

北海道然別地域で採取されたオパールの鉱物学・地球化学に関する予察的研究

岡崎智鶴子¹・松枝大治²・金井 豊^{1,*}・三田直樹¹・青木正博³・乙幡康之⁴

Chizuko Okazaki, Hiroharu Matsueda, Yutaka Kanai, Naoki Mita, Masahiro Aoki and Yasuyuki Oppata (2015) Preliminary report on mineralogy and geochemistry of opals from the Shikaribetsu area, central Hokkaido. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 66 (7/8), p. 169-178, 7 figs, 1 table.

Abstract: Opal boulders taken from the Shikaribetsu area, central Hokkaido, were preliminarily studied on their occurrences, properties and chemical compositions. They suggested hydrothermal activities in the past. Opals showed fluorescence of red, green, orange, yellow and blue colors. Some of them were enriched in gold, silver, mercury, arsenic, antimony and tellurium compared with the crustal abundance of elements.

Keywords: Shikaribetsu, Hydrothermal system, Shikaribetsu volcano, Sinter, Opal, Fluorescence, Occurrence

要 旨

北海道の然別^{しかりべつ}地域で採取されたオパール転石の鉱物学的特性並びに化学組成を予察的に調査した。熱水活動を示唆する産状を明らかにするとともに、オパールが赤色・緑色・オレンジ色・黄色・青色などの鮮やかな蛍光色を呈すること、転石類に金、銀、水銀、ヒ素、アンチモン、テルルなどが地殻平均よりも高濃度に含まれる部分もあることなどを明らかにした。

1. はじめに

北海道の中央部には大雪山、十勝岳などの活火山があり、熱水系の存在が推定されている。この北海道における熱水系が関与する事象の一つとして、然別湖西方の沢にシリカ質の露岩や多量のオパールの転石が見出された(岡崎ほか, 2014)。然別産のオパールについては藤原(1994)や青木(2012)の紹介があるが、その産地などの詳細は不明であり、オパールの写真のみを岡崎ほか(2014)において報告した。しかし、当該地域は大雪山国立公園第3種特別地域に指定されているため、現地での詳細な調査はほとんど行われておらず、未知の部分が多いのが現状である。

著者らは、現地での観察を行いつつ、ひがし大雪自然

館に所蔵されている標本試料を利用して、その物性並びに化学組成を予察的に明らかにしたので、その結果を概報として報告する。

なお、「オパール」も「珪華」もともに非晶質シリカである。本論文では物質としての特性を議論するときには「オパール」を使用するが、生成条件・産出状態に注目した場合には「珪華」を使用する。

2. 調査地域の概要

本研究における調査範囲を、山岸・安藤(1982)、君波ほか(1990)及び前田ほか(1990)に基づく地質概略図に示す(第1図)。然別火山群は、活動時期から新・旧2つのグループに分けられ、然別湖の西側に旧期火山噴出物、南岸から南東側に新期火山噴出物が分布する(山岸・安藤, 1982)。旧期火山群は約30万年以上前に活動したと考えられる。また、新期火山群はいくつかの溶岩円頂丘から構成される。然別湖西側で南北に広がるペトウトル山溶岩はその1つで、含石英角閃石安山岩からなる(十勝の自然史研究会, 2000)。今回の調査対象は然別湖西方の斜面上の沢で、ペトウトル山溶岩を横切る沢の1つである。調査地点に関しては、現場保全のために大まかな場所の提示に留める。

調査した沢は、河床一面が珪華で広く覆われ、川岸に

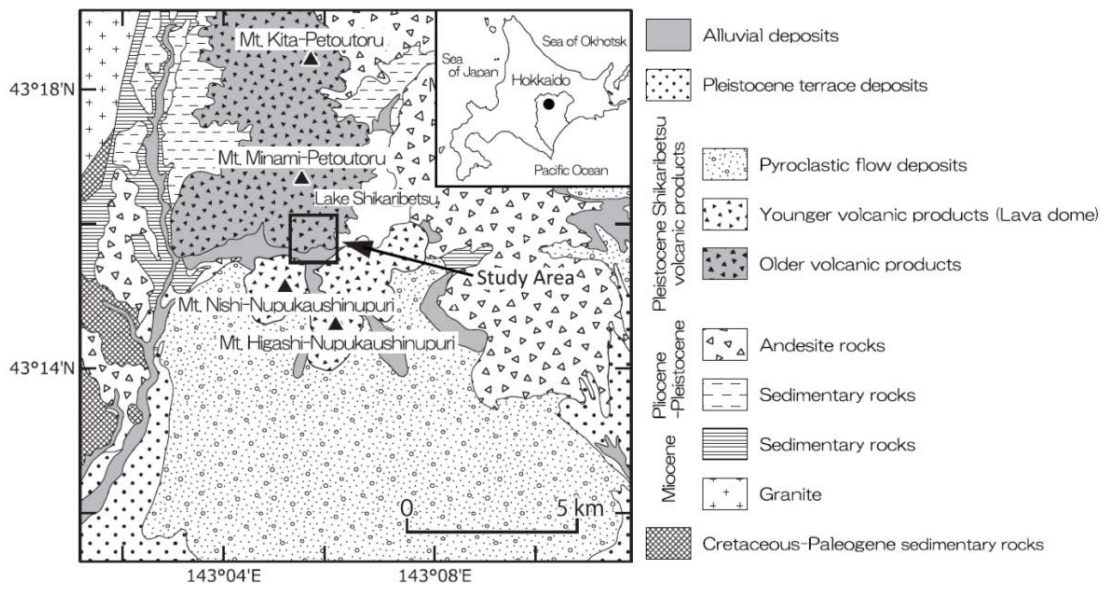
¹産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation)

²北海道大学総合博物館 (Hokkaido University Museum)

³産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報基盤センター (AIST, Geological Survey of Japan, Geoinformation Service Center)

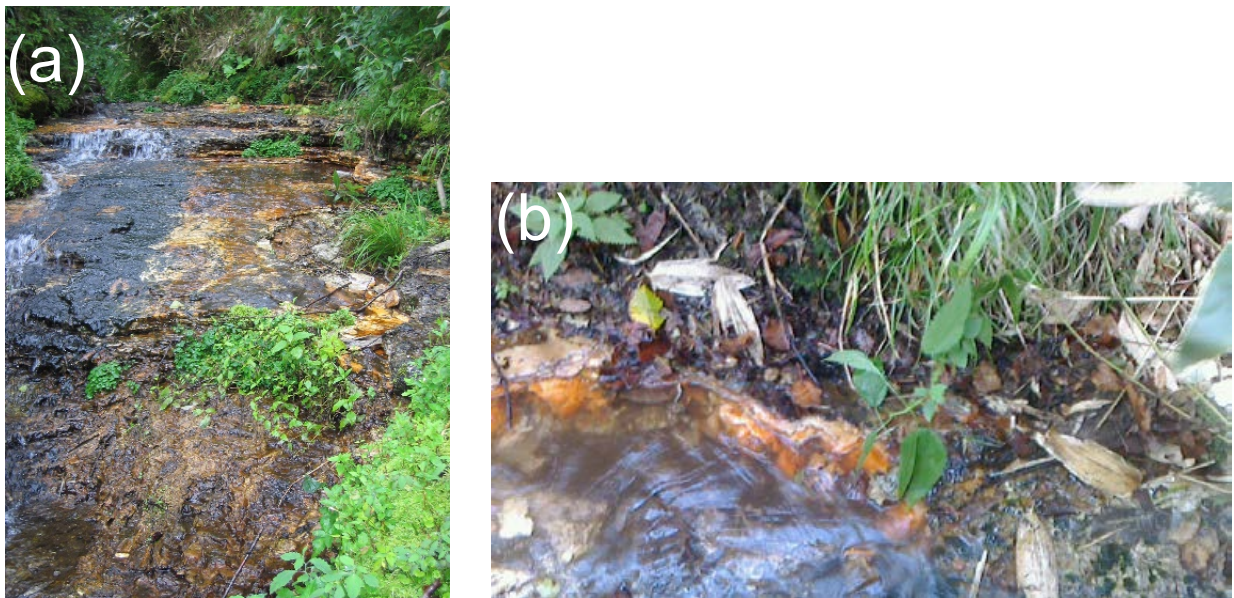
⁴ひがし大雪自然館 (Higashitaisetsu Nature Center)

*Corresponding author: Y. Kanai, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: y.kanai@aist.go.jp



第1図 調査地域の位置、及び地質概略図。山岸・安藤(1982)、君波ほか(1990)及び前田ほか(1990)を基に作成。

Fig. 1 Location map of the studied area and outline of geology. It was prepared after Yamagishi and Ando (1982), Kiminami *et al.* (1990) and Maeda *et al.* (1990).



第2図 (a) 珪華で覆われた河床と (b) オパール層の露頭。

Fig. 2 (a) Siliceous sinter exposing in the stream and (b) outcrop of opal layer.

は層をなす珪華の露頭が確認できた(第2図)。露頭付近の川幅はおおよそ4~5mで、約30mにわたってオレンジ色を呈する河床が続いた。3mほどの崖のように切り立った両岸は、最上位1mほどは被覆層で確認困難であったが、最下位の0.5~1m弱は緻密でオレンジ色を呈し、その上位は幾分緻密さに欠ける珪華であった。この周辺では、水の流れていない岸边にも多くの転石が堆積していた。川の上流では、右側に折れ曲がって川幅が約1~2mに狭まるが、更に20mほど白色の珪華が河床を被覆する状況が続くことが確認できた。

3. 採取した試料と研究方法

調査地域では、現地での通常の試料採取は困難であるため、岩石類の組織・色調などの肉眼観察を中心に行った(第4図の転石(a), (b)など)。試料については、下流の帯広市内の然別川において転石(OK-1)を採取した。一方、ひがし大雪自然館には、調査地域において環境省自然保護官の確認の上で採取した転石類の標本試料が、幾つか所蔵されている。今回、自然館の協力を得てこれらも研究対象とした(例えば、自然館登録標本であるHTMNH-MI-72, 82~91など)。これらの試料採取地点を第3図に示した。

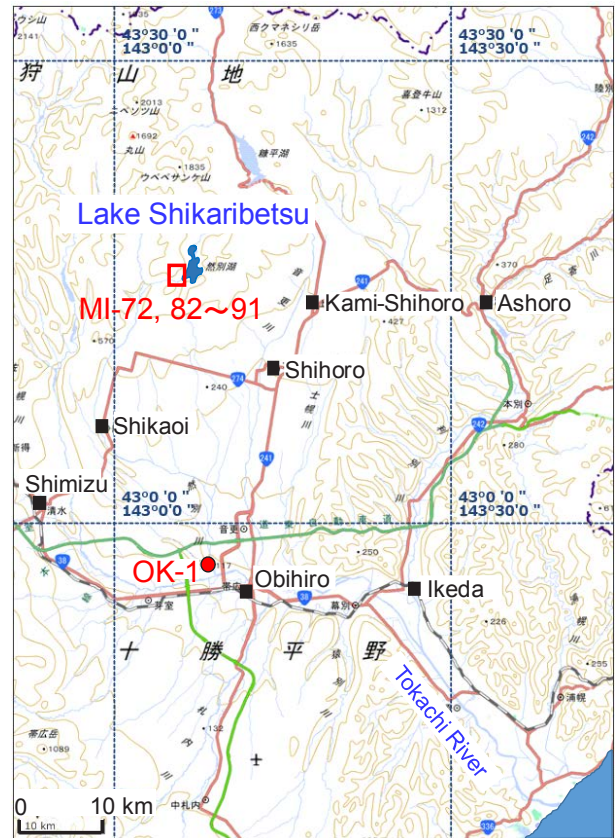
採取された転石や標本試料は、組織・色調などの肉眼観察のほかに実験室で蛍光観察を行い、一部試料については化学分析を行った。蛍光写真は、UVP社(Upland, CA 91786, U.S.A.)の紫外線ランプで紫外光を当てて撮影した。いずれの試料も長波長紫外線(365nm)でも短波長紫外線(254nm)でも蛍光を発したが、長波長で照射したほうが明るく見える。写真撮影には主に長波長紫外線を使用した。化学分析は、6試料(HTMNH-MI-82~87)をカナダALS Chemex社(ALS Global ALS Geochemistry; 2103 Dollarton Hwy North Vancouver BC V7H 0A7)に依頼して行い(分析コードME-MS41)、ICP-MS、ICP-AES法によりNa, K, FeやAu, Ag, Crなど44元素についての分析結果を得た。

4. 結果と考察

4.1 珪質の堆積物の概要

はじめに述べたように、「オパール」も「珪華」も、熱水の上昇路や温泉の湧出口などに沈殿してできた非晶質含水ケイ酸であり、化学組成は $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される。本研究で観察されたオパール層は、過去において当地域に熱水活動があった結果と考えられる。

上流の河床、周辺の転石や然別川下流の河床砂礫の中で見つけた転石にはさまざまな色を呈するものや形状のものがあった(第4図)。これらは形状と質感から、縞状、バクテリアコロニー様痕跡、仏頭状、赤黒球、魚卵状、



第3図 試料採取地点(MI-72, 82~91, OK-1)。国土地理院の地理院地図(<http://maps.gsi.go.jp/#10/43.213554/143.279929>)に地名等を追記して作図。

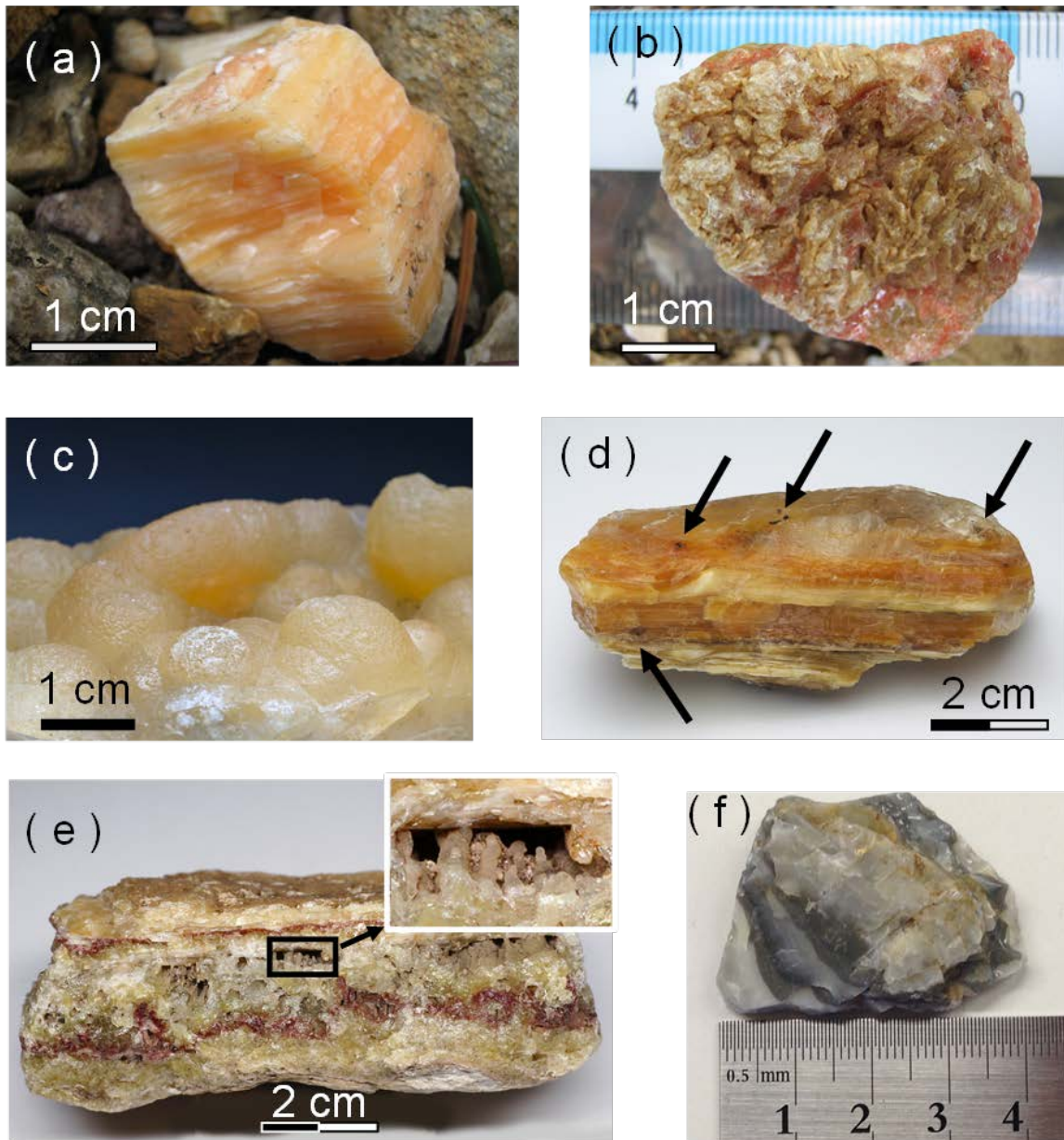
Fig. 3 Map showing sampling locations (MI-72, 82~91, OK-1). Place names and sample numbers are added to the GSI Maps (<http://maps.gsi.go.jp/#10/43.213554/143.279929>).

陶器様などに分類されるので、その分類に従い産状を詳述する。

(a) 縞状珪華

縞状を呈する珪華である(第4図(a)参照)。色調としてはオレンジ色の濃淡を呈するものが最も多く、この場合乾裂が多数生じている面の部分は濁りがありオレンジ色も薄い。反対方面は透明度が高く赤みが強く、重合の進んだ緻密なシリカとなっている。平行葉理や斜交葉理に似た構造や、葉理の間の水平な空洞も認められる。

このような珪華の組織は、過去に段丘面上に層状に沈殿したことを示すと考えられ、オレンジ色の部位には含水酸化鉄のコロイド粒子などを含むと考えられる(青



第4図 珪華試料の組織。

(a) 縞状珪華, (b) バクテリアコロニー様の痕跡をもつ珪華, (c) 仏頭状珪華 (HTMNH-MI-88), (d) 珪華包有物の赤黒球 (矢印先) (OK-1), (e) 魚卵状珪華 (HTMNH-MI-90), (f) 陶器様珪華 (HTMNH-MI-89)。

Fig. 4 Specimens of siliceous sinter showing various textures.

(a) Striped pattern sinter, (b) Sinter with a similar texture of bacterial colony, (c) Botryoidal sinter (HTMNH-MI-88), (d) Sinter with reddish black ball inclusions (tip of arrow) (OK-1), (e) Oolitic sinter (HTMNH-MI-90), (f) Sinter like a ceramic ware (HTMNH-MI-89).

木, 2012). また, この形状を有する珪華では, 生成初期には温度が高く重合が進んでシリカが緻密に沈殿したが, 次第に温泉水の流れの勢いが減じて湧出が間欠的になり, 休止期間に地表面の珪華が脱水し乾裂が生じたものと推定される.

(b) バクテリアコロニー様の痕跡をもつ珪華

代表的な試料では, 白色層→黄色層→赤色層→表層部の繊維状組織からなる4層構造の組織的変遷が認められる(第4図(b)参照). 青森県恐山で産する珪華では, 70℃以下に下がった辺りから繊維状のバクテリアコロニーが見られ, コロニーの表面を非晶質シリカが覆うことにより繊維状組織をもった珪華が成長するとしている(青木・目代, 2015). 当地域で見られる転石でも, 葉理の上面にはバクテリアコロニー様の繊維状組織が認められることから, 同様にバクテリアコロニーの痕跡であると解釈される. また, 葉理に直交する柱状の構造も認められており, このような組織構造は, 然別湖東方10 km前後に位置する勢多地域における珪華の形態(八幡, 1994)とよく類似する.

(c) 仏頭状珪華

内部に同心円状の縞状構造(第4図(c)参照)を有する透明感の高い転石である. 沸騰温度にある熱水はシリカに過飽和状態で湧き出すため, 湧出孔面に対して縞状に成長する(青木, 2008, p. 43). 当地域で産する仏頭状形態の珪華も, 類似の環境で生成したものと考えられる.

(d) 珪華包有物の赤黒球

第4図(d)で矢印の先に示したように, 主に縞状の珪華のオレンジ色をした部分に赤黒球が点在して見られる. 赤黒色球状包有物は, 熱水が地下から上昇する途中において, 転がりながら球状に成長したと考えられる.

(e) 魚卵状珪華

粒径0.5～2 mm程度で透明度が高い魚卵状の粒子が, 空洞部分に連なって成長した珪華である(第4図(e)参照). また, バクテリアコロニー様の痕跡をもつ転石でも, 痕跡の空隙に魚卵状粒子が付着沈殿したようなタイプもある. 透明なシリカが魚卵状粒子の隙間を埋めたり, 被覆する状態も認められた.

(f) 陶器様珪華

乾いていると暗灰色であるが, 濡らすと暗青灰色になる部位を有する珪華で, 陶器のような外観を有する(第4図(f)参照).

4.2 蛍光を発するオパール

当該地域で見られたオパールは, 紫外線照射によって

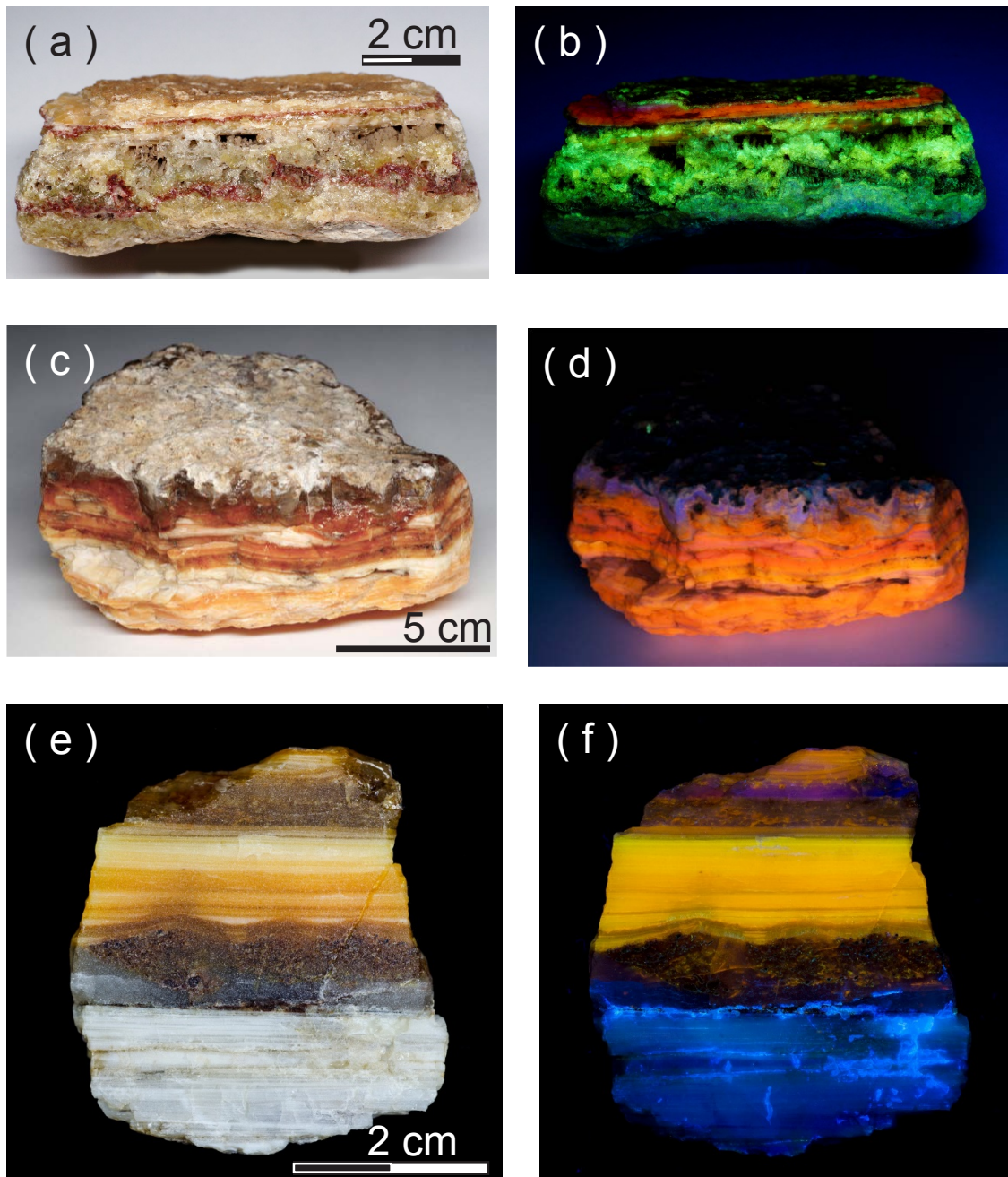
赤色・緑色・オレンジ色・黄色・青色などの鮮やかで多彩な蛍光色を呈することが初めて明らかにされた(岡崎ほか, 2014). この蛍光写真の一例を第5図及び第6図に示した.

蛍光を発する鉱物としては蛍石がよく知られているが, ダイヤモンド, ルビー, サファイヤ, エメラルド, トパーズなどの宝石類もさまざまな蛍光を発する(山川, 2008). これらの多くは, わずかに存在している不純物質や結晶構造の欠陥・ゆがみに起因するものが多い. 本研究で報告する北海道の然別地域で採取されたオパールについては, 蛍光を発することがあまり知られていない.

蛍光の色に関しては, 結晶構造にも関係するため不純物の種類だけでは説明できない. 蛍光の原因となる微量金属元素(「アクチベータ」と呼ばれる)には, 緑色を呈するウラン(ウラニルイオン UO_2^{2+})や銅, 赤色のクロム(Cr^{3+})や鉄(Fe^{3+}), マンガン, 青色の希土類元素のユーロピウム(Eu^{2+})などが知られている(山川, 2008). 主成分と微量成分の微妙な組み合わせで発色も変わるので, 蛍光色だけからその原因やアクチベータを一概に言うことはできない. 当地域のオパールの蛍光性の原因については不明であり, 蛍光を発する可能性のある生物起源物質の混入も含め, さらなる分析化学的研究が必要である.

4.3 化学組成

第6図に示した標本試料(HTMNH-MI-82～87)の予察的な化学分析結果を, 第1表に示した. これらの標本試料も蛍光を発することは, 第6図の下図でも明らかである. 幾つかの試料において, 金, 銀, 水銀, ヒ素, アンチモン, テルルなどが検出された. 特に, 銀が2.6 ppm, 金が半定量ながらも0.5 ppm検出されたことは, 平均地殻に対して数百倍の濃縮が行われている可能性がある. 他の元素では, アンチモンが1230 ppm検出されており, かなりの高濃度である. このような通常の岩石と比べて濃縮している元素を明らかにするために, 化学分析結果を地殻の平均存在量との比の値として第7図に示した. 当地域における一部の珪華の例ではあるが, 水銀は数10～100倍前後, ヒ素(試料No.6で約6倍)やセレン(試料No.6で約8倍)も比較的濃集している部位があることが確認された. ちなみに当該地域では, 朱色をした辰砂(cinnabar)の結晶を含む転石も見つかっている. 分析結果は1～3 cm³程度の大きさの試料に対する平均であるが, 珪華の場合には部位ごとに色合いや様相も異なっているために(例えば, 縞状や赤黒球など), その部位では特定の元素が更に濃縮している可能性も高い. このように, 珪華に金をはじめ幾つかの元素が濃集している可能性があることも, 当地域の一つの特徴である.

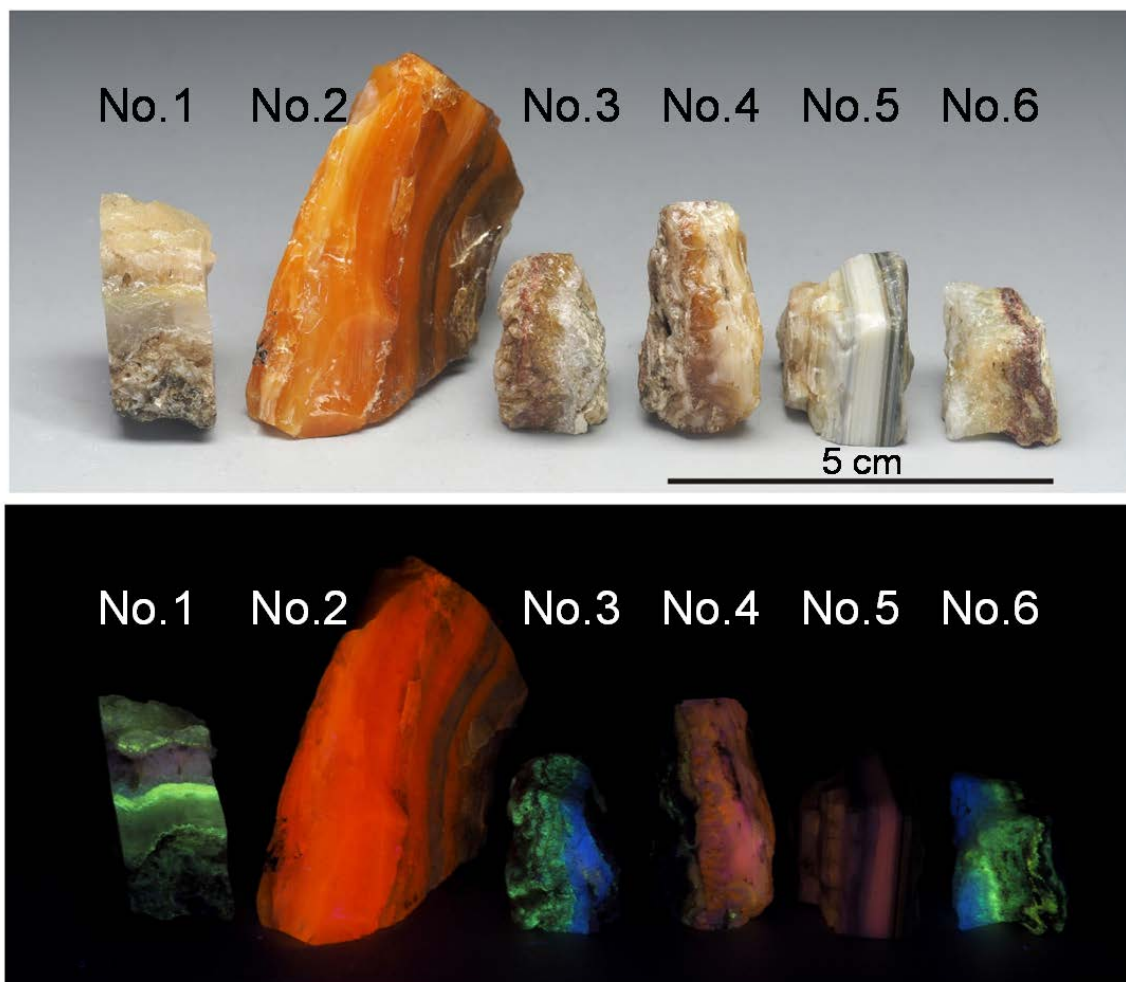


第5図 自然光(左列)及び紫外光(365 nm)(右列)下のオパール試料.

(a), (b): HTMNH-MI-90, (c), (d): HTMNH-MI-91, (e), (f): HTMNH-MI-72 (断面).

Fig. 5 Photographs of opal specimens under natural light (left) and UV (365 nm) light (right).

(a), (b): HTMNH-MI-90, (c), (d): HTMNH-MI-91, (e), (f): HTMNH-MI-72 (vertical section).



第6図 化学分析を行った珪華(左からHTMNH-MI-82～87) .
上下の写真は、それぞれ自然光下と紫外光下で撮影.

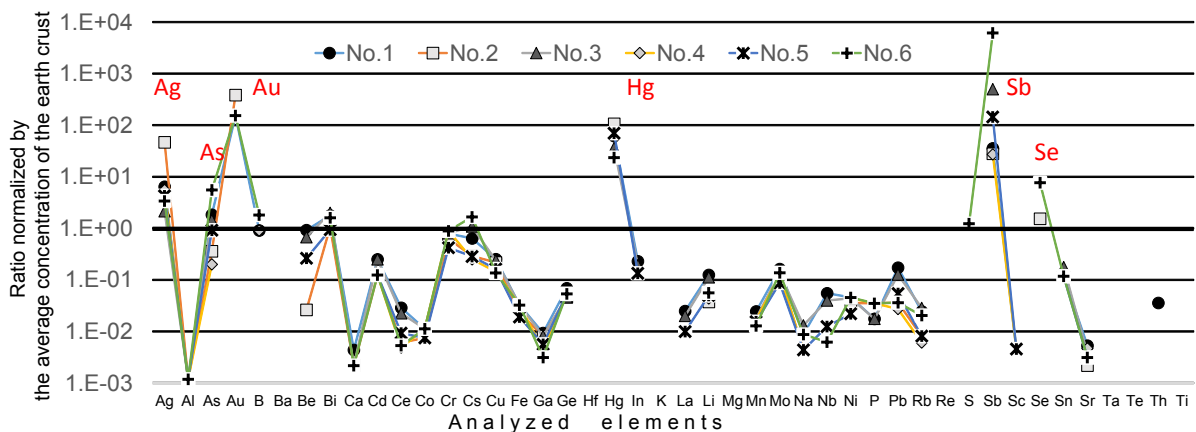
Fig. 6 Photographs of opals (Nos. HTMNH-MI-82～87 from left to right) used for chemical analysis.
Upper; under natural light, lower: under UV light.

第1表 本研究で採取した珪華の化学組成。
Table 1 Chemical compositions of siliceous sinters taken in this study.

Samples	Characteristics of appearance	Ag (ppm)	Al (%)	As (ppm)	Au (ppm)	B (ppm)	Ba (ppm)	Be (ppm)	Bi (ppm)	Ca (%)	Cd (ppm)
No.1	HTMNH-MI-82 Translucent grey with yellowish layer	0.36	0.01	4.6	0.2	10	<10	1.75	0.32	0.02	0.02
No.2	HTMNH-MI-83 Orange with dark brown layer	2.61	0.01	0.9	0.5	<10	<10	0.05	0.19	0.01	0.01
No.3	HTMNH-MI-84 Translucent white-yellowish with red layer	0.12	0.01	3.6	<0.2	20	<10	1.28	0.36	0.01	0.02
No.4	HTMNH-MI-85 Whitish with translucent brown layer	0.31	0.01	0.5	<0.2	10	<10	<0.05	0.25	<0.01	0.01
No.5	HTMNH-MI-86 White and black layers	0.24	0.01	2.3	<0.2	<10	<10	0.50	0.17	<0.01	0.01
No.6	HTMNH-MI-87 Translucent yellowish with reddish black layer	0.19	0.01	13.9	0.2	20	<10	<0.05	0.29	0.01	0.01
ref-1	Average crustal abundance (Rudnick and Gao, 2003)	0.056	8.42	2.5	0.0013	11	456	1.9	0.18	4.58	0.08
ref-2	Average crustal abundance (Taylor, 1964)	0.07	8.23	1.8	0.004	10	425	2.8	0.17	4.15	0.2

	Ce (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cs (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Hf (ppm)	Hg (ppm)	In (ppm)	K (%)	La (ppm)	Li (ppm)	Mg (%)	Mn (ppm)	Mo (ppm)
No.1	1.24	0.3	107	1.28	6.8	0.17	0.15	0.09	<0.02	1.85	0.012	0.01	0.5	2.0	<0.01	19	0.13
No.2	0.26	0.2	85	0.58	5.9	0.12	0.13	0.06	<0.02	3.19	<0.005	0.01	<0.2	0.6	<0.01	11	0.10
No.3	0.97	0.3	109	2.17	6.4	0.17	0.13	0.06	<0.02	1.09	0.010	0.02	0.4	1.8	<0.01	14	0.11
No.4	0.21	0.3	122	0.50	3.9	0.17	0.07	0.07	<0.02	0.78	<0.005	0.01	<0.2	0.7	<0.01	13	0.10
No.5	0.40	0.2	57	0.57	4.4	0.10	0.09	0.07	<0.02	2.10	0.007	<0.01	0.2	0.8	<0.01	12	0.07
No.6	0.23	0.3	121	3.35	3.7	0.17	0.05	0.07	<0.02	0.71	<0.005	0.01	<0.2	0.9	<0.01	10	0.11
ref-1	43	26.6	135	2	27	5.2	16	1.3	3.7	0.03	0.052	1.50	20	16	2.8	775	0.8
ref-2	60	25	100	3	55	5.63	15	1.5	3	0.08	0.1	2.09	30	20	2.33	950	1.5

	Na (%)	Nb (ppm)	Ni (ppm)	P (%)	Pb (ppm)	Rb (ppm)	Re (ppm)	S (%)	Sb (ppm)	Sc (ppm)	Se (ppm)	Sn (ppm)	Sr (ppm)	Ta (ppm)	Te (ppm)	Th (ppm)	Ti (%)
No.1	0.02	0.44	2.7	0.001	1.9	1.2	<0.001	<0.01	7.12	0.1	<0.2	0.2	1.7	<0.01	0.69	0.2	<0.005
No.2	0.01	<0.05	2.1	0.002	0.4	0.4	<0.001	<0.01	5.61	<0.1	0.2	<0.2	0.7	<0.01	0.01	<0.2	<0.005
No.3	0.03	0.32	2.6	0.001	1.4	1.4	<0.001	<0.01	100	<0.1	<0.2	0.3	1.2	<0.01	0.78	<0.2	<0.005
No.4	0.01	<0.05	2.6	0.002	0.3	0.3	<0.001	<0.01	5.43	0.1	<0.2	<0.2	1.5	<0.01	0.02	<0.2	<0.005
No.5	0.01	0.10	1.3	<0.001	0.6	0.4	<0.001	<0.01	28.9	0.1	<0.2	0.2	1.0	<0.01	0.34	<0.2	<0.005
No.6	0.02	0.05	2.7	0.002	0.4	1.0	<0.001	0.05	1230	<0.1	1.0	0.2	1.0	<0.01	0.02	<0.2	<0.005
ref-1	2.28	8	59	0.057	11	49	0.00019	0.0404	0.2	21.9	0.13	1.7	320	0.7	—	5.6	0.4
ref-2	2.36	20	75	0.105	12.5	90	—	0.026	0.2	22	0.05	2	375	2	—	9.6	0.57



第7図 大陸地殻の平均存在度 (Rudnick and Gao, 2003) で規格化したさまざまな珪華の予想的化学組成の比。No.1 ~ No.6 は、第6図のNo.1 ~ No.6 と同じ (第1表のHTMNH-MI-82 ~ 87)。

Fig. 7 Chemical compositions of siliceous sinters normalized by the crustal abundance (Rudnick and Gao, 2003). Nos.1 ~ 6 are the same as those in Fig. 6 (HTMNH-MI-82 ~ 87 in Table 1).

5. まとめ

北海道の然別地域で採取されたオパール転石の鉱物学的特性並びに化学組成を予想的に調査して、熱水活動を示唆する産状を明らかにするとともに、オパールが赤色・緑色・オレンジ色・黄色・青色などの鮮やかな蛍光色を呈すること、転石類に金、銀、水銀、ヒ素、アンチモン、テルルなどが地殻平均よりも高濃度に含まれる部分もあることなどを明らかにした。

本地域は国立公園内であることから保護が大切であることは言うまでもない。このオパール層をもたらした当地域における熱水活動の規模や範囲の詳細な調査などは今後の課題である。現地での詳細調査や現場試料による分析結果を待ちたい。

謝辞：十勝の自然史研究会の古戸正行氏、古戸幸子氏、大石由樹子氏、元上士幌町ひがし大雪博物館学芸員の川辺百樹氏には多大なご協力を頂き、また、環境省自然保護官や関係する方々にもいろいろとお世話になり、調査・研究を円滑に遂行することができた。地質調査総合センターの七山太氏、利光誠一氏、森尻理恵氏からは貴重なコメントを頂き、査読を行った奥山康子氏によって原稿がかなり改善された。編集委員の柳澤教雄氏には細かなチェックを頂いた。ここに記して、深く感謝申し上げる。

文 献

- 青木正博 (2008) 鉱物・岩石の世界. 誠文堂新光社, 東京, 125 p.
- 青木正博 (2012) オパールさまざま. GSI地質ニュース, **1**, 291-292.
- 青木正博・目代邦康 (2015) 増補版 地層の見方がわかる フィールド図鑑: 火山・津波・地すべり・地殻変動… 実際の地層や鉱物から成因・特徴がわかる. 誠文堂新光社, 東京, 215p.
- 藤原 卓 (1994) ポケット図鑑 日本の鉱物. 成美堂出版, 東京, 423p.
- 君波和雄・川端清司・宮下純夫 (1990) 日高累層群からの古第三紀放射虫化石の発見とその意義, 特に海嶺の沈みこみについて. 地質学雑誌, **96**, 323-326.
- 前田仁一郎・宮坂省吾・池田保夫・未武晋一・戸村誠司・河内晋平・松井 愈 (1990) 北海道中央部の第三紀侵入岩類のK-Ar年代と火成活動の時空変遷. 地球科学, **44**, 231-244.
- 岡崎智鶴子・三田直樹・金井 豊・青木正博 (2012) 十勝の熱水系を巡る (1) トムラウシ温泉で発見された魚卵状と犬牙状の石灰華一. GSI地質ニュース, **1**, 148-153.
- 岡崎智鶴子・松枝大治・金井 豊・三田直樹・青木正博・乙幡康之 (2014) 北海道然別火山地域に賦存する蛍光を発するオパール. 地質学雑誌, **120**, 口絵IX-X.
- Rudnick, R. L. and Gao, S. (2003) Composition of the continental crust. In Rudnick, R. L. ed., *The Crust:*

- Treatise on Geochemistry*, **3**, Elsevier Ltd., Amsterdam, 1-64.
- Taylor, S. R. (1964) The abundance of chemical elements in the continental crust—a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 145-146.
- 十勝の自然史研究会編 (2000) 改訂版 十勝の自然を歩く：地質あんない。北海道大学図書刊行会，札幌，284p.
- 八幡正弘 (1994) 北海道，勢多地域の温泉型金鉱床。地質ニュース，no.480，34-43.
- 山岸宏光・安藤重幸 (1982) 5万分の1地質図幅「然別湖」及び説明書。北海道立地下資源調査所，26p.
- 山川倫央 (2008) 光る石ガイドブック～蛍光鉱物の不思議な世界～。誠文堂新光社，東京，143p.
- (受 付：2015年7月21日； 受 理：2015年10月30日)