量の違いについては、微細なトール石の存在が分析値に影響してい

る可能性がある。本 Type II spongy ジルコンにおいても、Type I spongy ジルコンと同様多数のマイクロポアを伴うことに加えて不規則な組成変化がより細かく存在するので、タイプごとの比較の観点からの組成変化の詳細の検討は今後の課題である。

### 8. CL スペクトル

本ジルコンは、紫外線による蛍光を発しない。しかし、一方で普遍的に CL 発光が認められる。REE や構造欠陥に起因するジルコンの CL 発光はその生成起源や地質過

第4表 第12B図に示されている Type II ジルコンの化学組成. 分析番号は第12B図中の番号に対応.

Table 4 Chemical compositions of Type II zircon shown in Fig. 12B. Analysis numbers correspond to those in Fig. 12B.

Sample	ZIR-12-3									
Type	Type II									
Analysis No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(wt.%)										
SiO <sub>2</sub>	29.53	26.10	29.84	29.60	27.15	28.48	26.66	25.96	25.02	26.16
ZrO <sub>2</sub>	51.20	48.68	51.20	48.96	46.94	45.82	48.23	46.42	43.44	42.29
HfO <sub>2</sub>	3.60	3.70	3.63	3.69	3.70	3.62	3.50	3.32	3.15	3.04
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.22	1.74	0.93	1.19	1.72	1.98	1.90	1.75	3.05	2.88
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	n.d.	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.33	n.d.	0.26	0.33	0.42	0.27	0.31	0.55	0.63
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.09	0.08	0.09	0.14	n.d.	0.07	0.10	0.16	0.21
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	0.33	0.36	0.36	0.47	0.44	0.47	0.41	0.60	0.69
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	0.05	0.08	n.d.	n.d.	n.d.	0.12	n.d.	n.d.	0.06
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50	1.20	1.69	1.35	1.49	1.31	1.41	1.44	1.30	1.70
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.30	0.47	0.36	0.29	0.32	0.34	0.30	0.39	0.36
ThO <sub>2</sub>	2.00	2.93	1.79	1.68	2.00	2.50	2.82	3.52	5.41	5.24
UO <sub>2</sub>	2.84	1.48	3.20	2.09	1.96	1.59	2.02	2.41	1.39	1.44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.91	2.39	1.09	1.84	1.80	1.81	1.48	1.43	1.97	2.01
Total	94.02	89.32	94.43	91.47	87.97	88.29	89.27	87.37	86.41	86.70

Atomic proportion based on 4 oxygen atoms

Si	1.006	0.938	1.009	1.014	0.984	1.016	0.966	0.967	0.950	0.982
Zr	0.851	0.853	0.845	0.818	0.829	0.797	0.852	0.843	0.805	0.774
Hf	0.035	0.038	0.035	0.036	0.038	0.037	0.036	0.035	0.034	0.033
Y	0.022	0.033	0.017	0.022	0.033	0.038	0.037	0.035	0.062	0.057
Eu	0.001	-	0.001	-	-	-	-	-	-	-
Dy	0.002	0.004	-	0.003	0.004	0.005	0.003	0.004	0.007	0.008
Ho	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	-	0.001	0.001	0.002	0.003
Er	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.007	0.008
Tm	-	0.001	0.001	-	-	-	0.001	-	-	0.001
Yb	0.016	0.013	0.017	0.014	0.016	0.014	0.016	0.016	0.015	0.020
Lu	0.004	0.003	0.005	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.005	0.004
Th	0.016	0.024	0.014	0.013	0.016	0.020	0.023	0.030	0.047	0.045
U	0.022	0.012	0.024	0.016	0.016	0.013	0.016	0.020	0.012	0.012
P	0.026	0.073	0.031	0.053	0.055	0.055	0.045	0.045	0.064	0.064
Total	2.006	1.996	2.003	1.999	2.002	2.002	2.005	2.005	2.008	2.009

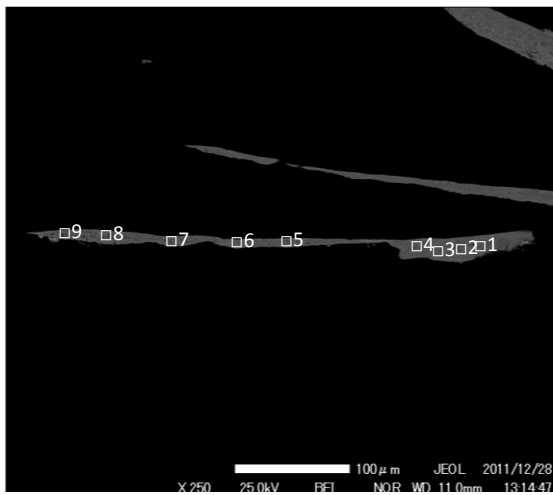
程の研究に非常に重要である (例えば, 鹿山, 2006) にもかかわらず, 一般には像観察が主である (Corfu *et al.*, 2003). 日本産のジルコン CL スペクトルデータについても, 進野 (1989) がジルコンの蛍光発光現象の解説の中で言及している例を除いてこれまでほとんどないことから, ここで予報的に記載する. Type I ジルコンについて CL スペクトル測定を行ったところ, clear 部分・spongy 部分ともにほぼ同じ波長でピークが見られた (第13図). 575 nm 付近のピークが最大強度をもち 475 nm, 550 nm, 520 nm 付近のピークと続く. 発光強度は clear 部分よりも spongy のほうがすべての結晶で強い. また, spongy 部分においては局所的に強い強度を示す場所あることが観察された. 得られたピークの形状はいずれも比較的シャープのように思えるが, 各ピークがいずれも重複しているため正確なピーク波長については今後ピーク分離作業を行う必要がある.

## 9. 議論

### 9.1 田上ペグマタイト中のジルコンの形態

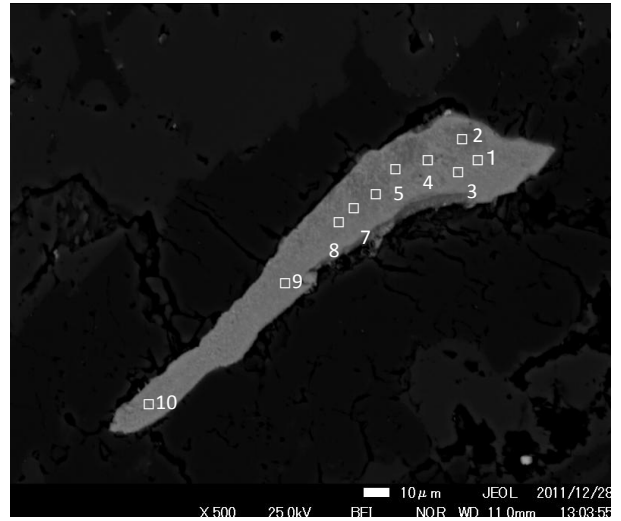
ほとんどすべてのジルコンは, 一般的に {100} と {110} の角柱と {101} と {211} の両錐からなるが, 角柱と両錐の長さの比率には大きな変化がみられ, その形態変化は母岩並びに生成温度に依存するとされている (Pupin, 1980; 林, 1990; 林ほか, 1990). 本報で記載した田上花崗岩ペグマタイト中のジルコンは, c 軸方向に著しく伸長した長柱状 (Type I) ・ひも状 (Type II) であり, 上記文献に示されているパターンに収まらない特徴を示している. 国外におけるこれまでの記載の中で類似と推測される形態は, Rubin *et al.* (1989) が写真で示している多角形の “hydrothermal zircon” から伸びる “stringer” ジルコンと, Smith *et al.* (1991) がカナダ Thor Lake からのジルコンについて, あまり複屈折率の低くないタイプの





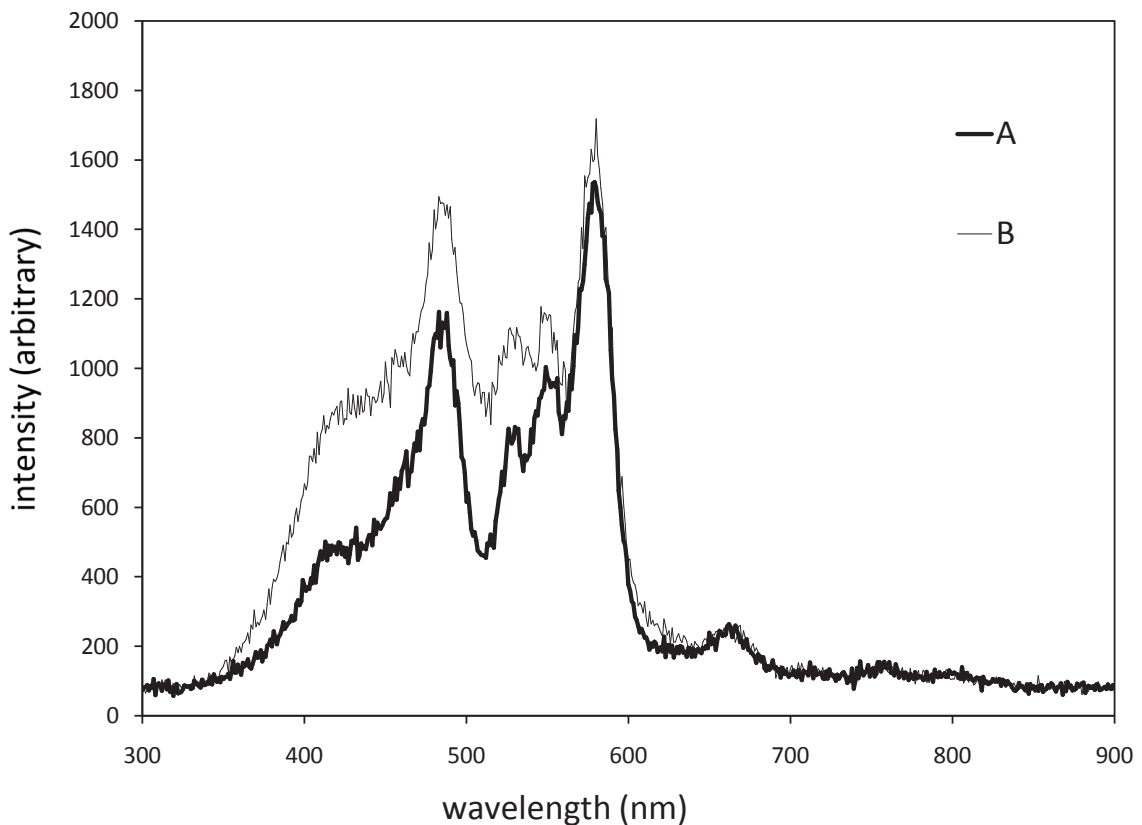
第12A図 定量分析点が示してある, spongyでひも状の Type II ジルコンのBSE像.

Fig. 12A BSE image of a Type II spongy string-shape zircon on which quantitatively-analyzed points are plotted.



第12B図 定量分析点が示してある, spongyでひも状の Type II ジルコンのBSE像.

Fig. 12B BSE image of a Type II spongy string-shape zircon on which quantitatively-analyzed points are plotted.



第13図 Type I ジルコンにおける clear 部分 (A) と spongy 部分 (B) の CL スペクトル.

Fig. 13 Cathodoluminescence spectra of clear part (A) and spongy part (B) in a Type I zircon.

第5表 Type I の clear 及び spongy 部分と Type II spongy ジルコンの化学組成の変化範囲と平均値。  
Table 5 Variation ranges and averages of chemical compositions of Type I clear, Type I spongy and Type II spongy zircons.

(wt.%)	Type I				Type II	
	clear		spongy		spongy	
	range	average	range	average	range	average
SiO <sub>2</sub>	29.25 - 31.86	30.47	26.57 - 29.17	27.31	25.02 - 37.38	29.88
ZrO <sub>2</sub>	47.94 - 53.55	50.83	44.60 - 48.47	46.37	42.29 - 56.50	48.98
HfO <sub>2</sub>	4.30 - 5.20	4.85	4.56 - 4.97	4.72	3.04 - 4.44	3.73
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.66 - 1.27	0.91	0.68 - 1.66	1.17	0.39 - 3.05	1.34
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18 - 0.41	0.29	0.22 - 0.38	0.29	0.05 - 0.63	0.28
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04 - 0.15	0.07	0.04 - 0.09	0.06	0.05 - 0.21	0.10
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45 - 0.98	0.70	0.51 - 0.62	0.56	0.21 - 0.69	0.39
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08 - 3.41	2.66	2.15 - 2.32	2.22	0.85 - 1.70	1.34
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48 - 0.78	0.62	0.45 - 0.59	0.52	0.24 - 0.49	0.35
ThO <sub>2</sub>	0.87 - 3.15	1.97	1.94 - 2.97	2.23	1.68 - 6.38	3.34
UO <sub>2</sub>	4.08 - 7.23	6.00	5.13 - 6.20	5.66	1.12 - 3.20	1.90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.54 - 1.13	0.82	0.74 - 1.07	0.86	0.73 - 2.39	1.44
Total	99.25 - 101.52	100.44	90.44 - 96.27	92.58	86.41 - 101.46	93.06
	n=15		n=5		n=19	

ジルコンについて“Such crystals locally occur in stringers that may form the skeletal outline of a pre-existing phase, now otherwise completely replaced by quartz.”との一文で触れている例に留まる。細く伸びている結晶では、急冷貫入岩中の“needle-shaped acicular zircon”の急速成長の証拠として紹介されている“skeletal zircon”の例 (Corfu *et al.*, 2003 の Fig. 3.8) もあるが、写真を見る限り異なる産状である。また、Type I の長柱状のジルコン結晶の断面において、通常の矩形のみならず L 字形～コの字形のような一連の断面形状変化が観察されたが、このような特徴も筆者たちが調べた範囲では国内・国外を問わずほとんどない。産状は全く異なるが、海嶺火山岩中のジルコンの形態として skeletal とされているコの字型ジルコンが最近報告されている (Schmitt *et al.*, 2011) のが唯一の例であろう。

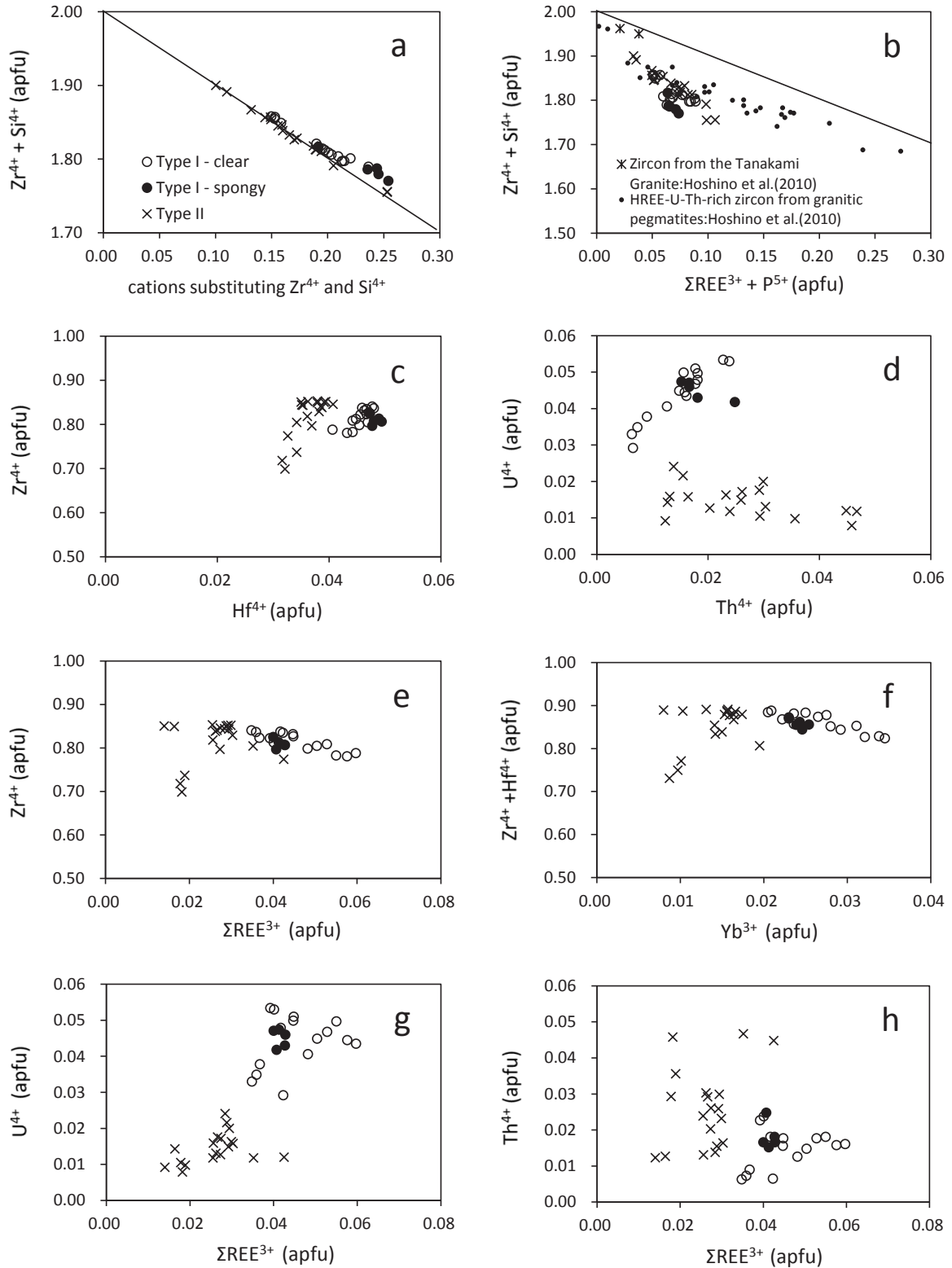
国内ではかつていくつかの産地のペグマタイトジルコンが似たような長柱状かつ放射状に産することが既に報告されている (松原, 1959; 長島・長島, 1960)。例えば、松原 (1959) は福島県石川のジルコンについて、「後者 (ペグマタイトジルコン) は灰褐色不透明で玻璃光沢をもち、主面 m, p のほかに小面を伴うことがあり、放射状に集合することが多く、またゼノタイムと連晶することも少なくない。」と記している。また、長島・長島 (1960) は岐阜県苗木の変種ジルコンについて、「良品は砂鉱から産する。色は褐黒～濃緑、条痕無色、錐面が大きく発達し柱面は次第に細くつぼまったもの、或はそれが多数集合し、肉眼的には頭は丸く仏頭状になった集合体などがある。単晶では長さ 5 mm, 径 1 mm ぐらい、集合体中の個体もやはり 5 mm ほどである。」としている。既に述べたように、今回報告した Type II のひも状のジルコ

ンは、まれにルーペで確認できる場合があるが、一般的には長石中の赤色ハローとして分かる程度で個々の結晶はほとんど識別できず、顕微鏡あるいは EMPA 像観察によってはじめてその詳しい記載が可能になる。しかし、国内のペグマタイトジルコンについては、鏡下での観察を含めた詳しい観察結果が報告されていない。今回記載したひも状ジルコンのような形態の特徴は、その意味で国内では初記載であると言える。

なお、田上ペグマタイト産のジルコンの形態に限っては、これまでに次のような記載がある。すなわち、「細長なる結晶が多数放射状に密着簇生する球形～円錐形のもの＝尖った方がトパーズに突っ込み外側が丸みある円錐状」(川崎, 1939), 「2 mm × 1 mm の射出柱状集合体・1 mm × 1 mm の見事な結晶」(益富, 1933), 「傘状集合体 (中は玉ネギ形)・半球状集合体・トパーズの表面に半ば埋もれた放射状～亀甲状」(以上、長島・長島, 1960) との記載である。このうち、川崎 (1939) は 9 種のスケッチを示し、長島・長島 (1960) は写真を示している。これらの集合体は今回報告した Type I・II とは全く異なるが、集合体を構成する個々のジルコンの形態は長柱状であるのでその点での共通性を認めることができる。

## 9.2 田上ペグマタイトジルコンの化学組成の特徴

既に述べたように、spongy 部分はその酸化物合計総重量が 100 wt.% にならず 95 wt.% 以下の場合が多い。Hoshino *et al.* (2010) が多数分析した HREE-U-Th-rich の Type II ジルコンである日本のペグマタイト産ジルコンでも、同じように総重量が 100 wt.% よりかなり低い例がいくつかの産地の試料でみられる。しかし、今回 O=4 として計算した総陽イオン数はほぼ化学量論を満たして



第14図 田上ペグマタイトジルコンにおける組成変化を示す8種類の相関図(横軸と縦軸はいずれも0=4の場合のイオン数). (a) (Zr+Si) - 全置換元素の相関図, (b) (Zr+Si) - (HREE+P) の相関図 (Hoshino *et al.* (2010) の第4図), (c) Zr-Hf の相関図, (d) U-Th の相関図, (e) Zr-REE の相関図, (f) (Zr+Hf) - REE の相関図, (g) U-REE の相関図, (h) Th-REE の相関図.

Fig. 14 Eight diagrams showing correlations between zircon major elements (Zr and Si) and selected minor elements substituting them (Hf, U, Th, REE and P), which correspond to the compositional variation of the Tanakami pegmatite zircons. (a) Correlation diagram of (Zr+Si) - (all substituting elements), (b) that of (Zr+Si) - (HREE+P) (including the data shown in Fig. 4 of Hoshino *et al.*, 2010), (c) that of Zr-Hf, (d) that of U-Th, (e) that of Zr-REE, (f) that of (Zr+Hf)-REE, (g) that U-REE, (h) that of Th-REE.



いる。この要因については今後のさらなる検討が必要である。本稿の以下の議論では、ジルコン組成を clear ジルコンも spongy ジルコンも共通に扱うために、重量%ではなくて陽イオン数をもとにして行う。

今回得られた化学分析値(第1-4表)を、原子置換の関係(例えば、Hoskin and Schaltegger, 2003; Hoshino *et al.*, 2010)からグラフ化したのが第14図である。考えられる置換としては、 $\text{HREE}^{3+} + \text{P}^{5+} = \text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+} = \text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+} = \text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+} = \text{Zr}^{4+}$ がある。第14図aは、(Zr + Si)全体を Hf+REE+放射性元素(U, Th)+P(PはSiを置換)が置換して化学量論が成立していることを示している。本ペグマタイト中のジルコンの化学組成は、Hoshino *et al.* (2010)が報告している田上花崗岩中のジルコンとは明らかに異なる一方、同じく彼女らが示した日本のペグマタイト中のジルコンの組成変化と整合的である(第14図b)。ZrとHfの関係については、ジルコン-ハフノン固溶体として知られているように、両者は相補的な関係(負の相関)にあるはずである。しかし、本ペグマタイト中ジルコンの元素マップにおいて、概略Zrが多ければHfも多く、Zrが少なければHfも少ないという組成変化パターンがみられる(第9図)ように、今回のデータでは正の相関が認められる(第14図c)。この関係は、(Zr + Hf)全体をREEと放射性元素がそれぞれ置換している複合置換の問題と細かいオーダーでの組成変化の問題の二つの要因が重なっている結果であろう。次に、Zr (+Hf)を置換する放射性元素とREEについてみる。まず、放射性元素のUとThについては、Type I clear ジルコンにおいて正の相関がある(第14図d)。Type II spongy ジルコンにおいては両者の分布に相関がなく、元素分布のところで述べた各元素の分布パターンが複雑なことを裏付けている(第14図d)。REEはZr (+Hf)を置換しているので、当然両者には負の相関関係がみられるはずである。その一例として、第14図eにおいてREE全体とZrについての負の相関関係が示されている。ただし、この図においてもType II spongy ジルコンでは負の相関がみられず、spongy部分での各元素の分布パターンの複雑さを示唆している。ZrとREEとの置換関係をYbを例にして示したのが第14図fである。この図においてType I clear ジルコンでは非常に弱い負の相関があるようにも見えるが、いまのところ全体として明瞭な関係が見いだせない。放射性元素とREEとの関係について示したのが、第14図g, hである。Type I・Type II ジルコンともに、両者に正の相関は認められず、複雑な元素置換の特徴を確認する結果となっている。

マイクロポアの存在と不規則なまだら状組織が特徴である本 spongy ジルコンにおいて分析値の総重量%がかなり低くなる要因については今後の解析が必要であるが、次に述べるような関連する研究が進んでいる。Spongy部分ではメタミクト化の進行や加水化が起こっている可

能性がある(Aines and Rossman, 1986)。Smith *et al.* (1991)は、カナダThor Lake ジルコンの化学組成を対象に、より複雑な低いジルコンは含水量が多く(14 wt.%以上)、Si・Zr・Hfが全体として26 wt.%程度置換されていることを示した。Corfu *et al.* (2003)は、spongy ジルコンを hydrothermal zircon の特徴的組織として総括している。最近では、spongy (あるいは microporous) ジルコンが熱水流体から生成したという見解が更に一般的にもなっており(e.g., Hoskin, 2005; Pelletier *et al.*, 2007; Hoshino *et al.*, 2010), ZrとHfを含めた各種関連元素の熱水反応時における挙動としての“hydrothermal zircon”や“hydrated zircon”が注目されている(Hoskin, 2005; Johan and Johan, 2005; Lichtervelde *et al.*, 2009; Hay *et al.*, 2010 ほか)。本 spongy ジルコンが一般にツール石の微粒子を伴っていることも、hydrothermal zircon によく見られることである(Anderson *et al.*, 2008; Soman *et al.*, 2010)。Rubin *et al.* (1989)は、既に紹介したジルコン stringer の成因として vapor-phase から沈積したものであろうと推論している。また、Soman *et al.* (2010)は、Malawi のアルカリペグマタイト中のジルコンを詳しく研究し、本 spongy 組織と同じような組織を示している Zircon II が均質なジルコンである Zircon I を熱水反応過程で置換したことを明らかにした。これらのことから、本ペグマタイト中のジルコンについて、clear 部分は初生的な部分である一方、spongy ジルコンは熱水反応を受けた二次的な部分である可能性がある。しかし、田上ペグマタイト産 spongy ジルコン中において総重量%がかなり低くなっている要因については、問題が多く残されておりその解明は今後の課題である。

謝辞：本研究を行う一つの契機となったのは、筆者の一人(中野)が産業技術総合研究所 地質調査総合センターにおける「京都東南部図幅」作成に加わり、「第4章白亜紀火成岩類」を執筆する中でペグマタイト研究の重要性を改めて認識したことである。この経緯のなかで、産業技術総合研究所 地質情報研究部門 地殻岩石研究グループの竹内圭史氏には種々大変お世話をいただいた。主たる薄片製作作業は、産業技術総合研究所 地質標本館 地質試料調製グループの大和田 朗・佐藤卓見・福田和幸の各氏に行っていた。また、筑波大学の木股三善教授には、ジルコン研究と希土類元素の分析について親切なご指導をいただいた。周琵琶湖花崗岩団体研究グループの方々には、本研究を行うにあたり多くのご討論とご協力をいただいていた。更に、滋賀大学教育学部4回生・財津千穂氏には原稿整備に協力していただいた。原稿投稿後は、査読者の坂野靖行氏に丁寧に査読をしていただき原稿の不備をご指摘いただくとともに原稿を改善する多くの建設的なご指摘をいただいた。また、編集委員会副編集長の佐脇貴幸氏にも丁寧に原稿に目を

通していただき原稿の体裁を整えていただいた。同じく編集委員会の百目鬼洋平氏には原稿の取り扱いに関する全体のお世話をいただいた。以上の方々に厚くお礼を申し上げます。

## 文 献

- Abdalla, H. M., Helba, H. and Matsueda, H. (2009) Chemistry of zircon in rare metal granitoids and associated rocks, Eastern Desert, Egypt. *Resource Geol.*, **59**, 51-68.
- Aines, R. D. and Rossman, G. R. (1986) Relationships between radiation damage and trace water in zircon. *Am. Mineral.*, **71**, 1186-1193.
- Anderson, A. J., Wirth, R. and Thomas, R. (2008) The alteration of metamict zircon and its role in the remobilization of high-field-strength elements in the Georgeville granite, Nova Scotia. *Can. Mineral.*, **46**, 1-18.
- Belousova, E. A., Griffin, W. L. and O'Reilly, S. Y. (2006) Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotopic composition as a tool for petrogenetic modeling: Examples from eastern Australian granitoids. *Jour. Petrol.*, **47**, 329-353.
- Belousova, E. A., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y. and Fisher, N. I. (2002) Igneous Zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **143**, 602-622.
- Cassedanne, J. P., Baptista, A. and Cerny, P. (1985) Zircon hafnifere, samarskite et columbite d'une pegmatite du Rio Doce, Minas Gerais, Brasil. *Can. Mineral.*, **23**, 663-667.
- Cerny, P. and Siivola, J. (1980) The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XII. Hafnian zircon. *Can. Mineral.*, **18**, 313-321.
- Cerny, P., Meintzer, R. E. and Anderson, A. J. (1985) Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: selected examples of data and mechanisms. *Can. Mineral.*, **23**, 381-421.
- Cherniak, D. J. and Watson, E. B. (2003) Diffusion in zircon. In Hanchar, J. M. and Hoskin, P. W. O., eds., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**, 113-144.
- Cherniak, D. J., Hanchar, J. M. and Watson, E. B. (1997a) Rare-earth diffusion in zircon. *Chem. Geol.*, **181**, 99-111.
- Cherniak, D. J., Hanchar, J. M. and Watson, E. B. (1997b) Diffusion of tetravalent cations in zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **127**, 383-390.
- Corfu, F., Hanchar, J. M., Hoskin, P. W. O. and Kinny, P. (2003) Atlas of Zircon Textures. In Hanchar, J. M. and Hoskin, P. W. O., eds., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**, 469-500.
- Correia Neves, J. M., Lopes Nunes, J. E. and Sahama, T. G. (1974) High hafnian members of the zircon-hafnion series from the granite pegmatites of Xambezia, Mozambique. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **48**, 73-80.
- Forster, H. J. (2006) Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos*, **88**, 35-55.
- Gagnevin, D., Daly, J. S. and Kronz, A. (2010) Zircon texture and chemical composition as a guide to magmatic processes and mixing in a granitic environment and coeval volcanic system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **159**, 579-596.
- 林 正雄 (1989) ジルコン結晶形の定量的記載. 岩鉱, **84**, 152-158.
- 林 正雄 (1990) ジルコンの結晶形態と地球科学への応用. 地質学雑誌, **96**, 117-123.
- 林 正雄・渡辺公一郎・渡辺正美 (1990) 福岡市および周辺部に分布する花崗岩類中のジルコンの結晶形態. 岩鉱, **85**, 514-521.
- 林 宏樹・赤井純治 (2011) 高知県足摺岬環状複合岩体のジルコンにおける特異な内部組織と微量元素組成. 岩石鉱物科学, **40**, 1-12.
- Hanchar, J. M. and Hoskin, P. W. O. (2003, eds.) *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**, 500p
- Hay, D. C., Dempster, T. J., Lee, M. R. and Brown, D. J. (2010) Anatomy of a low temperature zircon outgrowth. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **159**, 81-92.
- Hoshino, M., Kimata, M., Nishida, N., Shimizu, M. and Akasaka, T. (2010) Crystal chemistry of zircon from granitic rocks, Japan: genetic implications of HREE, U and Th enrichment. *N. Jb. Mineral. Abh.*, **187/2**, 167-188.
- Hoshino, M., Watanabe, Y., Sanematsu, K., Kon, Y. and Shimizu, M. (2012) Characteristics of zircon suitable for REE extraction. *Inter. Jour. Mineral Process.*, **102-103**, 130-135.
- Hoskin, P. W. O. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 637-648.
- Hoskin, P. W. O. and Schaltegger, U. (2003) The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. In Hanchar, J. M. and Hoskin, P. W. O., eds., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**, 27-62.
- 石原舜三・中野聰志・寺島 滋 (2005) 近畿地方田上花崗岩の化学的特性 — 特に放射性元素と希土類元素の役割 —. 地質調査研究報告, **56**, 93-98.
- Johan, Z. and Johan, V. (2005) Accessory minerals of the Cinovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic:

- indicators of petrogenetic evolution. *Mineral. Petrol.*, **83**, 113-150.
- 唐木田芳文 (1954) 北九州白亜紀の花崗閃緑岩・花崗岩接触部における「ジルコン帯」の存在について. *地質学雑誌*, **60**, 517-532.
- Karakida, Y. (1967) Color changes in xenolith zircons. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **73**, 419-428.
- 川崎庄次 (1939) 滋賀縣田ノ上山の脈性黄玉に伴ふて産する變種ジルコン及びサマルスキー石の形態 (遺稿). 我等の鉱物, **8**, 370-375.
- 鹿山雅裕 (2006) ジルコンのカソードルミネッセンスおよびその地球化学への応用, 岡山理科大学自然科学研究所研究報告, **32**, 51-69.
- Kempe, U., Gruner, A. D., Renno, A. D., Wolf, D. and Rene, M. (2004) Discussion on Wang *et al.* (2000) 'Chemistry of Hf-rich zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China'. *Mineral. Mag.*, **68**, 669-675.
- 河野俊夫・中野聰志・下林典正 (2008) 滋賀県・田上花崗岩体小ペグマタイト産のマントル長石の形成過程. *地質学雑誌*, **114**, 435-446.
- Lichtervelde, M. V., Melcher, F. and Wirth, R. (2009) Magmatic vs. hydrothermal origins for zircon associated with tantalum mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada. *Am. Mineral.*, **94**, 439-450.
- London, D. (2008) Pegmatites. *Can. Mineral.*, Special Publication 10, 347 p.
- 松原秀樹 (1959) 福島県雲水峰周辺地域の地質およびペグマタイト調査報告 -ウラン・トリウム資源調査の基礎資料. *地調月報*, **10**, 191-200.
- 松本征夫・唐木田芳文 (2008) 富田 達一岩漿学とジルコン学を發展させた独創的な岩石学者一. *地球科学*, **62**, 233-236.
- 益富壽之助 (1933) 田ノ上・石樽・水澤採集記 (三) 田ノ上山産放射性ジルコンに就いて. 我等の鉱物, **2**, 63-66.
- 長島乙吉・長島弘三 (1960) 日本の希元素鉱物. 鉱物趣味の会, 436 p.
- 長島弘三・中井泉・井沢美穂子・桑野範之 (1977) 福岡市長垂産ハフニウムジルコン. *地学研究*, **29**, 39-44.
- 中野聰志 (印刷中) 京都東南部地域の地質, 第4章 白亜紀火成岩類, 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅). 産総研地質調査総合センター.
- 中野聰志・原山 智 (2003) 水口地域の地質, 第4章 後期白亜紀火成岩類, 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅). 産総研地質調査総合センター, 12-40.
- 中野聰志・吉見典浩・富田克敏 (2006) 田上花崗岩体中の熱水変質. 滋賀大教育紀要 (自然), **56**, 35-49.
- Nakano, S. and Makino, K. (2010) Amazonitic alkali feldspar from the Tanakami Granitic pegmatites, southwest Japan. *Jour. Mineral. Petrol. Sci.*, **105**, 45-56.
- 中野聰志・河野俊夫・高谷真樹・鹿山雅裕 (2011) 電子線マイクロアナライザーによるカソードルミネッセンス測定法の検討. 滋賀大教育紀要 (自然), **61**, 9-22.
- 中司 稔 (1932) 田ノ上山の鉱物の分布状態に就て. 我等の鉱物, **1**, No. 6, 196-207.
- 中沢和雄 (1984) 滋賀県田ノ上, 及び高島地方の変形水晶について. *地学研究*, **36**, 107-113.
- 西田憲正・木股三善・杉本あかね (1999) 鉱物の分析・解析のコツと勘どころ -EPMAによる多種類の希土類元素を含む鉱物の定量分析. *鉱物学雑誌*, **28**, 71-81.
- 大林達生 (2002) 田上地方のペグマタイト鉱物 -日本のペグマタイト産地 その1-. 中津川市鉱物博物館, p. 20.
- Pelleter, E., Cheilletz, A., Gasquet, D., Mouttaqi, A., Annich, M., El Hakour, A., Deloule, E. and Feraud, G. (2007) Hydrothermal zircons: A tool for ion microprobe U-Pb dating of gold mineralization (Tamlalt-Menhouhou gold deposit -Morocco). *Chem. Geol.*, **245**, 135-161.
- Pupin, J. P. (1980) Zircon and granite petrology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **73**, 207-220.
- Rakovan, J., Ono, M. and Francis, C. A. (2009) Tanakamiyama. *Rocks & minerals*, **84**, No. 6, 520-527.
- Rubin, J. N., Henry, C. H. and Price, J. G. (1989) Hydrothermal zircons and zircon overgrowths, Sierra Blanca Peaks, Texas. *Am. Mineral.*, **74**, 865-869.
- Schmitt, A. K., Perfit, M. R., Rubin, K. H., Stockli, D. F., Smith, M. C., Cotsonika, L. A., Zellmer, G. F., Ridley, W. I. and Lovera, O. M. (2011) Rapid cooling rates at an active mid-ocean ridge from zircon thermochronology. *Earth Planet. Sci. Letters*, **302**, 349-358.
- Scott, J. M., Palin, J. M., Cooper, A. F., Sagar, M. W., Allibone, A. H. and Tulloch, A. J. (2011) From richer to poorer: zircon inheritance in Pomana Island Granite, New Zealand. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **161**, 667-681.
- Shinno, I. (1986) Three types of photo-luminescence in natural zircon. *Jour. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **81**, 433-445.
- 進野 勇 (1989) ジルコンの蛍光スペクトル. 新宮重行 (編), *ジルコン—科学と技術—*, 新素材シリーズ, 内田老鶴圃, 43-66.
- 進野 勇・林 正雄 (1984) ジルコンの蛍光スペクトルの測定とその応用. *岩石鉱物鉱床学会誌*, **79**, 33-45.
- 周琵琶湖花崗岩団体研究グループ (1982) 琵琶湖周辺の花崗岩質岩体—甲賀地方の花崗岩類. *地質学雑誌*, **88**, 289-298.
- 周琵琶湖花崗岩団体研究グループ (2000) 琵琶湖周辺の花



- こう岩質岩体—その5. 田上地域の花こう岩類. 地球科学, **54**, 380-392.
- 周琵琶湖花崗岩団体研究グループ (2008) 比叡花崗岩体の形成史と白亜紀火成活動史における位置づけ. 地質学雑誌, **114**, 53-69.
- Smith, D. G. W., Destjorje, L., Reed, S. J. B. and Long, J. V. P. (1991) Zonally metamictized and other zircons from Thor Lake, Northwest Territories. *Can. Mineral.*, **29**, 301-309.
- Soman, A., Geisler, T., Tomaschek, F., Grange, M. and Berndt, J. (2010) Alteration of crystalline zircon solid solutions: a case study on zircon from an alkaline pegmatite from Zomba-Malosa, Malawi. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **160**, 909-930.
- 須藤定久 (1991) 滋賀県南部～信楽地区の長石質資源 鉍床の分布とその地質. 日本セラミック協会見学資料, 11 p.
- 須藤定久 (2001) 滋賀県南部～信楽地区の長石質資源 鉍床の分類とその地質. 地質ニュース, No. 559, 41-49.
- 鈴木和博 (2005) 電子プローブマイクロアナライザを用いた CHIME 年代測定. 地質学雑誌, **111**, 509-526.
- 鈴木和博 (2011) EPMA による Th-U-Pb 化学アイソクロン年代測定法の開発と鉍物粒子年代測定への展開. 地球化学, **45**, 113-128.
- 田久保實太郎・上田健夫・西村新一・益富壽之助 (1953) 稀元素鉍物の研究 (その15) —最近発見された稀元素鉍物の新産地. 地質学雑誌, **59**, 47-58.
- Tomita, T. (1954) Geologic significance of the color of zircon, and the discovery of the pre-Cambrian in Japan. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. D, Geology*, **4**, (2), 135-161.
- 富田 達 (1956) ジルコンの放射能効果. 地球科学, **26-27**, 36-51.
- 辻 一信・北原孝男 (1979) 滋賀県下のおもな鉍物・鉍床. 滋賀県の自然, 滋賀県自然保護財団, 479-541.
- Uher, P. and Cerny, P. (1998) Zircon in Hercynian granitic pegmatites of the western Carpathians, Slovakia. *Geol. Carpathia*, **49**, 261-270.
- Wang, R. C., Fontan, F. and Monchoux, P. (1992) Mineraux disseminés comme indicateurs du caractère pegmatitique du granite de Beauvoir, Massif d'Echassières, Allier, France. *Can. Mineral.*, **30**, 763-770.
- Wang, R. C., Zhao, G. T., Lu, J. J., Chen, X. M., Xu, S. J. and Wang, D. Z. (2000) Chemistry of Hf-rich zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China. *Mineral. Mag.*, **64**, 867-877.

(受付: 2012年5月18日; 受理: 2012年7月26日)