

## 変成鉱物に見られる内部包有物の多深度解析

米村, 和紘

九州大学大学院比較社会文化学府日本社会文化専攻極域地圏環境講座

小山内, 康人

九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門地球変動講座

足立, 達朗

九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門地球変動講座

中野, 伸彦

九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門地球変動講座

他

<https://doi.org/10.15017/26212>

---

出版情報 : 比較社会文化. 19, pp.73-84, 2013-03-20. 九州大学大学院比較社会文化学府  
バージョン :  
権利関係 :

## 変成鉱物に見られる内部包有物の多深度解析

Multi-depth analysis of inclusions in metamorphic minerals

2012年11月13日受付, 2012年12月7日受理

米村 和紘\*・小山内 康人\*\*・足立 達朗\*\*・中野 伸彦\*\*  
大和田 正明\*\*\*・馬場 壮太郎\*\*\*\*

Kazuhiro Yonemura\*, Yasuhito Osanai\*\*, Tatsuro Adachi\*\*, Nobuhiko Nakano\*\*  
Masaaki Owada\*\*\* and Sotaro Baba\*\*\*\*

### 要 旨

変成鉱物中の細粒包有物は、多くの場合包有する変成鉱物の成長時に取り込まれることによって形成される。したがって、細粒包有物の同定・解析は、変成作用の過程を明らかにする上で有用である。しかし、これまで鏡下観察や電子プローブマイクロアナライザーによる表面分析では、細粒包有物は十分に同定できない場合があった。本稿では、この問題を克服するために、九州大学大学院比較社会文化研究院地球変動講座に設置されているデジタルマイクロスコープと顕微ラマン分光分析装置を用い、多数の微細包有物を解析する多深度解析手法を確立した。この手法では、1 μm間隔で撮影した鏡下写真とそれらの合成画像から、包有物の三次元位置、形状、粒径、色を迅速に明らかにすることができる。また、形態による分類と包有された位置を元に、顕微レーザーラマン分光分析装置を用いてすべての種類の包有物が同定可能である。本手法は、岩石学的研究はもとより、透明物質中の内部包有物や不純物を扱う他分野にも応用できるものである。

キーワード：顕微レーザーラマン分光分析装置、デジタルマイクロスコープ、微細包有物、多深度解析

### はじめに

変成鉱物に含まれる包有物は、多くの場合包有する鉱物の成長時に取り込まれたものであり、それらを解析することで、変成鉱物の成長時の温度・圧力条件や鉱物形成・成長反応を理解することが可能である。このため、様々な変成岩体において、変成鉱物の内部包有物が解析され、変成温度・圧力経路の解明が行なわれてきた(例えば、Osanai et al., 1998)。包有物の同定には、一般に光学顕微鏡による観察、あるいは電子プローブマイクロ

アナライザーを用いた表面分析が用いられてきた。電子プローブマイクロアナライザーを用いた表面分析では、鉱物化学組成の定量分析が可能であるという利点はあるものの、少なくとも包有物が表面に露出していなければならず、分析可能な包有物は限定される。光学顕微鏡による鏡下観察では、光学的特徴が不明瞭な極細粒包有物の同定は困難である。これら従来の手法では、微細包有物の同定は困難な場合があり、鏡下観察では微細包有物を密集して含む部分を"dusty"と表現することもある(例えば、Yoshimura and Obata, 1995)。また、包有物が固

\* 九州大学大学院比較社会文化学府日本社会文化専攻極域地圏環境講座

Division of Polar Region Environment, Graduate school of Social and Cultural Studies, Kyushu University.

\*\* 九州大学大学院比較社会文化研究院環境変動部門地球変動講座

Division of Earth Sciences, Department of Environmental Changes, Faculty of Social and Cultural Studies, Kyushu University.

\*\*\* 山口大学大学院理工学研究科

Division of Earth Sciences, Yamaguchi University.

\*\*\*\* 琉球大学教育学部自然環境科学

Department of Natural Environment, University of the Ryukyus.

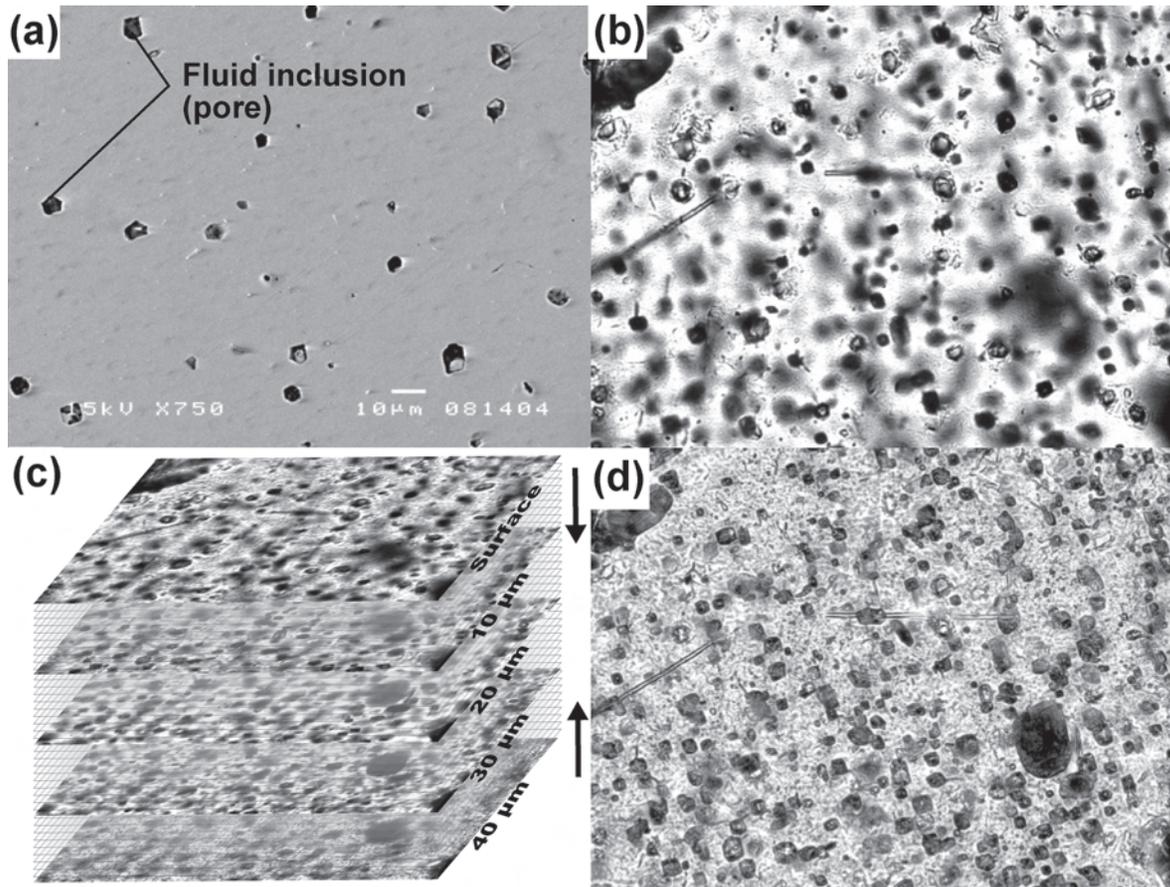


Fig. 1. Appearances of inclusions in metamorphic minerals. (a) BSE image showing fluid inclusions as pores on the thin section surface. (b) Photomicrograph of inclusions in garnet, with focused depth of 2  $\mu\text{m}$ . (c) Schematic illustration of multi-depth analysis for identifying fine-grained inclusions. (d) Composite image of the multi-depth observation.

相ではなく流体相であれば、研磨により除去されてしまい、空隙として表面に現れる (Fig. 1a)。流体包有物の同定は、加熱・冷却ステージを備えた光学顕微鏡を用いるのが一般的である。これは、流体包有物の均質化温度および氷融点温度の測定結果から相同定を行う手法であるが、1  $\mu\text{m}$  程度の微細包有物の相同定は困難である。

これらの問題を解決するために、顕微レーザーラマン分光分析法を用いた手法が報告されている (例えば, Katayama and Maruyama, 2009)。顕微レーザーラマン分光分析法は、対象物質にレーザー光を照射し、各物質固有のラマン散乱光と入射光の振動数差に対してラマン散乱光強度を測定することで得られたラマンスペクトルを分析する方法である (例えば, 古川, 2009)。同手法は、レーザー光が透過するザクロ石やジルコンなどの透明な鉱物中の包有物であれば、ほぼすべてを 1  $\mu\text{m}$  の超高空間分解能で同定可能であり、流体包有物の同定にも適用できる (例えば, Frezzotti et al. 2012)。

顕微レーザーラマン分光分析法を用いることで、様々な包有物の同定が可能であるが、多数の微細包有物を含む場合、包有物の同定・解析には多大な時間を要する。被写界深度が浅い高倍率の光学顕微鏡では、形状、粒径、

色などを認定できる微細包有物の三次元的な分布を同時に観察できない。そこで本研究では、最近開発されたデジタルマイクロスコープを用いた多深度解析手法を確立した。本手法は、複数の深度で撮影した鏡下写真とそれらを合成した多深度合成画像 (Figs. 1c, d) を用い、光学的特徴と三次元位置を明確にし、これをもとに顕微ラマン分光分析装置を用いて包有物を同定する。

本稿では、セクター構造を示すザクロ石の解析例を報告する。セクター構造は、鉱物の成長速度が元素の拡散速度を超えるため形成されると考えられている (Hollister, 1970)。包有物の規則的な配列から、ザクロ石が複数のセクターに区分される組織的セクター構造は、日本国内を含め世界各地の変成岩体から報告されている (例えば, Andersen, 1984; Burton, 1986; Yoshimura and Obata, 1995; 宮下, 1996; 廣井, 1997; Vance et al., 1998; Pattison and Tinkham, 2009)。これまでセクター構造中に数  $\mu\text{m}$  以下の細粒な包有物が頻繁に報告されているが、その同定はほとんど行われてこなかった (例えば, Yoshimura and Obata, 1995; 廣井, 1997)。

なお、鉱物の略号は Whitney and Evans (2010) に従った。

## 多深度解析手法および測定条件

本節では、多深度解析手法の手順を示す (Fig. 2 参照)。多深度解析では、まず (1) 分析に適した試料の作製を行った。次に、(2) 解析を行う領域で複数の深度の鏡下写真を撮影し、多深度合成画像を作成した。多深度合成画像と個々の鏡下写真をもとに包有物の形態と包有深度を明らかにした上で、(3) 同定を行う包有物を選別し、(4) 顕微レーザーラマン分光分析装置を用いて包有物種を同定した。さらに、(5) 変成鉱物の鉱物化学組成と包有物の分布を比較した。以下に詳細な手順と、測定条件を示す。

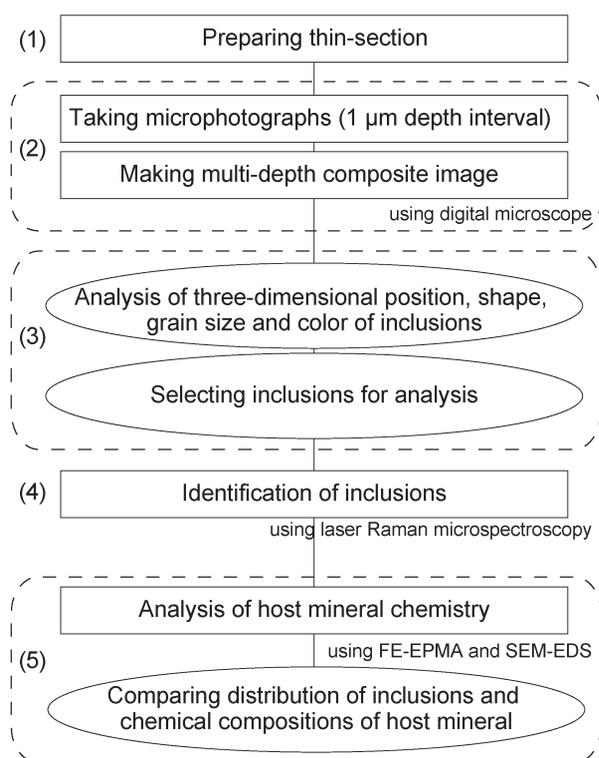


Fig. 2. Flow chart of the multi-depth analysis of inclusions in metamorphic mineral.

### 1. 分析試料の作製

分析試料には研磨薄片を用いた。まず、包有深度が深い場合、貼付け面の凹凸を少なくするため、チップの接着面を、3000 # のアランダムで十分に研磨した。気泡を除去したペトロポキシを用いスライドガラスへ接着した。研磨薄片の厚さは、より多くの包有物を解析するために、通常 (約 30 μm) よりよりやや厚い 40 μm 程度とした。ミシェルレヴィの干渉色図表を元に、40 μm 厚の石英に特徴的な一次の黄色干渉色を示すまで研磨した。表面は、3000 # のアランダムで研磨した後、ストルアス社製の 3 μm のダイヤモンドペースト (DP ペースト) と琢磨布 (MD/DP-Dur) を使用し琢磨した。さらに、ストルアス社製の 1 μm の DP ペーストと琢磨布 (MD/DP-

Mol) を使用し鏡面琢磨した。この際、薄片厚の減少と変成鉱物表面からの包有物の脱落を極力避けるために、琢磨時間を最小限にとどめた。

### 2. 複数深度の鏡下写真と多深度合成画像の撮影

多深度画像の撮影には、九州大学大学院比較社会文化研究院に設置されているデジタルマイクロスコープ (キーエンス社製 VHX-1000) と光学顕微鏡 (ニコン社製 OPTIPHOT 2-POL) を用いた。デジタルマイクロスコープは、超高深度 CCD カメラと制御コンピュータから構成され、光学顕微鏡に接続し撮影を行なう。本研究では、変成鉱物中の内部包有物の撮影に 40 倍の対物レンズを用い、0.2 mm × 0.15 mm の領域を 14 箇所撮影した。以下では表面 (琢磨面) を基準面 (0 μm) とし、スライドガラス方向の深さを深度 (正の値で表示) として示す。次に撮影手順を示す。

まず、表面から深度 40 μm まで、1 μm 間隔で焦点深度を変えて 1600 × 1200 ピクセルの鏡下写真を、一領域につき計 40 枚撮影した。次に、40 枚の鏡下写真を、VHX-1000 の高画質深度合成機能で合成した (Fig. 1c)。高画質深度合成機能は、試料全体に焦点が合った画像を撮影する機能で、微小な物体の三次元的形態を解析するために用いられる。本研究では、この機能を応用して、対象鉱物の表面から底面まで全深度の包有物に合焦した画像を得た。

### 3. 包有物の解析・分類

本研究では、透過光での鏡下写真を用いているため、包有物の色とともに形態の情報をよく把握できる。例えば、断面に対して斜交した長軸をもつ包有物の場合、1 深度の鏡下写真では全体像が不明瞭だが、多深度合成画像ではその輪郭面がすべての部分で合焦するため、針状や短柱状形態が容易に認定できる (Fig. 1d)。多数の包有物を含んでいる場合でも、迅速にすべての種類の包有物が分類できる。包有物の深度も、合焦している鏡下写真の撮影位置から求められる。後述する研究例では、黒雲母と不透明鉱物を除いて包有物の色に大きな違いは認められなかったため、粒径と外形を元に同定する包有物を選別した。

### 4. 顕微レーザーラマン分光分析装置による包有物の同定

本研究では、同定する内部包有物の三次元位置を元に共焦点レーザー光の照射位置を決定し、ラマンスペクトルの測定を行った。包有物より表面側でレーザー光が拡散するように見えるため、深い位置にある包有物にレーザー光を正確に照射することは難しい。しかし、合成画像での三次元位置に基づき照射位置を決める事で、正確

にレーザー光を目的の包有物に照射することができる。

顕微レーザーラマン分光分析装置は、九州大学大学院比較社会文化研究院に設置されている日本分光社製・NRS-3100を用いた。ラマン散乱光は $-90^{\circ}\text{C}$ に冷却した高感度CCD検出器で検出した。レーザーは、励起波長532nmのグリーンレーザーを用いた。対物レンズは、100倍あるいは250倍（いずれもOlympus社製）を用いた。レーザー径は、100倍および250倍対物レンズ使用時で、それぞれ $1\mu\text{m}$ および $0.4\mu\text{m}$ である。グレーディングは、1800本/nmを使用し、一回の測定で得られる最大波長幅は中心波長から $\pm 600\text{cm}^{-1}$ である。スリット幅は、通常 $\phi 0.05\text{mm}$ を用いた。明瞭なピークが認められない場合には、スリット幅を広げ測定を行なった。すべての測定で測定波長間隔は、 $1\text{cm}^{-1}$ である。露光時間は、標準を30秒とし、ピークが明瞭でない場合は90秒とした。積算回数は、通常1回とし、ノイズが認められる場合は積算回数を2回とした。ラマンシフトの補正は、シリコン試料のラマンスペクトルを用い、基準値の $520\text{cm}^{-1}$ より誤差が $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 以内になるように調整を行なった。測定波長は、 $\text{CO}_2$ のピークである $1385\text{cm}^{-1}$ と、鉱物のピークに多い低波長側を網羅するように定め、基

本的に中心波長を $900\text{cm}^{-1}$ とし $330 - 1410\text{cm}^{-1}$ の幅で測定を行なった。 $900\text{cm}^{-1}$ の中心波長でピークが得られない場合、 $\text{CO}_2$ 以外の流体包有物の可能性があるため $4000\text{cm}^{-1}$ までの広帯域分析を行い、ピークの有無を確認した。また、推定される包有深度でピークが現れない場合、レーザーの焦点深度を前後 $2\mu\text{m}$ の範囲で移動させピークの有無を確認した。なお、宿主鉱物のラマンスペクトルを測定し、それを得られたラマンスペクトルから取り除き、残りのラマンスペクトルを包有物のものと扱い、ピークをRRUFF project (<http://rruff.info>) のデータベースと照合した。すべての分析は一定の室温下( $20^{\circ}\text{C}$ )で実施した。

#### 5. 包有する変成鉱物の鉱物化学組成と包有物の分布との比較

変成鉱物の成長過程と内部包有物の分布の関係を明らかにするために、鉱物化学組成の測定と元素マッピングを行なった。その後、元素マッピング像と多深度画像および包有物のスケッチを重ね、包有物の空間的な変化と化学組成変化を対応づけた。

鉱物化学組成の測定には、九州大学大学院比較社会文化研究院に設置されているエネルギー分散型X線分

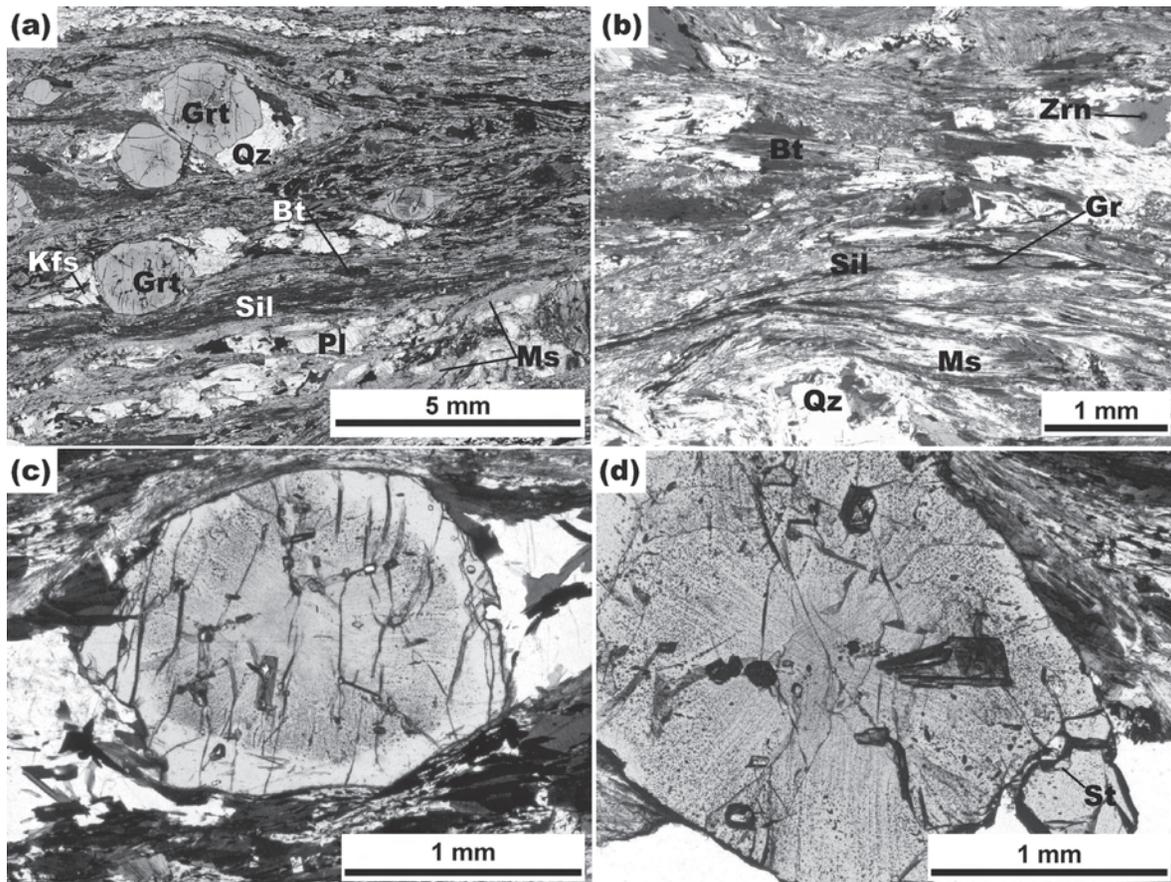


Fig. 3. Photomicrographs of the analyzed sample. (a) Occurrence of the sector zoned garnet. Garnet porphyroblasts are associated with sillimanite, biotite, muscovite, quartz, plagioclase and K-feldspar. (b) Matrix of analyzed sample. Sillimanite and biotite make metamorphic foliation. (c) Analyzed sector-zoned garnet. (d) Sector zoned garnet, which includes staurolite in the rim and shows clear hexagonal sectors.

変成鉱物に見られる内部包有物の多深度解析

Table 1. Inclusions in sector zoned garnet (Depth (μm), Mineral or fluid (Min.), Size (μm) and Shape).

Point	Depth	Min.	Size	Shape	Point	Depth	Min.	Size	Shape	Point	Depth	Min.	Size	Shape
Domain I					Domain II (core side)					Domain II (rim side)				
Area 5										Area 2				
1	0	Qz	1	E	30	0	Rt	4	E	1	8	Cal	12	E
2	20	Qz	6	LC	32	0	Cal	6	SC	2	6	Cal	5	SC
4	25	Rt	4	LC	33	15	Rt	4	SC	4	23	Cal	6	E
5	10	Qz	8	E	34	15	Rt	5	E	6	15	Ms	8	E
6	27	Rt	3	LC	35	20	Rt	4	E	7	11	Ms	9	E
7	25	Rt	8	LC	36	20	Rt	5	E	8	6	Cal	4	SC
8	11	Rt	5	SC	37	10	Rt	4	E	9	5	Ilm	1	LC
9	4	Rt	11	LC	38	0	Rt	4	LC	10	10	Rt	2	LC
10	17	Rt	2	SC	39	15	CO <sub>2</sub>	3	SC	Area 6				
11	15	Rt	1	SC	40	17	Rt	4	LC	2	20	Ap	6	SC
12	8	Rt	2	SC	41	7	Rt	6	E	3	18	Rt	3	LC
13	8	Rt	1	E	43	12	Cal	6	E	4	40	Cal	16	E
14	20	Rt	2	SC	44	10	CO <sub>2</sub>	4	SC	5	10	Cal	6	E
15	20	Rt	3	LC	45	10	Cal	6	SC	6	8	Qz	28	E
16	20	Rt	2	LC	46	8	Rt	3	LC	7	12	Cal	5	SC
17	7	Ilm	4	E	47	4	Rt	4	SC	8	26	Cal	7	E
18	10	Rt	3	E	48	5	Rt	4	E	10	30	Cal	6	SC
19	5	Rt	4	SC	49	20	CO <sub>2</sub>	3	SC	11	20	Cal	7	SC
20	15	Rt	4	LC	50	18	CO <sub>2</sub>	2	E	12	30	Cal	4	E
21	10	Rt	8	LC	51	30	Rt	4	E	13	20	Rt	4	E
23	40	Rt	1	E	52	25	Rt	2	E	14	10	Cal	6	E
24	20	Rt	3	E	54	20	Cal	3	SC	15	9	Cal	7	E
Area 8					55	20	CO <sub>2</sub>	3	E	16	40	Cal	7	E
53	40	Rt	2	E	2-1	20	Rt	5	SC	17	10	Cal	4	E
56	10	Rt	2	E	2-2	15	Rt	4	SC	19	9	CO <sub>2</sub>	2	SC
57	19	Rt	1	E	2-3	14	Rt	3	SC	Area 9				
58	10	Rt	4	LC	2-4	35	Rt	5	E	1	10	Cal	8	SC
59	19	Rt	4	LC	2-5	3	Rt	3	SC	2	10	Qz	9	SC
60	5	Rt	1	E	2-6	3	Rt	4	SC	3	15	Qz	1	SC
61	0	Rt	3	E	2-7	4	Rt	3	E	4	5	Cal	7	SC
62	5	Rt	8	N	2-8	7	Rt	2	E	7	20	Bt	15	E
Area 11-3					2-9	9	Rt	2	LC	8	30	Bt	35	E
1	25	Rt	2	LC	2-10	9	CO <sub>2</sub>	5	SC	10	30	Rt	5	SC
2	10	Rt	2	E	2-11	2	Rt	3	SC	12	25	Cal	9	SC
3	5	Rt	2	SC	2-12	0	CO <sub>2</sub>	4	E	15	10	Rt	8	E
4	0	Rt	5	LC	2-13	8	Rt	3	E	17	18	Rt	15	E
5	22	Rt	3	SC	Area 11-1					19	4	Cal	4	SC
6	28	Rt	3	SC	1	5	Rt	2	E	20	19	Cal	4	SC
7	14	Rt	2	SC	3	2	Cal	2	E	21	10	Rt	6	SC
8	0	Rt	1	E	4	10	Rt	6	LC	22	11	Rt	5	SC
9	5	Rt	8	N	5	20	Rt	7	E	23	12	Rt	2	SC
10	3	Rt	5	LC	6	25	Rt	4	SC	29	0	Rt	3	LC
11	5	Rt	2	E	7	14	Rt	3	E	38	7	Cal	3	SC
12	15	Rt	4	SC	8	22	Rt	6	E	39	0	Cal	5	E
13	12	Rt	3	SC	9	29	Rt	8	LC	40	5	CO <sub>2</sub>	4	SC
14	12	Rt	4	LC	10	27	Cal	4	SC	41	12	CO <sub>2</sub>	4	SC
Domain II (core side)					11	18	Rt	4	SC	42	0	Cal	8	E
Area 8					12	24	Cal	5	SC	43	12	Rt	7	SC
1	0	Rt	55	N	13	25	Rt	6	E	44	8	Rt	5	SC
4	0	Ilm	7	E	14	11	Rt	4	SC	45	15	Rt	8	SC
5	4	Rt	7	E	15	5	CO <sub>2</sub>	4	E	46	10	Cal	5	E
6	3	Rt	3	SC	16	0	Rt	5	SC	47	16	Rt	7	SC
7	10	Rt	4	E	17	0	Rt	4	E	48	14	Cal	8	SC
8	6	Rt	6	LC	18	5	CO <sub>2</sub>	3	E	49	17	Rt	3	E
9	17	Rt	5	E	19	0	Cal	2	E	50	22	Rt	10	E
10	26	Cal	9	E	20	14	Cal	8	LC	51	32	Cal	9	SC
11	33	Rt	7	E	21	0	Rt	3	E	52	18	Qz	7	SC
12	10	Rt	3	LC	22	2	Rt	7	LC	53	16	Rt	3	SC
13	15	Rt	5	LC	23	2	Rt	3	E	n01	35	Cal	9	SC
15	0	Rt	2	E	24	6	Rt	3	E	n02	2	Rt	12	SC
16	5	CO <sub>2</sub>	4	SC	25	10	CO <sub>2</sub>	5	E	n04	27	CO <sub>2</sub>	4	SC
17	7	Rt	5	SC	26	15	CO <sub>2</sub>	5	SC	n05	10	CO <sub>2</sub>	5	SC
19	10	Cal	5	SC	27	21	Rt	4	SC	n06	22	Cal	8	E
20	5	Cal	3	E	28	15	Rt	4	E	n07	22	CO <sub>2</sub>	3	E
21	0	Rt	3	E	29	10	CO <sub>2</sub>	6	E					
23	0	Rt	3	LC	30	0	Rt	25	N					
24	15	Rt	4	SC	31	25	Rt	22	N					
25	20	Rt	4	E	32	13	Rt	5	E					
26	30	CO <sub>2</sub>	4	SC	33	19	Rt	8	LC					
27	20	Rt	6	SC	34	7	Rt	2	E					
28	0	Rt	3	E	37	10	Rt	20	N					
29	20	Rt	5	SC	38	15	Rt	28	N					
					39	25	Rt	>35	N					
											Average size (smaller than 20 μm)			
											Domain I		3.5 μm	
											Domain II (core side)		4.3 μm	
											Domain II (rim side)		7.1 μm	

SC: short column; LC: long column; N: needle; E: ellipse.

析装置を装着した走査型電子顕微鏡(日本電子社製 JSM5310S-JED2140)およびフィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザー(日本電子社製JXA-8530F)を用いた。分析を行なった元素はSiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oの主要10元素である。分析条件は, JSM5310S-JED2140が加速電圧15kV, 照射電流0.35nA, ビーム径1μmで, JXA-8530Fが加速電圧15kV, 照射電流12nA, ビーム径2μmである。標準試料には, 天然鉱物および合成試料(ASTIMEX-MINM-53, P&H Block No. SP00076)を使用し, 分析値の計算にはZAF補正プログラムを用いた。

元素マッピングはフィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザー(日本電子社製JXA-8530F)を用いた。元素マッピングを行った元素は, ザクロ石の端成分として一般的なFe, Mn, Mg, Caの他にTiおよびPである。Fe, Mn, MgおよびCaのマッピングの分析条件は, 加速電圧15kV, 照射電流50nA, ビーム径5μmで, 一点あたりの計測時間は25msec./pixelである。分析範囲は4.5×4.5mmで, 分析点数は902×902点である。一方, TiおよびPのマッピングの分析条件は, 加速電圧15kV, 照射電流600nA, ビーム径4μmで, 一点あたりの計測時間は30msec./pixelである。分析範囲は3.5×3.5mmで, 分析点数は874×874点である。分光結晶はそれぞれFeにLIF, MnにLIFH, MgにTAPH, CaにPETH, TiにPETH, PにPETHを用いた。

## 内部包有物の解析例

### 1. 解析試料の記載岩石学的特徴

解析を行なったセクター構造を示すザクロ石は, 中国雲南省三江地域のヌージャン地域に分布するザクロ石-珪線石-黒雲母片麻岩中に認められる(Fig. 3a)。同片麻岩の主な構成鉱物は, ザクロ石, 珪線石, 黒雲母, 白雲母, カリ長石, 斜長石および石英で, 副成分鉱物として石墨やジルコン, モナズ石を含む。黒雲母とフィブロライト状の珪線石が定向配列し, 片麻状組織を呈する。珪線石や黒雲母の周囲に白雲母が認められる場合が多い(Fig. 3b)。また, 珪線石, 黒雲母に富む優黒質部と, カリ長石, 斜長石および石英に富む優白質部が互層する。ザクロ石斑状変晶は, 自形から半自形を示し, 直径は1-4mmであり, ほとんどが包有物の規則的な配列による組織的セクター構造を示す(Figs. 3c, 3d)。今回, 多深度解析に用いたザクロ石は, コア部で組織的セクター構造を示し, リム部では, 包有物はほとんど含まれていない(Fig. 3c)。

### 2. 包有物の解析

多深度解析により同定した微細包有物の深度・粒径・形状をTable 1に示し, 代表的な包有物のラマンスペクトルをFig. 4に示す。ザクロ石中の包有物は, 主にルチル, 方解石, 石英およびCO<sub>2</sub>で, 少量のイルメナイト, 白雲母,

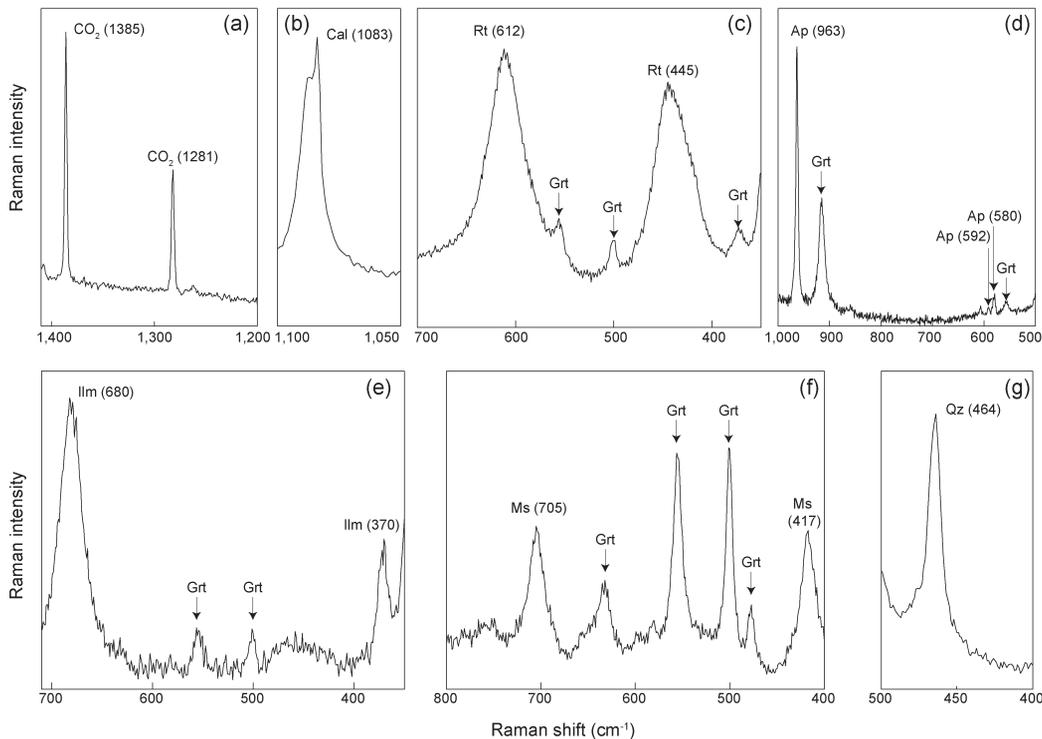


Fig. 4. Raman spectrum of representative mineral and fluid inclusions in the sector-zoned garnet. Garnet indicates the spectra of the host garnet. (a) CO<sub>2</sub> fluid inclusion. (b) Calcite. (c) Rutile. (d) Apatite. (e) Ilmenite. (f) Muscovite. (g) Quartz.

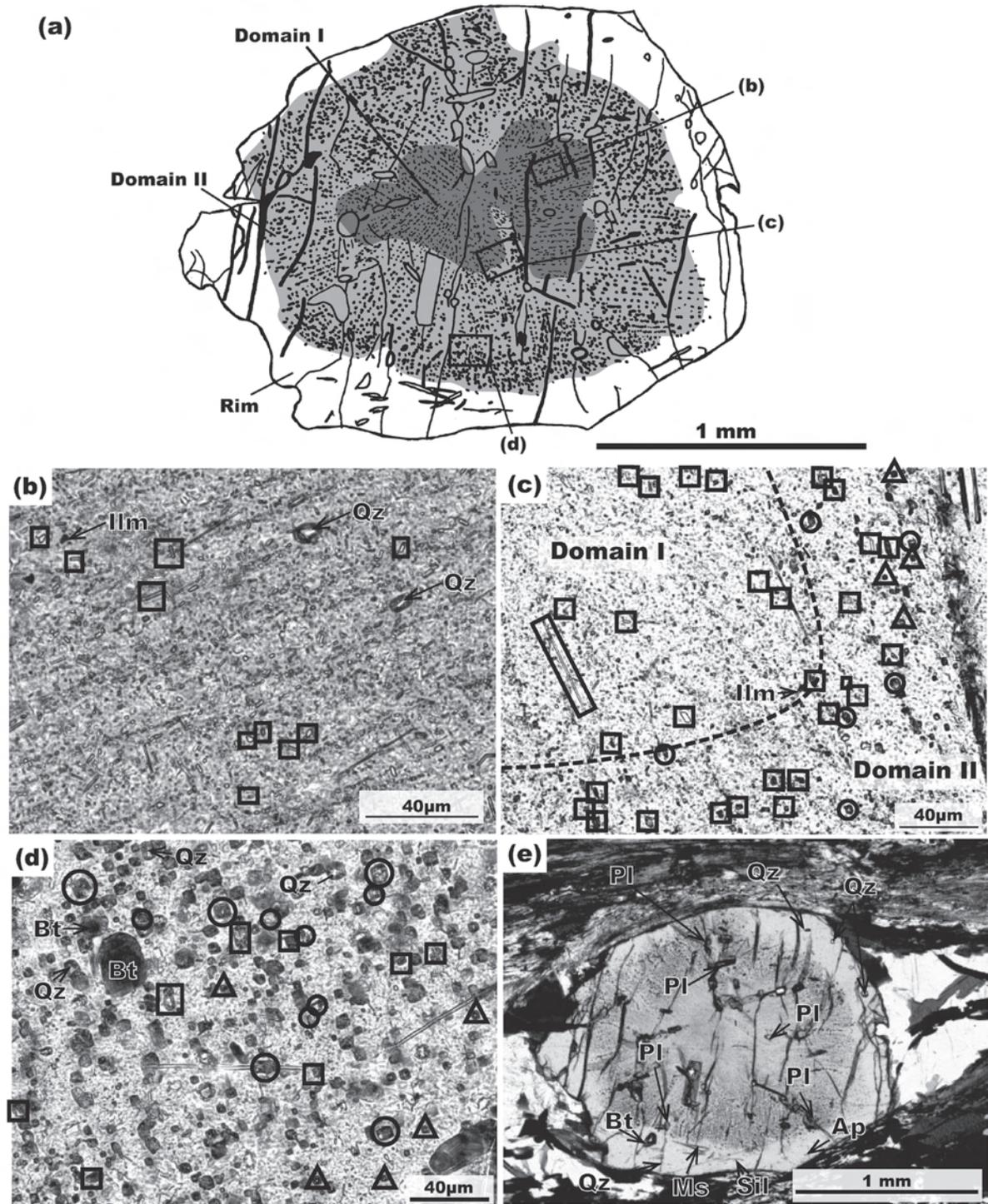


Fig. 5. Sketch of the sector-zoned garnet and inclusions of the analyzed areas. Boxes are rutile. Circles are calcite. Triangles are CO<sub>2</sub>. (a) Sketch of sector-zoned garnet consisting of three domains; domain I, domain II and rim. (b) Inclusions and texture of domain I. (c) Inclusions at boundary of domains I and II. (d) Inclusions and texture of rim side of domain II. (e) Medium-grained inclusions in the analyzed garnet.

黒雲母、燐灰石が認められた。解析を行なったザクロ石は、セクター構造を示すコア部とセクター構造を示さないリム部に大別される。コア部は、極細粒 (<20 $\mu$ m) の包有物が優勢であり、これらが規則的に配列し、セクター構造を形成する (Fig. 5a)。一方、リム部の包有物の密度はコア部と比べて非常に少ない。コア部は、包有物が主にルチルから構成される Domain I と、ルチル、方解石、

CO<sub>2</sub> 流体包有物 (液相) から構成される Domain II の 2 領域に細分される。各部の包有物の種類を Table 2 に示す。以下に各領域の包有物の特徴を示す。

Domain I: ルチルが、各セクター内で顕著な配列を示す。ルチルの配列は、直線的で互いにほぼ並行であり、結晶面に対して垂直に配列している (Fig. 5b)。配列するルチルは、多くが 3  $\mu$ m 程度で楕円状、短柱状、長柱

Table 2. Variation of inclusions in each area.

	Fine-grained inclusion (<20 $\mu$ m)	Other inclusion
Domain I	Rt, Qz, Ilm	Bt, Pl (An rich)
Domain II (core side)	Cal, Rt, CO <sub>2</sub>	-
Domain II (rim side)	Cal, Rt, Qz, Ms, Ap, CO <sub>2</sub>	Bt, Qz, Pl (Ab rich)
Rim	Zrn, Ap, Sil	Sil, Ms, Bt, Qz, St

状あるいは針状を示す。この他に20 $\mu$ m以下の微細包有物として、ルチル、石英、イルメナイトが認められ、20 $\mu$ m以上の包有物として黒雲母、斜長石が認められる。これらの鉱物は、3 $\mu$ m程度のルチル包有物とは無関係に分布し、セクター構造を示さない。

Domain II : Domain IIはDomain Iを完全に取り囲んでいる (Fig. 5a)。ここでは、ルチル、方解石およびCO<sub>2</sub>が、各セクター内で顕著な配列を示す (Figs. 5c, 5d)。包有物の配列はDomain Iと同じ方向で、直線的である。ルチルの粒径は3 $\mu$ m程度で、方解石とCO<sub>2</sub>の粒径は5-10 $\mu$ m程度とやや大きい。配列する包有物の粒径は、Domain Iに比べやや粗粒である。ルチルは楕

円状から長柱状のものが多く、一部に短柱状・針状のものも認められる。方解石は、楕円状から短柱状のものが多く認められる。CO<sub>2</sub>は楕円状ないし短柱状・長柱状をしめす。また、Domain II内ではリム側の方がより粒径が大きくなる傾向が認められ、配列がやや乱れる (Fig. 5d)。セクター構造と関わりなく分布する包有物は、粒径が20 $\mu$ m以下の石英、白雲母および燐灰石と、粒径が20 $\mu$ m以上の黒雲母、石英および斜長石である。

リム部 : 前述のように、リム部にはコア部に比べ包有物が少なく、セクター構造は示さない (Fig. 5e)。リム部の包有鉱物は、燐灰石、ジルコン、珪線石、白雲母、黒雲母、石英および十字石 (Fig. 3d) である。

Table 3. Representative chemical composition of garnet.

Mineral name	Grt (O=12)				
	Domain I	Domain II core	Domain II rim	Rim	Outer most Rim
SiO <sub>2</sub>	37.94	37.67	38.13	37.97	37.07
TiO <sub>2</sub>	0.23	0.32	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.83	20.50	21.32	21.46	21.43
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00
FeO	24.15	24.29	30.23	32.72	30.99
MnO	11.06	10.81	6.18	4.05	7.21
MgO	1.03	1.12	3.58	3.79	2.70
CaO	6.47	5.77	1.38	1.24	0.84
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.02	0.18	0.02	0.00
K <sub>2</sub> O	0.07	0.02	0.00	0.00	0.02
Total	101.77	100.52	101.00	101.34	100.26
Si	3.013	3.026	3.021	3.003	2.986
Ti	0.014	0.019	0.000	0.000	0.000
Al	1.949	1.940	1.991	2.000	2.034
Cr	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
Fe	1.603	1.631	2.003	2.164	2.087
Mn	0.744	0.735	0.415	0.271	0.492
Mg	0.122	0.134	0.423	0.447	0.324
Ca	0.551	0.496	0.117	0.105	0.072
Na	0.000	0.003	0.028	0.003	0.000
K	0.007	0.002	0.000	0.000	0.002
Total	8.003	7.988	7.997	7.996	7.998
Fe <sup>2+</sup>	1.603	1.631	2.003	2.164	2.087
Fe <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
X <sub>Mg</sub>	0.07	0.08	0.17	0.17	0.13
Alm	53	54	68	72	70
Prp	4	4	14	15	11
Sps	25	25	14	9	17
Grs	18	17	4	4	2

Fe<sup>3+</sup> calculations followed Droop (1987). Total Fe as FeO.

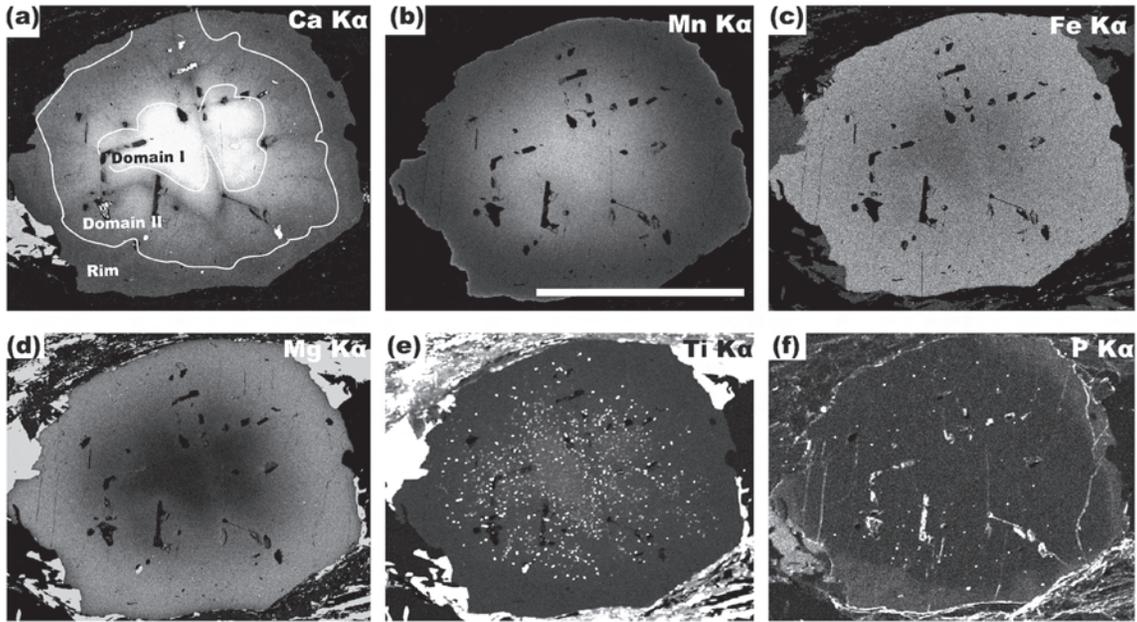


Fig. 6. X-ray images of sector-zoned garnet for Ca (a), Mn (b), Fe (c), Mg (d), Ti (e) and P (f).

### 3. 鉱物化学組成

ザクロ石のX線マッピング像および組成プロファイルをそれぞれFig. 6とFig. 7に示す。各部のザクロ石の代表的な化学組成をTable 3に示す。全体的な傾向としてザクロ石はコア部からリム部にかけてMgおよびFeが増加し、CaやMn、Tiが減少する組成累帯構造を示す。セクター構造を示さないリムはPに富み、Pの含有量はコアとは不連続である。さらに最外縁部では、Mnの増加とMg及びFeの減少が認められる。FeとMnはコア部からリム部にかけて同心円状に組成が変化するが、Ca、MgおよびTiは組織的セクター構造に調和的な累帯構造を保持している。特にCa成分の組成変化は、包有鉱物種の変化と対応しているように見える(Fig. 6a)。以下に、包有物による領域の区分毎の鉱物化学組成の特徴をしめす。まず、Domain Iの全域で高いCa成分をしめす。Domain IIのコア側では急激にCa成分が減少しており(Fig. 7)、Domain IIのリム側では、Domain IIのコア側に比べ低いCa成分を示す。リム部では、低いCa成分を示す。Domain Iの化学組成は $\text{Alm}_{50-53}\text{Prp}_{3-4}\text{Sps}_{25-29}\text{Grs}_{17-18}$ である。Domain IIの化学組成は $\text{Alm}_{54-73}\text{Prp}_{4-14}\text{Sps}_{9-25}\text{Grs}_{4-17}$ である。また、リム部の化学組成は $\text{Alm}_{72}\text{Prp}_{15}\text{Sps}_9\text{Grs}_4$ で、最外縁部の化学組成は $\text{Alm}_{68-70}\text{Prp}_{6-11}\text{Sps}_{11-17}\text{Grs}_{2-3}$ である。

### 4. 包有物と鉱物化学組成の関係

内部包有物の多深度解析により、セクター構造を示すザクロ石は、Domain I-IIとリム部に細分される。最外縁部は、化学的特徴から後退変成作用時に形成されたと考えられるためここでは議論しない。包有するザク

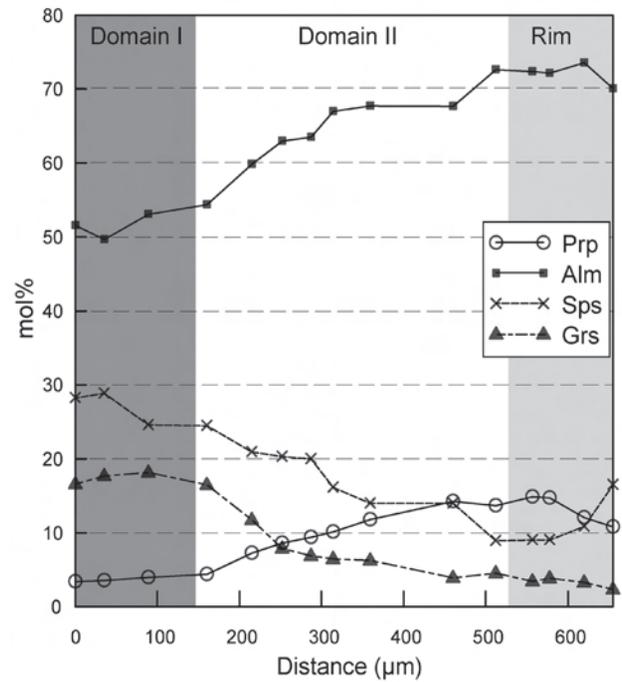


Fig. 7. Change in chemical composition from core to rim of the sector-zoned garnet.

ロ石の化学組成と比較すると、方解石と $\text{CO}_2$ を多量に含むDomain IIではCaが顕著に減少している。CaはFeやMnに比べ拡散速度が遅いため(例えば廣井, 1995)、形成時の組成を比較的保持している可能性がある。したがって、Domain IIでのCaの減少はDomain IIの形成時のザクロ石の組成変化を示すかもしれない。Domain IからDomain IIにかけて、ザクロ石の形成に関わる系の化学組成が一定だとすると、Caを多量に含む方解石の出現はザクロ石のCa成分の減少に関与していると考えられる。すなわち、方解石はザクロ石とともに形成された反応生

成物ととらえる事ができる。Domain Iでは、方解石は形成されず、Caはザクロ石に分配されるが、Domain II形成時には、Caはザクロ石と共に生成する方解石に分配されたのであろう。また、系外部からのCO<sub>2</sub>の流入が、Domain IとDomain IIでのザクロ石形成反応の変化を制約したとも考えられ、今後より詳細な解析が必要である。

また、高温の変成作用でも移動しにくいと考えられているP(例えばSpear and Kohn, 1996)は、セクター構造を示さないリム部において、コア部とは不連続に増加する。この不連続なP成分の増加は、ザクロ石形成に関わる系の化学組成変化(廣井, 1997)や降温あるいは減圧(Yang and Rivers, 2002; Kawakami and Hokada, 2010)によるものと考えられており、セクター構造の有無に認められるザクロ石のコア部とリム部での形成過程の違いと関連すると考えられる。

## まとめ

本稿では、新たに開発した微細包有物の迅速同定手法を解説し、その変成岩への応用例を示した。本稿で紹介した多深度解析手法により、多数の細粒包有物を含む場合でも、1 μmオーダーでの相同定と包有物の包有位置と形態の解析が可能となった。また、本手法を用いることで、これまで精密な検討が困難であった鉱物成長ステージ毎の包有物について、より詳細な解析を行うことができる。この種のデータは、流体の流入やホスト鉱物形成時の系の変化、あるいは温度・圧力条件の変化を考察する上で重要である。このため、今回確立した多深度解析手法は、変成プロセス全体の精密解析に極めて有効な手法と言える。また、透明な物質中であれば包有物の位置や形態の解析、および包有物の同定が可能となるため、ガラス中の包有物や不純物を扱う考古学など他分野への応用も期待される。

## 謝辞

狩野彰宏教授には、大変有益な査読をいただき、本稿は著しく改善された。深く感謝申し上げます。なお、本研究には、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究A(代表:小山内康人 課題番号21253008および22244063)の研究経費を使用した。

## 引用文献

Andersen, T.B. (1984) Inclusion patterns in zoned garnets from Magerøy, north Norway. *Mineralogical Magazine*, 48, 21-26.

Burton, K.W. (1986) Garnet-quartz intergrowths in graphitic pelites: the role of the fluid phase. *Mineralogical Magazine*, 50, 611-620.

Droop, G.T.R. (1987) A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*, 51, 431-435

Frezzotti, M.L., Tecce, F. and Casagli, A. (2012) Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 1-20.

廣井美邦・Seneviratne, L.K.・本吉洋一・Ellis, D.J.・近藤裕而(1995) スリランカ産泥質グラニュライト中のザクロ石の組成累帯構造: 主要4元素(Fe, Mg, Mn, Ca). *地質学雑誌*, 101, 2, VII-VIII.

廣井美邦(1997) 変成岩岩石学的手法による岩石の部分融解の研究. *地学雑誌*, 106, 5, 707-713.

Hollister, L.S. (1970) Origin, mechanism, and consequences of compositional sector-zoning in staurolite. *American Mineralogist*, 55, 742-766.

古川行夫(2009) ラマン分光法. 分光測定入門シリーズ6 赤外・ラマン分光法(日本分光学会編) pp. 69-120, 講談社, 東京.

Katayama, I. and Maruyama, S. (2009) Inclusion study in zircon from ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Kokchetav massif: an excellent tracer of metamorphic history. *Journal of the Geological Society of London*, 166, 783-796.

Kawakami, T. and Hokada, T. (2010) Linking P-T path with development of discontinuous phosphorus zoning in garnet during high-temperature metamorphism - an example from Lützow-Holm Complex, East Antarctica. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 105, 175-186.

宮下由香里(1996) 柳井南部地域領家変成帯におけるザクロ石斑状変晶の形成と変形時相. *地質学雑誌*, 102, 2, 84-104.

Osanai, Y., Hamamoto, T., Maishima, O. and Kagami, H. (1998) Sapphirine-bearing granulites and related high-temperature metamorphic rocks from the Higo metamorphic terrane, west-central Kyushu, Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 53-66.

Pattison, D.R.M. and Tinkham, D.K. (2009) Interplay between equilibrium and kinetics in prograde metamorphism of pelites: an example from the Nelson aureole, British Columbia. *Journal of Metamorphic Geology*, 27, 249-279.

- Spear, F.S. and Kohn, M.J. (1996) Trace element zoning in garnet as a monitor of crustal melting. *Geology*, 24, 1099-1102.
- Vance, D., Strachan, R.A. and Jones, K.A. (1998) Extensional versus compressional settings for metamorphism: Garnet chronometry and pressure-temperature-time histories in the Moine Supergroup, northwest Scotland. *Geology*, 26, 927-930.
- Whitney, D.L. and Evans, B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185-187.
- Yang, P. and Rivers, T. (2002) The origin of Mn and Y annuli in garnet and the thermal dependence of P in garnet and Y in apatite in calc-pelite and pelite, Gagnon terrane, western Labrador. *Geological Materials Research*, V. 4, n. 1.
- Yoshimura, Y. and Obata, M. (1995) Sector structure and compositional zoning of garnet from the Higo metamorphic rocks, west-central Kyushu, Japan. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*. 90, 80-92.

## Multi-depth analysis of inclusions in metamorphic minerals

Kazuhiro Yonemura<sup>\*</sup>, Yasuhito Osanai<sup>\*\*</sup>, Tatsuro Adachi<sup>\*\*</sup>, Nobuhiko Nakano<sup>\*\*</sup>  
Masaaki Owada<sup>\*\*\*</sup> and Sotaro Baba<sup>\*\*\*\*</sup>

### Abstract

Fine-grained inclusions in metamorphic minerals are generally regarded to be trapped during the growth of the host metamorphic minerals. It suggests that identification and analyses of the each fine-grained inclusion are quite important in understanding each metamorphic evolution. However, identification and confirmation of the each inclusion phase are often difficult using conventional methods such as optical microscope observation and surface analysis by an electron microprobe analyzer. In this paper, we introduce a new analytical technique, named multi-depth analyses, to rapidly identify very fine-grained inclusions in metamorphic minerals using digital microscope and laser Raman microspectroscopy installed at Department of Environmental Changes, Faculty of Social and Cultural Studies, Kyushu University. Using this technique, three-dimensional position, shape, grain size and colors of fine-grained inclusions are distinguished easily by the multi-depth composite image in 1  $\mu\text{m}$  depth interval. The minerals or fluid inclusions are identified by the obtained Raman spectra even if the inclusions are quite fine-grained ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) or are situated in deeper position in thin section. This technique should be useful not only for petrological studies, but also for the other studies, e.g., archaeology, using inclusions or impurities in non-opaque matrix.

Keywords : Laser Raman microspectroscopy, Digital microscope, Fine-grained inclusions in metamorphic mineral, Multi-depth analysis.