北海道然別地域産の蛍光を呈するオパール標本の化学組成の検討

金井 豊^{1,*}・立花好子²・青木正博³・岡崎智鶴子^{2,4}・乙幡康之⁵・三田直樹²・松枝大治⁶

Yutaka Kanai, Yoshiko Tachibana, Masahiro Aoki, Chizuko Okazaki, Yasuyuki Oppata, Naoki Mita and Hiroharu Matsueda (2016) Study on chemical composition of fluorescent opal specimens in the Shikaribetsu area, central Hokkaido. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.67 (4), p.101-110, 7 figs, 3 tables.

Abstract: Two specimens of fluorescent opal in the Shikaribetsu area, central Hokkaido, were studied on their chemical compositions of fluorescent layers. Some characteristic properties for their chemical compositions were elucidated, although clear relationship between chemical element and fluorescent color was not found out. They contained as much as several hundred ppm of Li, Be, Ga, As, Rb, Cs and several thousand ppm of Sb. Alkali elements (Na, K, Li, Rb, Cs) and alkali earth elements (Ca, Sr, Ba) showed relatively small variations among the parts showing different color fluorescence in one sample. Further study on organic materials is necessary for better understanding of the fluorescence phenomenon.

Keywords: Hokkaido, Shikaribetsu, Opal, Fluorescence, Chemical composition

要 旨

北海道の然別地域^{しかりべつ}に産する蛍光を呈する2つのオパール標本について、色調の異なる層状部分の化学分析を行った。化学元素と蛍光色の間に明確な関係は見い出せなかったが、化学組成についての特徴を明らかにすることができた。すなわち、不純物としてLi, Be, Ga, As, Rb, Csなどが数100 ppm, Sbが数1,000 ppmの濃度で存在していた。また、一つの試料中の異なる蛍光色を呈する部位にもかかわらず、Na, K, Li, Rb, Csのアルカリ元素やCa, Sr, Baのアルカリ土類元素は、あまり大きな濃度変動を示さなかった。蛍光現象の解明のためには、研究対象を有機化合物などに拡大した研究が必要である。

1. はじめに

北海道の然別地域から産出するオパールについては、藤原(1994, p.29)や青木(2012)で紹介されてはいたものの、当該地域は大雪山国立公園第3種特別地域に指定されているため、詳細な現地調査はほとんど行われておらず、オパールの詳細についても不明であった。岡崎ほか

(2014, 2015)は、ひがし大雪自然館に所蔵されている標本試料を利用して、これらのオパールが蛍光を発する特質を有することやその産状などを初めて報告した。

蛍光現象とは、紫外光の光エネルギーによって励起された物質の電子が、熱エネルギーなどとして一部エネルギーを失って低いエネルギー準位となり、そこから基底準位に落ちることから、励起光とは異なる可視光の光を発する現象である。然別で産出したこれらのオパールは、紫外光の照射によって赤色・緑色・オレンジ色・黄色・青色などの鮮やかな蛍光色を呈した(岡崎ほか, 2014)。蛍光色を呈する原因については、一般的にはわずかに存在する不純物質や結晶構造の欠陥・ゆがみに起因するものが多い。蛍光の原因となるアクチベータと呼ばれる微量金属元素には、ウラン(ウラニルイオン UO_2^{2+} : 緑色)や銅(Cu^{2+} : 緑色など)、クロム(Cr^{3+} : 赤色)や鉄(Fe^{3+} : 赤色)、マンガン(Mn^{2+} : 赤色など)、希土類元素のユーロピウム(Eu^{2+} : 青色)などが知られているが(山川, 2008)、当地域のオパールの蛍光作用の原因は解明されていない。

本論文では、このような蛍光を発する特異的なオパールに注目し、その化学組成を明らかにし、蛍光との関係

¹産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation)
現所属: 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報基盤センター (present: AIST, Geological Survey of Japan, Geoinformation Service Center)

²産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation)

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

⁴十勝の自然史研究会 (Tokachi Society for Study and Education of Natural History)

⁵ひがし大雪自然館 (Higashitaisetsu Nature Center)

⁶北海道大学総合博物館 (Hokkaido University Museum)

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

第1図 標本試料採取地点(岡崎ほか(2015)から転載)。

Fig. 1 Location map of samples (after Okazaki *et al.*, 2015).

についての検討を試みたので、その結果について報告する。

2. 試料と分析方法

本研究で分析対象としたオパール標本試料は、前報(岡崎ほか, 2014, 2015)で紹介した標本試料HTMNH-MI-72, 及びHTMNH-MI-74の2試料である(以下ではMI-72とMI-74と略記)。いずれもひがし大雪自然館に所蔵されていたもので、調査地域において環境省自然保護官の確認の上で採取した標本試料である。また、前報で一部の試料の化学組成を報告したが、これらもひがし大雪自然館に所蔵されていたもので、いずれも過去30年以上の間に少しずつ集められてきたものの一部である。本研究で用いた標本試料の採取地点を第1図に示した(調査地域内は通常の現地試料採取は困難であり、また、保護のために場所を特定することを避け、範囲で示している)。

これらの標本試料は、UVP社(Upland, CA 91786, U.S.A.)の紫外線ランプ(365 nm)を用いて撮影した蛍光写真を手がかりに、蛍光色の相違によって分割し、得られた小片に、(A)–(E), (A)–(F)の番号を付けて試料番号とした。それぞれの試料片の部位を第2図と第3図に示す。

分割した試料片は、めのう乳鉢で微粉砕して化学分析に供した。粉末試料0.1gをテフロンピーカーに取り、硝酸3 ml, 過塩素酸2 ml, フッ化水素酸5 mlを加えて加熱乾固した。乾固後に分解物を硝酸(1+1)に溶かして100 ml定容とし、測定溶液とした。ICP発光分光分析法(以下ICP分析)により通常の岩石の主成分であるTiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, 及びBa,

第2図 MI-72を分割して得た試料片の部位と番号(写真は岡崎ほか(2015)第5(e)(f)図を転載)。(a) 自然光下の試料, (b) 蛍光を呈する試料と試料片の部位(岡崎ほか(2015)第5(f)図に加筆)。

Fig. 2 Sampling parts and their marks in MI-72 (Photographs by Okazaki *et al.* (2015) Fig. 5(e)(f) are used). (a) Photograph under natural light, (b) Photograph under UV light and marks of sampling parts (Modified after Okazaki *et al.* (2015) Fig. 5(f)).

Sr, Vなどの成分を、また、ICP質量分析計(以下ICP-MS分析)を用いて、質量数7から238までのLi, Be, Sc, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi, Th, Uなどの成分を測定した(今井ほか, 2004; Imai, 2010)。測定では、地質調査総合センター発行の岩石標準試料JB-1とJR-1を標準に使用し、内部標準にInを用い、測定の途中にJB-1, JB-3などを挟んで定量している。測定途

第3図 MI-74を分割して得た試料片の部位と番号((a), (b)は岡崎ほか(2014) Fig.3を転載)。(a) 自然光下の試料, (b) 蛍光を呈する試料, (c) 試料の断面写真とそこから採取した試料片の部位。

Fig. 3 Sampling parts and their marks in MI-74 (Photographs by Okazaki *et al.*(2014) Fig.3 are used for (a) and (b)). (a) Photograph under natural light, (b) Photograph under UV light, (c) Sectional photograph of sample and marks of sampling parts.

中に挟んだモニター試料の相対誤差が30%を超え、実試料が低濃度であったCr, Nb, Mo, Taの分析値は、参考値として元素名を括弧で示した(第2表, 第5図及び第6図)。使用した分析装置は、ICP分析には日本ジャーレル・アッシュ株式会社ICP発光分析装置 IRIS Advantage AP, ICP-MS 分析にはアジレント・テクノロジー株式会社 Agilent 7500 ce ICP-MSである。

3. 結果と考察

「オパール」とは、熱水の上昇路や温泉の湧出口などに沈殿してきた非晶質含水ケイ酸であり、化学組成は $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される。従って、本研究で分析対象としたオパール標本試料も主成分は SiO_2 であるが、それ以外にも不純物として岩石構成元素が含まれている。ICP分析によって得られた化学組成を、第1表及び第4図に示した。いずれも約1%以下の濃度に過ぎないが、試料部位によって多少の変動がみられ、表層と推測されるA片では Al_2O_3 , Fe_2O_3 などが他の部位と比べ幾分高めである。

第2表及び第5図には、ICP-MS分析によって得られた微量元素濃度を示した。括弧でくくったCr, Nb, Mo,

Taなどは、測定誤差が大きいため参考値として提示してある。これらの組成で、Li, Be, Ga, As, Rb, Csなどが数100 ppmの濃度で存在する部位があることが示された。特にSbは数1,000 ppmも含有していた。前報(岡崎ほか, 2015)の中で報告したオパール試料の化学組成でも、Li, Be, As, Sb, Csなどが数ppmの濃度で検出された試料があった。これらのことから、本研究試料に限らず、然別地域のオパールはこれらの元素を比較的高濃度に含んでいると考えられる。第4図と同様に第5図でも、多くの元素で表層と推測されるA片が他の部位と比べ幾分高めであることが読み取れる。特徴的なこととしては、MI-72試料のD片でBe, Ga, Euが高濃度であること、MI-74試料のF片でTlが高濃度であることが挙げられる。いずれもそれぞれの層を形成する時間(年代)の違いがあり、それと共に熱水の化学組成が変化していたためと考えられる。

これらの濃度を地殻の平均組成(Rudnick and Gao, 2003)で規格化して比較した図を第6図に示した。1よりも大きければ濃縮していることを示し、上述したLi, Be, Ga, As, Rb, Sb, Csの他に、Tlが10倍以上濃縮している部位があることが明らかとなった。主成分として SiO_2 がかなりの部分を占めるため、通常の岩石での主成分元素は地殻平均組成と比べるとかなり低い(1桁から3桁低い)、Mnについては地殻平均組成に近い含有量という特徴が見られる。また、MI-72とMI-74という試料の違いはあるものの、その一つの試料の部位間では、Na, K, Li, Rb, Csのアルカリ元素やCa, Sr, Baのアルカリ土類元素については、あまり大きな濃度分散は見られない。この理由として、これらが同族元素であり、元素の化学的特性によるものと考えられる。

分析された元素のうち、希土類元素に関してはその分布パターンからさまざまな情報を読み取ることが可能である。測定の分析精度を考慮して比較的高濃度で検出された部位について、C1コンドライトで規格化したMasuda-Coryellプロットを第7図に示した。軽希土類元素から重希土類元素に向かって概ね単調に低下しているが、これは軽希土類元素に富んだ熱水から沈殿したことを示唆している。また、Aの部位ではEuの負のアノマリー(異常)らしき変化もうかがえる。特に、MI-74試料のFの部位ではEuの負のアノマリーが大きい。Euは還元環境では Eu^{3+} よりも Eu^{2+} となって Ca^{2+} と類似挙動をすると言われ、他の希土類元素とは挙動を異とする場合がある。F層を沈殿した熱水が地下において形成される環境は還元的であったために、岩石から熱水への溶出が低下してEu濃度の低い熱水が生じたものと推測される。F層ではAsも他の層よりも高濃度となっており、還元的熱水であったという推測と調和的である。

一方、化学組成と蛍光作用との関係は特に興味深い。アクチベータが何かについては全く不明であるが、元素

第1表 ICP分析によるMI-72試料及びMI-74試料における主な化学組成.

Table 1 Chemical compositions of MI-72 and MI-74 by ICP analysis.

Sample	MI-72-A	MI-72-B	MI-72-C	MI-72-D	MI-72-E	MI-74-A	MI-74-B	MI-74-C	MI-74-D	MI-74-E	MI-74-F
Composition											
TiO ₂	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Al ₂ O ₃	1.09	0.10	0.05	0.34	0.03	0.27	0.03	0.09	0.04	0.02	0.03
Fe ₂ O ₃	0.36	0.09	0.02	0.01	0.01	0.13	0.01	0.11	<0.01	0.11	0.02
MnO	0.07	0.03	0.06	0.13	0.02	0.03	0.02	0.06	0.06	0.05	0.03
MgO (%)	0.07	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
CaO	0.18	0.16	0.16	0.19	0.06	0.13	0.09	0.15	0.17	0.13	0.10
Na ₂ O	0.29	0.24	0.23	0.29	0.14	0.24	0.19	0.25	0.23	0.19	0.18
K ₂ O	0.23	0.16	0.15	0.20	0.08	0.17	0.13	0.17	0.15	0.12	0.12
P ₂ O ₅	0.018	0.001	0.007	0.006	0.004	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ba	19	15	13	15	8	25	12	12	8	7	6
Sr (ppm)	37	41	40	45	18	40	28	38	36	29	24
V	6	3	1	10	6	8	<1	5	6	11	7

第4図 ICP分析によるMI-72試料及びMI-74試料における主な化学組成.

Fig. 4 Chemical compositions of MI-72 and MI-74 by ICP analysis.

北海道然別地域産の蛍光を呈するオパール標本の化学組成の検討（金井ほか）

第2表 ICP-MS分析によるMI-72 試料及びMI-74 試料における微量成分化学組成。括弧で示した元素は、相対誤差が30%を超えて低濃度の元素で、参考値を示す。

Table 2 Concentration of minor elements in MI-72 and MI-74 by ICP-MS analysis. Element shown in parenthesis is the one of low concentration and with relative analytical error of over 30%.

Content (ppm) Element	MI-72-					MI-74-					
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	F
Li	196	164	169	225	107	196	164	183	214	173	133
Be	132	2	24	392	13	2	3	22	5	2	5
Sc	6	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1
(Cr)	63	33	15	12	10	70	8	32	14	55	15
Co	10	2	1	<1	<1	2	1	<1	<1	1	<1
Ni	94	21	9	11	26	70	11	17	22	16	15
Cu	192	27	32	94	12	31	28	21	23	42	14
Zn	144	56	48	101	32	54	30	34	25	61	19
Ga	328	3	39	785	12	2	<1	55	10	<1	<1
As	29	10	9	9	16	518	58	12	3	11	192
Rb	302	237	214	293	115	235	197	251	228	182	191
Y	16	3	1	<1	1	3	1	<1	<1	<1	<1
Zr	15	2	1	1	1	8	1	1	<1	1	<1
(Nb)	1	3	7	4	1	8	10	24	7	6	3
(Mo)	2	1	<1	<1	<1	2	<1	1	1	1	<1
Cd	2	1	1	<1	<1	1	<1	<1	1	<1	<1
Sn	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sb	2340	2480	2240	1530	1210	2870	3350	3640	6920	3200	3180
Cs	458	425	384	571	222	446	385	460	407	331	352
La	14	2	1	4 E-1	3 E-1	3	5 E-1	4 E-1	4 E-1	2 E-1	3 E-1
Ce	31	4	1	1	5 E-1	7	1	5 E-1	2 E-1	2 E-1	1
Pr	3	1	2 E-1	6 E-2	6 E-2	1	9 E-2	6 E-2	3 E-2	3 E-2	6 E-2
Nd	14	2	1	3 E-1	2 E-1	3	3 E-1	2 E-1	7 E-2	9 E-2	3 E-1
Sm	3	4 E-1	1 E-1	4 E-2	9 E-2	1	9 E-2	5 E-2	2 E-2	1 E-2	9 E-2
Eu	1	1 E-1	6 E-2	4 E-1	3 E-2	1 E-1	2 E-2	3 E-2	1 E-2	2 E-2	3 E-3
Gd	3	4 E-1	1 E-1	1 E-1	2 E-2	5 E-1	9 E-2	1 E-2	3 E-2	3 E-2	9 E-2
Tb	1	1 E-1	3 E-2	1 E-3	5 E-3	8 E-2	3 E-2	1 E-2	8 E-3	6 E-3	3 E-2
Dy	3	4 E-1	9 E-2	6 E-2	1 E-1	5 E-1	1 E-1	5 E-2	3 E-2	5 E-2	1 E-1
Ho	4 E-1	1 E-1	2 E-2	1 E-2	2 E-2	9 E-2	3 E-2	7 E-3	9 E-3	1 E-2	2 E-2
Er	1	3 E-1	1 E-1	3 E-2	6 E-2	4 E-1	8 E-2	5 E-2	6 E-2	4 E-2	1 E-1
Tm	2 E-1	3 E-2	7 E-3	5 E-3	1 E-2	4 E-2	2 E-2	<1E-3	2 E-3	<1E-3	1 E-2
Yb	1	2 E-1	6 E-2	8 E-2	6 E-3	3 E-1	7 E-2	4 E-2	3 E-2	8 E-2	1 E-1
Lu	2 E-1	3 E-2	1 E-2	1 E-2	2 E-2	5 E-2	2 E-2	6 E-3	1 E-3	1 E-3	1 E-2
Hf	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
(Ta)	1	1	2	1	1	<1	1	1	1	1	<1
Tl	8	7	7	10	4	9	8	7	7	17	443
Pb	52	13	8	11	4	11	3	7	4	5	8
Bi	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Th	6	1	<1	<1	<1	1	<1	1	<1	<1	<1
U	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

第5図 ICP-MS分析によるMI-72試料及びMI-74試料における微量成分化学組成(単位はppm)。括弧で示した元素は、相対誤差が30%を超えて低濃度の元素で、参考値を示す。

Fig. 5 Concentrations of minor elements in MI-72 and MI-74 by ICP-MS analysis (unit: ppm). Element shown in parenthesis is the one of low concentration and with relative analytical error of over 30%.

第5図 (続き)
Fig. 5 (Continued)

がアクチベータとなっていると仮定するならば、ある程度の濃度を有し、かつ部位ごとの濃度変化がある元素に可能性があると考えことは妥当性がある。第3表に蛍光色と相対的な濃度の違いを示した。しかし、この表からは化学元素と蛍光色との関係を一義的に得ることは困難である。緑色の蛍光はUやCuが、赤色はCr, Fe, Mnなどが、青色はEuが関与すると期待されたが、いずれも低濃度で他の部位と比べ特に顕著な違いは見られなかった。希土類元素の持つ4f電子の遷移による蛍光が期待されたが、第6図に示されたように地殻の平均存在量よりも低濃度であった。蛍光特性の条件は、単元素よりも複合した混合比率が重要であろうし、物質の持つエネルギーレベルに依存する。また、本研究でのオパール標本試料は部位全体が蛍光を発しているように見えるが、オパールの種類によっては離散的で、粒子状の集合体の

ように蛍光を発する部分も存在する。前報でも指摘したが、より複雑な不純物や生物起源物質などが関与している可能性もあるので、そうしたことは今後の調査・検討課題である。

4. まとめ

北海道然別地域産の2種のオパール標本試料について、蛍光色ごとに分画してその化学組成を明らかにし、蛍光色との関係を検討した。化学組成ではSiO₂が主体であるが、不純物としてLi, Be, Ga, As, Rb, Csなどが数100 ppm, Sbは数1,000 ppmの濃度で存在していた。また、一つの試料中の異なる蛍光色を呈する部位にもかかわらず、Na, K, Li, Rb, Csのアルカリ元素やCa, Sr, Baのアルカリ土類元素は、あまり大きな濃度分散を示さなかった。

第6図 平均地殻組成 (Rudnick and Gao, 2003) で規格化した化学組成。括弧で示した元素は、相対誤差が 30%を超えて低濃度の元素で、参考値を示す。

Fig. 6 Chemical composition normalized by the average crustal abundance (Rudnick and Gao, 2003). Element shown in parenthesis is the one of low concentration and with relative analytical error of over 30%.

第7図 C1コンドライトで規格化した希土類元素のパターン。

Fig. 7 Rare earth element pattern normalized by C1 chondrite.

第3表 蛍光の色調と化学元素の関係。

Table 3 Relationship between fluorescence color and chemical composition.

Sample	Observed color*		Relative content**							
	Under VIS	Under UV	Al	Fe	Mn	Mg	Be	Ga	As	Tl
MI-72-A	Brown-Yellow	Violet-Yellow	◎	◎	○	◎	○	○		
MI-72-B	Brown	Brown		○						
MI-72-C	Cream-Yellow	Yellow			○					
MI-72-D	Dark brown	Black	○		◎		◎	◎		
MI-72-E	White	Blue								
MI-74-A	Light gray	Aquamarine	○	○		○			◎	
MI-74-B	Light gray	Greenyellow								
MI-74-C	White	Black-Orange		○	○					
MI-74-D	Light gray	Blue			○					
MI-74-E	Light yellow	Orange		○	○					
MI-74-F	Light yellow	Greenyellow							○	◎

* : VIS and UV mean "visible light" and "ultraviolet light", respectively

** : ◎ and ○ mean "very high" and "high", respectively

色調の異なる層状部分を分画して、化学組成との関係を検討したが、明確な関係は見出すことは困難であった。今後も生物起源物質や化学元素と発色要因との関係を継続的に検討していく必要があろう。

オパール層をもたらした当地域における熱水活動の詳細な調査・研究などは今後の課題である。本地域は国立公園内であることから、当然のことながら保護・保全を考慮しながら、今後は文化的・学術的・教育的な活用も期待したい。

謝辞：本研究を行うに当たり、査読者の星野美保子氏や編集委員の鈴木 淳氏及び川邊禎久氏からは、原稿を改

善するのに有効で貴重なご意見・ご助言をいただいた。ここに記して感謝申し上げる。

文 献

青木正博(2012) オパールさまざま。GSJ地質ニュース, 1, 291-292.
藤原 卓(1994) ポケット図鑑 日本の鉱物, 成美堂出版, 東京, 423p.
Imai, N. (2010) Multielement analysis of rocks with the use of geological certified reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Sciences*,

6, 389–395.

今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴(氏家)真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃・谷口政碩(2004) 日本の地球化学図－元素の分布から何が分かるか？ 地質調査総合センター, 207p.

岡崎智鶴子・松枝大治・金井 豊・三田直樹・青木正博・乙幡康之(2014) 北海道然別火山地域に賦存する蛍光を発するオパール. 地質雑, **120**, 口絵IX–X.

岡崎智鶴子・松枝大治・金井 豊・三田直樹・青木正博・乙幡康之(2015) 北海道然別地域で採取されたオ

パールの鉱物学・地球化学に関する予察的研究. 地質調査研究報告, **66**, 169–178.

Rudnick, R. L. and Gao, S. (2003) Composition of the continental crust. In Rudnick, R. L. ed., *The Crust: Treatise on Geochemistry*, **3**, Elsevier Ltd., Amsterdam, 1–64.

山川倫央(2008) 光る石ガイドブック～蛍光鉱物の不思議な世界～. 誠文堂新光社, 東京, 143p.

(受 付 : 2016 年 1 月 14 日 ; 受 理 : 2016 年 9 月 14 日)