

Kokchetav 超高压変成帯産丸山電気石及び
ダイヤモンドの地球物質科学的研究
—プレート収束帯における揮発性成分循環プロセスに着目して

A mineralogical and petrological study on potassic tourmaline "maruyamaite"
and diamond from the Kokchetav UHP Massif and their implication for
behavior of volatile components in plate convergent zones

2018年4月

清水 連太郎
Rentaro SHIMIZU

Kokchetav 超高压変成帯産丸山電気石及び
ダイヤモンドの地球物質科学的研究
—プレート収束帯における揮発性成分循環プロセスに着目して

A mineralogical and petrological study on potassic tourmaline "maruyamaite"
and diamond from the Kokchetav UHP Massif and their implication for
behavior of volatile components in plate convergent zones

2018 年 4 月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科
地球・環境資源理工学専攻 岩石学研究

清水 連太郎
Rentaro SHIMIZU

序文

筆者が卒業研究に着手したのは 2003 年、早稲田大学理学科地球科学専修 3 年生の時であった。その年の後期から地球物質科学研究室に配属となり、カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯の超高压変成岩を研究対象に決めた。それまで同研究室では主に同変成帯の炭酸塩岩が研究されており、より試料数の多い片麻岩等の珪酸塩岩にもダイヤモンドが含まれていることは分かっていたものの比較的研究が進んでいなかったため、漠然と片麻岩類を主対象として何か新しいことを発見しようと考えていた。初めは、顕微鏡観察と顕微ラマン分光分析によってマイクロダイヤモンドの特性評価に取り組んだ。マイクロダイヤモンドとは、他の鉱物中に包有物として含まれる光学顕微鏡サイズのダイヤモンドであり、変成岩からダイヤモンドが発見されたのは Kokchetav 変成帯が世界で初めてであった。まだ研究を始めたばかりで知識も少なく、まず炭酸塩岩中と片麻岩中のダイヤモンドの産状を把握し、ラマンスペクトル特性に差がないか比較しようということで、研究室にあった研磨薄片を片端から観察し、ラマン分析を行っていった。一般に薄片で観察できるマイクロダイヤモンドの直径は数 10 μm 以下と微細であることから、光学顕微鏡下では同定が非常に難しい。おそらく岩石学の研究者でも、実際に見たことがなければ見逃してしまう可能性が高いと思われる。幸いにして研究室にはマイクロダイヤモンドを含む試料（薄片）が相当数あった。ラマン分析によって鉱物種を確認しながら、それらしい微小な包有物をひとつひとつ観察しているうちに、それなりにこの包有物はダイヤモンドであると見当がつくようになった。2004 年、4 年生になり、本格的に卒業研究としてダイヤモンドの分析を続けていたある日、筆者は茶色い不規則な形状の鉱物の中に直径 10 μm 以下のダイヤモンドが含まれているのを発見した。研究者としては圧倒的に経験不足であった筆者はその“不明”鉱物をすぐに同定できなかったものの、その鉱物は薄片中に 20 vol.% も含まれており、何か特殊な岩石なのだろうということは感じていた。ラマン分析や EPMA 分析を進めた結果、ようやくその鉱物が電気石であるということが判明し、“不明”鉱物が実は筆者にとって馴染みの深い鉱物であったことに衝撃を受けた。筆者の鉱物との出会いは、中学生の時に部活動で山梨県塩山市（現甲州市）に水晶採集に行ったことが始まりであり、その時の水晶に苦土電気石が含まれていたのだった。電気石を 20 vol.% 以上含む岩石は電気石岩（tourmalinite）とも呼ばれ、またこの岩石はダイヤモンドを含むので超高压電気石岩ということになる。電気石中のダイヤモンド包有物というだけでも新発見であったが、さらに分析を進めていくと、驚くべきことにその電気石はカリウムを多量に含んでいた。カリウムを主成分とする電気石はそれまで鉱物種としては知られていなかったため、初めは分析の間違いかと考えたほどであった。その後、修士課程において Kokchetav 産超高压変成岩中の電気石の化学組成について網羅的に検討し、またダイヤモンドの各種スペクトル特性についても新たな基礎的データを蓄積してき

た。さらに、博士課程で筆者らはカナダやアメリカ合衆国の研究者との共同研究によりカリウム電気石の鉱物学的特徴を明らかにし、このカリウム電気石は国際鉱物学連合 (IMA) により新鉱物に認定され、「丸山電気石 (maruyamaite)」と命名した。命名の理由は、丸山茂徳教授 (現、東京工業大学地球生命研究所特命教授) が Kokchetav 変成帯の重要性に着目して大規模な地質調査を実施し、その後の超高压変成岩研究においてリーダーシップを発揮されたことによる。また、このダイヤモンドと共存する電気石の発見がきっかけとなり、その後の筆者らによる詳細な岩石学・鉱物学的検討、岡山大学のグループによるホウ素同位体を用いた地球化学的検討と成因の考察、ドイツの研究グループによる高温高压でのカリウム電気石合成実験など、関連する多くの研究が行われた。その結果、カリウムを多量に含む電気石は超高压条件でのみ形成され、すなわち地球深部での変成作用の履歴を記録する重要な役割を果たしていることが分かってきた。一方、丸山電気石を含む電気石岩中に含まれているマイクロダイヤモンドの各種スペクトル分析から、放射線損傷による結晶構造の変化がダイヤモンドのスペクトル特性に大きな影響を与えていることが判明し、筆者の最初の研究テーマであったダイヤモンドの特性評価についても大きな進展があった。以上のように、丸山電気石を含むひとつの岩石試料から多くの科学的成果が上がり、直接的に本試料を取り扱う論文だけでも筆者のものを含め4編を数える。また、丸山電気石に相当する化学組成を持つ電気石は、今のところ Kokchetav 変成帯産の他の試料や他の産地からは発見されていない。このような貴重かつ希少な試料に巡り会えたことはまず非常な幸運であるが、一方で、丸山特命教授の先見の明と、最初の薄片では丸山電気石中の包有物としては1薄片中わずか3粒子のみ含まれていたマイクロダイヤモンドを発見した筆者の観察力、そしてそれを繋ぎ合わせた小笠原義秀教授の研究指導がなければ、この発見はなし得なかったことである。出会いに恵まれたことに感謝しつつ、本論ではこの特殊な丸山電気石を含む電気石岩を中心に、Kokchetav 変成帯産の片麻岩類から新たに明らかになった事項とその地球科学的意義について総合的に考察する。

2018年4月 清水 連太郎

概 要

本研究はカザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯の超高压変成岩から発見した新鉱物である丸山電気石を含む電気石類及びダイヤモンドに着目しそれらの形成過程について考察することにより、超高压変成作用における揮発性成分の挙動について論じるものである。超高压変成岩は地殻物質がマントル中に沈み込み石英の高圧相であるコース石が形成されるよりも高い圧力の変成作用を被ったものであり、地球表層から深部への物質循環の直接的証拠として重要である。一般的に超高压変成岩の鉱物組成や組織は後退変成作用のため著しく改変されておりこのことが変成作用の解析を難しくしているが、本研究では電気石の化学組成が超高压変成岩の変成作用履歴解明に資する新たな指標となること及び変成ダイヤモンドの各種スペクトル特性についての効果的な評価によって超高压変成作用のステージを細分できることを示したものである。

本論文は全 9 章で構成される。

第 1 章：はじめに

第 1 章は緒言であり、超高压変成岩を研究する意義、電気石及びダイヤモンドの特徴と地球化学的重要性並びに新鉱物丸山電気石やダイヤモンドを含む超高压変成岩類から推定可能なプレート収束帯における物質循環について述べる。本研究で対象としたカザフスタン共和国 Kokchetav 超高压変成帯は $> 6 \text{ GPa} \cdot 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ という非常に高いピーク変成条件と多量のダイヤモンドを含む岩石が産出することで特徴づけられる。電気石は変成岩中で最も一般的にみられる含ホウ素鉱物であり、安定領域及び化学組成の幅が広いことから変成作用の履歴を解明するのによく用いられ、また、ホウ素等の揮発性元素が必須成分であることから地殻物質の重要なトレーサーである。丸山電気石発見のきっかけとなったダイヤモンドは、超高压条件の指標であるだけでなく、それ自身が揮発性成分の酸化物（二酸化炭素）をつくる炭素から構成されており、かつラマン分光法等のスペクトル特性として解析可能な地球深部の情報を保持している鉱物でもある。

第 2 章：Kokchetav 変成帯の地質と対象試料

第 2 章は Kokchetav 変成帯の地質についての概説である。本研究で扱った岩石試料は、Kokchetav 変成帯のうち最も高いピーク変成条件を示し、かつ最もダイヤモンドが多産する Kumdy-Kol 地域から採取されたものである。

第 3 章：鉱物学的機器分析手法

第 3 章では本研究で用いた各種分析手法について述べる。特に注意すべき事項としては、

EPMAによる電気石の化学組成決定方法及びダイヤモンドの正確なラマンスペクトル評価のための顕微ラマン分光装置の測定条件設定が挙げられる。

第4章：新鉱物丸山電気石の鉱物学的特徴と地球科学的意義

第4章では、丸山電気石の鉱物学的特徴について述べ、次いでその形成条件やプレート沈み込みに伴う物質循環における役割について考察する。ダイヤモンドと共存しカリウムを主成分とする電気石は本研究により初めて発見された。この電気石は珪長質な電気石岩中に産し、不連続な組成累帯構造を示す。電気石の中心部（コア）のみがダイヤモンドの包有物を含み、かつXサイトの陽イオンでは K^+ が Na^+ 及び Ca^{2+} より卓越する。コアは全て化学組成的にoxy-draviteのK置換体であり、2014年に新鉱物「maruyamaite」として国際鉱物学連合（IMA）に承認された。英名maruyamaiteは、Kokchetav超高压変成帯の研究チームを率いた東京工業大学地球惑星科学専攻の丸山茂徳教授にちなんでおり、和名は「丸山電気石」となる。丸山電気石の結晶格子定数や原子間距離はdravite系列の他の電気石のものと同程度であり、 Na^+ や Ca^{2+} よりもイオン半径の大きい K^+ の電気石結晶構造への固溶は超高压によって可能になると推定される。Berryman et al. (2015)による高温高压合成実験により、丸山電気石の形成には4 GPa程度の高圧及び系のNa/Kが低いことが必須であることが示された。これらより、超高压条件下における泥質岩の部分熔融によってカリウムに著しく富む超臨界流体が生じたことが丸山電気石の成因であると推定される。Kokchetav変成帯の変成ダイヤモンドの形成にはカリウムに富む流体が関与していたことが複数の研究で示唆されており、本研究の考察と調和的である。

第5章：Kokchetav超高压変成岩中の電気石の多様性

第5章では、丸山電気石を含む電気石岩に加えてその他の含ダイヤモンド片麻岩類に含まれる電気石についても産状の記載及び化学組成分析を行い、その組成的多様性と共存鉱物から超高压変成岩中の電気石が示す変成履歴及びその地球化学的重要性について考察する。電気石の産状は多様であり、①電気石岩中のもの、②片麻岩中の斑状変晶、③珪長質脈中の柱状結晶及び④粒間を埋める他形結晶が観察される。電気石は化学組成的にも非常に多様であり、dravite-maruyamaite-schorl-uvite-ferriuvite-foitite及びこれらのoxy-種の間で固溶体をなす。産状や化学組成に関わらず、電気石中のKは常にコアからリムに向かって単調かつ不連続に減少し、電気石はK含有量によって、1) K-dominant 電気石、2) K-rich 電気石、3) K-poor 電気石及び4) K-free 電気石に整理することができる。さらに、化学組成によるこれら4つの電気石グループはそれぞれ特定の包有物もしくは共存鉱物の組み合わせを持つ。化学組成と共存鉱物との関係から、Kokchetav変成帯に産する電気石のK含有量は変成温度圧力条件の低下に伴って減少しておりKの累帯構造が変成条件の変化

を明瞭に記録していると結論付けられる。また、ダイヤモンドが K-dominant 電気石中でのみ産出することから、K-dominant 電気石は超高压変成条件下で形成され、その他の電気石はより低圧の後退変成作用時に形成されたと考えられる。従って、丸山電気石のようなカリウム電気石の存在は新たな超高压条件の指標になると結論付けられる。

第 6 章：含丸山電気石電気石岩中のマイクロダイヤモンドの放射線損傷

第 6 章では、丸山電気石及びジルコン中に含まれるダイヤモンドのラマン、フォトルミネッセンス (PL) 及びカソードルミネッセンス (CL) のスペクトル特性を比較することにより、ジルコン中のダイヤモンドの各種スペクトル特性変化が放射線損傷に起因していることを示す。ジルコンは自身のウラン含有量によって程度の異なる放射線損傷を受けており、その中に包有物として含まれるダイヤモンドも放射線損傷により結晶構造が変化し、その結果特徴的なスペクトル特性を示す。ダイヤモンドについては、成因や熱履歴を推定できる可能性があることからこれまで様々なスペクトル評価が行われてきたが、本章の結論はスペクトル変化の原因の一つを特定することにより評価方法を大幅に整理し考察を明瞭にするものである。

第 7 章：Kokchetav 産マイクロダイヤモンドのラマン、PL 及び CL スペクトル特性

第 7 章では、第 6 章の結論に基づき電気石岩以外の超高压変成岩中のダイヤモンドの各種スペクトル特性を比較して再評価を行う。その結果、ダイヤモンドのラマンバンドの特徴から、ダイヤモンド中の窒素含有量が岩石のタイプによって異なっており、それが放射線損傷以外のラマンスペクトル特性変化の主因と考察された。従って、ダイヤモンドの形成に関与した流体の組成及びダイヤモンドの形成時期が、片麻岩、炭酸塩岩及び電気石岩中で異なっていることが示唆される。

第 8 章：丸山電気石と含ダイヤモンド超高压変成岩が示す物質循環

第 8 章は、電気石の多様性とダイヤモンドのラマンスペクトル評価から明らかになった変成作用の履歴を基に、プレート収束帯における揮発性元素に着目した物質循環について考察するものである。ホウ素に富む流体が深部に沈み込んだ片麻岩に供給され、ホウ珪酸塩メルト成分と水に富む超臨界状態の流体が生じることによって、丸山電気石を多量に含む電気石岩がダイヤモンドの安定領域で形成され得る。また、ダイヤモンドのラマンスペクトル特性の差異から、ダイヤモンドの形成ステージが岩石のタイプごとに異なることが示唆される。従って、ホウ素や炭素を含む流体が超高压変成岩中に断続的に供給されたことが推察される。

第 9 章：まとめ

第 9 章は結論である。本研究では、カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯の超高压変成

岩中の電気石とダイヤモンドに着目した。片麻岩中に産する電気石岩中よりダイヤモンドと共存するカリウム電気石を発見し、これを丸山電気石と命名した。電気石の化学組成と共存鉱物の検討から、Kokchetav 変成帯産の電気石のカリウム含有量は圧力条件に依存し、カリウム電気石の存在は新たな超高压変成条件の指標となることが示された。また、ダイヤモンドについては本研究で新たに得られた知見を基に系統的なスペクトル評価を行ったところ、放射線損傷の影響のほか、成因（流体組成）の違いに起因すると考えられるラマンスペクトル特性の多様性が明らかになった。ダイヤモンドを含む超高压電気石岩の存在は、ホウ素及びカリウムに富む超臨界流体が超高压条件下で存在していたことを示している。これらは、プレート収束帯における地殻物質深部沈み込み時の揮発性成分の挙動の解明につながるものである。

キーワード：電気石，丸山電気石，マイクロダイヤモンド，包有物，超高压変成作用，ラマン分光法，ルミネッセンス，放射線損傷，Kokchetav 変成帯，揮発性成分

Abstract

Maruyamaite, a potassium-dominant tourmaline coexisting with diamond, is a new mineral of the tourmaline super-group discovered from the Kokchetav ultrahigh-pressure (UHP) Massif, Kazakhstan. UHP metamorphic rocks give us direct and unique information with regard to crustal materials which subducted into the mantle to a depth deeper than the coesite stability field. Tourmalines in the Kokchetav UHP rocks demonstrate metamorphic history as their chemical zoning patterns, in particular, as potassium zoning. Because both tourmaline and diamond are refractory mineral and contain volatile elements, their growth can constrain behavior of components enriched in crust in plate convergent zone. This thesis concludes that the tourmaline and diamond grew at some different metamorphic stages and discuss their geochemical implications.

This thesis consists of 9 chapters.

Chapter 1 is an introduction emphasizing significance of UHP metamorphic rocks as evidence of material cycling at subduction zones, and mineral characteristics of tourmaline and diamond and their geochemical importance. Among the UHP terranes in the world, the Kokcherav Massif is characterized by very high peak metamorphic conditions (> 6 GPa and >1000 °C) and highly abundant occurrence of metamorphic diamonds. Tourmaline is the most popular boron-bearing mineral in various metamorphic rocks. Because of its wide stability and chemical diversity, tourmaline is often used as metamorphic and geochemical tracer from diagenetic to UHP environments. Maruyamaite is the first tourmaline that coexists with microdiamond inclusions. Diamond is not only an evidence of UHP condition but also geochemically interesting mineral which can retain information of deep earth as its spectroscopic diversity and growth zoning.

Chapter 2 describes geology of the Kokchetav Massif. The rocks samples investigated in this thesis are from the Kumdy-Kol area of the Kokchetav Massif, where the highest peak metamorphic condition has been estimated and the most abundant microdiamonds occur in the UHP terrane.

Chapter 3 is a description of the analytical methods employed in this thesis. For instance, the procedures for determination of chemical formula of tourmaline using electron microprobe and for micro Raman spectroscopy for the purpose of precise characterization of microdiamond are of particular importance.

Chapter 4 provides mineralogical description of maruyamaite and discussion on its genesis and role in cycling of volatile elements. Maruyamaite is the first potassium-dominant tourmaline species and the first tourmaline coexisting with microdiamond. Maruyamaite occurs as core parts of tourmaline which shows discontinuous chemical zonation in a quartzofeldspathic tourmalinite. Diamond inclusions were found only in the core of tourmaline. The chemical composition of the cores is potassium analogue of oxy-dravite and approved by IMA-CNMNC as a new mineral maruyamaite in 2014. Maruyamaite was named after professor S. Maruyama, Tokyo Institute of Technology, honoring his attribution to research about the Kokchetav UHP metamorphism. The crystallographic parameters of maruyamaite are similar to those of dravitic tourmalines without potassium. The observed facts and experimental constraints by Berryman et al. (2015) indicated that the incorporation of potassium into dravitic tourmaline crystal structure had been enabled by UHP. The formation of potassium dominant tourmaline such as maruyamaite requires high-pressure condition (~4 GPa) and low Na/K chemical condition in the system. Therefore, it is supposed that maruyamaite crystallized from a super-critical K- and B-enriched melt/fluid derived from partial melting of the pelitic rock at UHP condition. This is consistent with the previous studies demonstrating that K-rich fluid had an important role for diamond crystallization in the Kokchetav UHP rocks.

Chapter 5 presents chemical diversity and paragenesis of tourmalines in various diamondiferous UHP gneisses and discusses growth history and geochemical implications of potassium-bearing tourmaline including maruyamaite. Tourmalines in the Kokchetav UHP rocks have several occurrences: tourmalinite, porphyroblast in gneiss, prismatic crystal in quartzofeldspathic veins, and anhedral crystals in grain boundaries. Chemically, the tourmalines have wide range of composition: dravite–maruyamaite–schorl–uvite–ferriuvite–foitite and their oxy-variants. In spite of various occurrences and chemical composition, the potassium content in tourmalines monotonically decreases from core to rim. Based on their potassium content, the tourmalines are categorized into 4 groups: 1) K-dominant tourmaline (maruyamaite), 2) K-rich dravitic tourmaline, 3) K-poor dravitic tourmaline, and 4) K-free tourmalines. Paragenesis of each tourmaline group indicates that potassium content is constrained by and decreases with pressure-temperature metamorphic condition. Because diamond inclusions were found only in K-dominant tourmaline (maruyamaite), it is concluded that K-dominant tourmaline is a new indicator of UHP

condition and that the Kokchetav tourmalines grew at least 4 different metamorphic stages from a UHP condition within the diamond stability to the latest greenschist facies thermal overprint stage during exhumation of the metamorphic terrane.

Chapter 6 demonstrates spectroscopic variations of microdiamonds in maruyamaite-bearing tourmalinite and concludes that the variations are due to degrees of radiation damage. Zircons in this rock have chemical zonation in terms of uranium concentration and diamond inclusions in uranium-rich zones are suffered from radiation damage and show typical spectral changes in Raman, photoluminescence, and cathodoluminescence spectra, as well as host zircon itself. The result clarifies a factor affecting spectral diversity of diamond and significantly organizes the characterization of metamorphic diamond that was somewhat ambiguous in the previous studies.

Chapter 7 characterizes Kokchetav metamorphic diamonds in various UHP rocks by means of spectroscopic methods in accordance with Chapter 6. From Raman spectra of microdiamonds, it is concluded that nitrogen impurity contents in diamond are various among the UHP rocks. This implies that the metamorphic diamonds crystallized in several different environments in terms of their source fluid compositions (i.e., at some different stages).

Chapter 8 summarizes discussions on geochemical constraints based on metamorphic history revealed from tourmaline and diamond in Kokchetav UHP rocks, especially focusing the behavior of volatile components in plate convergent zones. The presence of maruyamaite and diamond-bearing rock closely related to UHP gneisses is an evidence of the formation of B- and K-rich supercritical silicate melt/fluid probably due to infiltration of B-bearing fluid to the UHP slab from underlying mantle. The Kokchetav tourmalines grew at several different stages during exhumation. Diamonds are also considered to have been crystallized at some different stages from their intrinsic spectroscopic diversity. Therefore, it is inferred that B- and/or C-bearing fluid have been provided intermittently to the UHP metamorphic belt.

Chapter 9 is the conclusion of the thesis, summarizing the significance of potassium-bearing tourmalines including K-dominant new mineral maruyamaite and characterization of metamorphic diamond. The diversity of tourmaline and diamond constrains behavior of volatile components during evolution of UHP metamorphic terranes.

Keywords: tourmaline; maruyamaite; microdiamond; inclusion; ultrahigh-pressure metamorphism; Raman spectroscopy; luminescence; radiation damage; the Kokchetav Massif; volatile components

目次

第1章 はじめに	1
1.1. 超高压変成作用と Kokchetav 変成帯	1
1.2. 電気石の化学組成の多様性と地球化学的重要性	5
1.3. 超高压変成岩中の電気石及びホウ珪酸塩鉱物	12
1.4. ダイヤモンドが示す地球深部情報	14
1.5. 鉱物略号	16
第2章 Kokchetav 変成帯の地質及び試料	18
2.1. Kokchetav 変成帯の地質	18
2.2. Kumdy-Kol 地域の地質と試料採取位置	24
第3章 鉱物学的機器分析手法	26
3.1. EPMA 分析	26
3.1.1. 点分析	26
3.1.2. 面分析	27
3.2. 顕微ラマン分光法	27
3.2.1. 点分析	28
3.2.2. 面分析	31
3.3. フォトルミネッセンス法	32
3.4. カソードルミネッセンス法	32
3.4.1. ダイヤモンド	32
3.4.2. ジルコンの CL 像	32
第4章 新鉱物丸山電気石の鉱物学的特徴及び地球科学的意義	34
4.1. カリウム電気石の発見と命名	34
4.2. 丸山電気石の鉱物学的特徴	35
4.2.1. 産状	35
4.2.2. 物理的性質	37
4.2.3. ラマンスペクトル	37
4.2.4. 結晶学データ	40
4.2.5. 化学組成	41
4.3. 考察及び地球科学的意義	44
第5章 Kokchetav 超高压変成岩中の電気石の多様性	47
5.1. 電気石を含有する Kokchetav 変成帯 Kumdy-Kol 地域の岩石	47
5.1.1. 片麻岩	47
5.1.2. 含丸山電気石電気石岩（電気石－カリ長石－石英岩）	48
5.1.3. 電気石－フェンジャイト片麻岩	48

5.2.	電気石の産状	51
5.3.	電気石の化学組成	51
5.3.1.	電気石岩中の電気石	52
5.3.2.	電気石斑状変晶	57
5.3.3.	優白質脈中の柱状結晶	57
5.3.4.	他形及びオーバーグロースの電気石	57
5.4.	電気石中の包有物と化学組成の関係	60
5.5.	考察	64
5.5.1.	電気石の化学組成と形成条件	64
5.5.2.	Kokchetav 変成帯における電気石形成と変成ステージの関係	65
5.5.3.	超高压変成岩中の電気石の安定領域と形成条件	69
5.6.	まとめ	71
第 6 章	含丸山電気石電気石岩中のマイクロダイヤモンドの放射線損傷	73
6.1.	含丸山電気石電気石岩中のマイクロダイヤモンドの産状とホスト鉱物の累帯構造	73
6.2.	マイクロダイヤモンドのスペクトル	78
6.2.1.	ラマンスペクトル	78
6.2.2.	PL スペクトル	81
6.2.3.	CL スペクトル	83
6.3.	考察	85
6.3.1.	ジルコンの自己放射線損傷	85
6.3.2.	ジルコン中のマイクロダイヤモンドへの放射線損傷	87
6.3.3.	CL 及び PL スペクトルにみられる放射線の影響とピークの帰属	88
6.3.4.	ダイヤモンドのラマンスペクトル変化に寄与する放射線損傷以外の要因	90
6.3.5.	変成ダイヤモンドやその他の鉱物のラマン, PL 及び CL スペクトル評価における注意	94
6.3.6.	マイクロダイヤモンドの多段階成長	95
6.4.	まとめ	95
第 7 章	Kokchetav 産マイクロダイヤモンドの ラマン, PL 及び CL スペクトル特性	97
7.1.	Kokchetav 産マイクロダイヤモンドの産状	97
7.1.1.	片麻岩類	97
7.1.2.	電気石岩	102
7.1.3.	ドロマイトマーブル	102
7.1.4.	方解石マーブル	102
7.2.	ラマンスペクトル	103
7.3.	フォトルミネッセンス及びカソードルミネッセンス	107
7.4.	ラマン, PL 及び CL スペクトル特性から考察するダイヤモンドの分類と成因論	109
7.5.	まとめ	111

第 8 章 丸山電気石と含ダイヤモンド超高压変成岩が示す物質循環.....	113
8.1. 大陸地殻物質の沈み込みと水 —超臨界メルトの生成—	113
8.2. Kokchetav 産電気石の形成過程とホウ素の挙動.....	115
8.3. 変成ダイヤモンドの成因論と形成ステージ	117
8.4. 超臨界メルトの形成と変成帯の上昇	119
第 9 章 結論.....	121
謝辞	123
引用文献	125
研究業績	148

第 1 章

はじめに

1.1. 超高压変成作用と Kokchetav 変成帯

超高压変成作用 (Ultrahigh-pressure (UHP) metamorphism) の研究は Chopin (1984) によってイタリア Western Alps の Dora Maira Massif から、及び Smith (1984) によってノルウェーの Western Gneiss Region から、変成岩中のコース石が相次いで報告されたことで始まった。コース石は石英の高压多形であり、それまで天然の産出は衝突変成作用起源及びキンバーライト等に含まれるマントル捕獲岩中に限られていた。また、大陸地殻物質はマントル物質よりも軽いためマントル中では浮力を受けることから、コース石が形成されるような深度まで沈み込むことはないと考えられていた。しかし、堆積岩起源の変成岩からコース石が発見されたことにより、地殻物質が深度 60~70km までマントル中に沈み込んだ後に再び地表まで上昇して来たことが明らかになった。この発見以来、コース石の安定下限圧力より高压のエクログジャイト相変成作用が超高压変成作用と定義され、また、そのような高い圧力による変成作用を被った変成岩が超高压変成岩と呼ばれるようになった (Fig. 1-1)。

その後、Sobolev and Shatsky (1990) によって、カザフスタン共和国北部に位置する Kokchetav 変成帯 (Kokchetav Massif) から変成作用起源のダイヤモンド (変成ダイヤモンド) が報告された。ダイヤモンドの形成には温度にもよるが一般にコース石よりもさらに高い圧力が必要である。このことから、大陸地殻物質は少なくとも 120 km まで沈み込んだことが明らかになり、超高压変成岩の圧力領域はさらに高压側に広がることとなった (Fig. 1-1)。今日では、ダイヤモンドの安定領域に達した超高压変成作用をダイヤモンド相 (diamond-grade)、それ以下の圧力の超高压変成作用をコース石相 (coesite-grade) と呼ぶこともある。一般的に、変成ダイヤモンドは直径数 μm ~数 $10\mu\text{m}$ のマイクロダイヤモンドとして産することが多い。

現在では、超高压変成帯は過去の大陸衝突帯に普遍的に産出することが知られており、世界各地から報告されている。Liou et al. (2014) による超高压変成帯の分布に、それ以降発見されたダイヤモンドを産出する超高压変成帯を加えた図を Fig. 1-2 に示す。

Kokchetav 変成帯のほかにもダイヤモンドを産することが確認されている超高压変成帯は多数ある。ドイツの Erzgebirge Massif (Nasdala and Massonne, 2000; Stöckhert et al., 2001; Zhang et al., 2017) やノルウェーの Western Gneiss Region (Dobrzhinetskaya et al., 1995; van Roermund et al., 2002; Vrijmoed et al., 2006; Smith and Godard, 2013) は古く

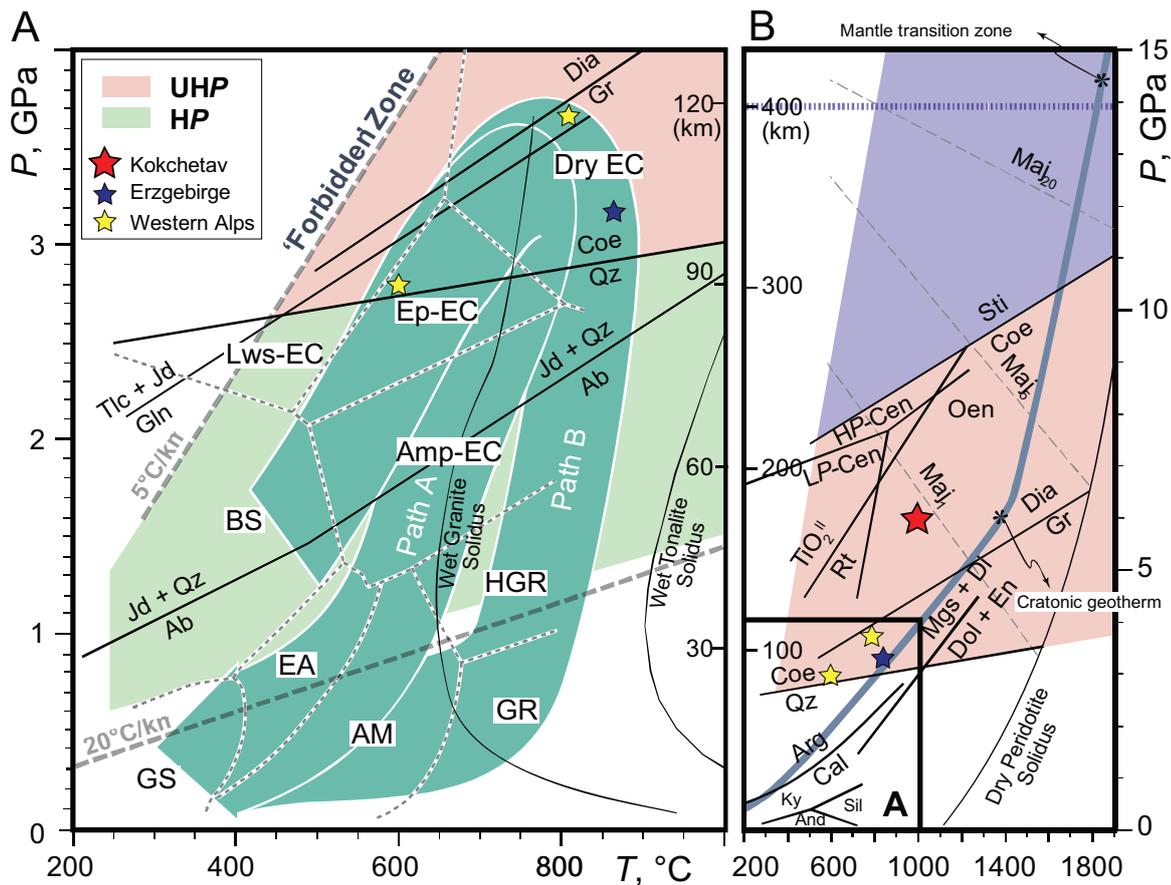


Fig. 1-1. P - T diagram showing range of UHP metamorphism (modified after Liou et al., 2014). (A) Metamorphic facies and metamorphic types: (1) UHP, (2) HP, (3) low- P and (4) “forbidden zone” with stabilities of UHP defining minerals such as coesite and diamond. Path A and Path B indicate estimated P - T paths for small/thin and large/thick UHP metamorphic units, respectively; and (B) Peak metamorphic conditions of the Kokchetav Massif and other UHP terranes where UHP tourmaline occurs (Reinecke, 1991; Schertl et al., 1991; Ogasawara et al., 2002; Marschall et al., 2009) with P - T stabilities of various UHP index phases.

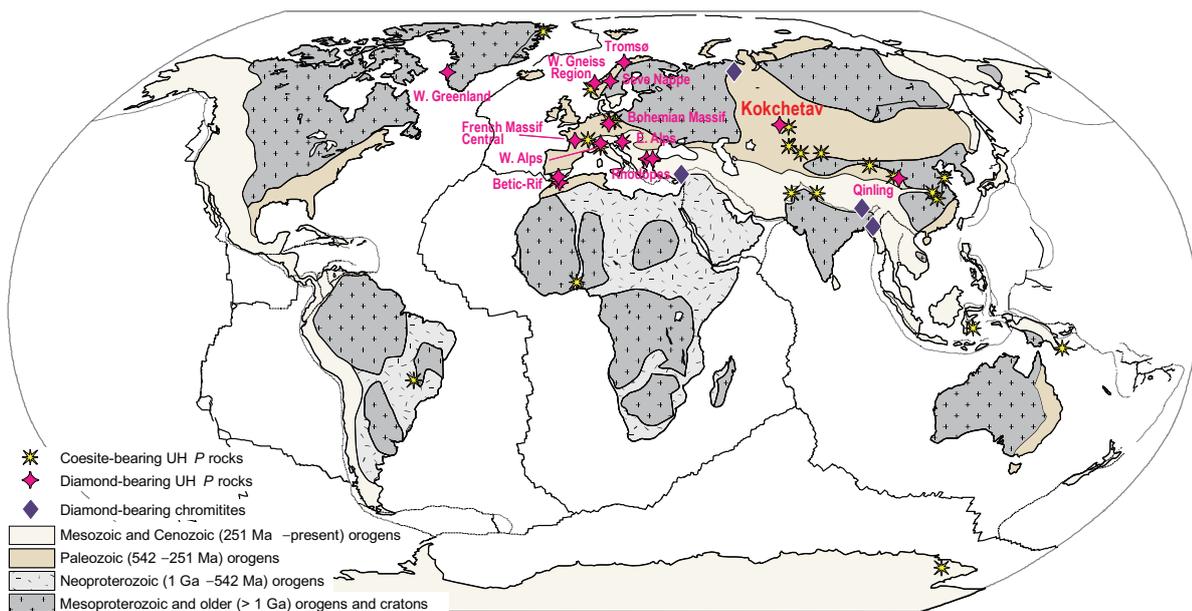


Fig. 1-2. Ultrahigh-pressure (UHP) terranes in the world (modified after Liou et al., 2014).

から知られている変成ダイヤモンドの産地である。Erzgebirge Massif を含む North Bohemian Massif ではチェコ側においてもダイヤモンドの産出が知られ (Kotková et al., 2011; Naemura et al., 2011), Western Gneiss Region が属する Scandinavian Caledonides では, スウェーデンの Seve Nappe (Majka et al., 2014; Klonowska et al., 2017) 及びノルウェーの Tromsø Nappe (Janák et al., 2013) から変成ダイヤモンドが発見されている。これらのほか, 欧州及びその周辺の変成ダイヤモンドの産地としては, フランス・French Massif Central (Thiéry et al., 2015), イタリア・Western Alps の Lago di Cignana (Frezzotti et al., 2011, 2014), スロベニア・Eastern Alps の Pohorje (Janák et al., 2015), ギリシャの Rhodope Massif (Mposkos and Kostopoulos, 2001; Perraki et al., 2006; Schmidt et al., 2010), スペイン〜モロッコの Betic-Rif belt (El Atrassi et al., 2011; Ruiz Cruz and Sanz de Galdeano, 2012, 2013a, 2013b; Ruiz Cruz, 2016) 及びグリーンランドの Nagssugtoqidian Orogen (Glassley et al., 2014) がある。欧州周辺以外の地域での変成ダイヤモンドの産出は現在までのところ Kokchetav 変成帯の他には中国・秦嶺 (Qinling) (Yang et al., 2003; Wang et al., 2014) のみであり, 従ってダイヤモンド相の超高压変成帯の分布は世界的に非常に偏っているように見受けられる。ただし, この偏りの原因は顕微鏡下でのマイクロダイヤモンドの同定が簡単ではないことに一因がある研究進度のバイアスや後述する後退変成作用による変成履歴のオーバープリントのため見過ごされている超高压変成帯が多いことによると推論され, 変成ダイヤモンドは今後も世界各地で発見されていくであろう。また, 狭義の超高压変成岩とはされないが, 同様に地殻物質の深部沈み込みを起源とする岩石としてダイヤモンドなどの高压鉱物を含む podiform chromitite も知られている (e.g., Yang et al., 2014; Lian et al., 2017)。これらはマントル起源の捕獲岩・捕獲結晶とともに, 人類が入手することができる数少ない地球深部物質である。特に, 超高压変成岩はプレートテクトニクスによる地球表層からマントル深部への物質循環の直接的な証拠となる物質であり, 地球物質科学的に極めて重要であるといえる。

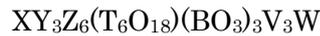
Kokchetav 変成帯にはカンブリア紀の超高压変成岩が分布し, 変成作用起源のダイヤモンドが初めて報告されたこと (Sobolev and Shatsky, 1990) で知られている。前述のとおり, 変成作用起源ダイヤモンドの産出が報告されている超高压変成帯の中でも Kokchetav 変成帯は最高で $> 6 \text{ GPa}$ かつ $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ という高いピーク変成条件 (e.g., Ogasawara et al., 2002; Okamoto et al., 2000) 及び光学顕微鏡下で薄片中に容易に発見できるほど多量の変成ダイヤモンドを含む岩石が産出すること (Yoshioka et al., 2001) で特徴づけられる。超高压変成条件の証拠となる鉱物としては, コース石 (e.g., Katayama et al., 2000; Parkinson, 2000), ダイヤモンド, 含カリウム単斜輝石 (e.g., Mikhno and Korsakov, 2013) 及びシリカに過剰なチタン石 (Ogasawara et al., 2002) があげられる。一方, 直接的に高压条件を示すもので

はないが、コクシェタフ石 (Kokchetavite) やクムディコル石 (Kumdykolite) といった、Kokchetav 変成帯が原産地となる新種の鉱物も超高压変成岩中から報告されている (Hwang et al., 2004; 2009)。これらの新鉱物はそれぞれカリ長石及び曹長石の多形であり、後退変成作用過程でメルトもしくはその他の含水鉱物から結晶化した準安定相と考えられている。この他にも、Kokchetav 変成帯に関する過去の研究は非常に多くあり、Schertl and Sobolev (2013) によって 300 編を超える論文が概説されている。Kokchetav 変成帯の地質については第 2 章で詳しく説明する。

超高压変成岩を研究する上で注意すべき点として、包有物と基質の非平衡が挙げられる。一般的に、超高压変成岩中のコース石やダイヤモンドといった超高压条件の指標鉱物はザクロ石やジルコンなどの化学的・物理的に“強固な”鉱物に包有されて産出し、基質には認められないことが多い。これは岩石がピーク変成作用を被ったのちに地表へ上昇してくる過程で後退変成作用を受けるからである。後退変成作用による鉱物組み合わせ改変の程度は、減圧 (上昇) 過程における温度、時間、及び流体の存在度 (加水作用の程度) によって決定される。中国の蘇魯 (Sulu) (Liou and Zhang, 1996; Wallis et al., 1997) 及び大別山 (Dabie Shan) (Liu et al., 2017) では例外的にコース石が基質に残存しているが、その他の変成帯では基質には低温・低圧の鉱物組み合わせが見られることが普通である。Kokchetav 変成帯の場合も後退変成作用の影響が大きく、超高压条件の指標となる鉱物は微小な包有物または離溶相を含む粒子としての産出がほとんどである。特にエクロジャイトや泥質片麻岩類といった珪酸塩岩は炭酸塩岩に比べてこの傾向が強く、ピーク変成作用時の高圧かつ高温の鉱物組み合わせが完全に消失してしまっていることもある。例えば、Kokchetav 変成帯 Kumdy-Kol (クムディコル, Kol は現地語で湖の意) 地域の片麻岩類はコース石をジルコン中の包有物として (Katayama et al., 2000)、また、ダイヤモンドをザクロ石及びジルコン中の包有物として (Sobolev and Shatsky, 1990) それぞれ含むため、明らかに超高压条件を経験している。しかしながら、基質にみられる鉱物組み合わせは石英・黒雲母・ザクロ石というそれ自体は特に高圧条件を示唆するものではない片麻岩のものである。従って、超高压変成作用の履歴を解析し物質循環を解明するためには、単純に基質の鉱物組み合わせを考えるのではなく、ザクロ石やジルコンのような圧力容器的役割を果たす強靱な鉱物の累帯構造及び微細な包有物や、変成作用ピーク時の化学組成の推定を可能とする固溶体鉱物の離溶組織を注意深く観察し、鉱物の共存関係について時系列を区別して検討することが不可欠である。包有物や離溶相の同定には、マイクロメートルオーダーの鉱物を *in-situ* かつ非破壊で同定することができる顕微ラマン分光法が非常に有効である。

1.2. 電気石の化学組成の多様性と地球化学的重要性

電気石 (tourmaline) は様々な岩石中に多くは副成分鉱物として産出し、高変成度の変成岩では最も一般的かつ重要なホウ素含有鉱物である (e.g., Henry and Dutrow, 1996)。化学的にはホウ珪酸塩鉱物 (borosilicate mineral) の一種で、ホウ素 (ホウ酸基) を必須成分として含む複雑な固溶体の化学組成を持つシクロ珪酸塩鉱物であり、その一般式は、以下のよう表される (Hawthorne and Henry, 1999; Henry et al., 2011)。



X = Na, Ca, K, □ (vacancy)

Y = Li, Fe²⁺, Mn²⁺, Al, Cr³⁺, V³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺

Z = Mg, Al, Fe³⁺, V³⁺, Cr³⁺

T = Si, Al, (B)

B = B, (□)

V = OH, O

W = OH, F, O

電気石の化学組成については以下の特徴が挙げられる。

- ・ 必須成分であるホウ素が入る B サイトを除く陽イオンだけで、X, Y, Z 及び T の 4 つのサイトが存在し、上式で示した元素のうち、Y サイトの Ti 並びに T サイトの Al 及び B を除いて、全て支配的な元素となる種が存在する。
- ・ X サイト (及び B サイト) は陽イオンが欠損している状態、すなわち電荷をもたない空孔 (□) によって占められることがある。
- ・ X サイトの陽イオンは 0 価～2 価、Y サイトの陽イオンは 1 価～4 価、Z サイトの陽イオンは 2 価～3 価と、陽イオンの電荷の許容度が大きく非常に幅の広い化学組成をとることができる。
- ・ V 及び W サイトには 1 価～2 価の陰イオンが入り、局所電荷補填の制約 (Henry et al., 2011 ; Hawthorne, 2016) はあるものの、幅広い陽イオンの置換をバッファすることができる。
- ・ 以上により、電気石の固溶体では同一サイト内での単純な等原子価置換 (homovalent substitution) だけでなく、様々なイオン・サイトの組み合わせでの異原子価対置換 (heterovalent coupled substitution) が起こることが普通であり、電気石の X, Y, Z 及び T サイトの正電荷の合計は 49～52 の間の値を取ることができる。

これらの特徴を反映して、2017 年 12 月現在、電気石スーパーグループ (tourmaline super-group) は 33 種という鉱物のグループとしてはかなり多くの種で構成される。電気石スーパーグループの鉱物は記載鉱物学的には X サイトの元素によって Na+K が支配的なアルカリ電気石グループ (alkali-group), カルシウム電気石グループ (calcic-group) 及び空孔

Table 1-1. IMA accepted species of the tourmaline supergroup and their end-member compositions as of December, 2017 and the highest potassium content for each species.

Species	(X)	(Y ₃)	(Z ₆)	T ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	V ₃	W	Reference	K apfu	K ₂ O wt%	Reference	
Alkali-group												
<i>Alkali-subgroup 1</i>												
Dravite	Na	R ²⁺ ₃	R ³⁺ ₆	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ¹⁻		0.09	0.43	Novák et al. (1998)	
Schorl	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)					
Chromium-dravite	Na	Mg ₃	Cr ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)					
Fluor-dravite	Na	Mg ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F	Clark et al. (2011)				
Fluor-schorl	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F	Ertl et al. (2016)				
Tsilaisite	Na	Mn ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)	Bosi et al. (2012)	0.007	0.03	Bosi et al. (2012)	
Fluor-tsilaisite	Na	Mn ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F	Bosi et al. (2015)	0.003	0.02	Bosi et al. (2015)	
Luinaite-(OH)*	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)					
<i>Alkali-subgroup 2</i>												
Elbaite	Na	R ¹⁺ _{1.5} R ³⁺ _{1.5}	R ³⁺ ₆	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ¹⁻					
Fluor-elbaite	Na	Li _{1.5} Al _{1.5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)	Bosi et al. (2013)	0.012	0.06	Bosi et al. (2013)	
<i>Alkali-subgroup 3</i>												
Povondraite	Na	R ³⁺ ₃	R ³⁺ ₄ R ²⁺ ₂	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ²⁻		0.635	2.39	Žáček et al. (2000)	
Chromo-alumino-povondraite	Na	Fe ³⁺ ₃	Fe ³⁺ ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Reznitskii et al. (2014)	0.017	0.08	Reznitskii et al. (2014)	
Oxy-schorl	Na	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Bačík et al. (2013)	0.006	0.03	Bačík et al. (2013)	
Oxy-dravite	Na	Al ₃	Al ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Bosi and Skogby (2013)	0.021	0.1	Bosi and Skogby (2013)	
Oxy-chromium-dravite	Na	Cr ₃	Cr ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Bosi et al. (2012)	0.02	0.08	Bosi et al. (2012)	
Oxy-vanadium-dravite	Na	V ₃	V ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Bosi et al. (2013)	0.07	0.32	Bosi et al. (2013)	
Vanadio-oxy-dravite	Na	V ₃	Al ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Bosi et al. (2014)	0.019	0.09	Bosi et al. (2014)	
Vanadio-oxy-chromium-dravite	Na	V ₃	Cr ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Bosi et al. (2014)	0.06	0.24	Bosi et al. (2014)	
Maruyamaite	K	MgAl ₂	Al ₆ Mg	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Lussier et al. (2016)	0.576	2.76	Shimizu & Ogasawara (2013)	
Bosiite	Na	Fe ³⁺ ₃	Al ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Ertl et al. (2016)	-	0.01	Ertl et al. (2016)	
<i>Alkali-subgroup 4</i>												
Darrellhenryite	Na	R ¹⁺ ₁ R ³⁺ ₂	R ³⁺ ₆	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ²⁻					
	Na	LiAl ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Novák et al. (2013)	0.12		Novák et al. (2013)	
<i>Alkali-subgroup 5</i>												
Olenite	Na	R ³⁺ ₃	R ³⁺ ₆	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ²⁻ ₃	S ¹⁻					
Fluor-Buergerite	Na	Fe ³⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	O ₃	F					
Calcic-group												
<i>Calcic-subgroup 1</i>												
Fluor-uvite	Ca	R ²⁺ ₃	R ²⁺ ₄ R ³⁺ ₅	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ¹⁻					
Uvite	Ca	Mg ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F					
Feruvite	Ca	Mg ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)					
Adachiite	Ca	Fe ²⁺ ₃	MgAl ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)	Nishio-Hamane et al. (2014)		n.a.	Nishio-Hamane et al. (2014)	
<i>Calcic-subgroup 2</i>												
Fluor-liddicoatite	Ca	R ¹⁺ ₂ R ³⁺ ₁	R ³⁺ ₆	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ¹⁻					
	Ca	Li ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F					
<i>Calcic-subgroup 3</i>												
Lucchesiite	Ca	R ²⁺ ₃	R ³⁺ ₆	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ²⁻					
	Ca	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	Bosi et al. (2017)	0.02	0.09	Bosi et al. (2017)	
X-site vacant-group												
<i>Vacant-subgroup 1</i>												
Foite	□	R ²⁺ ₂ R ³⁺ ₁	R ³⁺ ₆	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ¹⁻					
Magnesian-foite	□	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)					
<i>Vacant-subgroup 2</i>												
Rossmannite	□	R ¹⁺ ₁ R ³⁺ ₂	R ³⁺ ₆	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ¹⁻					
	□	LiAl ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)					
<i>Vacant-subgroup 3</i>												
Oxy-foite	□	R ²⁺ ₁ R ³⁺ ₂	R ³⁺ ₆	R ⁴⁺ ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	S ¹⁻ ₃	S ²⁻					
	□	Fe ²⁺ Al ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O	approved in 2016 (publication pending)				

*monoclinic species

電気石グループ (vacancy-group) に細分されるが、基本的にはこれらのグループ間でも連続固溶体を形成する。また、Henry et al. (2011) 以降に記載された種が 14 種に上り、今後も電気石スーパーグループを構成する種の数は増加すると予想される。Table 1-1 に、現在鉱物種として承認されている電気石の化学組成の一覧を示す。また、Henry et al. (2011) で挙げられている陽イオン以外では、X サイトに Ag⁺ (London et al., 2006) または NH₄⁺ (Wunder et al., 2015), Y 及び Z サイトに Ga (Vereshchagin et al., 2016) が入る電気石が合成されて

いる。天然では、X サイトの過半数を Pb^{2+} が占めるもの (Sokolov and Martin, 2009) が知られており、Y サイトに数 wt.% オーダーの Ni, Co, Zn を含む電気石も報告されている (e.g., Henry and Dutrow, 2001)。また、Y サイトに Cu^{2+} を含む (CuO で最大 1.8 wt% 程度) elbaite (リシア電気石) は空色を呈し、パライバ・トルマリン (Paraíba tourmaline) と呼ばれて宝石に用いられている (e.g., Ertl et al., 2012; Okrusch et al., 2016)。陰イオンでは、W サイトに Cl^- を含む電気石が報告されている (Bačík et al., 2015)。

電気石は化学的に極めて安定で原子の拡散速度が遅く、また酸に不溶であることから、一旦形成されるとその化学組成を保持しやすい (e.g., London, 2011)。従って、化学的多様性と相まって、組成累帯構造が顕著に発達することが多い。なお、軽元素 (Li, B, OH) を含むこと、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の比が決まらないこと、複数のサイトに空孔が存在し得ること、及びサイト間の秩序・無秩序を考慮する必要があることから、電子線マイクロアナライザ (EPMA) 分析のみでは電気石の化学組成式を一義的に決めることができない。このため、正確に化学組成を求めるためには二次イオン質量分析計 (SIMS)、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS) 及びメスバウアー分光法等を併用する必要があるが、通常はいくつかの仮定をおいて EPMA により組成式を求めることができる (Henry et al., 2011)。電気石は結晶構造的には Fig. 1-3 に示すような異極性結晶であり、従って圧電性及び焦電性を持ち、このことが和名の由来となっている。電気石の自形結晶の c 軸に垂直な断面は三方晶系であることがよく分かる特徴的な形状 (三角形を基調とした不等辺六角形など) を示すことが多く、Mineralogical Society America のシンボルマークは、water melon tourmaline (スイカの断面に似た色調の累帯構造を示す elbaite 等のリチウム電気石) の c 軸垂直断面をモチーフに用いている。

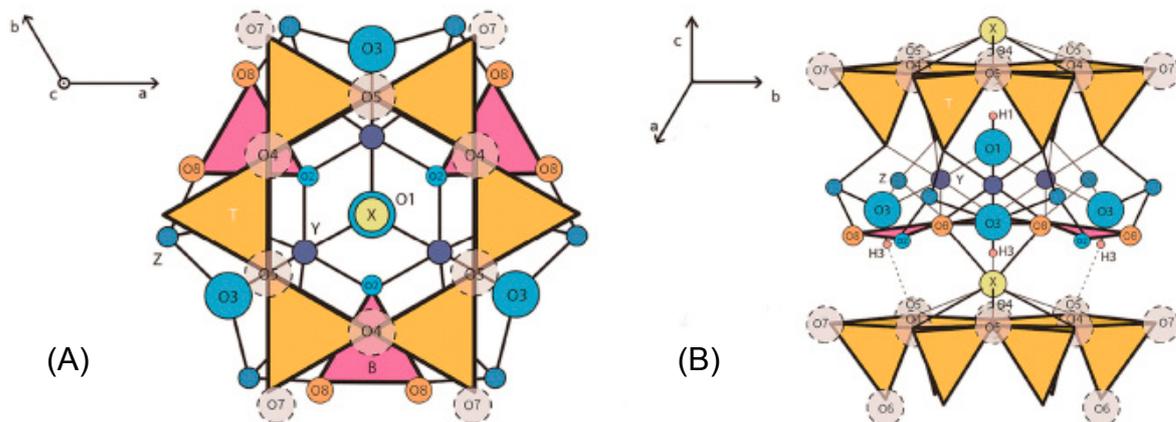


Fig. 1-3. Crystal structure of tourmaline (reprinted from Zhou et al. (2018), with permission from Elsevier). (A) view along the c -axis from the $+c$ pole and (B) view parallel to the c -axis.

電気石は物理的にも安定領域が非常に広い。その安定領域は電気石及び全岩化学組成に大きく影響を受けるが (London, 2011), 例えば単相の dravite では 1000 °C, 6 GPa 以上まで安定である (Schreyer and Werding, 1997; van Hinsberg et al., 2011b; Fig. 1-4)。従って、電気石は続成作用程度の低温・低圧条件から高温変成岩あるいは超高压変成岩にわたる広い温度・圧力領域において成長可能で、その形成過程を組成累帯構造として記録できる (e.g., Henry and Dutrow, 1996; Dutrow and Henry, 2011; van Hinsberg et al., 2011b; Fig. 1-5)。このことから、電気石の組成は古くから変成作用の履歴解明や原岩の推定に用いられ (e.g., Henry and Guidotti, 1985), その地球化学的な記録媒体としての有用性を Dutrow and Henry (2011)では“Geologic DVD”と表現している。すなわち、電気石は、電子記録媒体における DVD のように、「長期間安定的に」かつ「多量の」情報を記録できる鉱物ということである。

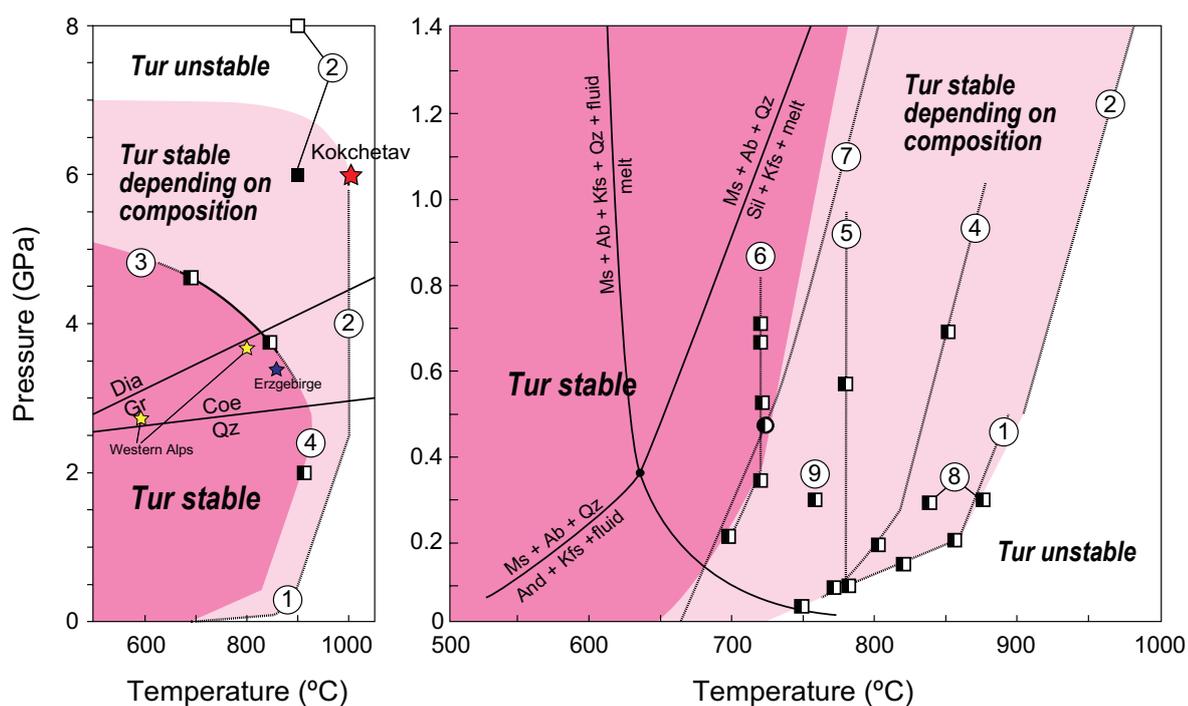


Fig. 1-4. *P-T* stability for tourmaline of various chemical compositions with peak metamorphic conditions of several UHP terranes where UHP tourmaline occurs (Reinecke, 1991; Schertl et al., 1991; Ogasawara et al., 2002; Marschall et al., 2009), modified after van Hinsberg et al. (2011b). Data from: Dravite: (1) Robbins and Yoder (1962); (2) Krosse (1995); (3) Ota et al. (2008a). Magnesio-foitite: (4) Werding and Schreyer (1996). Na-free Mg system (5) and Na-bearing Mg system: (6) von Goerne et al. (1999). Natural tourmalines: (7) Kawakami (2001); (8) Spicer et al. (2004). Schorl: (9) Holtz and Johannes (1991). The squares are from experimental data and the circle is from natural tourmalines.

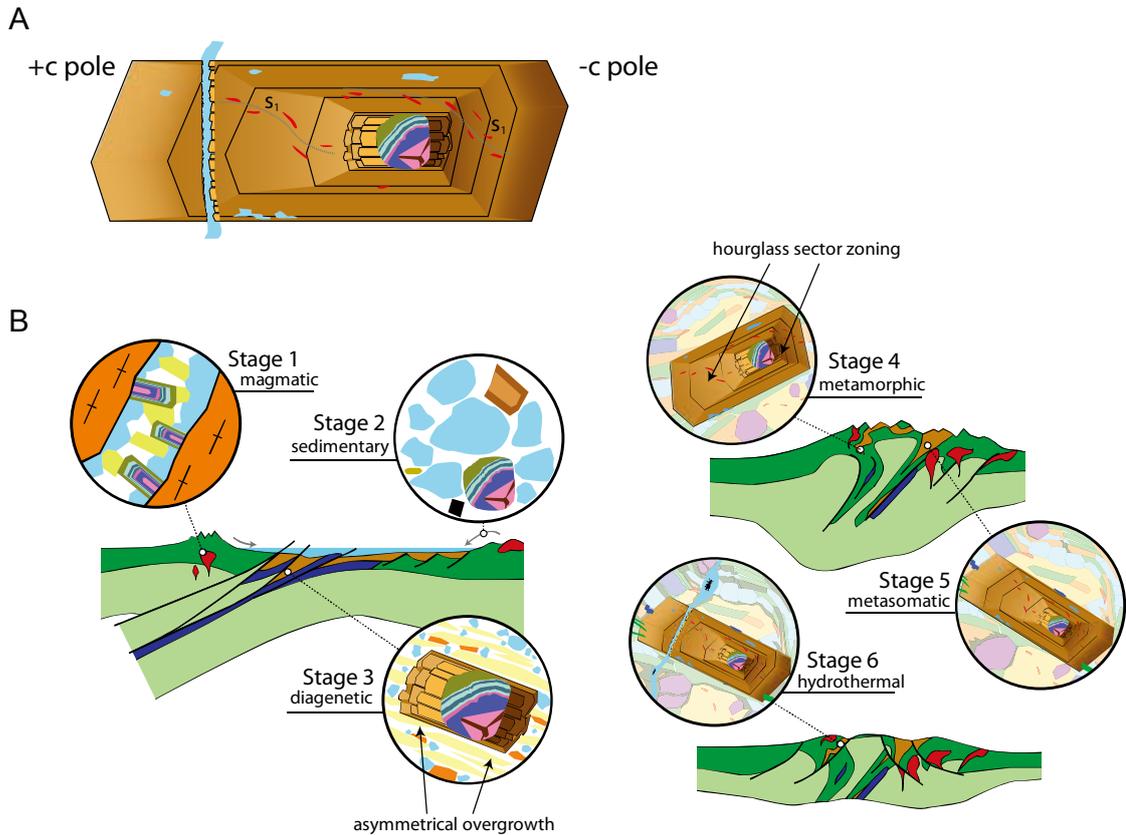


Fig. 1-5. Schematic multi-stage tourmaline growth in various geological settings modified after van Hinsberg et al. (2011a). (A) Tourmaline crystal with various zones. From core to rim, the crystal contains: a rounded detrital core of magmatic origin; preferred asymmetrical overgrowths on the detrital core towards the +c pole which is typical for diagenetic tourmaline (Henry and Dutrow, 2012); metamorphic overgrowths with foliation (s_1) represented by aligned inclusions and with “hourglass” sector zonation; metasomatic zone without foliation; and a fracture sealing with hydrothermal tourmaline; (B) Geological processes and environments for multi-stage growth of the tourmaline crystal in A: (Stage 1) magmatic growth; (Stage 2) weathering; (Stage 3) diagenetic overgrowth on rounded sedimentary grains; (Stage 4) growth with prograde metamorphism; (Stage 5) metasomatic growth due to boron-bearing fluids derived from intrusion of a pluton; and (Stage 6) hydrothermal tourmalines sometimes associated with formation of various types of ore deposit.

変成岩だけでなく、電気石は花崗岩質の深成岩中에서도一般的に認められ、やはり最も重要な含ホウ素鉱物である。また、種々の熱水性鉱床においても、鉱化作用の履歴や熱水の組成・起源を考察するのに重要な脈石鉱物である (Slack, 1996; Slack and Trumbull, 2011)。特に、斑岩型銅鉱床では電気石角礫岩 (tourmaline breccia) の主要構成鉱物として銅鉱物と密接に関連して産出することがあり、チリ共和国の El Teniente 鉱床や Río Blanco–Los Bronces 鉱床が代表例である (e.g., Frikken, 2003; Skewes et al., 2005)。電気石角礫岩をはじめとする電気石の含有量が 20 vol. % を超える岩石は電気石岩 (tourmalinite) とも呼ばれる。なお、電気石のホウ素含有量は B_2O_3 で約 10 wt.% に過ぎず、電気石を多量に含む岩石であっても経済的にホウ素を回収することは不可能である。ホウ素の資源としては、蒸発岩と

して多量に存在するホウ酸鉱物や、塩湖のかん水が用いられる (Helvacı and Palmer, 2017)。

電気石は必須成分であるホウ素の他、ヒドロキシ基としての水及びハロゲン（フッ素及び塩素）といった揮発性元素を主成分として含む。このことも電気石が変成履歴や熱水活動の変遷を追跡するのに用いられる理由である。ホウ素は大陸地殻に濃集している元素であり（11 ppm; Grew, 2017）、堆積物では雲母類や粘土鉱物中に濃集するため 200 ppm 程度含まれることもあるが、変質していない中央海嶺玄武岩（MORB）では 1.5 ppm 未満、上部マントルでは 0.1 ppm 以下しか含まれない (Leeman and Sisson, 1996)。MORB は海洋底変質作用を受けることにより海水中のホウ素と反応し、数 100 ppm のホウ素を含む緑色岩となる。このような変質を受けた海洋地殻がその上に乗っている堆積物とともに海溝に沈み込むことにより、マントルにホウ素を含む揮発成分が供給され、その結果沈み込み帯の火山岩は MORB に比べホウ素に富むようになる。海洋地殻が沈み込むと、変成作用の過程で雲母、粘土鉱物、蛇紋石等の分解に伴ってホウ素が流体中に放出され、主として電気石を形成する。さらに、ホウ素には ^{10}B と ^{11}B の安定同位体が存在し、軽元素であるため相対的な質量数差が大きいことから同位体分別が大きく、その存在比である $\delta^{11}\text{B}$ を用いることにより起源物質の推定や流体と岩石間の相互作用を考察することができる (Palmer and Swihart, 1996; Jiang, 1998; Marschall and Jiang, 2011, Xiao et al., 2013)。Xiao et al. (2013) によれば、自然界の $\delta^{11}\text{B}$ は $-70 \sim +75$ の値をとる。例えば、海水の $\delta^{11}\text{B}$ は約 40 ‰であり大陸地殻では $\delta^{11}\text{B}$ は基本的に負の値 (-10 ± 3 ‰) であるので (Leeman and Sisson, 1996; Palmer and Swihart, 1996; Marschall and Jiang, 2011)、沈み込み帯における岩石ではこの間の値をとる。ホウ素の重い同位体である ^{11}B は鉱物よりも液相（変成水性流体もしくはメルト）に濃集し、変成岩中における一般的な電気石の $\delta^{11}\text{B}$ は、低変成度で $-7 \sim 3$ ‰であり、累進変成作用で -20 ‰程度まで下降し、後退変成作用時には再び上昇することが知られている (Palmer and Swihart, 1996; Bebout and Nakamura, 2003; Marschall and Jiang, 2011; van Hinsberg et al., 2011b)。すなわち、地球表層からマントルにおける物質循環の過程において、ホウ素は有効な地殻物質のトレーサーの一つであり (e.g., Palmer, 2017)、この観点からも電気石は地球化学的に重要な鉱物であると言える。

このように、電気石は地球化学的に多くの情報を保持するポテンシャルがありかつ安定性が高いため、電気石を地質学的温度圧力計として用いる試みは古くからなされている。最初にかつ最もよく検討されたのは電気石－黒雲母地質温度計である (Henry and Guidotti, 1985; Colopietro and Friberg, 1987; Blamart et al., 1992; Henry and Dutrow, 1996; Bröcker and Franz, 2000)。その後、van Hinsberg and Schumacher (2009) では、電気石と黒雲母、白雲母、十字石、ザクロ石、緑泥石、斜長石等との分配係数が検討されたが、い

$$^1 \delta^{11}\text{B} (\text{‰}) = [({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})_{\text{sample}}/({}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B})_{\text{NIST-SRM-951}} - 1] \times 1000$$

れも温度と分配係数の相関には傾向が認められるもののばらつきが大きく、地質温度計としては利用できないとされている。これは電気石とその他の鉱物だけでなく電気石自体のサイト間（6配位の Y 及び Z サイト）でも陽イオンの分配が起こるからである（van Hinsberg and Schumacher, 2009）。斜長石との Na-Ca 分配平衡は直接的には電気石の X サイトのみが関係する反応ではあるものの、Na と Ca の価数が異なるため結局は電気石の複数サイト間の対置換を考慮する必要があり、同様に分配係数の不確実性が大きく現状では地質温度計としての利用はされていない。従って、電気石はその化学的多様性から熱力学モデルを確立することが難しく、定量的に信頼性のある地質温度計は現在のところないと言ってよい。しかしながら、定性的にはいくつかの温度・圧力の指標となり得る置換反応があり、今後さらに研究が進むことにより、地質学的温度圧力計として実用化される可能性がある。van Hinsberg and Schumacher (2009) 及び van Hinsberg et al. (2011a) は、共生鉱物との反応により電気石の K/Na 比は圧力の上昇とともに増加する傾向があることを指摘している。また、電気石の結晶は *c* 軸方向に強い極性を持ち、セクター累帯構造が発達する（e.g., van Hinsberg et al., 2006）。セクター累帯構造は高温では発達せず、セクター累帯構造が観察されない場合、電気石の形成温度は 650 °C より高いことが示唆される（van Hinsberg and Schumacher, 2007）。また、異なるセクターでは化学組成も異なることがあるため、セクター累帯構造による単結晶内での元素の分配は、今後最も実用化が期待される電気石を用いた地質学的温度計の一つである（van Hinsberg and Schumacher, 2007）。Kotzer et al. (1993) は、電気石-石英間の酸素同位体比測定により 600 °C より低温において形成温度を求めている。珪酸塩メルトもしくは水に富んだ流体と電気石との同位体分別による温度決定も、今後の研究が待たれるところである。また、続成作用（300 °C 以下）で碎屑性電気石粒子にオーバーグロースする電気石は、+*c* 軸方向に選択的に成長すること、及び X サイトの空孔に富むことが知られている（Henry and Dutrow, 2012）。さらに、高压変成岩中の電気石は Ti に富む傾向があることが指摘されている（Henry and Dutrow, 1996）。

電気石の V 及び W サイトは OH⁻ 及び O²⁻ が占めることができるが、O²⁻ が優勢な oxy 種の存在は形成時の酸化的環境を示すものではなく、電気石の V 及び W サイトはむしろ陽イオン総電荷とのバランスで決定される（Bačík et al., 2013）。従って、OH⁻ 及び O²⁻ の比から酸素フガシティを直接的に推定することは難しい。

電気石を用いた年代測定は、K-Ar 法（e.g., Andriessen et al., 1991）、⁴⁰Ar/³⁹Ar 法（e.g., Pesquera et al., 2009）、Rb-Sr 法（e.g., Jiang et al., 1999）、Sm-Nd 法（e.g., Anglin et al., 1996; Jiang et al., 1999）並びに U-Pb 及び Pb-Pb 法（e.g., Kudryashov et al., 2004）といった、複数の手法で行われている。いずれの元素も電気石にはあまり濃集しないことが難点ではあるが、電気石が K に富む場合は K-Ar 法もしくは ⁴⁰Ar/³⁹Ar 法が有効である。ただし、

閉鎖温度の不確実性や過剰アルゴンの存在によって誤差が大きくなりやすいことに注意が必要な点は他の鉱物を用いた年代測定と同様である。

1.3. 超高压変成岩中の電気石及びホウ珪酸塩鉱物

堆積岩起源の変成岩に含まれる電気石は一般的に dravite と schorl の固溶体で、変成度が上がると電気石の $Mg/(Mg+Fe)$ は上昇する傾向にあり、すなわち高度変成岩では電気石は dravite 端成分に近づく (e.g., Bebout and Nakamura, 2003)。超高压変成岩中の電気石の産出は比較的古くから知られており、コース石と共存する dravitic な電気石はイタリア・Western Alps の Dora Maira Massif (Schertl et al., 1991) 及び Lago di Cignana (Reinecke, 1991) から初めて報告された。その後、Erzgebirge Massif から Marschall et al. (2009) 及び Ertl et al. (2010) によって、コース石の包有物を含む oxy-schorl が報告されている。これらの電気石は累進変成作用時の固相-固相反応により形成されたものであると考えられる (Marschall et al., 2009)。Erzgebirge の電気石が schorl 質であることにより、超高压条件下で形成された電気石が必ずしも高い $Mg/(Mg+Fe)$ 比をもつわけではないことが分かる。また、Western Gneiss Region では、コース石相のエクロジヤイト中に電気石が含まれており、uvite のコアと Cr に富む dravite 質なリムを持つことが報告されている (Smith, 1971; 1988; Lappin and Smith 1978)。この電気石は角閃石や金雲母と共存しており、ピーク変成作用後に岩体が上昇するとともに加水され (まだ高压下, 2.3 GPa, 750 °C ; Lappin and Smith 1978), 交代作用的に形成されたものと考えられている (Marschall et al., 2009)。

超高压変成岩中で電気石以外にホウ素を含有する超高压鉱物として、Western Alps から magnesioidumortierite $[(Mg,Ti,\square)(Al,Mg)_2Al_4BSi_3O_{18-x}(OH)_x; 2 < x < 3]$ が新鉱物として記載されている (Chopin et al., 1995)。その他に超高压変成条件下で安定なホウ珪酸塩鉱物としては、kornerupine 及び prismaticine の固溶体 (広義の kornerupine) [一般式: $(\square,Fe,Mg)(Mg,Fe,Al)_9(Si,Al,B)_5(O,OH,F)_{22}$] もあり (Schreyer and Werding, 1997), 特に whiteschist では tourmaline + orthoamphibole が高压側 ($P > 6$ kbar) において kornerupine + talc の鉱物組み合わせとなることが予想されているが (Grew et al., 1998), 今のところ筆者は超高压変成岩からの kornerupine の報告例は把握していない。

Kokchetav 変成帯の超高压変成岩については、電気石の産出自体はダイヤモンドを含む片麻岩類から多く報告されている (e.g., Shatsky et al., 1995; Zhang et al., 1997; Massonne, 2003)。しかしながら、これらの電気石はその組織と超高压条件を示す証拠が電気石に直接伴われないことにより、後退変成作用に伴う変形の後にホウ素を含む流体の流入により形成されたものと考えられている。

そのような中、筆者はダイヤモンドの包有物を含み特異的にカリウムに富んだ dravitic な

電気石を珪長質岩中に発見し、超高压条件下で形成された“potassium-dravite”として報告した (Shimizu and Ogasawara, 2005)。ダイヤモンドと共存する電気石はこれが世界で初めての報告であり、カリウム端成分の電気石としては鉍物種としては未承認の“potassium-povondraite” (Grice et al., 1993; Žáček et al., 1998, 2000) に次いで 2 例目であった。Ota et al. (2008b) は、この“potassium-dravite”のホウ素及びリチウム同位体比測定を行い、高変成度の変成岩中の電気石としては異常に重いホウ素同位体組成 ($\delta^{11}\text{B}$: $-1.2\sim+7.7$) を得た。Ota et al. (2008b) は、蛇紋石の分解によって生じたホウ素を含む流体がスラブの下部のマントルから供給され、ダイヤモンドが安定な超高压条件下でこの流体が泥質岩に浸透することにより部分熔融を生じ、“potassium-dravite”を含む珪長質岩が形成されたと解釈した。

Kokchetav 変成帯からのダイヤモンドを含む“potassium-dravite”の発見の後、各地の超高压ないし高压変成岩から産出する電気石についての比較研究がなされ、その産状や化学組成及び同位体組成について考察された (Marschall et al., 2009; Ertl et al., 2010)。Erzgebirge や Western Alps を含む多くの変成帯の電気石が研究されたものの、Kokchetav 変成帯以外からはダイヤモンドもカリウムに富む電気石も発見されていなかった。Marschall et al. (2009) は Shimizu and Ogasawara (2005) 及び Ota et al. (2008b) による“potassium-dravite”が超高压条件下で形成されたとする解釈について、いくつかの理由から疑問を呈した。例えば、彼らはダイヤモンドを含む電気石が石英と共存していると主張し (ただし、石英と電気石の共存を示す顕微鏡写真は示していない)、また電気石から得られた年代値が Kokchetav 変成帯のピーク変成年代より若い点を指摘した。これらの議論について決着をつけ、カリウム電気石の成因についての考察を確立するため、筆者らは Kokchetav 変成帯産の超高压片麻岩類に含まれる電気石の産状及び化学組成について系統的に示した (Shimizu and Ogasawara, 2013)。特に、電気石の包有物/共生鉍物と組成累帯構造の関係に着目し、*P-T* パスと電気石形成過程の関係について考察を行った。その結果、ダイヤモンドを含む電気石は超高压条件下で形成された可能性が高く、カリウム電気石の存在は超高压条件の新たな指標となり得ることが改めて示された。この成果については第 5 章にて詳しく述べる。

Shimizu and Ogasawara (2013) は、Shimizu and Ogasawara (2005) により発見された“potassium-dravite”の組成を再検討し、W サイトの陰イオンとして O^{2-} が支配的な“potassium-oxy-dravite”であることを示した。その後、“potassium-oxy-dravite”の鉍物学的な検討が行われた結果、新鉍物 maruyamaite (和名: 丸山電気石) として IMA-CNMNC に承認された (Lussier et al., 2016)。丸山電気石の鉍物学的特徴については第 4 章で述べる。

1.4. ダイヤモンドが示す地球深部情報

丸山電気石中にダイヤモンドが含まれることは丸山電気石が超高压条件下で形成されたことを示す直接的な証拠の一つである。しかし、ダイヤモンドの地球物質科学的な重要性はこのように超高压条件の指標鉱物であるだけには留まらない。ダイヤモンドは酸化を除けば化学的な反応性が非常に低く、また物理的にも強固な圧力容器的役割を果たす鉱物であるため、ダイヤモンド自体の組織、スペクトル特性、同位体比またはダイヤモンドに含まれる包有物を研究することにより、地球深部の情報を得ることができる (e.g., Shirey et al., 2013)。天然のダイヤモンドの起源としては、主として 1) マントル中で形成されキンバーライトやランプロアイトなどの爆発的な噴火によって地表にもたらされるもの、2) 超高压変成岩中のもの、3) 隕石衝突による衝突変成作用起源のもの、及び 4) 超新星爆発によって形成されるものがあり、このほか、成因に複数の説がある多結晶質ダイヤモンドであるカルボナド (carbonado) やフレームサイト (framesite) がある (Haggerty, 1999)。ダイヤモンドの合成法は大きく分けて石墨もしくは無定形炭素を金属触媒とともに高温・高压 (> 5 GPa) 条件下で相転移させるものと、高温・極低圧 (< 1 Pa) における気相成長 (chemical vapor deposition : CVD) の対照的な 2 つがあるが、天然のダイヤモンドはいずれの成因のものも高压下で形成されたものと考えられている。

1.1.において既に述べたように、超高压変成作用起源のダイヤモンドは世界で数カ所から産出しているが、その中でも Kokchetav 変成帯産のダイヤモンドはキンバーライト中のものと比較して極めて含有量が多いこと (2,700 carat/ton : Yoshioka et al., 2001) 及びその産状の多様性 (e.g., Dobrzhinetskaya, 2012) により注目を集めてきた。ダイヤモンドの多くはマイクロメートルサイズの包有物 (マイクロダイヤモンド) として超高压鉱物であるザクロ石、ジルコン、単斜輝石及び丸山電気石中に含まれる一方、石英、雲母類及び緑泥石といった低圧鉱物中に包有されたり、さらには粒界に産出したりすることもある (Korsakov et al., 2004; Ogasawara, 2005)。ダイヤモンドを含む岩石としては片麻岩類 (Sobolev and Shatsky, 1990; Korsakov et al., 2002, 2004; Ogasawara, 2005)、炭酸塩岩 (Ogasawara et al., 2000; Yoshioka et al., 2001; Ogasawara, 2005)、ザクロ石-単斜輝石岩 (Shatsky et al., 2005) 及び丸山電気石を含む電気石岩 (Ota et al., 2008b; Shimizu and Ogasawara, 2013) があげられる。Kokchetav 変成帯のダイヤモンドは、その母岩の種類だけでなく、形態的にも非常に多様である (e.g., Ishida et al., 2003; Korsakov et al., 2005; Ogasawara 2005)。例えば、ドロマイトマーブル中のマイクロダイヤモンドは、半透明球状の R-type、透明で角ばっている T-type 及び R-type に類似したコアと T-type に類似したリムを持つ S-type の 3 種類がみられ、2 段階で形成されたと考えられる (Ishida et al., 2003)。一方、片麻岩中にはこのような多結晶質のダイヤモンドはまれであるが、R-type に類似のもの、丸みを帯びた透明な結晶、6 面

体 (cuboid), 8 面体, スピネル式双晶, 6 面体と 8 面体の組み合わせ (cubo-octahedron) など, 形態としてはやはり多様であり, 同一の岩石中で複数の形態がみられることもしばしばある (Ogasawara, 2005; Ogasawara and Shimizu, 2005; Shimizu, 2007)。ダイヤモンドの結晶形は結晶の成長速度と結晶化後の再溶解によって決まることから (Sunagawa, 1990), 超臨界流体の組成や関与が不均質であったことが示唆される。

理想的には, ダイヤモンドは sp^3 共有結合をなす炭素原子のみから構成される非常に単純な結晶構造をもっている。しかし一般的には天然のダイヤモンド結晶中には様々な格子欠陥がみられ, これはダイヤモンドの成因や結晶化後の熱履歴等の物理化学的条件の変化を反映している。例えば窒素は, 天然か人工かを問わずダイヤモンド中に最も一般的にみられる不純物である。また, α 線等の高エネルギー放射線はダイヤモンドの結晶格子にフレンケル欠陥 (空孔と格子間炭素原子のペア) を形成させる。このような格子欠陥は, ラマン, 赤外吸収 (IR), フォトルミネッセンス (PL), カソードルミネッセンス (CL) といった種々の光学スペクトル法によって精度よく検出可能である (e.g., Zaitsev, 2001)。

Kokchetav 変成帯産のマイクロダイヤモンドについては, 過去の多くの研究により, スペクトル特性の多様性が知られている。De Corte et al. (1998) は, ザクロ石-単斜輝石岩中のダイヤモンドの FT-IR スペクトルから, ダイヤモンドが不純物として孤立した窒素原子またはやや集積した窒素原子のペアを含むタイプ Ib~IaA であり, その窒素含有量には 747~4,488 ppm と幅があることを示した。Ishida et al. (2003) は, ドロマイトマーブル中の S-type マイクロダイヤモンドが, そのコアとリムにおいてわずかに異なるラマンスペクトルを示すことを明らかにし, これを S-type ダイヤモンドの 2 段階成長の証拠の一つと結論づけた。Yoshioka and Ogasawara (2005) は CL 法により S-type ダイヤモンドのコアとリムが別々の性質をもつことを示した。また, Imamura et al. (2013) は, ドロマイトマーブル中のマイクロダイヤモンドの炭素同位体比を測定し, その不均質性から 2 段階成長の妥当性を強調した。さらに, Kokchetav 産のダイヤモンドは CL 像で累帯構造を持つことがわかっている (De Corte et al., 2002; Schertl et al. 2004; Korsakov et al., 2005; Iancu et al., 2008; Bruce et al. 2011)。Bruce et al. (2011) はダイヤモンドの PL スペクトル分析も実施したが, 彼らが用いた Kokchetav ダイヤモンドは非常に小さくスペクトルを得ることができなかった。ダイヤモンドのラマンスペクトルの多様性については, 前述の Ishida et al. (2003) のほか, 多くの研究がある (e.g., Korsakov et al. 2005; Shimizu and Ogasawara, 2006; Perraki et al., 2009)。これらの研究は主として通常 1332 cm^{-1} 付近にみられるダイヤモンドの主要ラマンバンド (F_{2g}) のピーク位置及び半値幅 (full width at half maximum; FWHM) に焦点を当てたものであるが, その多様性の原因はいまのところ完全には特定されていない。さらに, Steger et al. (2013) 及び Nasdala et al. (2016) は, 天然の変成作用起源ダイヤモンドとしばしば試

料に混入しコンタミネーションとなるダイヤモンドの研磨剤についてラマンピーク位置及び FWHM を比較することにより、それらの関係のみからマイクロダイヤモンドの評価を行うことの危険性を指摘している。

Smith et al. (2011) は、ザクロ石-黒雲母片麻岩中のジルコンに含まれるダイヤモンドのラマンバンドが顕著に低波数側 (1321 cm^{-1} 付近) にシフトし、さらにいくつかの微小なピークを伴うことを示した。彼らは、この現象が Orwa et al. (2000) による放射線照射実験の結果と整合的であることから、ジルコンからの α 線照射によるものと結論づけたが、他にもいくつかの解釈ができることを言及している。しかし、Smith et al. (2011) が示したラマンスペクトルはわずか 2 粒子のみの測定結果であり、Steger et al. (2013) 及び Nasdala et al. (2016) の結論も併せて考察すると、ラマンスペクトルのみによる評価ではピークシフトの原因を結論付けるには不十分であると考えられ、この分野の研究はまだ始まったばかりと言える。

これまでに述べたような先行研究は分離したダイヤモンドについての分析例も多数含むが、筆者の研究室では 2000 年代初頭から数千粒子に及ぶ Kokchetav のマイクロダイヤモンドについて in-situ の分析を実施しており (e.g., Yoshioka et al., 2001; Ishida et al., 2003; Yoshioka and Ogasawara, 2005; Shimizu and Ogasawara, 2006, 2011; Imamura et al., 2013), ダイヤモンドの成因を考察する上では in-situ の分析が非常に重要であることを把握している。第 6 章では、電気石岩中のマイクロダイヤモンドについてのラマン、PL 及び CL 分析結果から、ダイヤモンドの産状とこれらのスペクトル特性の多様性が密接に関連することを示す。特に、ウランに富むジルコン中のダイヤモンドが特異なラマン、PL 及び CL スペクトル特性を示すことが明らかになり、ジルコンからの α 線照射によるダイヤモンドの結晶構造への影響とその結果によるラマンスペクトル変化について考察する。第 7 章では、対象を電気石岩以外の超高压変成岩に広げ、その中に産するマイクロダイヤモンドについて、ラマン、CL 及び PL スペクトル分析結果を示し、その多様性とダイヤモンドの成因論についての考察を試みる。

1.5. 鉱物略号

本論で用いる鉱物の略号は Whitney and Evans (2010) に従った。一覧を Table 1-2 に示す。電気石の端成分鉱物については Whitney and Evans (2010) に記載のないものが多くまた和名も定まっていないものが複数あることから、基本的に略号を用いず丸山電気石を除いて英名で記述した。

Table 1-2. Abbreviations for rock-forming minerals and mineral groups.

Symbol	Mineral Name	和名	Symbol	Mineral Name	和名
Ab	albite	曹長石	Ky	kyanite	藍晶石
Amp	amphibole	角閃石	Lws	lawsonite	ローソン石
And	andalusite	紅柱石	Mag	magnetite	磁鉄鉱
Ap	apatite	燐灰石	Maj	majorite	メージャライト
Arg	aragonite	アラゴナイト	Mgs	magnesite	マグネサイト
Bt	biotite	黒雲母	Ms	muscovite	白雲母
Cal	calcite	方解石	Oen	orthoestatite	エンスタタイト
Cb	carbonate mineral	炭酸塩鉱物	Ph	phengite	フェンジャイト
Cen	clinoestatite	単斜エンスタタイト	Phl	phlogopite	金雲母
Chl	chlorite	緑泥石	Pl	plagioclase	斜長石
Coe	coesite	コース石	Pmp	pumpellyite-(Al)	パンペリー石
Cpx	clinopyroxene	単斜輝石	Prh	prehnite	ブドウ石
Di	diopside	ディオプサイド	Py	pyrite	黄鉄鉱
Dia	diamond	ダイヤモンド	Qz	quartz	石英
Dol	dolomite	ドロマイト	Rt	rutile	ルチル
En	enstatite	エンスタタイト	Sil	sillimanite	珪線石
Ep	epidote	緑簾石	Sti	stishovite	ステイショバイト
Gln	glaucothane	藍閃石	Tlc	talc	滑石
Gr	graphite	石墨	Ttn	titanite (sphene)	チタン石 (くさび石)
Grt	garnet	ザクロ石	Tpz	topaz	トパズ
Hol	hollandite	ホランダイト	Tur	tourmaline	電気石
Jd	jadeite	ひすい輝石	Zo	zoisite	ゾイサイト
Kfs	K-feldspar	カリ長石	Zrn	zircon	ジルコン

第 2 章

Kokchetav 変成帯の地質及び試料

2.1. Kokchetav 変成帯の地質

Kokchetav 変成帯はカザフスタンの首都アスタナの北西方・Akmola 州の州都 Kokshetau 市（1993年に旧ソビエト連邦時代の Kokchetav から改称，本論では変成帯の名称としては文献で一般的に用いられている Kokchetav で統一する）の南方に位置する高圧～超高压の変成帯である（Fig. 2-1）。変成帯は NW-SE 方向に伸長して Akmola 州から North Kazakhstan 州にかけて続いており，走向延長は 80km 以上に達し，幅は約 17km である（Dobretsov et al., 1995）。

本地域は起伏に乏しく岩石の露出状況もよくないことから，Sobolev and Shatsky (1990) によるダイヤモンドの発見以降もダイヤモンドの成因論や変成帯の地質構造については様々な議論が続いていた。しかし，1997～1998年に東京工業大学を中心とした日本の調査チームによって本地域の網羅的な地表踏査が実施されたことにより，本変成帯の地質構造が明らかになった（Kaneko et al., 2000）。以下，Kaneko et al. (2000) に基づいて，地質の概要を記す。本変成帯は，構造的上位及び下位を低角の断層によって区切られており，周辺には低変成度の Ural-Mongolian 褶曲帯が分布する。構造的上位には，カンブリア紀～オルドビス紀の火山岩や堆積岩類，デボン紀の火山性モラッセ，石炭紀～三畳紀の浅海性～湖成堆積物が分布している。また，構造的下位は逆断層を境界として低変成度の Daulet Suite と接している。大局的な地質構造は上下の低角な断層に支配されているが，局所的には高角の正断層がこれらを切っている。超高压変成帯はピーク変成作用以後に，シルル紀から石炭紀にかけて，複数の花崗岩～閃長岩類の貫入を被っている。

SHRIMP によりジルコンから得られた原岩の年代は原生代中期（1100～1400 Ma）であり，変成作用のピークはカンブリア紀の約 530 Ma（Claoué-Long et al., 1991; Katayama et al., 2001）である。これらは，エクロジャイト，ザクロ石－黒雲母片麻岩，及びその他の含ダイヤモンド変成岩から得られた Sm-Nd アイソクロン年代と調和的である（Shatsky et al., 1993）。含ダイヤモンドザクロ石－黒雲母片麻岩中の黒雲母からは， $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法によって，ピーク変成年代よりもやや若い 515～517 Ma の年代値が得られており（Troesch and Jagoutz, 1993），後退変成作用の年代と考えられる。さらに Katayama et al. (2001) ではジルコンの年代測定から角閃岩相の後退変成作用年代として 507 ± 8 Ma が，造山運動後の熱変成作用の年代として 456～461 Ma が報告されている。

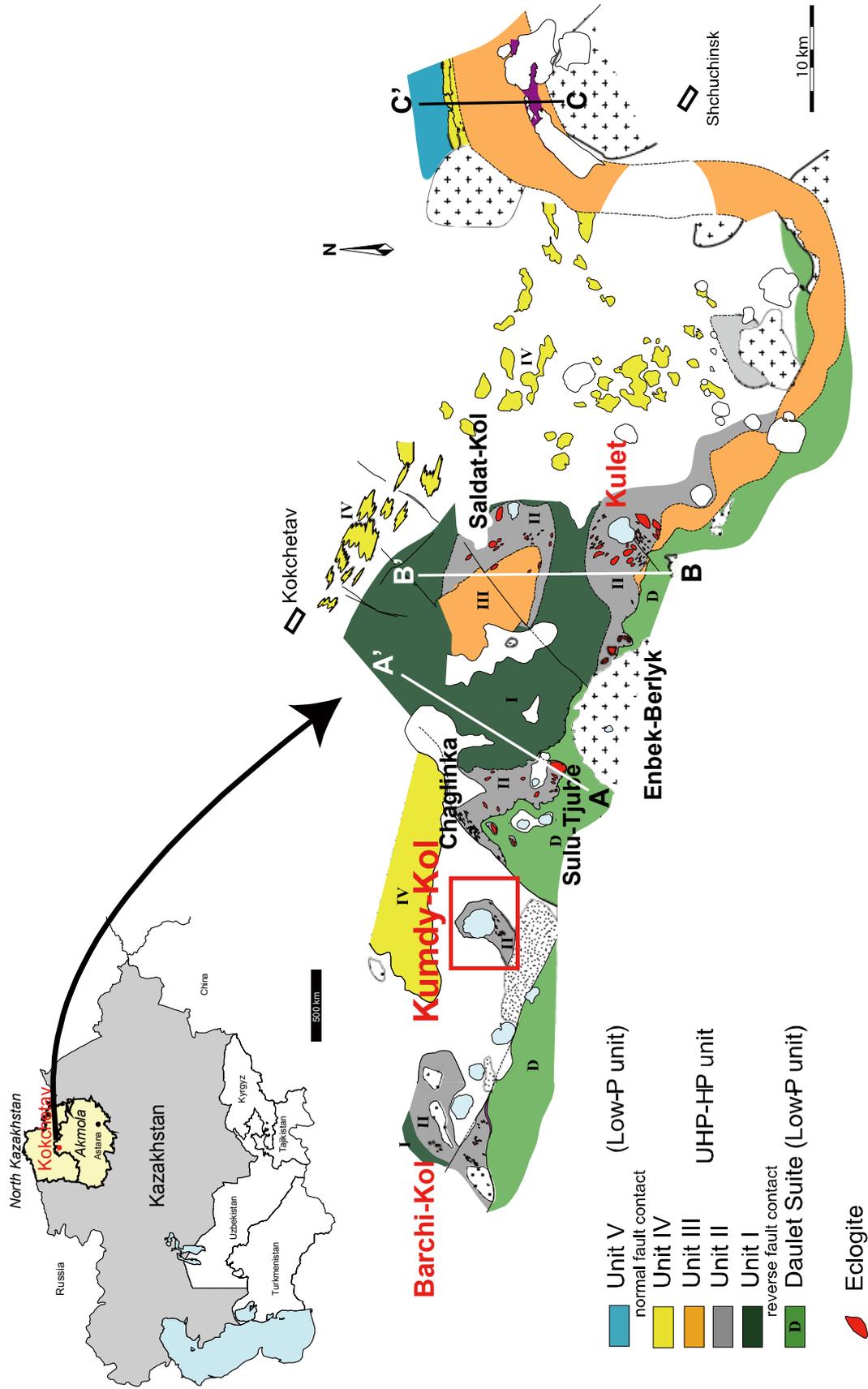


Fig. 2-1. Simplified geologic Unit map of the Kokchetav UHP metamorphic belt (modified after Kaneko et al., 2000).

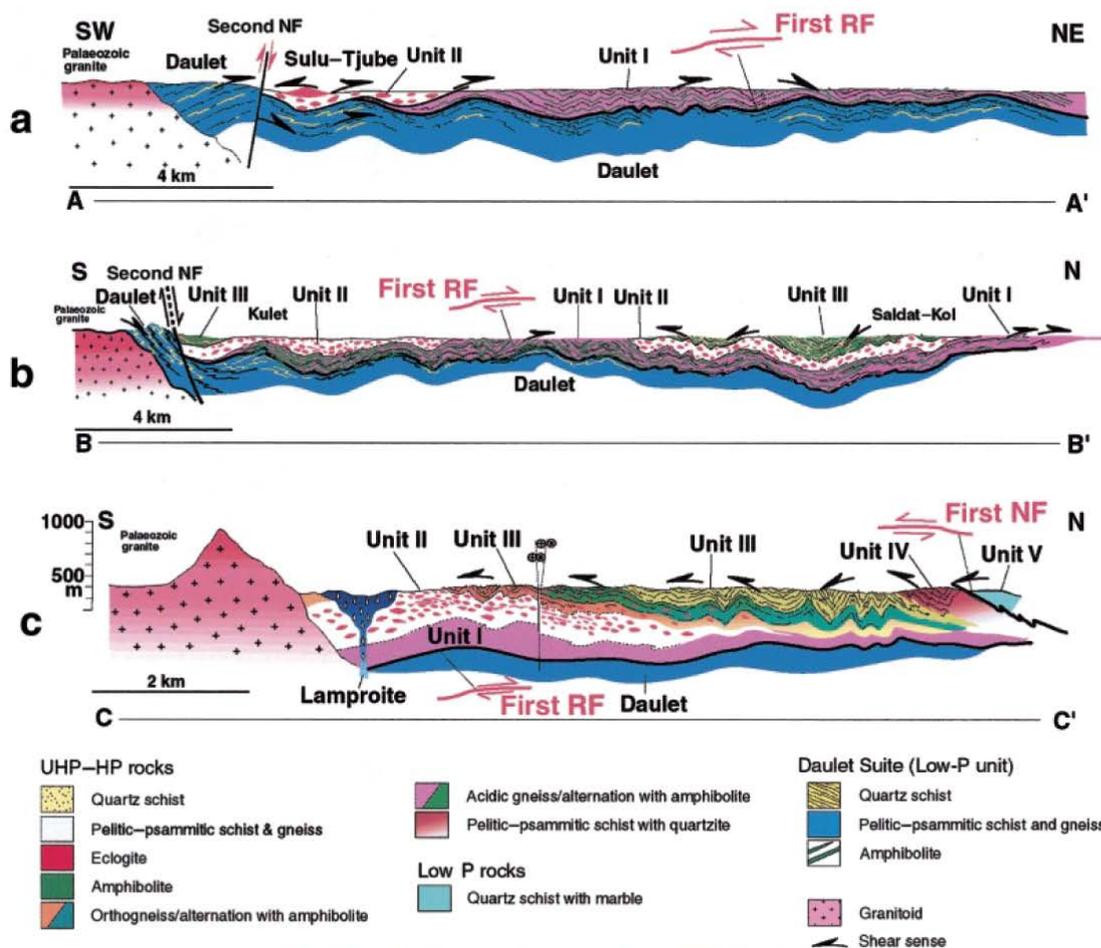


Fig. 2-2. Representative cross-sections of the Kokchetav massif, reprinted from Kaneko et al. (2000) with permission of Wiley. Section lines are shown in Fig. 2-1.

Kokchetav 変成帯は岩相によって 4 つの高圧～超高压ユニットに区分されている。Kaneko et al. (2000) によるユニット区分図を Fig. 2-1 に、代表的な地質断面図を Fig. 2-2 に示す。構造的に最も下位の Unit I は主として互層をなす珪質片岩と角閃岩からなる。その上位の Unit II はこれらのうちで超高压変成作用の証拠を示す唯一のユニットであり、主に泥質～砂質片麻岩から構成され部分的にエクロジャイトや白色片岩がみられる。本研究で扱った試料は全て Unit II から採取されたものである。Unit III は互層をなす正片麻岩と角閃岩からなり、エクロジャイトのブロックを含む。Unit IV は主として珪岩及び珪質片岩で構成される。Unit IV の構造的上位には弱変成を受けた Unit V の堆積岩類が分布している。Unit V は粘板岩、頁岩、珪岩、石灰岩及び礫岩よりなっており、Unit IV との境界は低角な正断層である。一方、高圧～超高压ユニットの下位には、スラストを境界として、低圧の変成作用を受けた片麻岩類からなる Daulet Suite が分布している。Daulet Suite の片麻岩類には紅柱石が含まれ、その変成条件は、500～650℃・3 kbar とされている (Dobretsov et al., 1995; Shatsky et al., 1995)。

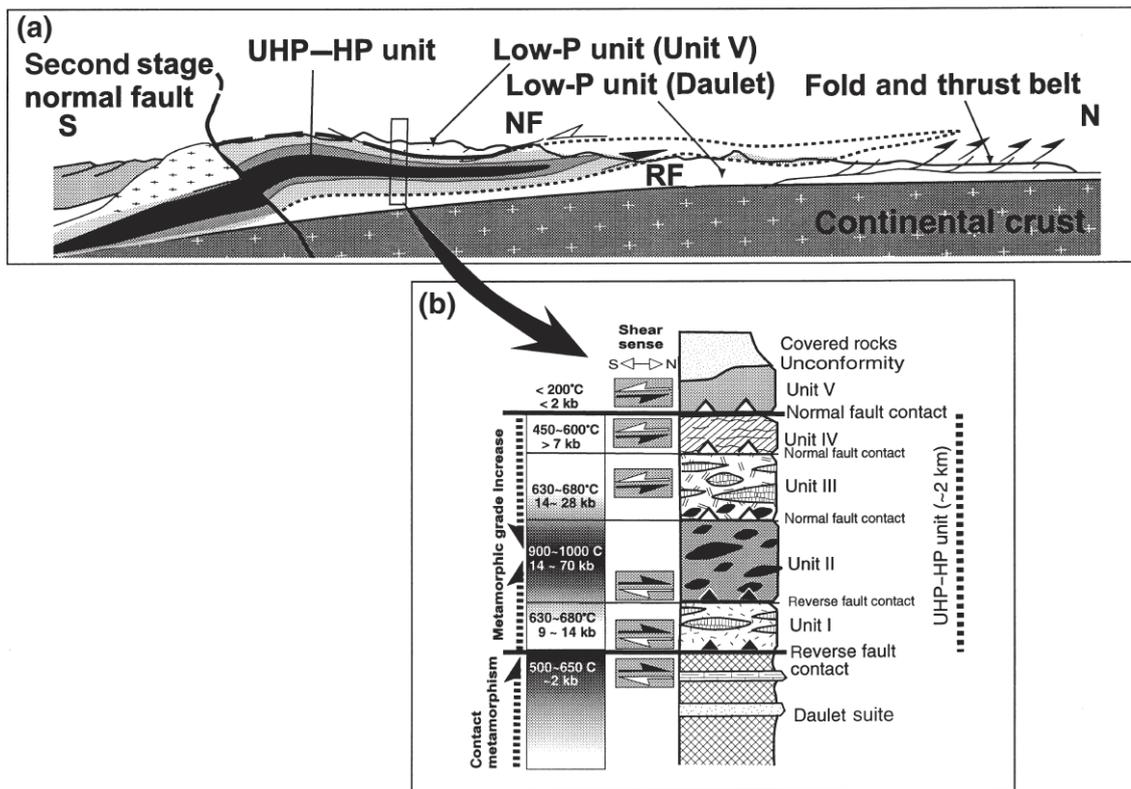
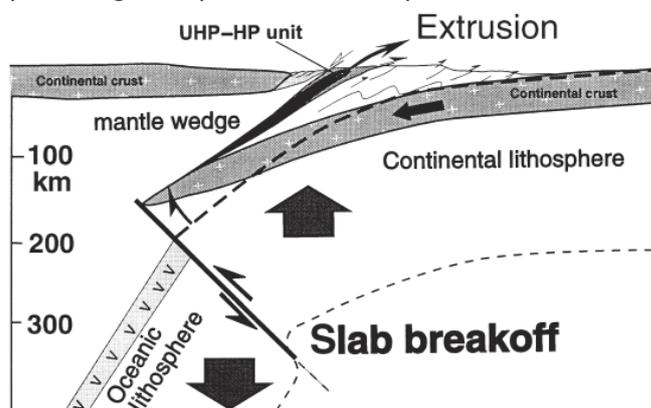


Fig. 2-3. (a) Schematic cross-section of the Kokchetav UHPM belt; and (b) Tectonostratigraphic diagram of the Kokchetav UHPM belt, reprinted from Kaneko et al. (2000) with permission of Wiley.

上記のように、Kokchetav 変成帯は厚さ 2 km 程度の板状をなし、変成度は中心である Unit II に向かって上昇する (Fig. 2-3)。また、上下の岩体とは対の断層で接しており、断層を境にして変成条件に大きなギャップがみられる。このような構造から、Kokchetav 変成帯の上昇・定置過程は wedge extrusion モデル (e.g., Maruyama et al., 1996) で説明される (Kaneko et al., 2000; Fig. 2-4)。まず、海洋プレートの沈み込みに引きずられた大陸地殻とその上に乗っている堆積性物質は深度 200km 付近まで沈み込んだのち (~530 Ma)、大陸物質に働く浮力によって大陸プレートの沈み込みが止まり、スラブがちぎれ、海洋プレートと大陸プレートが分離される (Fig. 2-4)。これにより、大陸地殻物質は沈み込みの駆動力を失い上昇を開始する。マントルウェッジと大陸プレートに挟まれた、より高温で塑性に富む高圧・超高压ユニットは絞り出されるように地殻中部まで上昇し、周囲の低圧ユニット (Daulet Suite 及び Unit V) に熱変成を与える。その後 (~517 Ma)、ドーム運動により、全体が地表付近まで上昇し、二次的な高角の断層を形成する。結果として、現在みられるような、下部に逆断層、上部に正断層の境界をもつほぼ水平な高圧~超高压ユニットとなったと考えられる。

(a) Stage 1 (530-540 Ma)



(b) Stage 2 (~517 Ma)

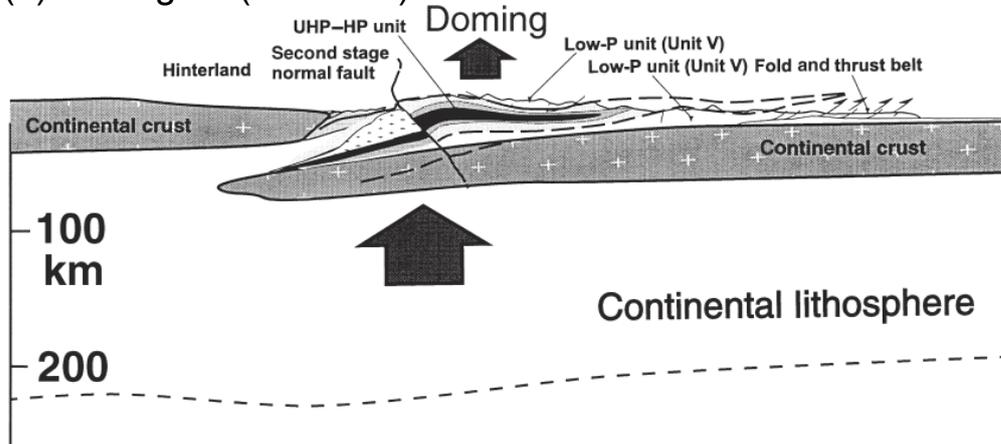


Fig. 2-4. Schematic diagrams showing exhumation process of the Kokchetav metamorphic belt by the wedge extrusion model, reprinted from Kaneko et al. (2000) with permission of Wiley. (a) The first stage of exhumation by wedge extrusion following the subduction of the continent and the subsequent slab break off. (b) The second phase of exhumation, the domal uplift stage.

超高压変成岩を産する Unit II の地質について、Kaneko et al. (2000) に従ってもう少し詳しく述べる。前述したように、Unit II は主として泥質～砂質片麻岩及び白色片岩類からなり、部分的にエクロジャイトのブロックが豊富に含まれる。また、変成炭酸塩岩類、橄欖岩及び正片麻岩もみられる。堆積岩由来の片麻岩類は、普遍的に白雲母、黒雲母、石英及び斜長石を含み、ザクロ石、藍晶石、珪線石、カリ長石、ルチル等を種々の割合で含む。ザクロ石中の石英包有物の周囲には放射状の割れ目が認められることが多く、このような石英はコース石の仮象である可能性がある。エクロジャイト岩体は、Barch-Kol, Kumdy-Kol, Chaglinka, Sulu-Tjube, Kulet, Soldat-Kol 及び Borovoye 地区においてみられる。レンズ状のエクロジャイトブロックは通常数 100m の大きさで、白色片岩や泥質片岩に包み込まれて産出する。

このような白色片岩は直径数 cm に達するザクロ石の巨晶斑状変晶をしばしば含む。エクロジヤイトは、その構成鉱物から、角閃石エクロジヤイト、ゾイサイトエクロジヤイト及び含水鉱物を含まないエクロジヤイト (dry eclogite) に分けられ、いずれも後退変成作用の角閃岩化の影響を受けている。

これまでにダイヤモンドの産出が確認されているのは、Kumdy-Kol 地域及び Barch-Kol 地域のみである。Kumdy-Kol 地域でみられるダイヤモンドを含む岩石としては、種々の鉱物組み合わせをもつ片麻岩～片岩類 (e.g., Sobolev and Shatsky, 1990; Zhang et al., 1997) のほか、ザクロ石-輝石岩 (e.g., Shatsky et al., 2005), ドロマイトマール (Ogasawara et al., 2000), 方解石マール (Ogasawara, 2005) 及び Shimizu and Ogasawara (2005) で初めて報告された電気石岩がある。Barchi-Kol 地域からは、ザクロ石-黒雲母-クリノゾイサイト片麻岩中のダイヤモンドが報告されている (Korsakov et al., 2002)。ほとんどのダイヤモンドは、ザクロ石、ジルコン、単斜輝石、藍晶石といった超高压条件下で安定な鉱物中の包有物として産するが、これらの鉱物の仮象や反応縁として産する雲母や緑泥石といった低圧鉱物中 (e.g., Ogasawara et al., 2000) や、粒間 (Korsakov et al., 2004) にも認められることがある。

ダイヤモンド以外で、ダイヤモンド相の超高压変成作用の直接的な証拠となる鉱物としては、コース石の離溶ラメラを含むチタン石 (Ogasawara et al., 2002) や、カリウムに過剰な単斜輝石 (e.g., Mikhno and Korsakov, 2013) がある。前者は、超高压条件下においてチタン石が 6 配位の Ti を置換する Si を含むことにより、そのチタン石が減圧過程において過剰なシリカをコース石として離溶したものである。Ogasawara et al. (2002) は、過剰なシリカを含んだチタン石の化学組成から、ピーク変成条件を 6 GPa 以上と見積もっている。後者は、Kumdy-Kol 地域から産する単斜輝石にしばしばみられ、Mikhno and Korsakov (2013) はコアからリムにかけて 0.24 wt% から 0.64 wt.% K_2O をそれぞれ含む、累進変成作用を示す累帯構造をもつ単斜輝石を報告している。Okamoto et al. (2000) は、エクロジヤイト中の単斜輝石の化学組成 (最大 1.0 wt.% K_2O) から、ピーク変成条件を 6 GPa 以上・1000°C 以上と見積もっている。また、過剰なカリウムをカリ長石や雲母類のラメラとして離溶した単斜輝石も多くみられる (Schertl and Sobolev, 2013 及びその参考文献)。なお、雲母類が単斜輝石から離溶する場合、高压条件下で単斜輝石に構造水として含まれていた OH も同時に離溶することになる (e.g., Sakamaki and Ogasawara, 2014)。

コース石の産出は上記のようなダイヤモンド相の鉱物及び離溶組織に比べるとかなりまれである。Kumdy-Kol 地域からは、コース石の産出は前述のチタン石中の離溶ラメラとしてのほか、ジルコン中の包有物 (e.g., Katayama et al., 2001; 2002) としてのみ知られている。Barchi-Kol 地域からもジルコン中のコース石の報告がある (Korsakov et al., 2002)。一方、

ザクロ石中にコース石が認められるのは、Kulet 地域の白色片岩（滑石－藍晶石－フェンジャイト－ザクロ石片岩）中にのみであり、ザクロ石の巨晶斑状変晶にコース石の包有物が含まれている（e.g., Parkinson, 2000）。

2.2. Kumdy-Kol 地域の地質と試料採取位置

本研究で用いた岩石試料は全て Kumdy-Kol 地域から採取されたものである。本地域の地質図及び試料採取位置を Fig. 2-5 に示す。Kumdy-Kol 地域には全体的に泥質～砂質の片麻岩～片岩が分布しており、その中にエクロジャイト等のブロックが入っている。片麻岩類の面構造の走向は、大局的には北東方向であり、エクロジャイト等のブロックはレンズ状にその方向に伸長している。エクロジャイトブロックは後退変成作用の影響により、部分的または完全に角閃岩化しているものも多くみられる。本地域の地形は平原であり、また岩石の露出状況もそれほどよくないため、地表踏査ではそれぞれの岩相の関係は不明瞭である。しかし、本地域には過去にダイヤモンドを目的として試掘された坑道、トレンチ及びボーリング孔があり、詳しく調査されている（Sitnikova, 2010; Schertl and Sobolev, 2013）。それらによると、ダイヤモンドを含む岩石の分布は限られており、北東～北北東走向で東に急傾斜する面構造をもつ片麻岩類（85%）と石灰珪質岩（15%）からなる。坑道では、それらは花崗岩質片麻岩とミグマタイトと接しており、いずれもエクロジャイト、ザクロ石－単斜輝石岩、ドロマイト質マーブル等のレンズを含む。Sitnikova (2010) によると、坑道内では多様な岩相がみられ、ダイヤモンド品位の変化も大きい。炭酸塩鉱物に富む単斜輝石岩では 3,000 carat/ton を超えるダイヤモンドが含まれているとされており（Schertl and Sobolev, 2013）、Yoshioka et al. (2001) で報告されているドロマイトマーブル中の 2,700 carat/t と同様の品位となっている。

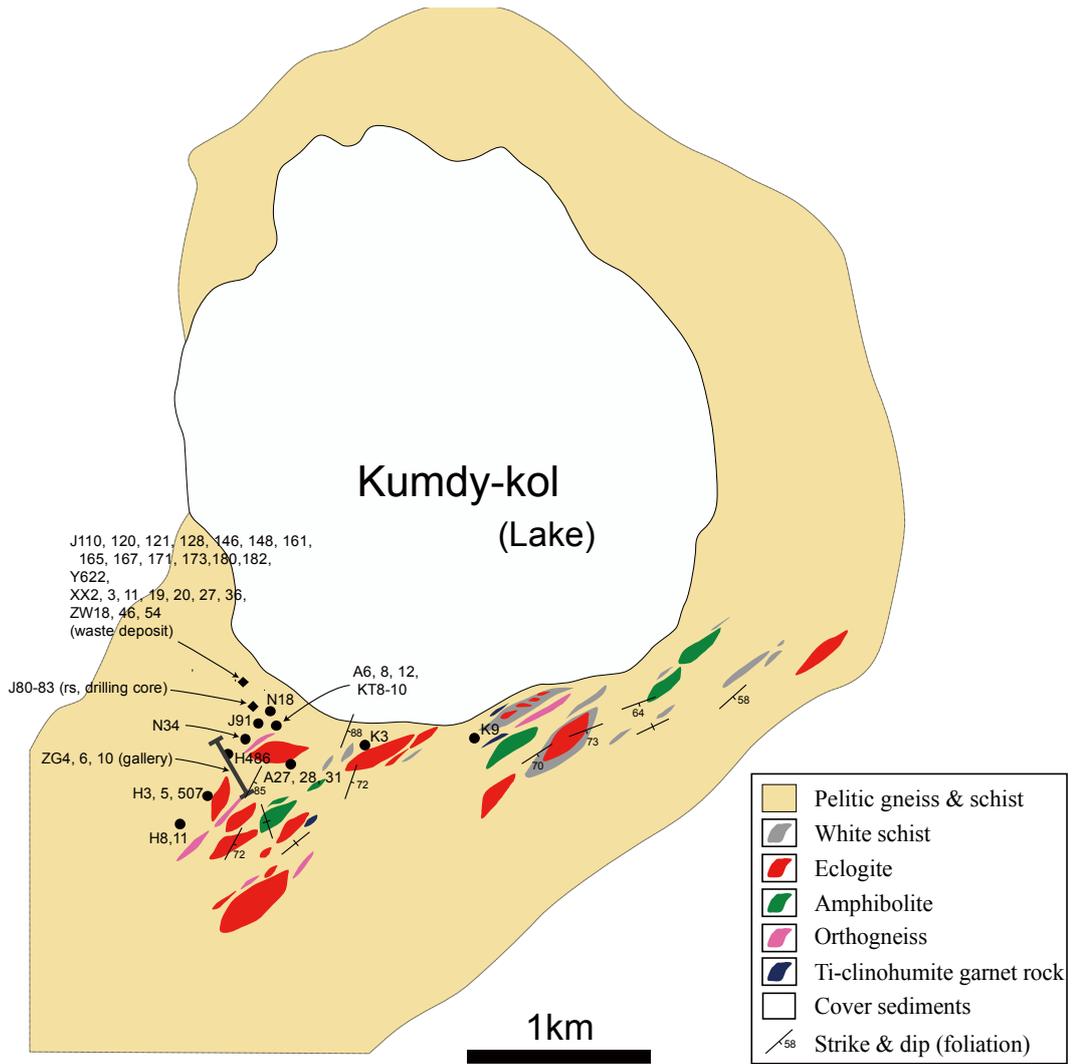


Fig. 2-5. Geologic map of the Kumdy-Kol area of the Kokchetav Massif (after Kaneko et al., 2000) and the sample localities.

第 3 章

鉱物学的機器分析手法

3.1. EPMA 分析

電子線マイクロアナライザ (EPMA) による鉱物の化学組成分析は、丸山電気石の化学組成決定に関する分析 (Lussier et al., 2016) を除き、早稲田大学地球科学教室の JEOL JXA-8900 Super Probe を用いて行った。X 線分光には波長分散型分光器 (WDS) を用いた。点分析を行う前に、まず二次電子像 (SEM 像) 及び後方散乱電子像 (BSE 像) により累帯構造の有無を確認した。累帯構造が確認された場合は面分析を行い、次いで点分析により各領域の十分な測定を行った。以下にそれぞれの測定条件について記す。第 4 章に記述する丸山電気石の化学組成決定については Lussier et al. (2016) を参照されたい。

3.1.1. 点分析

点分析の測定条件は、電気石を含む一般的な造岩鉱物の分析と微量元素組成の測定が必要とされたジルコンの分析とで大きく異なるため、別々に記載する。

3.1.1.1. 電気石及びその他の造岩鉱物

ジルコン以外の造岩鉱物の点分析は加速電圧 15 kV、プローブ電流 20 nA、ビーム径 10 μm で行った。積算時間はピーク及びバックグラウンドそれぞれに対して 10 s である。カウント数から重量濃度を求める補正計算は $\Phi(\rho z)$ 補正により、以下の標準試料を用いて補正計算を行った: SiO_2 (Si-K α), TiO_2 (Ti-K α), Al_2O_3 (Al-K α), Cr_2O_3 (Cr-K α), 鉄カンラン石 (Fe-K α), MnO (Mn-K α), MgO (Mg-K α), 珪灰石 (Ca-K α), 曹長石 (Na-K α), 氷長石 (K-K α), CaF_2 (F-K α)。

電気石の化学組成式は X サイトを除いた各サイトの陽イオン数の合計 ($Y + Z + T$) が 15 となるように計算した (Henry et al., 2011)。その際、Fe は全て Fe^{2+} と仮定し、また Ota et al. (2008b) で丸山電気石中の Li が < 40 ppm であったことから EPMA で定量できない Li は無視した。陰イオンについては F のみ定量を行った。丸山電気石については Cl の測定も行ったが、検出限界 (約 0.01 wt.%) 未満であった。EPMA による B の定量は試みたものの、特性 X 線のピーク強度が小さく十分に信頼性の高い結果が得られなかった。よって、 B_2O_3 及び H_2O については化学量論的に $\text{BO}_3 = 3$, $\text{OH} + \text{F} + \text{O} = 4$ と仮定して、組成式当たりのイオン

数及び重量濃度を計算により求めた。X サイトの空孔 (□) については 1 から Na, K 及び Ca のイオン数の合計を減じて算出した。

3.1.1.2. ジルコン

ジルコンの点分析は U 等の微量かつ原子番号の大きい副成分元素について測定する必要があることから、その他の造岩鉱物の分析よりも高電圧・大電流の測定条件で分析を実施した。加速電圧は 20 kV, プローブ電流は 50 nA, ビーム径は 2 μm である。ジルコンはハフノン (HfSiO_4), コフィン石 (USiO_4), トール石 (ThSiO_4) 及びゼノタイム (YPO_4) 等と固溶体を形成し、これらの主成分元素または希土類元素を微量成分として含むことから (Finch and Hanchar, 2003), 定量分析の前に定性分析を実施した。BSE 像により累帯構造が確認されたため、定性分析は各ゾーンについて行った。定性分析は LDEH, TAP, PETH, 及び LIFH の分光結晶を 25 μm 間隔で全範囲スキャンし、それぞれのステップ位置で 2000 ms 積算することにより、Be から U までの全測定可能元素について確認した。その結果、検出された元素は O, Si, Zr, Hf, U, P, Fe, 及び Ti であった。Th 及び希土類元素はいずれもこの条件では検出されなかった。よって定量分析は O を除くこれらの元素について実施した。積算時間は、Si-K α 及び Fe-K α については 20 s (ピーク及びバックグラウンドそれぞれ、以下同じ), Zr-La, Hf-La, P-K α , 及び Ti-K α については 40 s, U-M α については 300 s である。補正は $\Phi(\rho z)$ 補正を用い、以下の標準試料を使用した: 鉄カンラン石 (Si-K α), ZrO_2 (Zr-La), Hf (Hf-La), UO_2 (U-M α), KTiOPO_4 (P-K α 及び Ti-K α), Fe_2O_3 (Fe-K α)。U の検出限界は UO_2 で約 0.007 wt.% (=約 60 ppm U) と見積もられた。

3.1.2. 面分析

ジルコンの面分析は加速電圧 20 kV, プローブ電流 50 nA, ビーム径 1 μm で行った。各スポットの積算時間は 500 ms である。その他の鉱物の面分析は加速電圧 15 kV, プローブ電流 20 nA, ビーム径 2 μm , 積算時間 50 ms で行った。

3.2. 顕微ラマン分光法

顕微ラマン分光分析は早稲田大学地球物質科学研究室の堀場製作所製 Jobin Yvon LabRam300 を用いた。本装置は共焦点光学系とペルティエ素子冷却の CCD 検出器を備えたマルチチャンネルの顕微ラマン分光器である。測定は全て室温 (23 $^{\circ}\text{C}$) で実施した。励起光には主として波長 514.5 nm のアルゴン (Ar^+) レーザーを用い、ピークがラマンバンドか蛍光性のものかを判定するために波長 487.9 nm の固体レーザー及び波長 632.8 nm のヘリウム

ネオンレーザーを併用した。試料表面におけるビーム径は約 $1\ \mu\text{m}$ である。顕微鏡の対物レンズは特記の場合を除いて基本的に 100 倍（開口数 0.9），回折格子は全ての測定において 1800 grooves/mm のものを用いた。測定したスペクトルは，ベースライン補正を行ったのち，ガウス・ローレンツ関数（擬フォークト関数）によるピークフィッティングにより，それぞれのピークの強度，位置，及び半値幅（FWHM）を求めた（Fig. 3-1）。ラマン分光器の波数較正はシリコンの $520.7\ \text{cm}^{-1}$ のピークを用いて行った。

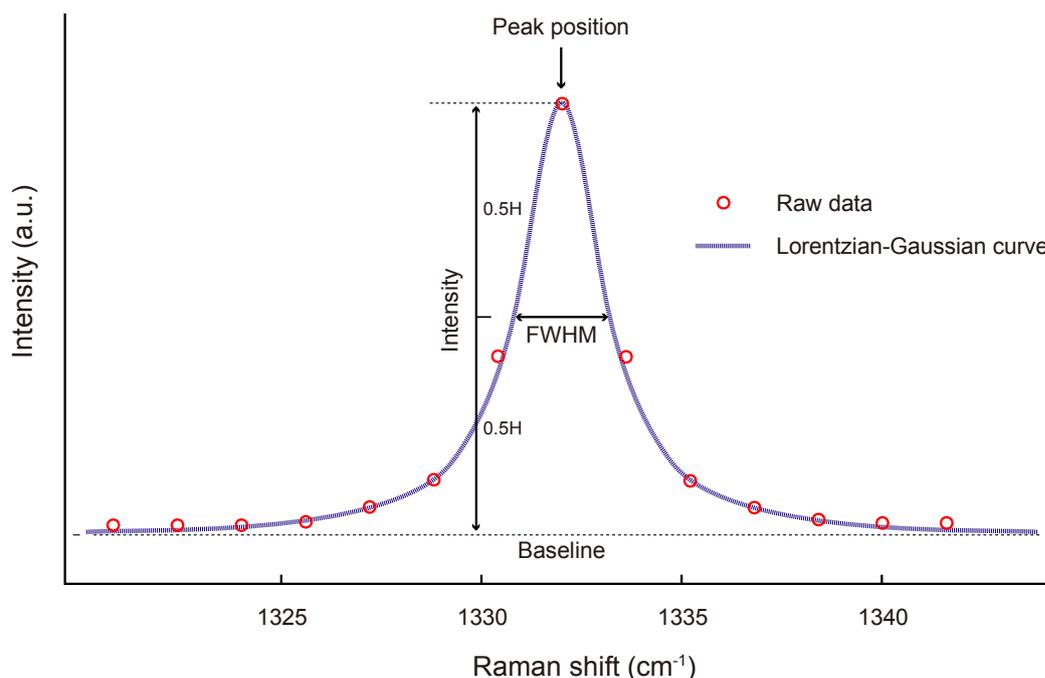


Fig. 3-1. Identification of Raman parameters for an example of the principal diamond Raman band.

3.2.1. 点分析

点分析は微小な包有物の同定，ダイヤモンド及びジルコンの結晶性評価，並びに丸山電気石のラマンスペクトル特性評価を目的として行った。測定時間は基本的に 5s 間の測定を積算 5 回とした。同定に関しては鉱物の種類や包有物の存在形態によってラマン散乱の強度が異なるため，それぞれ適正な光学系の条件（アルゴンレーザーの出力，スリット幅，共焦点ホール径，測定時間）を設定した。一方，ダイヤモンド，ジルコン及び電気石の測定については，スペクトル毎の比較のため，可能な限り測定条件を一定にして行った。以下にそれぞれの条件について記す。

3.2.1.1. ダイヤモンド

一般に、鉱物のラマンスペクトルを変化させる要因は非常に多くあるが、それらは結晶振動状態に影響を与えている本質的な因子と、測定条件や試料の状態によって変化する副次的なものに大別される。変成ダイヤモンドのラマンスペクトル変化は半値幅にして数 cm^{-1} のオーダーであり (e.g., Ishida et al., 2003), この程度の変化は測定条件を変えることで容易に起こる。従って、マイクロダイヤモンドのラマンスペクトルを適正に比較するためには、後者の外部的要因による変動を排除して、各パラメーターを正確に求めなければならない。このため、まず共焦点ホール径及び入射スリット幅は $100 \mu\text{m}$ に固定とし、その他の機器的な測定条件についても全て統一した。そのうえで、想定される複数の外的要因についてその影響を検証するため、以下の予備的実験を行って最適な測定条件を求めた。

ラマンバンドのパラメーターを正確に求めるためにはピーク強度を上げ SN 比を稼ぐことが必要であるが、レーザーを高出力にすると試料の温度上昇によりラマンバンドが大きく変化することが知られている (Kagi et al., 1994 ; Lipp et al., 1997)。そこで、まずレーザー照射による試料の温度上昇とその影響について検討した。Fig. 3-2A はマイクロダイヤモンド 5 粒子について、レーザーの出力を 5 mW から 40 mW まで変化させて、それぞれの条件における主ピークの各パラメーターの値をプロットしたものである。5 粒子のうち 3 粒子は研磨薄片中のもので、ザクロ石、ジルコン及び丸山電気石中に包有されている。残りの 2 粒子は片麻岩から分離した結晶 (L.F. Dobrzhinetskaya 博士提供) で、スライドガラス上にアセトンで接着した粒子とインジウムのプレートに埋め込んだ粒子である。レーザーの出力を上げると、比例してピークの強度は直線的に増加していることがわかる。一方で、ピーク位置の変化は粒子ごとに非常に異なっている。スライドガラス上のダイヤモンドは、出力を上げるとラマンバンドが大きく低波数側にシフトし、5 mW において 1331.7 cm^{-1} であったピーク位置が 30 mW では 1330.3 cm^{-1} となる。丸山電気石及びジルコン中のダイヤモンドのラマンバンドも出力増加とともに低波数側にシフトするが、その程度は 40 mW まで出力を上げて約 0.3 cm^{-1} とわずかである。インジウムに包埋した粒子及びザクロ石に包有された粒子は有意なピーク位置の変化を示さなかった。これらの差異はレーザーの熱エネルギーによる試料の温度上昇が試料の形態によって異なることを示している。すなわち、スライドガラス上に本質的に点接触しているダイヤモンド粒子では熱が逃げにくいいため温度が即時に上昇しピークが低波数側にシフトするが、インジウム等の熱伝導性のよい物質に包埋された粒子ではダイヤモンドの温度上昇が起こらず、ピークはシフトしない。薄片中の粒子では接触している鉱物の種類と接触状態によってラマンパラメーターの挙動が大きく異なると考えられるが、出力を固定すれば温度上昇の影響は無視できるほど小さい。半値幅に関してはいずれの試料でも顕著な変化は認められなかった。以上より、薄片中のダイヤモンドの試料についての測定で

は、レーザーの出力を 10 mW とした場合、ほとんどの粒子で十分なピーク強度が得られ、かつ試料の温度上昇及びピークのダウンシフトも無視できると考えられる。従って、ダイヤモンドの測定についてはレーザー出力を 10 mW とした。

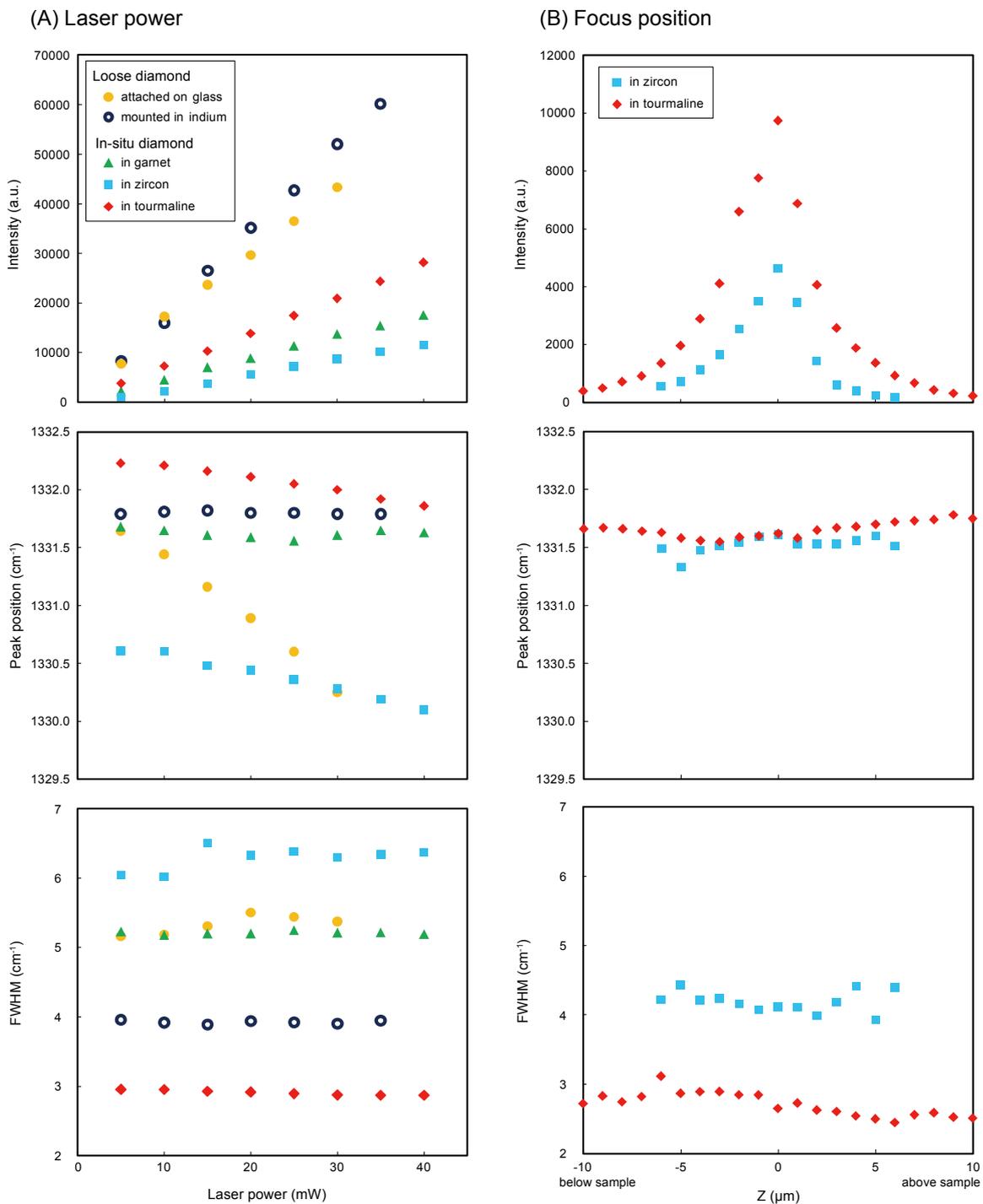


Fig. 3-2. Changing of Raman parameters with laser power (A) and focus position (B).

次に、焦点の位置について検討した (Fig. 3-2B)。ピーク強度はレーザーと光学顕微鏡の共焦点の位置が試料の上方または下方にずれるに従って指数関数的に減少するが、ピーク位置と半値幅には系統だった変化は認められない。共焦点位置を 10 μm ずらした時のピーク位置の変化は 0.3 cm^{-1} 以下、半値幅の変化は 0.7 cm^{-1} 以下であり、共焦点位置のずれが大きいほど (すなわち、ピーク強度が小さいほど) ラマンパラメーターのばらつきも大きくなる傾向がある。よって、同一粒子についての測定を 3 回以上行い、強度が最大となったデータを測定値として採用することとした。

ラマン分析を行った実験室の室温は 23 $^{\circ}\text{C}$ に設定されているものの、1 $^{\circ}\text{C}$ 未満の室温の変動は避けることができない。Fukura et al. (2006) は、機器 (特に回折格子) の熱膨張及び収縮がラマンピーク位置のずれを引き起こすことを示した。このようなずれはスペクトルの中心よりも両端で大きくなると考えられる。この影響を最小限にするため、波数較正をシリコン標準試料によって行った後、ダイヤモンドを実用標準試料として分光器を再較正することとした。標準試料としたダイヤモンドは中華人民共和国山東省臨沂市郯城県 (Tancheng Prefecture, Linyi City, Shandong Province) 産のキンバーライト中のものであり、均質で結晶性がよい (半値幅: $\sim 3.0 \text{ cm}^{-1}$)。スペクトルの中心を 1332.0 cm^{-1} としてこのダイヤモンドの測定を行い、得られたラマンバンドのピーク位置を 1332.0 cm^{-1} として機器を再較正し、さらに 1 時間ごとに実用標準試料ダイヤモンドの再測定を行って機器の安定性を確認した。その結果、標準試料となるダイヤモンドのラマンピーク位置及び半値幅の測定誤差は $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ となり、変成ダイヤモンドのラマンスペクトル特性評価に十分な精度が得られたと判断された。

3.2.1.2. ジルコン

ジルコンのラマンスペクトル測定は、共焦点ホール径 400 μm , 入射スリット幅 150 μm , レーザー出力 20 mW で行った。

3.2.1.3. 電気石

電気石のラマンスペクトル測定は、共焦点ホール径 1000 μm , 入射スリット幅 100 μm , レーザー出力 10 mW で行った。

3.2.2. 面分析

面分析は、ダイヤモンドとジルコンについて、LabRam300 の自動化ステージによりそれぞれ 1 μm 及び 0.1 μm 間隔でスペクトルを測定して実施した。ジルコンの場合は測定範囲が

100×100 μm 程度，ダイヤモンドの場合は同じく 10×10 μm 程度であることから，面分析データはいずれも約 10000 個のスペクトルからなる。測定条件はそれぞれの点分析と同様であるが，各点の測定時間は 2s×2 回積算とした。

3.3. フォトルミネッセンス法

フォトルミネッセンス (photoluminescence: PL) スペクトルは前述の顕微ラマン分光器 LabRam300 によって室温で測定した。ダイヤモンドの PL 測定については光学系の条件はラマン分析と同様であるが，スペクトルが強度について飽和する場合はレーザーの出力を 10 mW よりも落として再測定した。スペクトルは 517~744 nm の範囲 (514.5 nm の励起光ではラマンシフトで 100~6000 cm^{-1} に相当) で取得した。また，電気石については 600 grooves/mm の回折格子を用い，517~900nm の波長範囲で測定を行った。

いくつかの PL スペクトルについてはラマンバンドでないことを確認するため，632.8 nm のヘリウム-ネオンレーザーを励起光として再測定した。その結果をアルゴンレーザーによる PL ピークと比較しスペクトルの横軸を波長として表記したときの波長変化がなかった場合，ピークがラマンバンドでなく PL であることを確認した。

3.4. カソードルミネッセンス法

3.4.1. ダイヤモンド

ダイヤモンドのカソードルミネッセンス (cathodoluminescence: CL) 分析は株式会社堀場製作所において，HORIBA CL spectrometer MP-32M を備えた HITACHI S-4300SE 電子顕微鏡により行われた。加速電圧は 20 kV，プローブ電流は 3.4 nA である。CL 測定は共焦点顕微ラマン分析と異なって表面分析であるため，反射顕微鏡によって薄片表面に露出しているダイヤモンド粒子を選定して分析に供した。分析を実施する前に光学顕微鏡及び SEM 像の観察を行い，ダイヤモンドと宿主鉱物との粒界が”incorporated contacts”であり，すなわちダイヤモンドは研磨剤がトラップされた汚染物質ではないことを確認している (cf. Dobrzhinetskaya et al., 2014)。分析はまず各ダイヤモンド粒子について 320~870 nm の範囲のスペクトルを測定し，次いでピーク波長毎に強度マップ (CL 像) を得た。露光時間は 1,000~10,000 msec である。

3.4.2. ジルコンの CL 像

ジルコンの CL 像は早稲田大学地球科学教室において HITACHI S-3400 電子顕微鏡に付属

した Gatan Inc.製の MonoCL4 CL system により取得した。加速電圧は 20 kV, プローブ電流は 70 nA である。

第 4 章

新鉱物丸山電気石の鉱物学的特徴及び地球科学的意義

4.1. カリウム電気石の発見と命名

ダイヤモンドと共存する電気石は Shimizu and Ogasawara (2005) によって初めて報告され、その電気石の組成は dravite のカリウム置換体とされた。その後、Shimizu and Ogasawara (2013) でより詳細な化学組成と産状の検討が行われた結果、カリウムに富むコア部は全て化学組成的には W サイトの過半数を酸化物イオンが占める oxy-dravite のカリウム置換体であることが明らかになった。その後、Manitoba 大学の F.C. Hawthorne 教授及び A. Lussier 博士らとの共同研究によってこのカリウム電気石の結晶構造、化学組成及びその他の鉱物学的データが蓄積され、本電気石が電気石スーパーグループの新種に相当することが確定したことから、2013 年に国際鉱物学連合 (International Mineralogical Association: IMA) の新鉱物・命名法・分類委員会 (Comission on New Mineral, Nomenclature and Classification: CNMNC) に maruyamaite として申請した (IMA 2013-123)。この申請は 2014 年 2 月に承認され、maruyamaite が電気石スーパーグループの新鉱物となった (Lussier et al., 2014)。新鉱物の学名 (英名) maruyamaite は、大陸物質の深部沈み込み・上昇の直接的な証拠として超高压変成岩に着目し、Kokchetav 超高压変成帯の研究を率いた、東京工業大学地球惑星科学専攻の丸山茂徳教授 (現、地球生命研究所特任教授) にちなんで命名された。グループ名を持つ鉱物の和名の慣例に従い、和名は丸山電気石となる。丸山教授は 1949 年 12 月 24 日徳島県生まれの理学博士・地質学者で、地質学に留まらない幅広い視点からプレートテクトニクスを提唱し、近年は対象を惑星科学にも広げ生命の起源を解明する研究を行っている。日本の研究グループによる Kokchetav 超高压変成帯の研究は、丸山教授が率いる東京工業大学と早稲田大学を中心とした調査隊による 3 回の現地調査と約 9,000 個におよぶ試料採取から始まり、そこから地質学・地質年代学・マイクロ鉱物学・変成帯のダイナミクス等の多岐な分野の横断的な総合科学に発展し、関連する論文数は 100 編を超えている (Schertl and Sobolev, 2013)。この一連の研究を通して数多くの世界初の発見がなされ、プレート収束場の性質が明らかになった。超高压条件で安定な新鉱物である丸山電気石の発見もまさにそれらの新発見のひとつであり、丸山教授はこの新鉱物への献名者として最もふさわしいと言える。丸山電気石のホロタイプ標本は日本の国立科学博物館に保管されている (登録番号: NSM-MF15696)。

丸山電気石の記載論文は Lussier et al. (2016) として American Mineralogist 誌に掲載さ

れた。本章では、Lussier et al. (2016) に基づき丸山電気石の鉱物学的特徴について記載し、その地球科学的な意義について考察する。なお、丸山電気石を含む累帯構造を示す電気石のラマンスペクトル及び PL スペクトルについては、本論で新たに提示するデータに基づく説明である。

4.2. 丸山電気石の鉱物学的特徴

4.2.1. 産状

丸山電気石は、主として電気石、カリ長石及び石英から構成される珪長質な岩石中に産する。この岩石は、含ダイヤモンド片麻岩中に厚さ数 mm～数 cm の層状をなして産するものであり (Ota et al., 2008b)、その電気石含有量が多いことから電気石岩 (tourmalinite) の定義にも当てはまる (Slack et al., 1984)。Shimizu and Ogasawara (2013) では本岩石を電気石-カリ長石-石英岩 (tourmaline-K-feldspar-quartz rock) と呼称したが、本論では含丸山電気石電気石岩もしくは単に電気石岩とする。肉眼では、電気石は暗褐色粒状の結晶である (Fig. 4-1)。岩石スラブ (Fig. 4-1) では褐色の縞模様が見えるが、これはおそらく二次的な酸化鉄鉱物によるものであり、岩石組織としては塊状である。



Fig. 4-1. Polished slab of maruyamaite-bearing UHP tourmalinite. Maruyamaite-bearing tourmaline shows dark brown granular crystals.

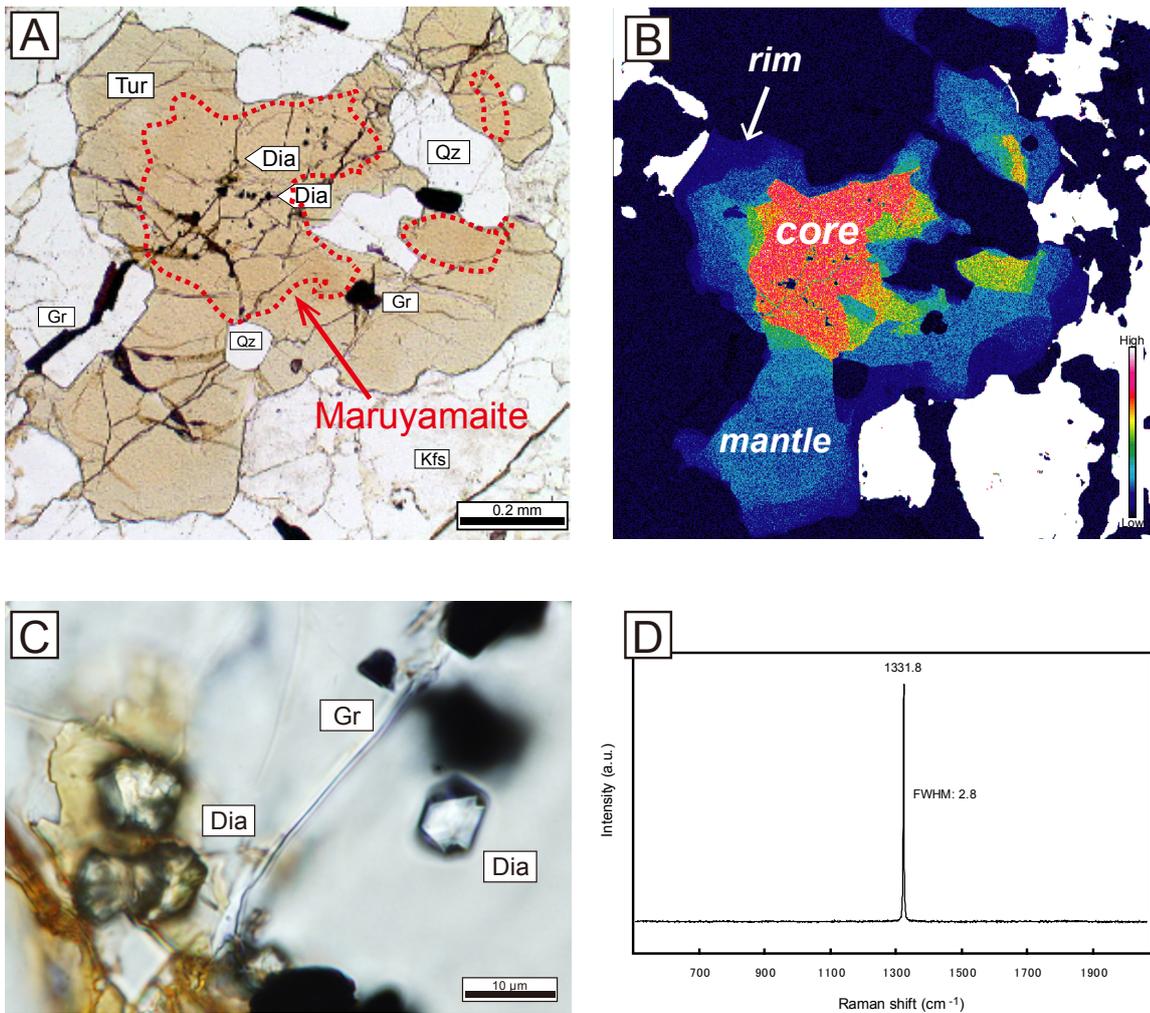


Fig. 4-2. Occurrence of maruyamaite: (A) Photomicrograph; (B) Characteristic X-ray $KK\alpha$ map of diamondiferous K-bearing tourmaline. Tourmaline shows discontinuous chemical zoning with representative K-contents in apfu of 0.58 (core), 0.15 (mantle), and 0.04 (rim). Diamond inclusions occur only in the K-dominant tourmaline core, i.e., maruyamaite (shown bounded by red broken lines in A); (C) Photomicrograph of microdiamonds in maruyamaite. Most of grains are rounded. One grain of microdiamond has octahedral crystal faces. Fine-grained graphite (pseudomorph after diamond) occurs close to microdiamonds; and (D) Raman spectrum of microdiamond.

本電気石岩は鏡下ではグラノプラスティック組織を示し、主要構成鉱物は石英（45～55 vol.%）、カリ長石（5～25 vol.%）及び電気石（20 vol.%）である。副成分鉱物としては、針鉄鉱、チタン石、ジルコン、フェンジャイト、金雲母、燐灰石、緑泥石、ゾイサイト、パンペリー石及び石墨が認められる。ダイヤモンドは電気石及びジルコンの包有物としてのみ産出する。ダイヤモンドには研磨薄片の表面に露出していないものが多く認められ、すなわち明らかに包有物であり、薄片の表面にできた穴に研磨剤等がトラップされた汚染物質ではない (cf. Dobrzhinetskaya et al., 2014)。

本試料中の電気石は長径 1mm に達する比較的粗粒な結晶であり、多色性及び累帯構造により無色に近い淡褐色から褐色を示す。電気石には自形結晶もみられるが、石英やカリ長石

に対して他形を示すものが多い (Fig. 4-2)。電気石は明瞭な組成累帯構造を示し、カリウムがコアからリムに向かって不連続に単調減少し、カリウムの量からコア、マントル及びリムの3つのゾーンに分けることができる。コアは化学組成的にカリウムが X サイトの支配的要素となることで特徴づけられる丸山電気石である。リム及びマントルもマグネシウム系列の電気石としては特異的に多量のカリウムを含むが、カリウムはナトリウムもしくはカルシウムよりも少なく、すなわちこれらは化学組成的にはカリウムに富んだ *dravite* もしくは *oxy-dravite* に相当する。マイクロダイヤモンドは本岩石中では丸山電気石及びジルコン中の包有物としてのみ産出する (Fig. 4-2)。一方、電気石のマントル及びリム並びに基質には、鱗片状の石墨及び石英がみられ、化学組成の異なる電気石の形成条件 (特に圧力) に大きなギャップがあることが示唆される。

石英及びカリ長石は 1mm 程度の粗粒な他形結晶としてみられる。カリ長石はほぼ純粋な正長石である。チタン石にはコース石の離溶や過剰なシリカは含まれない (cf., Ogasawara et al., 2002)。石墨は基質中及び包有物として産する。基質において石墨は長径 0.5mm 程度の鱗片状を呈し、パンペリー石や緑泥石と共存する。このような形状の石墨は電気石のマントル部及びリム部にも含まれ、また電気石中の割れ目にも産する。これらとは対照的に、電気石のコア部及びジルコンにはダイヤモンドとともに細粒で塊状の石墨 (< 20 μm) が含まれる。

4.2.2. 物理的性質

丸山電気石は淡褐色から褐色を示し、条痕色は白色に近い非常に薄い褐色である。ガラス光沢を示し、紫外線で蛍光を発しない。モース硬度は 7 程度であり、もろく貝殻状断口を示し、劈開は認められない。密度は 3.081 g/cm^3 である。鏡下では透過光で多色性を示し、O=暗褐色、E=淡褐色である。光学性は負の一軸性で、屈折率は Na ランプ下 ($\lambda = 589.9 \text{ nm}$) において $\omega = 1.634 \pm 0.002$, $\varepsilon = 1.652 \pm 0.002$ である。

4.2.3. ラマンスペクトル

丸山電気石及びその周囲の電気石のラマンスペクトルを Fig. 4-3 に示す。これらのバンドの帰属は McKeown (2008) による。丸山電気石のラマンスペクトルの特徴としては、まず 3572 cm^{-1} に強いピークがみられ、これは O3 サイトの O-H 伸縮振動に帰属される。次に、1500 cm^{-1} より低波数側では多くのバンドがみられる。1230 cm^{-1} に BO_3 内部振動による弱いバンドが、1000 cm^{-1} 付近には SiO_4 四面体の内部振動による一連のバンドが 977 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} , 1106 cm^{-1} に認められる。650~800 cm^{-1} の領域には Si_6O_{18} の delocalised リング振動

及び AlO_6 変角振動による一連のバンドがみられ、ピークは 669 cm^{-1} , 703 cm^{-1} , 789 cm^{-1} に存在する。さらに低波数側には、X サイトのイオン (K, Na, Ca), Y サイトの Mg-O 等に起因するバンドがみられる。

コアの丸山電気石とその周囲の電気石とのラマンバンドの差異は主として $770\sim 789 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの位置である。丸山電気石の場合は 789 cm^{-1} 付近にみられるバンドは、K-poor dravite (リム) のラマンスペクトルでは 770 cm^{-1} 付近にシフトしている。K-rich dravite (マントル) のスペクトルには両方のピークが認められる。このことは、X サイトに K が含まれることによって、主として Al を含むサイトの分子振動にも変化が生じていることを示している。一方で、O-H 伸縮振動に起因する高波数側のラマンバンドは全てのゾーンについてほぼ変化がみられない。O3 サイトは Y サイト及び 2 つの Z サイトに配位しており、ラマンバンドの波数はこれらのサイトの陽イオンの価数によって変化する (Fantini et al., 2014)。丸山電気石と周囲の電気石では Y 及び Z サイトの陽イオンについてはほとんど変化がなく、同様の O-H 伸縮振動ラマンバンドを示すと考えられる。

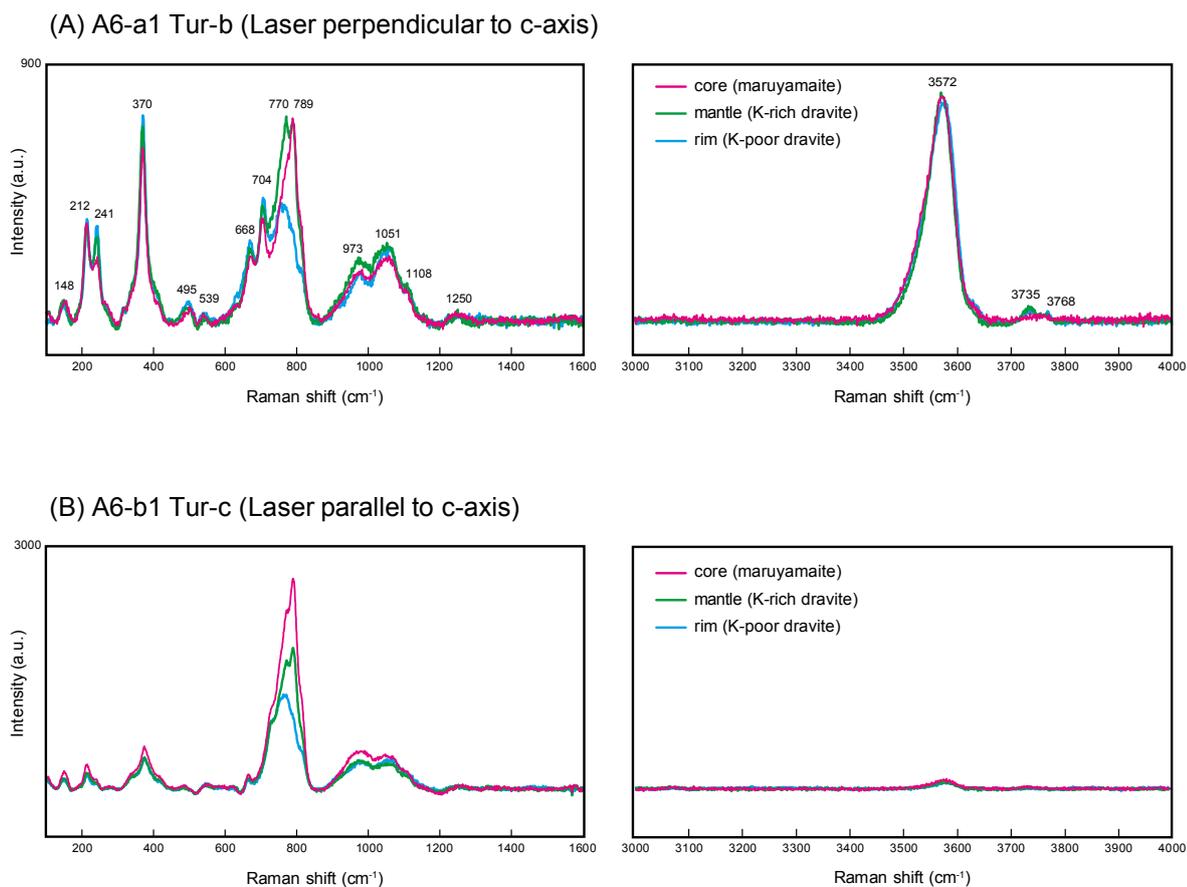


Fig. 4-3. Raman spectra of maruyamaite and surrounding K-bearing dravitic tourmalines with the laser (A) perpendicular and (B) parallel to the *c*-axis.

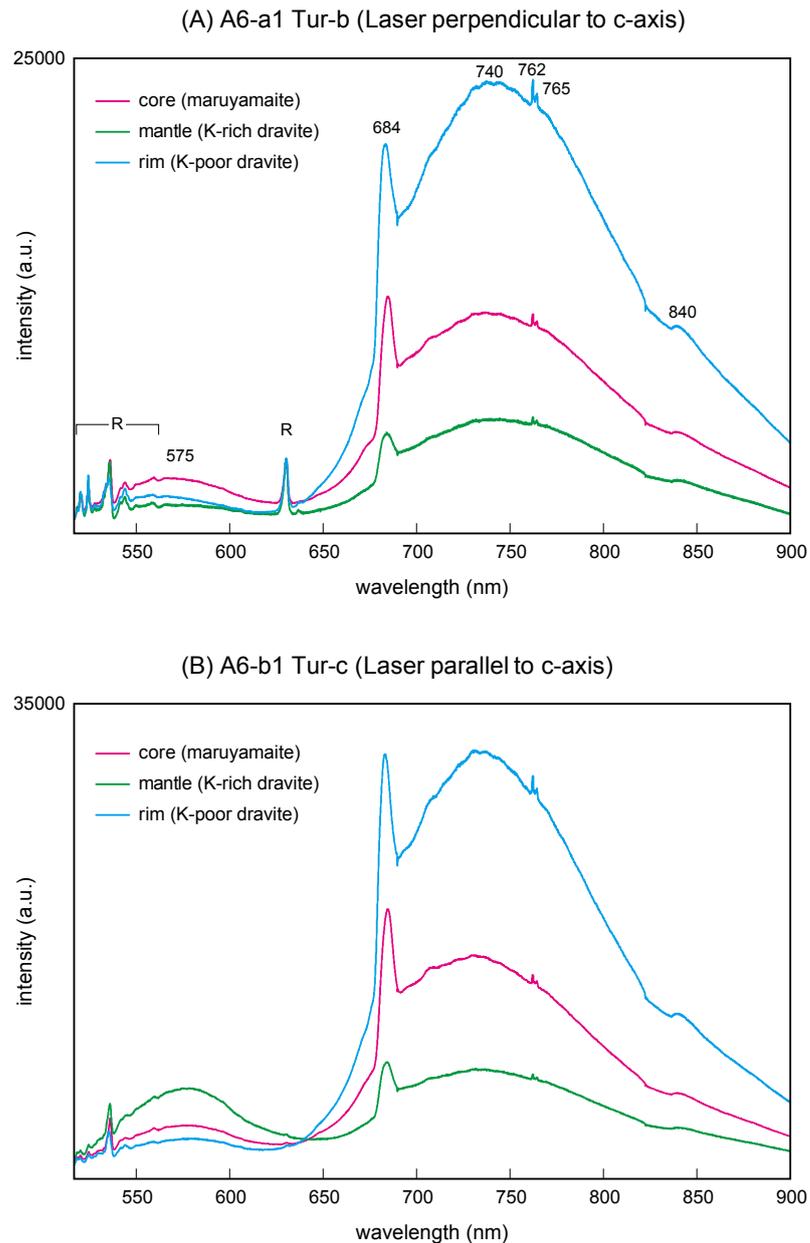


Fig. 4-4. Photoluminescence (PL) spectra of maruyamaite and surrounding K-bearing dravitic tourmalines with the laser (A) perpendicular and (B) parallel to the *c*-axis. Raman bands are indicated as R.

丸山電気石と周囲の電気石は強い PL を示す。Fig. 4-4 は波長 514.5 nm の Ar⁺レーザーで励起した電気石の PL スペクトルである。R で示しているピークは Fig. 4-3 のものと同じ電気石のラマンバンドであり、PL はラマンバンドと比較してかなり強いことがわかる。なお、波長 632.8 nm の He-Ne レーザーで励起したスペクトルでは、見かけ上電気石のラマンバンドの相対波数域が PL と重複してしまうことから、ラマンバンドの位置及び形状が正しく把握できずラマン分光法によって電気石と同定することが困難である。PL はリムの K-poor dravite で最も強く、丸山電気石では中程度で、マンツルの K-rich dravite で最も弱い。いずれのゾ

ーンの PL でもピークの位置は同様であり、強度のみが変化する。

電気石は一般に可視光や紫外線によって蛍光を示さない鉱物とされており (Gaft et al., 2005), 研究例がほとんどなく PL ピークの帰属はよく分かっていない。Gaft et al. (2005)によれば, X線励起により, Fe³⁺に起因するピークが 700~750 nm に, Mn²⁺に起因するピークが 560~570 nm に出現する。また, Cr³⁺による蛍光もあるとされている。本研究でみられる PL は Gaft et al. (2005) で示されている PL と比較的類似しており, 684 nm に認められるスパイク及び 740 nm 付近のゆるやかなピークは Cr³⁺及び Fe³⁺に起因している可能性がある。762 nm 及び 765 nm に認められるスパイクの帰属は不明である。また, 575 nm 付近にも弱い高まりが認められ, これは Mn²⁺による PL である可能性がある。この弱い PL の強度については結晶と励起光レーザーの方位によって丸山電気石と K-rich dravite の関係が逆転する。

4.2.4. 結晶学データ

Lussier et al. (2016) によるガンドルフィカメラを用いた丸山電気石の粉末 X 線回折パターンを Table 4-1 に示す。

Table 4-1. Powder-diffraction data for maruyamaite (Lussier et al., 2016).

I_{rel}	d_{meas} (Å)	d_{calc} (Å)	h k l	I_{rel}	d_{meas} (Å)	d_{calc} (Å)	h k l
23	6.415	6.404	$\bar{1}$ 1 1	15 B	2.132 ^a	2.135	$\bar{3}$ 3 3
21	5.002	4.994	0 2 1			2.135	0 3 3
20	4.610	4.605	0 3 0	54	2.046	2.046	$\bar{1}$ 6 2
59	4.237	4.233	$\bar{2}$ 3 1	7	1.994	1.994	$\bar{5}$ 8 0
69	3.995	3.988	$\bar{2}$ 4 0	36	1.923	1.923	$\bar{3}$ 7 2
42	3.498	3.496	0 1 2	6	1.883	1.882	$\bar{1}$ 5 3
12	3.389	3.386	$\bar{1}$ 4 1	10	1.852	1.852	$\bar{6}$ 8 1
2	3.204	3.202	$\bar{2}$ 2 2	2 B	1.825 ^a	1.820	$\bar{6}$ 7 2
3	3.113	3.116	$\bar{4}$ 4 1	6 B	1.787 ^a	1.792	$\bar{1}$ 1 4
85	2.974	2.972	$\bar{1}$ 3 2			1.785	$\bar{3}$ 6 3
12	2.904	2.903	$\bar{3}$ 5 1	3 B	1.746	1.748	0 2 4
10	2.634	2.629	$\bar{3}$ 4 2	5	1.692	1.693	$\bar{2}$ 8 2
100	2.581	2.581	0 5 1	21	1.664	1.665	$\bar{6}$ 6 3
2	2.495	2.497	0 4 2			1.665	0 6 3
3	2.456	2.456	$\bar{2}$ 6 1	18	1.644	1.644	$\bar{2}$ 9 1
14 B	2.386 ^a	2.409	0 0 3	22	1.595	1.595	$\bar{5}$ 10 0
		2.383	$\bar{2}$ 5 2	5	1.547	1.548	4 $\bar{1}$ 0 1
19	2.347	2.347	$\bar{5}$ 6 1	11	1.530 ^a	1.535	0 9 0
4 B	2.305 ^a	2.306	$\bar{1}$ 2 3			1.529	$\bar{7}$ 9 2
		2.303	0 6 0	19	1.511	1.512	0 5 4
11	2.196	2.195	$\bar{5}$ 5 2	4	1.485	1.486	$\bar{2}$ 6 4
18	2.168	2.167	$\bar{4}$ 7 1	15	1.458 ^a	1.461	$\bar{5}$ 6 4

^a Omitted from the refinement.

結晶構造解析は, 丸山電気石が顕著な累帯構造を示す電気石結晶のコアとしてのみ産するため, 研磨薄片試料に含まれる電気石からコアの一部のみを取り出し, これをテーパー形ガラスファイバーにマウントして 3 軸単結晶 X 線回折装置で測定して行った。分析及び計算手法の詳細は Lussier et al. (2016) を参照されたい。最終的な結晶学的信頼度因子 R1 値は

1.58%であり、十分に収束した値が得られた。結晶学データを Table 4-2 に示す。丸山電気石の結晶形及び空間群は電気石スーパーグループのその他の鉱物と同様に三方晶系及び $R3m$ である。格子定数は、 $a = 15.955(10) \text{ \AA}$, $c = 7.227(4) \text{ \AA}$, $V = 1593(2) \text{ \AA}^3$ で、 $Z = 3$ である。格子定数を他の電気石と比較すると、例えば近縁の dravite では $a = 15.947(2) \text{ \AA}$, $c = 7.214(1) \text{ \AA}$, $V = 1589.0(6) \text{ \AA}^3$ (Hawthorne et al., 1993), oxy-dravite では $a = 15.9273(2) \text{ \AA}$, $c = 7.2001(1) \text{ \AA}$, $V = 1581.81(4) \text{ \AA}^3$ (Bosi and Skogby, 2013) であり、いずれも丸山電気石のほうがやや大きい。原子間結合距離の一覧を Table 4-3 に示す。K が Na を置換するサイトは 9 配位の X サイトであるが、 $\langle X-O \rangle$ の結合距離を比較すると、oxy-dravite では 2.683 \AA であるのに対し (Bosi and Skogby, 2013), 丸山電気石では 2.685 \AA であり、丸山電気石のほうが有意に大きいわけではないことが分かる。

Table 4-2. Crystallographic information for maruyamaite (Lussier et al., 2016).

a (Å)	15.955(10)	Crystal size (µm)	$30 \times 60 \times 80$
c	7.227(4)	Radiation	MoK α
V (Å ³)	1593(2)	No. unique reflections	1149
		No. $ F_o > 5\sigma F$	1149
Space group	$R3m$	R_{int} %	1.02
Z	3	R_{obs} %	1.58
D_{calc} (g/cm ³)	3.081	wR ₂ %	3.98
		GOF	1.131

Table 4-3. Selected interatomic distances (angstroms) in maruyamaite (Lussier et al., 2016).

X-O2	2.560(2)	Z-O3	1.993(1)
X-O4	2.783(2)	Z-O6	1.898(1)
X-O5	2.712(2)	Z-O7	1.907(1)
$\langle X-O \rangle$	2.685	Z-O7	1.963(1)
		Z-O8	1.900(1)
T-O4	1.629(1)	Z-O8	1.932(1)
T-O5	1.646(1)	$\langle Z-O \rangle$	1.932
T-O6	1.606(1)		
T-O7	1.604(1)	Y-O1	1.990(2)
$\langle T-O \rangle$	1.621	Y-O2	$\times 2$ 2.011(1)
		Y-O3	2.127(2)
B-O2	1.372(3)	Y-O6	$\times 2$ 1.999(1)
B-O8	$\times 2$ 1.379(2)	$\langle Y-O \rangle$	2.023
$\langle B-O \rangle$	1.377		

4.2.5. 化学組成

Lussier et al. (2016) では、丸山電気石の化学組成式を決定するため、結晶構造解析に用いた結晶を再度 EPMA で測定した。その結果 (11 分析点の平均) を Table 4-4 に示す。また、 $Fe^{3+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$ を決定するためメスバウアースペクトルを測定した (Fig. 4-5.及び Table 4-5)。その結果得られたそれぞれのダブルットの面積比である $0.076 : 0.924$ を $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ とし、Table 4-4 の FeO と Fe₂O₃ を決定した。

Table 4-4. Chemical composition of maruyamaite (Lussier et al., 2016).

Constituent	Average wt. %	Range	St. dev.
SiO ₂	36.37	35.83–36.74	0.30
TiO ₂	1.09	0.90–1.21	0.03
Al ₂ O ₃	31.50	31.25–32.06	0.11
B ₂ O ₃	10.58	–	–
Cr ₂ O ₃	0.04	0.01–0.06	0.01
FeO ^a	4.28	4.07–4.55	0.02
Fe ₂ O ₃	0.33	–	–
FeO	4.01	–	–
MgO	9.00	8.78–9.19	0.10
CaO	1.47	1.39–1.55	0.01
Na ₂ O	0.60	0.52–0.65	0.03
K ₂ O	2.54	2.43–2.64	0.05
F	0.30	0.20–0.37	0.05
H ₂ O	2.96	–	–
O=F	–0.13	–	–
Total	100.67	–	–

^a FeO determined by electron-microprobe analysis.

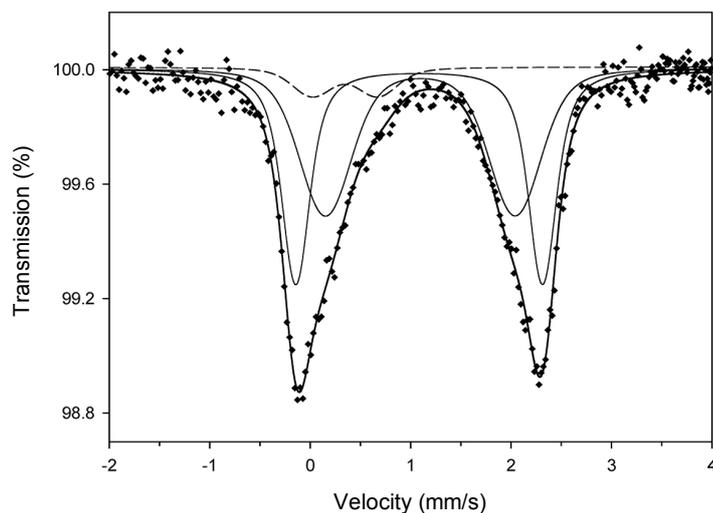


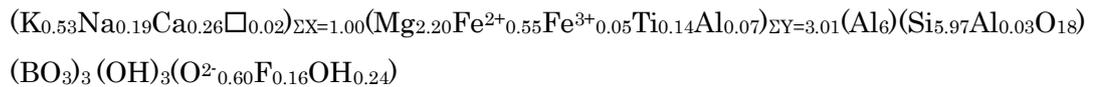
Fig. 4-5. Mössbauer spectrum of maruyamaite (Lussier et al., 2016). Full lines: Fe²⁺ doublets, dashed line: Fe³⁺ doublet.

Table 4-5. Mössbauer parameters for maruyamaite (Lussier et al., 2016).

Cation	Center shift (mm/s)	Quadrupole splitting	Area ratio
Fe ²⁺	1.086(8)	2.46(15)	44(5)
Fe ²⁺	1.099(20)	1.89(5)	49(5)
Fe ³⁺	0.35(10)	0.66(28)	2(1.8)

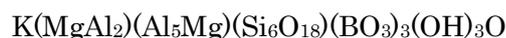
組成式の算出にあたっては、EMPA 分析では H₂O 及び BO₃ が測定できないため、まず Table 4-4 の分析結果を B = 3 apfu かつ(OH) + F = 4 apfu として 31 陰イオン当たりの組成式を求め、これを出発点とした。丸山電気石の Y 及び Z サイトに含まれる元素並びに結晶構

造解析から求められた<Y-O> 及び <Z-O>の結合距離 (Table 4-3) から, これらのサイト間で Mg 及び Al の disordering が生じていることが示唆される。Hawthorne (1996) は O1 サイト (W サイト) の O 原子に関する局所電荷補償がどのようにこの order-disorder 交換 (すなわち, ${}^Y\text{Al} + {}^Z\text{Mg} = {}^Y\text{Mg} + {}^Z\text{Al}$) を決定するか考察している。これについては Bosi (2013) がより詳しい検討を行っており, O1 サイトの OH を求める計算式として, ${}^{O1}(\text{OH}) = 2 - 1.01\Sigma s^{O1} - 0.21 - F \text{ apfu}$ を提唱している。ここで, Σs^{O1} は O1 サイトの陰イオンの bond valence incident である。この式に従って, 丸山電気石の ${}^{O1}(\text{OH})$ を求め再度組成式の標準化を行うと, 最終的に $\text{OH} = 3.24 \text{ apfu}$ となり, この結果に基づいた経験式は以下となる。



次に, T サイトについては Si の実測値が 6 apfu に近いことと, <T-O>結合距離が 1.621 Å で電気石の<Si-O>距離である 1.620 Å (MacDonald and Hawthorne, 1995) にほとんど等しいことから, ほぼ Si で占められているとみなすことができる。電気石の Z サイトは Al で占められることが多いが, Hawthorne et al. (1993) は Y 及び Z サイト間で Al 及び Mg の disorder 置換が起きることを示し, その時に<Z-O>距離は Al 以外の陽イオンによって変化する (Hawthorne et al., 1993; Bosi and Lucchesi, 2004; Bosi, 2008, 2011; Ertl et al., 2010; Clark et al., 2011; Bosi and Skogby 2013; Novák et al., 2013)。Z サイトが完全に Al によって占められている場合, <Z-O>距離は 1.904~1.910 Å の範囲である (e.g. Hawthorne et al. 1993; Bosi 2008; MacDonald et al. 1993; Selway et al. 1998)。さらに Bosi and Lucchesi (2007) は <Z-O> 距離が Y サイトの陽イオンによっても変化することを示した。<Z-O> 距離は Z サイト陽イオンの平均イオン半径と直線的に相関し, 丸山電気石のホロタイプ標本における<Z-O>は 1.932 Å であり, これは Z サイトが完全に Al で占められている場合の距離よりも顕著に大きく, すなわち丸山電気石の Y 及び Z サイトには Mg と Al について無視できない disorder が生じていることを示している。Fig. 4-6 に示すとおり, 丸山電気石の<Z-O> 距離 (1.932 Å) は電気石の<Z-O>と ${}^Z\text{Al}$ の関係を示す直線状にあり, ここから読み取れる ${}^Z\text{Al}$ は 5.00 Al apfu である。従って, 丸山電気石の Z サイト陽イオンは $\text{Al}_{5.00}\text{Mg}_{1.00} \text{ apfu}$ とし, これを基に Y サイトのイオン数を再計算する。

以上の考察に基づいた丸山電気石の各サイトのイオン数は Table 4-6 に示す通りとなる。すなわち, 丸山電気石の理想化学組成式は,



であり, これは oxy-dravite (理想式: $\text{Na}(\text{MgAl}_2)(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ (Bosi and Skogby, 2013)) のカリウム置換体に相当する。該当する化学組成について, IMA に承認された電気石スーパーグループの命名法 (Henry et al., 2011) に従って, 新たな rootname を冠することが妥当であるとの判定に至った。

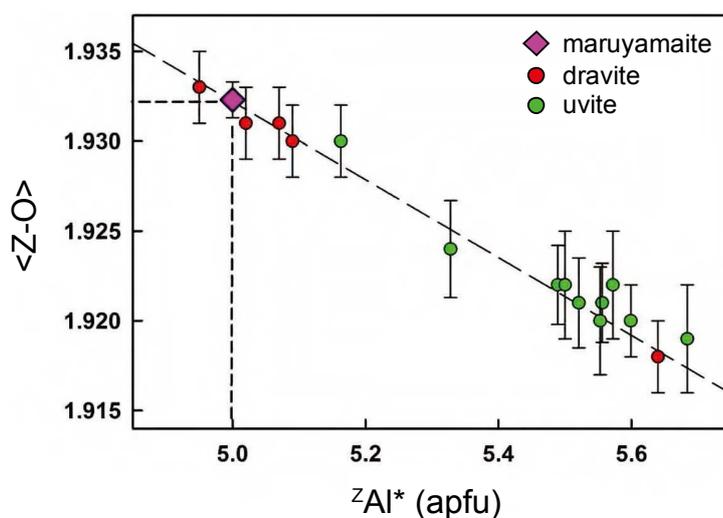


Fig. 4-6. Variation in $\langle Z-O \rangle$ as a function of the ZAl^* ($Al + Fe^{3+}$) content at the Z site for selected tourmalines; uvites from MacDonald and Hawthorne (1995) and dravites from Bosi and Lucchesi (2004), from Lussier et al. (2016).

Table 4-6. Site-scattering values (epfu) and assigned site occupancies in maruyamaite (Lussier et al., 2016).

Site	Site population (apfu) from EMPA	Site scattering (epfu)	
		Refined	Calculated
<i>X</i>	0.53 K + 0.19 Na + 0.26 Ca	16.6(1)	17.3
<i>Y</i>	1.19 Mg + 0.55 Fe ²⁺ + 0.05 Fe ³⁺ + 1.07 Al + 0.14 Ti	46.9(6)	46.4
<i>Z</i>	5.00 Al + 1.00 Mg	78 ^a	77
<i>T</i>	5.97 Si + 0.03 Al	84 ^a	84

^a Fixed.

4.3. 考察及び地球科学的意義

Kokchetav 変成帯における丸山電気石とダイヤモンドの直接的な共生関係は、dravite 系列のマグネシウム電気石のカリウム含有量が超高压条件の指標となる可能性を示唆する。しかし、他の超高压変成帯から報告されている超高压変成作用を受けた電気石はそのような高いカリウム含有量を持たず、一般的にカリウムは 0.05 apfu K 未満である (cf. Ertl et al. 2010)。この明らかな差異は、電気石のカリウム含有量が超高压条件の指標ではないと主張するグループの根拠の一つであった (e.g., Marschall et al., 2009)。しかし、その後実施された含カリウム電気石の合成実験 (Berryman et al., 2014; 2015) によって温度圧力・化学的条件と電気石の化学組成の関係が明らかにされ、これによって生成条件が明確に説明された。すなわち、カリウムに富む dravitic 電気石の合成には、超高压条件及びカリウムに富んだ流体組成の両方が必須条件ということである。Berryman et al. (2015) では、3.0 GPa より低い圧力ではナトリウムを含まない系であっても丸山電気石に相当する K-dominant 電気石は形

成されないことが判明した。また、3.0 GPa 以上の高压条件下においても系の K/Na 比が非常に大きくないとカリウム電気石は形成されず、かつ高温になると xK が増加する傾向があることが示された。同じような超高压条件下で電気石が形成されても、共存する流体中のナトリウムが多い場合には、電気石はカリウムに富んだ組成を取ることができない。従って、他の超高压変成帯で産出するコース石と共存する電気石は、丸山電気石を含む電気石岩と異なり、比較的ナトリウムに富んだ環境で形成されたことが示唆される。丸山電気石のような K-dominant 電気石は、超高压条件の指標だけでなく、非常にカリウムに富んだ系（流体）が存在していたことを示すものである。

一方、カリウムに富む電気石の報告例として、超高压変成岩とは対極的な比較的低压条件下で形成された、蒸発岩起源の povondraite がある (Grice et al. 1993; Žáček et al. 1998, 2000)。端成分としての povondraite は Na 種であるが、Žáček et al. (2000) によれば、povondraite 中の K は最大で 0.635 apfu (2.39 wt.% K_2O) に達し、Na 端成分と連続固溶体を形成する。なお K 端成分の povondraite は 2017 年 12 月現在で鉱物種としては未承認である。一般的な変成岩に産する Al に富む dravite-schorl 系列の電気石とは異なり、povondraite は Fe^{3+} に富む。Y 及び Z サイトに多量の Fe^{3+} を含むことによって、他の電気石よりも X サイトが大きくなり、このことが povondraite がその結晶構造中に多量の K を固溶させることができる要因であると解釈されている (Grice et al. 1993)。実際に、povondraite の $\langle X-O \rangle$ 原子間距離は 2.738 Å と (Grice et al. 1993)、丸山電気石の 2.685 Å と比較してかなり大きくなっている。従って、 Fe^{3+} に富む電気石 (povondraite のほかに buergerite など) は Al に富む dravite 等の電気石よりも低压条件下で多量の K を含むことができると予想される。なお、dravite からこれまでに最も高い K を報告しているのは、Novák et al. (1998) の 0.09 apfu (0.43 wt.%) であるが、これは細粒の白雲母が混入した分析値である可能性がある。これらのほか、比較的高い K をもつ電気石として、oxy-vanadium-dravite から 0.07 apfu (0.32 wt.%) (Bosi et al., 2013)、vanadio-oxy-chromium-dravite から 0.06 apfu (0.24 wt.%) (Bosi et al., 2014) が報告されている。これらの電気石はいずれも V^{3+} に富み W サイトは O^{2-} で占められるという共通点があり、povondraite と同様の理由で結晶構造中に K を取り込みやすくなっていると考えられる。同じように結晶学的な観点から、丸山電気石とその Na 端成分である oxy-dravite を比較してみると、4.2.4 で記載した通り単位格子及び原子間距離に差がみられない。すなわち、丸山電気石においては K が oxy-dravite の結晶構造に高压によってむりやり押し込められていると解釈することができる。また、密度（計算値）について比較すると、丸山電気石の密度は 3.081 g/cm³ であり、oxy-dravite の 3.073 g/cm³ に比べてやや大きく、丸山電気石が高压で安定であることと矛盾しないが、相平衡と安定性を考えるにあたっては van Hinsberg and Schumacher (2009) 及び van Hinsberg et al.

(2011a) で考察されているように、個々の鉱物の密度差ではなく系全体としての体積変化の方が重要である。なお、povondratite の密度 (計算値) は 3.33 g/cm^3 であるが (Walenta and Dunn, 1979), もともと Fe^{3+} に富み化学組成が全く異なることからこれらを比較する意義はない。

丸山電気石の形成には超高压条件及びカリウムが支配的な全岩または流体組成が必要とされる。このような環境は沈み込んだ大陸地殻物質がダイヤモンドの安定領域で部分熔融を起こすことで形成されうる (Ota et al., 2008b)。Hwang et al. (2005) などによって、カリウムに富んだ流体が Kokchetav 変成帯の超高压変成作用時に存在しており、ダイヤモンドやカリウムに富む単斜輝石等の超高压変成鉱物の形成に重要な役割を果たしたということが示されており、丸山電気石の存在もこの考察を支持するものである。

丸山電気石を産する電気石岩中では、丸山電気石やその他の電気石はダイヤモンドを含むジルコン中には認められない。また、Ota et al. (2008a) 及び Berryman et al. (2015) によって、Kokchetav 変成帯の超高压ピーク変成条件下 ($> 6 \text{ GPa}$, e.g., Ogasawara et al. 2002) においては、電気石は泥質岩の系で不安定であることが示されている。これらの事実及び実験結果から考えると、丸山電気石はピーク変成作用よりも後の変成帯の上昇期に、ダイヤモンドが安定な高压条件下で部分熔融が生じることで形成されたと考えられる。

電気石は多くの揮発性成分 (特に B と OH) のリザーバーである。さらに、電気石は高压条件下において少量のアンモニウムイオン (NH_4^+) を含みうる事が最近の研究で分かっている (Wunder et al., 2015)。Wunder et al. (2015) によれば、 4 GPa において $0.22 \text{ wt.}\%$ ($\text{NH}_4)_2\text{O}$ (0.08 apfu NH_4^+) を含む dravite が合成され、天然の電気石 (Erzgebirge) から $0.2 \text{ wt.}\%$ ($\text{NH}_4)_2\text{O}$ が報告されている。 NH_4^+ と K^+ はイオン半径が近く、通常は電気石の結晶構造に入ることができないが、高压条件下では X サイトに含まれることが可能になる。よって、丸山電気石を含む高压変成岩中の電気石は、マントル中に H, B, N, F といった揮発性元素を運搬し、地殻物質を循環させる役割を果たすことができる。丸山電気石に NH_4^+ が含まれているかどうかについては分析を行っていないため、今後検証する必要がある。物質循環における電気石の役割については第 8 章で総合的に検討する。

第 5 章

Kokchetav 超高压変成岩中の電気石の多様性

Kokchetav 変成帯からは、含丸山電気石電気石岩の他にも電気石を含む超高压変成岩類が産出する。本章では Kokchetav 変成帯産の電気石の化学組成と共存鉱物に着目し、電気石が記録している変成作用の履歴を明らかにする。

5.1. 電気石を含有する Kokchetav 変成帯 Kundry-Kol 地域の岩石

電気石を含む岩石としては、泥質～砂質の片麻岩類、含丸山電気石電気石岩（電気石－カリ長石－石英岩）及び電気石－フェンジャイト片麻岩がある。以下にそれぞれの岩石学的特徴について記す。試料採取位置は Fig. 2-5 に、鉱物組み合わせを Table 5-1 に示す。

5.1.1. 片麻岩

泥質～砂質の片麻岩類は、本地域から産する岩石のうち最も一般的にみられるダイヤモンドと電気石をどちらも含む変成岩である。その鉱物組み合わせは Table 5-1 に示す通り多様であり、主要な構成鉱物は、ザクロ石、単斜輝石、藍晶石、黒雲母、フェンジャイト、カリ長石、斜長石及び石英である。また、少量のダイヤモンド、ジルコン、電気石、ルチル、チタン石、燐灰石、ゾイサイト、方解石、角閃石、緑泥石、ブドウ石、石墨などが含まれる。本研究で扱ったダイヤモンドを含む片麻岩類はその鉱物組み合わせから、1) 単斜輝石－ザクロ石－黒雲母片麻岩、2) ザクロ石－黒雲母片麻岩、3) ザクロ石－両雲母片麻岩、4) ザクロ石－フェンジャイト片麻岩、5) 藍晶石－ザクロ石－フェンジャイト片岩及び 6) チタン石－ザクロ石－黒雲母片麻岩に分類される。組織及び相平衡関係から推定される超高压変成作用時に安定であった鉱物は、ザクロ石、コース石、単斜輝石、藍晶石、フェンジャイト、カリ長石、ジルコン、ルチル、燐灰石及びダイヤモンドである。片麻岩類は一般的にグラノブラスティック組織を示すが、黒雲母、フェンジャイト及び緑泥石等の二次的鉱物はしばしば定向配列を示す。割れ目の発達するザクロ石の斑状変晶（直径 1～2 mm）が普遍的にみられ、雲母類の定向配列の方向に伸長していることもある。超高压変成作用の直接的な証拠となる鉱物は、ダイヤモンド、コース石及び含カリウム単斜輝石である。ダイヤモンドは、マイクロダイヤモンド包有物として、主にザクロ石、ジルコン及び藍晶石中に、またまれに単斜輝石中にもみられる。後退変成作用で形成された二次的鉱物中にもダイヤモンドが含まれること

があり、緑泥石、黒雲母、ザクロ石の周囲の角閃石、藍晶石を置換する白雲母（フェンジャイト質ではなく後退変成作用での形成と考えられる）、また石英中にもダイヤモンドが確認されている。コース石は非常にまれであり、本研究ではジルコン中に 1 粒子を確認したのみで、ザクロ石やその他の鉱物中の包有物と基質に存在するシリカ鉱物は全て石英である。単斜輝石は離溶組織を示し、ラメラ状の金雲母及び石英が認められることから、ラメラ鉱物が離溶する前の単斜輝石はカリウムに富んでいたと考えられる。また、片麻岩中に石英・カリ長石・斜長石からなりしばしば電気石を伴う優白質（珪長質）の脈（脈幅数 cm）がみられ、基質の鉱物定向配列と調和的である。斜長石にはアンチパーサイトがよく認められる。

5.1.2. 含丸山電気石電気石岩（電気石－カリ長石－石英岩）

本岩石は（試料番号：A6）は、片麻岩以外で電気石及びダイヤモンドの両方を含む唯一の岩石で、Shimizu and Ogasawara (2005) で初めて報告された。本岩石はグラノブラスティック組織を示す（Fig. 5-1A）。その他の岩石学的記載については第 4 章で述べたのでここでは割愛する。

5.1.3. 電気石－フェンジャイト片麻岩

本岩石（試料番号：ZG6）は細粒で片麻状組織を示し（Fig. 5-1B）、主として石英、電気石、フェンジャイト及び緑泥石からなる。また少量のジルコン、パンペリー石及び石墨が含まれる。電気石のモード組成は 10 vol.% を超え、細粒の自形結晶 (<0.2 mm) として産する。電気石中の包有物としては、石英、藍晶石、フェンジャイト、カリ長石、ジルコン、ルチル及び細粒の粒状石墨が含まれる。また、二酸化炭素に富んだ流体包有物が顕微ラマン分析により確認されている。マイクロダイヤモンド等の超高压鉱物は確認されていない。

片麻岩中と同様に、粗粒な石英、カリ長石及び電気石から構成される優白質脈が本岩石中にもみられる。このような脈中の電気石（最大 2 mm 程度）は、自形の柱状を示し、石英の包有物を含む。

Table 5-1. Mineral assemblages of pelitic gneisses and related siliceous rocks from the Kumdy-Kol area of the Kokchetav Massif.

No.	zone	rock type	Dia	Qz	Grt	Cpx	Ky	Bt	Ms (Ph)	Kfs	Pl	Tur			Zrn	Ttn	Rt	Zo	Cb	Ap	Amp	Prh	Chl	Gr	Others
												PB	vein	anhed											
H507		Cpx-Grt-Bt gneiss	*	***	***	**		**						*					*		*	sec	*	*	
ZG6		Cpx-Grt-Bt gneiss	*	***	***	***		***	*				*	*							**			*	
H5		Grt-Bt gneiss	*	***	***			**						*							*	sec	*	*	
J80		Grt-Bt gneiss	*	***	**			***	*	**	**			*				*	sec			sec	sec		
J120	A	Grt-Bt gneiss	*	***	***			*														sec	*		
J121	A	Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	*		*	*	*	*	*			*				*	*	*	
J180		Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	*	**	**	*	*	*	*				*				sec	*	
KT15		Grt-Bt gneiss	*	***	***	*		**	*		*	*	*	*	*		**	*sec				sec	sec	*	
N34		Grt-Bt gneiss	*	***	***			**						*								sec	*		
XX2		Grt-Bt gneiss	*	***	***			***					*	*	*	*	**				*		sec	*	
XX19		Grt-Bt gneiss	*	***	***			***		***	**	*	*	*	*		*			*		sec	sec		
XX20	B	Grt-Bt gneiss	*	***	**			**	*	***	**	*	*	*	*					*			sec		
XX27	B	Grt-Bt gneiss	*	***	***			*	*	***	**	*	*	*	*					*			sec		
XX36		Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	*	***	***	*	*	*	*				sec	*			sec		
ZG4		Grt-Bt gneiss	*	***	***			*						*	*								***	*	
ZW54		Grt-Bt gneiss	*	***	***			***		***	***	*	*	*	*				sec	*		sec	sec		
A8		Grt-Ph gneiss	*	***	***			*	*					*	*						*	*		Opq	
A28		Grt-Ph gneiss	*	***	***			**	***					*	*	*					**				
A31		Grt-Ph gneiss	*	***	**			*	***					*	*										
H11		Grt-Ph gneiss	*	***	**			*	**	**	*	*	*	*	*						**	*	*	Opq	
K3		Grt-Ph gneiss	*	***	**			*	***					*	*						**	**	*		
K9		Grt-Ph gneiss	*	***	***			*	***					*	*						**	*	*		
KT8		Grt-Ph gneiss	*	***	***			*	*					*	*				*	*	*	*	*	*	
N18		Grt-Ph gneiss	*	***	**			*	***	**	*	*	*	*	*				*	*	*	*	*	*	
XX11		Grt-Ph gneiss	*	***	**			*	**	***	***	**	*	*	*				*	*	*	*	sec		
Y622		Grt-Ph gneiss	*	***	***			*	***	***	*	*	*	*	*										
H486		Grt-two mica gneiss	*	***	**			***	***	**	**	*	**	*	*		*	*				sec	*		
J91		Grt-two mica gneiss	*	***	***			***	***	**	**	*	**	*	*	*	*	*	*				*	*	
J110		Grt-two mica gneiss	*	***	**			***	***	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			**		
J120	B	Grt-two mica gneiss	*	***	***			***	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*		
J121	B	Grt-two mica gneiss	*	***	*			*	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*		
J128		Grt-two mica gneiss	*	***	***			***	***	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	
KT9		Grt-two mica gneiss	*	***	***			**	***	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			**	*	
A12		Ky-Grt-Ph schist	*	***	***		**	*	***					*	*										
A27		Ky-Grt-Ph schist	*	***	***		**	*	***	*	*	*	*	*	*						**				
KT14		Ky-Grt-Ph schist	*	***	**		**	*	***					*	*										
H3		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			**		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*		**		
J82		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***	*		***	**	***	*	*	*	*	*	*	*	*	sec				sec		
J83		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***	*		***	*	***	*	*	*	*	*	*	*	*					sec		
J146		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	***	***	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*		
J161		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	**			***	***	***	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			**		
J165		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	***	***	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	**		*		
J167		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*		
J171		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*		
J173		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***	*		***	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	**		*		
J182		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	***	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*		
KT10		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			**	*	
XX3		Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	**	***	*	*	*	*	*	*	*	**	*	*			sec	sec	
XX20	A	Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	**	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		sec	sec	
XX27	A	Ttn-Grt-Bt gneiss	*	***	***			***	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		sec	sec	
A6		Tur-Kfs-Qz rock	*	***				*	*	***	***	***	***	*	**	*	*	*	*	*			*	**	
ZG10		Tur-Ph gneiss	*	***				***	**	**	***	***	***	*	*	*	*	*	*	*			***	Pmp, Opq Pmp	

***, major constituent minerals; **, minor minerals; *, accessory minerals; sec, secondary minerals replacing other mineral(s); Opq, opaque minerals
PB, porphyroblast; vein, in leucocratic veins; anhed, anhedral and overgrown crystals

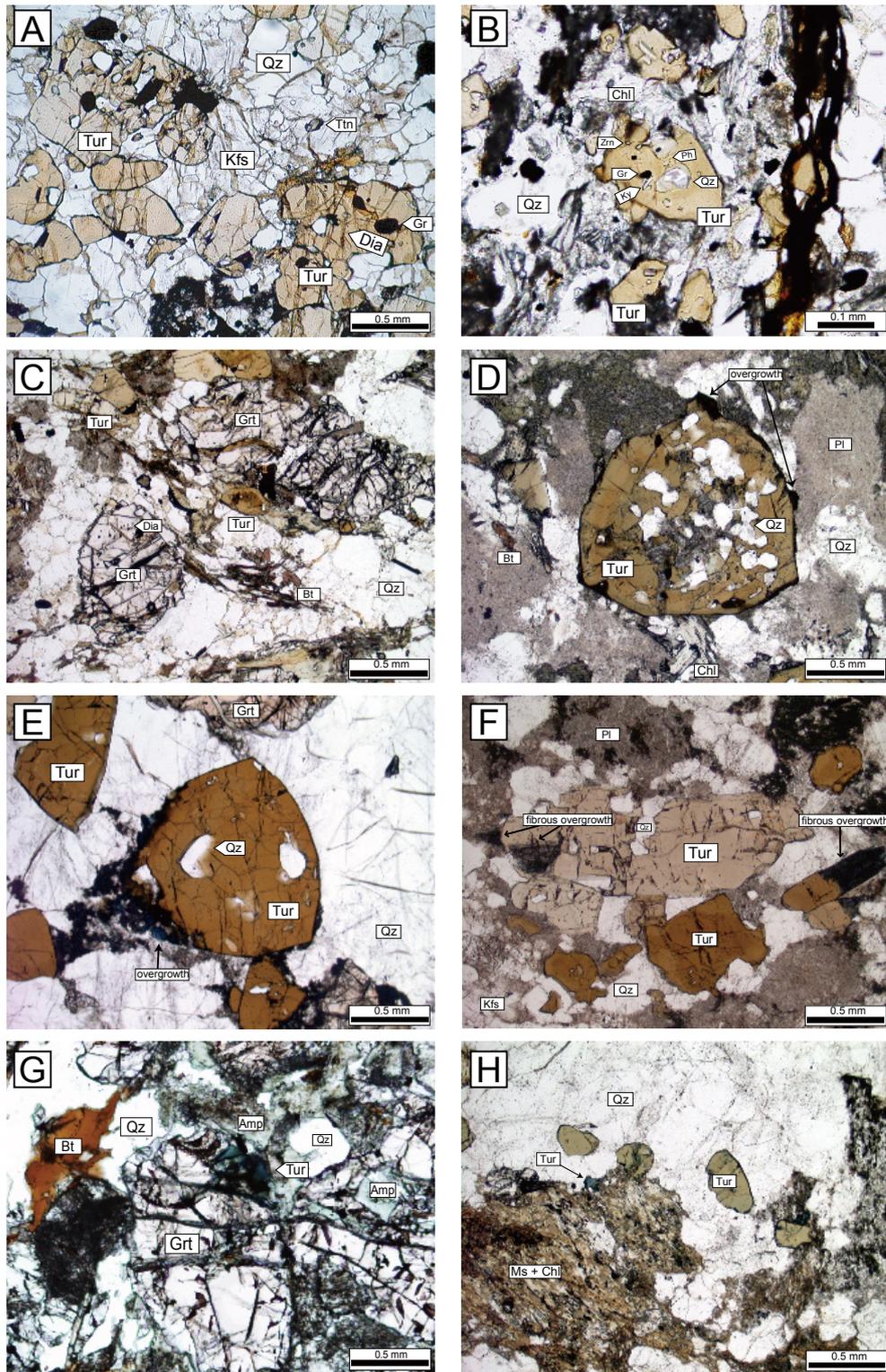


Fig. 5-1. Occurrences of tourmalines in Kokchetav UHP rocks: (A) Tourmaline shows euhedral to subhedral crystal faces against quartz and K-feldspar in maruyamaite-bearing tourmalinite (sample A6). Microdiamonds occur in maruyamaite; (B) Tourmaline in tourmaline-phengite gneiss (sample ZG10); (C) Porphyroblastic tourmaline in garnet-two-mica gneiss (sample KT9); (D) Porphyroblastic tourmaline in titanite-garnet-biotite gneiss (sample J83). Tourmaline shows a poikiloblastic intergrowth texture with quartz and has dark brown overgrowths; (E and F) Prismatic tourmaline in leucocratic vein in titanite-garnet-biotite gneiss (sample XX3). Tourmaline has blue fibrous overgrowths; (G) Anhedral blue tourmaline at grain boundaries between garnet and amphibole (hornblende) in pyroxene-garnet-biotite gneiss (sample ZG6); and (H) Anhedral blue tourmaline coexists with chlorite and muscovite in garnet-two-mica gneiss (sample J121).

5.2. 電気石の産状

Kokchetav の超高压変成岩類に含まれる電気石の産状は以下の 4 つに大別される。

- 1) 電気石岩（電気石－カリ長石－石英岩，電気石－フェンジャイト片麻岩）に含まれる自形～半自形結晶
- 2) 片麻岩中の斑状変晶
- 3) 優白質脈中の柱状結晶
- 4) 粒界にみられる他形結晶

片麻岩中の電気石斑状変晶（Fig. 5-1C 及び D）は半自形～自形を示し，最大 2 mm に達する粗粒な結晶である。電気石はその化学組成の累帯構造に対応して黄土色～暗褐色を示す。また，暗褐色のオーバーグロースしたリム部が認められる結晶もある（Fig. 5-1D）。石英の包有物が多く認められ，しばしばポイキロプラスティック組織を示す（Fig. 5-1D）。その他の電気石中の包有物としては，黒雲母，カリ長石，ザクロ石及びフェンジャイトが観察される。ダイヤモンドは片麻岩の電気石斑状変晶中には認められなかった。一方，片麻岩中のジルコン及びザクロ石はマイクロダイヤモンドを含み，電気石は含まない。

優白質脈中の電気石は結晶面がよく発達した自形の六角柱状結晶である（Fig. 5-1E 及び F）。電気石斑状変晶と同様に複雑な累帯構造が観察され，オーバーグロース部を伴うこともある。オーバーグロース部としては，斑状変晶にもみられた暗褐色を示すものの他，暗青色を示すものも認められる。暗青色のオーバーグロース結晶はしばしば繊維状を示し，繊維状のオーバーグロース部は，*c* 軸に平行な一方向にのみ成長するのが特徴的である。電気石の包有物としては石英，カリ長石，ジルコン，及び黒雲母が含まれ，石英とは骸晶状の連晶をなすこともある。

石英やその他の鉱物の粒界に青色を示す他形な電気石（<0.5 mm）が産する（Fig. 5-1G 及び H）。含ダイヤモンド片麻岩である ZG6 中では青色電気石はザクロ石と石英の粒界において角閃石（ホルンブレンド）と共存する。また，別の含ダイヤモンド片麻岩（ザクロ石－両雲母片麻岩，J121）では青色電気石は緑泥石及び白雲母と共存する。このような他形の電気石は包有物を含まず，また鏡下で均質に見える。

5.3. 電気石の化学組成

電気石の化学組成を産状別に系統的に調べるため，16 試料中の電気石について計 300 点以上の EMPA 点分析を行った。これらの分析結果を基に第 3 章で述べた通りの規格化により電気石の化学組成を求め，Na+K-□-Ca 図（Henry et al., 2011），Na-K-Ca 図，及び Mg-Fe-Al 図（Henry and Guidotti, 1985）にプロットした（Fig. 5-2）。その結果，電気石の産状ごとに特徴的な傾向が確認できた。以下にそれぞれの産状の電気石について化学組成の

特徴を述べる。

5.3.1. 電気石岩中の電気石

プロット (Fig. 5-2) では、電気石岩中の電気石は X サイトの元素について変化に富むことが分かる。また、Henry and Guidotti (1985) による Mg-Fe-Al 図では、全ての分析値が泥質変成岩及び砂質変成岩中の電気石の領域に入る。

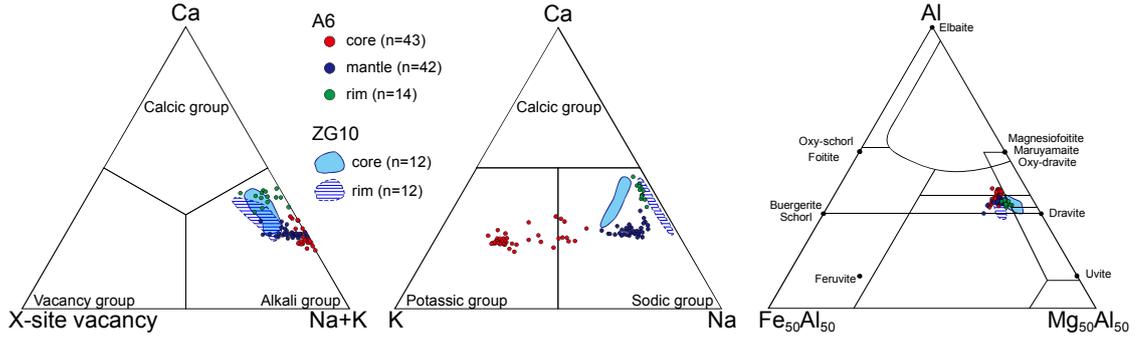
5.3.1.1. 含丸山電気石電気岩 (A6)

第 4 章で記述した通り、本岩石中の電気石は不連続な組成累帯構造を示し、コア、マントル及びリムの 3 つのゾーンに分けられる (Fig. 5-3)。コアは X サイトの最も多い元素がカリウムであることで特徴づけられ、組成的には oxy-dravite のカリウム置換体、すなわち丸山電気石である。コアのカリウム含有量は最大で 2.75 wt.% K₂O に達し、これは 0.583 apfu K に相当する (Table 5-2)。この分析値を基にした化学組成式は、

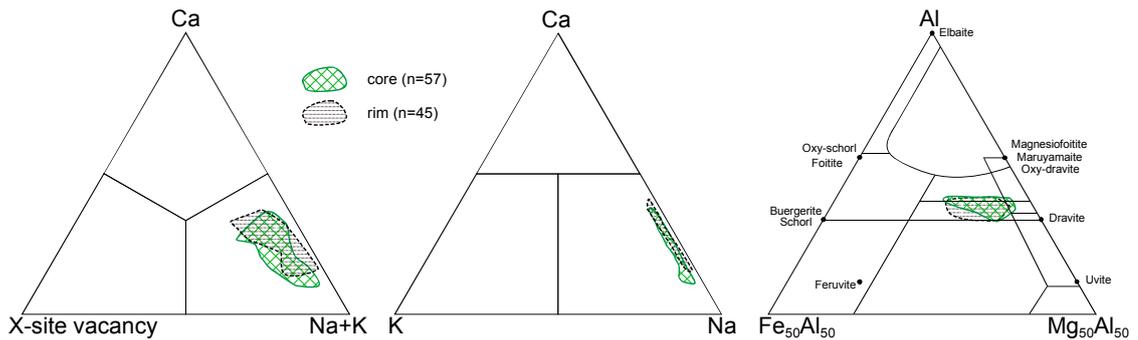


である。マントル及びリムのカリウム含有量は、それぞれ平均で 0.128 apfu (0.55 wt.% K₂O) 及び 0.038 apfu (0.15 wt.% K₂O) である。これらはコアにおける値よりも小さく、また原子数でナトリウムを下回るが、一般的な電気石のカリウム含有量よりもはるかに多い。マントル及びリムの化学組成は dravite もしくは oxy-dravite (以下、まとめて dravitic 電気石という) に相当する。Na は 0.256 apfu (コア) から 0.558 apfu (マントル), 0.513 apfu (リム) と変化する。Ca はコア (平均 0.248 apfu) からマントル (平均 0.263 apfu) にかけてはほとんどフラットなパターンを示し、リムにおいて上昇する (最大 0.423 apfu)。また、X サイトの空孔はコアではほとんどゼロであるが、マントル及びリムでは最大 0.14 apfu と上昇する。Ti はコアにおいて高く最大 0.159 apfu 含まれ、マントル及びリムに向かって減少する。その他の主要元素は顕著な変化を示さない。

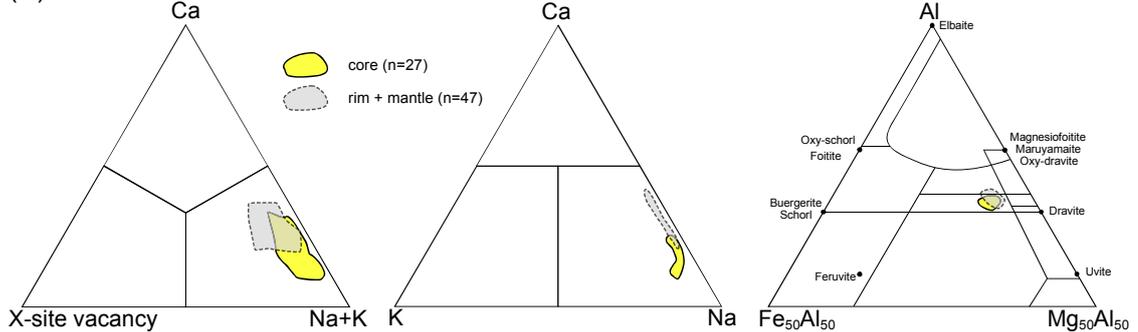
(A) Tourmaline in tourmaline-rich rocks (A6 & ZG10)



(B) Porphyroblastic tourmaline



(C) Tourmaline in leucocratic veins



(D) Anhedral and overgrowth tourmalines with references

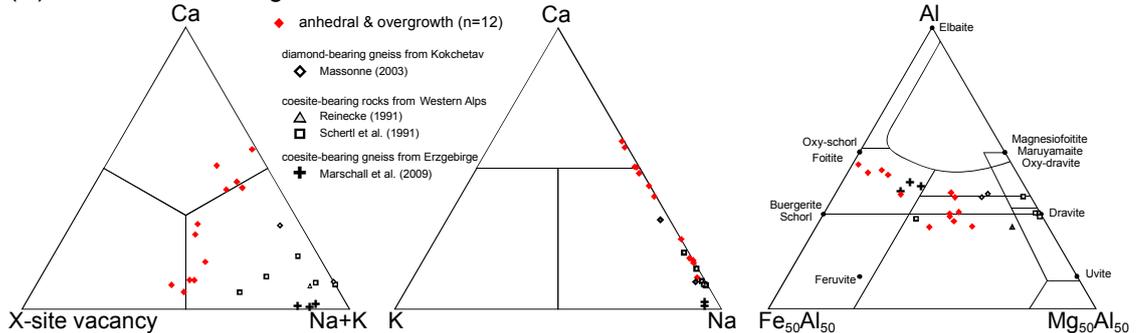


Fig. 5-2. Chemical compositions of tourmalines in Kokchetav UHP rocks plotted on ternary Ca—□(X-site vacancy)—Na + K, Ca—K—Na and Al—Fe—Mg diagrams (after Henry and Guidotti, 1985): (A) Tourmaline in tourmaline-rich rocks (samples A6 and ZG10); (B) Porphyroblastic tourmaline in gneisses; (C) Prismatic tourmaline in leucocratic veins; and (D) Anhedral blue tourmaline and overgrowths of tourmaline on (B) and (C). Data for tourmalines in UHP rocks from the Western Alps (Reinecke, 1991; Schertl et al., 1991) and the Erzgebirge Massif (Marschall et al., 2009), as well as data from the Kokchetav Massif (Massonne, 2003) are also plotted for comparison.

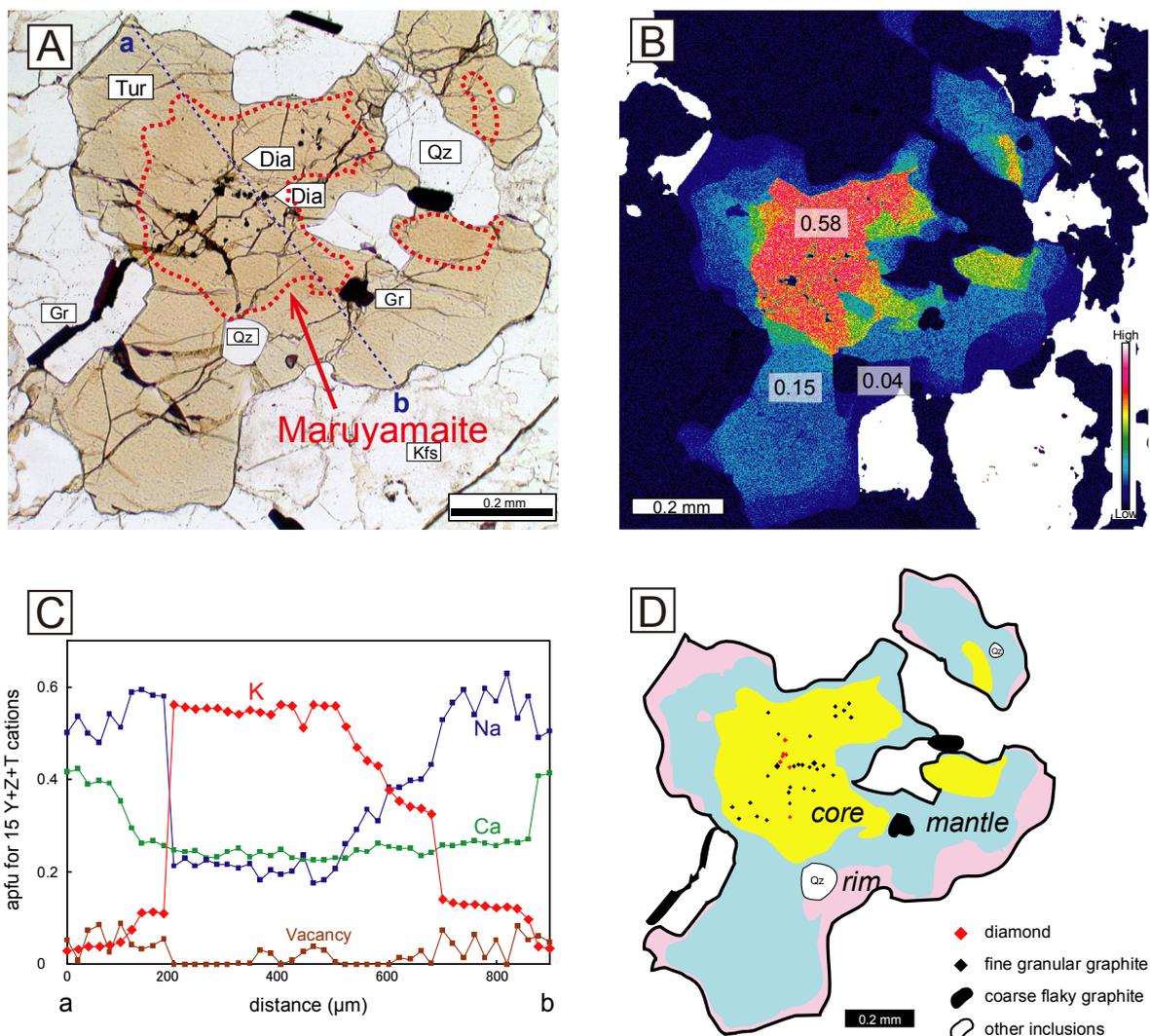


Fig. 5-3. Chemical zoning and distribution of inclusions of K-bearing tourmaline in maruyamaite-bearing tourmalinite: (A) Photomicrograph of tourmaline containing microdiamonds in core; (B) Characteristic X-ray map of K K α . Tourmaline shows discontinuous chemical zoning. Numbers in rectangles represent K content of tourmaline (apfu) for each zone; (C) Chemical zoning patterns for the X-site of tourmaline. The profile ab is shown in (A) as the blue dashed line. Three discontinuous domains are well defined; (D) Distributions of mineral inclusions in tourmaline. The K-dominant core domain (maruyamaite) exclusively contains microdiamond inclusions. No quartz inclusion is found in the core.

5.3.1.2. 電気石-フェンジャイト片麻岩 (ZG10)

本岩石中の片麻岩部に含まれる電気石は dravitic 電気石であり (Table 5-2), 不連続な組成帯構造を示し, K に富むコア及び K に乏しいリムからなる (Fig. 5-4A)。K はコアにおいて最大で 0.185 apfu (0.89 wt.% K₂O) に達し, リムでは平均で 0.020 apfu である。コアはリムに対してわずかに Ti に富み, 最大 0.133 apfu を含む。Mg# (Mg/(Mg+Fe)) はコアからリムに向かって, 0.92 から 0.81 へ減少する。Ca 及び Ti もコアからリムへ減少するパター

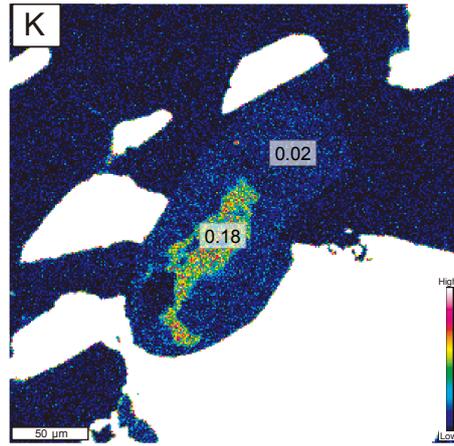
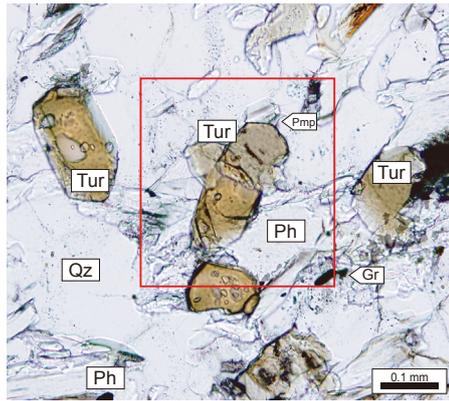
ンを示し、それぞれ 0.340~0.294 apfu 及び 0.110~0.084 apfu と変化する。

Table 5-2. Representative results of microprobe analyses for tourmalines in the tourmaline-rich rocks (A6 and ZG10).

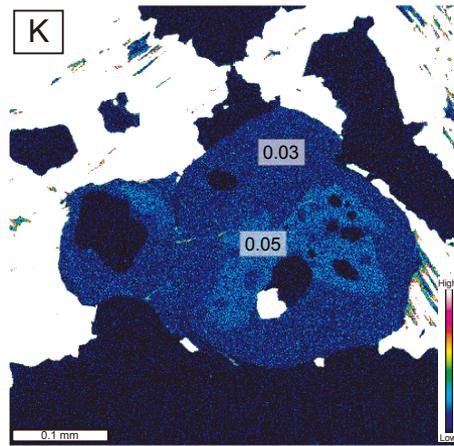
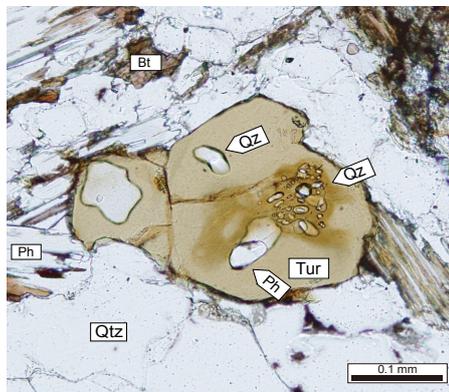
Sample no.	A6	A6	A6	A6	A6	A6	A6	ZG10	ZG10	ZG10	ZG10
Rock type	Tur-Kfs-Qz	Tur-Kfs-Qz	Tur-Kfs-Qz	Tur-Kfs-Qz	Tur-Kfs-Qz	Tur-Kfs-Qz	Tur-Kfs-Qz	Tur-Ph	Tur-Ph	Tur-Ph	Tur-Ph
Occurrence	Tur-rich	Tur-rich	Tur-rich	Tur-rich	Tur-rich	Tur-rich	Tur-rich	Tur-rich	Tur-rich	Tur-rich	Tur-rich
Zone	core	core	core	core	mantle	mantle	rim	core	core	rim	rim
Color	brown	brown	brown	brown	brown	brown	brown	brown	brown	brown	brown
<i>Oxides wt. %</i>											
SiO ₂	35.95	36.14	36.26	36.40	36.66	36.37	36.36	37.20	37.16	37.09	37.32
TiO ₂	1.07	1.07	1.14	0.62	0.77	0.55	0.54	1.09	0.86	0.68	0.58
Al ₂ O ₃	31.99	32.05	31.52	31.64	31.92	31.47	31.80	31.57	32.12	31.66	31.77
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.01	0.09	0.04	0.02	0.04	0.07	0.09	0.06	-
FeO*	2.75	2.80	3.25	3.55	3.17	3.05	2.92	1.82	1.52	3.67	3.63
MnO	0.06	0.04	0.03	0.06	0.02	-	0.02	0.02	-	0.01	0.05
MgO	8.97	9.16	9.26	9.33	9.67	10.07	9.95	10.41	10.52	9.30	9.61
CaO	1.29	1.31	1.30	1.51	1.48	2.23	2.32	1.53	2.13	1.66	1.57
Na ₂ O	0.55	0.68	0.81	1.82	1.56	1.70	1.36	1.38	1.48	1.82	1.96
K ₂ O	2.75	2.61	2.44	0.54	0.55	0.20	0.16	0.89	0.48	0.10	0.11
F	0.30	0.21	0.23	0.31	0.35	0.41	0.46	0.38	0.27	0.32	0.17
O=F	-0.13	-0.09	-0.10	-0.13	-0.15	-0.17	-0.19	-0.16	-0.11	-0.14	-0.07
Subtotal	85.57	86.00	86.14	85.73	86.05	85.90	85.73	86.20	86.52	86.24	86.69
B ₂ O ₃ **	10.45	10.52	10.52	10.56	10.66	10.60	10.61	10.70	10.74	10.65	10.73
H ₂ O**	2.82	2.91	2.95	3.04	3.13	2.99	3.01	3.00	2.95	3.02	3.18
Total	98.83	99.42	99.61	99.33	99.84	99.49	99.36	99.89	100.21	99.91	100.59
<i>Structural formula based on 15 Y+Z+T cations normalization</i>											
B	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Si	5.979	5.972	5.989	5.990	5.979	5.965	5.956	6.043	6.014	6.053	6.045
Al	0.021	0.028	0.011	0.010	0.02	0.035	0.044	0.000	0.000	0.000	0.000
T-site total	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.043	6.014	6.053	6.045
Al (total)	6.271	6.242	6.136	6.137	6.135	6.083	6.139	6.044	6.126	6.090	6.065
Al	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Z-site total	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Al	0.250	0.215	0.125	0.127	0.114	0.048	0.095	0.044	0.126	0.090	0.065
Ti	0.134	0.133	0.141	0.076	0.095	0.068	0.067	0.133	0.105	0.083	0.070
Cr	0.001	0.003	0.001	0.011	0.005	0.003	0.005	0.009	0.011	0.008	0.000
Fe ²⁺	0.383	0.387	0.449	0.489	0.432	0.418	0.400	0.247	0.206	0.501	0.492
Mn	0.009	0.006	0.004	0.008	0.003	0.000	0.003	0.002	0.000	0.002	0.006
Mg	2.224	2.257	2.280	2.289	2.351	2.462	2.430	2.521	2.538	2.263	2.321
Y-site total	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	2.957	2.986	2.947	2.955
Ca	0.230	0.231	0.229	0.266	0.259	0.392	0.407	0.266	0.369	0.290	0.272
Na	0.179	0.217	0.259	0.581	0.493	0.541	0.432	0.435	0.464	0.576	0.616
K	0.583	0.550	0.514	0.113	0.115	0.042	0.033	0.185	0.100	0.020	0.022
X-site vacancy	0.008	0.002	0.000	0.040	0.133	0.026	0.128	0.114	0.067	0.113	0.090
X-site total	1.000	1.000	1.002	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH (total)	3.123	3.206	3.250	3.334	3.406	3.267	3.293	3.247	3.186	3.285	3.432
OH (V-site)	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
O (V-site)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH (W-site)	0.123	0.206	0.250	0.334	0.406	0.267	0.293	0.247	0.186	0.285	0.432
F (W-site)	0.158	0.107	0.121	0.159	0.182	0.214	0.237	0.196	0.137	0.167	0.089
O (W-site)	0.719	0.686	0.629	0.507	0.412	0.519	0.470	0.558	0.678	0.548	0.479
V, W-site total	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Tourmaline species	Maruyamaite	Maruyamaite	Maruyamaite	Oxy-dravite	Dravite	Oxy-dravite	Dravite	Oxy-dravite	Oxy-dravite	Oxy-dravite	Dravite

* total Fe as FeO, ** calculated by stoichiometry.

(A) Tur in Tur-rich rock (ZG10)



(B) porphyroblastic Tur (KT9)



(C) Tur in leucocratic vein (KT10)

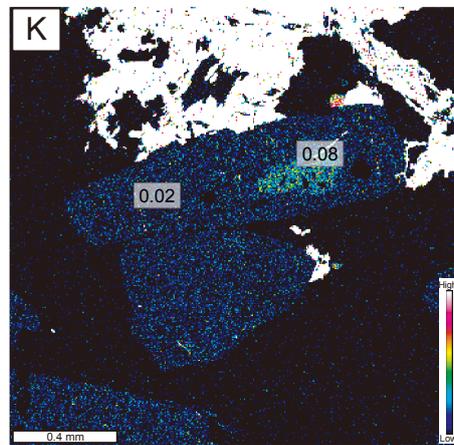
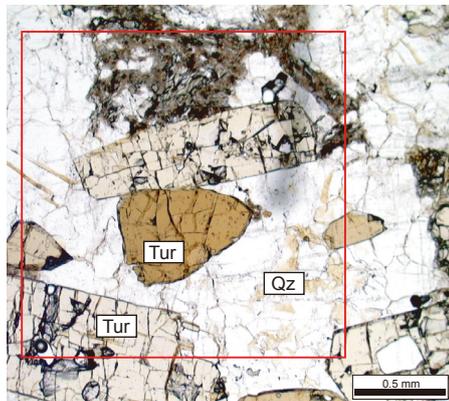


Fig. 5-4. K-zoning of tourmalines in Kokchetav gneisses. Some tourmalines have K-rich core. In the characteristic X-ray maps K content of tourmaline (apfu) for each zone is indicated as numbers in rectangles: (A) Photomicrograph and characteristic X-ray map of K K α of tourmaline in tourmaline-phengite gneiss (sample ZG10). Tourmaline shows discontinuous chemical zoning and the core contains K up to 0.185 apfu (0.89 wt.% K₂O); (B) Photomicrograph and characteristic X-ray map of K K α of porphyroblastic tourmaline in garnet-two-mica gneiss (sample KT9). Tourmaline shows weak discontinuous chemical zoning. The core of tourmaline is slightly rich in K (up to 0.051 apfu, 0.24 wt.% K₂O) and Ti. The rim is rich in Ca compared with the core. Phengite inclusion in the K-rich core is slightly Si-rich compared to phengite in matrix; and (C) Photomicrograph and characteristic X-ray map of K K α of tourmaline in leucocratic vein (sample KT10). Tourmaline shows weak discontinuous chemical zoning. The core of tourmaline is rich in K (0.084 apfu, 0.39 wt.% K₂O in maximum) and contains less Ca than the rim.

5.3.2. 電気石斑状変晶

片麻岩中の斑状変晶電気石は全て dravitic 電気石 ($Mg\# > 0.7$) であり, 少量の K (0.02~0.04 apfu, 0.1~0.2 wt.% K_2O) を含んでいる (Table 5-3)。多くは弱い組成累帯構造を示し, わずかに K に富んだコアを持つ電気石も存在する (Fig. 5-4B)。最も K に富む電気石は最大で 0.051 apfu (0.24 wt.% K_2O) を含み, K はリムに向かって 0.024 apfu 程度に減少する。Ti も K と同様にコアにおいて富む。Ca はコア (平均 0.204 apfu) からリム (平均 0.302 apfu) へ増加する傾向があり, 逆に Na がコアからリムへ平均 0.666~0.584 apfu と減少する。Mg# は特徴的な傾向を示さず, 一部の電気石ではコアにおいてリムにおける値より高いが, 逆のパターンを示す電気石もある。

5.3.3. 優白質脈中の柱状結晶

分析した全ての電気石が dravite ($Mg\# > 0.7$) であり, 一般的には 0.02~0.03 apfu (0.1~0.2 wt.% K_2O) という K に乏しい化学組成で特徴づけられる (Table 5-4)。KT10 に含まれる電気石は, 比較的 K に富んでおり, コアにおいて最大 0.084 apfu (0.40 wt.% K_2O) を含む (Fig. 5-4C)。Ca はコア (平均 0.210 apfu) からリム (平均 0.314 apfu) へ増加し, Na はコア (平均 0.676 apfu) からリム (平均 0.570 apfu) へ減少する。従って, 化学的な特徴は斑状変晶の電気石と同様であると言える。

電気石-フェンジャイト片麻岩 (ZG10) にみられる優白質脈中の電気石も, その他の片麻岩中の優白質脈中の電気石と同様の化学組成を示す。ZG10 中の優白質脈中電気石の K は 0.02 apfu (0.1 wt.% K_2O) 程度であり, 同じ試料中の斑状変晶電気石と比較して低い値となっている。

5.3.4. 他形及びオーバーグロースの電気石

斑状変晶及び優白質脈中の電気石のオーバーグロース部並びに他形の電気石の化学組成の幅は広く, 鉱物種としては dravite, uvite, feruvite, schorl, foitite 及び未承認の"oxy-uvite" に相当し, K を含まないことで特徴づけられる (Fig. 5-2, Table 5-5)。これらの電気石の化学組成は, Mg-Fe-Al 図 (Fig. 5-2) で foitite 及び uvite を結ぶ直線の周囲にプロットされることから, $CaMg_2\Box_{-1}Al_2$ 及び $MgFe^{2+}_{-1}$ の対置換によってコントロールされていることが示唆される。

Table 5-4. Representative results of microprobe analyses for tourmalines in leucocratic veins.

Sample no.	KT10	KT10	KT10	XX3	XX3	H486	H486	ZG10	ZG10	ZG10
Rock type	Ttn-Grt-Bt	Ttn-Grt-Bt	Ttn-Grt-Bt	Ttn-Grt-Bt	Ttn-Grt-Bt	Grt-two-mica	Grt-two-mica	Tur-Ph	Tur-Ph	Tur-Ph
Occurrence	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein	vein
Zone	core	mantle	rim	core	rim	core	rim	core	mantle	rim
Color	brown	brown	brown	brown	brown	brown	brown	brown	brown	brown
<i>Oxides wt.%</i>										
SiO ₂	36.45	36.64	35.93	36.34	37.13	36.93	36.43	36.87	37.22	36.92
TiO ₂	1.01	0.64	0.85	0.72	0.74	0.70	0.52	0.56	0.62	0.67
Al ₂ O ₃	31.47	31.43	32.59	32.00	32.03	31.95	32.56	32.53	33.09	32.95
Cr ₂ O ₃	-	0.07	0.02	-	0.02	0.01	-	0.01	0.02	0.01
FeO*	4.78	3.98	4.20	4.20	3.69	4.25	3.69	3.37	3.06	3.47
MnO	-	0.02	0.04	0.02	0.04	-	0.04	-	0.03	0.03
MgO	8.50	9.29	8.90	8.80	9.41	8.65	8.86	9.25	9.35	9.34
CaO	0.64	2.06	1.71	1.06	1.78	0.91	1.87	2.27	1.89	1.91
Na ₂ O	2.33	1.75	1.80	2.19	1.88	2.36	1.69	1.61	1.80	1.77
K ₂ O	0.40	0.14	0.12	0.12	0.11	0.16	0.14	0.10	0.11	0.09
F	0.14	0.23	0.20	0.36	0.32	0.13	0.18	0.33	0.30	0.14
O=F	-0.06	-0.10	-0.08	-0.15	-0.13	-0.05	-0.08	-0.14	-0.13	-0.06
Subtotal	85.66	86.15	86.28	85.66	87.01	85.99	85.90	86.76	87.36	87.23
B ₂ O ₃ **	10.54	10.59	10.64	10.57	10.73	10.61	10.60	10.69	10.80	10.79
H ₂ O**	3.17	3.01	3.19	3.09	3.03	3.10	3.04	2.90	2.99	3.15
Total	99.37	99.76	100.10	99.32	100.78	99.70	99.55	100.35	101.15	101.17
<i>Structural formula based on 15 Y+Z+T cations normalization</i>										
B	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Si	6.011	6.012	5.870	5.974	6.015	6.050	5.971	5.995	5.989	5.948
Al	0.000	0.000	0.130	0.026	0.000	0.000	0.029	0.005	0.011	0.052
T-site total	6.011	6.012	6.000	6.000	6.015	6.050	6.000	6.000	6.000	6.000
Al (total)	6.116	6.078	6.275	6.200	6.115	6.168	6.289	6.234	6.275	6.256
Al	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Z-site total	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Al	0.116	0.078	0.146	0.174	0.115	0.168	0.260	0.229	0.264	0.204
Ti	0.125	0.080	0.105	0.089	0.090	0.086	0.064	0.069	0.075	0.081
Cr	0.000	0.009	0.003	0.000	0.003	0.001	0.000	0.001	0.002	0.001
Fe ²⁺	0.659	0.546	0.574	0.577	0.500	0.582	0.506	0.458	0.412	0.467
Mn	0.000	0.002	0.005	0.003	0.005	0.000	0.006	0.000	0.004	0.004
Mg	2.089	2.273	2.168	2.157	2.272	2.112	2.165	2.242	2.243	2.243
Y-site total	2.989	2.988	3.000	3.000	2.985	2.950	3.000	3.000	3.000	3.000
Ca	0.113	0.362	0.299	0.187	0.309	0.160	0.328	0.395	0.326	0.330
Na	0.745	0.557	0.570	0.698	0.590	0.750	0.537	0.508	0.562	0.553
K	0.084	0.030	0.024	0.024	0.023	0.033	0.030	0.021	0.023	0.018
X-site vacancy	0.057	0.051	0.106	0.091	0.078	0.058	0.104	0.076	0.090	0.099
X-site total	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH (total)	3.482	3.300	3.474	3.391	3.278	3.390	3.324	3.149	3.206	3.387
OH (V-site)	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
O (V-site)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH (W-site)	0.482	0.300	0.474	0.391	0.278	0.390	0.324	0.149	0.206	0.387
F (W-site)	0.076	0.118	0.104	0.188	0.164	0.066	0.094	0.168	0.153	0.069
O (W-site)	0.443	0.582	0.422	0.421	0.558	0.544	0.582	0.683	0.642	0.544
V, W-site total	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Tourmaline species	Dravite	Oxy-dravite	Dravite	Dravite	Oxy-dravite	Oxy-dravite	Oxy-dravite	Oxy-dravite	Oxy-dravite	Oxy-dravite

* total Fe as FeO, ** calculated by stoichiometry.

Table 5-5. Representative microprobe analyses of anhedral and overgrowth tourmalines.

Sample no.	ZG6	ZG6	J121	J121	J121	J82	XX3	XX3	XX3	XX3	XX3	XX3
Rock type	Cpx-Grt-Bt	Cpx-Grt-Bt	Gr-Bt	Gr-Bt	Gr-Bt	Ttn-Gr-Bt	Ttn-Gr-Bt	Ttn-Gr-Bt	Ttn-Gr-Bt	Ttn-Gr-Bt	Ttn-Gr-Bt	Ttn-Gr-Bt
Occurrence	anhedral	anhedral	anhedral	anhedral	porphyroblast overgrowth	porphyroblast overgrowth	vein overgrowth					
Zone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Color	blue	blue	blue	blue	blue	dark brown	dark brown	blue	blue	blue	blue	dark brown
<i>Oxides wt%</i>												
SiO ₂	36.36	36.11	36.70	35.61	36.44	36.27	35.21	35.50	35.46	36.01	36.53	35.65
TiO ₂	0.37	0.71	0.22	1.22	0.06	1.40	0.03	-	-	0.08	1.43	1.29
Al ₂ O ₃	29.77	30.10	32.00	28.30	32.20	28.25	33.27	33.68	33.60	31.92	30.08	29.30
Cr ₂ O ₃	0.12	0.01	-	-	-	-	0.02	-	-	0.04	-	0.05
FeO*	8.60	8.75	7.50	10.34	7.61	6.54	14.38	14.71	12.93	12.56	7.58	8.18
MnO	0.00	0.10	0.05	0.05	0.07	-	0.07	0.06	0.10	0.05	0.01	0.09
MgO	7.12	7.51	6.81	7.37	6.39	9.46	1.16	0.39	1.84	3.68	7.75	8.35
CaO	2.37	2.43	1.70	2.77	1.48	3.16	0.45	0.31	0.55	0.89	2.51	2.85
Na ₂ O	1.27	1.41	1.21	1.15	1.22	1.26	1.26	1.39	1.40	1.49	1.33	1.05
K ₂ O	0.04	0.04	0.01	0.01	0.02	0.06	0.01	0.04	0.02	-	0.06	0.03
F	n.a.	n.a.	0.12	0.16	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.35
O=F	-	-	-0.05	-0.07	0.00	-0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	-0.15
Subtotal	86.01	87.17	86.27	86.91	85.50	86.55	85.85	86.08	85.90	86.71	87.38	87.04
B ₂ O ₃ **	10.38	10.51	10.55	10.38	10.47	10.45	10.23	10.21	10.28	10.40	10.54	10.49
H ₂ O**	3.21	3.35	3.27	3.33	3.31	3.04	3.33	3.15	3.23	3.45	3.03	3.26
Total	99.60	101.03	100.09	100.62	99.29	100.04	99.41	99.44	99.41	100.56	100.95	100.80
<i>Structural formula based on 15 Y+Z+T cations normalization</i>												
B	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Si	6.086	5.970	6.046	5.964	6.047	6.032	5.983	6.042	5.997	6.018	6.024	5.905
Al	0.000	0.030	0.000	0.036	0.000	0.000	0.017	0.000	0.003	0.000	0.000	0.095
T-site total	6.086	6.000	6.046	6.000	6.047	6.032	6.000	6.042	6.000	6.018	6.024	6.000
Al (total)	5.872	5.865	6.213	5.587	6.298	5.537	6.663	6.756	6.697	6.288	5.846	5.720
Al	5.872	5.836	6.000	5.551	6.000	5.537	6.000	6.000	6.000	6.000	5.846	5.625
Cr	0.015	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007
Mg	0.112	0.163	0.000	0.449	0.000	0.463	0.000	0.000	0.000	0.000	0.154	0.368
Z-site total	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Al	0.000	0.000	0.213	0.000	0.298	0.000	0.647	0.756	0.694	0.288	0.000	0.000
Ti	0.046	0.088	0.028	0.154	0.008	0.176	0.003	0.000	0.000	0.010	0.178	0.161
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000
Fe ²⁺	1.204	1.210	1.033	1.448	1.056	0.910	2.044	2.094	1.829	1.756	1.045	1.133
Mn	0.000	0.014	0.007	0.006	0.010	0.000	0.010	0.008	0.014	0.006	0.001	0.013
Mg	1.664	1.688	1.673	1.391	1.581	1.883	0.294	0.099	0.464	0.917	1.751	1.694
Y-site total	2.914	3.000	2.954	3.000	2.953	2.968	3.000	2.958	3.000	2.982	2.976	3.000
Ca	0.425	0.430	0.300	0.497	0.263	0.563	0.081	0.056	0.099	0.158	0.443	0.506
Na	0.411	0.452	0.386	0.374	0.393	0.407	0.416	0.459	0.459	0.483	0.425	0.338
K	0.008	0.009	0.003	0.003	0.004	0.012	0.002	0.009	0.005	0.000	0.012	0.005
X-site vacancy	0.156	0.109	0.311	0.127	0.339	0.018	0.501	0.476	0.437	0.359	0.120	0.151
X-site total	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
OH (total)	3.579	3.695	3.589	3.723	3.668	3.367	3.780	3.578	3.647	3.851	3.330	3.604
OH (V-site)	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
O (V-site)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH (W-site)	0.579	0.695	0.589	0.723	0.668	0.367	0.780	0.578	0.647	0.851	0.330	0.604
F (W-site)	0.000	0.000	0.062	0.083	0.000	0.135	0.000	0.000	0.000	0.000	0.097	0.182
O (W-site)	0.421	0.305	0.349	0.194	0.332	0.498	0.220	0.422	0.353	0.149	0.573	0.213
V, W-site total	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Tourmaline species	Uvite	Dravite	Dravite	Feruvite	Dravite	Uvite	Foite	Foite	Schorl	Schorl	"Oxy-uvite"	Uvite

* total Fe as FeO, ** calculated by stoichiometry.

5.4. 電気石中の包有物と化学組成の関係

前節で述べたように、本研究で分析を行った電気石の化学組成は多様である。Kに着目すると、電気石としては異常に多量のKを含むものから、全くKが含まれないものまで認められるが、Kは累帯構造が存在する場合はコアからリムに向かって単調かつ不連続に減少する。Kの含有量に基づくと、Kokchetav変成帯の電気石は以下の4グループに区分できる。

- 1) K-dominant : KがXサイトで支配的な陽イオンであり、Na, Ca及び□(空孔)より多い。全て丸山電気石に相当する。

- 2) K-rich : 0.2~0.05 apfu の K を含む dravitic 電気石。
- 3) K-poor : 0.05~0.01 apfu の K を含む dravitic 電気石。
- 4) K-free : K を含まない。

それぞれの産状ごとに、電気石の組成がどのように分類されるか、Fig. 5-5 の上部に示す。また、上記の 4 グループと、電気石中の包有物及び共生鉱物についての関係を Fig. 5-5 の下部にまとめ、以下に詳細を記す。

マイクロダイヤモンドは丸山電気石 (A6 電気石のコア) にのみ含まれる (Fig. 5-3)。3 枚の薄片の観察から、ラマン分析により合計 27 粒子のダイヤモンドが電気石中に含まれることを確認した (Fig. 4-1)。多くのダイヤモンドは丸みを帯びた形状を示し、直径 2~10 μm である。丸山電気石は 10 μm 以下の微小な球状の石墨も含む。このような細粒の石墨は電気石のコアにのみ認められ、しばしばダイヤモンドと共存している。このような産状から、細粒の石墨はザクロ石やジルコン中のものと同様に、ダイヤモンドの仮晶である可能性が高い。一方、ダイヤモンドを含む電気石のマントル及びリム (K-rich 及び K-poor 電気石) には、鱗片状の石墨 (長径 100 μm 程度) が含まれる。このような産状は石墨の典型的な自形結晶であり、ダイヤモンドから転移して形成されたものとは考えにくい。

石英は基質に最も一般的にみられる鉱物であり、K-rich 及び K-poor 電気石中にも包有物として含まれる。K-poor 電気石の一部は、石英とポイキロブラスティックな連晶をなす。これらとは対照的に、丸山電気石は石英とは共生しない。ダイヤモンドを含む丸山電気石中に石英が認められる場合もあるが、注意深く観察すると、石英の周囲は丸山電気石よりも K 含有量が低い K-rich もしくは K-poor な領域となっている。コース石やコース石からの転移を示す多結晶質な石英はいずれの電気石中にも観察されない。

フェンジャイト質な白雲母はいくつかの異なる産状を示し、化学組成も異なっている。A6 試料中では、フェンジャイトは丸山電気石中の包有物、基質中及び細粒の低温・低圧鉱物の集合体 (フェンジャイト+カリ長石+緑泥石+パンペリー石±石英±ゾイサイト) として産する。丸山電気石中のフェンジャイトは、これらのうち最も高い Si (最大 6.9 apfu) 及び Ti (最大 1.7 wt.%, 0.17 apfu) で特徴づけられる (Fig. 5-6A 及び Table 5-6)。基質及び細粒集合体のフェンジャイトの Ti は、それぞれ 0.02~0.1 apfu 及び 0~0.05 apfu である。またこれらのフェンジャイトの Si は 6.5 apfu 以下である。含ダイヤモンド片麻岩である KT9 に含まれる K-rich 電気石もフェンジャイトを含んでおり、包有物のフェンジャイトは基質中のフェンジャイトよりもわずかに高い Si を示す。

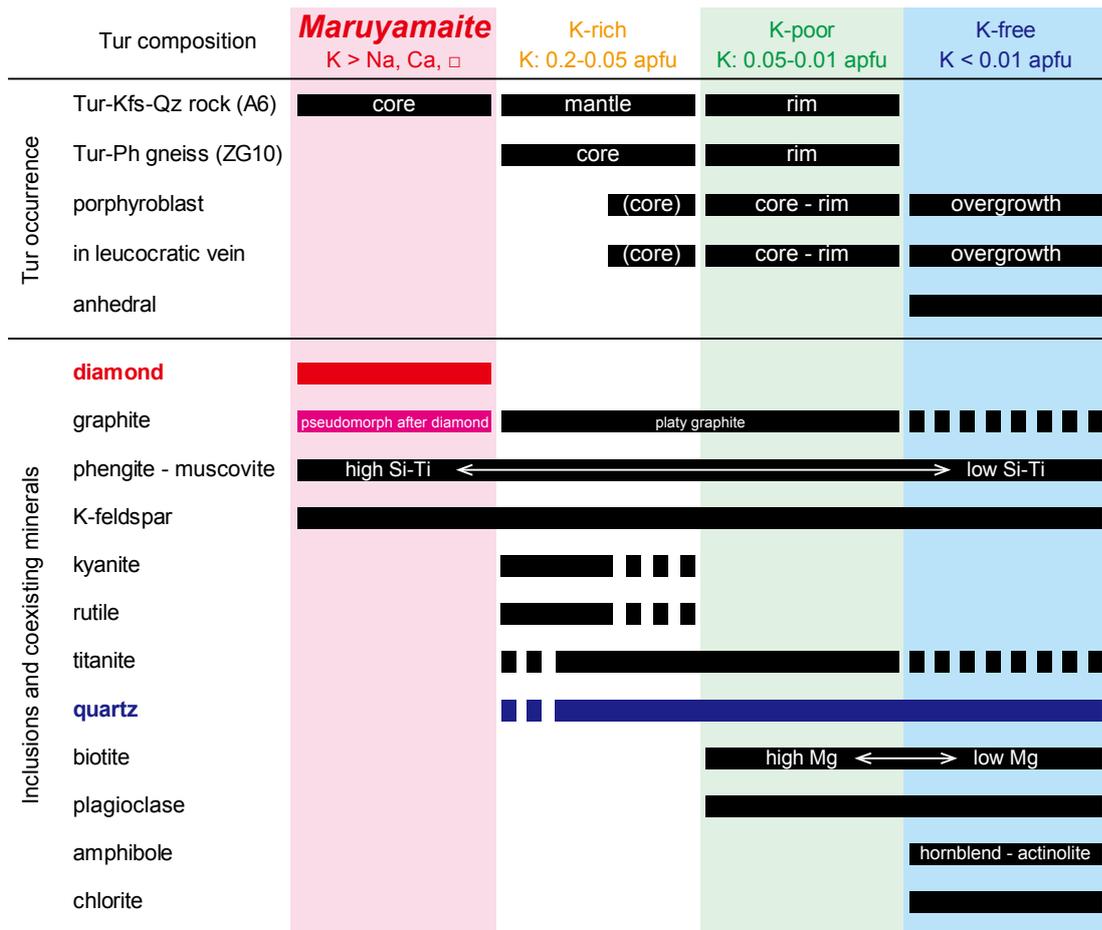


Fig. 5-5. Relation between potassium content of tourmaline and mineral paragenesis. The potassium content of tourmalines in the Kokchetav UHP rocks systematically decreases from core towards rim in conjunction with metamorphic condition estimated by inclusions and coexisting minerals.

黒雲母は含ダイヤモンド片麻岩の主要な構成鉱物であり、ザクロ石-両雲母片麻岩では基質鉱物のほか K-poor 電気石の包有物としても産する。K-poor 電気石中の黒雲母の Mg#は 0.62~0.73 であり、基質の黒雲母 (Mg# = 0.56~0.64) と比較して Mg に富んでいる。また包有物の黒雲母は基質のものよりも Ti に富む傾向がある。Fig. 5-6B に黒雲母の化学組成変化をまとめる。Table 5-6 のデータを用いて Henry et al. (2005) の Ti-in-biotite 地質温度計を適用した結果、以下の温度が得られた。試料 H486 中では、包有物は 706 °C を示し、基質からは 567~616 °C が得られた。試料 J110 では、包有物は 661~674 °C、基質は 634~657 °C を示した。また、試料 J128 では、包有物が 549~677 °C、基質が 645~658 °C であった。従って、K-poor 電気石の包有物である黒雲母から得られた温度は、基質の黒雲母から得られた温度よりも 20~140 °C 高い。ここで、0.4~0.6 GPa より高い圧力では圧力の増加に伴って黒雲母中の Ti が減少する傾向があり (Henry et al., 2005 及びその引用文献)、Kokchetav 変成岩類の後退変成作用時の圧力はこれよりも高い可能性が高いことから、これらの温度はいず

れも最低条件と考えるべきである。また、H486 の試料にはルチルやチタン石が含まれないため、厳密には Ti に飽和した系という適用条件を満たしていないことに注意が必要である。圧力変化を考慮した Wu and Chen (2015) の Ti-in-biotite 地質温度計を適用した結果も Table 5-6 に示す。圧力条件として、1.0 GPa 及びこの地質温度計の適用可能圧力の上限である 1.9 GPa を仮定した場合は、Henry et al. (2005) の温度よりもそれぞれ低温及び高温が得られる。J110 及び J128 試料では電気石中の包有物と基質で同じ圧力を考えた場合は温度に有意な差はみられないが、実際には圧力に差があると考えられ、包有物で 1.9 GPa、基質で 1.0 GPa を仮定した場合は、温度差は Henry et al. (2005) で求められた温度差よりも大きくなる。

Table 5-6. Representative microprobe analyses of micas in the Kokchetav UHP rocks.

Sample no.	A6		A6		KT9		H486	H486	J110	J110	J128	J128
Rock type	Tur-Kfs-Qz	Tur-Kfs-Qz	Tur-Kfs-Qz	Tur-Kfs-Qz	Grt-two-mica	Grt-two-mica	Grt-two-mica	Grt-two-mica	Grt-two-mica	Grt-two-mica	Grt-two-mica	Grt-two-mica
Mineral	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	biotite	biotite	biotite	biotite	biotite	biotite
Occurrence	in maruyamaite	in maruyamaite	matrix	LP-aggregate	in K-rich Tur	matrix	in K-poor Tur	matrix	in K-poor Tur	matrix	in K-poor Tur	matrix
<i>Oxides wt. %</i>												
SiO ₂	49.99	49.47	48.88	47.34	50.33	49.11	39.07	37.91	39.42	37.96	38.42	37.11
TiO ₂	1.63	1.30	0.50	-	1.79	1.68	2.65	1.40	2.41	2.12	2.15	2.05
Al ₂ O ₃	28.79	29.37	30.75	34.33	31.73	32.44	17.96	19.21	18.93	19.10	18.55	19.47
Cr ₂ O ₃	0.03	0.05	-	-	0.04	-	-	-	0.01	-	0.05	-
FeO*	1.18	0.63	1.20	0.40	1.21	1.42	11.76	14.89	13.14	15.81	11.68	12.67
MnO	-	0.10	-	0.09	0.02	0.02	0.09	0.12	0.10	-	0.06	0.07
MgO	2.99	2.94	3.16	0.66	2.16	1.82	14.08	12.42	12.48	11.05	14.20	12.89
CaO	0.03	0.06	0.02	0.01	0.03	-	0.15	0.05	0.11	0.02	-	0.01
Na ₂ O	0.13	0.14	0.18	0.04	0.19	0.26	0.10	0.25	0.11	0.24	0.28	0.30
K ₂ O	11.10	10.83	10.87	12.28	11.33	10.94	9.43	9.16	9.50	9.12	9.32	9.46
F	0.18	0.32	-	-	0.27	0.13	0.61	0.39	0.47	0.51	0.54	0.64
O=F	-0.08	-0.14	-	-	-0.11	-0.05	-0.26	-0.17	-0.20	-0.22	-0.23	-0.27
Total	95.97	95.07	95.56	95.15	98.97	97.76	95.64	95.63	96.48	95.71	95.02	94.40
<i>Cations for 22 oxygen atoms</i>												
Si	6.623	6.597	6.489	6.326	6.469	6.384	5.691	5.594	5.709	5.619	5.630	5.519
Ti	0.163	0.130	0.050	-	0.173	0.164	0.290	0.155	0.262	0.236	0.237	0.229
Al	4.496	4.616	4.811	5.406	4.806	4.970	3.083	3.341	3.231	3.332	3.204	3.413
Cr	0.003	0.005	-	-	0.004	-	-	-	0.001	-	0.006	-
Fe ²⁺	0.130	0.070	0.133	0.045	0.130	0.154	1.432	1.837	1.591	1.957	1.431	1.576
Mn	-	0.011	-	0.010	0.002	0.002	0.011	0.015	0.013	-	0.007	0.009
Mg	0.591	0.584	0.625	0.131	0.414	0.353	3.057	2.732	2.695	2.438	3.102	2.858
Ca	0.004	0.009	0.003	0.001	0.004	-	0.023	0.008	0.016	0.003	-	0.002
Na	0.033	0.036	0.045	0.011	0.047	0.064	0.028	0.073	0.030	0.068	0.079	0.086
K	1.876	1.842	1.841	2.093	1.858	1.814	1.752	1.724	1.755	1.722	1.742	1.795
Total cations	13.919	13.901	13.998	14.023	13.906	13.906	15.367	15.479	15.304	15.374	15.439	15.486
F	0.077	0.137	-	-	0.109	0.052	0.283	0.183	0.218	0.239	0.251	0.303
							<i>Temperature estimated by Ti in biotite geothermometer (°C)</i>					
Henry et al. (2005)							706	567	674	634	677	658
Wu & Chen (2015), P = 1.9 GPa							732	628	730	708	698	698
Wu & Chen (2015), P = 1.0 GPa							639	549	638	619	610	610

*total Fe as FeO

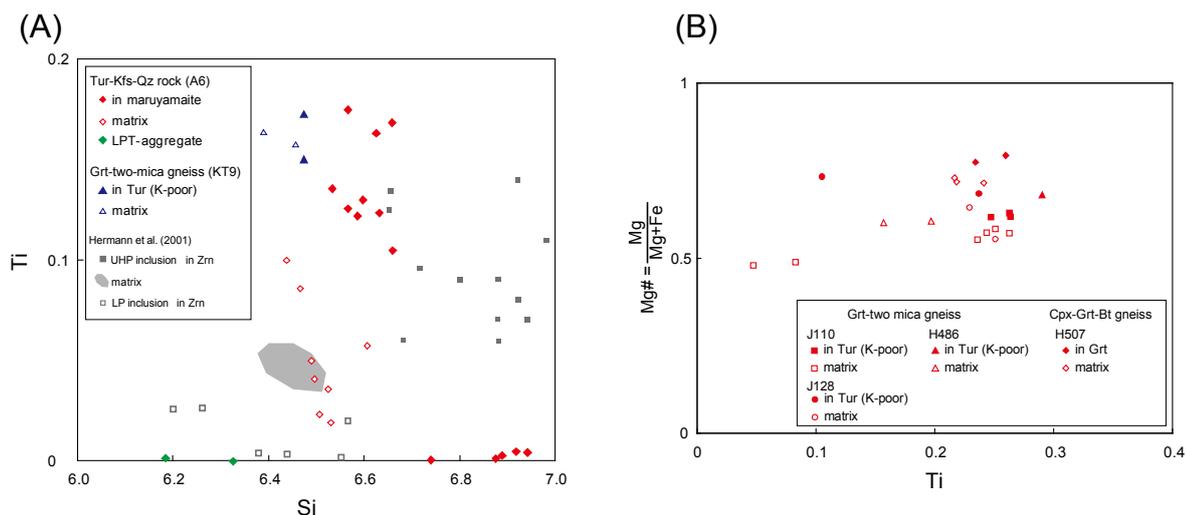


Fig. 5-6. Chemical compositions of micas from various occurrences: (A) Ti–Si plot for phengitic micas in diamond-bearing rocks. Data from Hermann et al. (2001) are plotted for comparison. Phengite inclusions in K-dominant tourmaline (maruyamaite) have two compositional groups and seem on the same trend as UHP phengite inclusions of Hermann et al. (2001). The phengite inclusions are clearly distinguished from phengites in matrix; and (B) Mg#–Ti plot for biotite in diamond-bearing gneisses. Biotite inclusions in K-poor tourmaline and garnet tend to have higher Mg# compared with biotite in matrix.

5.5. 考察

5.5.1. 電気石の化学組成と形成条件

Henry et al. (2011) による電気石スーパーグループ鉱物の分類に基づき、Kokchetav 産の電気石の化学組成についてまとめる。前節で定義した 4 グループのうち、K-free 電気石の一部はカルシウム電気石グループ及び空孔電気石グループに属するが、その他は全てアルカリグループに属する。K-dominant 電気石は全て丸山電気石 (oxy-dravite のカリウム置換体) であり、その理想式は $K(MgAl_2)(Al_5Mg)Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_3O$ で表される。本研究で確認された K の最大値は 0.58 apfu であり、丸山電気石もしくは”K-dravite”成分が電気石の構造中に最低でも 58% 固溶できることが明らかになった。また、電気石は不連続な累帯構造を示すが、丸山電気石と K-free 電気石の間に明瞭な化学組成のギャップはみられず (Fig. 5-2), 丸山電気石もしくは”K-dravite”成分と dravite やその他の電気石は連続的な固溶体を形成すると考えられる。A6 試料の電気石では、コアからリムにかけての丸山電気石から K-poor 電気石への K に関する置換ベクトルは単純な Na との置換反応、すなわち KNa_{-1} であると考えられる。その他の電気石については、場合によっては Ca や空孔を含むより複雑な共置換を想定する必要がある。累帯構造が見られる場合、K は常にコアからリムに向かって減少する。このことは電気石の K 含有量が Kokchetav 産超高压変成岩の温度圧力条件変化の指標となり得ることを示している。現在のところ、電気石もしくは電気石との共存鉱物を利用した地質温度圧力

計は確立されていないので、化学組成のみから直接的に形成条件を定量的に見積もることは難しい。第 4 章でも述べたように近年までカリウム電気石についての合成実験はなされていなかったが、丸山電気石の発見後に Berryman et al. (2014) が 700 °C・4 GPa の条件において K を 0.71 apfu 含む K-dravite の合成に成功した。さらに、Berryman et al. (2015) では、カリウム電気石の形成条件について、温度圧力条件に加えて化学的な条件（系の K/Na 比）についても検討された。その結果、3.0 GPa より低い圧力では K-dominant 電気石は形成されないこと、3.0 GPa 以上の高圧条件下においても系の K/Na 比が非常に大きくないとカリウム電気石は形成されないこと、及び高温になると xK が増加する傾向があることが示された。従って、K-dominant 電気石の存在は、それ自体が高温高圧かつ K に著しく富む条件を示唆する。K⁺は Na⁺に比べてイオン半径が 25%も大きく (Shanon, 1976)、高圧条件によってのみ電気石の X サイトに取り込まれることが可能となるものの、Na と比較すると依然電気石には incompatible な元素と評価することができる。単斜輝石の場合、K (及び Na) は圧力上昇とともに polyhedral compressibility のため急激に固溶度が増加し、K を含む単斜輝石は超高圧条件の指標となることが知られており (Harlow, 1997; Safonov et al., 2011)、電気石の場合も同様の現象が考えられる。もちろん Berryman らの合成実験は比較的単純な系での結果であり、ここで考慮されていない元素、例えば Ca や Ti、さらには酸化還元環境も電気石の化学組成に影響を与えると考えられる。よってこの実験結果のみで Kokchetav 変成岩における丸山電気石や K-rich 電気石が超高圧条件で形成されたと断定することはできない。しかし、van Hinsberg and Schumacher (2009) 及び van Hinsberg et al. (2011a) では、雲母等の共存鉱物との関係を考慮すると、電気石の K/Na は圧力の増加とともに上昇することが指摘されている。これは、電気石に K を固溶させた方が系全体の体積が小さくなり熱力学的により安定になることによる。さらに、丸山電気石は X サイトの空孔をほとんど含まず、また Ti に富み、これらも高圧条件下での形成と調和的である (e.g., Henry and Dutrow, 1996)。以上より、Kokchetav の K を含む電気石は高圧条件で形成されたと考えることが妥当である。また、セクター累帯構造が認められないことから、ほとんどの電気石の形成温度は 650°C よりも高温側であることが示唆される (van Hinsberg and Schumacher, 2007)。変成岩の dravite については Mg#及び Al も温度条件によって変化することが知られているが (e.g., Nakano and Nakamura, 2001; Kawakami and Ikeda, 2003)、本研究においては K-free 電気石を除き、Mg#や Al について顕著な系統的变化が認められなかった。

5.5.2. Kokchetav 変成帯における電気石形成と変成ステージの関係

Marschall et al. (2009) は Kokchetav 変成帯のカリウム電気石が高圧で形成されたものではない可能性を主張した。しかしながら、本研究によって超高圧条件下の形成を示す証拠が

複数存在することが示されたため、Ota et al. (2008b) で結論付けられているように、丸山電気石は 4 GPa 以上の高圧条件で形成したものと考えられる。証拠のひとつはダイヤモンドが K-dominant 電気石、すなわち丸山電気石中にもみ産出することである。さらに、ダイヤモンドの仮晶であると考えられる細粒の石墨もカリウムに富む部分にもみ含まれる。ダイヤモンドの成因としては超高压変成作用起源のほかに、碎屑性粒子及び低圧条件下での非平衡成長の可能性もあげることができるが、ダイヤモンドがシャープな結晶形を示すこと及び丸山電気石中で低圧条件を示す鉱物と共存しないことによりいずれも否定できる。

5.4 で示したとおり、丸山電気石は Si 及び Ti に富むフェンジャイトを含んでおり、これも超高压条件の指標である (Hermann et al., 2001)。Fig. 5-6A に、本研究によるフェンジャイトの化学組成プロットを、Hermann et al. (2001) による Kumdy-Kol 産超高压変成岩のデータとともに示す。この図から、丸山電気石中に含まれるフェンジャイトは Hermann et al. (2001) のジルコン中に含まれる超高压フェンジャイトと同様の組成トレンドを示し、基質に存在する後退変成作用で形成されたフェンジャイトと明瞭に区別されることがわかる。

Ota et al. (2008b) 及び Marschall et al. (2009) は、ダイヤモンドの包有物の存在のみでは電気石が超高压条件で形成されたことの証拠にならないことを指摘している。これは、ダイヤモンドが非常に安定性の高い鉱物であり、既に述べたように実際に低圧鉱物中の包有物として、あるいは Korsakov et al. (2004) で紹介されているように粒界にも産することによる。従って、ダイヤモンドが Kokchetav 変成帯の被った後退変成作用に耐えて残存することは明らかに可能であり、ダイヤモンド包有物の存在からホスト鉱物が超高压下で形成されたと結論付けるには慎重な議論が必要である。しかし、丸山電気石を産する岩石中において、マイクロダイヤモンドは丸山電気石及びジルコンの包有物としてのみ確認されており、かつ、丸山電気石は石英や鱗片状の石墨と共存しない。丸山電気石が石墨の安定領域において成長し残存していたダイヤモンドを取り込んだとすると、周囲の電気石 (K-rich 及び K-poor) 中にみられる石墨や石英も丸山電気石に含まれるはずである。また、この場合は K-rich 及び K-poor 電気石にもダイヤモンドが含まれていてもよいが、実際はそうではない。Marschall et al. (2009) は石英の包有物が K に富む電気石中に含まれるとしており、このことと石英の高圧相であるコース石がみられないことを低圧条件下での成長の根拠としているが、その写真が示されておらず、Fig. 6 において K に乏しい部分に石英の包有物が含まれているのが確認されているのみである。この産状は、本研究において石英が丸山電気石と直接共存しないことと調和的である。以上より、本研究の顕微鏡観察結果は Marschall et al. (2009) の解釈を否定し、丸山電気石と K-rich 電気石の形成条件には圧力のギャップがあるという解釈と一致している。従って、丸山電気石はその産状からもダイヤモンドが安定な超高压条件下で形成されたと結論付けることができる。

丸山電気石がダイヤモンドの安定領域で形成されたならば、丸山電気石中にコース石が含まれていてもおかしくないが、丸山電気石中には石英同様にコース石は確認されていない。丸山電気石の結晶化時のバルク組成がシリカに不飽和であればシリカ鉱物が丸山電気石と共存しないのは当然であるが、電気石岩が泥質岩中に産出することからこれは考えにくい。一方、Kumdy-Kol 地域の超高压変成岩に限り、コース石は非常にまれな鉱物であると言える。Kumdy-Kol 地域の超高压変成岩からはダイヤモンドは非常に多産するものの、コース石はジルコン中の包有物 (e.g., Katayama et al., 2000) 及びシリカに過剰なチタン石からの離溶相 (Ogasawara et al., 2002) としてのみ報告されている。ザクロ石中のコース石については、Barch-Kol 地域 (Korsakov et al., 2007) や Kulet 地域 (Parkinson, 2000) など Kokchetav 変成帯の他の地域からの報告例はあるものの、Kumdy-Kol 地域からの報告はない。筆者は Kumdy-Kol 地域の電気石を含まない片麻岩試料も含めて多数の微小包有物のラマン分析を行ったが、コース石はジルコン中にわずか1粒子確認したのみである。さらに、Kulet 地域から報告されているようなコース石の仮晶である多結晶質の石英 (Parkinson, 2000) も確認していない。このようなコース石の希少性は、コース石の石英への転移が水の存在により促進されること (Mosenfelder et al., 2005) から、Kumdy-Kol 地域の変成岩が被った後退変成作用時の水の活動度が高く、基質だけでなく包有物も含めてほとんどのコース石が石英に完全に転移し再結晶したことによると解釈される。従って、丸山電気石の周囲の電気石中にみられる石英もコース石から転移したものである可能性が示唆される。すなわち、上昇過程での後退変成作用により、割れ目に沿って流体が浸透し、コース石を石英に転移させ、同時に流体が丸山電気石と反応して石英の周囲に K-rich もしくは K-poor 電気石を形成しうる。

Korsakov et al. (2009) は、Kumdy-Kol 地域産のカリウムに富む電気石 (1.6 wt.% K₂O, 本論における K-rich 電気石に相当) の ⁴⁰Ar/³⁹Ar 法年代測定を行い、492.5±4.8 Ma というプラト一年代を得た。この年代は、ジルコンから得られた Kokchetav 変成帯のピーク変成年代 (530~537 Ma, Katayama et al., 2001 など) よりもかなり若いことから、Korsakov et al. (2009) 及び Marschall et al. (2009) はこれを根拠としてカリウム電気石は後退変成作用時に形成されたと考察している。しかしながら、彼らの分析した電気石は丸山電気石に相当するような K-dominant の組成を持つものではなく、従って放射年代がピーク変成作用より若い年代となるのは当然である。また、明瞭なプラト一年代が出ているとは言え、Korsakov et al. (2009) では累帯構造を示す電気石に対してバルクの分析を行っており、手法が適切であるとは言い難い。本研究で発見した丸山電気石に相当する電気石コア部のみをレーザーアブレーションを用いた局所分析によって年代を測定すれば K-dominant 電気石の形成年代が得られることになるが、その場合でも問題となるのは電気石の閉止温度である。Andriessen et al. (1991) 及び Pesquera et al. (2009) によれば、電気石の Ar に関する閉止温度はホルンブレン

ドのそれと同程度の約 550 °C であり、これは Kokchetav 変成帯のピーク変成条件 (> 1000 °C) よりもかなり低い。さらに、超高压条件で形成された鉱物では過剰アルゴンによる異常に古い年代が得られることもよくあることから (e.g., Warren et al., 2012; Schertl and Hammerschmidt, 2016), 丸山電気石の $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法年代測定を局所分析により適正に行ったとしても、得られた年代値にはプラスとマイナス双方のバイアスが含まれている可能性がある。以上を考慮すると、Korsakov et al. (2009) による若い年代は K-dominant 電気石が高压条件で形成されたという本論の結論を否定せず、むしろ後退変成作用時の K-rich 電気石の形成年代、もしくはより後期の熱的オーバープリント (例えば、花崗岩類の貫入によるもの、Katayama et al., 2001) を示している可能性が高い。

既に述べた通り、K-rich 電気石は鱗片状の石墨、藍晶石、石英、カリ長石及びフェンジャイトを包有し、ダイヤモンドを含まない。K-rich 電気石中のフェンジャイト (試料 KT9) は同じ試料の基質に含まれるフェンジャイトよりも高い Si 及び Ti 含有量を示す。これらの産状は、K-rich 電気石が上昇過程において石墨及び藍晶石の安定領域で形成されたことを示唆する。K-rich 電気石の形成がコース石の安定領域であったか、もっと低圧の石英の安定領域であったかについては議論の余地がある。これは、石英と接する K-rich 電気石が存在することは確かであるが、前述のとおりコース石は容易に石英に転移し残存しにくい高压鉱物であるためである。また、Berryman et al. (2015) による合成実験では、1.0 及び 1.8 GPa においては K を 0.2 apfu 程度含む電気石が合成されるのは Na を含まない系においてのみであり、3.0 GPa においてようやく Na を 0.6 apfu 及び K を 0.2 apfu 程度含む電気石が形成される。すなわち、1.8 GPa 以下の圧力では K-rich 電気石に相当する Na/K 比をもつ電気石は形成されず、K-rich 電気石の結晶化にはさらに高い圧力が必要なことが推定される。

K-poor 電気石は、Kokchetav 変成岩中で最も多くみられる電気石であり、K-dominant 電気石のリム部、電気石斑状変晶、及び優白質脈の構成鉱物として産出する。K-poor 電気石はしばしば石英とポイキロブラスティックな連晶をなし、基質の黒雲母と比較して Mg に富む黒雲母を包有する。Henry et al. (2005) の Ti-in-biotite 地質温度計による黒雲母包有物の最低温度条件は 600~700 °C であり、これは基質にみられる黒雲母から得られた温度よりも 20~140 °C 高い。包有物と基質の黒雲母では形成圧力が異なることが予想され、その場合に Wu and Chen (2015) の Ti-in-biotite 地質温度計を適用すると、包有物と基質の黒雲母の形成温度の差はより大きくなると考えられる。

超高压変成岩体の上昇時には、グラニュライト相における部分溶融により優白質脈が形成されることがある。Kokchetav の泥質片麻岩中ではこのような部分溶融の証拠がよくみられる (Hermann et al., 2006; Ragozin et al., 2009)。これらの事実は、本論における K-poor 電気石が、基質黒雲母の形成もしくは再結晶前に、グラニュライト相における後退変成作用時

に部分溶融による優白質脈に伴って形成されたという解釈と整合的である。

K-free 電気石は基質中の石英、角閃石及び緑泥石と共存する他形結晶として、その他の電気石結晶から成長する繊維状オーバークロスとして、また、超高压鉱物を含まないザクロ石中の包有物として産する。これらの組織は、**K-free** 電気石が **Kokchetav** 変成岩中にみられる 4 つの世代の電気石のうち、最も後期に形成されたことを示す。すなわち、**K-free** 電気石は岩体上昇時に **Daulet Suite** の接触変成作用 (Terabayashi et al., 2002) と関係して形成されたと考えられる。

以上のように、**Kokchetav** の電気石の化学組成及び共存鉱物との関係から、電気石のカリウム含有量は変成温度圧力条件の低下に伴って減少しており、カリウムの累帯構造が変成条件のエピソディックな変化を明瞭に記録していると結論付けられる。すなわち、**Kokchetav** 変成岩中の電気石は、*P-T* パスに沿ったピーク後の超高压条件から低压条件下の後退変成作用に至る少なくとも 4 つの異なるステージで形成され (Fig. 5-7)、形成ステージの圧力 (+ 温度) 条件の低下に応じて、**K-dominant** (丸山電気石)、**K-rich**、**K-poor** 及び **K-free** 電気石となったと考えられる。この結論は、電気石が超高压条件から後退変成作用までの広い温度圧力領域で変成条件の記録媒体として利用できるという従来からの研究結果を支持するものである。

5.5.3. 超高压変成岩中の電気石の安定領域と形成条件

電気石は全岩及び流体の化学組成に対応して変化する広い *P-T* 安定領域を持つ (Dutrow and Henry, 2011)。電気石グループを含むホウケイ酸塩鉱物の安定領域については、Schreyer and Werding (1997) にまとめられており、単相の **dravite** は 8 GPa 及び 1000 °C まで安定であるとされている。Ota et al. (2008a) は天然の泥質岩の系における **dravite** の安定領域が 4.5 GPa 及び 850 °C までであることを明らかにし (Fig. 5-7)、**Kokchetav** 変成帯のピーク変成条件では **dravite** が不安定であると結論付けた。このことは、**Kokchetav** 変成岩中のザクロ石、ジルコン、単斜輝石といった超高压条件で形成されたと考えられる鉱物中に“昇温期の電気石”が含まれていない理由である可能性がある。また、Berryman et al. (2015) の実験結果では、“**K-dravite**”の安定領域上限は 4 GPa から 6 GPa の間にあると結論づけられており、**dravite** の安定領域は X サイトの大部分をカリウムが占めた場合でも高压側に広がらないことが示唆される。従って、**K-dominant** 電気石、すなわち丸山電気石の形成は、おそらく **Kokchetav** 変成岩のピーク変成時よりも後で変成帯の上昇中 (ただし、ダイヤモンドの安定領域) と推定される。

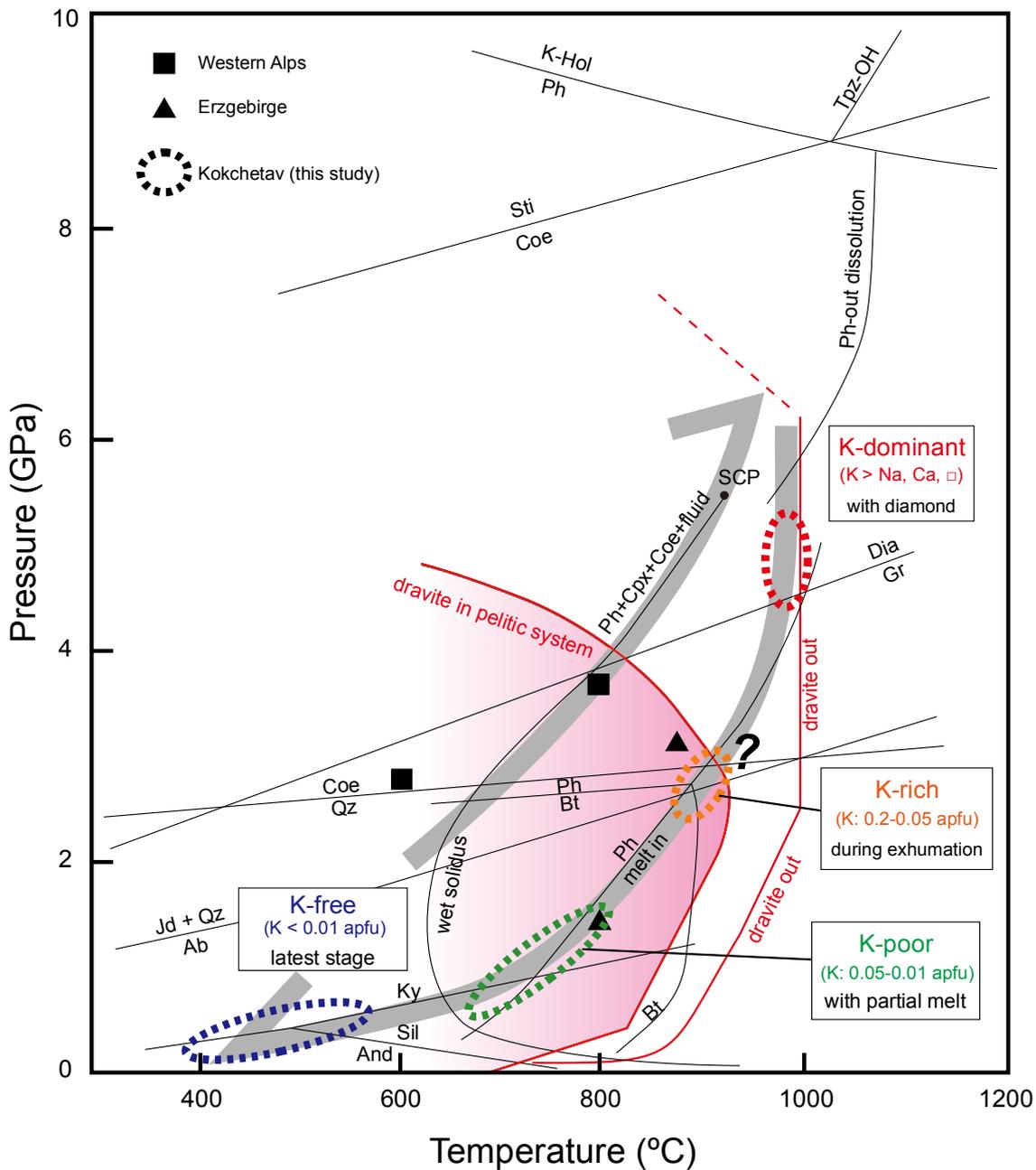


Fig. 5-7. P-T path for the Kokchetav Massif and growth history of tourmalines in the UHP rocks. The P-T estimates are from Shatsky et al. (1995), Zhang et al. (1997), Ogasawara et al. (2000, 2002), Okamoto et al. (2000), Katayama et al. (2001), Terabayashi et al. (2002), and Ragozin et al. (2009). Stability limits of dravite are from Schreyer and Werding (1997), Ota et al. (2008a), and van Hinsberg et al. (2011b). Data for reaction curves are after Holdaway (1971), Holland (1980), Bohlen and Boettcher (1982), Bundy (1989), Ono (1998), Hermann (2002), and Schmidt et al. (2004). SCP represents the estimated second critical end point for sediment system (Schmidt et al., 2004). The P-T conditions of UHP tourmalines from the Western Alps (Reinecke, 1991; Schertl et al., 1991) and the Erzgebirge Massif (Marschall et al., 2009) are also plotted for comparison.

Western Alps からは、コーズ石を含む超高压変成岩中の dravite 質電気石が報告されている (Reinecke, 1991; Schertl et al., 1991)。これらは、それぞれ 2.6~2.8 GPa, 590~630 °C,

及び、3.7 GPa, 800 °Cの超高压条件において、電気石が結晶化したことの証拠である。ドイツの Erzgebirge Massif からは、Marschall et al. (2009) が schorl 中のコース石包有物を報告しており、温度圧力条件を 2.9 GPa 及び 870 °C と見積もっている。含カリウム相（フェンジャイト）と共存し、かつ超高压変成条件での形成にも関わらず、これらの電気石中のカリウム含有量は非常に小さく (< 0.1 wt.%), Fig. 5-2D ではほぼ Na-Ca 電気石の直線状に乗る。これらの岩石中にはダイヤモンドは見出されていない。単斜輝石におけるカリウムの固溶を考えた場合、カリウム含有量はコース石相の超高压条件まではほとんど増加しない (Safonov et al., 2011 及びその参考文献)。Berryman et al. (2015) が示した通り、電気石の場合はカリウムの含有には高压条件も必須であるが、流体の化学組成条件によって大きく左右され、流体の K/Na 比が著しく高くないと K-dominant 電気石は形成されない。従って、丸山電気石の形成には、4 GPa 以上の高い圧力条件に加えて、系が K に著しく富むことが必要であり、Western Alps 及び Erzgebirge Massif ではこれらの条件が満たされずに K-dominant 電気石が形成されなかったと考えられる。

丸山電気石及びダイヤモンドを含む電気石に富む珪長質岩の形成については、その含ダイヤモンド片麻岩に挟在される産状からも、シリカ成分に富む超臨界流体からの結晶化が最も考えやすい。泥質岩の系の場合、圧力が 5.5 GPa 以上になると、水に富む流体と珪酸塩メルトは任意の割合で混和し、単相の流体相となる (Schmidt et al., 2004 など)。この条件は第 2 臨界点 (second critical point) と呼ばれる。このような流体がダイヤモンドの安定領域で存在すれば、多くの元素を溶解させることが可能である。また、過剰のナトリウムや、ホウ素やフッ素といった揮発性元素の存在は、第 2 臨界点の温度及び圧力を低下させる (Sowerby and Keppler, 2002)。従って、超臨界状態かつ揮発性成分を含んだ流体/メルトが丸山電気石の結晶化する温度圧力条件で存在していたと考えることが自然である。K-dominant な電気石のコア (丸山電気石) の形状 (他形) は、結晶化後の超臨界流体への再溶解によるものがある可能性がある。Ota et al. (2008b) は、丸山電気石の変成岩中の電気石としては異常に高い $\delta^{11}\text{B}$ 値を報告しており、超高压変成岩体の下部に存在したマントルから重いホウ素同位体に富んだ流体が供給され超高压条件下で部分熔融を引き起こした可能性を指摘している。

5.6. まとめ

Kokchetav 変成帯の超高压片麻岩類中の電気石は化学的に多様であり、化学組成累帯構造として変成条件の履歴を記録している。電気石のカリウム含有量と包有物によって少なくとも 4 つの電気石結晶化ステージが判別できる。それらのうち、K-dominant 電気石は最も高压条件 (ダイヤモンドの安定領域) で形成されたものである。

累進変成作用時の電気石は残されていないものの、Kokchetav 変成帯の電気石についてピ

ーク後から後退変成作用における形成過程は以下のようにまとめられる。

- (1) 初期の超高压変成作用において、ダイヤモンドが形成され、ジルコン、藍晶石、含カリウム単斜輝石及びザクロ石に捕獲される。電気石はおそらくピーク変成条件では不安定であり存在せず、これらの鉱物には含まれない。丸山電気石（**K-dominant** 電気石）はピーク変成後、上昇過程においてダイヤモンドが安定な超高压条件下の超臨界流体から結晶化した可能性が高い。
- (2) 上昇過程でさらに圧力が低下し、**K-rich** 電気石が成長する。
- (3) グラニュライト相から緑色片岩相で、低圧条件での部分溶融による優白質脈が形成され、**K-poor** 電気石が晶出する。基質のフェンジャイト及び黒雲母は再平衡によりこの時期の情報のみ保持している。
- (4) **Kokchetav** の高压-超高压ユニットがさらに上昇して **Daulet Suite** 中に固体貫入し、片麻岩類に最末期の後退変成作用を及ぼす。この後退変成作用時に、初成鉱物を置換する緑泥石等の低変成度の鉱物と共存して **K-free** 電気石が形成される。

本研究は、**Kokchetav** 超高压変成岩に含まれる電気石の詳細な記載により、その形成条件を明らかにした。特に、丸山電気石（**K-dominant** 電気石）は、ダイヤモンドの安定な超高压変成条件下で形成された可能性が高く、あらたな超高压鉱物であり、沈み込み帯のホウ素循環に重要な示唆を与える。本研究で扱っていない、炭酸塩岩やエクロジャイトといった他の超高压変成岩において、電気石が産出するか、またその化学組成や形成時期については今後の研究が待たれる。

第 6 章

含丸山電気石電気石岩中のマイクロダイヤモンドの放射線損傷

6.1. 含丸山電気石電気石岩中のマイクロダイヤモンドの産状とホスト鉱物の累帯構造

本章で分析を行ったダイヤモンドは、丸山電気石を含む電気石岩 (A6) 中のものである。この岩石についての記載はすでに第 4 章で詳細に扱ったので割愛し、本章ではマイクロダイヤモンドの産状とホスト鉱物の累帯構造との関係について重点的に述べる。

本岩石中のダイヤモンドは、電気石のコア (丸山電気石, Fig. 6-1A 及び B) 及びジルコン中 (Fig. 6-1C) にのみ産出する。ジルコンは、長径 100 μm 程度の自形結晶として産出する。A6 試料については 3 枚の研磨薄片について観察と分析を行ったが、そのうち研磨薄片 A6-a1 中には 22 粒子のジルコンが確認された。含ダイヤモンド片麻岩では、1 枚の研磨薄片中にみられるダイヤモンドの包有物を含むジルコンは平均数粒子であり、これと比較すると本電気石岩はかなり多量のジルコンを含む。このことが、in-situ 分析によりダイヤモンドの産状とスペクトル特性を比較して考察することを可能としている。3 枚の薄片中の合計では、115 粒子のマイクロダイヤモンドが観察され、うち 88 粒子がジルコン中に、27 粒子が丸山電気石中に産出する。分析されたダイヤモンドはホスト鉱物中に完全に包有されているか、もしくは薄片の表面に露出しているものの少なくとも部分的にはホスト鉱物に包埋されており、それらの間でスペクトル特性に系統的な差異は認められない。CL 分析では分析手法の特性上表面に露出したダイヤモンド粒子のみを測定しているが、第 3 章で記述したとおり、試料作成時のダイヤモンドの研磨剤によるコンタミネーションの可能性は否定できる。観察されたダイヤモンド包有物は全て単結晶であり、ドロマイトマーブル中で見られるような、多結晶質のものは確認されなかった。ダイヤモンドの直径は 1~10 μm である。

丸山電気石中のダイヤモンドは、ほとんどが光学顕微鏡下で丸みを帯びた形状を示し、1 粒子のみ、シャープな 8 面体の粒子が観察された (Fig. 6-1B)。ダイヤモンドの色は周囲の電気石が薄い茶色を示すため判別が難しいが、多色性によりほぼ無色に見える電気石に含まれるダイヤモンドから判別すると、無色ないし黄色であると考えられる。

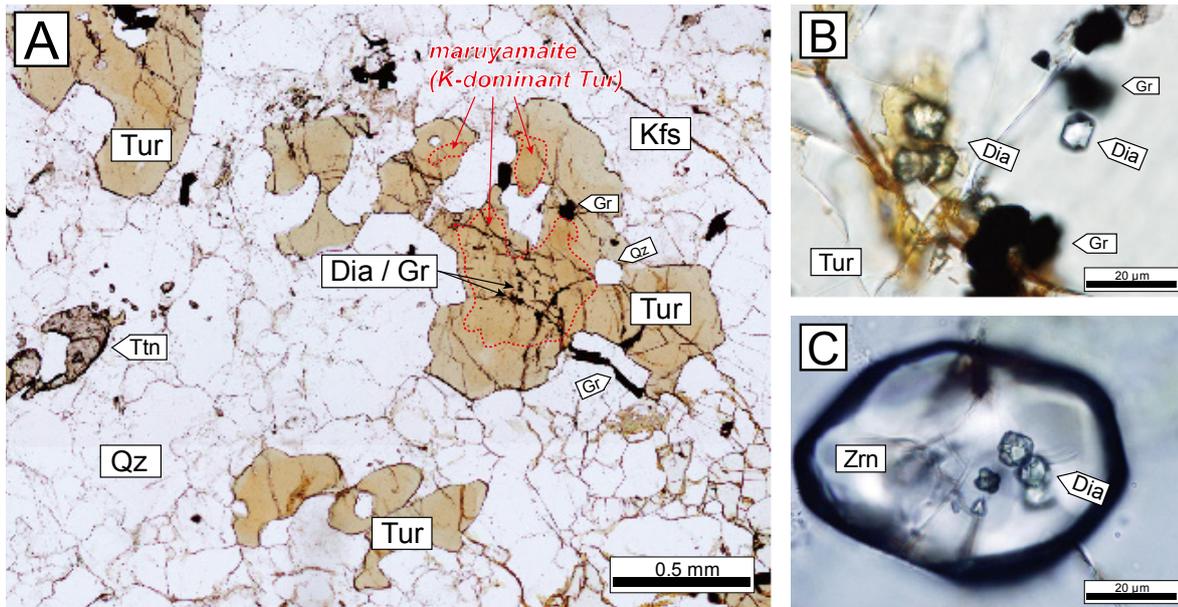


Fig. 6-1. Occurrence of microdiamond in the maruyamaite-bearing UHP tourmalinite. (A) Photomicrograph in plain polarized light. In tourmaline, microdiamond (+graphite pseudomorph after diamond) was observed only in the K-dominant core (maruyamaite); (B) Microdiamonds with graphite pseudomorphs in maruyamaite. Most microdiamonds show a rounded shape, and octahedral crystals were rarely observed; (C) Microdiamonds in zircon showing an angular shape with a slightly bluish color.

ジルコンはBSE像において累帯構造を示す (Fig. 6-2)。ほとんどの粒子は明るいコアと暗いマントルからなっており、一部の粒子はこれらに加えて一番外側に明るいリムがみられる。CL像ではコアの発光は非常に弱く、一方マントルは中間的な発光を示し外側に薄く明るいリム部を伴う。マイクロダイヤモンドはコア及びマントルに含まれ、リムに含まれるダイヤモンドは観察されなかった。ジルコン中のダイヤモンドは丸みを帯びたものから角ばった形状の結晶まであり、色は無色からわずかに緑色ないし青色を呈するように見える (Fig. 6-1C)。

BSE 及び CL 像で観察されるジルコンの累帯構造は、ウランの濃度分布及びラマン二次元マッピングの結果とも一致している (Fig. 6-3)。ジルコンの EPMA 分析の結果、U 以外の主要元素は明瞭な累帯構造を示さなかった。コアは比較的 U に富んでおり、 UO_2 含有量は 0.036 ~ 0.153 wt.% (平均 0.106 wt.%; Table 6-1) である。一方、マントルの U は少なく、分析を行った 19 ポイント中 11 ポイントの U は検出限界以下であり、また U が検出されたポイントの U 含有量は最大でも 0.030 wt.% UO_2 であった。検出限界以下の分析値を全て 0.0035 wt.% UO_2 と仮定して算出したマントルの U 含有量の平均は 0.009 wt.% UO_2 (Table 6-1) である。特性 X 線 U-M α のマッピング結果 (Fig. 6-3D) ではコア及びマントルが明瞭に区別できる。

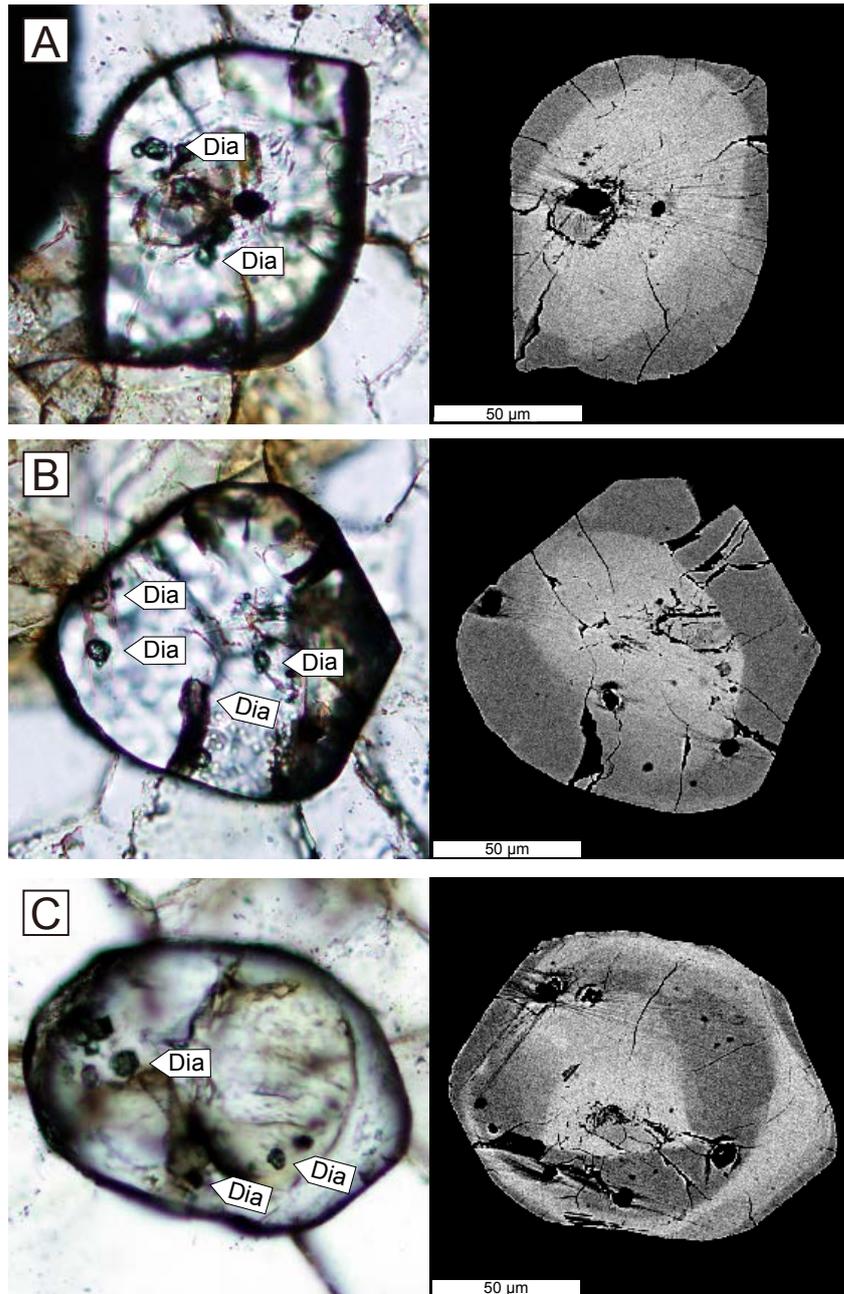


Fig. 6-2. Photomicrographs (left column) and backscattered electron (BSE) images (right column) of zircon containing microdiamonds. Most of the zircon grains (e.g., A and B) consist of a bright core and a dark mantle (both domains have microdiamond inclusions), sometimes with a bright overgrown rim (C, no diamonds were observed in the rim). A number of radial scratches generated during polishing of the thin sections were observed around microdiamond grains in the BSE images.

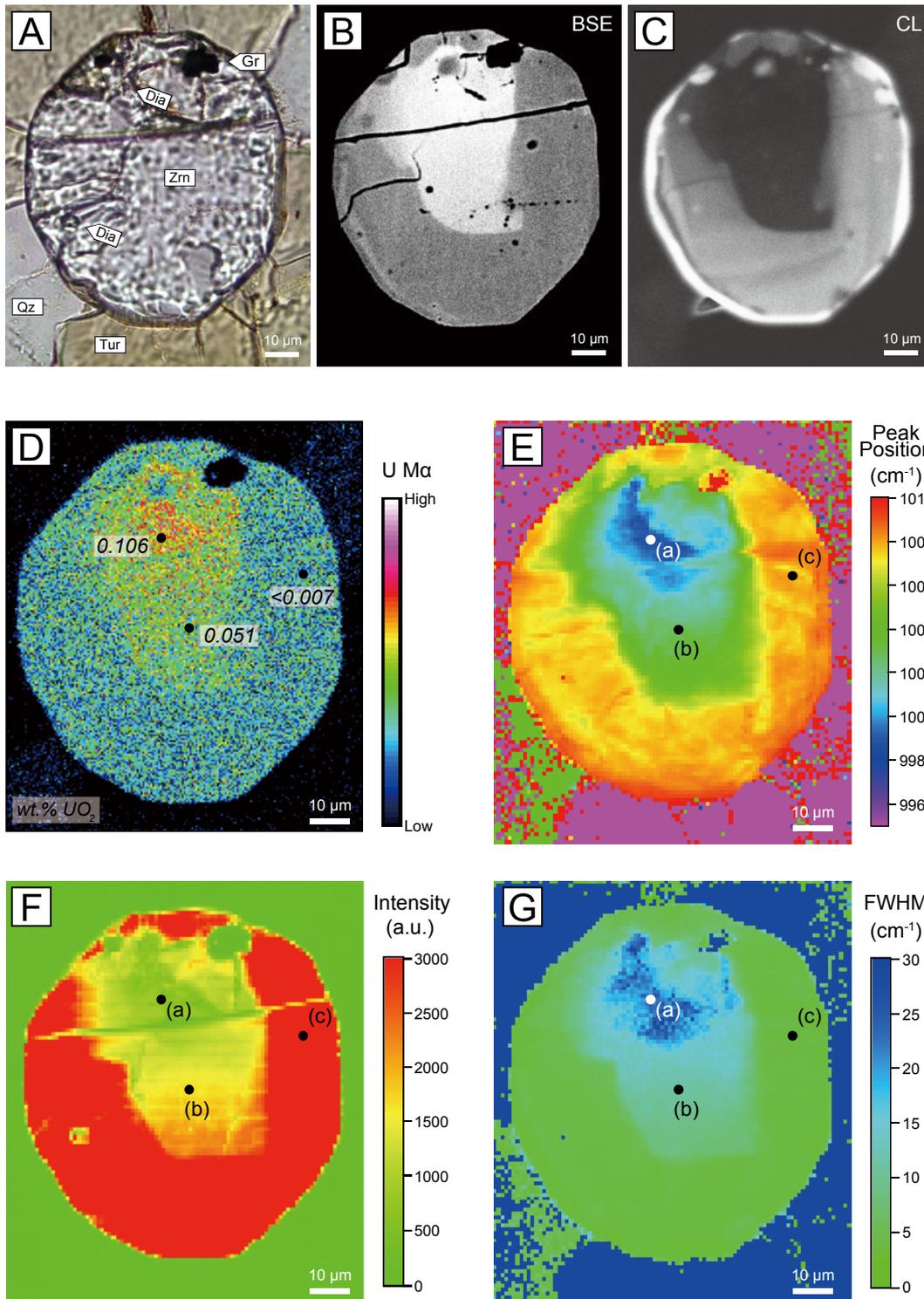


Fig. 6-3. Radiation damage of zircon shown as concordant zoning patterns in BSE imaging, U content, and 2D Raman maps. The U-rich core is more metamictized (but not totally amorphized) than the U-poor mantle. (A) Photomicrograph; (B) BSE image; (C) CL image; (D) characteristic X-ray image of U-M α . The numbers in rectangles represent the UO₂ content of each analyzed spot in terms of wt.%; (E) 2D Raman map of the $\nu_3(\text{SiO}_4)$ Raman band peak positions; (F) 2D Raman map of the $\nu_3(\text{SiO}_4)$ band intensity; and (G) 2D Raman map of the $\nu_3(\text{SiO}_4)$ band FWHM. The U-rich core is characterized by downshifted and broadened $\nu_3(\text{SiO}_4)$ bands with lower intensity compared with the U-poor mantle.

Table 6-1. Microprobe analyses for zircon.

zone	core		mantle	
	n = 21	(σ)	n = 19	(σ)
<i>oxide wt. %</i>				
SiO ₂	33.93	(0.12)	33.90	(0.34)
P ₂ O ₅	0.03	(0.02)	0.02	(0.01)
ZrO ₂	61.22	(0.59)	61.37	(0.60)
HfO ₂	1.61	(0.04)	1.56	(0.08)
UO ₂	0.106	(0.035)	0.009	(0.009)
Fe ₂ O ₃ ^a	0.06	(0.03)	0.10	(0.14)
Total	96.95	(0.57)	96.96	(0.74)
<i>apfu (for 4 oxygen atoms)</i>				
Si	1.055	(0.006)	1.054	(0.004)
P	0.001	(0.001)	0.000	(0.000)
Zr	0.928	(0.006)	0.930	(0.004)
Hf	0.014	(0.000)	0.014	(0.001)
U	0.0007	(0.0002)	0.0001	(0.0001)
Fe ³⁺	0.001	(0.001)	0.002	(0.003)
Total	2.000	(0.000)	2.000	(0.001)

^atotal Fe as Fe₂O₃

ジルコンの二次元ラマンマッピングでは、1008 cm⁻¹付近にみられる $\nu_3(\text{SiO}_4)$ バンドについてピーク位置、強度及び半値幅を記録し分布をマップ化した (Fig. 6-3)。ジルコンの $\nu_3(\text{SiO}_4)$ バンドはラマンスペクトルにおいて最も強度の高いバンドであり、放射線損傷に対して最も鋭敏に変化するとされている (Nasdala et al., 2001)。U に富むコアの $\nu_3(\text{SiO}_4)$ バンドは、マントルの $\nu_3(\text{SiO}_4)$ バンドと比較して顕著に低波数側にシフトして、半値幅が大きくなり、ピーク強度が減少している (Fig. 6-3 及び Fig. 6-4)。ジルコンの $\nu_3(\text{SiO}_4)$ バンドのピーク位置はマントルにおいては 1005.1~1009.1 cm⁻¹ (平均 1008.0 cm⁻¹) であるのに対し、コアでは 997.6~1005.5 cm⁻¹ (平均 17.0 cm⁻¹) となる。また、半値幅はマントルで 3.6~5.2 cm⁻¹ (平均 4.2 cm⁻¹) であるが、コアでは 7.2~35.9 cm⁻¹ (平均 17.0 cm⁻¹) となる。強度はマントルで 1415~11538 a.u. (平均 5627 a.u.) であるのに対し、コアでは 156~2550 a.u. (平均 817 a.u.) である。

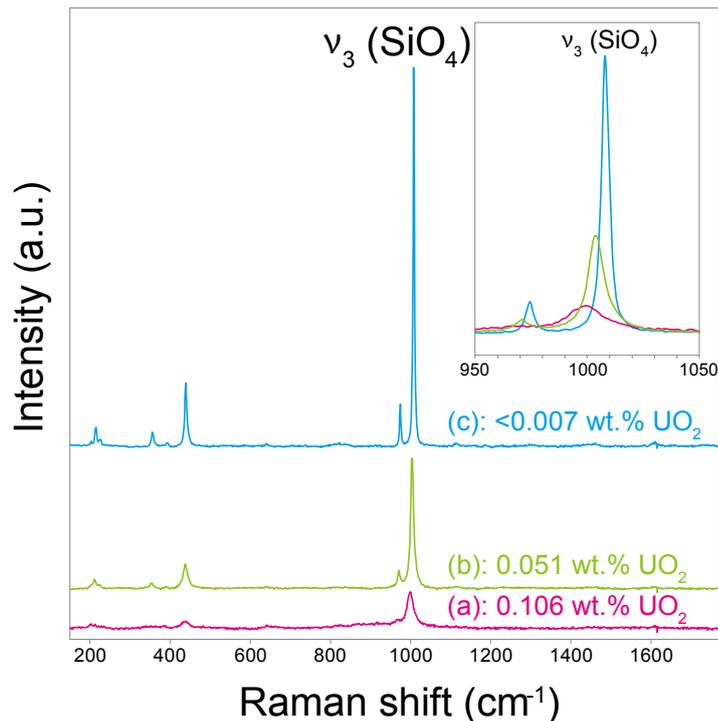


Fig. 6-4. Representative Raman spectra of zircons with various U concentrations. The analyzed spots for each spectrum are shown in Fig. 6-3. (A) and (B) Cores of zircon with 0.106 and 0.051wt.% UO_2 , respectively; and (C) mantle of zircon with U below the detection limit. The details of the $\nu_3(\text{SiO}_4)$ bands are shown in the upper-right extended spectra in the range of 950–1050 cm^{-1} .

6.2. マイクロダイヤモンドのスペクトル

6.2.1. ラマンスペクトル

マイクロダイヤモンドのラマンスペクトル特性の把握のため、ジルコン中のダイヤモンド 84 粒子（うちマントルに含まれるのは 63 粒子，コアに含まれるのは 21 粒子）及び丸山電気石中のダイヤモンド 26 粒子の測定を行った。測定した全てのダイヤモンドスペクトルには、1332 cm^{-1} 付近に強いピークがみられ，また一部のスペクトルにはいくつかの付随する弱いピークが確認された（Fig. 6-5）。これらのラマンスペクトルの特徴はダイヤモンドのホスト鉱物によって異なっている。丸山電気石中のダイヤモンドのラマンピーク位置は平均で 1331.9 cm^{-1} であり，そのばらつきは非常に小さく，24 粒子のピーク位置は 1331.7～1332.2 cm^{-1} の範囲にある。また，半値幅は 2.4～3.7 cm^{-1} （平均 3.0 cm^{-1} ）である。このような特徴はキンバーライト中のダイヤモンドのラマンスペクトルに類似している（Fig. 6-5）。一方，ジルコン中のダイヤモンドのラマンピーク位置は 1328.3～1334.3 cm^{-1} と大きなばらつきを示し，ピークは丸山電気石中のダイヤモンドよりブロードである（FWHM: 2.7～9.3 cm^{-1} ）。さらに，ジルコンの累帯構造に関係して，ダイヤモンドのラマンスペクトルが明瞭に異なる。ジルコ

ンのマントル中に含まれるダイヤモンドのスペクトルでは、次節で説明する強い PL により高波数側に向かってベースラインが著しく上昇している。ジルコンのコアに含まれるダイヤモンドのラマンピークは、マントル中のものと比較してよりブロードであり、ピークは最大 1328.3 cm^{-1} まで低波数側にシフトしている (Fig. 6-5 及び Fig. 6-6)。ジルコンのコア及びマントル中に含まれるダイヤモンドのラマンピークの半値幅は、それぞれ $5.6 \sim 9.3 \text{ cm}^{-1}$ 及び $2.7 \sim 6.0 \text{ cm}^{-1}$ である。ピーク位置と半値幅の間には、明瞭な負の相関が認められる (Fig. 6-6)。強度、位置及び半値幅のラマンパラメータと、ダイヤモンドの粒径、もしくは形態の間には特に相関は認められなかった。さらに、ジルコンのコアに含まれるダイヤモンドはしばしば 1490 及び 1630 cm^{-1} 付近に弱いラマンバンドを持つことが特筆される。これらの付随ピークは丸山電気石やジルコンのマントル中に含まれるダイヤモンドのラマンスペクトルにはみられないものである。

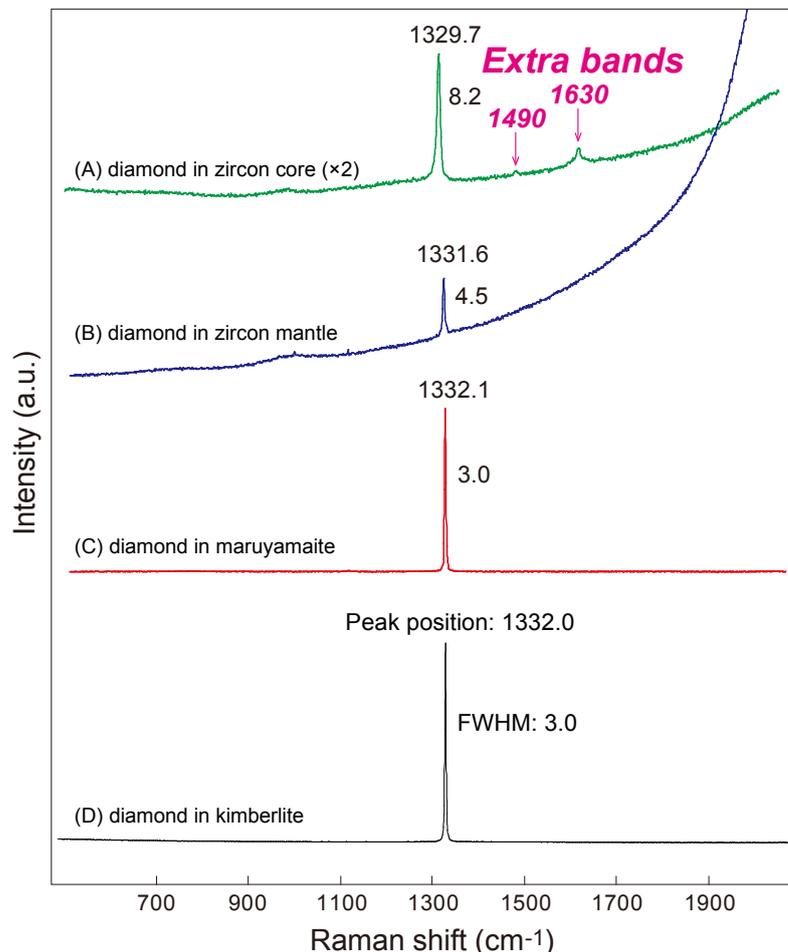


Fig. 6-5. Representative Raman spectra of microdiamonds. The peak position and FWHM of the principal Raman band of diamond are shown for each spectrum. (A) Microdiamond in zircon core. Two small extra bands appear at approximately 1490 and 1630 cm^{-1} . Note that the intensity of this spectrum is magnified two times; (B) microdiamond in zircon mantle. The baseline of the Raman spectra drastically increases toward the larger wavenumber side because of strong photoluminescence; (C) microdiamond in maruyamaite; and (D) diamond in kimberlite from Shandong, China, for comparison.

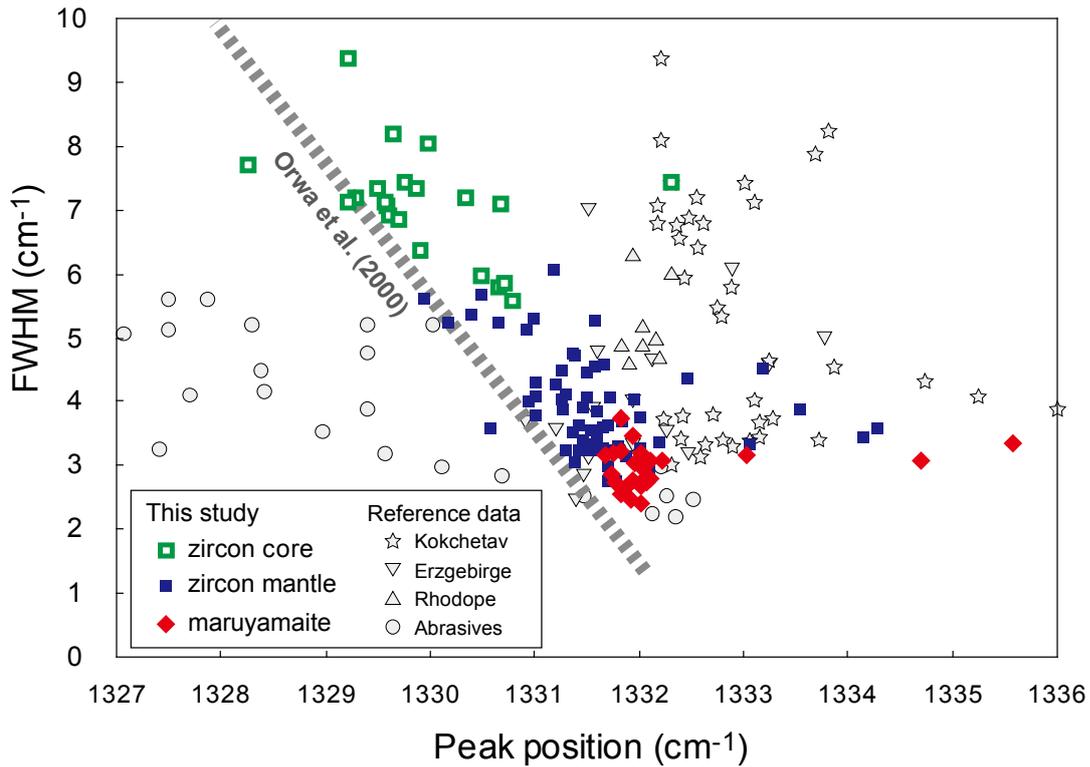


Fig. 6-6. Plots of FWHM vs peak position of the Raman band of microdiamonds. The occurrence of microdiamond inclusions (i.e., host minerals) is indicated in the legend. Data of microdiamonds in other rocks from the Kokchetav Massif; from the Erzgebirge Massif, Germany; and from the Rhodope Metamorphic Province, Greece (Perraki et al., 2009) and diamond abrasives (Steger et al., 2013) were also plotted for comparison. The gray dashed line represents the experimental linear correlation (Orwa et al., 2000) with different irradiance levels. The negative correlation between FWHM and peak position in this study is consistent with Orwa et al. (2000) and distinct from the results of Perraki et al. (2009) and Steger et al. (2013). Some microdiamonds show remarkable upshift of their Raman band up to 1335.6 cm^{-1} , probably caused by residual pressure.

単一のダイヤモンドの粒子内でラマン特性が変化するか確認するため、2D ラマンマッピングを行った。しかし、いずれの宿主鉱物に含まれるマイクロダイヤモンドでも、強度、ピーク位置及び半値幅について累帯構造は認められなかった (Fig. 6-7)。

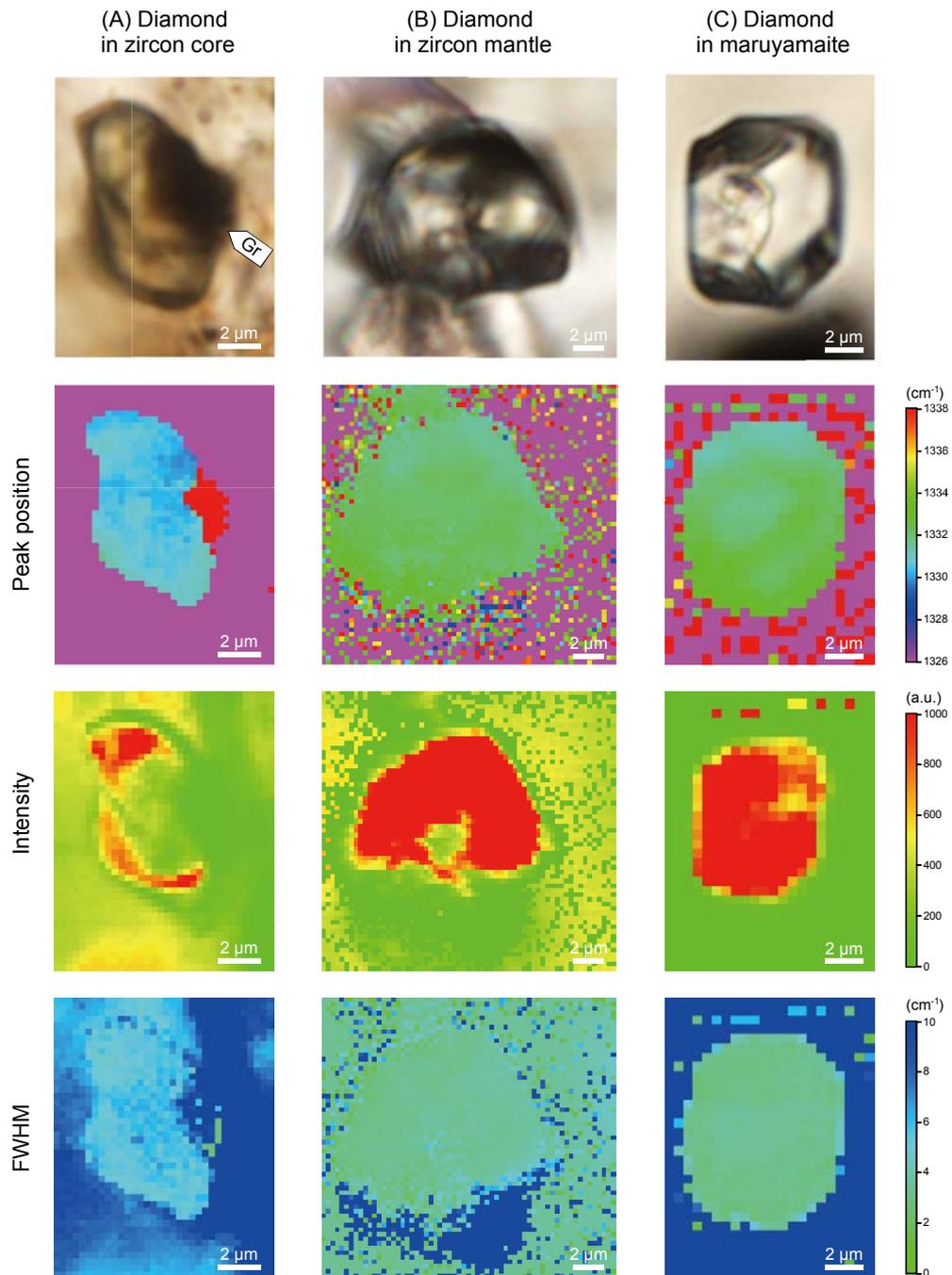


Fig. 6-7. Results of 2D Raman mapping of microdiamonds (from top to bottom: photomicrograph, peak position, intensity, and FWHM). (A) Microdiamond in zircon core; (B) Diamond in zircon mantle; and (C) Microdiamond in maruyamaite. No significant zonal texture was observed in all the Raman maps.

6.2.2. PL スペクトル

ジルコンのマントル中に含まれるダイヤモンドはラマンスペクトルにおいて強い PL を示す (Fig. 6-8)。PLはブロードで最大強度は 680 nm 付近であり、その強度はラマンバンドの 20 倍以上になることもある (Fig. 6-8B)。ジルコンのみのラマンスペクトル測定により、こ

の PL はジルコンから生じたものでないことが確認されている。PL は全体としてはブロードであるが、いくつかの特徴的なピークがみられる。575 nm 付近のピークは N-V⁰ センターに起因する 575nm 系のゼロフォノン線 (ZPL) であり、また 640 nm 付近のピークは N-V⁻ センターに起因する 1.945 eV 系の ZPL と考えられる。これらのピークの帰属は Collins (1992) 及び Zaitsev (2001) に従い、詳細は後述する。ジルコンのコアに含まれるダイヤモンドからの PL はマントル中のダイヤモンドからの PL よりもかなり弱い (Fig. 6-8)。575 nm 及び 640 nm 付近のピークに加えて、740 nm 付近にもスパイクが認められることがあり、これは放射線損傷で生じる GR1 系の ZPL に相当する (Collins, 1992)。丸山電気石中のダイヤモンドからの PL は非常に弱く、575, 640, 及び 680 nm 付近にわずかな高まりが認められる (Fig. 6-8C)。

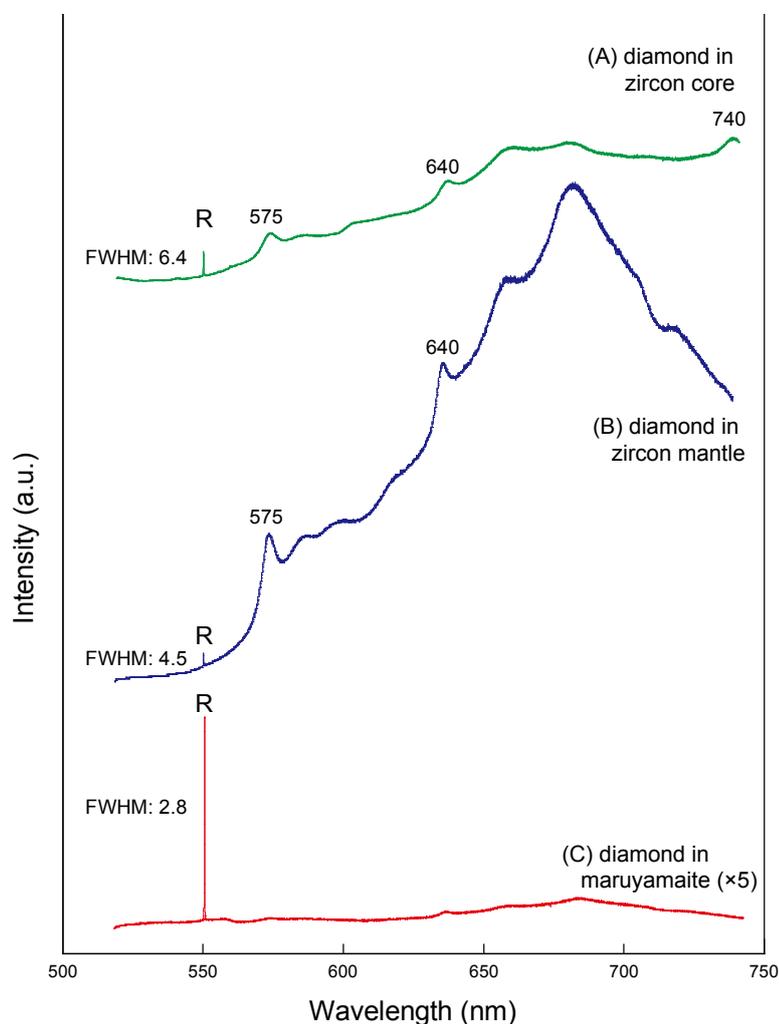


Fig. 6-8. Representative PL spectra of microdiamonds. “R” indicates the Raman band of diamond (1332 cm^{-1} of Raman shift from the 514.5 nm excitation line corresponds to $\sim 552\text{ nm}$ in wavelength). FWHM of the Raman band is indicated for each spectrum. (A) Microdiamond in zircon core; (B) microdiamond in zircon mantle; and (C) microdiamond in maruyamaite. Note that the intensity of the spectrum (C) is magnified five times. The diamond in the zircon mantle shows very strong PL with peaks at 575 and 640 nm.

6.2.3. CL スペクトル

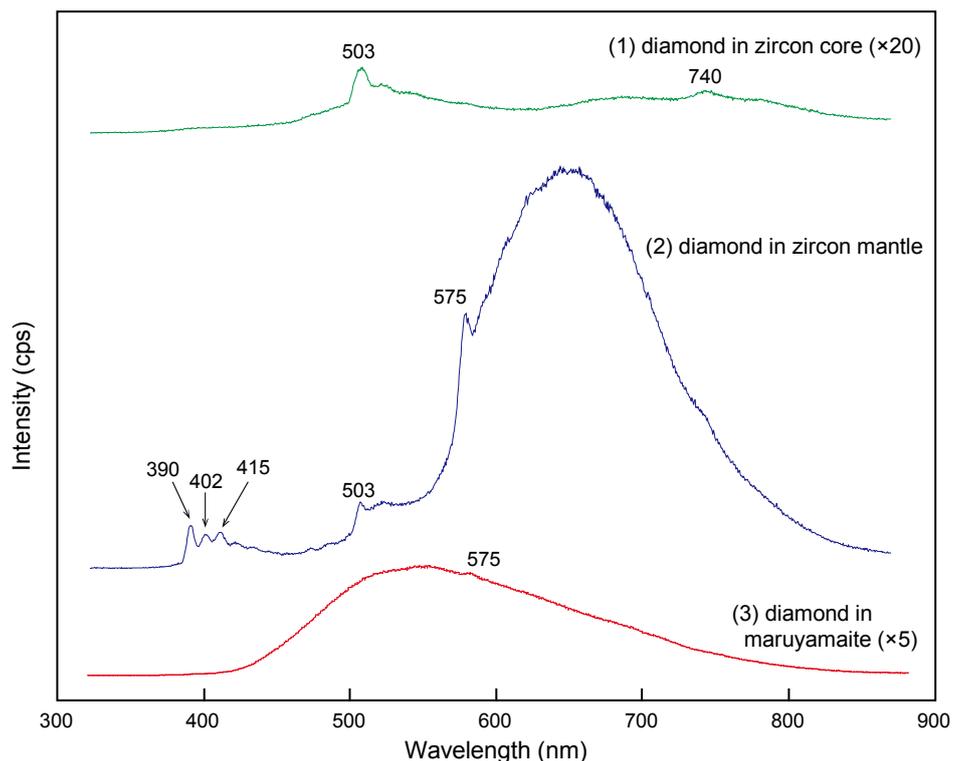
異なる宿主鉱物ごとのダイヤモンドのスペクトル特性の差異は CL スペクトルにおいても顕著である。代表的な CL スペクトルとピークにおける CL 像を Fig. 6-9 に示す。ジルコンのマントルに含まれるダイヤモンドは、CL についても 600~700nm 付近に強いブロードなバンドを示し、強度が最強となるのは 660nm 付近である。小さなスパイクが、390 nm (3.188 eV 系の ZPL; Collins, 1992), 402 nm (おそらく 3.118 eV 系のフォノンサイドバンド; Zaitsev, 2001), 415 nm (402 nm バンドと同様, もしくは, N3 系の ZPL の可能性), 503 nm (H3 系の ZPL) 及び 575 nm にみられる (Fig. 6-9B 及び Table 6-2)。ジルコンのコアに含まれるダイヤモンドは強い CL を示さず、スペクトルでは小さなピークが 503nm 及び 740nm に認められる (Fig. 6-9A)。丸山電気石中のダイヤモンドの CL スペクトルでは、575nm の小さなピークが 500~600nm に広がるブロードなバンドと重なっている (Fig. 6-9C)。このブロードなバンドは、長波長側に裾が広がった非対称な形状であり、Yoshioka and Ogasawara (2005)によるドロマイトマーブル中の S-type マイクロダイヤモンドのコアの CL と類似している。Fig. 6-9 から分かるように、分析したダイヤモンド粒子はいずれも CL に関して不均質性を示さない (cf., Yoshioka and Ogasawara, 2005; Iancu et al., 2008)。

Table 6-2. Characteristics of CL spectra of microdiamonds.

Host mineral of microdiamond	Band A or broad band		Characteristic spikes		
	Position	Intensity	Position	Attribution (Collins, 1992)	
garnet ^a	500-600nm	weak	none	-	
tourmaline	500-600nm	weak	575 nm	N-V ⁰ center	
zircon	core	unclear	very weak	503 nm	H3 center (N-V-N)
				740 nm	GR1 band
	mantle	600-700nm	strong-very strong	390 nm	3.188eV center (a C interstitial and a single N atom)
				415 nm	N3 center (three N atoms bonded to a vacancy)
				503 nm	H3 center (N-V-N)
			575 nm	N-V ⁰ center	

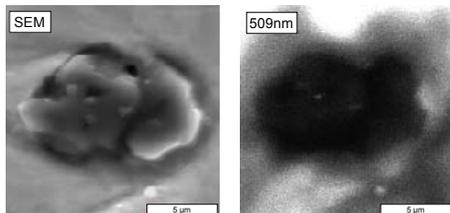
^aYoshioka and Ogasawara (2005); Shimizu and Ogasawara (2011)

(A) CL spectra of diamond

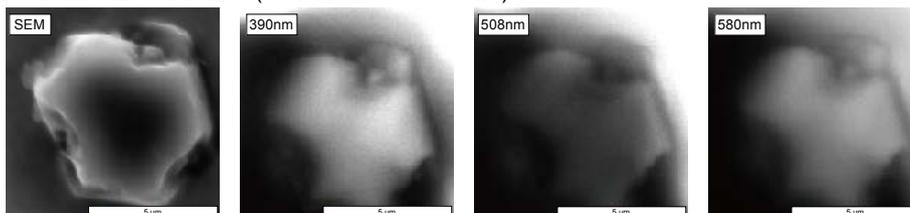


(B) SEM and CL images of diamond

(1) Diamond in zircon core (Raman FWHM: 7.0 cm^{-1})



(2) Diamond in zircon mantle (Raman FWHM: 4.8 cm^{-1})



(3) Diamond in maruyamaite (Raman FWHM: $2.8\text{-}3.2 \text{ cm}^{-1}$)

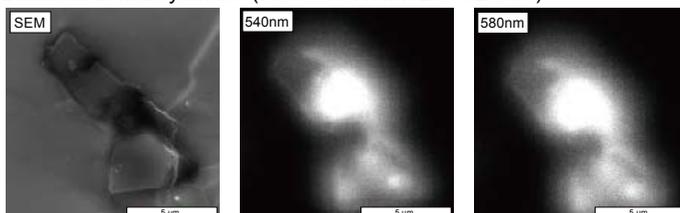


Fig. 6-9. Results of CL analyses on microdiamonds. (A) CL spectra and (B) SEM images and CL maps at each peak wavelength. (1) Microdiamond in zircon core; (2) microdiamond in zircon mantle; and (3) microdiamond in maruyamaite. Note that the spectra (1) and (3) are magnified 20 and 5 times, respectively. The luminescence from diamond in the zircon mantle is the strongest among the three different occurrences as it is for PL.

6.3. 考察

6.3.1. ジルコンの自己放射線損傷

ジルコンのウラン含有量マッピング結果とラマンマッピング結果との非常に良い対応は、ジルコンが不純物として含むアクチノイド元素の α 崩壊により放射線損傷（メタミクト化）を受けている証拠である。ジルコンには主成分である Zr を置換して U 及び Th が含まれることがある。これらの元素の天然放射性同位体である ^{238}U 、 ^{235}U 及び ^{232}Th は地質学的な時間の経過により、最終的にそれぞれ 8、7 及び 6 個の α 粒子を放出して Pb の安定同位体に壊変する。

EPMA 分析の結果、ジルコンは不連続な累帯構造を示し、ほとんどの粒子は U に富むコアと U に乏しいマントルから構成されている。放射線による影響を考察する前に、EPMA 分析結果の酸化物重量濃度の合計はコア及びマントルともに 97 wt.%程度であり、化学量論的な 100 wt.%から不足していることについて検証する必要がある。まず、分析標準試料として分析対象と結晶構造の同じジルコン (ZrSiO_4) が使用できなかったため標準試料として Zr 及び Si それぞれの酸化物を用いたことに起因する可能性があげられる。一方、重量濃度の合計が不足する現象は放射性損傷や変質を被ったジルコンの分析でよくみられるものであり、放射線や変質の影響によって生じた水酸基や分子水の含有や、サブミクロンサイズの空隙の形成に起因するものと考えられている (Nasdala et al., 2009)。いずれの要因の影響が大きいかは不明であるが、コア及びマントルの U 含有量の差異は十分に大きく、この重量濃度の不足は考察にほとんど影響はないと考えられる。

ジルコンの放射線損傷と、それに起因するラマンスペクトルの変化については、多くの研究例があり詳細に検討されている（例えば、Nasdala et al., 2001; Ewing et al., 2003; Nasdala et al., 2003b）。Nasdala et al. (2001) は、放射線損傷によりジルコンの $\nu_3(\text{SiO}_4)$ 非対称伸縮バンドが低波数側にシフトし、ブロード化し、かつ強度が減少することを示した。これらの現象は、本研究で分析した U に富むジルコンのコアのラマンスペクトルで全て確認された (Fig. 6-3 及び Fig. 6-4)。ジルコン中の U 等の不純物元素は、1 wt.%以下の微量ではラマンスペクトルに有意な波数の変化等の影響を及ぼさない (Nasdala et al., 2003b) ことから、U 含有量とラマンマッピング結果の相関 (Fig. 6-3) は、ジルコン中の U の放射線損傷により生じた α 線による放射線損傷がラマンマッピングの累帯構造の原因であることを強く示唆している。放射線損傷のラマンスペクトルへの影響をより定量的に評価するため、結晶化後の総 α 線量 (α 線の粒子フルエンス：以下 α -フルエンス) を Nasdala et al. (2001) 中の equation (5) に従って計算した。 α -フルエンスは、ジルコンの U 含有量及び年代値から求め

ることができる。計算にあたっては、ジルコンの年代として Katayama et al. (2001) による超高压変成作用のピーク年代 537 Ma を用い、定量下限（酸化物で 70 ppm）未満の分析値については、U と Th とともに 30 ppm と仮定した。その結果、コア及びマンツルの α -フルエンス (10^{16} mg^{-1}) はそれぞれ 0.058~0.248 (平均 0.172) 及び 0.006~0.049 (平均 0.015) と計算された。Fig. 6-10 は $\nu_3(\text{SiO}_4)$ バンドの半値幅と α -フルエンスの関係を示したものである。コアとマンツルのプロット間には明瞭なギャップがあり、また、分布は Nasdala et al. (2001) による近似直線と調和的であることがわかる。Fig. 6-10 の相関は、ジルコンのメタミクト化と α -フルエンスに正の相関があることを示す。放射線損傷を受けたジルコンは十分に加熱されると結晶性が回復し（アニーリング）、その場合 $\nu_3(\text{SiO}_4)$ バンドの半値幅は小さくなる（Nasdala et al., 2001）。Fig. 6-10 において Nasdala et al. (2001) の経験直線の外挿よりも下側にプロットされる点については、アニーリングにより少し結晶性が回復したことを示している可能性がある。アニーリングは天然の鉱物でも熱的過程を被れば普通にみられる現象であり、特に Kokchetav の超高压変成作用は超高温変成作用でもあるので、高温条件下におかれているときには放射線損傷を受けると同時にアニーリングが進行している。アニーリングの程度は温度と時間の関数であるので、量的に見積もるのは難しいが、角閃岩相程度まで温度が下がるのは 507 Ma 程度（Katayama et al., 2001）であり、それ以前の高温期に被った放射線損傷は残っていないと考えるのが自然である。

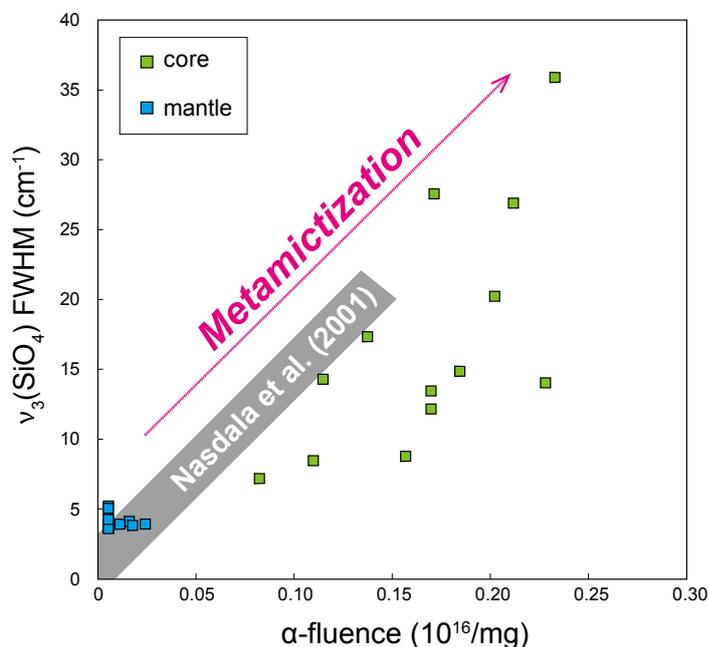


Fig. 6-10. Plots of FWHM of the $\nu_3(\text{SiO}_4)$ Raman band of zircon (i.e., degree of metamictization) vs α -fluence calculated from the present U content in zircon with the empirical line from Nasdala et al. (2001) as grey thick solid line. The data from the U-rich cores (0.106 wt.% UO_2 on average) and the U-poor mantle (0.009 wt.% UO_2 on average) are plotted separately. The plots show a positive correlation and are consistent with Nasdala et al. (2001). These facts suggest that the zircon core is metamictized in response to the irradiance level of α -particles.

放射線損傷を受けたと考えられるジルコンのコアは BSE 像で明るく、CL 像では暗い。これらは Nasdala et al. (2006) で示されている結果と調和的である。

6.3.2. ジルコン中のマイクロダイヤモンドへの放射線損傷

前節ではジルコンが副成分として含有するウランからの α 線照射により放射線損傷を受けていることを示した。そこで、放射線がジルコンに含まれるマイクロダイヤモンド包有物に対し及ぼす影響について検討を行った。

Smith et al. (2011) が指摘したように、 α 線の照射はダイヤモンドのラマンバンドを低波数側にシフトさせる。ダイヤモンドに放射線を照射する実験は、宝石における天然ダイヤモンドの色処理や、半導体デバイスや熱ルミネッセント線量計としての応用等の分野で数多くなされている (e.g., Kalish et al., 1999; Brunetto et al., 2004; Nasdala et al., 2013b)。特に、Orwa et al. (2000) は α 線照射によるダイヤモンドのラマンスペクトルへの重要な影響について以下の現象を報告している。1) 放射線損傷の度合いが大きくなると、通常 1332 cm^{-1} 付近にみられるダイヤモンドのラマンバンドはブロードになりダウンシフトする。2) その時に、ダイヤモンドのラマンピーク位置と半値幅には負の直線的な相関がある。3) 1490 cm^{-1} 及び 1630 cm^{-1} 付近にも小さいラマンピークが出現する。本研究で確認されたラマンピークの変化はこれらの報告と完全に一致している。すなわち、ウランに富むジルコンのコアに含まれるマイクロダイヤモンドは、Orwa et al. (2000) が示している放射線損傷を受けたダイヤモンドと同様のラマン特性を示す。この事実は、 α 粒子によってダイヤモンドの結晶構造が放射線損傷を受けていることの明らかな証拠である。特に、 1490 cm^{-1} 及び 1630 cm^{-1} 付近の小さなピークは、放射線を照射したダイヤモンドに特徴的にみられるものであり (Kalish et al., 1999; Orwa et al., 2000)、空孔と格子間原子に起因する (Prawer et al., 2004)。一方、丸山電気石中のマイクロダイヤモンドは、結晶性のよい合成ダイヤモンドや通常キンバーライトから産出するような欠陥の少ないダイヤモンドと同様の鋭くきれいなラマンピークを示す。丸山電気石のアクチノイド含有量は EPMA 分析の検出限界未満であり、すなわち丸山電気石中のマイクロダイヤモンドには放射線の影響がないことを示している。ジルコンのマントル部はコアに比べてウランの含有量が小さく (検出限界以下 $\sim 0.030\text{ wt.}\% \text{ UO}_2$)、ここに含まれるマイクロダイヤモンドは、前二者のものに比べて中間的なラマン特性を示す (Fig. 6-5)。さらに、ダイヤモンドのラマンピーク位置と半値幅には負の相関が認められ、これは Orwa et al. (2000) で実験的に確認された直線相関と一致している (Fig. 6-6)。以上より、異なる産状のマイクロダイヤモンド間にみられるラマンスペクトルの系統的な変化は、異なる宿主鉱物 (ウランを多く含むジルコン、ウランに乏しいジルコン、及び丸山電気石) からの α 線照射によるメタミクト化の程度の差異に起因するものであると結論づけられる。

Smith et al. (2011) は、マイクロダイヤモンドの二次元ラマンマッピングにおける累帯構造について言及している。彼らは、 α 線源であるアクチノイド元素は宿主鉱物のジルコンに含まれるものでありダイヤモンド自体には含まれないことから、ジルコンに接しているダイヤモンドのリム部が内部よりもよりメタミクト化の程度が強くなるはずであると述べている。しかし、実際にはそのような関係はみられない (Fig. 6-7)。これは、 α 線の飛程 (range) とマイクロダイヤモンドの粒径との比較によって説明される。すなわち、アクチノイド元素の崩壊による α 粒子の飛程は、一般的な鉱物中において10~30 μm (Nasdala et al., 2001; 2005a) であり、これは本研究で分析されたマイクロダイヤモンドの直径よりも大きい。このことは包有物であるマイクロダイヤモンドの粒子全体が全方位から α 線の照射を受け、さらに多くの α 粒子がダイヤモンドを貫通してしまうことを示す。また、点欠陥は α 線が原子に衝突してエネルギーを失い停止するときを生じることから、点欠陥密度 (すなわち放射線損傷の程度) は、線源の近傍ではなく線源から α 線の飛程だけ離れた付近で最大となる (Orwa et al., 2000; Nasdala et al., 2013a, 2013b)。つまり、宿主鉱物からの α 線による放射線損傷は、 α 線の飛程よりも微小な包有物粒子の表面から中心に向かって単調減少するのではないことが予想される (cf., Fig. 6 in Nasdala et al., 2005a)。放射性崩壊においては、 α 線だけでなく、娘核種の反跳も同様に周囲の結晶に格子欠陥を形成し放射線損傷に寄与している。しかし、反跳した原子核の飛程はわずか30 nmにすぎず (Nasdala et al., 2001, 2005a)、 α 線の飛程とはけた違いに小さい。従って、マイクロダイヤモンドの表面は反跳原子核によっても放射線損傷を受けるものの、その影響範囲は顕微ラマン分光のレーザー径に比べて無視できるほど小さい。以上より、本研究のマイクロダイヤモンドがラマンマッピング結果において均一的に放射線損傷を受けているように見えることは整合的であり、Smith et al. (2011) の指摘は細粒の包有物には適用されないとと言える。

6.3.3. CL 及び PL スペクトルにみられる放射線の影響とピークの帰属

Bruce et al. (2011) においては、Kokchetav 産のダイヤモンドは顕著な CL を発しないと報告されている。しかし、本研究ではジルコンのマントルに含まれるダイヤモンドは強い CL 及び PL を発することが明らかになった。このことはジルコンからの放射線によりダイヤモンド中に格子欠陥が生じていることのもう一つの証拠である。対照的に、より強く放射線を照射されているはずのジルコンのコア中のダイヤモンドは強い CL 及び PL を示さないが、これは過去の実験結果と調和的である。Morelli et al. (1993) によれば、中性子線照射によってダイヤモンドは PL を発するようになりその強度はある程度は照射量に比例的に増大していくが、彼らが行った最も強い照射量 (4.5×10^{18} neutrons/cm²) では逆に PL は抑制された。この中性子線フルエンスの照射では、ダイヤモンドのラマンバンドの FWHM は照射前の 2.22 cm⁻¹

から 7.79 cm^{-1} まで増加している。また, Agulló-Rueda et al. (2017) では, ホウ素イオンビームに照射による PL の変化を考察しているが, 同様に照射によって PL が観察されるようになるものの高いフルエンスにおいては PL が抑制される。これらの実験結果は放射線種が本研究とは異なっているものの, ダイヤモンドの放射線照射と PL (及び CL) 特性の関係において非常によく一致している。すなわち, 少量の放射線を受けたジルコンのマントル中に含まれるダイヤモンド (FWHM: $2.7\sim 6.0 \text{ cm}^{-1}$) は強い PL 及び CL を示し, 一方, 強く放射線を受けたジルコンのコア中のダイヤモンド (FWHM: $5.6\sim 9.3 \text{ cm}^{-1}$) は弱い PL 及び CL を示す。

本研究では, ダイヤモンドの PL 及び CL スペクトルにおいて特徴的なピークやスパイクがいくつか確認されており, これらは放射線損傷で生じた複数の点欠陥 (Collins, 1992; Kagi et al., 2007) に起因すると考えられる。まず, 575 nm 付近のピーク (PL 及び CL) 及び 637 nm 付近のピーク (PL) は, 窒素-空孔のペアの欠陥中心 (それぞれ, 電荷を持たない N-V^0 及び負電荷を持つ N-V^-) によるものである。CL スペクトルにみられる 503 nm 付近のピークは, H3 センター (N-V-N) に帰属される。 390 nm , 402 nm , 及び 415 nm のピークも窒素に関係した格子欠陥によるものと考えられ, 3.188 eV センター (一つの窒素原子と格子間炭素原子) 及びそのサイドバンド, もしくは, N3 センター ($\langle 111 \rangle$ 面において共通の空孔と結合した 3 つの最近隣窒素原子) による可能性がある。さらに, ジルコンのコアに含まれるダイヤモンドは, PL 及び CL で 740 nm 付近にみられる GR1 バンド (Collins, 1992) を示す。GR は general radiation の略号であり, この欠陥中心は, 放射線損傷を受けた全てのタイプのダイヤモンドに認められ, 電荷を持たない単独の空孔 (V^0) に帰属されている (Collins, 1992; Zaitsev, 2001)。

丸山電気石中のダイヤモンドの CL スペクトルはドロマイトマーブル中の S タイプダイヤモンドの CL スペクトル (Yoshioka and Ogasawara, 2005) に類似している。 $500\sim 600 \text{ nm}$ の波長域に認められる弱くブロードなバンドは, Collins (1992) 及び Zaitsev (2001) におけるバンド A に相当するものであり, これはドナー・アクセプターの再結合に起因するとされている。このバンド A はジルコン中のダイヤモンドの CL スペクトルには認められない。その一方で, ジルコンのマントル中のダイヤモンドは $600\sim 700 \text{ nm}$ の波長域にブロードで非常に強度の大きいバンドを示す。これは B バンドと呼ばれるイオン照射を受けたダイヤモンドに見られるバンドに類似しているが (Zaitsev, 2001), B バンドの極大値は 770 nm 付近である。実際のピーク位置は Zaitsev (2001) における別の B バンド (690 nm) に近く, これはおそらく結晶転位に関係すると考えられている。また, PL スペクトルにみられる 680 nm 付近のブロードなバンドはホウ素をドーピングしたホモエピタキシャルダイヤモンドフィルムのも (Grot et al., 1990) と類似している。Collins (1992) は Grot et al. (1990) の蛍光を 1.945 eV の振動電子バンドと解釈している。

6.3.4. ダイヤモンドのラマンスペクトル変化に寄与する放射線損傷以外の要因

既に述べたマイクロダイヤモンドの放射線損傷、すなわち宿主鉱物であるジルコンからの α 線照射によりダイヤモンドに生じた結晶欠陥は、明らかに Kokchetav 変成帯産マイクロダイヤモンドのスペクトル特性変化の主要な原因であると結論づけられる。しかし、ラマンスペクトルの変化に寄与する要因は、放射線損傷の他にも Table 6-3 に示す通り数多く存在する。これらについては先行研究でも考察されているが (Korsakov et al., 2005; Perraki et al., 2009; Smith et al., 2011), 本論では放射線損傷の影響と他の要因をできるだけ定量的に比較し、ラマンスペクトル変化について考察する。ダイヤモンドのラマンスペクトルパラメータを変化させる要因としては、以下のようなものがあげられる。1) 実験条件のゆらぎ等による偏差, 2) 励起光のレーザー照射による試料の温度上昇, 3) 結晶粒径, 4) 残留応力, 5) 異なる成因を反映した結晶度の差異, 6) 不純物 (主として窒素及びホウ素), 7) 炭素同位体比, 8) ロンズデーライト相の存在及び 9) 光学顕微鏡で認識できないサブミクロンサイズの包有物の存在である。

これらのうち、最初の 3 要因についてはいくつかの理由により除外できる。まず実験誤差であるが、Fukura et al. (2006) で考察されている測定時の室温の変化等のラマンスペクトルに偏差を与えうる外的要因及び機器の条件については、分析手法の章で述べた通り可能な限り同じ条件として誤差を最小限としている。その結果、標準試料として用いたダイヤモンドのラマンバンドのピーク位置及び FWHM の偏差は 0.1 cm^{-1} 程度であり、考察すべき数 cm^{-1} 以上の変化と比較して十分に小さい。次に、レーザー照射による試料の温度上昇は、ラマンスペクトルにかなりの影響を及ぼすことがわかっている (Kagi et al., 1994; Lipp et al., 1997; May et al., 2008)。しかし、これについても分析手法の章で既述の通り、本研究で行った比較的 low 出力のレーザーによる薄片中の試料の測定では問題とならない。また、Lipp et al. (1997) 及び Zhao et al. (1998) は、粒径の非常に小さいダイヤモンド (ナノ結晶ダイヤモンド) のラマンバンドが低波数側にシフトし FWHM が大きくなることを示している。これも結局はダイヤモンドが細粒な結晶の集合体となることで熱伝導性が低下し、試料の温度上昇を招いた結果と考えられる。本研究で用いたダイヤモンドはマイクロメートルオーダーの結晶であり、また粒径と FWHM またはピーク位置との間に相関は認められなかったことから、結晶粒径の影響はほとんど無視できる。

Table 6-3. Factors affecting variations in the Raman spectra of diamond.

Factors	Effects on the diamond Raman band			References	Observed fact and examples	Possibility
	Position ^a	FWHM ^b	Intensity ^c			
Instrumental deviation/ external factors	+/-	+/-	+/-	e.g., Fukura et al. (2006)	very small standard deviation of reference spectra (see Analytical methods)	excluded
Heat effect by laser (sample temperature)	-	+	(+)	Lipp et al. (1997)	constant and small laser power (see Analytical methods)	excluded
Small crystal size	-	+	(+?)	Lipp et al. (1997) Zhao et al. (1998)	no relation with size	excluded
Crystal imperfection due to short formation time	+/-	+	+/-	Miyamoto et al. (1993)	same geological P-T-t condition	excluded
Carbon isotope (¹³ C contents)	-	+	0	Walters et al. (2005) Hanzawa et al. (1996)	$\delta^{13}\text{C} = -26.9$ to -8.3‰ (Imamura et al., 2013)	excluded (not detectable)
Internal pressure (compressive stress)	+	+	-	Lipp et al. (1997) Nasdala et al. (2005b)	inverse relation between Position and FWHM	partly probable
Internal pressure (tensile stress)	-	+	-	Steger et al. (2013) Nasdala et al. (2016)	different trend	partly probable
Nitrogen impurity	0	+	-	Hanzawa et al. (1996) Surovtsev et al. (1999) Surovtsev & Kupriyanov (2017)	nitrogen-related centers in PL and CL 300-3,000 ppm N (Sitnikova and Shatdky, 2009)	possible
Boron impurity	-	+	-	Pedroza-Montero et al. (2005)	no evidence of B in diamond (SIMS or FTIR studies required)	possible
Lonsdaleite	-	+	-	Smith et al. (2009) Smith et al. (2011)	no evidence (TEM study required)	possible
Nano-inclusions	+/-	(+?)	(-?)	Dobrzynetskaya et al. (2006)	no evidence (TEM study required)	possible
Radiation damage	-	+	-	Morelli et al. (1993) Hanzawa et al. (1996) Orwa et al. (2000)	Relation to U-concentration and crystallinity of host zircon Radiation-derived centers in PL and CL	most convincing

+/- indicate: ^a upshift/downshift of peak position; ^b broadening/sharpening of FWHM; and ^c increase/decrease of intensity.

"0" indicates no significant effect on the diamond Raman band.

残留応力とは、高温・高圧下におかれていた鉱物が常温・常圧に戻る過程で体積が変化するとき、ホスト鉱物と包有物の熱膨張率及び圧縮率が異なることによって両者に生じる応力のことである。ホスト鉱物の体積変化率に比べて包有物の体積変化率が相対的に大きければ正の応力（圧縮応力）が、逆であれば負の応力（引張応力）が生じる。残留応力はときに数 GPa に達し (Nasdala et al., 2003a; Korsakov et al., 2010), これを測定することで、包有物が取り込まれた時の温度圧力条件を推定する試みが多数行われている (e.g., Korsakov et al., 2010; Kouketsu et al., 2014)。正の内部圧力（残留応力）の存在はラマンバンドを高波数側にシフトさせ、FWHM は大きくなる (Nasdala et al., 2005b)。本研究で測定したマイクロダイヤモンドでは、いくつかの粒子が最大 1334 cm^{-1} 程度まで高波数側にシフトしたラマンバンドを示すが、一般的なピーク位置と FWHM の相関は負（すなわち、低波数側へのシフトと FWHM の増加）である。また、いくつかのダイヤモンドは薄片の表面に露出した状態であり、その場合圧力は少なくとも部分的に解放されている (Enami et al., 2007)。さらに、マイクロダイヤモンドのみを分離した試料での測定でも、包有物の測定結果と同様な FWHM 及びピーク位置の相関が得られている。以上より、正の残留応力では本研究で確認されたスペクトル変化を説明することができない。一方、負の残留応力が生じている場合、FWHM の増加に伴ってラマンバンドは低波数側にシフトする (e.g., Kouketsu et al., 2014)。Steger et al. (2013) 及び Nasdala et al. (2016) は、ダイヤモンド研磨剤のラマンスペクトル

測定により、未使用の研磨剤ダイヤモンド粒子が低波数側にシフトした幅広のラマンバンドを示す傾向があり、一方、研磨剤として使用した後のダイヤモンド粒子はキンバーライト中のダイヤモンドに似た結晶性のよいダイヤモンドに特有のピークを示すことを明らかにした。彼らは、これらをダイヤモンド粒子中の引張応力が外力がかかることによって解放されたと解釈している。Fig. 6-6 に示すピーク位置と FWHM の関係では、Steger et al. (2013) 及び Nasdala et al. (2016) のトレンドと本研究の結果は整合的でない。従って、負の残留応力すなわち引張応力の存在でも、本研究でみられるスペクトル変化は説明ができない。

ダイヤモンドの炭素同位体比によってもラマンスペクトルは変化しうる (Hanzawa et al., 1996; Walters et al., 2005)。しかしながら、天然のダイヤモンドで観察されるような同位体比の変化では、そのラマンスペクトルに与える影響は無視できるほど小さい。例えば、Kokchetav のダイヤモンドで実際に確認されている 10 % 程度の $\delta^{13}\text{C}$ の変化 (cf., Imamura et al., 2013) は、Walters et al. (2005) の計算式を適用するとピーク位置で 0.05 cm^{-1} 、FWHM で 0.001 cm^{-1} といった変化に相当する。これらはいずれも測定誤差 ($\sim 0.1\text{ cm}^{-1}$) よりも小さく、有意に検出することが不可能である。従って、天然であり得る数 10% 程度の炭素同位体比の変化は、ラマンバンドの変化としては測定誤差以下の影響しか及ぼすことはなく、本研究の測定結果を説明できない。

ロンズデーライトは六方ダイヤモンドとも呼ばれ、ダイヤモンドと石墨の多形である。ダイヤモンドと同様に sp^3 結合のみから構成されているが結晶系が異なっており、2H 型ポリタイプである。石墨やダイヤモンドと異なって、熱力学的安定領域をもたない準安定相とされており、隕石中からの産出が多いが Kokchetav 変成帯からグラファイトに伴っての報告例 (Dubinchuk et al., 2010) もある。Smith et al. (2011) は、ジルコンに含まれるダイヤモンド包有物のラマン分析により、著しく低波数側 (1321 cm^{-1}) にシフトしたラマンバンドを示し、ダイヤモンドの結晶構造中にロンズデーライトやその他のポリタイプに対応した部分が存在する可能性について言及している。Smith and Godard (2009) によれば、ロンズデーライトは 1324 cm^{-1} 付近に 1 つの非対称なラマンバンドを持ち、ダイヤモンドのラマンバンドと比較するとその強度は 1/500 程度と非常に小さく、また FWHM は 5 倍程度とブロードである。このことは、ダイヤモンド中にロンズデーライトのような積層が部分的に存在したとしても、スペクトルに与える変化は小さい可能性を示す。さらに、超高压変成作用起源のダイヤモンドに関しては収束イオンビームを用いた透過型電子顕微鏡 (FIB-TEM) による結晶構造の直接的な観察が多数実施されているものの (e.g., Dobrzhinetskaya et al., 2003b, 2006), 今までのところロンズデーライトについての報告はない。ただし、本研究で用いたマイクロダイヤモンド中にロンズデーライトに相当する構造が存在する可能性を完全に否定することは TEM のような直接的な観察によらなければ不可能である。これはダイヤモンド中の

サブミクロンサイズの包有物の有無の確認 (cf., Dobrzhinetskaya et al., 2006) についても同様である。

Miyamoto et al. (1993) は様々なダイヤモンドのラマン測定を行い、それらの FWHM が成因によって顕著に異なることを示した。キンバーライト中や高温高压下で合成されたダイヤモンドは結晶性がよく FWHM が小さいが、衝突変成起源や隕石中のダイヤモンドは FWHM が大きく、Nakamuta et al. (2006) でも同様である。極低圧下で準安定的に合成される気相成長 (CVD) ダイヤモンドの FWHM は条件によって様々であるものの、一般的に天然のダイヤモンドよりもかなり大きい。一方、Kokchetav 変成帯産のダイヤモンドは 2 段階成長など形成時期が多少前後する可能性はあるが (Ishida et al., 2003), 地質学的スケールで見れば同じ P-T-t 条件を共有しており、長期間高温下におかれている。すなわち、衝突変成作用起源に代表されるような、形成時間の短さに起因する結晶性の低下 (Miyamoto et al., 1993) では、変成ダイヤモンドのスペクトル特性の多様性を説明することは困難と言える。

窒素はダイヤモンドで最も一般的な不純物であり、ラマンスペクトル変化の原因となる可能性も高い。実際、Sitnikova and Shatsky (2009) は FT-IR 法により Kokchetav の片麻岩中のダイヤモンドには 300~3,000 ppm という多様な窒素の濃集がみられ、その形態は窒素単原子の C センター及び集合体である A センターであることを報告している。本研究においても、PL 及び CL スペクトルにおいて窒素に関係したいくつかのピークが確認されており、いくつかの異なる形態の窒素がダイヤモンド中に存在することを示している。ダイヤモンド中の窒素の濃集は、ラマンバンドに対し FWHM の増加を引き起こすがピーク位置には影響しないとされている (Hanzawa et al., 1996; Surovtsev et al., 1999; Surovtsev and Kupriyanov, 2017)。つまり、これらの結果に従えば、本研究で観察されたようなピーク位置の変化を伴うラマンスペクトルの変化は窒素含有量の変化のみでは説明できない。これに対し、ダイヤモンド中のホウ素の存在はダウンシフト及び FWHM の増加の両方を引き起こす (Pedroza-Montero et al., 2005)。さらに、1,000 ppm 程度のホウ素を含むようなダイヤモンドのラマンスペクトルでは、500 cm^{-1} 付近にブロードなピークが出現することが知られている (e.g., Ushizawa et al., 1998)。このようなピークは本研究では確認されていないが、このことは少量のホウ素の含有を否定するものではない。少なくとも丸山電気石が形成されダイヤモンドを取り込んだときにはホウ素を含む流体がダイヤモンドの周囲に存在していたことが想定されるが (Ota et al., 2008b), 現在までは Kokchetav 産のダイヤモンド中にホウ素の存在は報告されていない。ダイヤモンドのホウ素濃度とスペクトルの関係については今後検証の余地がある。

6.3.5. 変成ダイヤモンドやその他の鉱物のラマン、PL 及び CL スペクトル評価における注意

これまでに述べたように、マイクロダイヤモンド結晶化後の放射線損傷はダイヤモンドのラマン、PL 及び CL スペクトルを顕著に変化させる。すなわち、ダイヤモンドの光学スペクトル特性からその成因を考察する場合には、放射線損傷の影響を排除する必要がある。ジルコン等のアクチノイド元素を含みうる宿主鉱物中のダイヤモンド包有物の評価は特に注意が必要である。

ダイヤモンドに含まれる希ガス元素の分析は、深部マン托ルの地球化学的特性及びダイヤモンドやその母岩の起源の解明に重要な役割を果たすことから多くの研究例がある。Kokchetav のダイヤモンドについても希ガス同位体比の分析が行われているが、ダイヤモンド形成後の宿主鉱物からの α 線由来の ^4He の存在についても注意が必要である。ダイヤモンド結晶に進入した α 粒子は、ダイヤモンド結晶内でフレンケル欠陥を形成しつつエネルギーを失い、最終的にヘリウム原子 (^4He) となる。この放射性起源の ^4He はダイヤモンドの結晶格子内に留まる。例えば、本研究のウランに富むジルコンから発生するような粒子フルエンスが $0.2 \times 10^{16} / \text{mg}$ の α 線照射は、 $5.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ の ^4He に相当する。この値は、Kokchetav のダイヤモンドから過去に報告されている ^4He の存在量 (e.g., Verchovsky et al., 1993; Sumino et al., 2011) と比較して大きい。一方、ジルコンのマン托ルや丸山電気石はウランに乏しく、従って α 線由来の ^4He は少ないと考えられる。すなわち、ダイヤモンドのヘリウム同位体比を議論する際は、ダイヤモンドの宿主鉱物の違いに注意する必要がある。Sumino et al. (2011) で用いられているマイクロダイヤモンドはザクロ石のみから取り出されており、結晶化後の α 線起源の ^4He によるばらつきは限定的であると考えられる。

N-V 及び H3 センターの存在は、本研究で分析したダイヤモンドがタイプ Ib~IaA であることを示す。この結果は De Corte et al. (1998) の結論と調和的である。また、ザクロ石中及び電気石中のダイヤモンドが黄色であること (e.g., Ogasawara, 2005) も、Type Ib の窒素が存在することを示す。一方で、ジルコンに含まれるダイヤモンドもスペクトル特性から判断すると同様に窒素を含むはずであるが、その色調は明らかに黄色ではなく、無色ないしやや緑色がかって見える。天然の黄色のダイヤモンド (Type Ib) に放射線を照射して無色にする処理は宝石用に一般的に行われており (cf., Nasdala et al., 2013b), ジルコン中のダイヤモンドは“天然の放射線処理”によって無色となった可能性が指摘される。

前節で言及したように、残留応力から包有物が取り込まれた時の温度圧力条件を推定する研究が多く行われている (e.g., Kouketsu et al., 2014)。残留応力はラマンバンドのピークシフトから見積もるため、この場合も残留応力以外の要因によるラマンパラメータの偏差をできるだけ排除しないと正確な推定を行うことができない。ジルコン中の包有物を測定しても、

ピークシフトのばらつきが大きく有意な残留応力値が得られないこと（瀨瀨，私信）が知られており，放射線損傷が一因と考えられる。従って，ジルコン等のアクチノイド元素に富む鉱物に含まれる包有物を残留応力計として用いる際は，放射線損傷がどの程度ラマンスペクトルに影響しているか慎重に見極める必要がある。

6.3.6. マイクロダイヤモンドの多段階成長

Ishida et al. (2003) は，結晶形態とラマンバンドの半値幅に基づき，ドロマイトマーブル中の S タイプマイクロダイヤモンドが 2 段階の結晶成長によって形成されたと結論付けた。S タイプダイヤモンドの CL スペクトル (Yoshioka and Ogasawara, 2005) や炭素同位体比 (Imamura et al., 2013) も，コアとリムで異なる特徴を示し，2 段階成長を支持する結果となっている。これとは対照的に，丸山電気石を含む珪長質岩に含まれるダイヤモンドのラマン，PL 及び CL スペクトルの多様性は，主として結晶化後の放射線損傷によるものであり，ダイヤモンドの成因の多様性を直接示すものではない。しかしながら，ジルコンの不連続な累帯構造と，マイクロダイヤモンドがジルコンのコアとマンツルの両方に含まれることは，ダイヤモンド相の超高压変成ステージが少なくとも 2 つに分けられることを示唆する。ジルコン中に電気石の包有物が認められず，電気石にはジルコンが含まれることから，ジルコンは電気石よりも早期に成長し，より初期の超高压ステージの情報を保持している可能性がある。また，第 5 章で考察した通り，丸山電気石は超高压変成作用の終盤に結晶化した可能性が高い。従って，本研究で分析したダイヤモンド結晶化ステージとしては，ジルコンのコア中のダイヤモンド，ジルコンのマンツル中のダイヤモンド及び丸山電気石中のダイヤモンドの 3 段階がある可能性がある。ただし，繰り返しになるが，本研究で明らかにしたダイヤモンドのスペクトル特性からは，ダイヤモンドやそれらの宿主鉱物（特に丸山電気石）の結晶化ステージについて制約を与えることはできない。

6.4. まとめ

本章では，丸山電気石を含む超高压珪長質岩中のマイクロダイヤモンドについて，系統的なラマン，PL 及び CL 分析を行った。その結果，マイクロダイヤモンドのスペクトル特性の変化は宿主鉱物のウラン含有量から計算される α 線のフルエンスに対応しており，主として放射線損傷による結晶構造の変化（メタミクト化の程度）に起因することが判明した。

レーザーラマン，PL 及び CL 分析は，ダイヤモンドの非破壊かつその場分析の強力な手法である。特に，ラマン及び PL は特段の試料調製を必要とせず，通常の研磨薄片のまま測定できることから利便性が高い。ダイヤモンドは最低圧力条件を決める指標であるのみならず，

その各種スペクトル特性から結晶学的に分類を行い、その形成条件を考察することができる。ただし、放射線損傷などの外的要因が結晶構造を変化させ、その結果として各種スペクトル特性が多様化することにするに留意すべきである。本研究で明らかにされたように、放射線損傷はおそらくジルコンに含まれる変成ダイヤモンドでは普遍的な現象である。

本研究で対象としたダイヤモンドのスペクトル特性の多様性の主因は放射線損傷であると考えられるが、その他の要因については今後検証の余地がある。すなわち、不純物、残留応力及びサブミクロン包有物がラマンスペクトルに与える影響については無視できない。これらについては FTIR や SIMS といった定量的手法による評価が必要である。また、TEM などを利用してダイヤモンドの結晶構造を直接観察することにより、ロンズデーライト構造の有無や、ナノメートルサイズの包有物の影響を確認することができる (Capitani et al., 2000; Nasdala et al., 2004)。

さらに、Kokchetav 変成帯あるいは他の超高压変成帯の変成起源ダイヤモンド全体ではラマンスペクトル特性はもっと多様であり、放射線損傷のみで説明することはできず、もっと本質的な原因、すなわち結晶化条件や熱履歴の差異を記録している可能性がある。これについては次章で述べる。

第 7 章

Kokchetav 産マイクロダイヤモンドの ラマン, PL 及び CL スペクトル特性

電気石岩は Kokchetav 変成帯の中でも非常に特殊な岩石であり, ダイヤモンドの含有量も多くはない。ダイヤモンドを最も多く含むのは片麻岩類や炭酸塩岩類であり, ダイヤモンドの各種スペクトル特性はさらに多様であることが知られている (e.g., Ogasawara, 2005; Perraki et al., 2009)。ホスト鉱物からの放射線による損傷はいずれの岩相においてもアクチノイド元素を含む鉱物に包有されるダイヤモンドについては普遍的に認められる現象であると予想される。しかし, ダイヤモンドのスペクトル特性の多様性については未だすべてが解明されているわけではなく, 放射線損傷のみでは説明できない。本章では, 電気石岩以外の超高压変成岩に含まれるダイヤモンドについて, その産状及びスペクトル特性をまとめ, 成因の違いに起因する多様性があるかどうか考察する。

7.1. Kokchetav 産マイクロダイヤモンドの産状

7.1.1. 片麻岩類

片麻岩類は Kokchetav 変成帯で最も普遍的に産する含ダイヤモンド超高压変成岩であり, その鉱物組成は第 5 章で示した通り多様である。ダイヤモンドは, 主として, ザクロ石, ジルコン, 単斜輝石及び藍晶石中に包有物として認められる (Fig. 7-1)。また, ザクロ石や藍晶石が後退変成作用の過程で変質した, もしくは反応縁である黒雲母, 白雲母, 角閃石及び緑泥石中にもダイヤモンドが含まれることがある。ザクロ石は片麻岩中で最も普遍的に認められる超高压下での安定鉱物であり, かつ最も多くダイヤモンドを含む。ザクロ石中にはダイヤモンドの他, 石墨, 金雲母, ルチル, 石英, フェンジャイト, ジルコン, 方解石, 燐灰石が包有物として含まれる。これらのうち, 石墨, Mg に富む黒雲母, フェンジャイト, 及び方解石は, ダイヤモンドと複合包有物 (composite inclusion) を構成することがある (Fig. 7-2)。ザクロ石は化学的にほぼ均質であることが多く, 累帯構造を示す場合も, ダイヤモンドを含むコアと含まない薄いリムのみで構成される。ザクロ石中のダイヤモンドの分布には特定の傾向は認められない (Fig. 7-3)。ダイヤモンドの粒径は, 数 μm ~10 μm 程度のものが薄片中で最も多く観察されるが, 通常よりも厚めに作成した研磨薄片 (厚さ 50~60 μm) では直径 50 μm に達するダイヤモンドも観察されることがある (Fig. 7-2h)。なお, 薄片の厚

さよりも粒径の大きいダイヤモンドは研磨の過程で容易に脱落してしまうため研磨薄片では基本的に観察ができない。しかし、粒径の大きいダイヤモンドが脱落したことを示す痕跡（孔）はほとんど認められないことから、薄片の厚さよりも粒径の大きなダイヤモンドはマイクロダイヤモンドと比較して非常に少ないと考えられる。

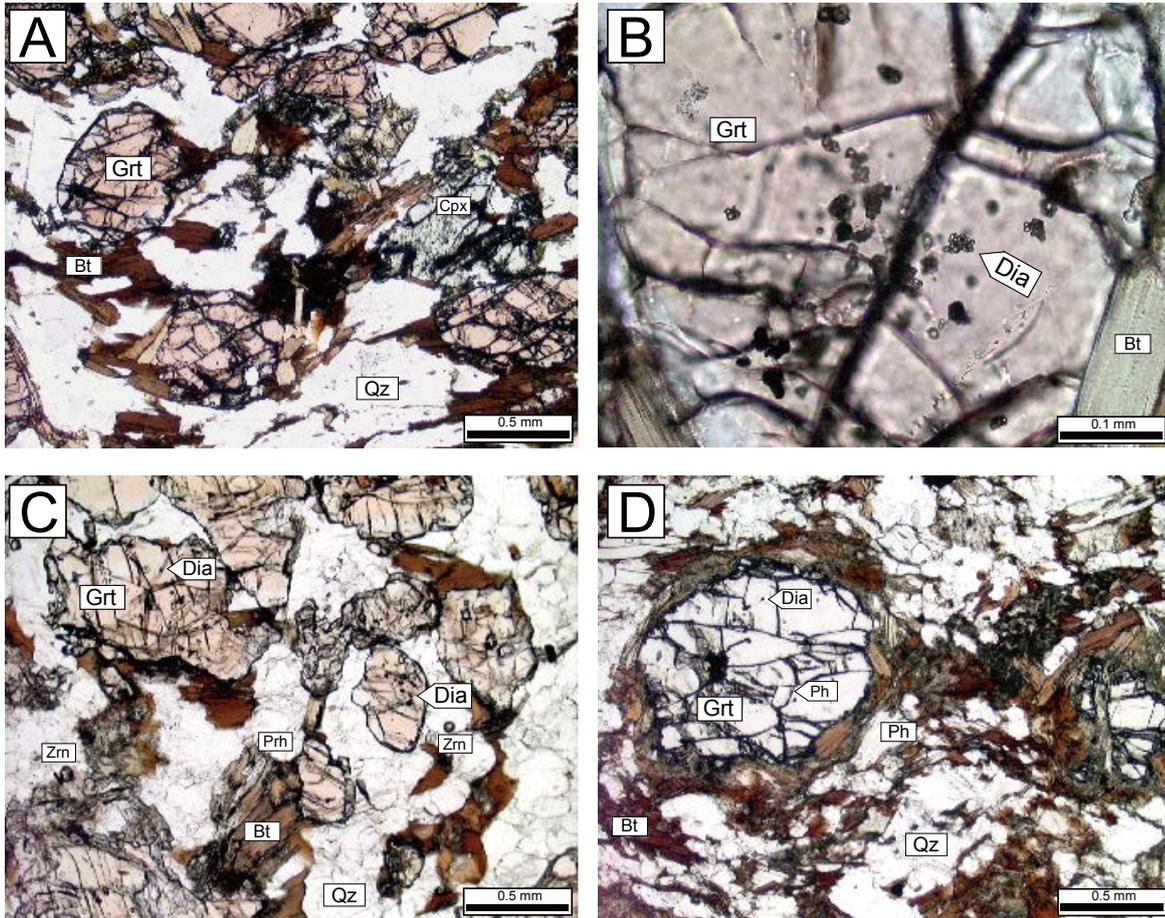


Fig. 7-1. Photomicrographs of diamond-bearing gneisses. (A) Pyroxene-garnet-biotite gneiss (sample ZG6); (B) Microdiamond inclusions in garnet in pyroxene-garnet-biotite gneiss (ZG6); (C) Garnet-biotite gneiss (sample H5); and (D) Garnet-two-mica gneiss (sample J128).

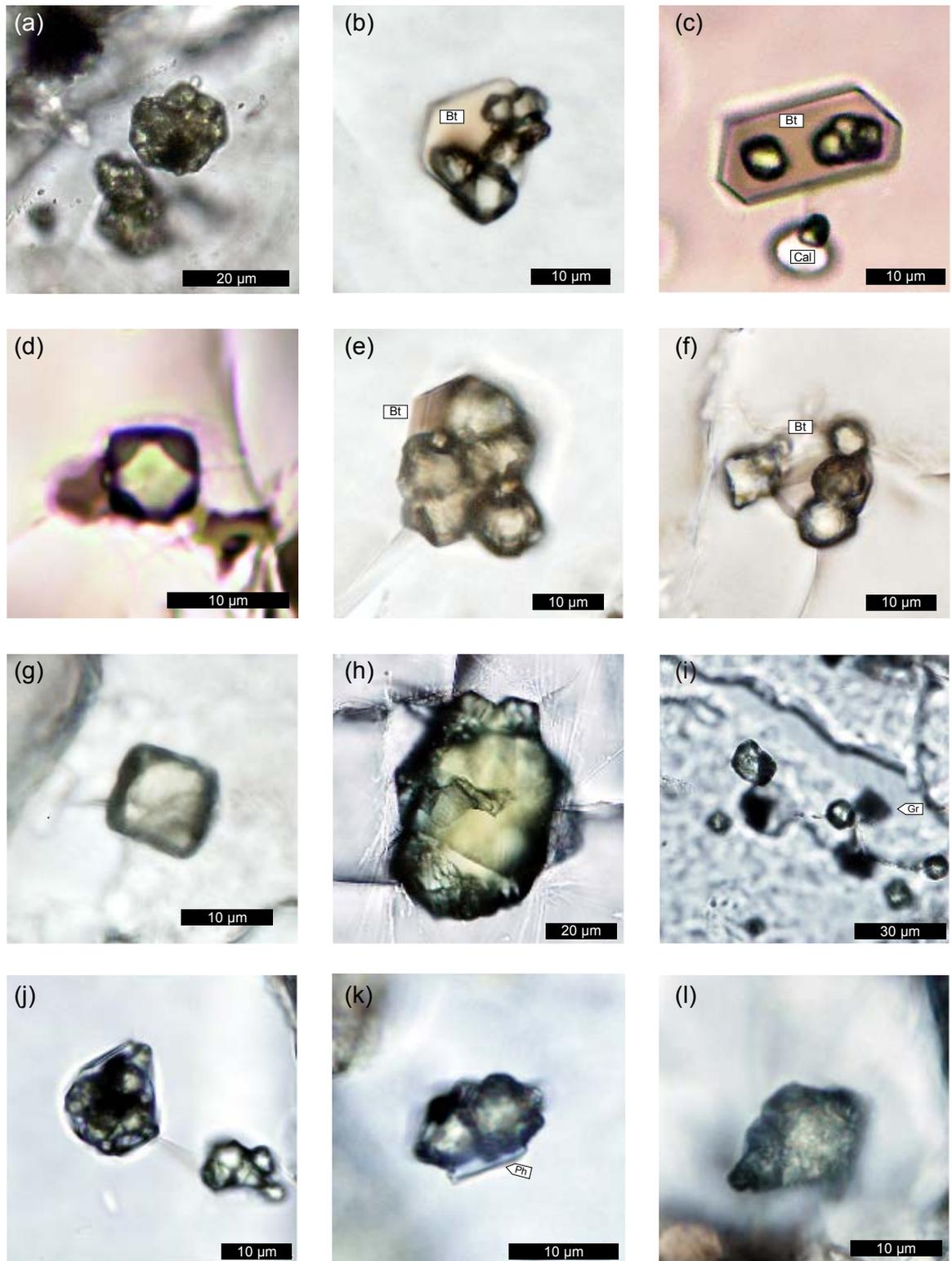


Fig. 7-2. Photomicrographs of microdiamonds in the Kokchetav UHP rocks. (a)-(d) Microdiamond in garnet in pyroxene-garnet-biotite gneiss (ZG6) (e)-(j) Microdiamond in garnet in garnet-biotite gneiss, sample nos. H5 (e-g), ZW54 (h), KT15 (i), and J121 (j); (k)-(l) Rugged surface microdiamond in garnet-phengite gneiss (H11).

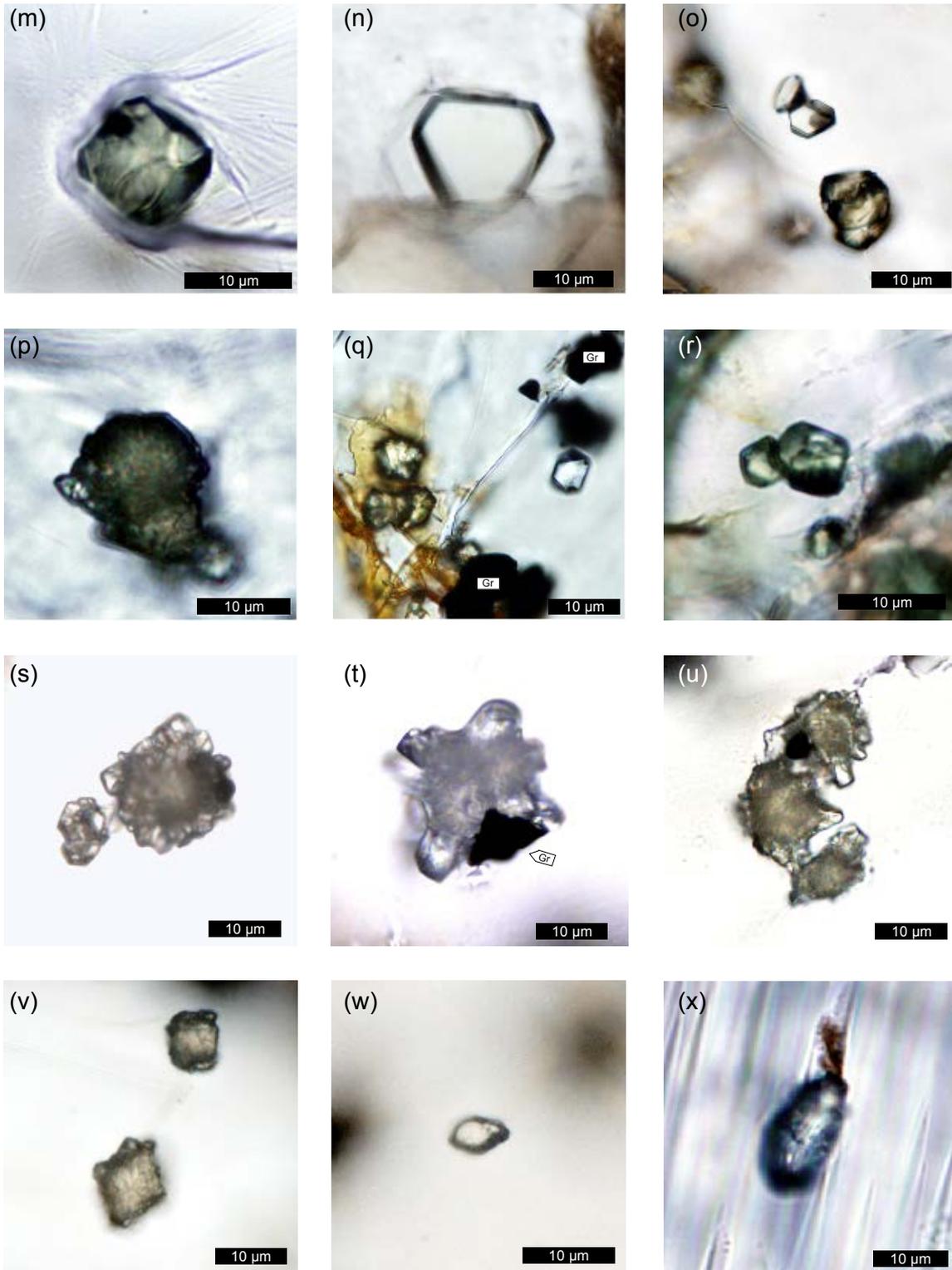


Fig. 7-2 (continued). Photomicrographs of microdiamonds in the Kokchetav UHP rocks. (m)-(o) Microdiamond in garnet in garnet-two-mica gneiss, sample no. H486 (m) and KT9 (n and o); Spinel twin and rounded diamond are close to each other. (p) Microdiamond in kyanite in kyanite-garnet-phengite schist, A12; (q) Octahedral and rounded diamond in maruyamaite in UHP tourmalinite (A6); (r) Microdiamond in zircon in sample A6; (s)-(w) Microdiamond in dolomite marble. S-type (s-u), R-type (v), and T-type (w); and (x) Microdiamond in calcite marble, sample no. J81.

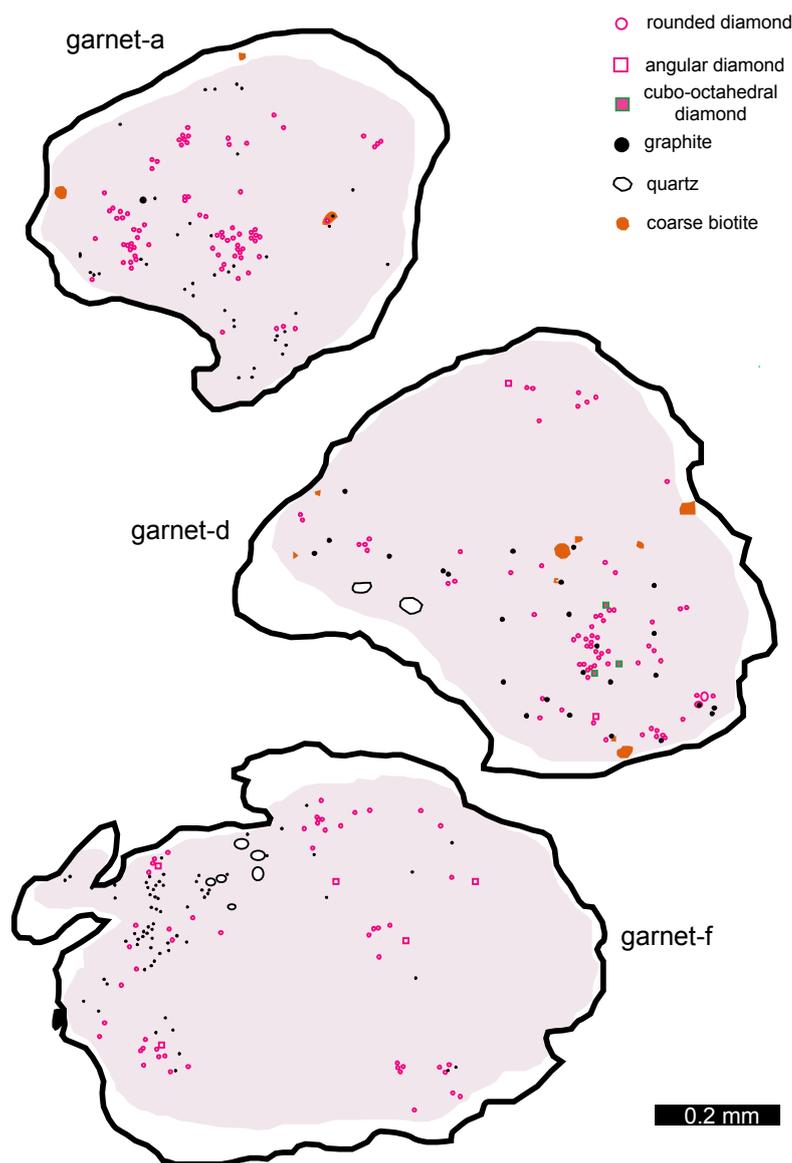


Fig. 7-3. Distribution of inclusions in garnet in pyroxene-garnet-biotite gneiss (ZG6) and relation to chemical zoning. Microdiamond is not found in colorless rim parts of each garnet.

ダイヤモンドの形態は多様である (Fig. 7-2)。最も多くみられるのは、丸みを帯びた不定形の粒状結晶や、ドロマイトマーブル中の R-type のように表面に微細な凹凸のある半透明の粒状結晶である。そのほか、ダイヤモンドの結晶として一般的にみられる、正 6 面体結晶や、正 6 面体と正 8 面体の複合結晶 (cubo-octahedron)、3 角形板状のスピネル式双晶もよく観察される。また、同じ母晶中に複数の結晶形が認められることもしばしばある。一方、ドロマイトマーブルにおいて最も多くみられるコアとリムから形成される S-type のような多結晶質ダイヤモンドは、片麻岩中では非常にまれである。片麻岩中のダイヤモンドは黄色味を帯びていることが多いが、無色に近い結晶もみられる。特に、ジルコン中のダイヤモンドはほぼ無色である (やや緑ないし青みがかって見えることもある)。ダイヤモンドの含有量は、岩

石によって大きく異なる。例えば、ダイヤモンドに富む単斜輝石－ザクロ石－黒雲母片麻岩 (ZG6) の薄片では、長径 1mm のザクロ石 1 粒子中に 110 粒子に及ぶマイクロダイヤモンドが観察される (Fig. 7-3)。対照的に、チタン石－ザクロ石－黒雲母片麻岩ではダイヤモンドが非常に少なく、ザクロ石中にはダイヤモンドが全く認められず、J82 試料ではジルコン中に含まれるダイヤモンドが 1 薄片全体でも 10 粒子認められるのみである。

7.1.2. 電気石岩

電気石岩に含まれるダイヤモンドの産状については、第 4 章及び第 6 章に記した通りである。ダイヤモンドは丸山電気石 (Fig. 7-2q) 及びジルコン中 (Fig. 7-2r) に産する。他の含ダイヤモンド超高压変成岩と比較して、ダイヤモンドの含有量は多くないと言える。

7.1.3. ドロマイトマーブル

ドロマイトマーブルは、主としてドロマイト、ザクロ石、単斜輝石、金雲母から構成され、一部の片麻岩と同様に、多量のマイクロダイヤモンドを含む。その産状については、Ishida et al. (2003) 及び Ogasawara (2005) に詳しい。ほとんどのダイヤモンドが半透明のコアと透明なリムをもつ多結晶の S-type (Fig. 7-2s-u) であり、S-type のコアと同様なラフな表面を持つ単結晶の R-type (Fig. 7-2v), 及び、S-type のリムに類似する透明な単結晶の T-type (Fig. 7-2w) が少量含まれる。Yoshioka et al. (2001) は 1 薄片中に含まれるダイヤモンドとして 3,447 粒子を報告しており、ここからダイヤモンドの含有量として 2,700 carat/t を見積もっている。

7.1.4. 方解石マーブル

方解石マーブルは、主として、方解石、単斜輝石、カリ長石、チタン石から構成されている。単斜輝石中にはカリ長石及びフェンジャイトの離溶ラメラがみられ、チタン石中にはコース石の離溶ラメラが含まれる (Ogasawara et al., 2002)。これらはいずれも超高压変成作用の証拠であるが、ダイヤモンドが含まれるのは単斜輝石中のみであり (Fig. 7-2x), チタン石中にはダイヤモンドは含まれない。単斜輝石中に産するマイクロダイヤモンドは、R-type に類似した形態を示す。ダイヤモンドの含有量は、1 薄片中に 61 粒子と、Kokchetav 変成帯の含ダイヤモンド超高压変成岩としては少ないほうである。

7.2. ラマンスペクトル

はじめに、ダイヤモンドの主要ラマンバンドの特徴について母岩ごとに比較する。どの岩石中のダイヤモンドでも、電気石岩中のダイヤモンドと同様に、ラマンスペクトルにおいて 1332 cm^{-1} 付近に鋭いラマンバンドを1つ持つことは共通している (Fig. 7-4)。また、ジルコン中のダイヤモンドが、その他の鉱物に含まれるダイヤモンドに比べて、半値幅が大きく、ダウンシフトしたラマンバンドを示し、半値幅とピーク位置には負の相関が認められることも電気石岩中のダイヤモンドと同様である (Fig. 7-5)。従って、ジルコン中のダイヤモンドは、前章で示したようにジルコンに含まれるアクチノイド元素からの放射線により結晶構造が損傷を受け、ラマンスペクトルが変化していると考えられる。一方で、ザクロ石等のジルコン以外の鉱物中のマイクロダイヤモンドのスペクトル特性を比較してみると、岩石ごとに異なる傾向を示すことがわかる。

片麻岩類においては、ザクロ石中のダイヤモンドは丸山電気石中のダイヤモンドに比べ、一般的にブロードなバンドを持つ (Fig. 7-5)。しかし、鉱物組み合わせあるいは試料によってラマンバンドの半値幅は異なる。例えば、単斜輝石-ザクロ石-黒雲母片麻岩の H507 試料では、半値幅は $4.4\sim 5.9\text{ cm}^{-1}$ ($n = 20$, 平均 5.1 cm^{-1}) の値を示すのに対し、ZG6 試料では $5.3\sim 8.4\text{ cm}^{-1}$ ($n = 22$, 平均 6.5 cm^{-1}) と、同じタイプの岩石でも特徴が異なっている。ザクロ石-黒雲母片麻岩では、H5 試料で $4.5\sim 6.6\text{ cm}^{-1}$ ($n = 20$, 平均 5.4 cm^{-1})、J121 試料で $6.0\sim 9.6\text{ cm}^{-1}$ ($n = 13$, 平均 6.9 cm^{-1})、KT15 試料で $5.0\sim 6.7\text{ cm}^{-1}$ ($n = 13$, 平均 5.8 cm^{-1})、ZW54 試料で $5.3\sim 6.8\text{ cm}^{-1}$ ($n = 19$, 平均 5.9 cm^{-1}) と、 6.0 cm^{-1} 程度の半値幅を示すことが多いが、試料によってやや異なる。ザクロ石-フェンジャイト片麻岩 (H11) では $3.3\sim 5.8\text{ cm}^{-1}$ ($n = 19$, 平均 4.7 cm^{-1})、藍晶石-ザクロ石-フェンジャイト片岩 (A12) では $4.2\sim 7.5\text{ cm}^{-1}$ ($n = 12$, 平均 5.1 cm^{-1}) であり、いずれも片麻岩類のザクロ石中のダイヤモンドとしては半値幅の平均値がやや小さい。また、A12 試料に含まれる藍晶石及びその仮晶であるフェンジャイトにもダイヤモンドが含まれているが、それらの半値幅は $3.4\sim 8.1\text{ cm}^{-1}$ ($n = 18$, 平均 4.8 cm^{-1}) と、ザクロ石中のダイヤモンドとほぼ同様の特徴を示す。ザクロ石-両雲母片麻岩中のダイヤモンドのラマンピーク半値幅は分析した試料ではほぼ共通しており、J110 において $5.6\sim 6.9\text{ cm}^{-1}$ ($n = 17$, 平均 6.1 cm^{-1})、J128 において $5.6\sim 8.0\text{ cm}^{-1}$ ($n = 13$, 平均 6.1 cm^{-1})、KT9 において $5.5\sim 9.4\text{ cm}^{-1}$ ($n = 47$, 平均 6.6 cm^{-1}) である。チタン石-ザクロ石-黒雲母片麻岩では、ザクロ石中にはダイヤモンドが含まれず、ジルコン中のダイヤモンドは半値幅とピーク位置の負相関を示す。J82 試料中のダイヤモンドは、片麻岩中のものとしては比較的半値幅の小さい、丸山電気石中のダイヤモンドと似たラマンバンドを示す。

片麻岩中のダイヤモンドのピーク位置については、半値幅と明瞭な相関を示すのはジルコ

ンに含まれるダイヤモンドのみである。ザクロ石及び藍晶石中のラマンピーク位置は $1330.5 \sim 1335 \text{ cm}^{-1}$ の間でばらつきを示すものの、いずれの試料においてもピーク位置と半値幅との間に明瞭な相関は認められない。また、電気石中のダイヤモンドと比較して、ピーク位置のばらつきが大きいことも特徴といえる。

片麻岩類に含まれるザクロ石中のダイヤモンドのラマンスペクトルにおいてさらに特筆すべき事項としては、 1332 cm^{-1} 付近の主要ラマンバンドの他に 2 つの微弱なピークが認められることがある点があげられる (Fig. 7-4)。例えば、単斜輝石-ザクロ石-黒雲母片麻岩 (ZG6) 及びザクロ石-黒雲母片麻岩中のザクロ石に含まれるダイヤモンドは、微弱ながらもはっきりとしたピークを 1479 cm^{-1} 及び 1637 cm^{-1} 付近に示す。励起光の波長を変えて測定した場合も同じ波数にピークが現れることから (Fig. 7-4B), これらは PL ではなくラマンバンドである (c.f., Takabe and Ogasawara, 2013)。電気石岩中のジルコンに含まれるダイヤモンドは同様に 2 つの追加ピークを示すものの、それらの位置は 1490 cm^{-1} 及び 1630 cm^{-1} 付近であり、ザクロ石中のものとはややピーク位置が異なっている。

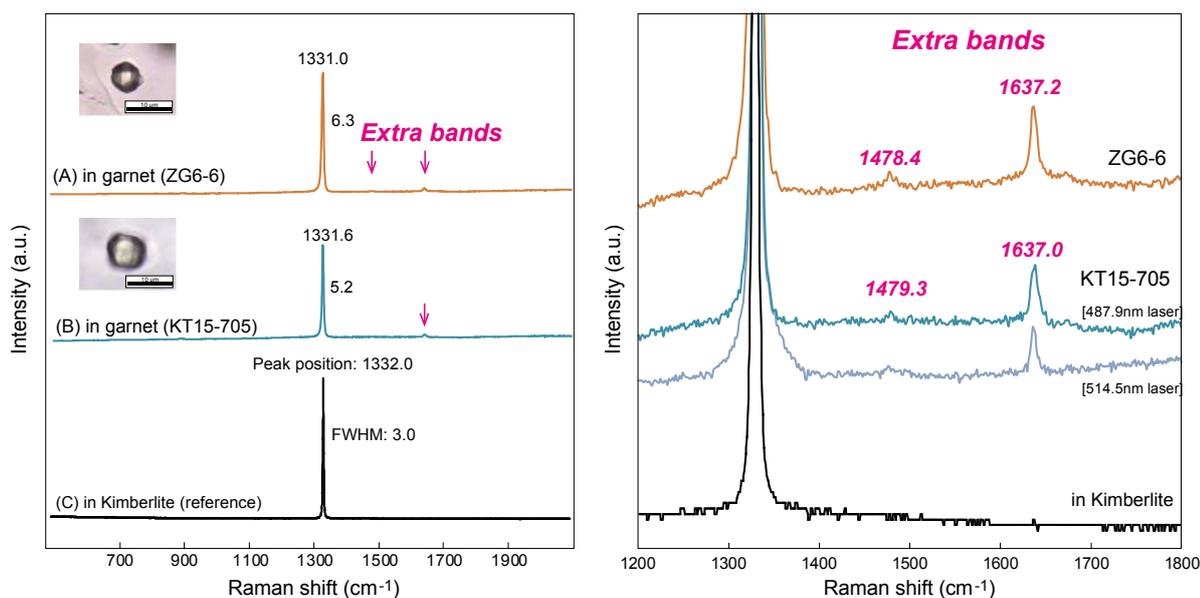


Fig. 7-4. Additional Raman bands in Raman spectra of microdiamond in garnet in gneisses: (A) diamond in garnet in pyroxene-garnet-biotite gneiss (ZG6); (B) diamond in garnet in garnet-biotite gneiss (KT15); and (C) Raman spectrum of diamond in kimberlite for reference. The enlarged spectra for the range of $1200\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ of each spectrum are shown in the right.

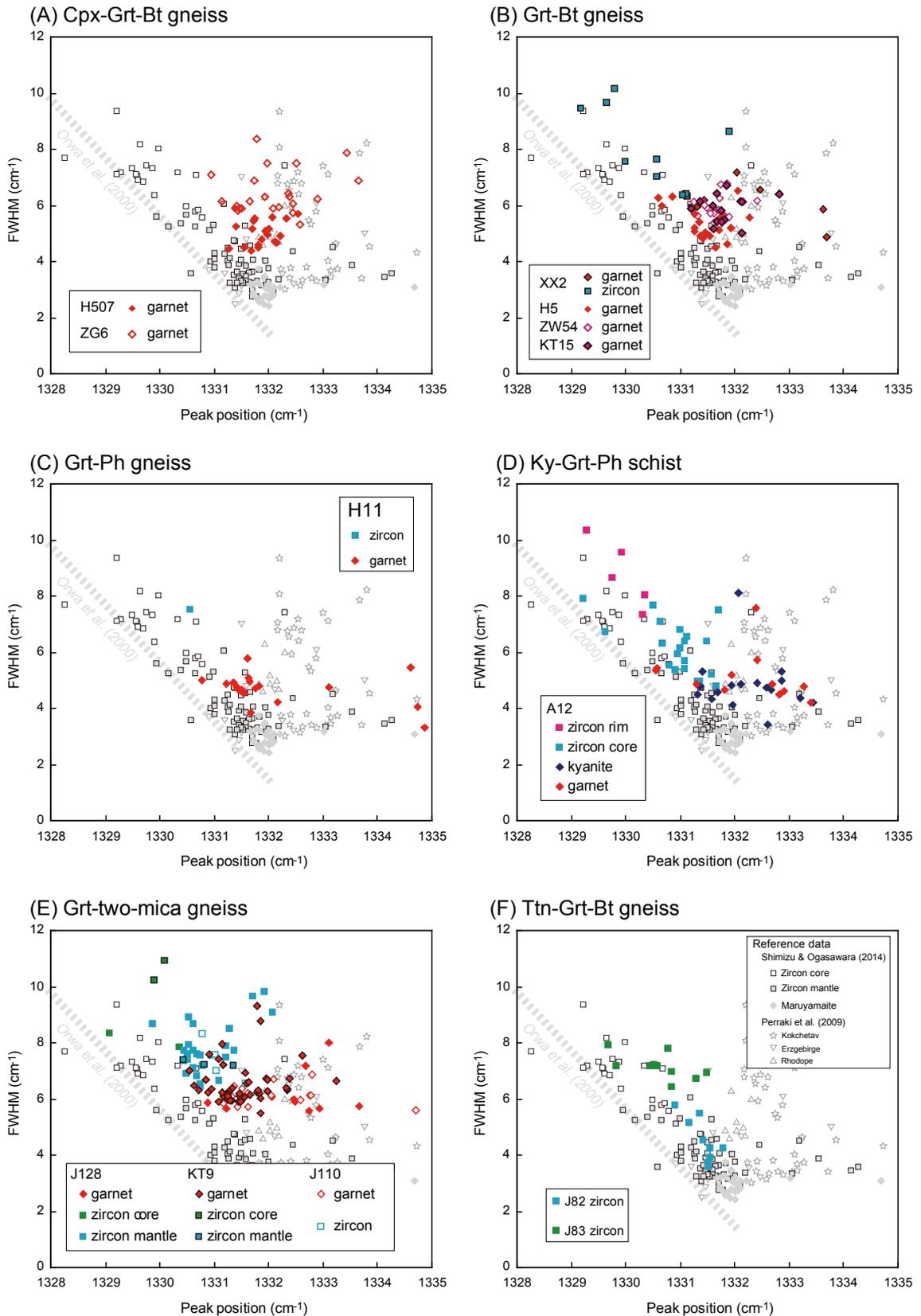


Fig. 7-5. Diagrams of Raman FWHM vs peak position for diamond in various gneisses: (A) pyroxene-garnet-biotite gneiss; (B) garnet-biotite gneiss; (C) garnet-phengite gneiss; (D) kyanite-garnet-phengite schist; (E) garnet-two-mica gneiss; and (F) titanite-garnet-biotite gneiss. Data from maruyamaite-bearing tourmalinite (Shimizu and Ogasawara, 2014) and other UHP rocks (Perraki et al., 2009) are also plotted for comparison.

ドロマイトマーブル中のダイヤモンドについては (Fig. 7-6A), 分析を行った 2 試料ともダイヤモンドの産状に関わらず半値幅が 3.7~7.0 の間にある ($n = 65$, 平均 5.3 cm^{-1})。また, ピーク位置は $1330.8 \sim 1337.4 \text{ cm}^{-1}$ とかなり大きなばらつきを示し, 半値幅との間に相関がみられない。ピーク位置が 1332 cm^{-1} よりも高波数側にシフトしているものが多く, 特に ZW18 試料ではその傾向が顕著である。Ishida et al. (2003) では S-type ダイヤモンドとのリムはコアよりもやや大きい半値幅をもつとされているが, 今回の測定では系統的な差異は認められなかった。ただし, ZW18 試料についてはリムの粒子がやや大きな半値幅を示す傾向が認められた。

方解石マーブル中のダイヤモンドは半値幅が $2.6 \sim 4.7 \text{ cm}^{-1}$ ($n = 26$, 平均 3.3 cm^{-1}) と丸山電気石中のダイヤモンドと同様に鋭いラマンピークで特徴づけられる (Fig. 7-6B)。ピーク位置が 1332 cm^{-1} 付近に集中している点も電気石中のダイヤモンドと同様である。

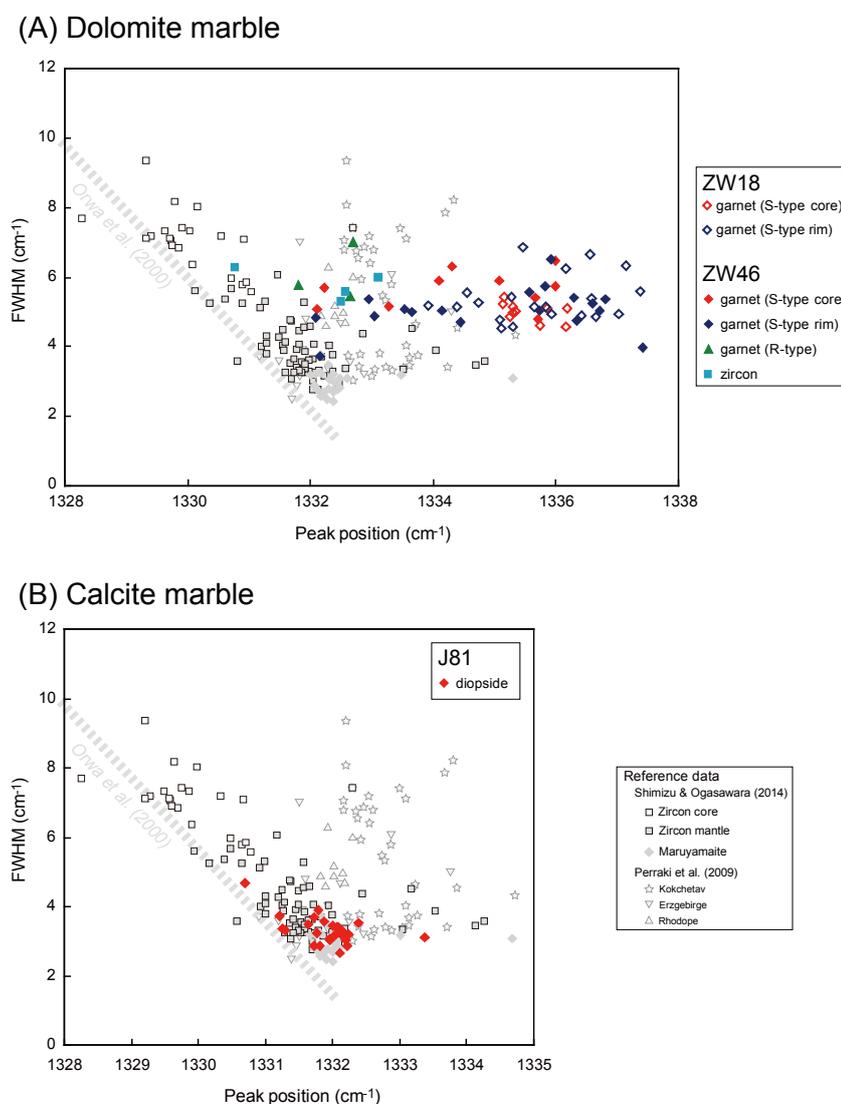


Fig. 7-6. Diagrams of Raman FWHM vs peak position for diamond in marbles: (A) dolomite marble; and (B) calcite marble.

7.3. フォトルミネッセンス及びカソードルミネッセンス

電気石岩以外の超高压変成岩中のダイヤモンドの PL 及び CL については、全ての試料について網羅的に分析していないが、概ね電気石岩中のものと同様の傾向を示す。

ザクロ石中のダイヤモンドは電気石中のダイヤモンドと同様にラマンバンドよりも強度の小さい PL を示すか、ほとんど PL を示さない。その PL は 680 nm 付近にゆるやかなピークをもち、575 nm 及び 640 nm 付近に小さいスパイクが認められる。また、ジルコン中のダイヤモンドはラマンバンドよりもかなり強い PL を示し、その極大値は同じく 680 nm 付近で、575 nm 及び 640 nm 付近のスパイクも明瞭に認められる。ドロマイトマーブル中の S-type のダイヤモンドのコアとリムを PL について比較すると、コアではほとんど PL を示さないものの、リムにおいては非常に弱い PL を示す。この傾向は Yoshioka and Ogasawara (2005) の CL の強弱と調和的である。

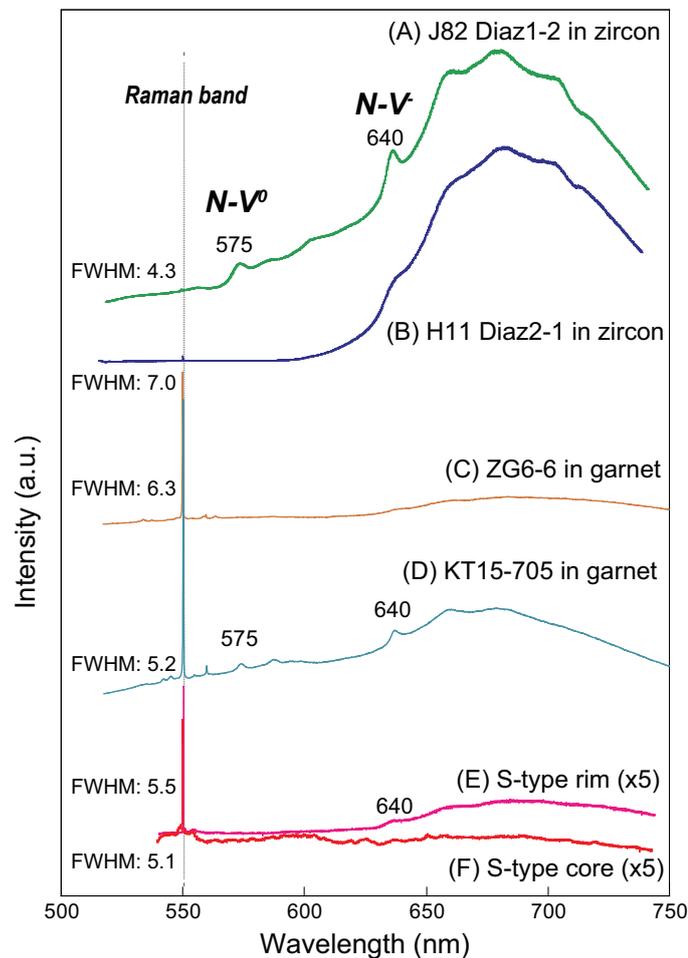
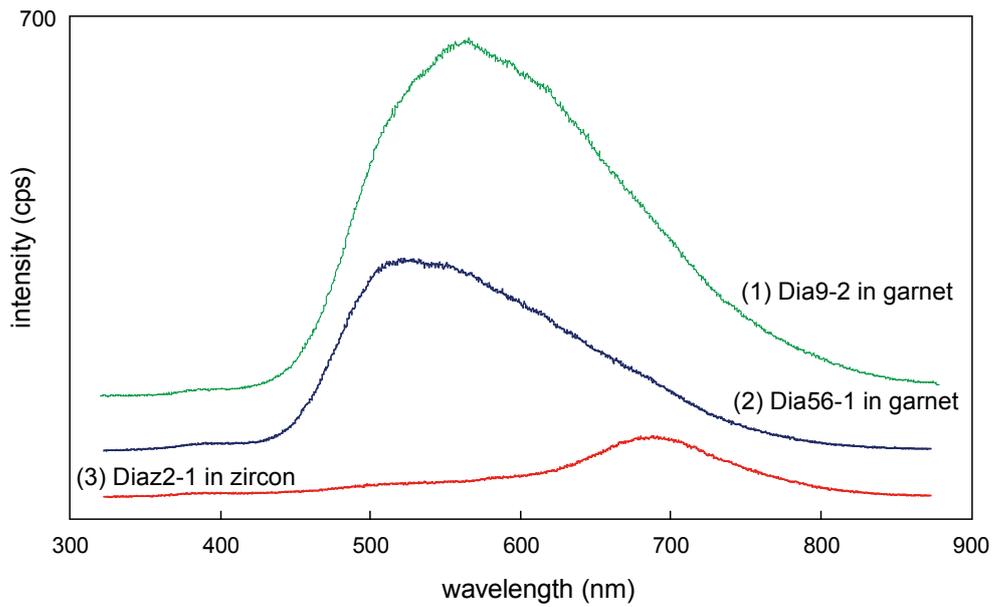


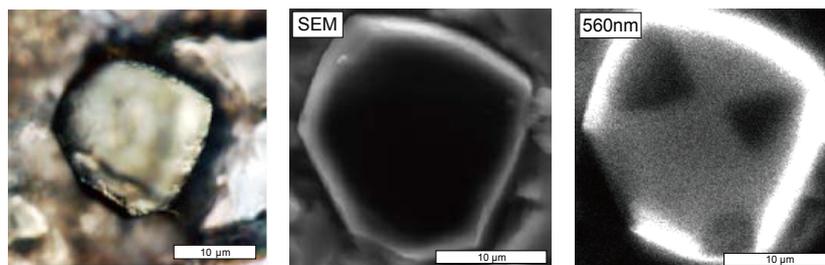
Fig. 7-7. Photoluminescence spectra of various microdiamond in gneisses and marbles: (A) diamond in zircon in titanite-garnet-biotite gneiss (J82); (B) diamond in zircon in garnet-phengite gneiss (H11); (C) diamond in garnet in pyroxene-garnet-biotite gneiss; (D) diamond in garnet in garnet-biotite gneiss (KT15); (E) rim of S-type diamond in dolomite marble; and (F) core of S-type diamond in dolomite marble. FWHM of each Raman principal band is shown for reference. Note that intensities for spectra (E) and (F) were magnified 5 times.

(A) CL spectra of diamond

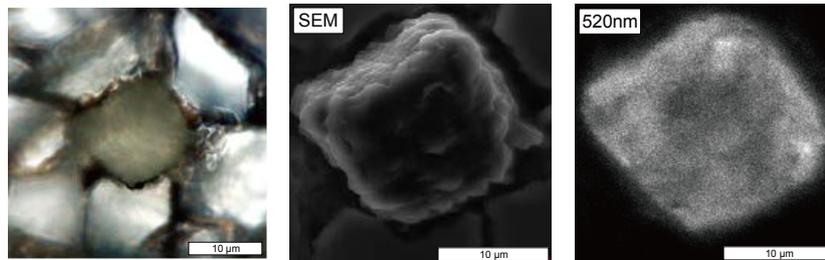


(B) SEM and CL images of diamond

(1) Dia9-2 in garnet in Grt-two-mica gneiss (KT9)



(2) Dia56-1 in garnet in Grt-Ph gneiss (H11)



(3) Diaz2-1 in zircon in Grt-Ph gneiss (H11)

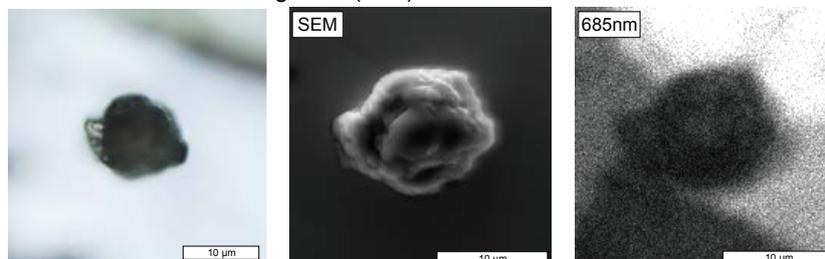


Fig. 7-8. Representative CL spectra (A) and photomicrographs, SEM images, and CL images at peak wavelength (B) for diamond in gneisses: (1) diamond in garnet in garnet-two-mica gneiss (KT9); (2) diamond in garnet in garnet-phengite gneiss (H11); and (3) diamond in zircon in garnet-phengite gneiss (H11). Diamonds in gneisses generally show weak and broad CL band without characteristic peak.

CL については、片麻岩のザクロ石中のダイヤモンドは、450~700 nm の間に微弱かつブロードで非対称なバンドを示し (Fig. 7-8A, B), これは電気石中のダイヤモンド及びドロマイトマーブルのザクロ石中のダイヤモンド (Yoshioka and Ogasawara, 2005 : Fig. 7-9) と同様である。CL 像においては基本的に累帯構造を特に示さないが、あるザクロ石一両雲母片麻岩 (KT-9) のザクロ石中に含まれる cuboid ダイヤモンドは、その結晶面上に三角形の暗色部が複数認められ (Fig. 7-6A), セクター累帯構造である可能性がある。ジルコン中のダイヤモンドの CL は、ピークの位置がザクロ石中のものと明瞭に異なり、その極大値は 700 nm 付近にあって、これは電気石中のダイヤモンドが示す CL の傾向と調和的である。ただし、測定した粒子が示す CL の強度はザクロ石中のダイヤモンドのものよりもさらに微弱である。

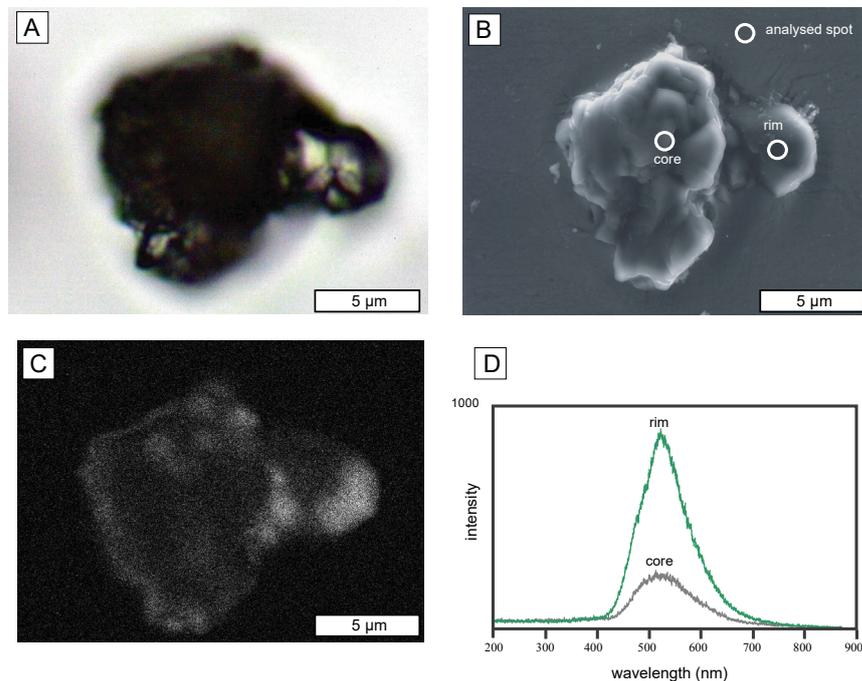


Fig. 7-9. CL data for S-type microdiamond in garnet in dolomite marble (Yoshioka and Ogasawara, 2005): (A) Photomicrograph; (B) SEM image and analyzed spots; (C) CL image at the peak wavelength of 518nm; and (D) CL spectra obtained at the spots indicated in (B).

7.4. ラマン, PL 及び CL スペクトル特性から考察するダイヤモンドの分類と成因論

まず、ジルコン中のダイヤモンドに関しては、電気石中のものと同様なラマン, PL 及び CL の特性が認められることから、これらは放射線損傷によるものと考えられる。すなわち、ザクロ石等に含まれるダイヤモンドと比較した時の、ラマンバンドのダウンシフト、ブロード化及び半値幅とピーク位置の負相関, 並びに大きな PL 及び CL である。従って、これらは結晶化後の二次的なスペクトル変化であり、ダイヤモンドの成因や形成ステージを論じるに

は不適當である。

次に、ザクロ石中のダイヤモンドのラマンスペクトル特性であるが、ラマンバンドの半値幅が全体的に大きいこと及び試料によって特定の値をもつことは、ダイヤモンドの黄色味が強いこと及びラマンバンドの半値幅とピーク位置に相関がみられないことから、主として窒素含有量の差に起因すると考えられる。例えば、半値幅が 6 cm^{-1} のラマンバンドを持つダイヤモンドについて、半値幅の増加が全て窒素不純物によるものと仮定し Surovtsev et al. (1999) の経験式を外挿して計算すると、窒素が全て C センターを形成している場合は 2,895 ppm, 窒素が全て A センターを形成している場合は 4,567 ppm となる。実際には、窒素の存在形態は両者の共存であることから (e.g., Sitnikova and Shatsky, 2009) 窒素量はこれらの間の値であり、さらに半値幅の増加には窒素以外の要因も考えられることから、本研究による計算は Sitnikova and Shatsky (2009) による最大 3,000 ppm という見積もりと調和的である。窒素の含有量（及び存在形態）はダイヤモンド結晶化時の流体組成に依存していると考えられ (c.f., Sitnikova and Shatsky, 2009), 同位体比から窒素は堆積物中の有機物に由来するものであると考えられる (Cartigny et al., 2001)。また、主要ラマンバンドが本来の $1,332\text{ cm}^{-1}$ よりも高波数側にシフトしたものが多数あることは、残留圧力による影響が考えられる。これらの他、第 6 章で考察した要因のうち、ホウ素、ロンズデーライト及びサブミクロンサイズの包有物の影響に関しては、今回の結果から影響の有無を結論づけることができないため、さらに SIMS や TEM 等によって別途検証する必要がある。

ドロマイトマーブル中の S-type マイクロダイヤモンドのコアとリムを比較すると、ラマンスペクトルに関してはそれほど差がみられない。従って、窒素含有量についてはコアとリムでほとんど変わらず、わずかにリムで多いものがある程度と言える。

方解石マーブルの単斜輝石中のダイヤモンドは、丸山電気石中やキンバーライト中のダイヤモンドに類似した半値幅が小さくきれいなラマンバンドを示しているといえる。これは、ダイヤモンド中の窒素等の不純物やその他の格子欠陥が少ないことを示している。すなわち、電気石岩及び方解石マーブル中のダイヤモンド形成に関与した流体は、片麻岩中のダイヤモンド形成時の流体とは組成や温度・圧力条件が異なっていることが示唆される。また、窒素の集合形態について、A センターと C センターの割合は、ダイヤモンドが被った熱履歴を反映しているが (Sitnikova and Shatsky, 2009), ラマンスペクトルのみでは窒素の集合形態に関する情報を得ることができない。

一部の片麻岩中のザクロ石に含まれるダイヤモンドのラマンスペクトルにおいて、主要ラマンバンド以外に小さいピークが現れることはこれまでに報告されていない現象である。これらのピークは電気石岩中のジルコンに含まれるダイヤモンドのラマンスペクトルに現れるピーク及び Orwa et al. (2000) のピークと類似していることから、放射線損傷による（あるいは

は別の要因による同様の) 結晶欠陥に起因する可能性がある。しかし、追加ピークの波数が Orwa et al. (2000) 及び電気石岩中のダイヤモンドと比較してずれていること、主要ラマンバンドの半値幅とピーク位置の間に明瞭な負相関が認められないこと、PL 及び CL の特性がジルコン中のダイヤモンドと異なっていること、及びザクロ石中のアクチノイド元素を定量していないことから、現状では帰属を結論付けることはできない。スカルンから産するグラウンドイト系列のザクロ石で 358 ppm の U を固溶したものが知られている (Smith et al., 2004) ことからザクロ石中には U が含まれている可能性があり、今後ザクロ石中の U を定量することにより、この仮説は検証できる。

Takabe and Ogasawara (2013) 等で報告されているように、Kokchetav 変成帯のマイクロダイヤモンドからはしばしば帰属不明の強い PL が 555~557 nm (514.5nm の Ar⁺レーザー励起で 1400~1500 cm⁻¹) の領域に観察される。この PL の原因は未だはっきりと結論付けられていないが、波長が一定でないこと、ダイヤモンド粒子全体から発生するものでないことなど、上記の追加ラマンピークとは特性が異なり、原因は異なると考えられる。本論で変成ダイヤモンドのスペクトル特性に関する評価方法がかなり整理され、複数のスペクトルを総合的に評価することによって放射線損傷と窒素含有量のようにいくつかの要因を特定しダイヤモンドの成因を考察することが可能となったが、これらのように原因が解明されていないラマンスペクトル特性はまだ存在し、さらなる研究が待たれる。

7.5. まとめ

本章では、片麻岩や炭酸塩岩中のダイヤモンドのスペクトル特性は電気石中のものと比較して多様であり、放射線損傷の影響も普遍的に認められるもののそれ以外の要因、特に窒素含有量の差異やその集合形態がスペクトル特性に影響していることが示された。すなわち、ダイヤモンドの窒素含有量を比較すると、片麻岩中のダイヤモンドは基本的に多く、次いでドロマイトマーブルであり、一方方解石マーブル及び電気石岩ではダイヤモンドが窒素をほとんど含まない。また、片麻岩の中でも、鉱物組み合わせによってダイヤモンドの窒素含有量には差がみられる。本論では、窒素の集合形態を決定する IR 分析は行っていないため、今後、異なるタイプの岩石において IR スペクトルを比較することにより、窒素の集合形態、すなわちダイヤモンドの熱履歴をより詳細に解明できる可能性がある。ただし、通常の顕微 IR 測定では直径が 10 μm 程度のダイヤモンドからスペクトルを得ることは困難であり、そのようなマイクロダイヤモンドの非破壊分析による窒素含有量の見積もりは現状では顕微ラマン分光法によってのみ可能である。また、片麻岩中のザクロ石に含まれるダイヤモンドのラマンスペクトルにおいて、主要ラマンバンド以外に小さなピークが出現することは、本論で初めて報告した。この原因としては放射線損傷の可能性が高いが、未だ決定的な証拠は確認さ

れていない。もしザクロ石に相当量の U が含まれるならば, U-Pb 法によるザクロ石そのものの年代測定を行うことができ, ジルコンの放射性年代と比較することにより超高压変成作用の履歴をより詳細に解明できる。

第 8 章

丸山電気石と含ダイヤモンド超高压変成岩が示す物質循環

本論では、Kokchetav 変成帯から新たに発見されたダイヤモンドを含む超高压電気石岩とその他の超高压変成岩類を対象に、電気石とダイヤモンドから超高压変成作用の履歴を解明することを目的に産状や鉱物化学組成の特徴を検討してきた。ダイヤモンドと電気石は Shimizu and Ogasawara (2005) で初めて天然で共存することが確認された珍しい鉱物組み合わせであるが、実はこれらの 2 つの鉱物には共通する点がある。1 点目は、その安定性の高さから、地球深部の情報を保持したまま地表に上昇して行くことができる鉱物であるという点である。もちろんダイヤモンドの安定領域は電気石のそれよりもずっと高压側に偏っており、化学組成的にはダイヤモンドが単体であり電気石は複雑な固溶体であるという点では対極的な鉱物でもあるが、超高压変成岩研究においては、どちらの鉱物も変成条件を推定する指標となり変成履歴を累帯構造や包有物として記録できるという優れた特性をもっている。2 点目は、いずれも揮発性成分を必須成分とすることである。ダイヤモンドの主成分は炭素であり、また電気石はホウ素（及びフッ素または水酸基）を必須成分とする。これらは大気圏及び水圏を含めた地球表層に濃集する元素である一方、プレート収束帯において沈み込みによってマントル中に運搬される。マントル中の揮発性成分として最も重要なのは言うまでもなく水（鉱物中の構造水も含めて）であるが、その他の揮発性成分の存在は水を主成分とする流体の特性を変化させ、その挙動に影響を与えると考えられる。そして、マントルに運搬された揮発性成分の一部はマグマ形成に関与し火山・熱水活動に伴って再び地殻へ戻り、一部はそのまま鉱物中に固定されてマントル深部に供給される。また、本研究における含水鉱物やダイヤモンドのように、変成帯の上昇に伴って地殻に循環するものもある。本章では、プレート収束帯におけるホウ素及び炭素の挙動について、超高压変成岩中の電気石とダイヤモンドから論証する。

8.1. 大陸地殻物質の沈み込みと水 —超臨界メルトの生成—

ホウ素と炭素の循環を考察する前に、沈み込み帯における水の運搬と揮発性成分との関わりについて整理する。これまでの各章において、電気石及びダイヤモンドの形成に各種「流体」が重要な役割を果たしたと述べてきた。単に「流体」といった場合は通常水 (H_2O) を主成分とし各種の元素を溶かし込んでいる流体を想定するが、圧力が数 GPa を超える超高压条件すなわちマントルへの深部沈み込み帯においては状況が異なってくる。低压条件では、水を主体とする流体と珪酸塩を主体とするメルトは別々の相であり、メルトが存在するのはソリダスよりも高温側のみである。しかし、珪酸塩メルト中の水の溶解度と水主体流体中の珪酸塩等の溶

解度は圧力上昇と共に増加し、ある圧力ではメルトと水が任意の割合で混和するようになる (e.g., Mibe et al., 2004)。この条件は第2臨界点 (Second critical end point, あるいは singular end point と) と呼ばれ、泥質堆積岩の場合、5.5 GPa, 900 °C 付近にあると考えられる (Schmidt et al., 2004)。すなわち、 P - T 図上では第2臨界点でソリダスが途切れ、これより高压側では珪酸塩メルトと水に富む流体は単一相をなす。第2臨界点の条件はバルク組成によって大きく異なり、 SiO_2 - H_2O 系では0.97 GPa (Kennedy et al., 1962)、花崗岩では2.2~3.0 GPa (Hack et al., 2007)、玄武岩では3.4 GPa (Mibe et al., 2011)、 MgO - SiO_2 - H_2O 系では > 12 GPa (Stalder et al., 2001) である。さらに、フッ素・ホウ素等の揮発性成分、または過剰なナトリウム等の存在により、第2臨界点の圧力は低下する (Sowerby and Keppler, 2002)。例えば、Sowerby and Keppler (2002) で曹長石- H_2O 系に5 wt.%及び10 wt.%のBを添加した場合、900 °Cにおける臨界圧力はBを添加しない場合の1.2 GPaから0.9 GPa及び0.6 GPaへそれぞれ低下している。沈み込み帯におけるLILE元素や揮発性成分等のキャリアとしてはメルトよりもハロゲン (特に Cl^-) を含んだ水成流体の方が重要な役割を果たすと考えられるが (Keppler, 2017)、圧力 (深度) の増加に伴ってメルトにもこれらの成分が多く分配されるようになると考えられる。

沈み込む堆積物中の含水鉱物は、浅部においては粘土鉱物や黒雲母、角閃石であるが、2.5 GPaを超える高压領域ではフェンジャイト質の白雲母が主体となり、全岩組成で2 wt.%以上の H_2O を含む (Ono, 1998; Schmidt et al., 2004)。Ono (1998) によれば、フェンジャイトはその後しばらく安定であり、沈み込みスラブが若く温度が高い場合では7 GPa (220 km) 程度で分解し、堆積物 (泥質片麻岩) はほとんどの水を放出する。沈み込みスラブが古く冷えている場合、フェンジャイトは8 GPa (250 km) 程度まで安定であり全岩組成で2 wt.%程度の水を保持する。フェンジャイトの分解後も、全岩組成のアルミニウム量が十分多ければトパズ (OH) ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$) や phase egg (AlSiO_3OH) が含水鉱物として安定であり、全岩の H_2O は0.7 wt.%以下に下がるものの、さらに深部まで水を運搬するキャリアとなる (Ono, 1998)。なおフェンジャイトは8 GPaになって突然全量が分解するわけではなく、全岩の H_2O 量と温度に応じ不連続に反応が進んで徐々に含水量が少なくなっていく。ここでフェンジャイトの分解後に生じる流体は、フェンジャイトからカリウムが放出されるためナトリウムに乏しくカリウムに富む。また、第2臨界点を超えている条件では珪酸塩メルトと水が混和する状態である。このような流体は周囲の岩石から様々な元素を溶かし込み、特にチタンやカリウムに富む流体が形成されて交代作用的に沈み込みスラブ内を循環し、Kokchetav 変成帯でみられる種々の超高压変成岩形成に重要な役割を果たしたと考えられる (e.g., 小笠原, 2009; Imamura et al., 2013)。小笠原 (2009) では、この一連の作用を“沈み込みスラブ内超高压交代変成作用” (Intraslab UHP metasomatism) と呼んでいる。また、超高压条件下においては含水鉱

物のみならず、シリカ鉱物、ザクロ石、単斜輝石といった無水鉱物 (nominally anhydrous minerals; NAMs) も OH 基を含むことができ、H₂O のリザーバーとなる (e.g., Sakamaki and Ogasawara, 2014)。

8.2. Kokchetav 産電気石の形成過程とホウ素の挙動

Kokchetav 変成帯の超高压変成岩中から明らかになった電気石の形成過程とホウ素の挙動についてまとめる。本研究では、電気石の組成累帯構造において常にカリウムが減少しており、包有物も中心部から周縁部にかけて低変成度の鉱物に変化していくことから、すべての電気石が変成ピーク以降 (岩体の上昇中) に形成されたものであると考えられる。ただし、後退変成作用時の形成とはいっても、一部の電気石の形成条件は超高压条件下である。丸山電気石の形成は、ダイヤモンドの安定領域であり、4 GPa 以上の圧力下であると考えられる (Shimizu and Ogasawara, 2013; Berryman et al., 2015)。丸山電気石の形成をピークよりも後としているのは、Kokchetav 変成帯のピーク変成条件である 6 GPa 以上では dravite 及び”K-dravite”が不安定である可能性が高いことによる (Ota et al., 2008a; Berryman et al., 2015)。すなわち、累進変成作用時には粘土鉱物や雲母類からホウ素が供給され dravite 質の電気石が形成されるが (e.g., Henry and Dutrow, 1996; Bebout and Nakamura, 2003)、その後温度・圧力の上昇により電気石は全て不安定となり分解してしまった可能性が高い。電気石に限らず、Kokchetav 変成帯においてピーク変成作用以前の鉱物組み合わせが残っている例は、炭酸塩岩やザクロ石-単斜輝石岩を除いてあまりない。Kumdy-Kol 地域では、累進変成作用時の鉱物が残されているのは一部のジルコンのコア中の石英や石墨 (Katayama et al., 2001) に限られる。ザクロ石の累帯構造はダイヤモンドを含まないわずかなリムを除いてほとんど見られず、1000 °C に達する高温のピーク変成作用によって化学組成が均質化されたか、ザクロ石自体がピーク以降に形成されたと考えられる。ザクロ石中の包有物であるマイクロダイヤモンドの分布に特徴がなくコア全体にみられることから (Fig. 7-3)、後者の可能性がより高い。ピーク変成条件が Kumdy-Kol 地域よりも低い Kulet 地域からは、直径 2 cm 程度の巨大ザクロ石斑状変晶のコアに含まれる石英やマーガライトが報告されている (Parkinson, 2000)。このザクロ石斑状変晶のマントル部にはコース石が含まれていることから、コアに含まれる石英は累進変成作用時のものである。従って、ジルコンや巨大ザクロ石斑状変晶のコアに含まれる包有物をさらに詳しく調査することにより、累進変成作用時の dravite 質な電気石が発見される可能性はあるが、現状ではジルコンやザクロ石中に含まれる電気石は確認できていない。

丸山電気石の形成をピーク後とするもう一つの根拠は、その同位体組成 ($\delta^{11}\text{B} = +3.2 \sim +7.7$) が変成岩の電気石としては異常に重い同位体に富んでいることである。変成岩中における電気石の $\delta^{11}\text{B}$ は、一般的に低変成度で $-7 \sim +3 \%$ であり、変成度の上昇に伴って -20% 程度まで下

降し、後退変成作用時には再び上昇することが知られている (Palmer and Swihart, 1996; Bebout and Nakamura, 2003; Marschall and Jiang, 2011; van Hinsberg et al., 2011b)。従って、丸山電気石の形成に必要なホウ素は、もともと沈み込んだ地殻物質に含まれていたホウ素ではなく、超高压条件下で新たにスラブに供給されたものである可能性が高い。Ota et al. (2008b) はホウ素を含む流体の供給源としてスラブの下部にあるマントルに含まれる蛇紋石からの脱水を挙げ、このような流体が泥質片麻岩に供給され、超臨界状態の部分溶融を引き起こし、丸山電気石を形成したという考察を導いている。蛇紋石の脱水・分解が深度 200 km 程度で起こりホウ素を多く含む H₂O 流体がスラブの片麻岩に浸透したとすれば、Kokchetav 変成帯のピーク変成作用付近でこのような超臨界メルトが生じ、6 GPa ではまだ安定であるフェンジャイトが超臨界メルトと反応してメルトがカリウムに富むようになる。その後、超高压変成帯が上昇して圧力が低下することにより、電気石の安定領域に入って丸山電気石が結晶化する。この時点では圧力はまだダイヤモンドの安定領域内であるので、丸山電気石を含む電気石岩の基質に存在する石英がこの時点で析出したならばコース石として存在していたはずであるが、丸山電気石中にシリカ鉱物が認められないことから、シリカ鉱物は析出していなかったと考えるのが自然である。従って、超高压電気石岩形成の初期段階では、片麻岩中に生じた超臨界メルト中に丸山電気石、カリ長石、少量のフェンジャイト、ダイヤモンド、及びジルコンのみが析出している状態であったと推定される。

K-rich 電気石の形成条件は議論の余地があるところであるが、第 5 章で指摘した通り、コース石の安定領域である可能性がある。Ota et al. (2008b) による K-rich 電気石のホウ素同位体比は、 $\delta^{11}\text{B} = -1.2 \sim +5.7 \%$ であり、丸山電気石のホウ素同位体比と同様に高変成度変成岩中の電気石としては異常に高い。従って、K-rich 電気石のホウ素供給源としては、丸山電気石の場合と同様に、堆積岩起源ではなくマントルに含まれる蛇紋石の脱水反応が想定される。K-poor 電気石及び K-free 電気石については、それらの共生鉱物から、圧力が十分低下した後、グラニューライト相～緑色片岩相の条件下で形成されたことが想定される。Ota et al. (2008b) ではカリウムに乏しい dravite 質の Kokchetav 産電気石についても同位体比測定を行っており、一般的に泥質変成岩でみられる値 ($\delta^{11}\text{B} = -16.6 \sim -2.3 \%$) を報告している。従って、これらの電気石を形成したホウ素はおそらく沈み込んだ堆積物中の粘土鉱物や雲母類由来であり、Kokchetav 超高压変成帯が上昇した後に周囲の堆積物の脱水反応に伴って、もしくは貫入岩からの熱水性流体浸透によって、供給されたものであると考えられる。

次に、沈み込み帯におけるホウ素のリザーバーの変遷についてまとめる。堆積物中のホウ素は、主として粘土鉱物や雲母類に、または碎屑性電気石として含まれている (e.g., Henry and Dutrow, 1996; Bebout and Nakamura, 2003)。沈み込み深度の増加に伴って、粘土鉱物や雲母類が脱水反応とともにホウ素を放出し、そのホウ素が電気石を形成することにより、約 4.5

GPa まではホウ素が dravitic 電気石によって運搬される。第 4 章で考察した通り、高压条件では dravitic 電気石は NH_4^+ として窒素を含有することが可能であるため、粘土鉱物や雲母類の分解によって生じた OH や NH_4^+ も B とともに電気石に含まれてさらに深部に運ばれることが可能である。それ以上の圧力になると、dravite はザクロ石、単斜輝石、藍晶石、及び含ホウ素流体に分解される (Ota et al., 2008a)。一方、白雲母の Al を 1 原子 B で置換した boromuscovite は高压でも安定な鉱物であり (Jung and Schreyer, 2002)、ホウ素は dravite の分解後フェンジャイトに含まれることも想定される。フェンジャイトは泥質岩の系において 8 GPa 程度まで安定であり (Ono, 1998)、ザクロ石等の超高压鉱物中にフェンジャイトが見出されることから、少なくとも Kokchetav 変成岩の最低ピーク変成条件である 6 GPa まではホウ素を運搬する媒体となりうる。超臨界流体 (部分熔融メルト) も (マントルウェッジに浸透しスラブを離脱しなければという条件付きではあるが) 電気石分解後のホウ素の重要なキャリアとなる。また、Ota et al., (2008b) で丸山電気石のホウ素供給源とされている蛇紋石は、スラブの温度構造にもよるが 200 km 程度まで安定であり (Ulmer and Trommsdorff, 1995; Mibe et al., 1999)、変質した海洋地殻でのホウ素のリザーバーである。さらに、B は boromuscovite 中のように Al を置換し得ることから、例えば珪線石や単斜輝石のような通常はホウ素を含まない造岩鉱物 ("nominally boron-free rock forming silicates") にも少量含まれることがある (Grew and Hinthorne, 1983; Hålenius et al., 2010)。すなわち、水における NAMs のように、地表の条件下ではホウ素を含まない鉱物が超高压下では重要なリザーバーとなる可能性もある。このように、ホウ素の循環についてはまだ不明な点も多く、特に dravite が不安定となり分解した後のホウ素の挙動やそのキャリアについてはよくわかっていない点が多い。

8.3. 変成ダイヤモンドの成因論と形成ステージ

Kokchetav 変成帯の変成ダイヤモンドの成因論については、ドロマイトマーブル中のマイクロダイヤモンドについて最も多くのデータが蓄積されている。その結果、S-type ダイヤモンドのコアとリムでは CL の強度や炭素同位体比が異なっていることが判明しており、ドロマイトマーブル中のダイヤモンドは 2 段階で成長したと結論付けられている (Ishida et al., 2003; Yoshioka and Ogasawara, 2005; Imamura et al., 2013)。2 段階目のダイヤモンド (S-type のリムと T-type) の炭素起源としては、小笠原 (2009) 及び Imamura et al. (2013) で提唱されている沈み込みスラブ内超高压交代変成作用 (Intraslab UHP metasomatism) モデルに基づき、片麻岩からの C-O-H 流体の流入が考えられている。片麻岩では 2 段階成長はほとんど認められないが (Ogasawara and Shimizu, 2005)、ダイヤモンドは同様に C-O-H 流体から結晶化した可能性が高い。これは、ダイヤモンドがフェンジャイト、金雲母、方解石、カリ長石等とともにしばしば複合包有物として母晶に含まれること (本研究; Dobrzhinetskaya et al.,

2003a), ダイヤモンド中にシリカ鉱物以外の成分の包有物が多数含まれること (Dobrzhinetskaya et al., 2003a), 及びダイヤモンド中に流体包有物が観察されたこと (Dobrzhinetskaya et al., 2005; Hwang et al., 2005) による。一般的に泥質岩には有機物由来の炭質物や石墨が含まれ, またダイヤモンドの炭素及び窒素同位体比からも, 炭素及び微量に含まれる窒素の起源としては有機物であろうと考えられる (Cartigny et al., 2001; Imamura et al., 2013)。ただし, 触媒が存在しない環境下での石墨から直接ダイヤモンドへの転移は容易でなく, 炭素は一旦 C-O-H 流体として溶け出してから結晶化したか, 少なくとも流体が触媒の働きをして形成されたと考えられる (Dobrzhinetskaya et al., 2004)。前述したように, このような流体は泥質片麻岩中の様々な元素を溶かし込み, 特にカリウムに富む流体が形成されることが想定される。実際に, ダイヤモンド中の微小流体包有物がカリウムに富むことが確認されている (Hwang et al., 2005)。超高压変成作用の証拠となるカリウムに富む単斜輝石や丸山電気石の形成にもカリウムに富みナトリウムに乏しい流体の存在が不可欠であり (Shatsky et al., 2005; Berryman et al., 2015), 地殻物質の深部沈み込み帯における流体組成は普遍的にカリウムに富んでいる可能性がある。

さて, 丸山電気石の形成時期とダイヤモンドの成因の関係はどうなっているであろうか。本研究で明らかになったように, 丸山電気石中のダイヤモンドはラマンスペクトルにおいて非常に鋭いピークを示し, 窒素含有量が非常に少ないことが示唆される。一方, ラマンバンドの半値幅及びピーク位置との関係から, 電気石岩の周囲の片麻岩やドロマイトマーブル中のダイヤモンドは 3,000 ppm 程度の窒素を含んでいると見積もられる。すなわち丸山電気石を含む電気石岩は, 片麻岩中に薄層として産出するにもかかわらず, ダイヤモンドの窒素含有量において明瞭に異なっている。このことは, 片麻岩類・ドロマイトマーブル・ザクロ石-単斜輝石岩などの含ダイヤモンド超高压変成岩と電気石岩で, ダイヤモンドの形成に関与した流体の起源が異なる可能性を示している。前節で考察した通り, 丸山電気石の形成はピーク変成作用よりも後である可能性が高い。したがって, 電気石岩に含まれるダイヤモンドの炭素は有機物由来でなく, 蛇紋石の脱水によって供給された流体 (この場合は超臨界メルト) に溶かし込まれた炭素である可能性が指摘できる。

電気石岩中のダイヤモンドと同様に, 方解石マーブル中のダイヤモンドもラマンバンドの半値幅が変成作用起源のものとしては小さく, 窒素をほとんど含まないと考えられる。また, 電気石岩と同様に, ダイヤモンドの含有量としてはドロマイトマーブルや片麻岩よりもかなり少ない。方解石マーブル中のダイヤモンドはフェンジャイトの離溶ラメラをもつ単斜輝石に含まれている。すなわち, 単斜輝石の原組成はカリウムに富んでおり, 丸山電気石と同様にカリウムに富む流体が関与して形成されたものであろう。Ogasawara (2014) では, チタン石の安定性から, 方解石マーブルの X_{CO_2} を 0.02 程度かそれより低いと見積もっている。これは, ド

ロマイトマーブルの場合の $X_{CO_2} = 0.1$ よりもかなり低く (Ogasawara et al., 2000), 流体が CO_2 以外の成分により富んでいることを示す。小笠原 (2009) では, 方解石マーブル中のダイヤモンドについて, 単斜輝石とダイヤモンドの形成後に X_{CO_2} が低下してダイヤモンドが不安定化した可能性を指摘している。本研究によるダイヤモンドの窒素含有量の観点からは, 方解石マーブル中のダイヤモンドはドロマイトマーブル中のものとは起源や形成時期が異なっている可能性も指摘できる。すなわち, 片麻岩やドロマイトマーブル中のザクロ石やダイヤモンドの形成より後になって, 炭素やカリウムを含む流体が供給され, 方解石マーブルや丸山電気石電気石岩とその中のダイヤモンドを形成したことも考えられる。

以上のように, Kokchetav 変成帯のダイヤモンドは, 複数のステージで形成されており, いずれのステージにおいても水に富む流体がダイヤモンドの結晶化に深く関与していると結論付けられる。

8.4. 超臨界メルトの形成と変成帯の上昇

Maruyama et al. (1996) は, 世界の青色片岩とエクロジヤイトの空間的及び時間的分布をコンパイルし, それらの地質構造及び P - T パスから, 高压変成帯の上昇機構として, Wedge extrusion モデル (Fig. 2-4) を提唱した。すなわち, 超高压変成帯に伴う大陸衝突型 (A-type) の場合, 海洋プレートの沈み込みに引きずられて大陸プレートが沈み込むが, 軽い大陸地殻には浮力が働くのでところでスラブがちぎれ (slab breakoff ; Fig. 2-4A), 大陸プレートは沈み込みの原動力を失いそれ以上沈み込めなくなり, 浮力によって上昇する。これによってスラブの角度が浅くなり, マントルウェッジとスラブに挟まれた高压変成帯が上昇する, というモデルである。このモデルは, 上盤との境界を正断層, 下盤との境界を逆断層とする板状の変成帯を形成し, Kokchetav 超高压変成帯で観察された事実からも支持される (Kaneko et al., 2000)。一方, その他の超高压変成帯の規模の多様性, 変形作用の程度, 超高压変成作用の年代・岩石学的進化, 上昇速度等から, もっと多様な形成・上昇機構を考慮すべきという意見もあり, channel flow モデル, trans-mantle ダイアピルモデルなどが提唱されている (Hacker et al., 2013)。超高压変成帯の上昇速度としては, Kokchetav 変成帯の場合で ~ 3 cm/yr (180 km の深度から 6 Myr で上昇) が報告されており, 沈み込み速度と同等に速いと評価されている (Hacker et al., 2003)。また, Western Alps の Dora Maira Massif から同様な値が得られている (Rubatto and Hermann, 2001)。このような速い上昇は, Rubatto and Hermann (2001) では浮力と断層運動の相乗効果によると考察されているが, 近年の数値計算では, メルトや流体の存在が超高压変成帯の高速な上昇に重要な役割を果たしていることが示唆されている (Sizova et al., 2012; Labrousse et al., 2015)。メルトや流体の存在は岩体の剛性及び密度を低下させ, slab breakoff 後に超高压変成帯の上昇を加速させることができる。丸山電気石を形

成した超臨界部分溶融流体（珪酸塩-H₂O 混合流体）は超高压変成帯のピーク変成作用付近で生じ、すなわち変成帯の上昇さらにはその前段階の slab breakoff を助長する一因であった可能性があり、丸山電気石を含む電気石岩はそのような超高压流体の“化石”を見ていると考えることができる。

変成帯の上昇によって圧力が低下すると、等温的減圧による部分溶融のほか、高压で OH 基を固溶した NAMs からの脱水が起こり、H₂O に富む流体が生じる。こうして浮力が増加して上昇は加速され、流体の存在は超高压変成岩の後退変成作用反応を促進する。部分溶融メルトによって、最終的に超高压変成岩中には花崗岩～珪長質脈が形成される。Wang et al. (2017) は、Sulu 超高压変成帯のエクロジヤイト中にみられる花崗岩-石英脈の形成条件を 2.1~2.5 GPa, 760~850 °C と見積もり、このような脈は超高压変成帯の上昇中に NAMs からの脱水によって生じた H₂O に富む超臨界流体に周囲の岩石（エクロジヤイトや片麻岩）の成分が溶け込み、最終的に花崗岩質メルトとなって粘性が増加しエクロジヤイトにトラップされ形成されたことを示した。このような珪長質の脈は Kokchetav 変成帯の片麻岩中にもよくみられる。珪長質脈には多くの場合斜長石が含まれ、またヒスイ輝石が含まれないことから、最終的な形成時期は圧力が 1 GPa よりも低下してからと考えられる。しかし、珪長質脈に含まれる電気石の一部には、カリウムにやや富むコアが本研究により発見されている。例えば KT10 試料の脈に含まれる電気石のコアは、Na を 0.7 apfu 程度含む dravite 質な電気石であるが最大 0.084 apfu K (0.40 wt.% K₂O) を含む。Berryman et al. (2015) の合成実験の結果では、Na を含む系での電気石中の K は 1.0 GPa (Na/K = 1.08) において 0.05 apfu, 1.8 GPa (Na/K = 1.60) で 0.03 apfu である。この結果から考えると、0.084 apfu K を含む組成の電気石が形成されるには、最低でも 2 GPa 程度の圧力か、さらに Na/K の低いメルト（流体）が必要になると推定される。従って、珪長質脈を形成したメルトの生成は脈の主要な鉱物組み合わせから見積もられる圧力条件よりもさらに深部で始まっていたことが示唆される。これは Kokchetav 変成帯においても Wang et al. (2017) で示されているような後退変成作用時のやや高压条件下でメルトの形成が起こったことの証拠となる。

超高压変成岩はこのようにピーク変成作用からグラニュライト相での後退変成作用に至るまで複数のステージにおいて固体岩石と超臨界珪酸塩-H₂O 混合流体、超臨界水性流体及びメルトとの相互作用により形成されており、流体の存在は岩体の上昇過程をコントロールする役割も持っている。水と岩石の相互作用について時系列に従って考察するには、後退変成作用によって改変されている鉱物組み合わせを正しく理解することが必要であるが、電気石やダイヤモンドのような鉱物を検討することによって各ステージの情報を得ることが可能になることを本研究で明らかにした。

第 9 章

結論

本研究では、カザフスタン共和国 Kokchetav 変成帯産の超高压変成岩から発見したダイヤモンドと共存する新鉱物である丸山電気石を中心に、超高压変成岩中の電気石と変成マイクロダイヤモンドに着目して、それらの保持している変成履歴を解明した。

丸山電気石は、含ダイヤモンド片麻岩に挟在される電気石岩中から発見された。この電気石岩は、主として石英、カリ長石及び電気石から構成されており、電気石のモード組成は 20 vol.% に達する。電気石は顕著な組成累帯構造を示し、カリウムがコアからマントル及びリムに向かって不連続に減少し、電気石のコアのみがカリウムを主成分とする丸山電気石である。丸山電気石はダイヤモンドならびに Si 及び Ti に富むフェンジャイトを含み、電気石のマントル及びリムは石墨や石英を含むことから、丸山電気石と周囲の電気石には形成条件にギャップがあり、丸山電気石のみがダイヤモンドの安定領域で形成されたと考えられる。片麻岩中に産する多様な電気石についても、化学組成と共生鉱物の関係を系統的に調査した結果、電気石のカリウム含有量は常にコアからリムに向かって減少しており、変成温度圧力条件の低下を示していることが判明した。また、著者の丸山電気石の発見が引き金となってその後行われた高温・高压実験の結果、dravite 系列のカリウム電気石は超高压条件下かつカリウムに著しく富んだ系でのみ安定であることが分かった。以上より、丸山電気石の存在は新たな超高压変成条件の指標であると結論付けることができる。本研究で成因を検討した Kokchetav 変成帯産の電気石は、全てピーク以後の上昇期に形成されたものであり、ダイヤモンドの安定領域からグラニューライト相の高压部を経て後退変成作用再末期の緑色片岩相に至るまで断続的に成長したと考察された。電気石の形成にはホウ素と水が必要であることから、超高压変成帯にホウ素に富む流体もしくはメルトが断続的に供給されていたことが示された。

丸山電気石中に含まれるマイクロダイヤモンドは、超高压変成作用の指標鉱物であるだけでなく、形成条件やステージについての深部の情報を保持しスペクトル特性の多様性として示すことが期待される。しかしながら、従来の研究では、そのスペクトル特性が非常に多様であることから、定量的な解釈が十分になされていなかった。本論では、まず電気石岩中の丸山電気石及びジルコンに含まれるダイヤモンド包有物のスペクトル特性を比較し、ジルコンに含まれるダイヤモンドが放射線損傷を受けてスペクトル特性が変化していることを示した。これによって、結晶化後の二次的な要因の一つである放射線損傷の影響を排除してスペクトル特性を本質的に評価することが容易になった。この考察に基づき、Kokchetav 変成帯産の様々な超高压変成岩に含まれるマイクロダイヤモンドについて二次的な影響を排除してスペクトル特性

の比較を行ったところ、窒素含有量の差が岩石によって異なることが明らかになった。特に、丸山電気石を含む電気石岩中のダイヤモンドは窒素含有量が周囲の片麻岩中に産するダイヤモンドと比較して顕著に低く、ダイヤモンドの形成ステージ及びその起源である流体の性質が異なることが示唆された。すなわち、Kokchetav 変成帯における変成ダイヤモンドの形成ステージは一様でなく、ダイヤモンドの母岩や産状とスペクトル特性を比較することによって、超高压変成作用ステージの区分が可能である。

本研究の結果からもその特性が強調されるように、電気石及びダイヤモンドはいずれも揮発性成分を必須成分とし、かつ物理的及び化学的に安定性の高い鉱物であることから、変成作用の履歴や揮発性成分の挙動を解明するのに非常に有効な鉱物である。Kokchetav 変成帯の電気石及びダイヤモンドは、いずれも複数のステージで形成され、その形成過程を組成累帯構造、包有物、またはラマンスペクトル特性の多様性として記録している。これらの形成には超臨界状態の珪酸塩-H₂O 混合流体が関与している。特に、丸山電気石を含む電気石岩の形成には、ホウ素を含む流体が超高压変成帯に供給されダイヤモンドの安定領域でホウ素及びカリウムに富む超臨界珪酸塩-H₂O 混合流体が形成されることが必要である。このような超臨界流体の形成は超高压変成帯の上昇過程に一定の役割を果たした可能性がある。以上の考察は、ダイヤモンドの形成や超高压条件下での交代作用にカリウムに富む超臨界珪酸塩-H₂O 混合流体が大きな役割を果たしたという先行研究と調和的であり、プレート収束帯における揮発性成分の挙動の一例を示すものである。

謝辞

早稲田大学教育・総合科学学術院の小笠原義秀教授には、早稲田大学教育学部における学部卒業研究から、早稲田大学理工学研究科における修士論文、さらに本研究の完成まで、終始丁寧なご指導を賜りました。特に、筆者が丸山電気石中の微小なマイクロダイヤモンドを発見することができたのは、超高压変成岩の研究を始めるに当たって小笠原教授から詳細な顕微鏡観察の重要性について指導いただいたこと、貴重な岩石試料を研究テーマとして設定していただいたこと、さらに、自主性を重んじて研究を進めさせていただいたことのおかげです。まず初めにそれらについて感謝を申し上げます。

岡山大学地球物質科学研究センターの太田努博士及び広島大学の片山郁夫教授には、丸山電気石を含む岩石やその他の *Kokchetav* 変成帯産の電気石について、有益な助言と情報を提供していただきました。国立科学博物館名誉研究員の加藤昭博士及び京都大学の河上哲生准教授には電気石について有益なコメントをいただきました。本研究に用いた岩石試料は、丸山茂徳東京工業大学教授（現、同大学地球生命研究所特命教授）率いる調査チームによる3回に渡る現地調査により採集されたものです。研磨薄片試料の作成には早稲田大学地球科学教室の岩崎一郎博士、EPMA 分析には早稲田大学地球科学教室の米持賢治氏及び三浦仁氏、ジルコンのCL 像撮影には早稲田大学創造理工学研究科の飯塚亮太氏のご協力をいただきました。ダイヤモンドのCL 分析は、株式会社堀場製作所の横山政昭氏及び中川健氏によって実施していただきました。ダイヤモンドのラマン分析の一部は、早稲田大学地球物質科学研究室の橋口洋子氏及び高部翔太氏の協力により行なわれ、興味深いデータを取得することができました。故福良哲史氏（当時東京大学博士課程）には、ダイヤモンドのラマン分析や PL 測定について非常に有益な助言をいただき、正確なスペクトルデータの取得につながりました。丸山電気石の鉱物学的研究及び IMA-CNMNC への新鉱物申請は、カナダ・Manitoba 大学の F.C. Hawthorne 教授、A.Lussier 博士（現所属、University of Notre Dame）、及び N.A.Ball 氏によって行われました。特に、共同研究のとりまとめを行われた Hawthorne 教授のご尽力に感謝し、豊富な経験に敬意を表します。丸山電気石のホロタイプ標本保管については、国立科学博物館の宮脇律郎博士にご協力いただき、また新鉱物申請にあたってのご助言をいただきました。筆者が筆頭著者である2編の投稿論文についての米国・カリフォルニア大学 Riverside 校の L.F. Dobrzhinetskaya 准教授、米国・ルイジアナ州立大学の D.J. Henry 教授、カナダ・McGill 大学の V. van Hinsberg 准教授、ギリシャ・アテネ工科大学の M. Perraki 准教授及び1名の匿名査読者による建設的な査読コメントは、初稿の大幅な改善に役立ちました。また、早稲田大学教育・総合科学学術院の T.J. Fagan 教授には英文の校正をしていただきました。早稲田大学地球科学教室地球物質科学研究室のメンバー（特に、足立達朗博士、青木一勝博士、菊地穰氏、坂巻邦彦博士）との議論は、筆者が

研究を進めるうえで大いに役立ちました。早稲田大学教育・総合科学学術院の高木秀雄教授及び T.J. Fagan 教授並びに早稲田大学理工学術院の山崎淳司教授には本稿の査読をしていただき、本論文は改善されました。さらに、日鉄鉱業株式会社及び独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）の上司及び同僚の方々には、業務と並行しての研究活動に対してご理解と激励を賜りました。また、本研究の一部は独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）の学位取得支援制度の助成を受けたものです。この場を借りて以上の方々に厚く御礼を申し上げます。

最後に、はしがきで述べたように、筆者を鉱物の研究に誘ったのは、座間市立座間中学校科学部の活動で参加した山梨県での水晶採集であり、それが電気石との初めての出会いでもありました。当時科学部の顧問であった小野百合子教諭及び藤原徹教諭には、課外活動に時間を割いて生徒に貴重な体験をさせていただいたことに感謝いたします。また、早稲田大学で地球科学を専攻することと大学院修士課程への進学を快諾していただいた両親、及び多岐にわたって支えてくれた妻の清水奈奈にも深く感謝します。

引用文献

- Agulló-Rueda, F., Ynsa, M.D., Gordillo, N., Maira, A., Moreno-Cerrada, D., and Ramos, M.A. (2017) Depth Micro-Raman spectroscopy of near-surface damage in diamond irradiated with 9-MeV boron ions. *Diamond and Related Materials*, **72**, 94–98.
- Andriessen, P., Hebeda, E., Simon, O., and Verschure, R. (1991) Tourmaline K–Ar ages compared to other radiometric dating systems in Alpine anatectic leucosomes and metamorphic rocks (Cyclades and southern Spain). *Chemical geology*, **91**, 33–48.
- Anglin, C.D., Jonasson, I.R., and Franklin, J.M. (1996) Sm–Nd dating of scheelite and tourmaline; implications for the genesis of Archean gold deposits, Val d’Or, Canada. *Economic Geology*, **91**, 1372–1382.
- Bačík, P., Cempírek, J., Uher, P., Novák, M., Ozdín, D., Filip, J., Škoda, R., Breiter, K., Klementová, M., Ďud’á, R., and others (2013) Oxy-schorl, $\text{Na}(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, a new mineral from Zlata Idka, Slovak Republic and Pribyslavice, Czech Republic. *American Mineralogist*, **98**, 485–492.
- Bačík, P., Koděra, P., Uher, P., Ozdín, D., and Jánošík, M. (2015) Chlorine-Enriched Tourmalines in Hydrothermally Altered Diorite Porphyry From the Biely Vrch Porphyry Gold Deposit (Slovakia). *The Canadian Mineralogist*, **53**, 673–691.
- Bebout, G.E., and Nakamura, E. (2003) Record in metamorphic tourmalines of subduction-zone devolatilization and boron cycling. *Geology*, **31**, 407.
- Berryman, E.J., Wunder, B., and Rhede, D. (2014) Synthesis of K-dominant tourmaline. *American Mineralogist*, **99**, 539–542.
- Berryman, E.J., Wunder, B., Wirth, R., Rhede, D., Schettler, G., Franz, G., and Heinrich, W. (2015) An experimental study on K and Na incorporation in dravitic tourmaline and insight into the origin of diamondiferous tourmaline from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **169**, 28.
- Blamart, D., Boutaleb, M., Sheppard, S., Marignac, C., and Weisbrod, A. (1992) A comparative thermobarometric (chemical and isotopic) study of a tourmalinized pelite and its Sn–Be vein, Walmès, Morocco. *European Journal of Mineralogy*, **4**, 355–368.
- Bohlen, S.R., and Boettcher, A.L. (1982) The quartz \rightleftharpoons coesite transformation: a precise determination and the effects of other components. *Journal of Geophysical Research*, **87**, 7073–7078.
- Bosi, F. (2008) Disorder of Fe^{2+} over octahedrally coordinated sites of tourmaline. *American Mineralogist*, **93**, 1647–1653.

- Bosi, F. (2011) Stereochemical constraints in tourmaline: from a short-range to a long-range structure. *The Canadian Mineralogist*, **49**, 17–27.
- Bosi, F. (2013) Bond-valence constraints around the O1 site of tourmaline. *Mineralogical Magazine*, **77**, 343–351.
- Bosi, F., and Lucchesi, S. (2004) Crystal chemistry of the schorl-dravite series. *European Journal of Mineralogy*, **16**, 335–344.
- Bosi, F., and Lucchesi, S. (2007) Crystal chemical relationships in the tourmaline group: Structural constraints on chemical variability. *American Mineralogist*, **92**, 1054–1063.
- Bosi, F., Reznitskii, L.Z., and Sklyarov, E. V. (2013) Oxy-vanadium-dravite, $\text{NaV}_3(\text{V}_4\text{Mg}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$: Crystal structure and redefinition of the “vanadium-dravite” tourmaline. *American Mineralogist*, **98**, 501–505.
- Bosi, F., Reznitskii, L., Skogby, H., and Halenius, U. (2014) Vanadio-oxy-chromium-dravite, $\text{NaV}_3(\text{Cr}_4\text{Mg}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, a new mineral species of the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, **99**, 1155–1162.
- Bosi, F., and Skogby, H. (2013) Oxy-dravite, $\text{Na}(\text{Al}_2\text{Mg})(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, a new mineral species of the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, **98**, 1442–1448.
- Bröcker, M., and Franz, L. (2000) The contact aureole on Tinos (Cyclades, Greece): tourmaline-biotite geothermometry and Rb-Sr geochronology. *Mineralogy and Petrology*, **70**, 257–283.
- Bruce, L.F., Kopylova, M.G., Longo, M., Ryder, J., and Dobrzhinetskaya, L.F. (2011) Luminescence of diamonds from metamorphic rocks. *American Mineralogist*, **96**, 14–22.
- Brunetto, R., Baratta, G.A., and Strazzulla, G. (2004) Raman spectroscopy of ion irradiated diamond. *Journal of Applied Physics*, **96**, 380–386.
- Bundy, F.P. (1989) Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **156**, 169–178.
- Capitani, G.C., Leroux, H., Doukhan, J.C., Ríos, S., Zhang, M., and Salje, E.K.H. (2000) A TEM investigation of natural metamict zircons: structure and recovery of amorphous domains. *Physics and Chemistry of Minerals*, **27**, 545–556.
- Cartigny, P., De Corte, K., Shatsky, V.S., Ader, M., De Paepe, P., Sobolev, N.V., and Javoy, M. (2001) The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study. *Chemical Geology*, **176**, 265–281.
- Chopin, C. (1984) Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **86**, 107–118.
- Chopin, C., Ferraris, G., Ivaldi, G., Schertl, H.-P., Schreyer, W., Compagnoni, R., Davidson, C., and

- Davis, A.M. (1995) Magnesiodumortierite, a new mineral from very-high-pressure rocks (Western Alps); II, Crystal chemistry and petrological significance. *European Journal of Mineralogy*, **7**, 525–535.
- Claoué-Long, J.C., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., and Sobolev, A.V. (1991) Zircon response to diamond-pressure metamorphism in the Kokchetav massif, USSR. *Geology*, **19**, 710–713.
- Clark, C.M., Hawthorne, F.C., and Ottolini, L. (2011) Fluor-dravite, $\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$, a new mineral species of the tourmaline group from the Crabtree emerald mine, Mitchell County, North Carolina: description and crystal structure. *The Canadian Mineralogist*, **49**, 57–62.
- Collins, A.T. (1992) The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, **1**, 457–469.
- Colopietro, M.R., and Friberg, L.M. (1987) Tourmaline-biotite as a potential geothermometer for metapelites, Black Hills, South Dakota. In *Geological Society of America Abstract Program* Vol. 19, p. 624.
- De Corte, K., Cartigny, P., Shatsky, V.S., Sobolev, N.V., and Javoy, M. (1998) Evidence of fluid inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 3765–3773.
- De Corte, K., Trautman, R., Griffin, B., and De Paepe, P. (2002) Internal morphology of microdiamonds from UHPM rocks of the Kokchetav Massif. In Parkinson, C.D., Katayama, I., Liou, J.G., and Maruyama, S., Eds., *The Diamond-Bearing Kokchetav Massif, Kazakhstan* pp. 103–114. Universal Academy Press, Inc., Tokyo.
- Dobretsov, N.L., Sobolev, N. V., Shatsky, V.S., Coleman, R.G., and Ernst, W.G. (1995) Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses, Kokchetav Complex, northern Kazakhstan: The geologic enigma of ultrahigh-pressure crustal rocks within a Paleozoic foldbelt. *Island Arc*, **4**, 267–279.
- Dobrzhinetskaya, L.F. (2012) Microdiamonds — Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review. *Gondwana Research*, **21**, 207–223.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Eide, E.A., Larsen, R.B., Sturt, B.A., Trønnes, R.G., Smith, D.C., Taylor, W.R., and Posukhova, T.V. (1995) Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway. *Geology*, **23**, 597–600.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Green, H.W., Bozhilov, K.N., Mitchell, T.E., and Dickerson, R.M. (2003a) Crystallization environment of Kazakhstan microdiamond: evidence from nanometric inclusions and mineral associations. *Journal of Metamorphic Geology*, **21**, 425–437.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Green, H.W., Weschler, M., Darus, M., Wang, Y., Massonne, H.-J., and Stöckhert, B. (2003b) Focused ion beam technique and transmission electron microscope studies of

- microdiamonds from the Saxonian Erzgebirge, Germany. *Earth and Planetary Science Letters*, **210**, 399–410.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Renfro, A.P., and Green, H.W. (2004) Synthesis of skeletal diamonds: Implications for microdiamond formation in orogenic belts. *Geology*, **32**, 869.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Wirth, R., and Green, H.W. (2005) Direct observation and analysis of a trapped COH fluid growth medium in metamorphic diamond. *Terra Nova*, **17**, 472–477.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Wirth, R., and Green, H.W. (2006) Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: A new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, **243**, 85–93.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Wirth, R., and Green, D.H. (2014) Diamonds in Earth's oldest zircons from Jack Hills conglomerate, Australia, are contamination. *Earth and Planetary Science Letters*, **387**, 212–218.
- Dubinchuk, V.T., Simakov, S.K., and Pechnikov, V.A. (2010) Lonsdaleite in diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav massif. *Doklady Earth Sciences*, **430**, 40–42.
- Dutrow, B.L., and Henry, D.J. (2011) Tourmaline: A Geologic DVD. *Elements*, **7**, 301–306.
- El Atrassi, F., Brunet, F., Bouybaouène, M., Chopin, C., and Chazot, G. (2011) Melting textures and microdiamonds preserved in graphite pseudomorphs from the Beni Bousera peridotite massif, Morocco. *European Journal of Mineralogy*, **23**, 157–168.
- Enami, M., Nishiyama, T., and Mouri, T. (2007) Laser Raman microspectrometry of metamorphic quartz: A simple method for comparison of metamorphic pressures. *American Mineralogist*, **92**, 1303–1315.
- Ertl, A., Giester, G., Schüssler, U., Brätz, H., Okrusch, M., Tillmanns, E., and Bank, H. (2012) Cu- and Mn-bearing tourmalines from Brazil and Mozambique: crystal structures, chemistry and correlations. *Mineralogy and Petrology*, **107**, 265–279.
- Ertl, A., Marschall, H.R., Giester, G., Henry, D.J., Schertl, H.-P., Ntaflos, T., Luvizotto, G.L., Nasdala, L., and Tillmanns, E. (2010) Metamorphic ultrahigh-pressure tourmaline: Structure, chemistry, and correlations to P-T conditions. *American Mineralogist*, **95**, 1–10.
- Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, L.M., Weber, W.J., and Corrales, L.R. (2003) Radiation Effects in Zircon. In Hancher, J.M. and Hoskin, P.W.O., Eds., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry vol. 53* pp. 387–425. Mineralogical Society of America, Geochemical Society.
- Fantini, C., Tavares, M.C., Krambrock, K., Moreira, R.L., and Righi, A. (2014) Raman and infrared study of hydroxyl sites in natural uvite, fluor-uvite, magnesio-foitite, dravite and elbaite tourmalines. *Physics and Chemistry of Minerals*, **41**, 247–254.

- Finch, R.J., and Hanchar, J.M. (2003) Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-Group Minerals. In Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O., Eds., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry* vol. 53, pp. 1–25. Mineralogical Society of America, Geochemical Society.
- Frezzotti, M.L., Huizenga, J.-M., Compagnoni, R., and Selverstone, J. (2014) Diamond formation by carbon saturation in C–O–H fluids during cold subduction of oceanic lithosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **143**, 68–86.
- Frezzotti, M.L., Selverstone, J., Sharp, Z.D., and Compagnoni, R. (2011) Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. *Nature Geoscience*, **4**, 703–706.
- Frikken, P.H. (2003) Breccia-hosted copper-molybdenum mineralisation at Rio Blanco, Chile. Doctoral thesis for University of Tasmania.
- Fukura, S., Mizukami, T., Odake, S., and Kagi, H. (2006) Factors determining the stability, resolution, and precision of a conventional Raman spectrometer. *Applied spectroscopy*, **60**, 946–950.
- Gaft, M., Reisfeld, R., and Panczer, G. (2005) Luminescent Minerals. In *Modern Luminescence spectroscopy of Minerals and Materials*, pp. 45–118. Springer.
- Glassley, W.E., Korstgard, J.A., Sorensen, K., and Platou, S.W. (2014) A new UHP metamorphic complex in the ~1.8 Ga Nagsugtoqidian Orogen of West Greenland. *American Mineralogist*, **99**, 1315–1334.
- Grew, E.S. (2017) Boron: From cosmic scarcity to 300 minerals. *Elements*, **13**, 225–230.
- Grew, E.S., and Hinthorne, J.R. (1983) Boron in sillimanite. *Science*, **221**, 547–549.
- Grew, E.S., Pertsev, N.N., Vrána, S., Yates, M.G., Shearer, C.K., and Wiedenbeck, M. (1998) Kornerupine parageneses in whiteschists and other magnesian rocks: is kornerupine + talc a high-pressure assemblage equivalent to tourmaline + orthoamphibole? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **131**, 22–38.
- Grice, J.D., Ercit, T.S., and Hawthorne, F.C. (1993) Povondraite, a redefinition of the tourmaline ferridravite. *The American mineralogist*, **78**, 433–436.
- Grot, S.A., Hatfield, C.W., Gildenblat, G.S., Badzian, A.R., and Badzian, T. (1990) Selective deposition of homoepitaxial diamond film. In *Proceedings of the Second International Conference on Electronic Materials* pp. 633–637.
- Hack, A.C., Thompson, A.B., and Aerts, M. (2007) Phase Relations Involving Hydrous Silicate Melts, Aqueous Fluids, and Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **65**, 129–185.
- Hacker, B.R., Calvert, A., Zhang, R.Y., Ernst, W.G., and Liou, J.G. (2003) Ultrarapid exhumation of ultrahigh-pressure diamond-bearing metasedimentary rocks of the Kokchetav Massif, Kazakhstan? *Lithos*, **70**, 61–75.

- Hacker, B.R., Gerya, T. V., and Gilotti, J.A. (2013) Formation and Exhumation of Ultrahigh-Pressure Terranes. *Elements*, **9**, 289–293.
- Haggerty, S.E. (1999) A Diamond Trilogy: Superplumes, Supercontinents, and Supernovae. *Science*, **285**, 851–860.
- Hålenius, U., Skogby, H., Edén, M., Nazzareni, S., Kristiansson, P., and Resmark, J. (2010) Coordination of boron in nominally boron-free rock forming silicates: Evidence for incorporation of BO₃ groups in clinopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 5672–5679.
- Hanzawa, H., Umemura, N., Nisida, Y., Kanda, H., Okada, M., and Kobayashi, M. (1996) Disorder effects of nitrogen impurities, irradiation-induced defects, and ¹³C isotope composition on the Raman spectrum in synthetic Ib diamond. *Physical review. B, Condensed matter*, **54**, 3793–3799.
- Harlow, G.E. (1997) K in clinopyroxene at high pressure and temperature: An experimental study. *American Mineralogist*, **82**, 259–269.
- Hawthorne, F.C. (1996) Structural mechanisms for light-element variations in tourmaline. *Canadian Mineralogist*, **34**, 123–132.
- Hawthorne, F.C. (2016) Short-range atomic arrangements in minerals. I: The minerals of the amphibole, tourmaline and pyroxene supergroups. *European Journal of Mineralogy*, **28**, 513–536.
- Hawthorne, F.C., and Henry, D.J. (1999) Classification of the minerals of the tourmaline group. *European Journal of Mineralogy*, **11**, 201–215.
- Hawthorne, F.C., MacDonald, D.J., and Burns, P.C. (1993) Reassignment of cation site occupancies in tourmaline: Al-Mg disorder in the crystal structure of dravite. *American Mineralogist*, **78**, 265–270.
- Helvacı, C., and Palmer, M.R. (2017) Origin and distribution of evaporite borates: The primary economic sources of Boron. *Elements*, **13**, 249–254.
- Henry, D.J., and Dutrow, B.L. (1996) Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In Grew, E.S. and Anovitz, L.M., Eds., *Boron: Mineralogy, Petrology and geochemistry, Reviews in Mineralogy vol. 33*, pp. 503–557. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Henry, D.J., and Dutrow, B.L. (2001) Compositional zoning and element partitioning in nickeloan tourmaline from a metamorphosed karstbauxite from Samos, Greece. *American mineralogist*, **86**, 1130–1142.
- Henry, D.J., and Dutrow, B.L. (2012) Tourmaline at diagenetic to low-grade metamorphic conditions: Its petrologic applicability. *Lithos*, **154**, 16–32.
- Henry, D.J., and Guidotti, C.V. (1985) Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral- An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, **70**, 1–15.

- Henry, D.J., Guidotti, C.V., and Thomson, J.A. (2005) The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *American Mineralogist*, **90**, 316–328.
- Henry, D.J., Novák, M., Hawthorne, F.C., Ertl, A., Dutrow, B.L., Uher, P., and Pezzotta, F. (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergrupp minerals. *American Mineralogist*, **96**, 895–913.
- Hermann, J. (2002) Experimental constraints on phase relations in subducted continental crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **143**, 219–235.
- Hermann, J., Rubatto, D., Korsakov, A.V., and Shatsky, V.S. (2001) Multiple zircon growth during fast exhumation of diamondiferous, deeply subducted continental crust (Kokchetav Massif, Kazakhstan). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **141**, 66–82.
- Hermann, J., Spandler, C., Hack, A., and Korsakov, A.V. (2006) Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: Implications for element transfer in subduction zones. *Lithos*, **92**, 399–417.
- Holdaway, M.I. (1971) Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram. *American Journal of Sciences*, **271**, 97–131.
- Holland, T.J.B. (1980) The reaction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600–1200 °C. *American Mineralogist*, **65**, 129–134.
- Holtz, F., and Johannes, W. (1991) Effect of tourmaline on melt fraction and composition of first melts in quartzofeldspathic gneiss. *European Journal of Mineralogy*, **3**, 527–536.
- Hwang, S.L., Shen, P., Chu, H.T., Yui, T.F., Liou, J.G., and Sobolev, N.V. (2009) Kumdykolite, an orthorhombic polymorph of albite, from the Kokchetav ultrahigh-pressure massif, Kazakhstan. *European Journal of Mineralogy*, **21**, 1325–1334.
- Hwang, S.L., Shen, P., Chu, H.T., Yui, T.F., Liou, J.G., Sobolev, N.V., and Shatsky, V.S. (2005) Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond. *Earth and Planetary Science Letters*, **231**, 295–306.
- Hwang, S.L., Shen, P., Chu, H.T., Yui, T.F., Liou, J.G., Sobolev, N.V., Zhang, R.Y., Shatsky, V.S., and Zayachkovsky, A.A. (2004) Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrane. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **148**, 380–389.
- Iancu, O.G., Cossio, R., Korsakov, A.V., Compagnoni, R., and Popa, C. (2008) Cathodoluminescence spectra of diamonds in UHP rocks from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Journal of Luminescence*, **128**, 1684–1688.
- Imamura, K., Ogasawara, Y., Yurimoto, H., and Kusakabe, M. (2013) Carbon isotope heterogeneity in metamorphic diamond from the Kokchetav UHP dolomite marble, northern Kazakhstan. *International Geology Review*, **55**, 453–467.

- Ishida, H., Ogasawara, Y., Ohsumi, K., and Saito, A. (2003) Two stage growth of microdiamond in UHP dolomite marble from Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Journal of Metamorphic Geology*, **21**, 515–522.
- Janák, M., Froitzheim, N., Yoshida, K., Sasinková, V., Nosko, M., Kobayashi, T., Hirajima, T., and Vrabc, M. (2015) Diamond in metasedimentary crustal rocks from Pohorje, Eastern Alps: a window to deep continental subduction. *Journal of Metamorphic Geology*, **33**, 495–512.
- Janák, M., Krogh Ravn, E.J., Kullerud, K., Yoshida, K., Milovský, R., and Hirajima, T. (2013) Discovery of diamond in the Tromsø Nappe, Scandinavian Caledonides (N. Norway). *Journal of Metamorphic Geology*, **31**, 691–703.
- Jiang, S.-Y. (1998) Stable and radiogenic isotope studies of tourmaline: an overview. *Journal of the Czech Geological Society*, **43**, 75–90.
- Jiang, S.-Y., Han, F., Shen, J.Z., and Palmer, M.R. (1999) Chemical and Rb–Sr, Sm–Nd isotopic systematics of tourmaline from the Dachang Sn-polymetallic ore deposit, Guangxi Province, P.R. China. *Chemical Geology*, **157**, 49–67.
- Jung, I., and Schreyer, W. (2002) Synthesis, properties and stability of end member boromuscovite, $\text{KA}_2[\text{BSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **143**, 684–693.
- Kagi, H., Sato, S., Akagi, T., and Kanda, H. (2007) Generation history of carbonado inferred from photoluminescence spectra, cathodoluminescence imaging, and carbon-isotopic composition. *American Mineralogist*, **92**, 217–224.
- Kagi, H., Tsuchida, I., Wakatsuki, M., Takahashi, K., Kamimura, N., Iuchi, K., and Wada, H. (1994) Proper understanding of down-shifted Raman spectra of natural graphite: Direct estimation of laser-induced rise in sample temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 3527–3530.
- Kalish, R., Reznik, A., Praver, S., Saada, D., and Adler, J. (1999) Ion-Implantation-Induced Defects in Diamond and Their Annealing: Experiment and Simulation. *Physica Status Solidi (a)*, **174**, 83–99.
- Kaneko, Y., Maruyama, S., Terabayashi, M., Yamamoto, H., Ishikawa, M., Anma, R., Parkinson, C.D., Ota, T., Nakajima, Y., Katayama, I., and others (2000) Geology of the Kokchetav UHP-HP metamorphic belt, Northern Kazakhstan. *The Island Arc*, **9**, 264–283.
- Katayama, I., Ohta, M., and Ogasawara, Y. (2002) Mineral inclusions in zircon from diamond-bearing marble in the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *European Journal of Mineralogy*, **14**, 1103–1108.
- Katayama, I., Maruyama, S., Parkinson, C.D., Terada, K., and Sano, Y. (2001) Ion micro-probe U–Pb zircon geochronology of peak and retrograde stages of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *Earth and Planetary Science Letters*, **188**,

185–198.

- Katayama, I., Zayachkovsky, A.A., and Maruyama, S. (2000) Prograde pressure-temperature records from inclusions in zircons from ultrahigh-pressure-high-pressure rocks of the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *The Island Arc*, **9**, 417–427.
- Kawakami, T. (2001) Tourmaline breakdown in the migmatite zone of the Ryoke metamorphic belt, SW Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 61–75.
- Kawakami, T., and Ikeda, T. (2003) Boron in metapelites controlled by the breakdown of tourmaline and retrograde formation of borosilicates in the Yanai area, Ryoke metamorphic belt, SW Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **145**, 131–150.
- Kennedy, G.C., Wassenburg, G.J., Heard, H.C., and Newton, R.C. (1962) The upper three-phase region in the system SiO₂-H₂O. *American Journal of Science*, **260**, 501–521.
- Keppler, H. (2017) Fluids and trace element transport in subduction zones. *American Mineralogist*, **102**, 5–20.
- Klonowska, I., Janák, M., Majka, J., Petřík, I., Froitzheim, N., Gee, D.G., and Sasinková, V. (2017) Microdiamond on Åreskutan confirms regional UHP metamorphism in the Seve Nappe Complex of the Scandinavian Caledonides. *Journal of Metamorphic Geology*, **35**, 541–564.
- Korsakov, A.V., Hutsebaut, D., Theunissen, K., Vandenabeele, P., and Stepanov, a. S. (2007) Raman mapping of coesite inclusions in garnet from the Kokchetav Massif (Northern Kazakhstan). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **68**, 1046–1052.
- Korsakov, A.V., Shatsky, V.S., Sobolev, N.V., and Zayachkovsky, A.A. (2002) Garnet-biotite-clinozoisite gneiss: a new type of diamondiferous metamorphic rock from the Kokchetav Massif. *European Journal of Mineralogy*, **14**, 915–928.
- Korsakov, A.V., Theunissen, K., and Smirnova, L. V. (2004) Intergranular diamonds derived from partial melting of crustal rocks at ultrahigh-pressure metamorphic conditions. *Terra Nova*, **16**, 146–151.
- Korsakov, A.V., Travin, A., Yudin, D.S., and Marschall, H.R. (2009) 40Ar/39Ar dating of tourmaline from metamorphic rocks of the Kokchetav massif, Kazakhstan. *Doklady Earth Sciences*, **424**, 168–170.
- Korsakov, A.V., Vandenabeele, P., and Theunissen, K. (2005) Discrimination of metamorphic diamond populations by Raman spectroscopy (Kokchetav, Kazakhstan). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **61**, 2378–85.
- Korsakov, A.V., Zhukov, V.P., and Vandenabeele, P. (2010) Raman-based geobarometry of ultrahigh-pressure metamorphic rocks: applications, problems, and perspectives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **397**, 2739–52.

- Kotková, J., O'Brien, P.J., and Ziemann, M.A. (2011) Diamond and coesite discovered in Saxony-type granulite: Solution to the Variscan garnet peridotite enigma. *Geology*, 667–670.
- Kotzer, T.G., Kyser, T.K., King, R.W., and Kerrich, R. (1993) An empirical oxygen- and hydrogen-isotope geothermometer for quartz-tourmaline and tourmaline-water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3421–3426.
- Kouketsu, Y., Nishiyama, T., Ikeda, T., and Enami, M. (2014) Evaluation of residual pressure in an inclusion–host system using negative frequency shift of quartz Raman spectra. *American Mineralogist*, **99**, 433–442.
- Krosse, S. (1995) Hochdrucksynthese, Stabilität und Eigenschaften der Borsilikate Dravit und Kornerupin, sowie Darstellung und Stabilitätsverhalten eines neuen Mg–Alborates. Doctoral thesis for Ruhr-Universität Bochum.
- Kudryashov, N.M., Gavrilenko, B.V., and Apanasevich, E.A. (2004) U-Pb , Pb-Pb tantalite and tourmaline dating of rare metal pegmatites from the Kolmozero-Voron'ya greenstone belt (NE Baltic Shield). *Geochimica et cosmochimica acta*, **68**, A678.
- Labrousse, L., Duretz, T., and Gerya, T. (2015) H₂O-fluid-saturated melting of subducted continental crust facilitates exhumation of ultrahigh-pressure rocks in continental subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, **428**, 151–161.
- Lappin, M.A., and Smith, D.C. (1978) Mantle-equilibrated orthopyroxene eclogite pods from the basal gneisses in the selje district, Western Norway. *Journal of Petrology*, **19**, 530–584.
- Leeman, W.P., and Sisson, V.B. (1996) Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. In Grew, E.S. and Anovitz, L.M., Eds., *Boron: Mineralogy, Petrology and geochemistry, Reviews in Mineralogy vol. 33*, pp. 645–708. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Lian, D., Yang, J., Dilek, Y., Wu, W., Zhang, Z., Xiong, F., Liu, F., and Zhou, W. (2017) Deep mantle origin and ultra-reducing conditions in podiform chromitite: Diamond, moissanite, and other unusual minerals in podiform chromitites from the Pozanti-Karsanti ophiolite, southern Turkey. *American Mineralogist*, **102**, 1101–1113.
- Liou, J.G., Tsujimori, T., Yang, J., Zhang, R.Y., and Ernst, W.G. (2014) Recycling of crustal materials through study of ultrahigh-pressure minerals in collisional orogens, ophiolites, and mantle xenoliths: A review. *Journal of Asian Earth Sciences*, **96**, 386–420.
- Liou, J.G., and Zhang, R.Y. (1996) Occurrences of intergranular coesite in ultrahigh-P rocks from the Sulu region, eastern China: Implications for lack of fluid during exhumation. *American Mineralogist*, **81**, 1217–1221.
- Lipp, M., Baonza, V., Evans, W., and Lorenzana, H. (1997) Nanocrystalline diamond: Effect of

- confinement, pressure, and heating on phonon modes. *Physical Review B*, **56**, 5978–5984.
- Liu, P., Massonne, H.-J., Zhang, J., Wu, Y., and Jin, Z. (2017) Intergranular coesite and coesite inclusions in dolomite from the Dabie Shan: Constraints on the preservation of coesite in UHP rocks. *Terra Nova*, **29**, 154–161.
- London, D. (2011) Experimental synthesis and stability of tourmaline: A historical overview. *The Canadian Mineralogist*, **49**, 117–136.
- London, D., Ertl, A., Hughes, J.M., Morgan VI, G.B., Fritz, E.A., and Harms, B.S. (2006) Synthetic Ag-rich tourmaline: Structure and chemistry. *American Mineralogist*, **91**, 680–684.
- Lussier, A., Ball, N.A., Hawthorne, F.C., Henry, D.J., Shimizu, R., Ogasawara, Y., and Ota, T. (2014) Maruyamaite, IMA 2013-123. CNMNC Newsletter No. 20, June 2014, page 550. *Mineralogical Magazine*, **78**, 549–558.
- Lussier, A., Ball, N.A., Hawthorne, F.C., Henry, D.J., Shimizu, R., Ogasawara, Y., and Ota, T. (2016) Maruyamaite, $K(MgAl_2)(Al_5Mg)Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_3O$, a potassium-dominant tourmaline from the ultrahigh-pressure Kokchetav massif, northern Kazakhstan: Description and crystal structure. *American Mineralogist*, **101**, 355–361.
- MacDonald, D.J., Hawthorne, F.C., and Grice, J.D. (1993) Foitite, $\square[Fe^{2+}_2(Al,Fe^{3+})]Al_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_4$, a new alkali-deficient tourmaline: Description and crystal structure. *American Mineralogist*, **78**, 1299–1303.
- MacDonald, D.J., and Hawthorne, F.C. (1995) The crystal chemistry of Si = Al substitution in tourmaline. *The Canadian Mineralogist*, **33**, 849–858.
- Majka, J., Rosén, Å., Janák, M., Froitzheim, N., Klonowska, I., Manecki, M., Sasinková, V., and Yoshida, K. (2014) Microdiamond discovered in the Seve Nappe (Scandinavian Caledonides) and its exhumation by the “vacuum-cleaner” mechanism. *Geology*, **42**, 1107–1110.
- Marschall, H.R., and Jiang, S.-Y. (2011) Tourmaline Isotopes: No Element Left Behind. *Elements*, **7**, 313–319.
- Marschall, H.R., Korsakov, A.V., Luvizotto, G.L., Nasdala, L., and Ludwig, T. (2009) On the occurrence and boron isotopic composition of tourmaline in (ultra) high-pressure metamorphic rocks. *Journal of the Geological Society, London*, **166**, 811–823.
- Maruyama, S., Liou, J.G., and Terabayashi, M. (1996) Blueschists and Eclogites of the World and Their Exhumation. *International Geology Review*, **38**, 485–594.
- Massonne, H.-J. (2003) A comparison of the evolution of diamondiferous quartz-rich rocks from the Saxonian Erzgebirge and the Kokchetav Massif: are so-called diamondiferous gneisses magmatic rocks? *Earth and Planetary Science Letters*, **216**, 347–364.

- May, P.W., Ludlow, W.J., Hannaway, M., Heard, P.J., Smith, J.A., and Rosser, K.N. (2008) Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond and Related Materials*, **17**, 105–117.
- McKeown, D. a. (2008) Raman spectroscopy, vibrational analysis, and heating of buergerite tourmaline. *Physics and Chemistry of Minerals*, **35**, 259–270.
- Mibe, K., Fujii, T., and Yasuda, A. (1999) Control of the location of the volcanic front in island arcs by aqueous fluid connectivity in the mantle wedge. *Nature*, **401**, 259–262.
- Mibe, K., Kanzaki, M., Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Fei, Y., and Ono, S. (2004) Determination of the second critical end point in silicate-H₂O systems using high-pressure and high-temperature X-ray radiography. *Geochimica et cosmochimica acta*, **68**, 5189–5195.
- Mibe, K., Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Fei, Y., and Ono, S. (2011) Slab melting versus slab dehydration in subduction-zone magmatism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **108**, 8177–8182.
- Mikhno, A.O., and Korsakov, A.V. (2013) K₂O prograde zoning pattern in clinopyroxene from the Kokchetav diamond-grade metamorphic rocks: Missing part of metamorphic history and location of second critical end point for calc-silicate system. *Gondwana Research*, **23**, 920–930.
- Miyamoto, M., Takase, T., and Mitsuda, Y. (1993) Raman spectra of various diamonds. *Mineralogical Journal*, **16**, 246–257.
- Morelli, D.T., Perry, T.A., and Farmer, J.W. (1993) Phonon scattering in lightly neutron-irradiated diamond. *Physical Review B*, **47**, 131–139.
- Mosenfelder, J.L., Schertl, H.-P., Smyth, J.R., and Liou, J.G. (2005) Factors in the preservation of coesite: The importance of fluid infiltration. *American Mineralogist*, **90**, 779–789.
- Mposkos, E., and Kostopoulos, D.K. (2001) Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth and Planetary Science Letters*, **192**, 497–506.
- Naemura, K., Ikuta, D., Kagi, H., Odake, S., Ueda, T., Ohi, S., Kobayashi, T., Svojtka, M., and Hirajima, T. (2011) Diamond and Other Possible Ultradeep Evidence Discovered in the Orogenic Spinel-Garnet Peridotite from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif, Czech Republic. In Dobrzhinetskaya, L.F., Faryad, S.W., Wallis, S., and Cuthbert, S., Eds., *Ultrahigh-Pressure Metamorphism: 25 Years after The Discovery of Coesite and Diamond*, pp. 77–111.
- Nakamuta, Y. (2006) Raman spectra of carbon minerals in Antarctic ureilites. In *The 30th Symposium on Antarctic Meteorites*, NIPR, Tokyo, pp. 82–83.
- Nakano, T., and Nakamura, E. (2001) Boron isotope geochemistry of metasedimentary rocks and tourmalines in a subduction zone metamorphic suite. *Physics of the Earth and Planetary*

Interiors, **127**, 233–252.

- Nasdala, L., Brenker, F.E., Glinnemann, J., Hofmeister, W., Gasparik, T., Harris, J.W., Stachel, T., and Reese, I. (2003a) Spectroscopic 2D-tomography: Residual pressure and strain around mineral inclusions in diamonds. *European Journal of Mineralogy*, **15**, 931–935.
- Nasdala, L., Grambole, D., and Ruschel, K. (2013a) Review of effects of radiation damage on the luminescence emission of minerals, and the example of He-irradiated CePO₄. *Mineralogy and Petrology*, **107**, 441–454.
- Nasdala, L., Grambole, D., Wildner, M., Gigler, A.M., Hainschwang, T., Zaitsev, A.M., Harris, J.W., Milledge, J., Schulze, D.J., Hofmeister, W., and Balmer, W.A. (2013b) Radio-colouration of diamond: a spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **165**, 843–861.
- Nasdala, L., Hanchar, J.M., Kronz, A., and Whitehouse, M. (2005a) Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon. *Chemical Geology*, **220**, 83–103.
- Nasdala, L., Hofmeister, W., Harris, J.W., and Glinnemann, J. (2005b) Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps. *American Mineralogist*, **90**, 745–748.
- Nasdala, L., Kronz, A., Hanchar, J.M., Tichomirowa, M., Davis, D.W., and Hofmeister, W. (2006) Effects of natural radiation damage on back-scattered electron images of single crystals of minerals. *American Mineralogist*, **91**, 1739–1746.
- Nasdala, L., Kronz, A., Wirth, R., Váczi, T., Pérez-Soba, C., Willner, A., and Kennedy, A.K. (2009) The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 1637–1650.
- Nasdala, L., and Massonne, H.-J. (2000) Microdiamonds from the Saxonian Erzgebirge, Germany: in situ micro-Raman characterisation. *European Journal of Mineralogy*, **12**, 495–498.
- Nasdala, L., Reiners, P.W., Garver, J.I., Kennedy, A.K., Stern, R.A., Balan, E., and Wirth, R. (2004) Incomplete retention of radiation damage in zircon from Sri Lanka. *American Mineralogist*, **89**, 219–231.
- Nasdala, L., Steger, S., and Reissner, C. (2016) Raman study of diamond-based abrasives, and possible artefacts in detecting UHP microdiamond. *Lithos*, **265**, 317–327.
- Nasdala, L., Wenzel, M., Vavra, G., Irmer, G., Wenzel, T., and Kober, B. (2001) Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **141**, 125–144.
- Nasdala, L., Zhang, M., Kempe, U., Panczer, G., Gaft, M., Andrut, M., and Plötze, M. (2003b) Spectroscopic methods applied to zircon. In Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O., Eds., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry vol. 53*, pp. 427–467. Mineralogical Society of

America, Geochemical Society.

- Novák, M., Ertl, A., Povondra, P., Galiová, M. V., Rossman, G.R., Pristacz, H., Prem, M., Giester, G., Gadas, P., and Škoda, R. (2013) Darrellhenryite, $\text{Na}(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3\text{O}$, a new mineral from the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, **98**, 1886–1892.
- Novák, M., Selway, J.B., and Houzar, S. (1998) Potassium-bearing, fluorine-rich tourmaline from metamorphosed fluorite layer in leucocratic orthogneiss at Nedvědice, Svratka Unit, western Moravia. *Journal of the Czech Geological Society*, **43**, 37–44.
- Ogasawara, Y. (2005) Microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks. *Elements*, **1**, 91–96.
- 小笠原義秀 (2009) 超高压変成作用起源のダイヤモンド—大陸衝突にともなう表層物質深部沈み込みの証拠—。早稲田大学出版部。
- Ogasawara, Y. (2014) Titanite stability in UHP metacarbonate rocks from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Gakujutsukenkyu*, **62**, 11–31.
- Ogasawara, Y., Fukasawa, K., and Maruyama, S. (2002) Coesite exsolution from supersilicic titanite in UHP marble from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *American Mineralogist*, **87**, 454–461.
- Ogasawara, Y., Ohta, M., Fukasawa, K., Katayama, I., and Maruyama, S. (2000) Diamond-bearing and diamond-free metacarbonate rocks from Kumdy-Kol in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *The Island Arc*, **9**, 400–416.
- Ogasawara, Y., and Shimizu, R. (2005) Characterization of microdiamond in pelitic gneisses from the Kokchetav Massif, Kazakhstan –Why no 2nd stage growth? *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, **150**, 121.
- Okamoto, K., Liou, J.G., and Ogasawara, Y. (2000) Petrology of the diamond-grade eclogite in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *The Island Arc*, **9**, 379–399.
- Okrusch, M., Ertl, A., Schüssler, U., Tillmanns, E., Brätz, H., and Bank, H. (2016) Major- and Trace-element Composition of Paraíba-type Tourmaline from Brazil, Mozambique and Nigeria. *The Journal of Gemmology*, **35**, 120–139.
- Ono, S. (1998) Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: Implications for water transport in subduction zones. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 18253–18267.
- Orwa, J.O., Nugent, K.W., Jamieson, D.N., and Praver, S. (2000) Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond. *Physical Review B*, **62**, 5461–5472.
- Ota, T., Kobayashi, K., Katsura, T., and Nakamura, E. (2008a) Tourmaline breakdown in a pelitic system: implications for boron cycling through subduction zones. *Contributions to Mineralogy*

- and Petrology*, **155**, 19–32.
- Ota, T., Kobayashi, K., Kunihiro, T., and Nakamura, E. (2008b) Boron cycling by subducted lithosphere; insights from diamondiferous tourmaline from the Kokchetav ultrahigh-pressure metamorphic belt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 3531–3541.
- Palmer, M.R. (2017) Boron cycling in subduction zones. *Elements*, **13**, 237–242.
- Palmer, M.R., and Swihart, G.H. (1996) Boron isotope geochemistry: An overview. In Grew, E.S. and Anovitz, L.M., Eds., *Boron: Mineralogy, Petrology and geochemistry, Reviews in Mineralogy vol. 33*, pp. 709–743. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Parkinson, C.D. (2000) Coesite inclusions and prograde compositional zonation of garnet in whiteschist of the HP-UHPM Kokchetav massif, Kazakhstan: a record of progressive UHP metamorphism. *Lithos*, **52**, 215–233.
- Pedroza-Montero, M., Chernov, V., Castañeda, B., Meléndrez, R., Gonçalves, J. a. N., Sandonato, G.M., Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Brown, F., Cruz-Zaragoza, E., and others (2005) TL, OSL, Raman spectroscopy and SEM characterization of boron doped diamond films. *Physica Status Solidi (a)*, **202**, 2154–2159.
- Perraki, M., Korsakov, A.V., Smith, D.C., and Mposkos, E. (2009) Raman spectroscopic and microscopic criteria for the distinction of microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from diamonds in sample preparation materials. *American Mineralogist*, **94**, 546–556.
- Perraki, M., Proyer, A., Mposkos, E., Kaindl, R., and Hoinkes, G. (2006) Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, 672–685.
- Pesquera, A., Torres-Ruiz, J., Gil-Crespo, P.P., and Roda-Robles, E. (2009) Multistage boron metasomatism in the Alamo Complex (Central Iberian Zone, Spain): Evidence from field relations, petrography, and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ tourmaline dating. *American Mineralogist*, **94**, 1468–1478.
- Prawer, S., Rosenblum, I., Orwa, J.O., and Adler, J. (2004) Identification of the point defects in diamond as measured by Raman spectroscopy: comparison between experiment and computation. *Chemical Physics Letters*, **390**, 458–461.
- Ragozin, A.L., Liou, J.G., Shatsky, V.S., and Sobolev, N.V. (2009) The timing of the retrograde partial melting in the Kumdy-Kol region (Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan). *Lithos*, **109**, 274–284.
- Reinecke, T. (1991) Very-high-pressure metamorphism and uplift of coesite-bearing metasediments from the Zermatt-Saas zone, Western Alps. *European Journal of Mineralogy*, **3**, 7–17.
- Robbins, C.R., and Yoder Jr., H.S. (1962) Stability relations of dravite, a tourmaline. *Carnegie*

- Institution of Washington Yearbook*, **61**, 106–108.
- Rubatto, D., and Hermann, J. (2001) Exhumation as fast as subduction? *Geology*, **29**, 3–6.
- Ruiz-Cruz, M.D. (2016) Characterization of natural carbon particles formed at low temperature UHP conditions. *Diamond and Related Materials*, **61**, 76–90.
- Ruiz-Cruz, M.D., and Sanz de Galdeano, C. (2012) Diamond and coesite in ultrahigh-pressure–ultrahigh-temperature granulites from Ceuta, Northern Rif, northwest Africa. *Mineralogical Magazine*, **76**, 683–705.
- Ruiz-Cruz, M.D., and Sanz de Galdeano, C. (2013a) Coesite and diamond inclusions, exsolution microstructures and chemical patterns in ultrahigh pressure garnet from Ceuta (Northern Rif, Spain). *Lithos*, **177**, 184–206.
- Ruiz-Cruz, M.D., and Sanz de Galdeano, C. (2013b) Petrology of microdiamond-bearing schists from the Torrox unit, Betic Cordillera, Spain. *European Journal of Mineralogy*, **25**, 919–933.
- Safonov, O.G., Bindi, L., and Vinograd, V.L. (2011) Potassium-bearing clinopyroxene: a review of experimental, crystal chemical and thermodynamic data with petrological applications. *Mineralogical Magazine*, **75**, 2467–2484.
- Sakamaki, K., and Ogasawara, Y. (2014) Hydroxyl in clinopyroxene and titanite in a UHP diamond-free garnet-clinopyroxene rock from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *International Geology Review*, **56**, 133–149.
- Schertl, H.-P., Neuser, R.D., Sobolev, N.V., and Shatsky, V.S. (2004) UHP-metamorphic rocks from Dora Maira/Western Alps and Kokchetav/Kazakhstan: New insights using cathodoluminescence petrography. *European Journal of Mineralogy*, **16**, 49–57.
- Schertl, H.-P., Schreyer, W., and Chopin, C. (1991) The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Parigi, Dora Maira Massif, Western Alps: detailed petrography, mineral chemistry and PT-path. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **108**, 1–21.
- Schertl, H.-P., and Sobolev, N.V. (2013) The Kokchetav Massif, Kazakhstan: “Type locality” of diamond-bearing UHP metamorphic rocks. *Journal of Asian Earth Sciences*, **63**, 5–38.
- Schertl, H.-P., and Hammerschmidt, K. (2016) Tracking the incidence of excess argon in white mica Ar–Ar data from UHP conditions to upper crustal levels in the Dora-Maira Massif, Western Alps. *European Journal of Mineralogy*, **28**, 1255–1275.
- Schmidt, M.W., Vielzeuf, D., and Auzanneau, E. (2004) Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica. *Earth and Planetary Science Letters*, **228**, 65–84.
- Schmidt, S., Nagel, T.J., and Froitzheim, N. (2010) A new occurrence of microdiamond-bearing metamorphic rocks, SW Rhodopes, Greece. *European Journal of Mineralogy*, **22**, 189–198.

- Schreyer, W., and Werding, G. (1997) High-pressure behaviour of selected boron minerals and the question of boron distribution between fluids and rocks. *Lithos*, **41**, 251–266.
- Selway, J.B., Novák, M., Hawthorne, F.C., Černý, P., Ottlini, L.A., and Kyser, T.K. (1998) Rossmanite, $\square(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, a new alkali-deficient tourmaline: Description and crystal structure. *American Mineralogist*, **83**, 896–900.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, **32**, 751–767.
- Shatsky, V.S., Jagoutz, E., Kozmenko, O.A., Blinichik, T.M., and Sobolev, N.V. (1993) The age and origin of eclogites from the Kokchetav massif, north Kazakhstan (in Russian). *Geologiya i Geofizika*, **34**, 47–58.
- Shatsky, V.S., Pal'Yanov, Y.N., Sokol, A.G., Tomilenko, A.A., and Sobolev, N.V. (2005) Diamond Formation in UHP Dolomite Marbles and Garnet-Pyroxene Rocks of the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan: Natural and Experimental Evidence. *International Geology Review*, **47**, 999–1010.
- Shatsky, V.S., Sobolev, N.V., and Vavilov, M.A. (1995) Diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav massif (northern Kazakhstan). In Coleman, R.G. and Wang, X., Eds., *Ultrahigh Pressure Metamorphism*, pp. 427–455. Cambridge University press.
- Shimizu, R. (2007) Microdiamond and tourmaline as key materials for evolution of deeply subducted crust. Unpublished master thesis for Waseda University.
- Shimizu, R., and Ogasawara, Y. (2005) Discovery of K-tourmaline in diamond-bearing quartz-rich rock from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, **150**, 141.
- Shimizu, R., and Ogasawara, Y. (2006) Characterization of microdiamonds in “K-tourmaline”-rich UHP rock by Raman spectroscopy. *Abstract for 19th General Meeting of the International Mineralogical Association* p. 90758, Kobe.
- Shimizu, R., and Ogasawara, Y. (2011) Multi-stage growth of microdiamonds in Kokchetav UHP rocks revealed by Raman, photoluminescence and cathodoluminescence spectra. *Abstract for AOGS 8th Annual Meeting*, Vol. 90758, p. SE53-A016, Taipei.
- Shimizu, R., and Ogasawara, Y. (2013) Diversity of potassium-bearing tourmalines in diamondiferous Kokchetav UHP metamorphic rocks: A geochemical recorder from peak to retrograde metamorphic stages. *Journal of Asian Earth Sciences*, **63**, 39–55.
- Shimizu, R., and Ogasawara, Y. (2014) Radiation damage to Kokchetav UHPM diamonds in zircon: Variations in Raman, photoluminescence, and cathodoluminescence spectra. *Lithos*, **206–207**, 201–213.

- Shirey, S.B., Cartigny, P., Frost, D.J., Keshav, S., Nestola, F., Nimis, P., Pearson, D.G., Sobolev, N.V., and Walter, M.J. (2013) Diamonds and the Geology of Mantle Carbon. In Hazen, R.M., Jones, A.P., and Baross, J.A., Eds., *Carbon in Earth, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **Vol. 75**, pp. 355–421. Geological Society of America, Geochemical Society.
- Sitnikova, E.S. (2010) The Relationship of Diamond Grade with Mineralogical– Geochemical Features of Metamorphic Rocks (Kumdy-Kol Microdiamond Deposit, Northern Kazakhstan). Doctoral thesis for V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy.
- Sitnikova, E.S., and Shatsky, V.S. (2009) New FTIR spectroscopy data on the composition of the medium of diamond crystallization in metamorphic rocks of the Kokchetav Massif. *Russian Geology and Geophysics*, **50**, 842–849.
- Sizova, E., Gerya, T., and Brown, M. (2012) Exhumation mechanisms of melt-bearing ultrahigh pressure crustal rocks during collision of spontaneously moving plates. *Journal of Metamorphic Geology*, **30**, 927–955.
- Skewes, M.A., Arévalo, A., Floody, R., Zuñiga, P.H., and Stern, C.R. (2005) The El Teniente megabreccia deposit, the world's largest copper deposit. In Porter, T.M., Ed., *Super Porphyry Copper and Gold Deposits - A Global Perspective* Vol. 1, pp. 83–113. PGC Publishing, Adelaide.
- Slack, J.F., Herriman, N., Barnes, R.G., and Plimer, I.R. (1984) Stratiform tourmalinites in metamorphic terranes and their geologic significance. *Geology*, **12**, 713–716.
- Slack, J.F., and Trumbull, R.B. (2011) Tourmaline as a Recorder of Ore-Forming Processes. *Elements*, **7**, 321–326.
- Slack, J.F. (1996) Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. In Grew, E.S. and Anovitz, L.M., Eds., *Boron: Mineralogy, Petrology and geochemistry, Reviews in Mineralogy* vol. 33, pp. 559–644. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Smith, D.C. (1971) A tourmaline-bearing eclogite from Sunnmøre. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **51**, 141–147.
- Smith, D.C. (1984) Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature*, **310**, 641–644.
- Smith, D.C. (1988) A review of the peculiar mineralogy of the Norwegian coesite-eclogite province, with crystal-chemical, petrological, geochemical and geodynamical notes and an extensive bibliography. In Smith, D.C., Ed., *Eclogites and eclogite-facies rocks* Vol. 12, pp. 1–206.
- Smith, D.C., Dobrzhinetskaya, L.F., Godard, G., and Green, H.W. (2011) Diamond-lonsdaleite-graphite relations examined by Raman mapping of carbon microinclusions inside zircon at Kumdy Kol, Kokchetav, Kazakhstan. In Dobrzhinetskaya, L.F., Faryad, S.W., Wallis, S., and Cuthbert, S., Eds., *Ultrahigh-Pressure Metamorphism: 25 Years after the Discovery of Coesite and Diamond*, pp.

43–75. Elsevier.

- Smith, D.C., and Godard, G. (2009) UV and VIS Raman spectra of natural lonsdaleites: towards a recognised standard. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **73**, 428–35.
- Smith, D.C., and Godard, G. (2013) A Raman spectroscopic study of diamond and disordered sp³-carbon in the coesite-bearing Straumen Eclogite Pod, Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, **31**, 19–33.
- Smith, M.P., Henderson, P., Jeffries, T.E.R., Long, J., and Williams, C.T. (2004) The Rare Earth Elements and Uranium in Garnets from the Beinn an Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: Constraints on Processes in a Dynamic Hydrothermal System. *Journal of Petrology*, **45**, 457–484.
- Sobolev, N.V., and Shatsky, V.S. (1990) Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation. *Nature*, **343**, 742–746.
- Sokolov, M., and Martin, R.F. (2009) A Pb-dominant member of the tourmaline group, Minh Tien granitic pegmatite, Luc Yen district, Vietnam. *Estudios Geológicos*, **19**, 352–353.
- Sowerby, J.R., and Keppler, H. (2002) The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite-H₂O system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **143**, 32–37.
- Spicer, E.M., Stevens, G., and Buick, I.S. (2004) The low-pressure partial-melting behaviour of natural boron-bearing metapelites from the Mt. Stafford area, central Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **148**, 160–179.
- Stalder, R., Ulmer, P., Thompson, A.B., and Günther, D. (2001) High pressure fluids in the system MgO-SiO₂-H₂O under upper mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **140**, 607–618.
- Steger, S., Nasdala, L., and Wagner, A. (2013) Raman spectra of diamond abrasives and possible artefacts in detecting UHP microdiamond. *Abstract for CORALS–2013 (Conference on Raman and Luminescence Spectroscopy in the Earth Sciences)*, Vol. 2013, pp. 95–96. Vienna.
- Stöckhert, B., Duyster, J., Trepmann, C. a., and Massonne, H.-J. (2001) Microdiamond daughter crystals precipitated from supercritical CO₂ + silicate fluids included in garnet, Erzgebirge, Germany. *Geology*, **29**, 391–394.
- Sumino, H., Dobrzhinetskaya, L.F., Burgess, R., and Kagi, H. (2011) Deep-mantle-derived noble gases in metamorphic diamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan. *Earth and Planetary Science Letters*, **307**, 439–449.
- Sunagawa, I. (1990) Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions. *Journal of Crystal Growth*, **99**, 1156–1161.

- Surovtsev, N. V., and Kupriyanov, I.N. (2017) Effect of Nitrogen Impurities on the Raman Line Width in Diamond, Revisited. *Crystals*, **7**, 239.
- Surovtsev, N., Kupriyanov, I.N., Malinovsky, V.K., Gusev, V.A., and Palyanov, Y.N. (1999) Effect of nitrogen impurities on the Raman line width in diamonds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**, 4767–4774.
- Takabe, S., and Ogasawara, Y. (2013) Strange heterogeneous photoluminescence in the Kokchetav metamorphic diamonds. In *AGU Fall Meeting Abstracts* p. V23A–2763.
- Terabayashi, M., Ota, T., Yamamoto, H., and Kaneko, Y. (2002) Contact Metamorphism of the Daulet Suite by Solid-State Emplacement of the Kokchetav UHP-HP Metamorphic Slab. *International Geology Review*, **44**, 819–830.
- Thiéry, V., Rolin, P., Dubois, M., and Caumon, M.-C. (2015) Discovery of metamorphic microdiamonds from the parautochthonous units of the Variscan French Massif Central. *Gondwana Research*, **28**, 954–960.
- Troesch, M., and Jagoutz, E. (1993) The age and origin of eclogites from the Kokchetav massif, north Kazakhstan. *Terra*, **7**, 396.
- Ulmer, P., and Trommsdorff, V. (1995) Serpentine Stability to Mantle Depths and Subduction-Related Magmatism. *Science*, **268**, 858–861.
- Ushizawa, K., Watanabe, K., Ando, T., Sakaguchi, I., Nishitani-Gamo, M., Sato, Y., and Kanda, H. (1998) Boron concentration dependence of Raman spectra on {100} and {111} facets of B-doped CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, **7**, 1719–1722.
- van Hinsberg, V.J., Henry, D.J., and Dutrow, B.L. (2011a) Tourmaline as a petrologic forensic mineral: A unique recorder of its geologic past. *Elements*, **7**, 327–332.
- van Hinsberg, V.J., Henry, D.J., and Marschall, H.R. (2011b) Tourmaline: An ideal indicator of its host environment. *The Canadian Mineralogist*, **49**, 1–16.
- van Hinsberg, V.J., and Schumacher, J.C. (2007) Using estimated thermodynamic properties to model accessory phases: the case of tourmaline. *Journal of Metamorphic Geology*, **25**, 769–779.
- van Hinsberg, V.J., and Schumacher, J.C. (2009) The geothermobarometric potential of tourmaline, based on experimental and natural data. *American Mineralogist*, **94**, 761–770.
- van Hinsberg, V.J., Schumacher, J.C., Kearns, S., Mason, P.R.D., and Franz, G. (2006) Hourglass sector zoning in metamorphic tourmaline and resultant major and trace-element fractionation. *American Mineralogist*, **91**, 717–728.
- van Roermund, H.L.M., Carswell, D.A., Drury, M.R., and Heijboer, T.C. (2002) Microdiamonds in a megacrystic garnet websterite pod from Bardane on the island of Fjærtøft, western Norway:

- Evidence for diamond formation in mantle rocks during deep continental subduction. *Geology*, **30**, 959–962.
- Verchovsky, A., Ott, U., and Begemann, F. (1993) Implanted radiogenic and other noble gases in crustal diamonds from Northern Kazakhstan. *Earth and Planetary Science Letters*, **120**, 87–102.
- Vereshchagin, S., Setkova, V., Rozhdestvenskaya, V., Deyneko, V., Pokholok, V., Petersburg, S., and Petersburg, S. (2016) Synthesis and crystal structure of Ga-rich, Fe-bearing tourmaline. *European Journal of Mineralogy*, **28**, 593–599.
- von Goerne, G., Franz, G., and Wirth, R. (1999) Hydrothermal synthesis of large dravite crystals by the chamber method. *European Journal of Mineralogy*, **11**, 1061–1077.
- Vrijmoed, J.C., van Roermund, H.L.M., and Davies, G.R. (2006) Evidence for diamond-grade ultra-high pressure metamorphism and fluid interaction in the Svartberget Fe–Ti garnet peridotite–websterite body, Western Gneiss Region, Norway. *Mineralogy and Petrology*, **88**, 381–405.
- Walenta, K., and Dunn, P.J. (1979) Ferridravite, a new mineral of the tourmaline group from Bolivia. *American Mineralogist*, **64**, 945–948.
- Wallis, S.R., Ishiwatari, A., Hirajima, T., Ye, K., Guo, J., Nakamura, D., Kato, T., Zhai, M., Enami, M., Cong, B., and Banno, S. (1997) Occurrence and field relationships of ultrahigh-pressure metagranitoid and coesite eclogite in the Su-Lu terrane, eastern China. *Journal of the Geological Society, London*, **154**, 45–54.
- Walters Jr., D.M., Hooker Jr., W.S., Shroyer, E.W., Baker, P.A., Vohra, Y.K., and Peterson, R.S. (2005) Measurement of the molar fraction of ^{13}C in diamond films using Raman and Rutherford scattering – an undergraduate student laboratory experience. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **241**, 486–490.
- Wang, H., Wu, Y.B., Gao, S., Zheng, J.P., Liu, Q., Liu, X.C., Qin, Z.W., Yang, S.H., and Gong, H.J. (2014) Deep subduction of continental crust in accretionary orogen: Evidence from U–Pb dating on diamond-bearing zircons from the Qinling orogen, central China. *Lithos*, **190–191**, 420–429.
- Wang, S.J., Wang, L., Brown, M., Piccoli, P.M., Johnson, T.E., Feng, P., Deng, H., Kitajima, K., and Huang, Y. (2017) Fluid generation and evolution during exhumation of deeply subducted UHP continental crust: Petrogenesis of composite granite–quartz veins in the Sulu belt, China. *Journal of Metamorphic Geology*, **35**, 601–629.
- Warren, C.J., Kelley, S.P., Sherlock, S.C., and McDonald, C.S. (2012) Metamorphic rocks seek meaningful cooling rate: Interpreting $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages in an exhumed ultra-high pressure terrane. *Lithos*, **155**, 30–48.
- Werdinger, G., and Schreyer, W. (1996) Experimental studies on borosilicates and selected borates. In

- Grew, E.S. and Anovitz, L.M., Eds., *Boron: Mineralogy, Petrology and geochemistry, Reviews in Mineralogy vol. 33*, pp. 117–163. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Whitney, D.L., and Evans, B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, **95**, 185–187.
- Wu, C.M., and Chen, H.X. (2015) Revised Ti-in-biotite geothermometer for ilmenite- or rutile-bearing crustal metapelites. *Science Bulletin*, **60**, 116–121.
- Wunder, B., Berryman, E.J., Plessen, B., Rhede, D., Koch-Muller, M., and Heinrich, W. (2015) Synthetic and natural ammonium-bearing tourmaline. *American Mineralogist*, **100**, 250–256.
- Xiao, J., Xiao, Y.K., Jin, Z.D., He, M.Y., and Liu, C.Q. (2013) Boron isotope variations and its geochemical application in nature. *Australian Journal of Earth Sciences*, **60**, 431–447.
- Yang, J.S., Robinson, P.T., and Dilek, Y. (2014) Diamonds in ophiolites. *Elements*, **10**, 127–130.
- Yang, J., Xu, Z., Dobrzhinetskaya, L.F., Green, H.W., Pei, X., Shi, R., Wu, C., Wooden, J.L., Zhang, J., Wan, Y., and others (2003) Discovery of metamorphic diamonds in central China: an indication of a > 4000-km-long zone of deep subduction resulting from multiple continental collisions. *Terra Nova*, **15**, 370–379.
- Yoshioka, N., Muko, A., and Ogasawara, Y. (2001) Extremely high diamond concentration in dolomite marble. In *Extended Abstracts of UHP Workshop 2001 at Waseda University*, pp. 51–55. Tokyo.
- Yoshioka, N., and Ogasawara, Y. (2005) Cathodoluminescence of microdiamond in dolomite marble from the Kokchetav Massif—Additional evidence for two-stage growth of diamond. *International Geology Review*, **47**, 703–715.
- Žáček, V., Frýda, J., Petrov, A., and Hyršl, J. (2000) Tourmalines of the povondraite - (oxy)dravite series from the cap rock of meta-evaporite in Alto Chapare, Cochabamba, Bolivia. *Journal of the Czech Geological Society*, **45**, 3–12.
- Žáček, V., Petrov, A., and Hyršl, J. (1998) Chemistry and origin of povondraite-bearing rocks from Alto Chapare, Cochabamba, Bolivia. *Journal of the Czech Geological Society*, **43**, 59–67.
- Zaitsev, A.M. (2001) *Optical Properties of Diamond*, 502 p. Springer, Berlin-Heidelberg.
- Zhang, R.Y., Liou, J.G., Ernst, W.G., Coleman, R.G., Sobolev, N.V., and Shatsky, V.S. (1997) Metamorphic evolution of diamond-bearing and associated rocks from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 479–496.
- Zhang, R.Y., Liou, J.G., and Lo, C.H. (2017) Raman spectra of polycrystalline microdiamond inclusions in zircons, and ultrahigh-pressure metamorphism of a quartzofeldspathic rock from the Erzgebirge terrane, Germany. *International Geology Review*, **59**, 779–792.
- Zhao, X.-Z., Cherian, K. a., Roy, R., and White, W.B. (1998) Downshift of Raman peak in diamond

powders. *Journal of Materials Research*, **13**, 1974–1976.

Zhou, G., Liu, H., Chen, K., Gai, X., Zhao, C., Liao, L., Shen, K., Fan, Z., and Shan, Y. (2018) The origin of pyroelectricity in tourmaline at varying temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, **744**, 328–336.

研究業績

(2018年1月現在)

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者 (申請者含む)
論文 (査読あり)	<p>○ Maruyamaite, $K(MgAl_2)(Al_5Mg)Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_3O$, a potassium-dominant tourmaline from the ultrahigh-pressure Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan: Description and crystal structure. <i>American Mineralogist</i>, 2016年, 101, 355-361, Aaron Lussier, Neil A. Ball, Frank C. Hawthorne, Darrell J. Henry, <u>Rentaro Shimizu</u>, Yoshihide Ogasawara & Tsutomu Ota.</p> <p>○ Radiation damage to Kokchetav UHPM diamonds in zircon: Variations in Raman, photoluminescence, and cathodoluminescence spectra. <i>Lithos</i>, 2014年, 206-207, 201-213, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>○ Diversity of potassium-bearing tourmalines in diamondiferous Kokchetav UHP metamorphic rocks: A geochemical recorder from peak to retrograde metamorphic stages. <i>Journal of Asian Earth Sciences</i>, 2013年, 63, 39-55, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p>
新 鉱 物 認 定	<p>Maruyamaite, IMA 2013-123. CNMNC Newsletter No. 20, page 550; <i>Mineralogical Magazine</i>, 2014年6月, 78, 550, Aaron Lussier, Neil A. Ball, Frank C. Hawthorne, Darrell J. Henry, <u>Rentaro Shimizu</u>, Yoshihide Ogasawara & Tsutomu Ota.</p>
講演 (査読あり)	<p>Diversity of the Kokchetav metamorphic diamonds and their formations related with H₂O-rich fluid conditions. GSA Annual Meeting, 2015年11月, Baltimore, Geological Society of America, Yoshihide Ogasawara, <u>Rentaro Shimizu</u> & Kunihiko Sakamaki.</p> <p>Maruyamaite, a new K-dominant tourmaline coexisting with diamond: Significance of tourmaline in UHP rocks. Japan Geoscience Union Meeting 2015, SMP10-06, 2015年5月, 千葉, 日本地球惑星科学連合, Rentaro Shimizu & Yoshihide Ogasawara. (招待講演)</p> <p>Radiation-damage-induced variations in Raman spectra of UHPM microdiamond. Japan Geoscience Union Meeting 2015, SMP10-P07, 2015年5月, 千葉, 日本地球惑星科学連合, <u>Rentaro Shimizu</u>, Shota Takabe & Yoshihide Ogasawara. (日本地球惑星科学連合 2015年大会学生優秀発表賞受賞講演)</p>

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者 (申請者含む)
講演 (査読あり)	<p>Maruyamaite, a new K-dominant tourmaline coexisting with diamond –an important accessory mineral in UHP rocks. AGU Fall Meeting, V11F-06, 2014 年 12 月, San Francisco, American Geophysical Union, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Radiation damage of the Kokchetav diamonds due to α-particles from zircon –for proper understanding of spectroscopic variations of metamorphic diamonds. AGU Fall Meeting, V23A-2762, 2013 年 12 月, San Francisco, American Geophysical Union, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Multi-stage growth of microdiamonds in Kokchetav UHP rocks revealed by Raman, photoluminescence and cathodoluminescence spectra. AOGS 8th Annual Meeting. SE53-A016, 2011 年 8 月, Taipei, Asia Oceania Geoscience Society, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Significance of K-rich tourmalines in UHP gneisses: Geochemical recorder from peak to retrograde metamorphism? AOGS 8th Annual Meeting, SE53-A022, 2011 年 8 月, Taipei, Asia Oceania Geoscience Society, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Tourmaline Chemistry In Diamond-Bearing UHP Pelitic Gneiss. AGU Fall Meeting, V31A-0560, 2006 年 12 月, San Francisco, American Geophysical Union, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Microdiamond and graphite in the Kokchetav UHPM dolomite marble-Occurrence and Raman study. AGU Fall Meeting, V31A-0559, 2006 年 12 月, San Francisco, American Geophysical Union, Yoko Hashiguchi, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Petrology of UHP Metasomatic Rock from the Kumdyl-kol area in the Kokchetav Massif. AGU Fall Meeting, V31A-0561, 2006 年 12 月, San Francisco, American Geophysical Union, Hiroki Iwaoka, <u>Rentaro Shimizu</u>, Yoh Takeuchi & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Characterization of microdiamonds in “K-tourmaline”-rich UHP rock by Raman spectroscopy. 9th General Meeting of the International Mineralogical Association, 90758, 2006 年 7 月, 神戸, International Mineralogical Association, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Discovery of ‘K-tourmaline’ in diamond-bearing tourmaline-K-feldspar- quartz rock from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. AGU Fall Meeting, V43A-1561, 2005 年 12 月, San Francisco, American Geophysical Union, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p>

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者 (申請者含む)
講演 (査読あり)	<p>Discovery of K-tourmaline in diamond-bearing quartz-rich rock from the Kokchetav Massif, Kazakhstan, <i>Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft</i> (Abstract for 7th International Eclogite Conference), 150, 141, 2005 年 7 月, Seggau (Austria), <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Characterization of microdiamond in pelitic gneisses from the Kokchetav Massif, Kazakhstan –Why no 2nd stage growth? <i>Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft</i> (Abstract for 7th International Eclogite Conference), 150, 121, 2005 年 7 月, Seggau (Austria), Yoshihide Ogasawara & <u>Rentaro Shimizu</u>.</p> <p>Discovery of K-tourmaline with microdiamond in the Kokchetav UHP rock, Kazakhstan -Implications to boron cycling-,地球惑星科学関連学会 2005 年合同大会, G025-P006, 2005 年 5 月, 千葉, 日本地球惑星科学連合, <u>Rentaro Shimizu</u> & Yoshihide Ogasawara.</p> <p>Microdiamond in pelitic gneisses from the Kokchetav Massif, Kazakhstan, 地球惑星科学関連学会 2005 年合同大会, G025-P007, 2005 年 5 月, 千葉, 日本地球惑星科学連合, Yoshihide Ogasawara & <u>Rentaro Shimizu</u>.</p>
その他 (論文) (査読なし)	<p>チリ共和国アルケロス地区における層準規制型銅鉛床の発見. <i>資源地質</i>, 63, 69-80, 2013 年, 麻木孝郎, <u>清水連太郎</u>, 松本尚巳, 細川泰行 & 上条裕久. (資源地質学会技術賞・日本鉱業協会賞受賞論文)</p> <p>ラオス国ビエンチャン県ムン南部地域における銅探鉱について. <i>資源地質</i>, 61, 109-120, 2011 年, <u>清水連太郎</u>, 濱友紀, 小坂哲也, 日下良太, 松本尚巳, 高原弘幸, 初谷和則 & 梶島太郎.</p>