

Mineralogical study of Li pegmatite from
Nagatare, Fukuoka Prefecture, Japan :
microtextures formed by exsolution and
hydrothermal alteration

白勢, 洋平

<https://doi.org/10.15017/1654660>

出版情報 : 九州大学, 2015, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 : 全文ファイル公表済

氏 名 : 白勢 洋平

論 文 名 : Mineralogical study of Li pegmatite from Nagatare, Fukuoka Prefecture, Japan:
microtextures formed by exsolution and hydrothermal alteration
(福岡県長垂 Li ペグマタイトの鉱物学的研究 -離溶反応と交代変質作用による微
細組織の形成-)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

Li ペグマタイト岩体は花崗岩類に伴われる粗粒な鉱物の集合からなる岩体であり, Li, Cs, Ta などの希元素の濃集や, 複雑な内部構造を有することで特徴付けられる。その形成過程では, メルトの過冷却状態での結晶化, 水やフラックス成分に富む残液による内部組織の発達を実験的に示されている(e.g., London 2008)。さらに, 形成末期にはサブソリダス下での反応が進行し, 離溶反応, 拡散反応に加え, 熱水流体による交代変質作用が生じることがある。初生的な Li 珪酸塩鉱物が, 細粒な鉱物の集合へと置換されることが報告されているが(e.g., London & Burt 1982), Li tourmaline の変質をはじめ, 交代変質作用のプロセスは未だ明らかではない。温度低下と残液の組成変化に伴う, 初生鉱物の安定性や元素の挙動を明らかにするためには, サブソリダス下での反応に伴う鉱物中の微細組織を調べることが必要である。本研究では, 福岡県長垂 Li ペグマタイト産の初生鉱物中の微細組織を観察し, その組織の形成過程と Li ペグマタイト形成末期の反応について議論を行った。

長垂 Li ペグマタイト岩体は, 白亜紀後期に三郡変成岩, 糸島花崗閃緑岩に貫入する早良花崗岩に伴って形成されたと考えられている(唐木田ら 1994)。脈状のペグマタイト群であり, 晶洞を伴わない特徴を持つ。また, Li, Cs, Ta などの希元素が濃集しており, lepidolite, Li tourmaline, montebrasite-amblygonite, petalite などの多くの希元素鉱物を含む。多くの岩脈は花崗岩組成に近い単純ペグマタイトや含 beryl ペグマタイトであり, Li が濃集しているのは山中の一脈のみである。この Li ペグマタイト岩脈は Li 鉱山として過去に採掘され, 本研究の試料には主にこの鉱山貯鉱跡より採取された Li 鉱石を用いた。また, montebrasite-amblygonite については他産地の試料も分析した。鉱物組み合わせ及び組織から岩体内部を分帯することができ, コア-中間帯に対応する Li 濃集部の K-feldspar, petalite, Li-tourmaline, montebrasite-amblygonite は複雑な内部組織を有していた。

結晶片及び粉末化した試料を XRD (RIGAKU RINT RAPID II; BrukerAXS M18XHF22-SRA)を用いて, 鉱物同定, ポリタイプの決定を行い, montebrasite-amblygonite には RIGAKU Ultima IV を用いた高温下測定を行った。薄片試料を FE-EPMA (JEOL JXA-8530F)を用いて化学分析, 微細組織観察をした。また, 薄膜化した試料には TEM/STEM (JEOL JEM-ARM200F; 九州大学 URC)による極微細組織観察を行った。

11 個の長垂産 montebrasite-amblygonite[LiAlPO₄(OH,F)]の粉末試料の XRD パターンから, Kalio(1978)の検量線を用いて求めた F/(F+OH)は 0.40-0.58 である。また, いずれも結晶内部に 10 μ m 以下の細粒パッチ状の lacroixite[NaAlPO₄F]が含まれているのが特徴である。これまで, このような lacroixite の成因は, 交代変質作用によるものと考えられてきた(e.g., Moore 1973, London *et al.* 2001)。

TEM/STEM 観察により、このパッチ組織は lacroixite と F に乏しい montebrasite の 2 相が密接に共存するラメラからなることがわかった。ホスト相とラメラ相の結晶方位はほとんど等しい。また、加熱実験では、温度上昇に伴い montebrasite は三斜構造から単斜構造へと近付くことがわかった。以上の結果から次の形成過程が推定される (Fig. 1)。まず単斜晶系の(Li, Na)高温相が初生的に形成され、温度低下に伴い Li 相とラメラ状の(Li, Na)相に離溶する。そして、Li 相が変位型の相転移により三斜晶系となり、集片双晶が形成される。さらにラメラ状の(Li, Na)相が、Na 相と F に乏しい Li 相へと離溶する。長垂産試料では、montebrasite-amblygonite 中の F/OH 比と lacroixite 含有量には相関があり、また、過冷却度の高い細粒樹枝状の montebrasite は lacroixite 含有量が小さい。他産地の試料も分析した結果、産地ごとに F/OH 比や lacroixite 含有量は異なる。含 petalite ペグマタイトの試料は lacroixite を含むが、含 spodumene ペグマタイトの試料はほとんど含まない。また、晶洞中の低温生成の montebrasite は lacroixite を含まず、集片双晶を示さない。これらの組織的特徴は形成時の温度条件を反映していると考えられる。

長垂 Li ペグマタイトでは Li 濃集部の K-feldspar, petalite, Li tourmaline, montebrasite-amblygonite が割れ目に沿って変質し、主に以下に示す鉱物が形成されている。

K-feldspar (未, 強変質) → cookeite + quartz, muscovite + quartz, (Li tosudite + quartz, K beidellite + quartz)

Petalite (部分, 強変質) → beidellite-montmorillonite + quartz, (cookeite + quartz)

Li tourmaline (未, 部分, 強変質) → muscovite, (muscovite + cookeite)

Montebrasite-amblygonite (部分変質) → various phosphates, muscovite

温度低下に伴い、(I) Li 緑泥石化作用、(II) セリサイト化作用、(III) スメクタイト化作用が生じている (Fig. 2)。まず、Li を含む弱酸性の熱水流体 ($\text{Log}[\text{Li}^+]/[\text{H}^+] = 2.5-4, <450^\circ\text{C}$) がメルトから離溶し、K-feldspar が cookeite+quartz に置換され、溶液中に K^+ が放出される (I)。その結果、溶液中の $\text{a}[\text{K}^+]/[\text{H}^+]$ が上昇すると ($\text{Log}[\text{K}^+]/[\text{H}^+] = 2.5-4$)、Li tourmaline は不安定になりセリサイト化する (II)。その後、beidellite-montmorillonite 形成時には流体量の増加と、Ca, Mg, Fe といった元素の添加があり、ペグマタイト外部由来の弱酸性熱水との混合が予想される (III)。Li ペグマタイトの特徴である Li, B などの元素は最終的に流体と共に岩体の外へ放出されるが、Li の一部はマンガン酸化物の lithiophorite としてペグマタイト内部に沈殿する。以上の結果より、晶洞のない Li ペグマタイトの形成末期には、Li を含む熱水流体がメルトより離溶し、初生鉱物との非平衡反応を生じ、熱水流体自身の組成を変化させながら多様な粘土鉱物を形成することが明らかになった。また、水/岩石比や浸透率の影響を強く受け局所的な反応となりやすい。

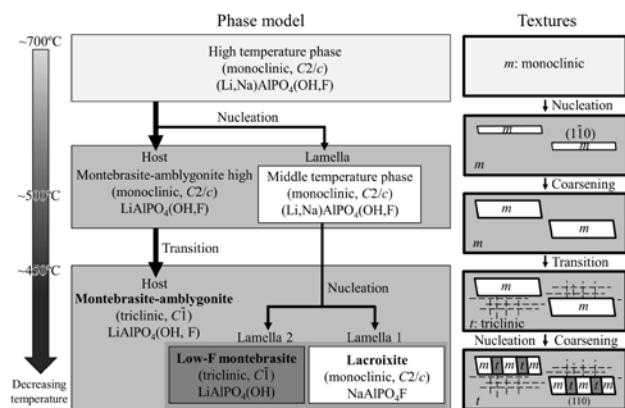


Fig. 1 Montebrasite-amblygonite の離溶プロセスモデル図

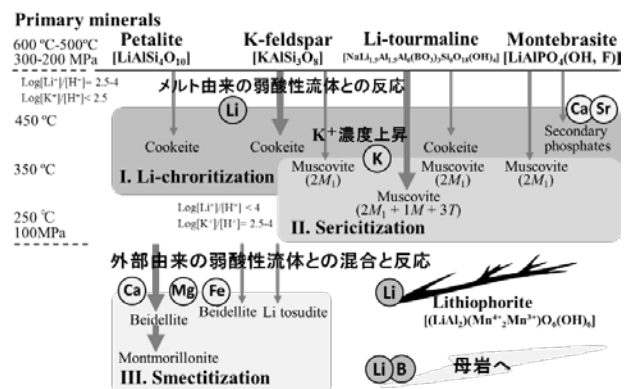


Fig. 2 長垂 Li ペグマタイトにおける交代変質作用