

新種鉱物「北海道石」の発見

地球科学社会教育機構 理事長 石橋 隆



図1 北海道石。紫外線照射で黄緑の光を放つ。鹿追町産、標本の左右約7cm。

1. はじめに

新種の鉱物「北海道石」が、北海道の河東郡鹿追町と上川郡愛別町で発見されました(図1、2)。「北海道石」は和名で、学名は「hokkaidoite(ホッカイドウアイト)」です。北海道石は、炭素および水素よりなる有機化合物「ベンゾ[ghi]ペリレン」^{*1}の天然結晶で、紫外線を照射すると美しく発光することが特徴です。

北海道石は、鹿追町では火山中腹にかつてあった古温泉によって形成されたオパールの中に閉じこめられた微細な結晶で産し、紫外線照射によって美しい黄色から黄緑色に発光します。愛別町では古い鉱山跡から発見され、水銀の鉱石などに伴って微細な結晶で産し、紫外線で青緑から青色に発光します。

東海大学理学部化学科の田中陵二客員教授、本稿筆者の石橋 隆、九州大学大学院理学府の井上裕貴らのグループによって北海道石は研究され、2023年1月に国際鉱物学連合(IMA:International



図2 北海道石の产地

Mineralogical Association)^{*2}において新鉱物種と種名の承認を受けました。

北海道石の標本は、鹿追町のとかち鹿追ジオパークビジターセンターや、愛別町の愛別町役場で実物を見ることができます。

2. 鉱物の定義と新種の認定について

「鉱物」は自然界の地質学的作用によってつくられる固体物質で、多くの場合は一定の化学組成(成分)の結晶です。鉱物が集合したもののが「岩石」です。

鉱物は化学組成(成分)と結晶構造(原子配列)で定義、分類されており、2024年現在で約6000種が知られています。化学組成か結晶構造のどちらか、あるいは両方が未知のものであれば新種となる可能性があります。

新種の認定は、国際鉱物学連合の新鉱物を認定する委員会に新種であることを示す諸データを提出し、委員による投票で3分の2以上の賛成を得ることにより承認されます。さらに、新種の鉱物について詳しく研究した論文を、2年内に公表する必要があります。世界では近年は年間に約100種の新種が発見され、日本では1、2種が見つかります。日本産の新種はこれまでに約150種あります。

新種には発見者が名前をつけることができ、多くの場合で地名や科学分野で業績のあった人物、あるいは化学組成に由来する名前などがつけられます。和名の「北海道石」は、北海道の2か所から相次いで見つかったことから、また、学名の hokkaidoite は「北海道生まれ」を意味する「道産子」の英語表記と同じであることなどから命名されました。北海道では、これまでに19種の新種が確認されていますが、そのうち名前が地名に由来するものは、産出地の名前がつけられたものが大半です(例:手稻石、三笠石、上國石、留萌鉱など)。北海道石は肉眼でも確認できる大きさの立派な標本で、紫外線で発光する華やかさもあり、おそらく世界的に注目もされるのではないかと思われたために、広い地域名ではありますが北海道の名をつけさせていただきました。

北海道石の成分は、「ベンゾ[ghi]ペリレン」とよばれる炭化水素で、化学組成は $C_{22}H_{12}$ です。北海道石は「有機鉱物」に分類されます。これまでに知られている約6000種の鉱物のうち、99%は「無機鉱物」で、「有機鉱物」は1%程度しかなく、産出報告も世界的に稀です。有機鉱物の中でも北海道石のような炭化水素鉱物は10種類しか見つかっていません。北海道石と後述のカルパチア石は日本で初めて見つかった多環芳香族炭化水素^{*3}の鉱物でもあります。

3. 北海道石発見の経緯

アマチュア鉱物研究家の萩原昭人さんが各地を調査して採取した鉱物標本を、2022年1月に石橋(当時は益富地学会館という石の博物館に勤務)に教育に活用するために提供いただきました。その中に愛別町の古い鉱山の鉱石が含まれており、硫化水銀の鉱物「辰砂」や「黒辰砂」の近くに、黄色味を帯びた3mmほどの鉱物集合体が伴われていることに気づきました(図3)。これは日本では発見されておらず、世界でも数か所で産するだけの「カルパチア石」^{*4}である可能性が疑われたため、X線回折実験という方法で分析をしました。その結果、カルパチア石であると確認されました。紫外線で蛍光する特徴もよく一致します。カルパチア石は炭化水素の鉱物で、化学組成は $C_{24}H_{12}$ です。カルパチア石は北海道石の「ベンゾ[ghi]ペリレン」よりも炭素が2つ多い「コロネン」^{*5}という分子の結晶です。

カルパチア石の成分である炭素や水素は、一般的な鉱物の成分分析法では調べることが難しいために、有機物の分析技術があり、鉱物の知識も豊富な田中

陵二さんに標本を送って精査していただきました。すると、田中さんはカルパチア石の近傍に、それとは違う未知の有機鉱物があることに気づきました。これが後の北海道石です。

田中さんを中心に、愛別町産のこの未知の有機鉱物を新種として国際鉱物学連合に認めてもらうための分析データをそろえようとしたが、手持ちの愛別町産のサンプルだけでは量が少なく、研究の難航が予想されました。この段階で、研究チームでは鹿追町に紫外線で発光することで知られるオパール^{*6}があることに着目しました(図4)。発光することは2014年頃より知られていましたが、その原因は国内外で検討されたものの、全く不明でした。我々は、発光の原因は有機鉱物が含まれるためではないかと考えて、調査を始めました。研究フィールドが国立公園や公有地であったために環境省や土地管理者による鉱物の採取許可をとったうえで、2022年6月に九州大学の井上裕貴さんを加えて愛別町と鹿追町の現地調査を行い多様な鉱物標本を採取し、分析しました。予想通り、鹿追町からもカルパチア石と後の北海道石となる炭化水素の鉱物が見つかり、2か月ほどで新種申請に必要なデータをそろえて2022年9月に国際鉱物学連合に新種の申請を行いました。2023年1月初め、国際鉱物学連合から新種承認の通知が来たことで、北海道石の誕生に至りました(登録番号IMA2022-104)。

新種記載に十分なデータが得られた鹿追町の産地が北海道石の主模式産地として設定され、愛別町の産地は副模式産地として設定されました。両産地から得られた標本のうち、データ取得に用いたものは主模式標本および副模式標本として国立科学博物館に収蔵されています。

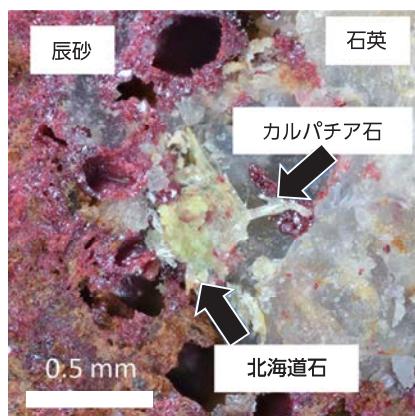


図3 愛別町のカルパチア石と北海道石



図4 鹿追町然別のオパール産地(川底にオパール層が露出)

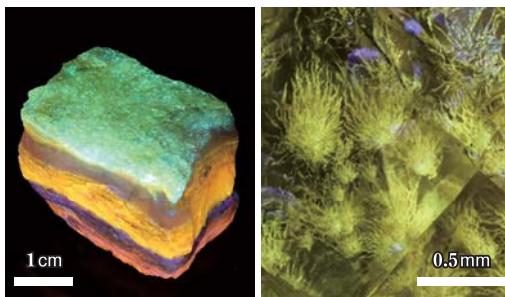


図5 鹿追町然別産の紫外線で発光するオパール(左)と無色透明のオパールに含まれる北海道石の樹状結晶(右)

4. 鹿追町産の北海道石

鹿追町の然別地域では、火山の中腹に自噴していた古温泉から沈殿して形成されたオパールが産します。このオパールは、肉眼でも橙色から淡橙色の層状を示しますが、紫外線照射によって青、黄、橙などの色とりどりに発光し、北海道石やカルバチア石のほか、種々の多環芳香族炭化水素の混合物である非晶質ビチューメン等が包有されています(図5左)。層によって包有される有機化合物の種類が全く異なります。これは、熱水によってベンゾ[ghi]ペリレンやコロネンなどの有機成分が運ばれ、特定の成分から順に結晶化を起こすという分別結晶化現象が起こっていることを示しています。含まれる有機物の種類や状態の違いによって、紫外線での発光色が異なり、黄や黄緑、青緑に発光する部分に北海道石やカルバチア石が含まれており、美しい発光を生み出す鍵になる成分であることがわかりました。オパール中の北海道石およびカルバチア石は、ともに樹状結晶(2mm以下)の内包物として産します(図5右)。また北海道石は珪華層の層間や割れ目に0.5mm以下の薄板状結晶としても見られます。鹿追町は、北海道石の産出地を2023年に「然別火山群のオパール産地」として町の天然記念物に指定して保全を図っています。

5. 愛別町産の北海道石

愛別町産の北海道石は、金属鉱山周辺の岩石の隙間や割れ目に、淡黄色板状の結晶、または結晶の形状を示さない3mmまでの不規則な集合体で産します。結晶は大半のものは1mm以下の大きさですが、ごく希に最大級の3mmに達するものがあります。

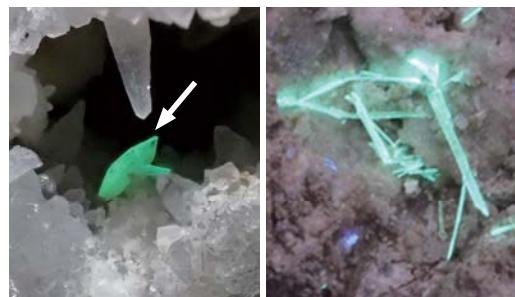


図6 愛別町産の北海道石結晶(左、結晶長約2mm)とカルバチア石(右、結晶最大長約8mm)

紫外線を照射すると美しい青緑から青色に発光します(図6左)。愛別町産のカルバチア石は細柱状や糸状の結晶で、長さは最大8mm、大半のものは1mm以下のサイズで岩石の割れ目などに北海道石に伴って産します(図6右)。カルバチア石も紫外線で青緑に発光するので、北海道石との区別が難しい場合があります。

6. 多環芳香族炭化水素(PAH)鉱物の研究意義

多環芳香族炭化水素(PAH:Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)は、6つの炭素からなるベンゼン環が複数連なった分子の総称です。北海道石の成分である「ベンゾ[ghi]ペリレン」やカルバチア石の成分である「コロネン」はPAHの一つです。PAHはその特異な電子的性質から、光機能性材料をはじめとしてさまざまな材料分野で利用される有機化合物です。これは、有機化合物の中では高い熱安定性を有し、燃焼ススなどにも少量見出されます。

そのうち、コロネンはベンゼン環が7つ連結した物質で(図7)、天然にも存在し、高温でも最も安定なPAHとして地質年代上の破局的高温イベントな

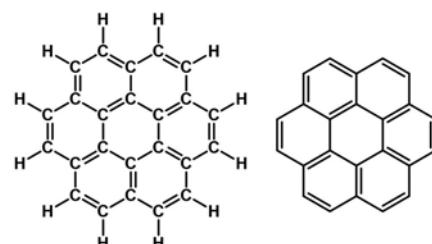


図7 コロネンの構造式(左)と略記号(右)

どの証左にもなっています。コロネンは原油中にもごく微量含まれますが、ときおり純粹な結晶として天然に産出することがあり、これがカルバチア石です。しかし、なぜコロネンなどのPAHが地質学的作用で純粹な結晶になるのかは、現在まではっきりとした証拠がありませんでした。

我々の研究グループでは、先述の愛別町の紫外線照射によって強く発光する鉱物と鹿追町のオパール中の発光原因物質をあわせて検討しました。その結果、コロネンからなるカルバチア石が見いだされ、さらに、現在までに報告例のなかったベンゾ[ghi]ペリレンを構成成分とする未知の鉱物(後の北海道石)が共存して産することが確認されました。

北海道石の成分である「ベンゾ[ghi]ペリレン」(図8)は、コロネンに対し炭素原子が2つ少ないPAHです。地質学的なコロネンの生成は、このベンゾ[ghi]ペリレンを経由していることが推測されます。このようなコロネン分子の生成メカニズムは、従来は理論計算によって予測されていましたが、我々の研究によって天然からの多量の産出をもってそれを裏付けることができました。

石油や石炭など、地質学的成因による有機化合物は、地下深部や海底に堆積した古生物の遺骸が高い圧力や温度により変質して生じるものと推測されています。北海道石においても、同様に地下深部に眠る古生物遺骸への、火山活動による熱または高温の水(熱水)の作用により生じた熱安定性分子であることが予想されます。熱水による地層中の有機物の変質と輸送は、熱水性石油という石油の生成において重要なものです。北海道石を代表とする有機鉱物は、熱水による変質が極端に進行した熱水性石油の一種とみなすことができ、この機構の解明は現在において謎が多い石油生成機構の一つの解としての意義があります。

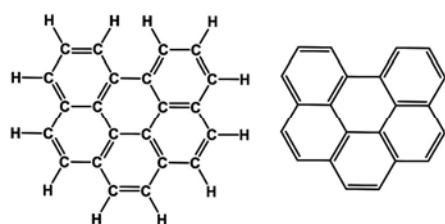


図8 ベンゾ[ghi]ペリレンの構造式(左)と略記号(右)

【用語解説】

※ 1 ベンゾ[ghi]ペリレン:組成式 $C_{22}H_{12}$ の、ベンゼン環6つよりなる多環芳香族炭化水素化合物。レモンのような淡黄色の板状結晶であり、クロロホルムなどの有機溶媒に溶けます。天然では、コロネンに伴って特定の地層層準に微量に存在するほか、石油等にも痕跡量が含まれることがあります。今回見出された北海道石は、これを構成成分とした天然の結晶です。

※ 2 国際鉱物学連合:鉱物学の発展と鉱物名の統一を目的とする、38か国の学術団体により構成される国際組織。新種鉱物の発見時においては、新鉱物・命名・分類委員会によりデータが検討され、委員の投票により新鉱物とその命名の承認・登録が行われます。

※ 3 多環芳香族炭化水素:炭素6個の六角形のベンゼン環(芳香環)骨格が複数個、六角形の辺を共有するように連結(縮合)し、分子周囲に水素が結合した炭化水素化合物。環が2つのナフタレン、3つのアントラセンとフェナントレンなどは、工業的に生産され身近にあります。環数の多いものはおもに有機化合物の燃焼によって生じ、分解されることなく環境中にとどまるため、環境汚染物質としても知られます。

※ 4 カルバチア石:天然における、コロネンを構成成分とする鉱物。1955年にトランスカルバチア(ウクライナ)で初めて発見され、その後ロシアやカリフォルニア(アメリカ合衆国)等で相次いで産出が報告されました。黄色針状結晶であり、紫外線照射により強い青から黄緑の発光を示します。

※ 5 コロネン:組成式 $C_{24}H_{12}$ の、ベンゼン環7つよりなる多環芳香族炭化水素化合物。黄色針状結晶になり、酸素不下では 1000°C の高温にも耐える高い熱安定性をもちます。天然においては、約2億5200万年前の古生代・中生代境界(P-T境界)の地層中等に微量が含まれており、その時点での地球レベルでの大規模な火災イベントが起こったことの証拠にもなっています。

※ 6 オパール:ほとんど結晶になっていない(非晶質)、水を含んだ二酸化ケイ素の鉱物。美しいものは研磨加工され、宝石として珍重されます。構造色を示す美しいノーブルオパールと、そうでないコモンオパールに分類されます。鹿追町に産するオパールはコモンオパール。

参考文献

- 井上裕貴ほか(2023):北海道で産出した多環芳香族炭化水素鉱物のキャラクタリゼーションとその多様性。日本地球惑星科学連合大会講演要旨(SCG48-P01).
- 石橋 隆ほか(2023):北海道鹿追町然別産の多環芳香族炭化水素鉱物を包有する蛍光性オパール。日本宝石学会(日本)講演要旨集, p.6.
- 岡崎智鶴子ほか(2014):北海道然別火山群に賦存する蛍光を発するオパール。地質学雑誌, 120, 口絵.
- 田中陵二ほか(2023):北海道石。新規な多環芳香族炭化水素鉱物とその生成メカニズム。日本地球惑星科学連合大会講演要旨(SCG48-11).

※図1, 4, 5, 6は紫外線を照射して撮影した写真です。