

Online ISSN : 2186-490X
Print ISSN : 1346-4272
CODEN : CCKHA7

地質調査研究報告

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 66 No. 7/8 2015



国立研究開発法人

産業技術総合研究所 地質調査総合センター



平成27年

論文

ブラジル産風化カーボナタイト試料中のウラン定量法の比較検討
金井 豊 159

概報

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・松枝大治・金井 豊・三田直樹・青木正博・乙幡康之 169

表紙の写真

北海道然別地域で観察された珪華で覆われた河床

北海道の然別湖西方の斜面上にある沢において、河床一面がシリカ質の岩石で広く覆われている様子が観察された。付近の川幅はおおよそ4-5 mあり、川幅は変化するものの、このような河床が数10 mにわたって続いていた。河岸には転石なども観察され、縞状、バクテリアコロニー様痕跡、仏頭状、赤黒球、魚卵状、陶器様など様々な形状の珪華が観察された。写真は2013年10月3日に撮影。詳細は研究論文(本号、岡崎ほか)を参照されたい。

(写真：乙幡康之，文：岡崎智鶴子・松枝大治・金井 豊・三田直樹・青木正博・乙幡康之)

Cover photograph

Silica sinters exposed on the riverbed in Shikaribetsu, Hokkaido

Silica sinters, more than 4-5 meters wide and several tens meters long, develop along the small creek in the west of Shikaribetsu Lake, Hokkaido. Wide variety of textures are observed in the floating pebbles, including fine lamination with distinct color contrast, cast of bacterial colony, botryoidal surface, reddish black ball inclusion, oolitic texture, and homogeneous milky white mass like porcelain. The photograph was taken on October 3rd, 2013. Please refer to Okazaki *et al.* (in this issue) for details.

(Photograph by Yasuyuki Oppata and Caption by Chizuko Okazaki, Hiroharu Matsueda, Yutaka Kanai, Naoki Mita, Masahiro Aoki and Yasuyuki Oppata)

ブラジル産風化カーボナタイト試料中のウラン定量法の比較検討

金井 豊^{1,*}

Yutaka Kanai (2015) A study on the analytical methods of uranium in the weathered carbonatite samples from Brazil. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 66 (7/8), p. 159-167, 6 figs, 4 tables.

Abstract: Carbonatite ore deposits attract much attention as resources of Nb and rare earth elements. Analytical method of uranium in weathered carbonatite ore deposit in Brazil was studied. The KOH fusion, which is used for the determination of U in rock samples, is proved to be applicable to the decomposition of such samples. The gamma-spectrometry is non-destructive and suitable for samples containing insoluble minerals. The ICP analysis combined with acid decomposition might produce low results owing to the insufficient decomposition of samples. The KOH fusion-fluorimetry method was applied to the weathered carbonatite samples taken from Brazil and good results were obtained. U contents ranged from 10 to 1200 ppm, which are higher than the average contents of rocks and soils. U seemed to be concentrated during the weathering process.

Keywords: Brazil, weathered carbonatite, uranium, analysis, KOH fusion, fluorimetry, gamma-spectrometry, ICP spectrometry

要 旨

ニオブや希土類元素などの資源として注目されているカーボナタイトの研究の一環として、ブラジルのカーボナタイト鉱床における風化土壤中のウランの定量分析法について検討した。岩石中のウラン分析に用いる水酸化カリウム溶融法が、風化カーボナタイトの分解に適用可能であった。ガンマ線を用いた分析法では、試料を非破壊で測定できるため、難溶性鉱物を含む試料の場合に好都合である。酸分解-ICP分析では、分解不十分なために低濃度となる可能性がある。水酸化カリウム溶融-蛍光法をブラジルのカーボナタイト鉱床で得られた試料に適用したところ、良い結果が得られた。ウラン濃度は10 ppmから1200 ppmの範囲で、岩石や土壌の平均値よりも高い値であり、風化過程において次第に濃縮していったものと考えられた。

1. はじめに

カーボナタイトは火成炭酸塩岩ともいわれ、炭酸塩鉱物を主要構成鉱物とするマントル起源の火成岩である。また、カーボナタイトは多種類の鉱物資源を含んでおり、ニオブ(Nb)、希土類元素(REE)、チタン(Ti)、リン(P)、ウラン(U)、トリウム(Th)、銅(Cu)、ジルコン(Zr)などが開発されている(武内, 1981; 神谷, 1984)。特にREEに

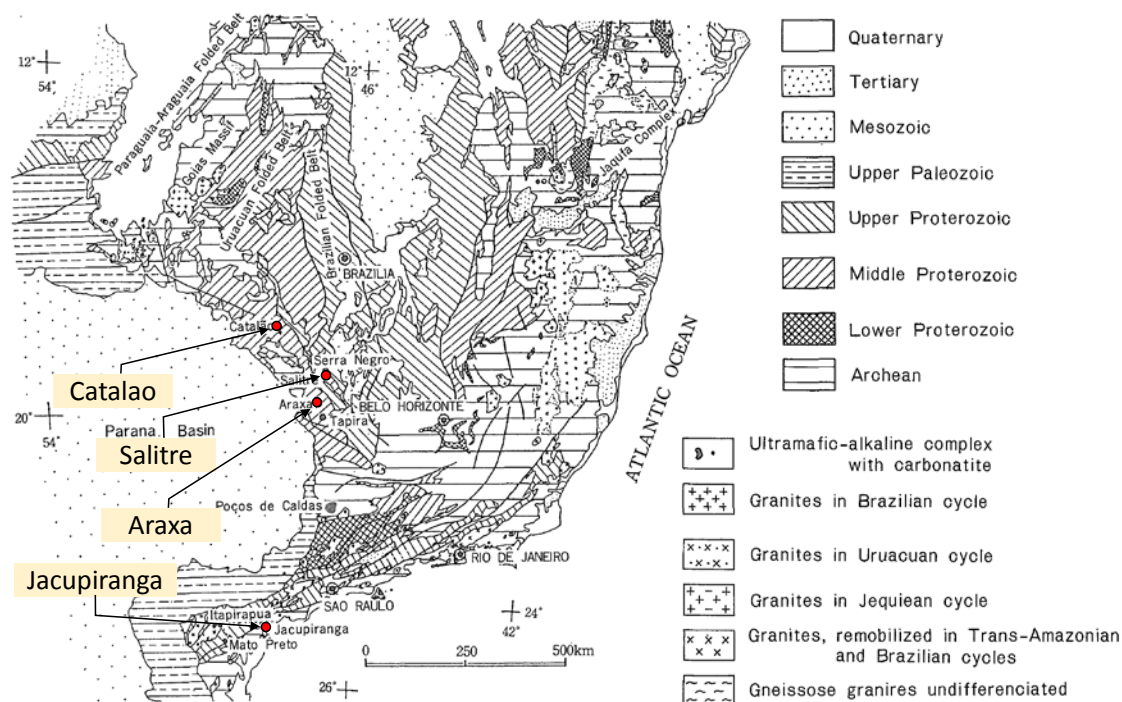
関しては、近年の利用や重要性の増加に伴って注目を集めており、REE研究対象としてのカーボナタイトも注目を集めている(田中, 1981)。

カーボナタイト岩体は全世界で500カ所以上も知られ、世界の主要な大陸に分布している。特にアフリカ南部西海岸、アフリカ大地溝帯(東・西アフリカリフト)、ブラジル南西部、ロシアのコラ半島、カナダ東部など、特定の地域に集中している(渡辺, 2010)。これらは大陸分裂する際のリフト帯に位置しており、マントルで形成されたカーボナタイトマグマが地殻を縦断する大断層を通路として地殻上部に到達してカーボナタイト鉱床が形成されたものと考えられている。また、これらのカーボナタイトの形成時期は、最も古いものでは25億年を超えるが、現在の各大陸へと分裂を開始した2億年前以降に形成されたものが圧倒的に多く存在している(渡辺, 2010)。

比較的大きなカーボナタイト鉱床としては、北米カリフォルニア州のマウンテン・パス鉱床、中国四川省マオニューピン鉱床やブラジルのアラシャ鉱床、カタロン鉱床などが知られている(神谷, 1984; 渡辺, 2010)。そこで、産総研となる前の地質調査所では、1983年から3年間にわたり、ブラジル鉱産局(Departamento Nacional da Producao Mineral (DNPM) of Brazil)と共同でカーボナタイト鉱床の研究プロジェクトが行われた。このプロジェクトでは、ブラジルのカーボナタイトとそれに伴う鉱物

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)

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



第1図 試料採取の位置概略図と地質図 (Kamitani and Hirano (1990) の地質図に試料採取地点を記入した). 緯度経度は南緯西経.

Fig. 1 Outline of sampling locations and geology (sampling points are added to the geological map by Kamitani and Hirano (1990)). Coordinates are shown in south latitude and west longitude.

資源を対象に、資源探査・評価技術の向上を目指し、その産状・成因を地質学的に解明した (MITI, 1987). また、これと同時に当時の地質調査所技術部化学課では、カーボナタイト試料の分析法の研究を立ち上げ、その検討を行った。これらのプロジェクトの研究成果の一部は、海外地質・鉱物資源特号 (IV) として、地質調査所月報 Vol.41, No.11 に既に報告されている (例えば, Fujinuki, 1990).

カーボナタイトには、資源として関心の高い Nb, REE, P などの他に、放射性的 U や Th も比較的高濃度に含まれている。本研究では、そのプロジェクトで得たカーボナタイト試料における U 元素に注目し、その挙動を明らかにするために U の分析法を検討したので、その結果について報告する。

2. 試料

研究試料は、ブラジルのカタロン (Catalao), アラシャ (Araxa), サリトレ (Salitre), ジャクピランガ (Jacupiranga) で採取されたカーボナタイト岩体の試料で、ほとんどが風化した土壌である。それぞれの岩体の位置並びに地質図 (Kamitani and Hirano, 1990) を第1図に示した。ブラジル南部に位置するアルカリ岩-カーボナタイトは中生代

に貫入しており、カタロン, アラシャ, サリトレ, ジャクピランガの貫入時期はそれぞれ 83 Ma, 91 Ma, 79-83 Ma, 130 Ma と推定されている (MITI, 1987)。これらの岩体から採取した本研究の風化土壌などを第1表の左欄に示した。カタロンから 10 試料 (Cat-*), アラシャから 6 試料 (Araxa-*), サリトレから 10 試料 (Sal-*), ジャクピランガから 6 試料 (JC-*) の、合わせて 32 試料である。これらの試料はめのう乳鉢で良くすりつぶし、微粉末状にして分析に供した。

3. 分析方法

試料の化学分析には、特に記載されたもの以外は市販の特級試薬を使用した。U の蛍光法による化学分析では、岩石の分析手法とほとんど同様な方法 (望月・大場, 1970; Kanai *et al.*, 1986) で分析を行った。すなわち、粉末試料 0.5 g をニッケルるつぽに取り、水酸化カリウム (KOH) 4 g を加えてガスバーナー上で溶融した。溶融物を水 100 ml を入れたビーカーに入れ、硫酸 (H_2SO_4) (1 + 1) 6 ml を加えて溶解後、過酸化水素水 (H_2O_2) を加えて煮沸して過剰な H_2O_2 を除いた。ろ過して pH を調整した後、硫酸型の陰イオン交換樹脂に流して U を捕捉し、6 N 塩酸 (HCl) で洗浄後 1 N HCl で溶離した。50 ml メスフ

第1表 試料リストと分析結果.

Table 1 List of samples and analytical results.

No.	Sample	Comments	U (ppm)			Th (ppm)	Nb ₂ O ₅ ** (%)	Ta ₂ O ₅ ** (%)	
			Fuluorimetry	eq-U (γ)	eq-U (Th-234)				ICP*
1	Cat- 03		32.2			24	340	0.48	0.00
2	Cat- 04	a little siliceous	363			350	420	0.42	0.00
3	Cat- 05		168			26	200	3.44	0.03
4	Cat- 06	abundant in P	417	360	380	640	120	0.00	0.00
5	Cat- 07	ore body	620	360	360			2.60	0.02
6	Cat- 07a	abundant in U&Th	1224	1190	920			1.76	0.03
7	Cat- 08	ore body	132			135	80	0.50	0.00
8	Cat- 09	lateritization	101	150	120	65	710	1.02	0.00
9	Cat- 10	siliceous	10.4			13	40	0.51	0.00
10	Cat- 11	abundant in REE	462	340	460	425	760	1.29	0.02
11	Araxa- 01	ore body	33.1	40	30	28	1000	1.06	0.00
12	Araxa- 02	ore body	53.3	90	150	64	1100	0.00	0.00
13	Araxa- 03	barite	15.7			36	550	0.05	0.00
14	Araxa- 04	ore body	200	160	250	33	3700	4.17	0.11
15	Araxa- 05	lateritized soil	83.4	60	160	14	7700	4.59	0.00
16	Araxa- 06	lateritized soil	20.9			12	680	0.84	0.00
17	Sal- 01	lateritized soil	23.9			6.5	100	0.00	0.00
18	Sal- 02	lateritized soil	24.9			6.8	110	0.08	0.00
19	Sal- 03	P&Ti ore body	24.8			8	110	0.00	0.00
20	Sal- 04	P&Ti ore body	23.8			7.4	110	0.00	0.00
21	Sal- 05	P&Ti ore body	23.2			7.2	100	0.10	0.00
22	Sal- 06	P&Ti ore body	29.3			8.5	120	0.00	0.00
23	Sal- 07	P&Ti ore body	28.3			7.6	120	0.00	0.00
24	Sal- 08	P&Ti ore body	29.6			10	110	0.00	0.00
25	Sal- 09	P&Ti ore body	21.7			11	99	0.00	0.00
26	Sal- 10	P&Ti ore body	26.3			8.2	120	0.00	0.00
27	JC- 01	jacupirangite	0.03						
28	JC- 04	altered rock	0.08						
29	JC- 05	Ca carbonatite	0.23						
30	JC- 03	Ca carbonatite	0.40						
31	JC- 08	ijolite	0.05						
32	JC- 09	alkali altered rok	6.17						

* : ICP analysis was conducted by the Technical Service Laboratories, Canada (MITI, 1987).

** : Analyses of Nb₂O₅ and Ta₂O₅ were achieved by T.Fujinuki (MITI, 1987).

ラスコに定容後、その一定量を白金皿に分取して乾固した。乾固した白金皿に融剤 (NaF + Na₂CO₃ + K₂CO₃ の融成物の粉体) 2 g を加え、ガスバーナー上で溶融してフッ化物にし、冷却して固化させた。作成したペレットを Aloka 社製 Fluorimeter FMT-4B を用いてその蛍光を測定し、U 濃度既知の標準ペレットの蛍光と比較して U を定量した (固体蛍光法)。

放射線測定には、Canberra 社製同軸型 Ge 半導体検出器を備えた S-85 マルチチャンネルアナライザー (MCA) を用いるガンマ線スペクトロメトリーで行った。蓋付きの容器に形状を揃えるように粉末試料を一定量採取し、密封した。U-238 系列の娘核種である Ra-226 とその娘核種が放射平衡となるように 1 ヶ月以上経過してから、娘核種のガンマ線を計測した。U 濃度は、U の等価濃度として U-238 系列核種の Ra-226 と放射平衡になった Pb-214 (352 keV) や Bi-214 (609 keV) などから計算した eq-U (γ) と、Th-234 (63.2 keV) から計算した eq-U (Th-234) の両者を求めた。濃度既知の U 鉱石から作成した標準試料についてそれぞれの核種の放射線を測定して、その放射線強度比から未知試料の濃度を算出した。

4. 結果と考察

4.1 ウランの化学分析法の検討

風化カーボナタイト土壌は Nb や Ta などを大量に含有するため、通常の化学分析法を適用した場合には様々な問題が生じる。例えば、Nb や Ta の不溶性鉱物が共存すると、分析対象元素が分解不十分で不溶解物に残留することが考えられ、また、これらの元素イオンは加水分解しやすいので、操作途中で沈殿を生成し、そちらに共存元素が取り込まれてしまうことも考えられる。このため、最初に分解法について検討を行った。

Nb・Ta 含有鉱物の分解法としては、フッ化水素酸 (HF)・H₂SO₄ 分解が報告されている (Dolezal *et al.*, 1968, p.37, p.129)。難溶性鉱物を含む場合には、過酸化ナトリウム (Na₂O₂) 溶融、フッ化ナトリウム (NaF) 溶融、NaF + 二硫酸カリウム (ピロ硫酸カリウム; K₂S₂O₇) 溶融などが適用されている (Grimaldi *et al.*, 1954, p.22, p.63)。コロンバイトータンタライト試料では Na₂O₂ 溶融後に酸性フッ化アンモニウム (NH₄HF₂) を使用する研究例もある (Balaji *et al.*, 1984)。また、Nb・Ta を含む不溶解鉱物中の Th 分析には、KHF₂, Na₂O₂, K₂S₂O₇ などを用いた溶融がある

第2表 風化カーボナタイト試料に対するKOH溶融—蛍光法によるUの分析結果.

Table 2 Analytical result of U contents in weathered carbonatite samples by use of KOH fusion—fluorimetry.

Sample	Taken (g)	U content (ppm)				
		Dissolved	Residue	Total	Average	
No.3 Cat-05	Abundant in Nb&Ta	0.4617 0.5308	167 169	0.37 (0.2%) 0.62 (0.4%)*	168 169	168
No.4 Cat-06	Abundant in P	0.5503 0.7063	410 419	2.90 (0.7%) 2.41 (0.6%)*	413 422	
No.13 Araxa-03	Abundant in SO ₄	0.5386 0.5086	14.2 15.7	0.27 (1.8%) 1.17 (6.9%)*	14.5 16.9	15.7
No.15 Araxa-05	Abundant in Nb&Ta	0.5496 0.6050	83.2 81.7	0.60 (0.7%) 1.18 (1.4%)*	83.8 82.9	

* : Additional H₂SO₄ was added for the decomposition of residue

(Dolezal *et al.*, 1968; Grimaldi *et al.*, 1954, p.182).

このようにHFを用いた分解法では、ケイ酸塩のシリカを容易に揮散・除去でき、またNbは可溶性のフッ化物を形成し、Uでは還元されたU(IV)はフッ化物の沈殿を形成して分離できるので、HFなどを利用したUのフッ化物沈殿法を候補の一つとして検討した。テスト試料にはNb・Ta含有量の高いNo.3(Cat-05)を選んだ。白金皿に取った試料にHFによる分解乾固を3回繰り返した後HFに溶かし、亜鉛末を加えてUの還元を試みた。沈殿物をろ別分離して、ろ紙ごと灰化分解し、後は通常の陰イオン交換法で分離してUを定量した。しかし、フッ化物としてのUの回収はあまり良くなく、全体での収率は10%にも満たなかった。おそらく、フッ化物イオンが分離後の操作に影響を与え、損失を大きくしているものと考えられる。

一方、日本工業規格JIS M8407(1977)には、「鉍石中のニオブ及びタンタル定量法」が規定されており、それによると試料をKOHで溶融し、熱水で溶出し、HClを加えて煮沸した後、EDTA・2Naを加え、アンモニア水で中和して、ろ別した沈殿をHCl-HF溶液に溶解し、イオン交換樹脂に流して分離する(日本規格協会, 1977)。すなわち、鉍石中のNbやTaはKOH溶融で溶液化しており、これは岩石中のウランの分析法(望月・大場, 1970; Kanai *et al.*, 1986)と同じである。岩石と同様に処理できれば便利のため、KOH溶融法を詳細に検討した。

検討試料には、Nb・Ta含有量の高い試料としてNo.3とNo.15、Pの含有量の高い試料としてNo.4、SO₄の多い試料としてNo.13(パライト)を選び、それぞれ2試料ずつKOH溶融法である岩石中Uの分析手順で分解して溶液化した。溶液中の不溶物は、ろ別して不溶物をろ紙ごと灰化して、HCl・硝酸(HNO₃)及びH₂SO₄(同一2試料

のうち一方のみ)を加えて分解・乾固した。H₂O₂を加えた後に、水中のU分析法に従いリン酸アルミニウム溶液とアンモニア水で沈殿を作って、Uを捕捉した。最初のろ液中のU、並びに不溶残さから回収したU濃度をそれぞれ通常の陰イオン交換カラム分離—固体蛍光法で定量した。その分析結果を第2表に示した。通常の岩石中Uの分析手順を用いて、不溶解残さとして除去される部分は全体の0.2—6.9% (平均としては1.6%)であり、パライトを除けば0.7%と無視できる程度であることが判明した。また、残さ処理にH₂SO₄を追加すると幾分回収率が上がる試料もあったが、明瞭な差は見られなかった。従って、通常の岩石の分析法でも十分対応可能と判断した。

更に、No.3(Cat-05)を用いて既知量のUを試料に添加して分析を行い、回収率を求めた。第3表にその結果を示したが、97—104%の回収率となっており、良好な結果が得られた。これらのことから、本研究における風化カーボナタイト試料のU分析法として、岩石中Uの分析法を適用することは妥当と考えられた。

4.2 ウランの放射線測定による定量

放射線にはアルファ線、ベータ線、ガンマ線などがあるが、ガンマ線測定はアルファ線・ベータ線測定とは異なり、試料の化学処理をせずに、すなわち非破壊で定量できるので、前処理が省略でき便利である。しかし、Uのガンマ線スペクトロメトリーでは、定量すべきU-238核種はアルファ壊変核種でガンマ線を放出しないため、直接の定量は困難である。その娘核種のTh-234はベータ壊変核種であるものの、わずかながら(3.7%)ガンマ線(63.29 keV)を放出する(NNDC, 2015)。また、ウラン系列の下流にあるRa-226から生ずる短寿命核種の

第3表 風化カーボナタイト試料No.3(Cat-05)を用いたU分析の回収率.

Table 3 Recovery of U for the weathered carbonatite sample (No.3; Cat-05)

Sample amount (g)	U (µg)			Recovery (%)
	Added	Found	Present	
1	-	-	168	-
0.1022	84.8	106	102	104
0.3202	84.8	141	139	101
0.5545	84.8	173	178	97

第4表 ガンマ線スペクトロメトリーによるUの分析結果. 誤差は計数誤差を表す.

Table 4 Analytical result of U contents by gamma-spectrometry. Errors are statistic counting errors.

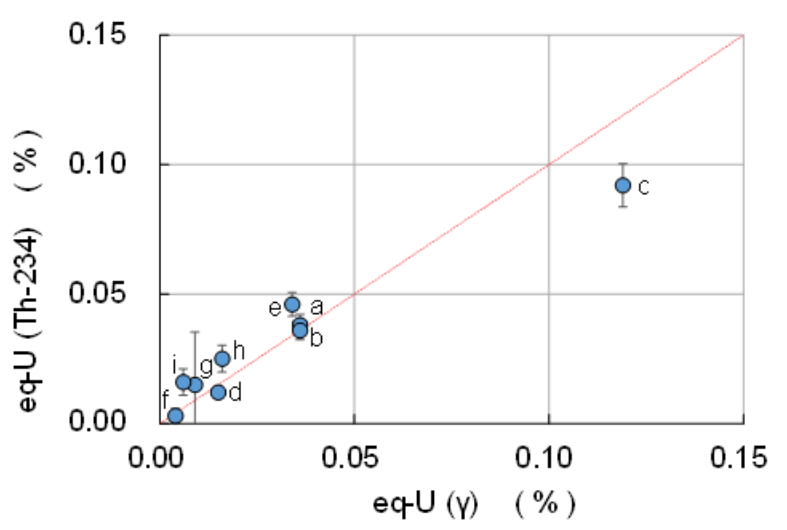
No.	Sample	U (%)			
		Pb-214 (352 keV)	Bi-214 (609 keV)	Average eq-U (γ)	Th-234 eq-U (Th-234)
a	Cat- 06	0.036 ± 0.004	0.036 ± 0.001	0.036 ± 0.002	0.038 ± 0.004
b	Cat- 07	0.036 ± 0.001	0.036 ± 0.001	0.036 ± 0.001	0.036 ± 0.004
c	Cat- 07a	0.120 ± 0.001	0.118 ± 0.001	0.119 ± 0.001	0.092 ± 0.008
d	Cat- 09	0.015 ± 0.001	0.015 ± 0.001	0.015 ± 0.001	0.012 ± 0.002
e	Cat- 11	0.034 ± 0.001	0.034 ± 0.001	0.034 ± 0.001	0.046 ± 0.005
f	Araxa- 01	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.003 ± 0.003
g	Araxa- 02	0.009 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.015 ± 0.020
h	Araxa- 04	0.016 ± 0.001	0.016 ± 0.001	0.016 ± 0.001	0.025 ± 0.005
i	Araxa- 05	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.016 ± 0.005

Pb-214やBi-214のガンマ放射線はU鉱石類の主要な放射線となっており、ウランの定量によく利用されている。前者のTh-234はU-238濃度を比較的によく反映するが、放出率が低いために感度が悪い欠点を有する。一方、後者のPb-214やBi-214は、試料容器を1ヶ月以上密閉してRa-226とこれらとの間の放射平衡が達成されれば、長半減期(約1600 y)のRa-226の濃度を反映する。しかし、U-238からRa-226の間に幾つかの長半減期の娘核種(U-234 (2.455×10^5 y), Th-230 (7.54×10^4 y))を挟むために、数100万年閉鎖系で保たれれば放射平衡となるが、その間に開放系となってこれらの娘核種が移動したりするとRa-226はU-238とは放射平衡にならない可能性がある。その場合には、後者のPb-214やBi-214はU-238の濃度を反映しているとは限らない。

このようなことを考慮して、カーボナタイト試料のガンマ線スペクトロメトリーでは、Ra-226と放射平衡になったPb-214やBi-214などから得られた結果と、Th-234から得られた結果の両者を第4表に示した。Pb-214

とBi-214から算出した値は共に良い一致を見せ、両者ともRa-226と良い放射平衡状態にあることが示されたが、Th-234で計算した結果とは幾分異なる試料もあった。Pb-214やBi-214などから得られた結果の平均値eq-U(γ)とTh-234から得られたeq-U(Th-234)との関係図を第2図に示したが、ウラン濃度の高い試料で違いが大きい。U-238とRa-226の間が放射非平衡である可能性もあるが、本研究で利用した同軸型のGe半導体検出器は、40 keVから10 MeVまでのエネルギー範囲で利用可能とはいうものの低エネルギー側の検出効率が低く、しかも放射線が強くなると散乱線などのノイズも高くなるため、eq-U(Th-234)の値が良くなかったものと考えられる。

ガンマ線スペクトロメトリーによる定量法は、Uを非破壊で定量できる利点を有するが、U系列核種間の放射平衡を仮定している点、並びに検出器タイプによっては低エネルギーピークで測定時の誤差が大きくなる点などに注意する必要がある。



第2図 ガンマ線スペクトロメトリーにおけるeq-U(γ)とeq-U(Th-234)の関係. 誤差棒は第4表の計数誤差を示す.

Fig. 2 Relationship between eq-U(γ) and eq-U(Th-234) by gamma-spectrometry. Error bars indicate statistic counting errors shown in Table 4.

4.3 ウラン分析法の比較検討

本研究における風化カーボナタイト試料について、幾つかの分析法で得られたU分析結果を、まとめて第1表に示した。ウラン濃度のうち、KOH溶融-陰イオン交換カラム分離-固体蛍光法で定量した値は「fluorimetry」の欄で示し、ガンマ線スペクトロメトリー法での値は、eq-U(γ)とeq-U(Th-234)を示した。また、外部機関によるICPを用いた分析結果(MITI, 1987)、並びにNbとTaの分析結果(Fujinuki, 1990)も右欄に示した。なお、Fujinuki(1990)の試料は本研究と全く同一であるが、ICP分析に供した試料は同一岩石試料ではあるものの、同一粉末試料ではないので、注意が必要である。

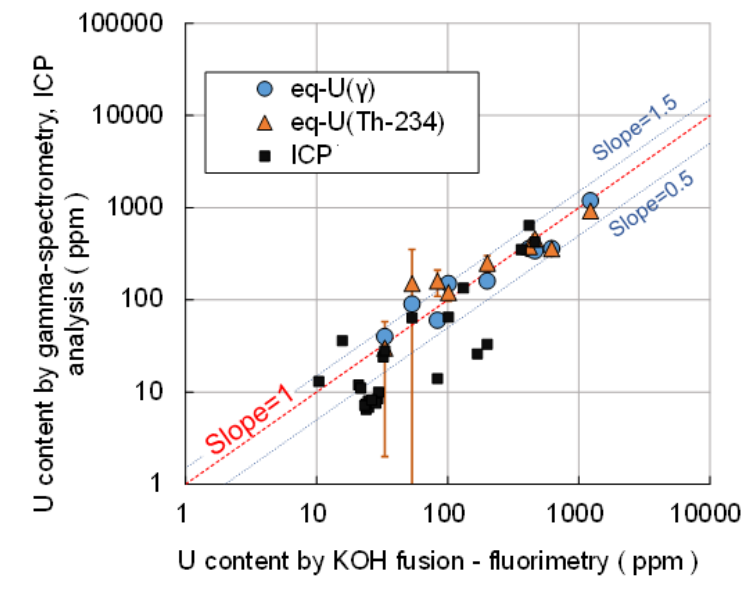
本研究においてはUの定量法として幾つかの方法を検討したので、それらを比較検討してみる。本研究試料をKOH溶融-蛍光法とガンマ線スペクトロメトリー、ICP分析法で分析した結果を、第3図に比較して示した。ガンマ線測定では低濃度試料に対しては計数誤差が大きいため大きな誤差バーが付いているが、KOH溶融-蛍光法による定量値との関係では傾きが1の点線に近く、良い相関性を有している。特に、U鉱石類の主要な放射線種で、ウランの定量によく利用されているRa-226から生ずるPb-214やBi-214のガンマ放射線を用いたeq-U(γ)は、ほぼ良い相関で計測でき、また、試料を分解せずに非破壊で測定できるため、難溶性鉱物を含む試料の場合に好都合である。

一方、ICPによる定量値では、KOH溶融-蛍光法と比べ数分の1に低下している試料が多い。これは、ICP分

析では酸分解で溶液化することが多いが、難溶性鉱物を含む試料の溶液化の過程では分解が不十分となる可能性があるために、低い値となったと考えられる。第4図(a)には難溶性鉱物量を示す指標の一つと考えられるNb₂O₅含有量で分類した関係を示したが、Nb濃度の高い試料のみならず、検出限界以下となるような低濃度のサリトレ鉱床の試料でも低い値となっており、Nbに関係する分析法の違いのみが原因とはいえない。第4図(b)には、試料の鉱床別に分類したプロットを示した。サリトレ鉱床からのほぼ全試料及びアラシャ、カタロン鉱床からの試料の一部が、ICP分析で低い値となっている。鉱床による試料の鉱物組成の相違も原因の一つと推定される。

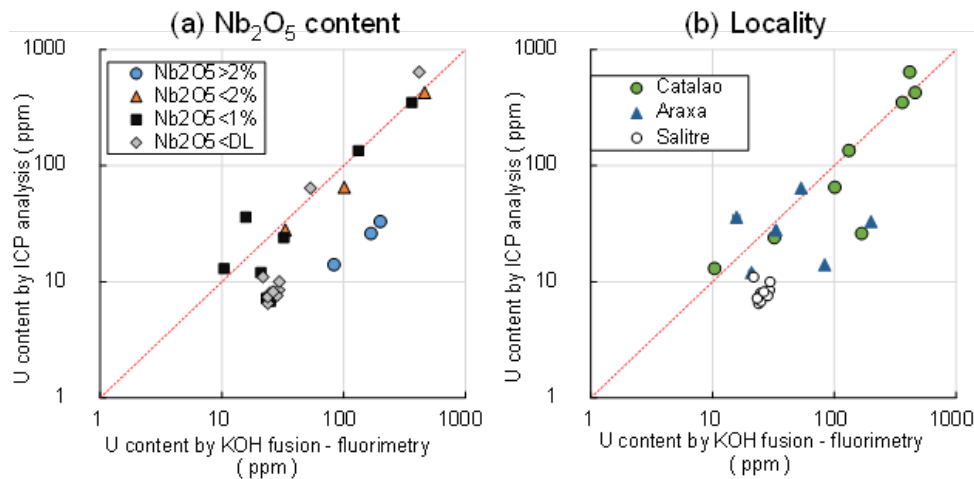
4.4 風化カーボナタイト試料におけるウラン濃度

本研究における風化カーボナタイト試料のU濃度(fluorimetry)は、10 ppmから1200 ppmの範囲に分布し、通常の岩石や土壌よりも遙かに高い値となっている。カーボナタイトの風化土壌であることから、カーボナタイトに含まれたUが風化過程において系外に溶出せずに残留し、次第に濃縮していったものと考えられる。残留土壌でよく知られるボーキサイト土壌でもUの濃縮が見られ、中国のYangwaボーキサイト鉱床の例では、Uは29 ppmとなるほどの濃縮であった(Kanai, 1992)。一方、ICP分析によるTh濃度も、40 ppmから7700 ppmと高い値である。しかし、UとThとの間には全体としては明確な相関が見られなかった(見かけの相関係数は0.08; 第5図参照)。むしろ鉱床ごとに特徴ある分布をしており、



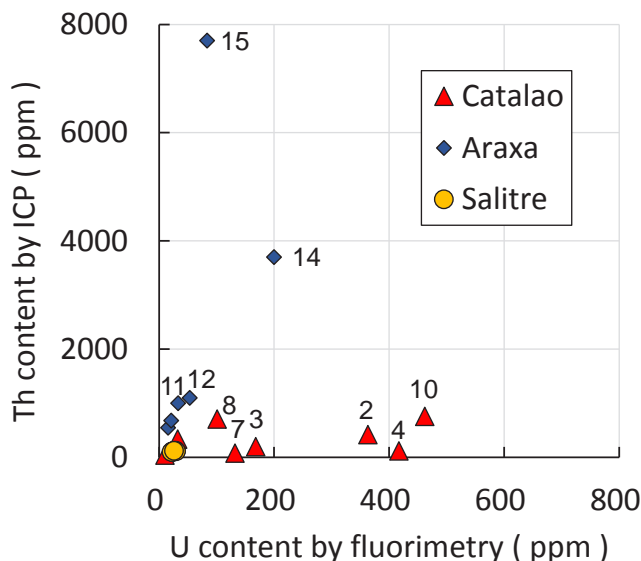
第3図 風化カーボナタイト分析におけるKOH溶融-蛍光法とガンマ線スペクトロメトリー, ICP分析法 (MITI, 1987)の比較. 誤差棒は第4表の計数誤差を示す.

Fig. 3 Comparison of analytical methods among KOH fusion-fluorimetry, gamma-spectrometry and ICP analysis (MITI, 1987) for weathered carbonatite samples. Error bars indicate statistic counting errors shown in Table 4.



第4図 KOH溶融-蛍光法とICP分析法の比較.

Fig. 4 Comparison between KOH fusion-fluorimetry and ICP analysis.



第5図 風化カーボナタイト試料におけるUとThの関係。

Fig. 5 Relationship between U and Th in weathered carbonatite.

カタロン鉱床での相関係数は0.34, アラシャ鉱床は0.51, サリトレ鉱床は0.77であった。すなわち, UとThは調査地域の風化土壌において, 鉱床ごとに異なる分布と挙動をしていることが判明した。

また, U濃度とNb₂O₃やTa₂O₃濃度との関係では, 全体を母集団としたときのそれぞれ相関係数(n=26)は0.313, 0.333であったが, 分析結果の有効数字が少ないことや偏りがあるため, 明確な相関関係は認められなかった(第6図参照)。NbなどとUは風化過程で共に濃集していったものと考えられるが, 当地域では元々それほど良い相関ではなかったと推定される。

5. まとめ

NbやREEなどの資源として注目を集めているカーボナタイト鉱床の風化土壌における, Uの定量分析法について検討した。その結果, 岩石中のU分析に用いるKOH溶融法が, 風化カーボナタイトの分解に適用可能であることが明らかになった。ガンマ線を用いた分析法では, 試料を分解せずに非破壊で測定できるため, 難溶性鉱物を含む試料の場合に好都合となる。酸分解-ICP分析では, 分解不十分のために低濃度となる可能性がある。検討したU分析法をブラジルのカーボナタイト鉱床で得られた試料に適用して, 良い結果が得られた。

カーボナタイト土壌におけるUの地球化学については, これまであまり検討されていない。今後は, 風化カーボナタイト土壌において, Uがどのような挙動をしているのか, 地球化学的に解明することが重要と考えている。

謝辞: 本研究を行うにあたり, 地質調査所当時の技術部化学課の安藤 厚課長をはじめ, カーボナタイト研究会の藤貫 正氏, (故)後藤隼次氏, 今井 登氏, 海外室の神谷雅晴氏など, 関係者多くの方々から, 研究試料の提供やご指導・ご協力をいただいた。また, 査読者の産総研安全管理部の上岡 晃氏及び編集委員の鈴木 淳氏から貴重なコメントをいただいた。ここに記して感謝申し上げます。

文献

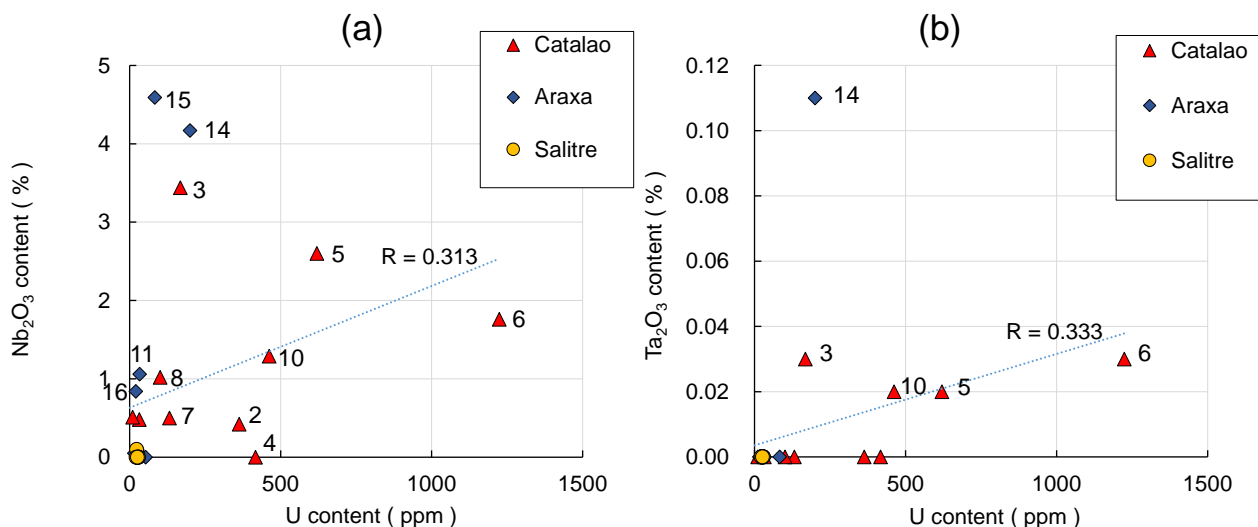
Balaji, B. K., Premandas, A. and Ramanaiah, G. V. (1984) Estimation of uranium in columbite-tantalite samples: A method for sample solution preparation for fluorimetric estimation. *Talanta*, **31**, 846-847.

Dolezal, J., Povondra, P. and Sulcek, Z. (1968) *Decomposition techniques in inorganic analysis*. Iliffe Books Ltd., London, 224p.

Fujinuki, T. (1990) Determination of Nb and Ta in weathering soils from Brazilian carbonatite complexes. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **41**, 627-629.

Grimaldi, F. S., May, I., Fletcher, M. H. and Titcomb, J., ed. (1954) *Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium*. Geological Survey Bulletin, 1006, United States Government Printing Office, Washington, 184p.

神谷雅晴 (1984) ブラジルの地質とカーボナタイト鉱床 (1). 地質ニュース, no.362, 24-33.



第6図 風化カーボナタイト試料におけるUと(a) Nb₂O₃, (b) Ta₂O₃の関係。

Fig. 6 Relationship among U, Nb₂O₃, Ta₂O₃ in weathered carbonatite.

Kamitani, M. and Hirano, H. (1990) Araxa carbonatite deposit and its lateritization. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **41**, 595-604.

Kanai, Y. (1992) Uranium distribution and ²³⁴U/²³⁸U activity ratios in a sedimentary bauxite deposit, from Yangwa mine, China, and its implication for sedimentation process. *Geochem. J.*, **26**, 207-218.

Kanai Y., Imai, N. and Terashima, S. (1986) Determination of uranium in thirty-six geological reference samples by fluorimetry and extractive spectrophotometry. *Geostand. Newslett.*, **10**, 73-76.

MITI (1987) Research on mineral deposits associated with carbonatite in Brazil. ITIT Projects No. 8316. International Research and Development Cooperation Division, Agency of Industrial Science and Technology, MITI.

望月常一・大場きみじ (1970) 岩石中のウラン分析法. 地質調査所化学分析法, no. 46, 地質調査所, 7p.

日本規格協会 (1977) 日本工業規格 鉍石中のニオブ及びタンタル定量方法 JIS M 8407. 7p. (注: なお, このJIS M 8407は1999/11/20に廃止された)

NNDC (2015) Results: Dataset #1: Gamma and X-ray radiation. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/decaysearchdirect.jsp?nuc=234TH&unc=nds> (2015年7月27日参照)

武内寿久祐 (1981) カーボナタイト鉍床について. 鉍山地質, **31**, 415-420.

田中 剛 (1981) 火成岩に見られる希土類元素の挙動とカーボナタイト. 鉍山地質, **31**, 467-478.

渡辺 寧 (2010) レアメタルテキスト: (1) 希土類. 資源地質, **60**, 103-122.

(受付: 2015年8月18日; 受理: 2015年10月30日)

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。

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. 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

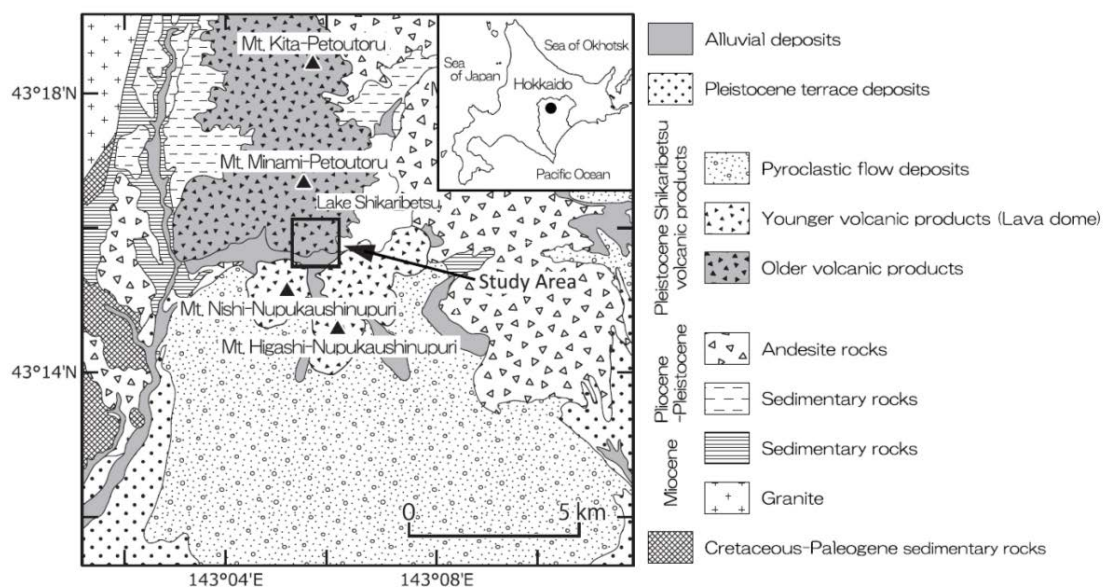
¹産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation)

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。

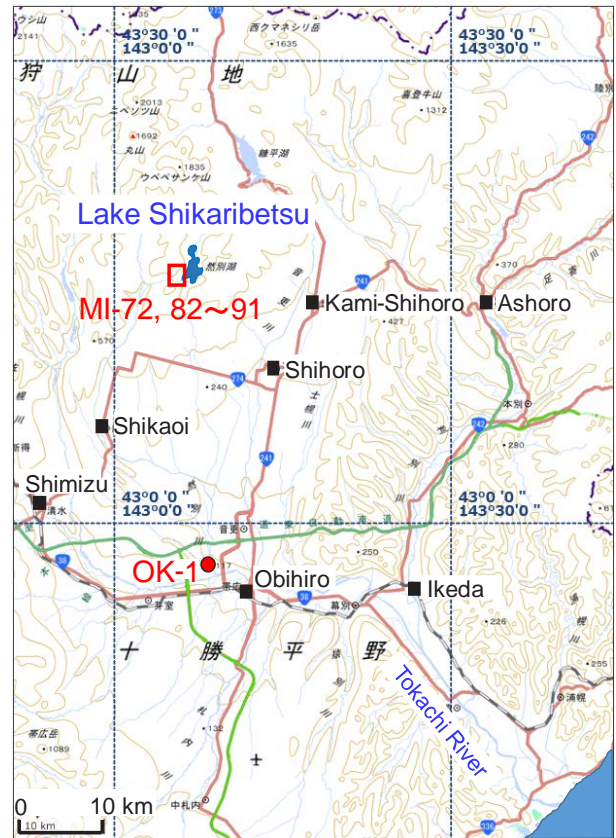
採取された転石や標本試料は、組織・色調などの肉眼観察のほかに実験室で蛍光観察を行い、一部試料については化学分析を行った。蛍光写真は、UVP社(Upland, CA 91786, U.S.A.)の紫外線ランプで紫外光を当てて撮影した。いずれの試料も長波長紫外線(365nm)でも短波長紫外線(254nm)でも蛍光を発したが、長波長で照射したほうが明るく見える。写真撮影には主に長波長紫外線を使用した。化学分析は、6試料(HTMNH-MI-82~87)をカナダALS Chemex社(ALS Global ALS Geochemistry; 2103 Dollarton Hwy North Vancouver 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。

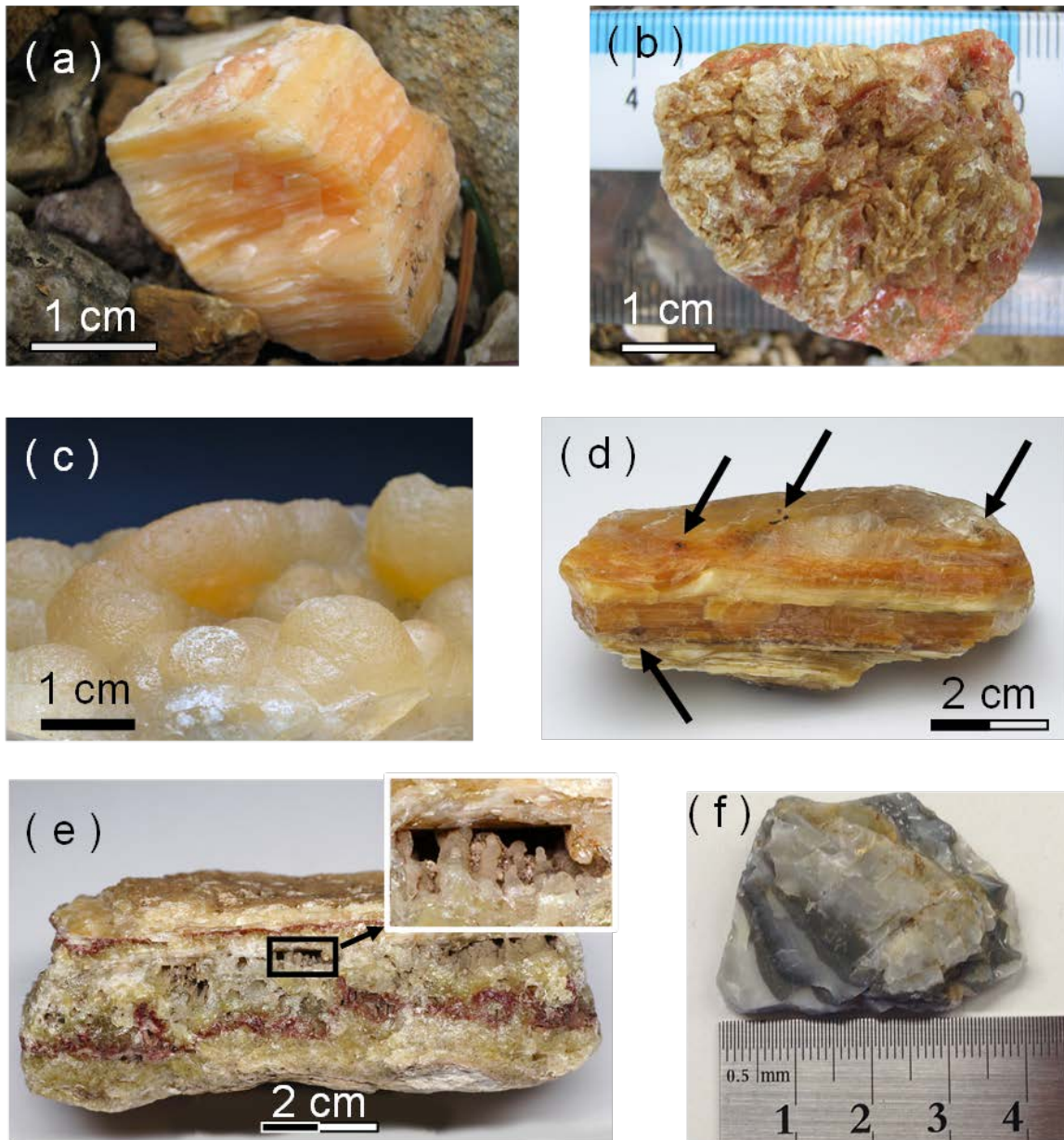
Fig. 3 Map showing sampling locations (MI-72, 82~91, OK-1). Place names and sample numbers are added to the GSI Maps (<http://maps.gsi.go.jp/#10/43.213554/143.279929>).

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

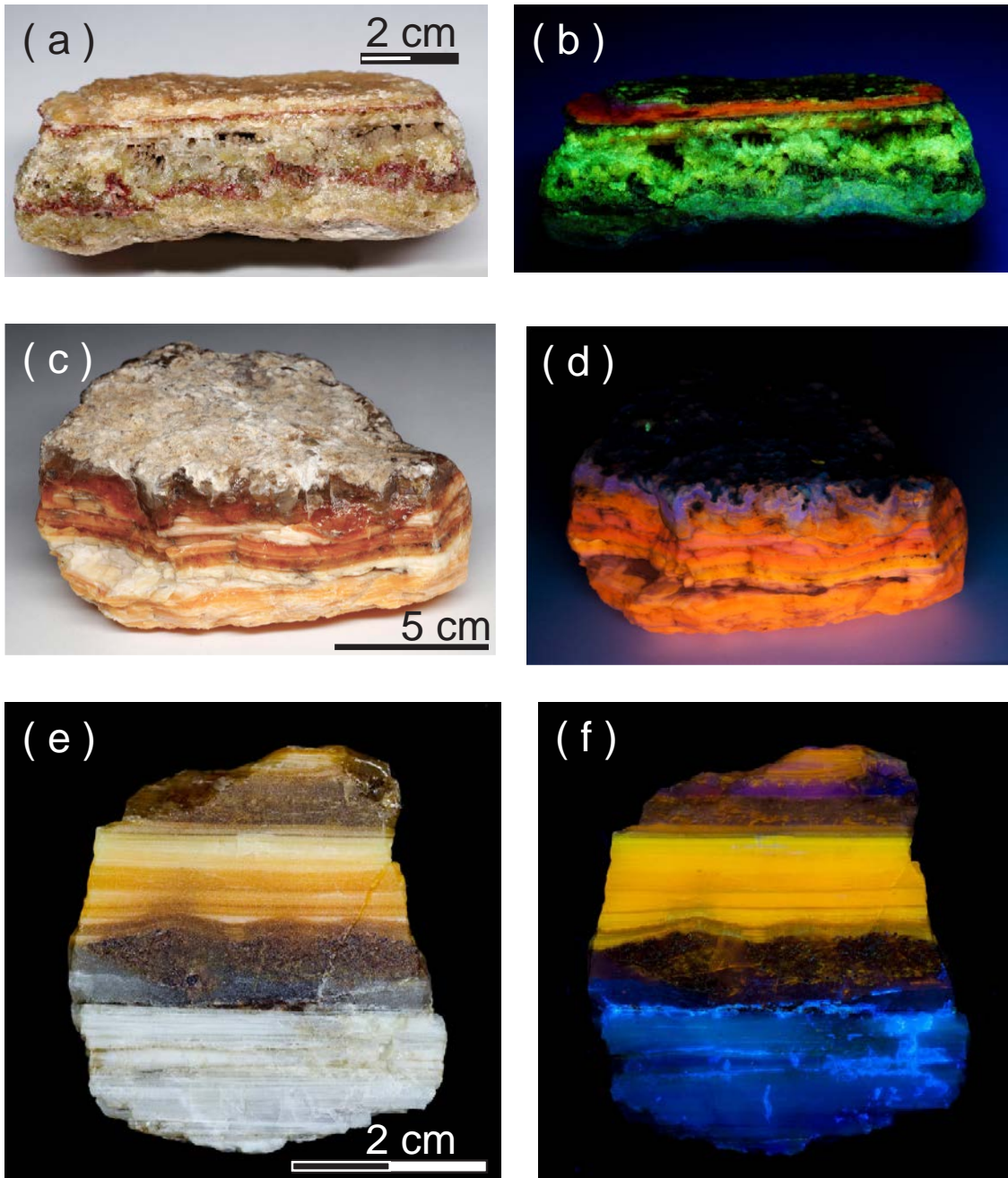
赤色・緑色・オレンジ色・黄色・青色などの鮮やかで多彩な蛍光色を呈することが初めて明らかにされた(岡崎ほか, 2014). この蛍光写真の一例を第5図及び第6図に示した.

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.

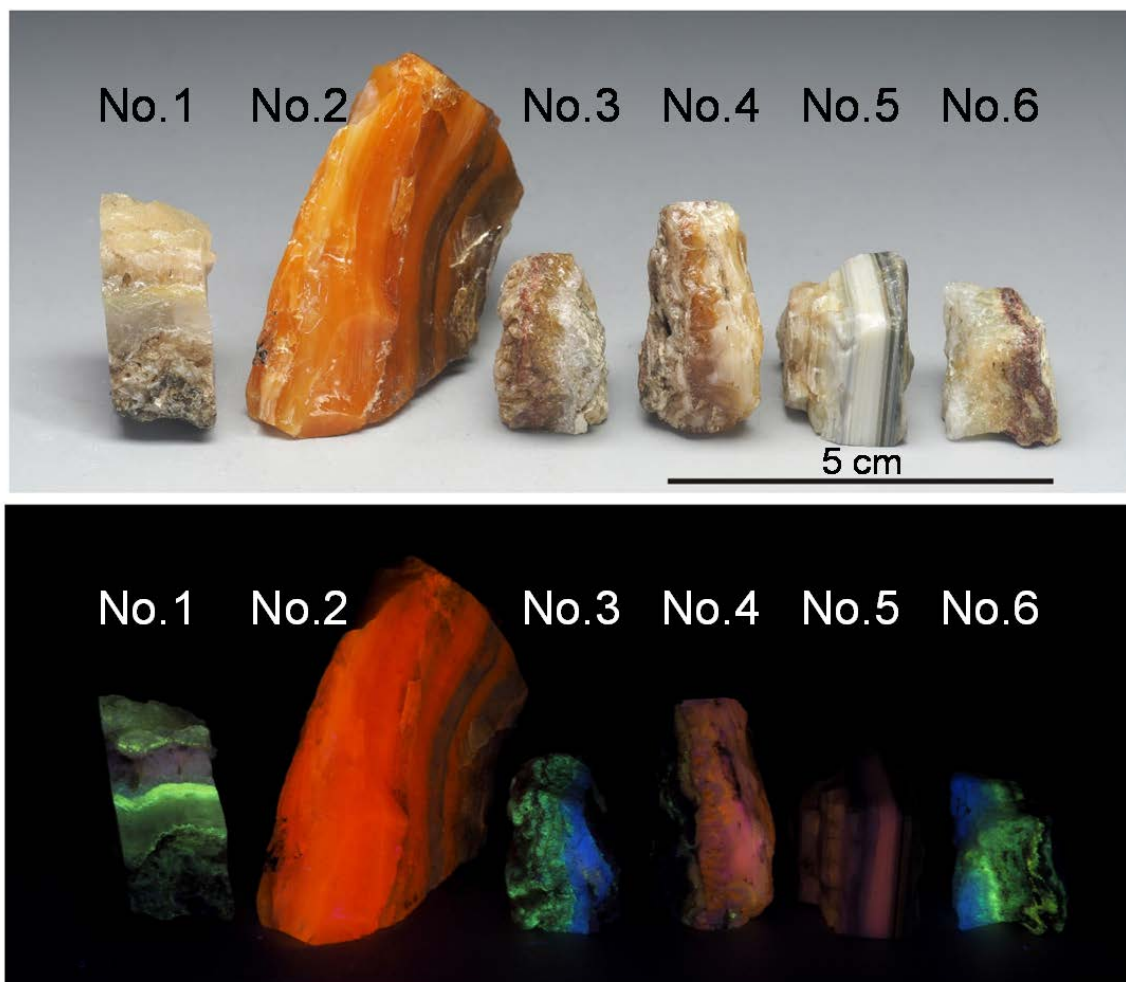


第5図 自然光(左列)及び紫外光(365 nm)(右列)下のオパール試料。

(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。

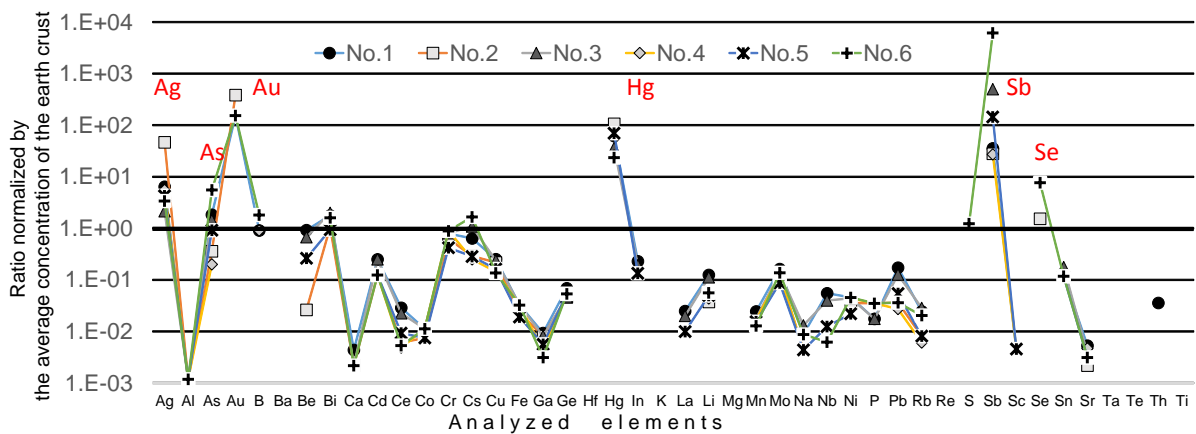
Fig. 6 Photographs of opals (Nos. HTMNH-MI-82～87 from left to right) used for chemical analysis.
Upper; under natural light, lower: under UV light.

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察的的化学組成の比。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察的に調査して、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)

地質調査総合センター研究資料集

- 611 地質標本館所蔵鉍物の高波長分解能反射スペクトルデータ 坂野 靖行・古宇田 亮一
- 612 Geological evidence of AD 869 Jogan tsunami – a brochure for peeled tsunami deposit – (津波堆積物のはぎ取り標本の解説パンフレット) 澤井 祐紀
- 613 日本の主要第四紀火山の積算マグマ噴出量階段図 山元 孝広
- 614 国際標準地球磁場 IGRF とその計算ソフトウェア (5) 中塚 正
- 615 噴火推移資料集 (その1) 及川 輝樹・宝田 晋治・東宮 昭彦・
下司 信夫・星住 英夫・川邊 禎久・
古川 竜太・石塚 吉浩
- 616 日本列島におけるスラブ起源水の上昇地域の分布図 風早 康平・高橋 正明・切田 司・
内藤 一樹・渡部 芳夫
- 617 第4回火山巡回展伊豆大島火山ー火山の恵みと2013年の土砂災害ー 川邊 禎久・西谷 香奈・加治屋
秋実・安孫子 昌弘・中林 利郎・
山田 三正
- 618 地質標本館2015夏の特別展ジオパークで見る日本の地質 渡辺 真人
- 619 地質標本館での地中熱利用ヒートポンプシステムおよびその性能評価試験
工事での作業風景 澤井 祐紀
- 620 第12回水文学的・地球化学的手法による地震予知研究についての日台国
際ワークショップ予稿集 謝正倫・小泉 尚嗣・松本 則夫
編
- 621 第13回水文学的・地球化学的手法による地震予知研究についての日台国
際ワークショップ予稿集 小泉 尚嗣・松本 則夫・謝正倫
編
- 622 地質標本館2015夏の特別展ジオパークで見る日本の地質(ポスターデータ) 渡辺 真人

地質調査総合センターの最新出版物

5 万分の 1 地質図幅	南部・北川・鴻巣・川俣・冠山
20 万分の 1 地質図幅	静岡及び御前崎 (第 2 版)・新潟 (第 2 版)・横須賀 (第 2 版)・大分 (第 2 版)
200 万分の 1 地質編集図	No. 4 日本地質図 (第 5 版) No. 11 日本の火山 (第 3 版)
特殊地質図	No. 40 関東平野中央部の地下地質情報とその応用
海洋地質図	No. 85 沖縄島北部周辺海域海洋地質図 (1:20 万) No. 86 室蘭沖表層堆積図 (1:20 万)
鉱物資源図	No. 7 南西諸島 (1:50 万)
構造図	No. 14 全国主要活断層活動確率地図
火山地質図	No. 18 蔵王火山地質図 (1:2.5 万) No. 19 九重火山地質図 (1:2.5 万)
水文環境図	No. 8 石狩平野 (札幌)
空中磁気図	No. 45 福井平野地域高分解能空中磁気異常図 No. 46 養老断層地域高分解能空中磁気異常図
重力図	No. 30 徳島地域重力図 (ブーゲー異常) No. 31 京都地域重力図 (ブーゲー異常) S3 甲府地域重力構造図 (ブーゲー異常)
海外地球科学図	アジア地質図 (1:500 万) 中央アジア鉱物資源図 (1:300 万) アジア鉱物資源図 (1:500 万)
海陸シームレス地質図	S-4 海陸シームレス地質情報集「石狩低地帯南部沿岸域」
燃料資源図	FR-3 燃料資源地質図「関東地方」
土壌評価図	E-6 表層土壌評価基本図「茨城県地域」
数値地質図	G-16 20 万分の 1 日本シームレス地質図 DVD 版 G-17 九州地質ガイド GT-4 全国地熱ポテンシャルマップ S-2 海陸シームレス地質情報集「新潟沿岸域」 S-3 海陸シームレス地質情報集「福岡沿岸域」 V-3 口永良部島火山地質データベース P-2 日本重力データベース DVD 版 G20-1 20 万分の 1 数値地質図幅集「北海道北部」第 2 版 G20-2 20 万分の 1 数値地質図幅集「北海道南部」第 2 版
その他	日本の熱水系アトラス 海と陸の地球化学図

地質調査研究報告編集委員会

委員長 鈴木 淳
副委員長 吉岡 敏和
委員 大谷 竜
長森 英明
柳澤 教雄
川邊 禎久
神宮 司元治
内野 隆之
森尻 理恵
高橋 浩
工藤 崇
田中 明子
板木 拓也
清水 徹
加瀬 治

事務局

国立研究開発法人 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 出版室
<https://www.gsj.jp/inquiries.html>

Bulletin of the Geological Survey of Japan Editorial Board

Chief Editor: Atsushi Suzuki
Deputy Chief Editor: Toshikazu Yoshioka
Editors: Ryu Ohtani
Hideaki Nagamori
Norio Yanagisawa
Yoshihisa Kawanabe
Motoharu Jinguuji
Takayuki Uchino
Rie Morijiri
Yutaka Takahashi
Takashi Kudo
Akiko Tanaka
Takuya Itaki
Toru Shimizu
Osamu Kase

Secretariat Office

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Geological Survey of Japan
Geoinformation Service Center Publication Office
<https://www.gsj.jp/en/>

地質調査研究報告 第66巻 第7/8号
平成27年11月18日 発行

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
地質調査総合センター

〒305-8567
茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

Bulletin of the Geological Survey of Japan
Vol.66 No.7/8 Issue November 18, 2015

Geological Survey of Japan, AIST

AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1, Higashi,
Tsukuba, Ibaraki 305-8567 Japan

BULLETIN
OF THE
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 66 No. 7/8 2015

CONTENTS

- A study on the analytical methods of uranium in the weathered carbonatite samples from Brazil
Yutaka Kanai 159
- Preliminary report on mineralogy and geochemistry of opals from the Shikaribetsu area,
central Hokkaido
Chizuko Okazaki, Hiroharu Matsueda, Yutaka Kanai, Naoki Mita, Masahiro Aoki and Yasuyuki Oppata
..... 169