2021年9月16日(木)

口頭講演 | R3：高圧科学・地球深部

9:30 ~ 12:15 | Zoom Session 1

R3：高圧科学・地球深部

座長:川添 貴章(広島大学)、境 毅(愛媛大学)

9:30 ~ 9:45

[R3-01] ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響

「発表賞エントリー」

*山口 和貴[1]、川添 貴章[1]、井上 徹[1] (1. 広島大・院先進理工系科学)

9:45 ~ 10:00

[R3-02] オリビンーリングウッダイト相転移が誘起する軟化現象

「発表賞エントリー」

*本田 陸人[1]、久保 友明[1]、森 悠一郎[2]、後藤 佑太[1]、岩里 拓弥[3]、肥後 祐司[4]、宮原 正明[5] (1. 九大・院理、2. 東大・院理、3. 新日本非破壊検査（株）、4. （公財）高輝度光科学研究センター、5. 広島大・院理)

10:00 ~ 10:15

[R3-03] マントル遷移層~下部マントル条件下で安定な高圧含水鉱物におけるAlの影響

「発表賞エントリー」

*太田 明緒[1]、井上 徹[1]、野田 昌道[4]、柿澤 翔[1]、川添 貴章[1]、佐藤 友子[1]、新名 亨[2]、入舩 徹男[2]、坂本 直哉[3]、圷本 尚義[3] (1. 広島大・院先進理工、2. 愛媛大・GRC、3. 北海道大・院理、4. 広島大・院理)

10:15 ~ 10:30

[R3-04] Mg_2SiO_4 ワズレアイトのエンタルピーの再決定

*糀谷 浩[1]、井上 徹[2]、野田　昌道[2]、赤荻 正樹[3] (1. 学習院大・理、2. 広島大・院先進理工、3. 東大・院理)

10:30 ~ 10:45

[R3-05] アキモトアイトの格子選択配向

管 隆莉[1]、*山崎 大輔[1]、辻野 典秀[1] (1. 岡大・惑星研)

11:00 ~ 11:15

[R3-06] **$(Mg,Fe)_2SiO_4$系ポストスピネル相転移における水の影響**

篠田 由梨、*井上 徹[1]、柿澤 翔[1]、野田 昌道[3]、川添 貴章[1]、佐藤 友子[1]、新名 亨[2]、入舩 徹男[2] (1. 広島大・院先進理工、2. 愛媛大・GRC、3. 広島大・院理)

11:15 ~ 11:30

[R3-07] 輝石ーザクロ石系の高圧相転移における水の影響

*上野 恭史[1]、井上 徹[1]、野田 昌道[2]、柿澤 翔[1]、川添 貴章[1]、佐藤 友子[1]、新名 亨[3]、入舩 徹男[3]、尾原 幸治[4] (1. 広島大・院先進理工、2. 広島大・院理、3. 愛媛大・GRC、4. 高輝度光科学研究センター)

11:30 ~ 11:45

[R3-08] 硫酸コバルト六水和物(Moorhouseite)の圧力誘起相転移と未知高圧相の構造決定

*趙 政皓[1]、小松 一生[1]、山下 恵史朗[1]、鍵 裕之[1]、中野 智志[2] (1. 東大・院理、2. 物材機構)

11:45 ~ 12:00

[R3-09] Compressibility and blue-shifting OH groups of Mg(OH)F under high pressure

*Xuejing He[1], Hiroyuki Kagi[1], Kazuki Komatsu[1], Satoshi Nakano[2] (1. UTokyo, 2. NIMS)

12:00 ~ 12:15

[R3-10] ナトリウムケイ酸塩水流体の高圧下における構造

*佐藤 友子[1]、則竹 史哉[2]、山本 あかね[1]、浦川 啓[4]、若林 大佑[3]、船守 展正[3] (1. 広島大・院先進理工、2. 山梨大・院総合研究部、3. 物構研・高エネ研、4. 岡山大・院自然科学)

口頭講演 | R6：深成岩・火山岩及び サブダクションファクトリー

9:30 ~ 12:00 | Zoom Session 2

R6：深成岩・火山岩及び サブダクションファクトリー

座長:川本 竜彦(静岡大学)、亀井 淳志(島根大学)、伴 雅雄(山形大学)

9:30 ~ 9:45

[R6-01] 利尻火山における玄武岩質マグマのNa/K多様性とその成因

*谷内 元[1,2]、栗谷 豪[2]、中川 光弘[2] (1. 静大・理、2. 北大・院理)

9:45 ~ 10:00

[R6-02] 紀伊半島中央部に産する中新世玄武岩の同位体とREE組成

*佐藤 隆春[1]、相澤 正隆[2] (1. 大阪自然史博、2. 琉球大)

10:00 ~ 10:15

[R6-03] 北部九州・糸島半島に分布する志賀島塩基性岩類について

伊福 澪[1]、*宮本 知治[1]、島田 和彦[1] (1. 九州大・院理)

10:15 ~ 10:30

[R6-04] Petrogenesis of the Khangai granitoids, central Mongolia: Implications for the crustal generation

*Dolzodmaa Boldbaatar[1], Yasuhito Osanai[1], Nobuhiko Nakano[1], Atsushi Kamei[2], Tatsuro Adachi[1] (1. Kyushu Univ, 2. Shimane Univ)

10:45 ~ 11:00

[R6-05] はんれい岩ー閃緑岩ートーナル岩複合岩体：アジア大陸東縁，前期白亜紀沈み込み帯の地殻形成，北部九州の例

*大和田 正明[1]、砺山 駿吾[4]、亀井 淳志[2]、小山内 康人[3]、中野 伸彦[3]、足立 達朗[3] (1. 山口大学・院創成、2. 島根大学・院総合理工、3. 九州大学・院地球、4. アイ総合技術)

11:00 ~ 11:15

[R6-06] ICDPオマーン掘削計画による高速海嶺系の下部地殻構造

*海野 進[1]、草野 有紀[2]、石塚 治[2]、普代 貴大[3]、田村 明弘[1]、森下 知晃[1] (1. 金沢大・地球、2. 産総研・地調、3. 太平洋セメント)

11:15 ~ 11:30

[R6-07] オマーンオフィオライトの古拡大軸セグメント構造

*岡田 颯馬[1]、海野 進[2]、草野 有紀[3]、宮下 純夫[4]、足立 佳子[5] (1. 金沢大・院理、2. 金沢大、3. 産総研、4. 北海道総合地質研、5. 電中研)

11:30 ~ 11:45

[R6-08] Petrology of pumice stone in the 39 ka caldera-forming eruption of Mendeleev volcano (Kunashir Island)

[Presentation award entry]

*Alexey Kotov[1], Sergey Smirnov[2], Noriyoshi Tsuchiya[1], Masaoki Uno[1] (1. Tohoku Uni, 2. Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk)

11:45 ~ 12:00

[R6-09] **北西インドNidarオフィオライト層火成岩類の岩石学的・地球化学的研究**

「発表賞エントリー」

*佐藤 成修[1]、今山 武志[1]、Dripta Dutta[2]、金田 泰明[3]、渡部 将太[3]、長谷川 健[3]、南 雅代[4]、若杉 勇輝[4]、若木 重行[5] (1. 岡山理大、2. インド工科大学ボンベイ校、3. 茨城大、4. 名古屋大、5. JAMSTEC・高知コア研)

口頭講演 | S2: 岩石-水相互作用 （スペシャルセッション）

9:30 ~ 12:45 | Zoom Session 3

S2: 岩石-水相互作用 （スペシャルセッション）

座長:土屋 範芳(東北大・環境科学)

9:30 ~ 9:35

[greeting] セッションコンビーナー挨拶

9:50 ~ 10:05

[S2-02] 酸化的環境における火山灰及び軽石の風化変質実験

*岡部 凪紗[2]、磯部 博志[1] (1. 熊本大・院先端科学、2. 熊本大・院自然科学)

10:05 ~ 10:20

[S2-03] オマーンオフィオライトCM1A陸上掘削試料の$^{87}Sr/^{86}Sr$同位体比

*芳川 雅子[1]、柴田 知之[1]、Aminuddin Asyraf [2]、仙田 量子[3]、森下 知晃[2] (1. 広島大学・先進理工、2. 金沢大学・理工学、3. 九州大学・共創学部)

10:20 ~ 10:35

[S2-04] オマーンオフィオライト地殻―マントル遷移帯 におけるアンチゴライト脈形成と流体流動

「発表賞エントリー」

*吉田 一貴[1]、岡本 敦[1]、大柳 良介[2]、木村 正雄[3] (1. 東北大、2. 国士舘大、3. 高エネ研)

10:35 ~ 10:50

[S2-05] オマーンオフィオライト・ワジディマ蛇紋岩の炭酸塩中の流体包有物：海洋底と大陸での変成作用

「発表賞エントリー」

*犬飼 知宏[1]、川本 竜彦[1]、Godard Marguerite[2] (1. 静岡大・理、2. モンペリエ大・CNRS)

10:50 ~ 11:05

[S2-06] 掘削コア試料X線CT画像中の脈状鉱物の自動検出による浸透率構造の推定：オマーン掘削計画GTサイトへの適用

「発表賞エントリー」

*赤松 祐哉[1]、片山 郁夫[1]、岡﨑 啓史[2]、道林 克禎[3]、The Oman Drilling Project Phase 1 Science Party (1. 広島大、2. 海洋研究開発機構、3. 名古屋大)

11:05 ~ 11:20

[S2-07] Dynamics Rupturing of Hydrothermal Vein Revealed in Ichinokawa Breccia, Central Shikoku

[Presentation award entry]

*Geri Agroli[1], Masaoki Uno[1], Atsushi Okamoto[1], Noriyoshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Univ.)

11:35 ~ 11:50

[S2-08] Dissolution behaviors of silicate minerals in the presence of chelating agents under alkaline conditions

*Jiajie Wang[1], Noriaki Watanabe[1], Noriyoshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Uni.)

11:50 ~ 12:05

[S2-09] 静的相平衡解析による地殻破壊および流体流れのダイナミクスの評価

*ミンダリョワ ディアナ[1]、宇野 正起[1]、永冶 方敬[2]、土屋 範芳[1] (1. 東北大学、2. 東京大学)

12:05 ~ 12:20

[S2-10] ポロエラスティシティによる脱水分解した岩石の膠結作用：流体沈み込みへの応用

*藤田 和果奈[1]、中村 美千彦[1]、上杉 健太朗[2] (1. 東北大・院理、2. JASRI)

12:20 ~ 12:35

[S2-11] **流体包有物の合成とタンパク質の検出に関する基礎的検討**

*陳 嘯天[1]、王 佳婕[1]、平野 伸夫[1]、土屋 範芳[1] (1. 東北大・環境科学研究科)

12:35 ~ 12:45

[greeting] セッションコンビーナー挨拶

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

14:00 ~ 17:15 | Zoom Session 2

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長:小松 一生、篠崎 彩子、永嶌 真理子

14:00 ~ 14:15

[R2-01] 黄鉄鉱型$PdSb_2$の合成と単結晶構造解析

*吉朝 朗[1]、徳田 誠[2]、北原 銀河[1]、鵜木 康平[1]、中塚 晃彦[3]、杉山 和正[2] (1. 熊本大・院理、2. 東北大・金研、3. 山口大・院工)

14:15 ~ 14:30

[R2-02] swedenborgiteの化学式・結晶構造の再検討と誘電特性の考察

*本宮 秀朋[1]、吉朝 朗[1]、吉原 茉由[1]、北原 銀河[1]、鵜木 康平[1]、徳田 誠[2]、杉山 和正[2]、門馬 綱一[3]、宮脇 律郎[3] (1. 熊本大・自然科学、2. 東北大・金研、3. 国立科学博物館)

14:30 ~ 14:45

[R2-03] 京都府大谷鉱山産低対称錫石の結晶構造

*金沢 一輝[1]、栗林 貴弘[1]、長瀬 敏郎[2] (1. 東北大・院理、2. 東北大・総学博)

14:45 ~ 15:00

[R2-04] 含Al-$CaTiO_3$ペロブスカイトの構造変化

*永井 隆哉[1]、高倉 直樹[1]、松本 洋輔[1]、薛 献宇[2] (1. 北大・院理、2. 岡山大・IPM)

15:05 ~ 15:20

[R2-05] $Au_{1-x}Ag_xTe_2$系鉱物krennerite (x=0.13)とsylvanite (x=0.32)の結晶構造解析と関連金鉱物の結晶化学

「発表賞エントリー」

*北原 銀河[1]、吉朝 朗[1]、本宮 秀朋[1]、徳田 誠[2]、杉山 和正[2]、門馬 綱一[3]、宮脇 律郎[3] (1. 熊大・院理、2. 東北大・金研、3. 科博)

15:20 ~ 15:35

[R2-06] Fe,CoおよびNiを含むPentlanditeの陽イオン分布の決定

「発表賞エントリー」

*市村 卓視[1]、徳田 誠[2]、杉山 和正[2]、吉朝 朗[3]、三河内 岳[4] (1. 東北大・院工、2. 東北大・金研、3. 熊大・理、4. 東大・総博)

15:35 ~ 15:50

[R2-07] 珪灰鉄鉱ilvaiteの構造解析：Fe^{2+},Fe^{3+}およびMn^{2+}の分布

「発表賞エントリー」

*井上 裕太郎[1]、川又 透[2]、三河内 岳[3]、杉山 和正[2] (1. 東北大・院工、2. 東北大・金研、3. 東京大学・総合研究博物館)

15:50 ~ 16:05

[R2-08] Cs交換菱沸石の高温単結晶X線構造解析：脱水挙動の結晶学的研究

「発表賞エントリー」

*河田 尚美[1,2]、藤原 惠子[1]、大川 真紀雄[3]、中塚 晃彦[1] (1. 山口大・院創成、2. 広島大・N-BARD、3. 広島大・院先進理工)

16:10 ~ 16:25

[R2-09] CaO-MgO-Li_2O-V_2O_5フラックスにおけるクリストバライトとトリディマイトの晶出： 非晶質シリカの等温加熱実験

*阿部 利弥[1] (1. 山口大・理)

16:25 ~ 16:40

[R2-10] 構造中にバリウムを含むカルサイトの高圧下での挙動

*鍵 裕之[1]、斉藤 綾花[1] (1. 東大・院理)

16:40 ~ 16:55

[R2-11] 非晶質炭酸カルシウムを経由したカルサイト格子中へのL-アスパラギン酸の取り込み

*丸形 詩歩[1]、鍵 裕之[1]、小松 一生[1] (1. 東大・院理)

16:55 ~ 17:10
[R2-12] 「けい酸加里」肥料の鉱物学的特徴と土壌中における溶解プロセス

*大藤 弘明[1]、竹内 洋貴[2]、当真 要[3]、羽生 友治[2] (1. 東北大・院理、2. 開発肥料（株）、3. 北大・農)

17:10 ~ 17:15
[discussion] 総合討論

口頭講演 | R3：高圧科学・地球深部

14:00 ~ 15:00 | Zoom Session 1

R3：高圧科学・地球深部

座長:川添 貴章(広島大学)

14:00 ~ 14:15
[R3-11] 高圧鉱物の逆相転移カイネティクス

*久保 友明[1]、嘉村 航[1]、今村 公裕[1]、丹下 慶範[2]、肥後 祐司[2]、宮原 正明[3] (1. 九州大・院理、2. JASRI、3. 広島大・院理)

14:15 ~ 14:30
[R3-12] 下部マントル最上部条件におけるAlを含む無水ブリッジマナイトの存在可能領域

*野田 昌道[1]、井上 徹[2]、柿澤 翔[2]、川添 貴章[2]、新名 亨[3]、入舩 徹男[3]、尾原 幸治[4] (1. 広島大・院理、2. 広島大・院先進理工、3. 愛媛大・GRC、4. 高輝度光科学研究センター)

14:30 ~ 14:45
[R3-13] レニウムマルチメガバール圧力スケールによる内核の密度欠損

*大谷 栄治[1]、生田 大穣[1]、福井 宏之[2,3]、坂巻 竜也[1]、石川 大輔[4,3]、バロン アルフレッド[3,4] (1. 東北大・院理、2. 兵庫県立大・院理、3. 理化学研究所、4. 高輝度光科学研究センター)

14:45 ~ 15:00
[R3-14] $(FeO)_m(Fe_2O_3)_n$酸化鉄の高圧力下電気伝導度

「発表賞エントリー」

*米谷 珠萌[1]、新名 良介[1]、石井 貴之[2]、河口 沙織[3] (1. 明治大・院理工、2. BGI/HPSTAR、3. JASRI)

口頭講演 | R4：地球表層・環境・生命

14:00 ~ 17:15 | Zoom Session 3

R4：地球表層・環境・生命

座長:福士 圭介(金沢大学)、横山 正(広島大学)、川野 潤(北海道大学)、佐久間 博(物質材料研究機構)、宇都宮 聡(九州大学)

14:00 ~ 14:15

[R4-01] 表面錯体モデリングによる酸化物のモリブデン吸着形態の解析

「発表賞エントリー」

*奥山 晃浩[1]、福士 圭介[1]、柏原 輝彦[2] (1. 金大・院理、2. JAMSTEC)

14:15 ~ 14:30

[R4-02] 福島第一原子力発電所から放出されたプルトニウム含有デブリ微粒子

*宇都宮 聡[1] (1. 九州大・院理)

14:30 ~ 14:45

[R4-03] 環境中における放射性セシウムの鉱物への吸着特性に係る研究 -角閃石、長石への吸着-

*萩原 大樹[1]、小西 博巳[2] (1. 原子力機構、2. 新潟大学)

14:45 ~ 15:00

[R4-04] Speciation and solubility of arsenic, lead, and cadmium in contaminated soils from Kamegai mine tailing, Toyama, Japan

*Baasansuren Gankhurel[1], Keisuke Fukushi[1], Akitoshi Akehi[1], Yoshio Takahashi[2], Natsumi Takeda[1], Xiaolan Zhao[3], Kazuo Kawasaki[4] (1. Kanazawa Uni., 2. Uni. of Tokyo, 3. Chang`an Uni., 4. Uni. of Toyama)

15:00 ~ 15:15

[R4-05] 汚染土壌からの重金属溶出挙動：表面錯体モデリングによるアプローチ

*武田 夏泉[1]、奥山 晃浩[1]、バーサンスレン ガンクレル[1]、福士 圭介[1] (1. 金沢大・院理)

15:15 ~ 15:30

[R4-06] 人工風化金雲母中の層間構造変化

*井上 紗綾子[1]、田村 堅志[2]、緑川 慶[2,3]、小暮 敏博[4] (1. 愛媛大・GRC、2. 物材機構、3. 法政大、4. 東大・院理)

15:45 ~ 16:00

[R4-07] サポナイト－アンモニウム相互作用：セレス初期海洋のアンモニウム濃度制約

*徳門 弘都[1]、福士 圭介[2]、関根 康人[3]、井上 浩介[1] (1. 金沢大学・院理、2. 金沢大学環日本海域研究センター、3. 東京工業大学)

16:00 ~ 16:15

[R4-08] 生物起源あられ石におけるNa置換による格子定数変化

*奥村 大河[1]、吉村 真裕[1]、小暮 敏博[1] (1. 東大・院理)

16:15 ~ 16:30

[R4-09] 炭酸カルシウム1/2水和物の生成条件

*酢山 真衣[1]、福士 圭介[1]、北島 卓真[1] (1. 金沢大・院理)

16:30 ~ 16:45

[R4-10] 間隙中の空気が炭酸塩鉱物の溶解を特に低減させる理由

*横山 正[1]、西山 直毅[2] (1. 広島大・院先進理工、2. 筑波大・院生命環境)

16:45 ~ 17:00

[R4-11] 低温条件における非晶質マグネシウム炭酸塩の溶解度

*北島 卓磨[1]、福士 圭介[2]、関根 康人[3]、依田 優大[4]、ガンフレル バーサンスレン[1]、ダバースレン ダバードルジ[5]、高橋 嘉夫[6] (1. 金沢大・院理、2. K-INET、3. 東京大・院理、4. ELSI、5. モンゴル大、6. 東京大)

17:00 ~ 17:15

[R4-12] **イリデッセントラブラドライト長石の炭素軽元素の混入**

*三浦 保範[1] (1. 元山口大学・理)

口頭講演 | R8：変成岩とテクトニクス

15:30 ~ 17:00 | Zoom Session 1

R8：変成岩とテクトニクス

座長:遠藤 俊祐(島根大学)、纐纈 佑衣(名古屋大学)

15:30 ~ 15:45

[R8-01] ラマン地質圧力計における問題点の検証

*纐纈 佑衣[1]、冨岡 優貴[1]、西山 忠男[2]、榎並 正樹[3] (1. 名古屋大・院環境、2. 熊本大学、3. 名古屋大学)

15:45 ~ 16:00

[R8-02] **超高圧変成岩のレオロジー研究～中国大別山のヒスイ石英岩を例として～**

*道林 克禎[1]、浅野 航平[1]、竹林 智大[1] (1. 名古屋大学・院環境)

16:00 ~ 16:15

[R8-03] **四国西部, 唐崎マイロナイトの変形温度条件の制約**

*中村 佳博[1]、宮崎 一博[1] (1. 産総研地質調査総合センター)

16:15 ~ 16:30

[R8-04] Coalescing detrital zircon geochronology and litho-structural mapping in identification of MBT in Himachal Himalayas

*Sarkar Dyuti Prakash[1]、Ando Jun-ichi[1]、Das Kaushik[1]、Ghosh Gautam[2] (1. Hiroshima Uni.、2. Presidency Uni.)

16:30 ~ 16:45

[R8-05] **The Physico-chemical evolution of carbonaceous material during low-grade metamorphism of Archean stromatolites by Raman spectroscopy and carbon isotopes**

*Sasidharan Kiran[1]、Satish-Kumar Madhusoodhan[1]、Nakamura Yoshihiro[2]、Hokada Tomozaku[3]、Ohfuji Hiroaki[4] (1. Niigata Uni.、2. Geological Survey of Japan, AIST、3. National Institute of Polar Research、4. Tohoku Uni.)

16:45 ~ 17:00

[R8-06] インドSarwar-Junia断層帯に露出するシュードタキライト形成の摩擦溶融プロセス

*岡崎 淳哉[1]、安東 淳一[1]、Das Kaushik[1] (1. 広島大・院理)

口頭講演 | R3：高圧科学・地球深部

2021年9月16日(木) 9:30 ~ 12:15 | Zoom Session 1

R3：高圧科学・地球深部

座長:川添 貴章(広島大学)、境 毅(愛媛大学)

[座長]
境　　毅：R3-01～R3-07
川添 貴章：R3-08～R3-10

9:30 ~ 9:45

[R3-01] ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響

「発表賞エントリー」

*山口 和貴[1]、川添 貴章[1]、井上 徹[1] (1. 広島大・院先進理工系科学)

9:45 ~ 10:00

[R3-02] オリビンーリングウッダイト相転移が誘起する軟化現象

「発表賞エントリー」

*本田 陸人[1]、久保 友明[1]、森 悠一郎[2]、後藤 佑太[1]、岩里 拓弥[3]、肥後 祐司[4]、宮原 正明[5] (1. 九大・院理、2. 東大・院理、3. 新日本非破壊検査（株）、4. （公財）高輝度光科学研究センター、5. 広島大・院理)

10:00 ~ 10:15

[R3-03] マントル遷移層~下部マントル条件下で安定な高圧含水鉱物におけるAlの影響

「発表賞エントリー」

*太田 明緒[1]、井上 徹[1]、野田 昌道[4]、柿澤 翔[1]、川添 貴章[1]、佐藤 友子[1]、新名 亨[2]、入舩 徹男[2]、坂本 直哉[3]、坎本 尚義[3] (1. 広島大・院先進理工、2. 愛媛大・GRC、3. 北海道大・院理、4. 広島大・院理)

10:15 ~ 10:30

[R3-04] Mg_2SiO_4 ワズレアイトのエンタルピーの再決定

*糀谷 浩[1]、井上 徹[2]、野田　昌道[2]、赤荻 正樹[3] (1. 学習院大・理、2. 広島大・院先進理工、3. 東大・院理)

10:30 ~ 10:45

[R3-05] アキモトアイトの格子選択配向

管 隆莉[1]、*山崎 大輔[1]、辻野 典秀[1] (1. 岡大・惑星研)

10:45 ~ 11:00

休憩

11:00 ~ 11:15

[R3-06] **$(Mg,Fe)_2SiO_4$系ポストスピネル相転移における水の影響**

篠田 由梨、*井上 徹[1]、柿澤 翔[1]、野田 昌道[3]、川添 貴章[1]、佐藤 友子[1]、新名 亨[2]、入舩 徹男[2] (1. 広島大・院先進理工、2. 愛媛大・GRC、3. 広島大・院理)

11:15 ~ 11:30

[R3-07] 輝石ーザクロ石系の高圧相転移における水の影響

*上野 恭史[1]、井上 徹[1]、野田 昌道[2]、柿澤 翔[1]、川添 貴章[1]、佐藤 友子[1]、新名 亨[3]、入舩 徹男[3]、尾原 幸治[4] (1. 広島大・院先進理工、2. 広島大・院理、3. 愛媛大・GRC、4. 高輝度光科学研究センター)

11:30 ~ 11:45

[R3-08] 硫酸コバルト六水和物(Moorhouseite)の圧力誘起相転移と未知高圧相の構造決定

*趙 政皓[1]、小松 一生[1]、山下 恵史朗[1]、鍵 裕之[1]、中野 智志[2] (1. 東大・院理、2. 物材機構)

11:45 ~ 12:00

[R3-09] Compressibility and blue-shifting OH groups of Mg(OH)F under high pressure

*Xuejing He[1], Hiroyuki Kagi[1], Kazuki Komatsu[1], Satoshi Nakano[2] (1. UTokyo, 2. NIMS)

12:00 ~ 12:15

[R3-10] ナトリウムケイ酸塩水流体の高圧下における構造

*佐藤 友子[1]、則竹 史哉[2]、山本 あかね[1]、浦川 啓[4]、若林 大佑[3]、船守 展正[3] (1. 広島大・院先進理工、2. 山梨大・院総合研究部、3. 物構研・高エネ研、4. 岡山大・院自然科学)

ウォズリアイトの溶融温度に及ぼす高酸素分圧の影響

山口和貴*、川添貴章、井上徹 （広島大・院先進理工）

Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite

Kazutaka YAMAGUCHI*, Takaaki KAWAZOE, Toru INOUE
(Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.)

1．はじめに

地球のマントル遷移層上部の約 60%はカンラン石の高圧相であるウォズリアイトで構成されている。マントル遷移層には海洋プレートの沈み込みにより水や3価の鉄イオンが供給されている。3 価の鉄イオンが加わった MgO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2 系は MgO-FeO-SiO_2 系と比較して下部マントルの融点を下げることが分かっている（Sinmyo et al., 2019)。しかし、マントル遷移層上部のウォズリアイトの溶融温度に及ぼす3価の鉄イオン、すなわち高酸素分圧の影響はこれまでに研究されていない。そこで本研究では、川井型マルチアンビル装置を用いてマントル遷移層上部のウォズリアイトの溶融温度に及ぼす高酸素分圧の影響を明らかにするための実験を行った。

2．実験方法

出発物質にはサンカルロス産カンラン石の粉末を用いた。出発物質は、酸素分圧バッファーとともに Au カプセルに封入した。

高温高圧実験は、広島大学設置の川井型マルチアンビル装置 MAPLE600 を用いて行った。実験は 16.6 GPa で 1300℃と 1500℃の条件でそれぞれ 2 回行った。これらの温度圧力条件を 10 分から 30 分保持し急冷した。酸素分圧は Re-ReO_2 バッファーと Mo-MoO_2 バッファーを用いて制御した。

回収試料は、鏡面研磨後、反射顕微鏡および電子プローブマイクロアナライザーを用いて観察し、化学組成を分析した。回収試料の相同定には、顕微ラマン分光法を用いた。

3．結果および考察

1500℃で Re-ReO_2 バッファーを用いた高酸素分圧の条件で急冷結晶が観察された。一方、Mo-MoO_2 を用いた低酸素分圧の条件では急冷結晶は観察されなかった。

$(Mg_{0.9},Fe_{0.1})_2SiO_4$ 組成のウォズリアイトは低酸素分圧下において 2300℃で溶融する (Ohtani et al., 1998)。よって本実験の結果に基づくとウォズリアイトの溶融温度は高酸素分圧の影響により約 800℃下がると言える。

Keywords: Wadsleyite, Ferric iron, High oxygen fugacity, Melting temperature

*Corresponding author: m213373@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

オリビン－リングウッダイト相転移が誘起する軟化現象

本田陸人*[1], 久保友明[1], 森悠一郎[2], 後藤佑太[1], 岩里拓弥[3], 肥後祐司[4], 宮原正明[5]
([1]九大理, [2]東大理, [3]新日本非破壊検査, [4]JASRI, [5]広大理)

Rheological weakening induced by the olivine-ringwoodite transformation

R. Honda*[1], T. Kubo[1], Y. Mori[2], Y. Goto[1], T. Iwasato[3], Y. Higo[4], M. Miyahara[5]
([1] Kyushu Univ., [2] U Tokyo, [3] SHK, [4] JASRI, [5] Hiroshima Univ.)

1．はじめに

沈み込む冷たいスラブでは主要鉱物であるオリビンの非平衡相転移による細粒化によって，深部プレートの軟化や深発地震の原因となるせん断不安定化が起こると考えられている。これまで低圧下(1-2GPa)で相転移するアナログ物質での実験が多く行われてきた。本研究では，D111 型高圧変形装置に新たに8素子アコースティックエミッション(AE)測定システムを開発・実装し，マントル遷移層領域(~13-23 GPa)で相転移誘起の岩石の軟化やせん断不安定化現象を直接，実験的に検討する。

2．実験方法

放射光施設 PF-AR NE7 に設置の D111 型高圧変形装置を用いて，~10-20GPa, 500-1100℃，歪み速度 0.4-7.5x10^{-5}s^{-1} の条件で，San Carlos オリビン(Ol)多結晶の一軸圧縮応力場における変形-相転移挙動の X 線その場観察実験を行なった。60keV の単色 X 線を用いて，約 1-5 分毎に 2 次元 X 線回折パターンとラジオグラフィーを時分割測定し，相転移速度と応力-歪曲線を測定した。また，九州大学の D111 型装置に 8 素子 AE 測定システムを組み込み，NE7 と同じ温度圧力条件で試料急冷法による実験を行なった。回収試料の微細組織は FE-SEM，EBSD 等を用いて観察した。

3．結果・考察

相転移は過剰圧が大きいほどより低温で進行し，20GPa では~720℃，16GPa では~750℃でリングウッダイト(Rw)へ，14GPa では~990℃でワズレアイト(Wds)への相転移が起こった。

Fig.1 に圧力 20GPa で 1000℃までの昇温変形中に得られた相転移速度と応力-歪み曲線を示す。新相 Rw の応力はオリビンの 10-20 %程度と非常に小さく，昇温に依らず変化しなかった。同じ圧力で800℃等温変形した場合，Rw応力は最初小さいが時間とともに硬化した。これらRw の変形挙動は相転移による細粒化とその後の粒成長を考慮した拡散クリープで説明できそうである。一方で母相 Ol の応力はパイエルス機構で説明可能であるが，相転移の後半ではより軟化している。これらの観察から，低温大過剰圧下で硬い母相 Ol から細粒で軟らかい新相 Rw が出現し，相転移後半ではその新相が連結して試料全体の軟化に至っている可能性が示唆される。

回収試料では，母相 Ol 粒内に多様な Rw ラメラが発達していた。その伸張方向や直線性にはばらつきがあり，応力場や母相の結晶方位に依存していないように見える。ラメラはサブミクロンの超微細粒子からなり，細粒化による軟化現象を支持する。一方，800℃等温変形の試料では相転移率が低くラメラがより細く発達している。そこでは，ラメラに沿ってすべり変位をもつ場合もあり，せん断不安定化も示唆された。しかし，同条件の急冷実験では，AE が検出されていない。すべり量が数 μm 程度と小さいため AE を検出できていないか，または安定すべりなのかもしれない。今後は軟化とせん断不安定化条件の制約を行ない，両現象の詳細を検討していく。

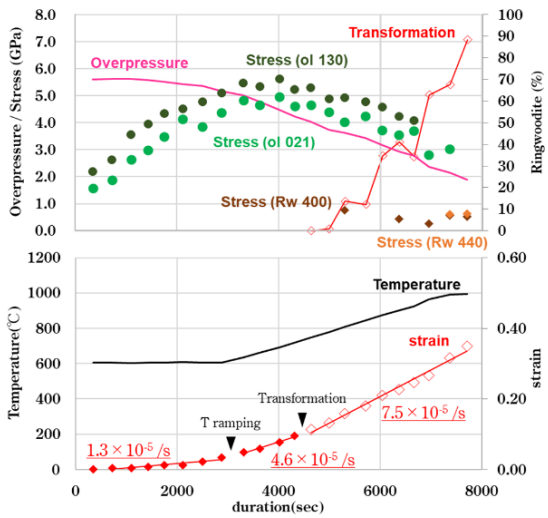


Fig1. 一軸圧縮変形場におけるオリビン-リングウッダイト相転移の放射光その場観察結果（Run oldt12, 圧力 20GPa 付近)。平衡相境界からの過剰圧，温度，歪量，相転移量および各相の応力の時間変化

Keywords: slab weakening, deep earthquake, transformation, in-situ X-ray observation, acoustic emission
*Corresponding author: honda.rikuto.860@s.kyushu-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

マントル遷移層～下部マントル条件下で安定な高圧含水鉱物におけるAlの影響

太田明緒*、井上徹、野田昌道、柿澤翔、川添貴章、佐藤友子（広島大）
新名亨、入舩徹男（愛媛大）、坂本直哉、坎本尚義（北海道大）

Effect of Al on high pressure hydrous minerals stable under mantle transition zone and lower mantle conditions

Akio Ohta*, Toru Inoue, Masamichi Noda, Sho Kakizawa, Takaaki Kawazoe, Tomoko Sato (Hiroshima Univ.), Toru Shinmei, Tetsuo Irifune (Ehime Univ.), Naoya Sakamoto, Hisayoshi Yurimoto (Hokkaido Univ.)

水は地球表層に大量に存在する主要な揮発成分の一つであり、スラブの沈み込みによって常に地球内部へ供給され、鉱物の物性や溶融温度に大きな影響を与えている。マントルの主要構成鉱物はolivineであり、その高圧相であるwadsleyite (Wd) 及びringwoodite (Rw) には2-3wt%もの水が含まれ得ることが実験的に明らかにされ、マントル遷移層は水の貯蔵庫となり得ることが指摘されている（Inoue et al., 1995）。近年ダイヤモンド包有物中に含水Rwが発見され（Pearson et al., 2014）、マントル遷移層は少なくとも局所的には含水化していることが示され、地球内部の水の議論は活発化してきている。一方、沈み込むプレート物質中でMg、Fe、Si に次いで多く存在する元素・Alの価数は奇数（Al^{3+}）であるため、H^+とのカップリング置換により鉱物中の含水量を増加させる可能性がある。ただし、Al置換の影響は結晶構造の違いにより異なることが予想される。そこで、各種高圧含水鉱物におけるAl置換様式の違いについて明らかにするため、実験的研究を行った。

高温高圧実験には愛媛大学GRC及び広島大学超高圧研究室設置のマルチアンビル型高圧発生装置を使用した。出発物質にはMg_2SiO_4-Al_2O_3-H_2O系の酸化物・水酸化物の混合体を用い、Al量を変えた四種類のものを用意した。実験条件はマントル遷移層条件を再現するため、15-20 GPa、1400 ℃に設定した。回収試料は鏡面研磨後、反射電子像による組織観察及びEPMAによる化学組成の測定を行った。試料の含水量は、北海道大学坎本研究室設置のSIMSを用いて測定した。

今回の生成された鉱物、Wd、phase E、superhydrous phase B、phase DのSiO_2量は約20-50 wt%とかなり幅があり、含水量の見積もりにマトリックス効果と呼ばれるSiO_2量の違いによる影響が出ると想定される。よって、Kakizawa et al. (2018) 及びその際に測定された標準物質を用いてこのSiO_2量の違いによるマトリックス効果を定式化し、その補正値を用いて含水量の見積もりを行った。

今回の結果は、Siサイトが6配位の鉱物では$Si^{4+} \rightleftarrows Al^{3+} + H^+$の置換が起こりやすい一方、Siサイトが4 配位の鉱物ではこの含水置換は起こりにくいことを明瞭に示している。この結果は限界イオン半径比からの考察と調和的である。このように、Al^{3+}とH^+のカップリング置換は6配位のSiサイトを持つ場合に起きやすいことが明らかとなった。下部マントル鉱物はSiサイトが6配位であることから、$Si^{4+} \rightleftarrows Al^{3+} + H^+$の置換により多少の含水化を起こしている可能性がある。

References
[1] Inoue et al. (1995) Geophys. Res. Lett., 22, 117-120.
[2] Pearson et al. (2014) Nature, 507, 221-224.
[3] Kakizawa et al. (2018) Am. Min., 103, 1221-122.

Keywords: hydrous phase, mantle transition zone, coupling substitution, water content, lower mantle
*Corresponding author: m206383@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Mg_2SiO_4 ワズレアイトのエンタルピーの再決定

糀谷浩*（学習院大・理）、井上徹、野田昌道（広島大・院先進理工）、
赤荻正樹（東大・院理）

Redetermination of enthalpy of Mg_2SiO_4 wadsleyite

Hiroshi Kojitani* (Sci., Gakushuin Univ.), Toru Inoue, Masamichi Noda (Advanced Sci. and Eng., Hiroshima Univ.), Masaki Akaogi (Sci., Univ. Tokyo)

鉱物の高温高圧下での安定性を熱力学的に検討する場合、ギブスエネルギーの大部分を占めるのがエンタルピーであり、熱力学計算による相転移圧はこのエンタルピー値に大きく影響を受ける。マントル遷移層の主要構成鉱物の一つと考えられているワズレアイト（Wd）の Mg 端成分 Mg_2SiO_4 Wd のエンタルピー値は、Akaogi et al. (2007) による落下溶解エンタルピー測定によって既に決定されている。しかし、かなり大きな測定誤差のため、計算される相転移境界線には大きな不確実さが伴っていた。そこで、本研究では単結晶の Mg_2SiO_4 フォルステライト（Fo）から高圧合成された純粋な Mg_2SiO_4 Wd について再度落下溶解エンタルピー測定を行うことにより、精度のよいエンタルピーの決定を試みた。

熱量測定用の Mg_2SiO_4 Wd は、愛媛大学 GRC 設置の川井型マルチアンビル高圧発生装置を用いて、出発物質の単結晶 Mg_2SiO_4 Fo を 16 GPa, 1773 K で 1 時間半保持後、急冷回収することにより高圧合成した。X 線回折測定とラマン分光測定により、高圧回収試料は Wd 単相であることを確認した。熱量測定にはカルベー型高温熱量計を使用し、試料の溶解を促進させるため Ar ガスによるバブリング法を併用した。約 3〜4 mg の粉末状の試料をペレットに圧し固め、熱量計の外（室温）から 978 K に保たれた熱量計内のホウ酸鉛（$2PbO \cdot B_2O_3$）溶媒に落下・溶解させたときのエンタルピーを測定した。

7 回分の測定データの平均値から、Mg_2SiO_4 Wd の落下溶解エンタルピーは 141.38±1.13 kJ/mol と決定された。本研究の測定値は、Akaogi et al. (2007) の 142.19±2.65 kJ/mol と比べると誤差の範囲内で一致してはいるが、落下溶解エンタルピー値自体は約 0.8 kJ/mol 小さい。また測定誤差は半分以下に抑えられた。この結果は、Mg_2SiO_4 Wd が従来考えられていたよりも格子エネルギー的にわずかながら不安定であることを示し、熱力学的に計算される Mg_2SiO_4 Wd の温度－圧力安定領域は、従来のものに比べ狭くなることが予想される。

引用文献

Akaogi et al. (2007) Phys. Chem. Miner., 34, 169－183.

Keywords: wadsleyite, enthalpy, drop-solution calorimetry, thermodynamics, high-pressure synthesis.

*Corresponding author: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

アキモトアイトの格子選択配向

管隆莉、山崎大輔、辻野典秀（岡大惑星研）

Lattice preferred orientation of akimotoite

Longli GUAN, Daisuke YAMAZAKI*, Noriyoshi TSUJINO (IPM, Okayama Univ.)

地球のマントル遷移帯には地震波速度の異方性が観測されている。一般的に地震波速度の異方性は、構成鉱物が弾性的異方性を呈する場合にはその格子選択配向で説明可能である。また、格子選択配向はマントル流動などの固体流動によって形成される。すなわち、実験的な変形流動場における格子選択配向の様式を明らかにすることにより、地震波速度異方性の観測をマントル流動と結びつけることが可能となる。

マントル遷移帯下部は主要にリングウッダイトとメジャライトで構成されており、両者とも弾性的異方性が弱い。他方、沈み込んで行くスラブのような低温領域では、アキモトアイトが出現する。アキモトアイトはイルメナイト構造をしており、弾性的異方性が強い。

そこで、本研究では、新たに開発導入された D111 型マルチアンビル型高圧変形装置を用いて、~22 GPa・1000-1300℃でアキモトアイト多結晶体の変形実験を行った。回収試料に対して、FE-SEM に装着された EBSD 装置、あるいは 2 次元X線回折法により、結晶方位の測定を行った。

図 1 にはその代表的な測定結果を示している。顕著なスベリ方向は確認されなかったが、スベリ面は顕著に確認され、(0001)面となる。これらの結果は、結晶構造から推定される結果といい一致を示しており、応力緩和試験での先行研究（Shiraishi et al., 2008）における高温（>1200℃）でのパターンと調和的である。一方で、先行研究で観察された低温（1000℃）での選択配向パターンの変化は見られなかった。アキモトアイトの弾性定数から算出された変形した試料の弾性波速度は、水平方向の流動が卓越する場合には、方位角方向に対称的なモデルにおいては、水平方向に偏向した地震波速度が鉛直方向のそれよりも大きい（V_{SH}>V_{SV}）というよくある異方性を示す。これは、マントル遷移帯下部で観測されている V_{SV}>V_{SH} という異方性を水平方向の流動変形で説明することは困難であることを意味している。

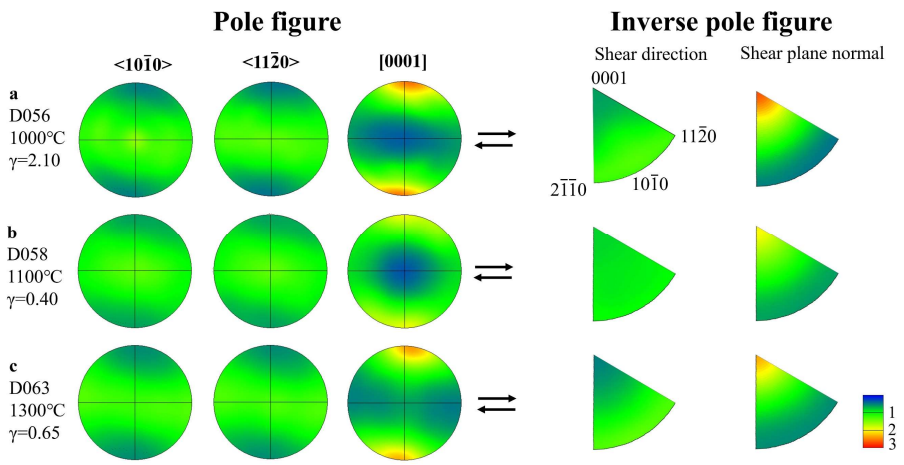


図 1. 剪断変形された試料の極点図（左図）と逆極点図。剪断方向は矢印で示されている。

Keyword: akimotoite, lattice preferred orientation, deformation, high-pressure
Corresponding author: dy@misasa.okayama-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

$(Mg,Fe)_2SiO_4$ 系ポストスピネル相転移における水の影響

篠田由梨，井上徹*，柿澤翔，野田昌道，川添貴章，佐藤友子
（広島大・院先進理工），新名亨，入舩徹男（愛媛大・GRC）

Effect of water on the post-spinel transition in $(Mg,Fe)_2SiO_4$ system

Yuri SHINODA, Toru INOUE*, Sho KAKIZAWA, Masamichi NODA, Takaaki KAWAZOE, Tomoko SATO (Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ.), Toru SHINMEI, Tetsuo IRIFUNE (GRC, Ehime Univ.)

[はじめに]

地球深部 660km には顕著な地震波速度不連続面があり，ringwoodite (Rw) から bridgmanite (Brg) と ferropericlase (fPc) への分解相転移である「ポストスピネル相転移」が原因と考えられている。一方，Rw には 2-3wt%もの H_2O が結晶構造中に含まれ得ることが実験的に明らかにされていたが, 実際にダイヤモンド包有物中に含水 Rw が発見され, マントル遷移層中の水の存在が現実となった。

ポストスピネル相転移境界における水の影響については Mg_2SiO_4-H_2O 系で先行研究が行われ（Higo et al., 2001），相転移圧力が高圧側に移動することが報告された。一方, この相転移境界においては Fe の影響があまり大きくないことが指摘されていたが（Ito and Takahashi, 1989)，最近今までの相転移共存ループとは異なる相図が提示された（Ishii et al., 2019)。このように Fe の影響を再検討する必要がでてきた。

したがって本研究ではポストスピネル相境界における水の影響について「Fe」を含んだ系で，すなわち Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 二成分系で明らかにすることを目的に高圧実験を行った。加えて比較として無水相図の再検討も同時に行った。

[実験方法]

高温高圧実験は愛媛大学GRC及び広島大大学超高圧研究室設置のマルチアンビル型高圧発生装置（ORANGE-3000及びMAPLE-600）を用いて行った。実験条件は23.5-24.3GPa, 1650℃, 保持時間は3時間であった。

無水系の出発物質にはMg:Feのモル比を変えた4種類の試料（Fe 0, 5, 10, 20 mol%）を金の箔で区切って1つのAuPdカプセルに封入した。また含水系ではMg:Fe比が9:1 (Fe 10 mol%) のマントルオリビン組成のものに，水は$Mg(OH)_2$で導入し，含水量は1 wt%で固定してAuPdカプセルに封入した。

高圧実験では無水系含水系カプセルを同一セルに封入し, 同一温度圧力条件で比較できるようにした。試料は回収後鏡面研磨し，XRD，SEM，EPMAを用いて解析を行った。

[結果及び考察]

＜無水と含水での比較＞

23.8 GPaでは，Fe10(Mg:Fe=9:1)の試料において無水含水ともBrgとRwの共存がみられた。しかし24GPaでは，Fe10の試料において無水ではBrgのみ，含水ではRwとBrgの共存がみられた。よって水の影響により相転移圧力が約0.2 GPa高くなることが明らかとなった。この結果はMg_2SiO_4端成分での先行研究の結果（Higo et al., 2001）と調和的である。またBrgに比較してRw中に水を多く含むことも調和的である。

＜無水でのFe量による比較＞

無水の試料においては, Fe量が増えるにしたがい，単調に相転移圧力が低くなった。この結果は従来のIto and Takahashi (1989) と一致し，Ishii et al.(2019)とは異なる。更なる検討が必要と思われる。

References

[1] Higo et al. (2001) Geophys. Res. Lett., 28, 3505-3508.

[2] Ito and Takahashi (1989) J. Geophys. Res., 94, 10637-10646.

[3] Ishii et al. (2019) Nat. Geosci., 12, 869-872.

Key words: post-spinel transition, high pressure experiment, effect of water, effect of Fe content

Corresponding author: toinoue@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

輝石－ザクロ石系の高圧相転移における水の影響

上野恭史*、井上徹、野田昌道、柿澤翔、川添貴章、佐藤友子（広島大・先進理工）、新名亨、入舩徹男（愛媛大・GRC）、尾原幸治（JASRI）

The effect of water on the high-pressure phase transition of pyroxene–garnet system

Yasushi UENO*, Toru INOUE, Masamichi NODA, Sho KAKIZAWA, Takaaki KAWAZOE, Tomoko SATO (Hiroshima Univ.), Toru SHINMEI, Tetsuo IRIFUNE (Ehime Univ.), Koji OHARA (JASRI)

2014 年にダイヤモンド包有物中に天然含水 ringwoodite が発見され、少なくとも局所的にはマントル遷移層に 1.5 wt%の水が含まれていることが明らかになった(Pearson et al., 2014)。現在までにマントル組成の約 6 割を占めるカンラン石系は無水及び含水条件で多くの研究が行われてきたが、残りの 4 割を占める輝石－ザクロ石系での含水条件下での研究結果は乏しい。そのため、本研究では輝石－ザクロ石 2 成分系相図における水の影響を明らかにするために実験的研究を行った。今回は特にマントル遷移層下部から下部マントル上部にかけて起こる garnet (Gar) - bridgmanite (Brg) 相転移に焦点を当て、水の影響の検討を行った。

高温高圧実験は川井型高圧発生装置である広島大学 MAPLE600 及び愛媛大学(GRC) ORANGE3000 を使用した。実験条件は、マントル遷移層下部から下部マントル上部に相当する圧力 21~26 GPa で行い、温度は 1600℃で固定した。出発組成は$MgSiO_3$-Al_2O_3系で無水と含水の試料を用意した。特にAl_2O_3量については、それぞれパイロライト組成で晶出する下部マントル Brg 及びマントル遷移層 Gar の Al 量に相当するものを用いた。出発物質には無水ではガラスの塊を、含水では酸化物・水酸化物粉末混合体を用いた。出発物質に用いたガラスの塊は、SPring-8 BL04B2 設置のレーザー加熱浮遊炉装置にて合成した。回収試料は SEM、EPMA、XRD での分析を行った。

＜水の影響＞ 23 GPa の無水試料では akimotoite (Ak) + Brg + Gar の三相共存であったが、含水試料では Brg + Gar の二相共存であった。このことから水の影響により、Ak - Brg の相転移境界が低圧側へシフトすることが明らかになった。

＜Gar の組成＞ ガラスロッドを用いた無水試料では粒径が 1 ㎛以下であったため、化学組成は Irifune et al.(1996)で報告された化学組成－格子定数関係を参考に格子定数から見積もった。一方で酸化物混合粉末を用いた含水試料では 10 ㎛程度まで粒成長したため EPMA で直接化学組成を測定した。その結果、先行研究（例えば Kubo & Akaogi,2000）の Gar の Al_2O_3 の固溶量よりもかなり多くなった。本結果については更なる検討を進めている。

References

[1] Pearson et al. (2014) Nature, 507, 221-224.

[2] Irifune et al. (1996) Phys. Earth Planet. Inter., 96, 147-157.

[3] Kubo & Akaogi (2000) Phys. Earth Planet. Inter., 121, 85-102

Key words: pyroxene-garnet system, bulk glass, wet condition, garnet-bridgmanite, akimotoite-bridgmanite
E-mail address: m213942@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

硫酸コバルト六水和物(Moorhouseite)の圧力誘起相転移と未知高圧相の構造決定

趙政皓、小松一生、山下恵史朗、鍵裕之*(東大院理)、中野智志(物材機構)

Pressure-induced phase transformation of $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ (Moorhouseite) and determination of crystal structure of a new high-pressure phase

Zhenghao Zhao, Kazuki Komatsu, Keishiro Yamashita, Hiroyuki Kagi* (UTokyo), Satoshi Nakano (NIMS)

氷衛星内部には硫酸塩水和物の存在が推測されており、硫酸塩水和物の高圧下での挙動に関心が集まっている。近年、$MgSO_4 \cdot 11H_2O$ と $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ の脱水を伴う圧力誘起相転移が報告され、高圧環境では水和数が低いほど硫酸塩水和物が安定化すると考えられている。しかし、他の硫酸塩水和物の高圧下での挙動はほとんど未解明である。本研究では、スピン転移や Jahn-Teller 効果が結晶構造に影響を与える可能性がある、$CoSO_4 \cdot 6H_2O$ (Moorhouseite)の高圧下での挙動に着目した。

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ の微小結晶を粉砕することで得た $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ 粉末試料を、圧力媒体のヘリウムと共にダイアモンドアンビル(DAC)に封入して加圧した。室温、高圧下での粉末X線回折実験はKEK-PFのBL-18Cで行った。$CoSO_4 \cdot 6H_2O$ 単結晶試料は 55 ℃の $CoSO_4$ 過飽和水溶液から結晶化させて得た単結晶試料を、圧力媒体である 90 %エタノール水溶液とともに DAC に封入して加圧した。XtaLAB Synergy (Rigaku)を用いて、室温条件で単結晶 X 線回折実験を行った。

粉末 X 線回折パターンから、$CoSO_4 \cdot 6H_2O$ は 0.4 ~ 2.3 GPa の圧力範囲で相転移を起こすことがわかった。また、得られた高圧相を 16.4 GPa まで加圧しても回折パターンの明瞭な変化はなく、高圧相はこの圧力まで安定であった。常圧まで減圧すると常圧相に戻り、圧力誘起相転移は可逆的であった。高湿度環境で得られた $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (Bieberite)粉末試料についても同様の実験を行い、0.6 ~ 1.9 GPa で同一の粉末パターンを示す高圧相に相転移することがわかった。

1.3 GPa で測定した単結晶 X 線回折データから直接法により、この高圧相の結晶構造を決定した。その結果、本研究で得られた高圧相は未報告の $CoSO_4 \cdot 5H_2O$ であることがわかった。得られた構造モデルから粉末パターンをシミュレートしたところ、上記の粉末パターンを再現でき、粉末・単結晶のいずれも同じ高圧相に相転移したことを確認した。図 1 に示すように、高圧相の構造は$[Co(H_2O)_6]$と$[Co(H_2O)_4(SO_4)_2]$の二種類の配位多面体で構成されており、既に報告された $MSO_4 \cdot 5H_2O$ (M = Mg, Mn, Fe, Cu)の結晶構造とは大きく異なる。

今後は、氷衛星内部で存在する可能性がある $(Mg, Co)SO_4 \cdot nH_2O$ や $(Fe, Co)SO_4 \cdot nH_2O$ などの固溶体の高圧下での挙動を明らかにする必要がある。

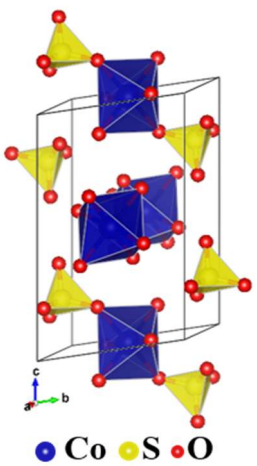


図1 高圧下で出現した $CoSO_4 \cdot 5H_2O$ の結晶構造。水素原子は表示しない。

Keywords: sulfate hydrates, high pressure, phase transition
*Corresponding author E-mail address: kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Compressibility and blue-shifting OH groups of Mg(OH)F under high pressure

Xuejing He* (UTokyo), Hiroyuki Kagi (UTokyo), Kazuki Komatsu (UTokyo), Satoshi Nakano (NIMS)

Fluorine is recycled into the Earth's mantle together with water mainly through subduction processes, and most subducted hydrous minerals are not only important water carriers but also fluorine carriers. Substitution of OH^- by F^- has been found to have significant effects on the pressure response of O-H···O hydrogen bonds in hydrous minerals. Magnesium hydroxyfluoride, Mg(OH)F (*Pnma*, Z = 4), serves as a good analogue for studying elastic properties and O-H···F hydrogen-bonding behaviors in hydrous minerals with the diaspore-type structure under high pressure.

In this study, *in-situ* high-pressure synchrotron X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR) measurements have been conducted up to ~20 GPa at room temperature using diamond anvil cells (DAC), to investigate compressibility and spectroscopic properties of Mg(OH)F. XRD experiments were conducted in BL18C, PF, KEK, with helium as transmitting medium. KBr was used as pressure transmitting medium in FTIR spectroscopic measurements.

XRD results showed no phase transition up to 20.8 GPa, the pressure-volume (*P*-*V*) correlation was fitted by the second-order Birch-Murnaghan equation of state, yielding K_0 = 80(2) GPa, K_0' = 4.0 (fixed), V_0 = 145.2(3) Å^3. In accordance with other isostructural compounds crystallizing in the diaspore-type structure, higher contraction occurs along the *c* axis of Mg(OH)F. In the infrared absorption spectra, six bands were observed at 730 (ν_1), 851 (ν_2), 944 (ν_3), 3537 (ν_4), 3641 (ν_5), and 3680 cm^{-1} (ν_6), with ν_1, ν_2, and ν_3 related to libration modes and ν_4, ν_5, and ν_6 assignable to O-H stretching modes. Positive pressure dependences were observed for ν_4 (1.56 cm^{-1}/GPa), ν_5 (0.67 cm^{-1}/GPa), and ν_6 (2.85 cm^{-1}/GPa) up to 19.8 GPa, which indicates that the O-H···F hydrogen-bond does not strengthen under compression (Fig. 1). According to previously published structure data obtained from XRD and neutron diffraction experiments, this phenomenon might be resulted from the fact that the O-H···F hydrogen bond in Mg(OH)F is bent, weak, and far from symmetrization under ambient condition compared with α-AlOOH, α-FeOOH, and α-MnOOH.

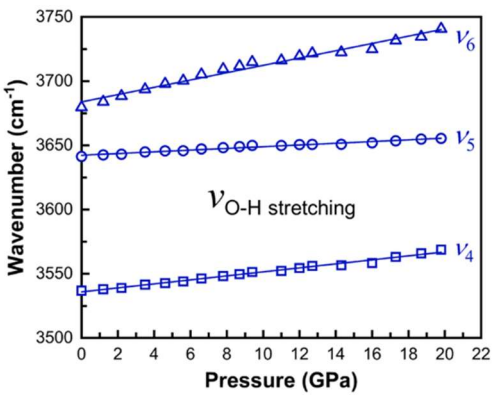


Figure 1 Pressure dependence of O-H stretching mode frequencies of Mg(OH)F up to 19.8 GPa

Keywords: magnesium hydroxyfluoride, high pressure, diamond anvil cell, X-ray diffraction, infrared spectroscopy
*Corresponding author: xuejinghe@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

ナトリウムケイ酸塩水流体の高圧下における構造

佐藤友子*、山本あかね（広島大・院先進理工）、
則竹文哉（山梨大・院総合研究部）、浦川啓（岡山大・院自然科学）、
若林大佑、船守展正（物構研・KEK）

Structure of sodium silicate aqueous solution under high pressure

Tomoko Sato*, Akane Yamamoto (Hiroshima Univ.), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.), Satoru Urakawa (Okayama Univ.), Daisuke Wakabayashi, and Nobumasa Funamori (KEK)

[はじめに]

水ケイ酸塩流体は、ある温度圧力条件以上になると、含水マグマと流体の区別がなくなり、超臨界流体から成る一相となって存在することが知られている（第二臨界点）[1]。本研究では、ナトリウムケイ酸塩―水流体（水ガラス）についての常圧と高圧下におけるX線小角散乱・回折測定および分子動力学シミュレーションを実施して、水ケイ酸塩流体の第二臨界点前後における構造の変化を明らかにすることを試みた。

[実験・計算]

X線小角散乱・回折測定では和光純薬のケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）試薬を試料として用いた。組成はおよそNa_2O-2.2SiO_2-9.5H_2O、SiO_2/H_2Oモル比~ 0.23であった。高エネルギー加速器研究機構・Photon FactoryのBL-18Cにおいて、ダイヤモンドアンビルセルと小角散乱実験セッティング[2]を用いて室温・20GPaまでの測定を実施した。加えて、常圧下における高Q領域（Q<~17Å^{-1}）までの回折測定もAR-NE1Aにおいて行った。

分子動力学シミュレーションは、Mahadevanらにより提案されたポテンシャルモデル[3]を用いて行った。系の原子数は約20000個とした。Na/Si比は実験と同程度にとり、高濃度（SiO_2/H_2Oモル比~ 0.30）の水ガラスについては低圧（<0.3GPa）および高圧（9.1GPa）条件で、低濃度（SiO_2/H_2Oモル比~ 0.10, 0.06）では低圧条件のみで計算を実施した。

[結果と考察]

X線小角散乱・回折パターンには、第一回折ピーク（FSDP）がQ=2.2Å^{-1}付近に観察されたのに加え、Q=0.6Å^{-1}付近に特徴的なピークが見られた。FSDPは圧力とともに単調に高Q側にシフトしたが、低Qピークは、4～8GPa付近で低角側にシフトする異常を示した。ピーク強度は圧力とともに減少したが、同じく4～8GPaで減少率に異常が見られ、この圧力領域において何らかの構造変化があることが強く示唆される。

分子動力学シミュレーションでは、低圧ではどの濃度でも水和したケイ酸塩アニオンに囲まれたNaクラスターと水に分離した構造が得られた。高濃度の散乱パターンは実験のパターンと比較的よく一致し、Q=0.6Å^{-1}付近のピークも再現された。低QピークはNaクラスター内のNa-Na相関に起因することが示唆される。一方、高圧ではNaクラスターは水に溶解し、低Qピークは消滅した。これも実験結果と調和的であり、計算結果は第二臨界点前後における構造変化をよく再現していると期待される。

References
[1] Mibe et al. (2003) J Geophys. 112, 970.
[2] Sato et al. (2018) Phys. Rev. B 98, 144111.
[3] Mahadevan et al. (2019) J. Phys. Chem. B., 123, 4452.

Keywords: sodium silicate water glass, x-ray scattering, molecular dynamic simulation, second end critical point
*Corresponding author: tomokos@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

口頭講演 | R6：深成岩・火山岩及び サブダクションファクトリー

2021年9月16日(木) 9:30 ~ 12:00 | Zoom Session 2

R6：深成岩・火山岩及び サブダクションファクトリー

座長:川本 竜彦(静岡大学)、亀井 淳志(島根大学)、伴 雅雄(山形大学)

[座長」
亀井 淳志：R6-01～R6-04
伴　雅雄，川本竜彦：R6-06～R6-08
川本 竜彦：R6-09～R6-10

9:30 ~ 9:45

[R6-01] 利尻火山における玄武岩質マグマのNa/K多様性とその成因

*谷内 元[1,2]、栗谷 豪[2]、中川 光弘[2] (1. 静大・理、2. 北大・院理)

9:45 ~ 10:00

[R6-02] 紀伊半島中央部に産する中新世玄武岩の同位体とREE組成

*佐藤 隆春[1]、相澤 正隆[2] (1. 大阪自然史博、2. 琉球大)

10:00 ~ 10:15

[R6-03] 北部九州・糸島半島に分布する志賀島塩基性岩類について

伊福 澪[1]、*宮本 知治[1]、島田 和彦[1] (1. 九州大・院理)

10:15 ~ 10:30

[R6-04] Petrogenesis of the Khangai granitoids, central Mongolia: Implications for the crustal generation

*Dolzodmaa Boldbaatar[1], Yasuhito Osanai[1], Nobuhiko Nakano[1], Atsushi Kamei[2], Tatsuro Adachi[1] (1. Kyushu Univ, 2. Shimane Univ)

10:30 ~ 10:45

休憩

10:45 ~ 11:00

[R6-05] はんれい岩－閃緑岩－トーナル岩複合岩体：アジア大陸東縁，前期白亜紀沈み込み帯の地殻形成，北部九州の例

*大和田 正明[1]、砺山 駿吾[4]、亀井 淳志[2]、小山内 康人[3]、中野 伸彦[3]、足立 達朗[3] (1. 山口大学・院創成、2. 島根大学・院総合理工、3. 九州大学・院地球、4. アイ総合技術)

11:00 ~ 11:15

[R6-06] ICDPオマーン掘削計画による高速海嶺系の下部地殻構造

*海野 進[1]、草野 有紀[2]、石塚 治[2]、普代 貴大[3]、田村 明弘[1]、森下 知晃[1] (1. 金沢大・地球、2. 産総研・地調、3. 太平洋セメント)

11:15 ~ 11:30

[R6-07] オマーンオフィオライトの古拡大軸セグメント構造

*岡田 颯馬[1]、海野 進[2]、草野 有紀[3]、宮下 純夫[4]、足立 佳子[5] (1. 金沢大・院理、2. 金沢大、3. 産総研、4. 北海道総合地質研、5. 電中研)

11:30 ~ 11:45

[R6-08] Petrology of pumice stone in the 39 ka caldera-forming eruption of Mendeleev volcano (Kunashir Island)

[Presentation award entry]

*Alexey Kotov[1], Sergey Smirnov[2], Noriyoshi Tsuchiya[1], Masaoki Uno[1] (1. Tohoku Uni, 2. Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk)

11:45 ~ 12:00

[R6-09] **北西インドNidarオフィオライト層火成岩類の岩石学的・地球化学的研究**

「発表賞エントリー」

*佐藤 成修[1]、今山 武志[1]、Dripta Dutta[2]、金田 泰明[3]、渡部 将太[3]、長谷川 健[3]、南 雅代[4]、若杉 勇輝[4]、若木 重行[5] (1. 岡山理大、2. インド工科大学ボンベイ校、3. 茨城大、4. 名古屋大、5. JAMSTEC・高知コア研)

利尻火山における玄武岩質マグマの Na/K 多様性とその成因

谷内 元(静岡大)*・栗谷 豪(北海道大)・中川 光弘(北海道大)

Origin of Na/K diversity of basaltic magmas from Rishiri Volcano

Hajime Taniuchi* (Shizuoka Univ.), Takeshi Kuritani, Mitsuhiro Nakagawa (Hokkaido Univ.)

1. はじめに

沈み込み帯の初生玄武岩質マグマは、単一火山においても化学的多様性を示す（e.g., Le Voyer, 2010）。我々は、この化学的多様性（特に Na/K）の要因を、利尻火山の高 Na/K タイプ玄武岩と低 Na/K タイプ玄武岩の比較研究から検討してきた（谷内ほか, 2020, 火山学会）が、今回新たにマグマ生成条件の推定からその要因を制約したので報告する。

2. 研究対象

利尻火山は千島弧南部の背弧火山である（石塚, 1999）。高 Na/K タイプ玄武岩の代表には活動初期の豊漁沢溶岩流（SiO_2 = 51.9–53.4 wt.%）を、低 Na/K タイプ玄武岩の代表には活動末期の野塚溶岩流（SiO_2 = 49.2–51.8 wt.%）を選択した。両溶岩流の岩石学的特徴は、両者の最も未分化なマグマが、初生マグマからのかんらん石の分別のみでもたらされたことを示し、両者の化学的多様性は初生マグマの違いに起因すると考えらえる。

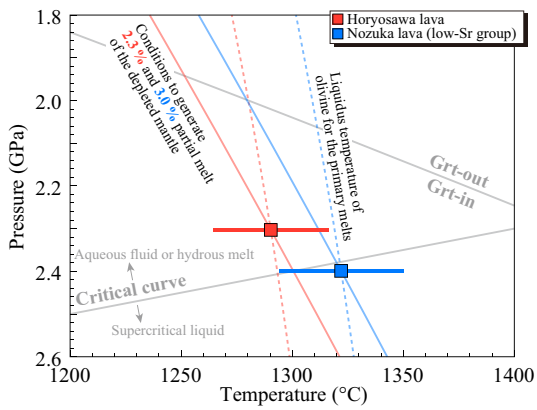
3. 豊漁沢および野塚溶岩のマグマ生成条件

まず、斜長石とメルト間の平衡関係からマグマ含水量を推定し、豊漁沢は 3.0 wt.% 野塚は 2.3 wt.% の結果を得た（Putirka, 2008）。次に、ソースマントルを DMM 組成と仮定し、かんらん石最大分別モデルを用いて推定した初生マグマ組成と、マントル/メルト間の分配係数（Kelemen et al., 2004）から部分溶融度を推定した。その結果、豊漁沢で 2.3 % 野塚で 3.0 % の結果を得た。さらに起源マントルの含水量として豊漁沢は 0.102 wt.% 野塚は 0.095 wt.% の結果を得た（Kelley et al., 2006）。

以上から、豊漁沢溶岩流の初生マグマの生成時には、含水量 0.102 wt.% の枯渇マントルが 2.3% 部分溶融する条件（Katz et al., 2003）および初生マグマがかんらん石と平衡共存する条件（pMELTS モデル; Ghiorso et al., 2002）の両者が満たされていたと考えられ、このマグマ生成条件として T = 1290 ℃、P = 2.30 GPa 得られた。同様の手法で野塚溶岩流のマグマ生成条件についても推定した結果、T = 1320 ℃、P = 2.40 GPa の結果が得られた（図）。

4. 初生マグマの化学的多様性の要因

以上の結果から、1) 部分溶融度は豊漁沢 < 野塚であること、2) 豊漁沢の初生マグマは野塚のそれよりも浅部で生成したこと、が明らかとなった。さらに HMA-H_2O 系における臨界点の温度圧力条件（Kawamoto et al., 2012）との比較結果は、野塚溶岩流の初生マグマは臨界点より深部で超臨界流体がフラックスとなり生成した一方、豊漁沢溶岩流の初生マグマは臨界点より浅部で超臨界流体から分離した水流体がフラックスとなって生成したことを示唆する（図）。以上に加えて、水流体とメルト間における Na/K の交換分配係数（$D^{melt/fluid}_{Na/K}$）が 1 より小さい（Shinohara et al., 1989）ことも考慮すれば、利尻火山における初生マグマの化学的多様性（特に Na/K）の要因として、超臨界流体が水流体とメルトへ分離する際の元素分配が考えられる。



Keywords: Slab-derived supercritical liquid, Primary magma, Rishiri Volcano, Water, Melt
*taniuchi.hajime@shizuoka.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

紀伊半島中央部に産する中新世玄武岩の同位体と REE 組成

佐藤隆春*（大阪自然史博）・相澤正隆（琉球大）

Isotope and REE compositions of Miocene basalt in the central Kii Peninsula, Japan

Takaharu SATO*(Osaka Museum Nat. Hist.) and Masataka AIZAWA (Ryukyus Univ.)

紀伊半島の南東から中央部では中新世中期にほぼ南北に配列するカルデラ群が形成された[1]．カルデラ群の北端に位置する紀伊半島中央部の奈良県吉野町南国栖に未分化玄武岩の産出が報告され[2]，大峯・大台コールドロン[3]を形成した流紋岩質マグマの熱源となった可能性がある．玄武岩は幅約 6 m の流紋岩との複合岩脈を構成しており，岩脈の両サイド 30～50 cm 幅に産する（以下，国栖玄武岩・流紋岩）．

本研究では国栖玄武岩と国栖流紋岩の Sr，Nd，Pb，Hf の各同位体組成と微量元素組成の特徴を報告する．

国栖玄武岩と国栖流紋岩の Sr，Nd 同位体比（εNd，εSr）は異なり，両者の起源物質が違うことを示す（Figure）．

国栖玄武岩は肥沃なマントル起源と推定される．瀬戸内区の玄武岩[4]も国栖玄武岩と類似した同位体比を示す．一方，潮岬の玄武岩質岩の同位体比[5]は国栖玄武岩と異なり，また幅がある．

国栖玄武岩の REE 組成は EMORB と類似した組成パターンを示す．始原マントルで規格化した不適合元素パターン図では Nb や Ta の負異常は認められず，沈み込み流体の寄与を受けずにマントルが部分融解して生成されたマグマであることを示す．

一方，国栖流紋岩は HREE に枯渇せず，Eu の負の異常が認められる．このことは，国栖流紋岩は地殻の比較的浅部が部分融解して形成された可能性を示唆する．この特徴は紀伊半島の流紋岩質火成岩に共通する[6]．

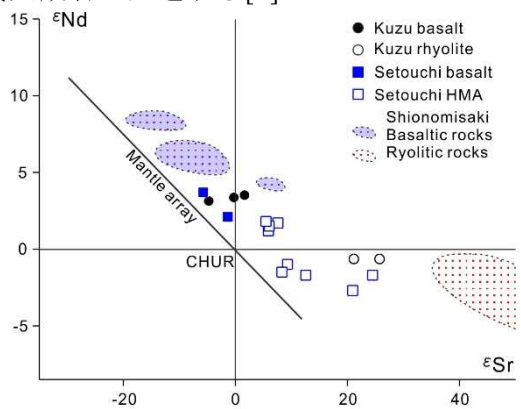


Fig. εSr versus εNd diagram
Setouchi basalt and HMA data are from [4], Shionomisaki data is from [5].

文献 [1] Miura and Wada, 2007, JVGR, 167, 271; [2] 佐藤, 2020, 火山学会 2020 年予稿, 94； [3] 佐藤・大和大峯研究 G, 2006, 地球科学，60，403; [4] Shimoda et al. (1998), EPSL, 160, 237； [5] 三宅・本間（1989）地質学会 96 年要旨，508； [6] 新正ほか, 2007, 地質雑，89，395.

Keywords: Primary basalt, Isotope, REE, Miocene, Kii Peninsula
*Corresponding author: qzt00360@nifty.com

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

北部九州・糸島半島に分布する志賀島塩基性岩類について

伊福　澪・宮本知治*・島田和彦（九州大学）

Petrography of Shikanoshima basic rocks at Itoshima Peninsula.

M. Ifuku, T. Miyamoto*, and K. Shimada (Kyushu University)

The Shikanoshima basic plutonic rocks are emplaced at the Shikanoshima Is. and Itoshima Peninsula of northern Fukuoka, north Kyushu, associated with Shikanoshima granodiorite (Karakida *et al.*, 1994). The plutonic rocks are characterized by coarse-grained euhedral hornblende. Their occurrence is important to understand their origin and relation between them and surrounded contemporaneous plutonic intrusions. The origin of the basic intrusion on Shikanoshima Is. has been discussed in detail as Yuhara and Uto (2007) and Tiepolo *et al*. (2012), however, there are few studies about the basic intrusion on the Itoshima Peninsula. In order to considering about the origin of the mafic intrusion, it is necessary to understand the situation and detailed relationship of each other in each distribution. Therefore, in this study, the mafic rocks in the Itoshima Peninsula was described for considering the origin of the basic plutonic intrusions.

The Shikanoshima basic rocks on the Itoshima Peninsula were grouped following with a maximum grain size of hornblende into to coarse (> 5 mm), medium (1 - 5 mm), and fine (< 1 mm) groups. At the southwest of Itoshima Peninsula, the mafic rocks with fine to medium lithology were observed in contact with the Shikanoshima granodiorite. The boundary between mafic and granodiorite changed gradually, and no clear discontinuous boundary could be found. On the northern side, coarse grained mafic rocks were also found with the medium to fine mafic rocks and granodiorite. These mafic plutonic rocks were commonly composed mainly of hornblende (Hbl), plagioclase (Pl), and quartz (Qtz), with minor amount of biotite (Bt) and microcline (Mc) subsequently. The Hbl in the fine-grained mafic rocks showed an equigranular structure together with Pl and Qtz of the same grain size. In the medium and coarse grain mafic rock, some euhedral Hbl were colored green uniformly and others had a brown color near the core and a light green color on the rim side. They were commonly surrounded by Pl, Qtz, and Mc, and sometimes contained Bt and Pl in them. In some samples, Clinopyroxene (Cpx) was found in matrix and inclusion in Hbl. The chemical compositions were analyzed for medium to coarse-grained mafic rocks for monitoring between color change and composition of coarse Hbl. For all Hbl, the brown part tended to have more Al and Ti and lower #Mg (= Mg / (Mg + Fe_{tot})) than green ones. Also, temperature and pressure were estimated approximately to 1.8-2.0 kbar and approximately 650-710°C following to Hbl geothermo-barometry of Mutch *et al.* (2016) and Holland and Blundy (1994). Therefore, it is considered that Hbl was crystallized from host magma under these temperature and pressure conditions, then other felsic minerals were substantially crystallized in the emplacements from the Itoshima Peninsula. In addition, the difference in lithofacies characterized by constituent minerals, especially grain size of Hbl, were possibly influenced by the composition of the host during their crystallization.

References; Holland and Blundy (1994): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 116, 433-447. Karakida *et al*. (1994): Geology of the Fukuoka district. 1:50000, Geological Survey of Japan, 192p (in Japanese with English abstract). Mutch *et al*. (2016): *Contrib. Minera.l Petrol.,* 171, 85. Tiepolo *et al*. (2012): *Jornal of Petrology*, 35, 6, 1255-1285. Yuhara and Uto. (2007): *Jour. Geol. Soc. Japan*, 113, 519-531.

Keywords: Shikanoshima Basic rocks, Hbl geothermobarometry, whole rock compositions.
*Corresponding author: miyamoto@geo.kyushu-u.ac.jp

Petrogenesis of the Khangai granitoids, central Mongolia: Implications for the crustal generation

Boldbaatar Dolzodmaa* (Kyushu Univ), Yasuhito Osanai (Kyushu Univ),
Nobuhiko Nakano (Kyushu Univ), Atsushi Kamei (Shimane Univ),
Tatsuro Adachi (Kyushu Univ)

Mongolia is the heartland of the Central Asian Orogenic Belt (CAOB) and that CAOB is renowned for the massive generation of juvenile crust in the Phanerozoic. In central Mongolia, the Khangai basin filled by Devonian to Carboniferous sedimentary rocks (Kelty et al., 2008; Purevjav and Roser, 2012; Erdenechimeg et al., 2018) and intruded by voluminous granitoid plutons in the Late Permian–Early Triassic of 269–237 Ma (Jahn et al., 2008; Yarmolyuk et al., 2016; Dolzodmaa et al., 2020). We present new whole-rock Sr–Nd isotopic data and combining with previous our published geochemical, geochronological data set on the Khangai granitoids (Dolzodmaa et al., 2020) emplaced in central Mongolia. The Khangai granitoids have unique geochemical and isotopic features, to know the origin(s) of them is important for understanding crustal generation. The Khangai granitoids can be divided into two stages magmatism: (1) 269–248 Ma granitoids that consist of Bt–Hbl granodiorite with mafic microgranular enclave and Bt granite have high-K calc-alkaline, I-type granite affinity, on the other hand (2) associated 238–237 Ma granitoids consist of pegmatitic granite have a post-orogenic A-type affinity. Both Bt–Hbl granodiorite and Bt granite have SiO_2 content ranging from 54.44 to 75.93 wt% and both define a single trend on silica vs. major and trace elements diagrams that likely reflects fractional crystallization processes (Dolzodmaa et al., 2020). Using whole-rock chemical data, Bt–Hbl granodiorites and Bt granites plotted on the hornblende, biotite, and plagioclase vector diagram indicates that these two suites of granitoids can be linked by the fractionation of plagioclase and hornblende (Dolzodmaa et al., 2020).

Newly obtained whole-rock Sr–Nd isotopic data of (1) granitoids have a low variation of initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios between 0.7062 and 0.7283 and characterized by near-zero $\varepsilon_{Nd}(T)$ values of −2.13 ~ +1.11 suggests that granitoids may have been derived from a source composed of juvenile material involving crystal fractionation and assimilation processes supported by above geochemical features whereas (2) granitoids have high initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios between 0.7128 and 0.7576 and show near-zero $\varepsilon_{Nd}(T)$ values of −1.68 ~ −1.52 suggests that the (2) granitoids may be formed by assimilation fractional crystallization processes with the interaction between lower crust derived magma and meta-sedimentary rocks supported by their high silica concentration ranging from 71.46 to 78.32 wt% and have high TFe_2O_3/MgO, Ga/Al values, strong depletions in Ba, Sr, relatively flat REE patterns, significant negative Eu anomalies, and high-K calk-alkaline compositions (Dolzodmaa et al., 2020).

Keywords: central Mongolia, granitoid, whole-rock Sr–Nd isotopes, Assimilation fractional crystallization (AFC) process

*Corresponding author: odmaa390b@gmail.com

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

はんれい岩－閃緑岩－トーナル岩複合岩体：アジア大陸東縁，前期白亜紀沈み込み帯の地殻形成，北部九州の例

大和田正明（山口大学），砺山駿吾（アイ総合技術），亀井淳志（島根大学）
小山内康人，中野伸彦，足立達朗（九州大学）

Gabbro–Diorite–Tonalite complex: Formation of juvenile crust in active continental margin, Cretaceous north Kyushu batholiths, southwest Japan

M. Owada* (Yamaguchi Univ.), S. Toyama (AI United Eng. Inc.), A. Kamei (Shimane Univ.)
Y. Osanai, N. Nakano, T. Adachi (Kyushu Univ.)

The magmatic processes in subduction zones are one of important issues to understand the evolution of continental crust through the earth's history. The gabbro–diorite–tonalite complex in the Sefuri Mountains, north Kyushu geochemically resembles high-Nb basalt, high-Mg andesite, and adakite, respectively, and shows juvenile character with positive epsilon Nd isotopic compositions. These rocks were produced by partial melting of metasomatized wedge-mantle and already underplated mafic lower crust during 115 to 105 Ma. Considering the early Cretaceous tectonic setting, the magmatism occurred as an unusual heat flow due to mantle upwelling affected by the slab rollback.

沈み込み帯における火成活動は大陸地殻の形成と分化を担い，大陸成長と安定化を促す．北部九州には，白亜紀に活動した花崗岩バソリスが分布し，散点的であるが苦鉄質岩を伴う．最近のジルコン U–Pb 年代測定によると，バソリスは 105 Ma から 95 Ma の約 1000 万年の間に起こった”magmatic flare-up”によって形成した．バソリス西部の浮嶽周辺には，花崗閃緑岩のブロックとしてグラニュライト相の変成岩類を伴うはんれい岩－閃緑岩－トーナル岩複合岩体が産する．泥質変成岩の変成年代はモナズ石 Th–U–Pb 年代とジルコン U–Pb 年代によって 115–105 Ma が報告されている．産状と組織・鉱物組み合わせから複合岩体は変成作用のピーク時に貫入した．

複合岩体はそれぞれ貫入－貫入関係や包有－包有関係を示す．はんれい岩はホルンブレンドを含むのに対して，閃緑岩とトーナル岩は主に輝石を含み，含水鉱物をほとんど伴わない．はんれい岩は中～高 K 系列に属すのに対して，閃緑岩は主に低 K 系列の特徴を示す．トーナル岩ははんれい岩と閃緑岩の中間的な特徴を持つ．そして，はんれい岩，閃緑岩およびトーナル岩の化学組成は，それぞれ高 Nb 玄武岩，高 Mg 安山岩，アダカイトの特徴に類似する．105 Ma で年代補正したεNd 同位体組成は 0 以上で，マントル由来の特徴を示す．最も MgO の高い閃緑岩の Sr–Nd 同位体組成は，はんれい岩のそれより肥沃的である．はんれい岩と閃緑岩の MgO, Cr, Ni 含有量はほぼ同じだが SiO_2 含有量は異なり，ハーカー図で異なるトレンドを示す．また，トーナル岩の同位体組成は bulk earth に近く，沈み込み帯アダカイトと類似する．マントル組成で規格化したスパイダー図で，はんれい岩と閃緑岩のパターンは類似する．

前期白亜紀のテクトニックセッティングを考慮すると，はんれい岩と閃緑岩は，沈み込み帯の汚染されたウェッジマントルに由来し，溶融の熱源はスラブロールバックによって上昇した高温のアセノスフェアと推察される．また，トーナル岩マグマはすでに底付けされた苦鉄質下部地殻の部分溶融によって形成され，地殻成長を促したと考えられる．

Keywords: High-Nb basalt, High-Mg andesite, adakite, slab rollback

***Corresponding author: owada@yamaguchi-u.ac.jp**

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

ICDP オマーン掘削計画による高速海嶺系の下部地殻構造

海野　進　(金沢大) ・草野有紀・石塚　治（産総研）・普代貴大（太平洋セメント）・田村明弘・森下知晃（金沢大）

Architecture of the lower crust beneath the fast-spreading axis of the Oman Ophiolite deduced from the ICDP Oman Drilling

Susumu Umino (Kanazawa Univ.), Yuki Kusano, Osamu Ishizuka (AIST), Takahiro Fudai (Pacific Cement, Co. Ltd.), Akihiro Tamura and Tomoaki Morishita (Kanazawa Univ.)

#

ICDPオマーン掘削計画では，Ibra北方のWadi Gideahでオマーン・オフィオライトの地殻下部を掘削し，GT1A孔とGT2A孔からそれぞれ400 mのコアを採取した。われわれは地殻の厚さと掘削コアの層準を明らかにするために，フィールド調査と衛星画像・標高モデルを用いてモホ面の3次元構造をマッピングした。その結果，下部地殻の厚さは3.5 km，GT1A孔とGT2A孔の層準はモホからそれぞれ0.4～0.8 kmと2.0～1.6 kmとなることがわかった。下部地殻ガブロには普遍的に面構造とハイパーソリダス変形構造が発達する。モード層状構造も見られるが，局所的である。モード層状構造の発達した層状ガブロはモホ面から高さ125 mまでの下部地殻最下部に限られる。

掘削コア試料は主としてカンラン石ガブロからなり，伸張したカンラン石集合体や四半構造をした単斜輝石，汚濁したコアを包有する大きな自形斜長石が，グラノブラスティック組織を示す細粒の斜長石に取り囲まれた組織を示す。これらの組織はメルトの存在下での変形を示唆しており，細粒の斜長石の再結晶とマグマ性の斜長石コアの周りに自形リムが成長することで，歪みを解消している。また，GT1A, GT2Aを通してポイキリティックやオフィティック組織を示す単斜輝石が存在する。ハイパーソリダス変形の痕跡は層準にかかわらず，偏在する。

ガブロの全岩化学組成は，主に斜長石，カンラン石，斜方輝石の集積と間隙メルトの混合によって支配される。GT1A下部とGT2A上部の岩石全体のMg#はそれぞれ72-83と68-79であり，最も低いMg#はシート状岩脈群と重なる。集積鉱物はシート状岩脈群の全岩化学組成で代表されるメルトと平衡であったと考えられる()。そこで間隙メルトのLa，Pr，Ce組成濃度が平衡なシート状岩脈群のそれらと等しいと仮定し，ガブロとシート状岩脈群の全岩La，Pr，Ce濃度からマスバランス計算によって，ガブロ中の間隙メルト量を推定した。間隙メルト量はGT1A, GT2Aともに5–10 mass%，最大でも15 mass%である。平均値はGT2Aで6 mass%，GT1Aで5 mass%と，層準が下位の方がやや少ない傾向がある。

GT1A，GT2Aともに掘削コアは，ハイパーソリダス変形によって鉱物が配列して面構造をなすフォリエーションが発達する。掘削孔と同層準の露頭観察でもモード層状構造の発達は乏しい。全てのコアに普遍的に見られる集積鉱物の単斜輝石と斜長石の累帯構造，高い過冷却度のもとでの晶出を示すオフィティックな単斜輝石，5 mass%を越える間隙メルトは，いわゆるフォリエーティッドガブロの特徴に一致する。

以上のことから，GT1A孔とGT2A孔はいずれもフォリエーティッドガブロを掘削したと結論される。このようにWadi Gideahセクションでは上部ガブロとされる厚いフォリエーティッドガブロが発達している。これは，海嶺軸セグメント中央にあったとされるWadi Gideahの下部地殻はマグマ供給率が高く，長期間に渡って高温状態であったために，マッシュ状のガブロ氷河が厚く発達し，メルトレンズの底で晶出した集積鉱物が，下部地殻深部にまで輸送されたと考えられる。

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

オマーンオフィオライトの古拡大軸セグメント構造

岡田颯馬・海野　進（金沢大）・草野有紀（産総研）・宮下純夫（北海道総合地質研）・足立佳子（電中研）

Intrasegment variation of oceanic crustal structure of the Oman Ophiolite

Soma Okada, Susumu Umino (Kanazawa Univ.), Yuki Kusano (AIST), Sumio Miyashita (Hokkaido Sogo Chishitsu), Yoshiko Adachi (CRIEPI)

はじめに　北部オマーンオフィオライトのWadi Fizh～Wadi Sadam間の古拡大軸セグメントにおける海洋地殻構造及び岩脈組成について報告する。従来，厚いモホ遷移帯，未分化な岩脈群及びガブロの鉱物組成から，同セグメント中央に位置するWadi Thuqbah付近にセグメント中心があり，北端のWadi Fizhへ向けて岩脈群の組成幅が広がり，噴出岩層とシート状岩脈群からなる上部地殻が繰り返す二階建て構造の存在が知られていた（Adachi and Miyashita, 2003；Umino et al., 2003；Miyashita et al., 2003）。今回，われわれはセグメント南端と考えられるWadi SadamにおいてFizhと同様の上部地殻の二階立て構造を確認した。そこで，同セグメント南半部の地殻構造と岩脈群の全岩組成のセグメント内変化について調査した。

古海嶺軸走向の復元　古海嶺軸の走向の変化を明らかにするため，オフィオライトの褶曲と傾動を補正し，拡大軸下にあった時のシート状岩脈群の姿勢を復元した。先ず，拡大軸期のV1噴出岩の走向傾斜の分布に基づいて，南東にプランジした褶曲軸を推定した。褶曲軸に直交する回転軸まわりにプランジを水平に戻した後，左ずれ断層で南北に隔てられた西翼部のシート状岩脈群について，傾斜を鉛直に戻した。断層の西側のブロックはセグメント北半部と連続しているが，東側は相対的に北方にずれている。そこで，東側のブロックを断層に沿って南方にスライドさせ，断層の西側に対する原位置に戻した。その結果，セグメント南半部のシート状岩脈群はセグメント南端の北10 kmのWadi Salahi付近で約20°屈曲し，北側は~160°，南側は~0°走向であった。

シート状岩脈群の全岩化学組成　セグメント南半部の岩脈組成は北半部と同様の組成範囲にある。南半部の岩脈のほとんどはMg#35-60，TiO_2 0.5-3 wt%，P_2O_5 0.04-0.37 wt%である。セグメント半部中央付近のWadi Bidi付近に最も未分化な岩脈が多く，その南のWadi Hilti付近に最も分化したものが出現する。セグメント全体では，南半部の岩脈群の方が北半部よりもやや分化したものが多い。

議論　セグメント南半部のシート状岩脈群の走向は10−15 km長の2つの小セグメントに分けられ，両者の間には断層や相互に貫入する走向の異なる岩脈は存在しないことから，古海嶺軸の折れ曲がり(DEVAL)に相当すると考えられる。小セグメントの規模は，セグメント北半部と同程度である。DEVAL付近は上部フォリエーティッドガブロが薄く，下部地殻ガブロの層状構造の乱構造帯の分布域に対比される(戸松, 2004MS)。またDEVAL付近のフォリエーティッドガブロの単斜輝石のMg#は70-88と組成幅が大きいことが報告されている(野川, 2011)。以上より，DEVAL付近はマグマ溜まりのメルトレンズが薄いか，途切れた部分に相当し，マグマが冷却しやすく，分化した集積鉱物や岩脈が形成されたと考えられる。

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Petrology of pumice stone in the 39 ka caldera-forming eruption of Mendeleev volcano (Kunashir Island)

Alexey Kotov[1]*, Sergey Smirnov[2], Noriyoshi Tsuchiya[1], Masaoki Uno[1]
([1]Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, [2]Institute of Geology and Mineralogy, Siberia Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk)

Caldera eruption of Mendeleev volcano occurred about 39 thousand years ago on Kunashir Island. The volume of pyroclastic material is estimated at 60 km^3, which makes this eruption one of the largest eruptions of the Upper Pleistocene in the Southern Kuril Islands.

The pumice stones of the caldera eruption are dacitic. The proportion of porphyry phenocrysts in pumice is not higher than 20 vol. %. Phenocrysts are represented by plagioclase, augite, hypersthene, quartz, magnetite, and ilmenite, immersed in glassy groundmass. Amphibole was found only in the form of crystalline inclusions in pyroxenes. Amphibole is Mg-Fe^{3+} hornblende (Al_2O_3 7 - 11 wt. %). To estimate pressures, we used an amphibole geobarometer (Ridolfi et al., 2010). We argue that the amphibole is a relic of a mineral association which formed during the partial melting of crustal metabasites of Kunashir Island. Thus, the estimates of the PT parameters correspond to the process of generation of the melt that participated in the formation of the upper crustal magmatic chamber. The maximum estimates of the PT parameters were about 3 kbar and 920°C. Most of the compositions of amphibole correspond to 1-2 kbar and temperatures of 780 - 890°C. Melts were formed at high fO_2 corresponding to the NNO +0.1-1.9 buffer.

Pumice phenocrysts often contain primary glassy melt inclusions (MI). Sometimes these MI's contain empty shrinkage bubbles. The composition of MI corresponds to low-K_2O dacite-rhyodacite. MI's differ from the bulk rocks by a higher SiO_2 content and do not differ in alkali content. The most important part of this study is to determine the content of volatile components in the melts that participated in the caldera eruption. By combining the methods of Raman spectroscopy and the measurement of oxygen by the EMPA EDS, we found that MI's contain from 4.2 to 7.4 wt. % H_2O. At the same time, the water content in the glass of the groundmass does not exceed 4.5 wt% H_2O, which indicates significant losses of volatile melts during a caldera eruption. Comparison of the content of volatile components in glasses of the groundmass and in melt inclusions allows us to estimate the amount of volatile components emitted into the atmosphere during a caldera eruption.

Phenocrysts of plagioclase and clinopyroxene also contain primary and pseudo-secondary fluid inclusions (FI). The features of the composition and location of FI's show that during the evolution the melt degassed. And this degassing is not associated with the final large eruption, as indicated by the presence of pseudo-secondary FI. Also, combined melt inclusions were found. They are represented by melt, trapped non-daughter crystals and two-phase fluid segregations (liquid H_2O and gaseous CO_2). These inclusions indicate that the fluid pressure in the chamber could have exceeded the lithostatic one. An additional drop in lithostatic pressure (for example, due to the rise of magma) allowed additional portions of fluid to migrate from the glass of the melt inclusion into these segregations. The data obtained make it possible to accurately describe the evolution of magma from Mendeleev volcano before the caldera eruption and to compare it with other Pleistocene-Holocene calderas of the Southern Kuriles.

References

1. Ridolfi F., Renzulli A., Puerini M. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction- related volcanoes, 2010, Contrib. Mineral Petrol 160:45–66

Keywords: Melt inclusions, Caldera eruptions, Dacite
*Corresponding author: kotov.alexey.s1@dc.tohoku.ac.jp

北西インドNidarオフィオライト層火成岩類の岩石学的・地球化学的研究

佐藤成修，今山武志(岡山理大), Dutta Dripta（インド工科大学ボンベイ校),
金田泰明，渡部将太，長谷川 健(茨城大)，南 雅代，若杉勇輝（名古屋大），
若木重行（JAMSTEC 高知コア研）

Petrological and geochemical studies of igneous rocks in the Nidar ophiolite complex, northwest India

Akinori Sato*, Takeshi Imayama (Okayama Univ. of Sci.), Dutta Dripta (IIT Bombay.),
Yasuaki Kaneda, Shota Watanabe, Takeshi Hasegawa (Ibaraki Univ.),
Masayo Minami, Yuki Wakasugi (Nagoya Univ.), Shigeyuki Wakaki (Kochi JAMSTEC)

北西インド Ladakh 地域の Nidar オフィオライトは、インド―アジア大陸衝突の地質学的境界であるインダス―ツァンポ縫合帯内部の西側に分布し、大陸衝突前に形成された白亜紀前期の海洋地殻の断片である。本オフィオライトは、沈み込み初期の島弧の前弧域で形成されたとされる(Ahmad et al., 2008)。このようなテクトニクス場では、沈み込み開始時に上盤側のプレートで海底拡大が起こり、島弧的マグマだけでなく海嶺的マグマが生成される(van Hinsbergen et al., 2015)。しかし、これらの異なる組成を示す複数のマグマがどのように同一場で生じるのか、あるいは本当に同時期に生成したマグマなのかは、明らかではない。Nidar オフィオライト斑レイ岩は、単斜輝石と斜長石から主に構成され、少量の緑簾石と緑泥石を含む。粗粒玄武岩と玄武岩は、角閃石と斜長石から主に構成され、少量の単斜輝石、緑簾石、緑泥石、石英を含む。単斜輝石の Mg# [Mg/(Mg+Fe^{2+})比]は、斑れい岩(0.85-0.92)、粗粒玄武岩(0.79)、玄武岩(0.66-0.77)と層序的上位に向けて、Mg# が低下する。粗粒玄武岩の角閃石は普通角閃石で、コア（Mg#: 0.73-0.90）からリム(Mg#: 0.54-0.71）にかけて Mg が減少し、一部アクチノライトによって置換される。斑レイ岩の斜長石は亜灰長石(An: 70-90 %)である。玄武岩の自形の斜長石は、灰長石（An: 94-99 %)であるが、緑簾石と緑泥石と共存する斜長石は曹長石(An: 0.2-2.2 %)である。これらの結果は、単斜輝石と An 成分に富む斜長石は火成鉱物であるが、曹長石、アクチノライト、緑簾石、緑泥石は緑色片岩相～角閃岩相下部の変成作用によって生成したことを示唆する。粗粒玄武岩と玄武岩は、平坦な希土類元素パターンを示し、先行研究(Ahmad et al., 2008)で報告された島弧的マグマと類似している。一方で、斑レイ岩は希土類元素濃度が低く、軽希土類元素に著しく乏しく、枯渇したマントルから由来した海嶺的マグマの特徴を示す。Th/Yb-Nb/Yb 図では、Nidar オフィオライト火成岩類は、海嶺型から島弧ソレアイトの領域にプロットされる。Nd 同位体比は 0.513022－0.513191 の狭い範囲で、枯渇した海嶺起源マントルに比較的類似する。一方、Sr 同位体比は、0.702957－0.706713 の間で幅広い値を示し、熱水変質などの影響を被っている。Ladakh 地域の他オフィオライトの岩石学的・年代学的データも考慮すると、沈み込み開始時に海底拡大に伴う海嶺的マグマが生成し、沈み込み帯の発達に伴い島弧ソレアイト質から島弧カルクアルカリ質マグマへ変化した可能性がある。

Keywords: Nidar ophiolite, subduction initiation, petrology, geochemistry

*Akinori Sato: s21sm03oy@ous.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

口頭講演 | S2: 岩石-水相互作用 （スペシャルセッション）

2021年9月16日(木) 9:30 ~ 12:45 | Zoom Session 3

S2: 岩石-水相互作用 （スペシャルセッション）

座長:土屋 範芳(東北大・環境科学)

[座長」
土屋 範芳：S2-01〜S2-14

9:30 ~ 9:35

[greeting] セッションコンビーナー挨拶

9:50 ~ 10:05

[S2-02] 酸化的環境における火山灰及び軽石の風化変質実験

*岡部 凪紗[2]、磯部 博志[1] (1. 熊本大・院先端科学、2. 熊本大・院自然科学)

10:05 ~ 10:20

[S2-03] オマーンオフィオライトCM1A陸上掘削試料の$^{87}Sr/^{86}Sr$同位体比

*芳川 雅子[1]、柴田 知之[1]、Aminuddin Asyraf [2]、仙田 量子[3]、森下 知晃[2] (1. 広島大学・先進理工、2. 金沢大学・理工学、3. 九州大学・共創学部)

10:20 ~ 10:35

[S2-04] オマーンオフィオライト地殻―マントル遷移帯 におけるアンチゴライト脈形成と流体流動

「発表賞エントリー」

*吉田 一貴[1]、岡本 敦[1]、大柳 良介[2]、木村 正雄[3] (1. 東北大、2. 国士舘大、3. 高エネ研)

10:35 ~ 10:50

[S2-05] オマーンオフィオライト・ワジディマ蛇紋岩の炭酸塩中の流体包有物：海洋底と大陸での変成作用

「発表賞エントリー」

*犬飼 知宏[1]、川本 竜彦[1]、Godard Marguerite[2] (1. 静岡大・理、2. モンペリエ大・CNRS)

10:50 ~ 11:05

[S2-06] 掘削コア試料X線CT画像中の脈状鉱物の自動検出による浸透率構造の推定：オマーン掘削計画GTサイトへの適用

「発表賞エントリー」

*赤松 祐哉[1]、片山 郁夫[1]、岡崎 啓史[2]、道林 克禎[3]、The Oman Drilling Project Phase 1 Science Party (1. 広島大、2. 海洋研究開発機構、3. 名古屋大)

11:05 ~ 11:20

[S2-07] Dynamics Rupturing of Hydrothermal Vein Revealed in Ichinokawa Breccia, Central Shikoku

[Presentation award entry]

*Geri Agroli[1], Masaoki Uno[1], Atsushi Okamoto[1], Noriyoshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Univ.)

11:20 ~ 11:35

休憩

11:35 ~ 11:50

[S2-08] Dissolution behaviors of silicate minerals in the presence of chelating agents under alkaline conditions

*Jiajie Wang[1], Noriaki Watanabe[1], Noriyoshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Uni.)

11:50 ~ 12:05
[S2-09] 静的相平衡解析による地殻破壊および流体流れのダイナミクスの評価
*ミンダリョワ ディアナ[1]、宇野 正起[1]、永冶 方敬[2]、土屋 範芳[1] (1. 東北大学、2. 東京大学)

12:05 ~ 12:20
[S2-10] ポロエラスティシティによる脱水分解した岩石の膠結作用：流体沈み込みへの応用
*藤田 和果奈[1]、中村 美千彦[1]、上杉 健太朗[2] (1. 東北大・院理、2. JASRI)

12:20 ~ 12:35
[S2-11] **流体包有物の合成とタンパク質の検出に関する基礎的検討**
*陳 嘯天[1]、王 佳婕[1]、平野 伸夫[1]、土屋 範芳[1] (1. 東北大・環境科学研究科)

12:35 ~ 12:45
[greeting] セッションコンビーナー挨拶

口頭講演

S2: 岩石-水相互作用 （スペシャルセッション）

座長:土屋 範芳(東北大・環境科学)

2021年9月16日(木) 09:30 〜 12:45 Zoom Session 3

[座長」

土屋 範芳：S2-01〜S2-14

09:30 〜 09:35

[greeting]セッションコンビーナー挨拶

©日本鉱物科学会

酸化的環境における火山灰及び軽石の風化変質実験

岡部凪紗（熊大・院自然），磯部博志（熊大）

Weathering and alteration experiments of volcanic ash and pumice in an oxidative environment

Nagisa Okabe* (Kumamoto Univ.), Hiroshi Isobe (Kumamoto Univ.)

＜背景・目的＞地球科学や工学、農学など多くの分野と密接に関係する粘土鉱物は、あらゆる場面で私たちの生活に恵みをもたらす一方で、がけ崩れや地滑りといった自然災害を引き起こす要因の一つでもある。

2018 年北海道胆振東部地震や 2016 年熊本地震の地滑り災害では、すべり面として火山灰や軽石層が報告されており、その多くは風化変質によってハロイサイトを多く含む粘土層と化していたことがわかっている（王ほか 2019；佐藤ほか 2017）。

そこで本研究では、火山灰及び軽石の地表環境における粘土化の初期過程について議論するべく、未変質に近い試料を用いて酸化的環境での風化変質実験を行った。

＜手法＞試料は桜島火山灰及び阿蘇中央火口丘第一軽石を用いた。メノウ乳鉢で粉砕し、pH1, 3, 5 に調整した硫酸溶液あるいは pH7 のイオン交換水とともにテフロン容器に密封して 100, 150, 200℃で 10, 35, 120 日間水熱反応を行った。100℃に関しては pH5, 7 条件のみ実験を行っている。試料：溶液は 1：10 である。溶液には火山ガスの影響を考慮して硫酸溶液を用いた。テフロン容器内が地表環境に近い酸化条件となるよう、MnO_2を入れた非密封 AgPd チューブによって酸素分圧を MnO_2-Mn_2O_3 buffer に保った。反応後は自然乾燥させた生成物について FTIR 分析、定方位法による XRD 分析、SEM 観察および EPMA 分析を行う。

＜結果＞FTIR 分析の結果、条件によって差はあるが高温・長期間の反応になるにしたがって 3600，3400, 1040cm^{-1}付近のピーク面積が増大することがわかった。

また pH1 条件では火山灰及び軽石ともに 10 日時点で 3450cm^{-1}，1090cm^{-1}に鋭いピークがみられた。さらに火山灰 200℃-120 日条件のみで 3622cm^{-1}にピークを確認した。XRD 分析でも 15Åを中心に幅広いピークがみられたこと、250℃で 3 時間加熱後そのピークはほぼ消滅したことから層間に H_2O を含むスメクタイト系の粘土鉱物が生成したと考えられる。SEM 観察では、軽石 pH5, 7-200℃-120 日条件において Si，Al を主体とする繊維状の生成物を確認している。

本研究により、表層環境における低 pH 条件では軽石より火山灰のほうが風化変質の進行が速い可能性が示された。さらに詳細な解析により、酸化的環境における火山噴出物の風化変質挙動について議論する。

Keywords: clay mineral, volcanic ash, pumice, landslide

*Corresponding author: 204d1402@st.kumamoto-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

オマーンオフィオライトCM1A 陸上掘削試料の $^{87}Sr/^{86}Sr$ 同位体比

芳川雅子，柴田知之（広島大），Asyraf Mohamed Aminuddin（金沢大学），
仙田量子(九州大学)，森下知晃（金沢大）

Sr isotopic variation of the CM1A core samples of Oman ophiolite

Masako Yoshikawa*, Tomoyuki Shibata (Hiroshima Univ.),
Asyraf Mohamed Aminuddin (Kanazawa Univ.), Ryoko Senda (Kyushu Univ.),
Tomoaki Morishita (Kanazawa Univ.)

地球表面の約7割を占める海洋プレートの実体は，系統的に試料を直接採取することが困難で，未だ不明点が多い。このため，海洋プレート断片だと考えられるオフィオライト岩体の詳細な観察から，海洋プレートの断面やその物理学・化学的特徴が推定されている。世界で最大級（400 ㎞以上）かつ保存の良い海洋プレート断面であるオマーンオフィオライト（例えば, Nicolas et al., 1988）では，国際陸上科学掘削計画のもと複数地点で掘削が行われた。南部 Wadi Tayin ブロック CM1A サイトで採取された掘削試料は全長 404.15m で，構成する岩石層の特徴から上位から下位へと以下の 4 層に区部されている。第 I 層：層状斑れい岩卓越層，第 II 層：強蛇紋岩化ダナイト層，第 III 層：部分的蛇紋岩化ダナイト層，第 IV 層：ハルツバーガイト卓越層。このうち第 II・III 層が地殻－マントル遷移層とされる（Tamura et al., 2018; Takazawa et al., 2019）。本研究では 19 試料について広島大学設置の表面電離型質量分析計で Sr 同位体（$^{87}Sr/^{86}Sr$）比を，融合結合プラズマ質量分析計で希土類元素（REE）を含む微量元素濃度を測定した。また，薄片観察による二次鉱物モード組成から変質度を求めた。

第 I 層の斑れい岩の Sr 同位体比・REE 組成は上位から下位への系統的な変化は観察されず，組成幅も小さい（$^{87}Sr/^{86}Sr$ ＝0.7031～0.7033）。ダナイトの Sr 同位体比は第 I 層から第 III 層へと $^{87}Sr/^{86}Sr$＝0.7072 から 0.7039 へと低くなり，第 I 層のダナイトの軽希土類（LREE）濃度は，Eu 以外類似した REE 濃度をもつ, 第 II･III 層ダナイトと比べ数倍高い。第 I 層のダナイトのみ，他の組織を切るマグネタイト脈が観察される。第 IV 層のハルツバーガイトは非常に広範な REE 組成を示すが，Sr 同位体比は組成幅が小さく，上位から下位への系統的変化は認められない（$^{87}Sr/^{86}Sr$ ＝0.7038～0.7040）。

全岩 Sr 同位体比と変質度には第 I 層のダナイトを除き明瞭な正の相関（R^2=0.94）が観察される。このことから，CM1A 掘削試料の Sr 同位体比は変質度に依存していると考えられる。この線形関係から，変質を被っていない試料の Sr 同位体比を外挿したところ $^{87}Sr/^{86}Sr$＝0.7030 であった。この値は，オマーンオフィオライト南部イブラ山塊の新鮮な斑れい岩の値と一致する（$^{87}Sr/^{86}Sr$ ＝0.7028～0.7033; Lanphere et al., 1986; Zhilman et al., 2018）。Kawahata et al.（2001）は 100％変質した試料が示す Sr 同位体比が変質にかかわった熱水と平衡であると仮定し，変質度 80％以上のオマーンオフィオライト試料について, 熱水の Sr 同位体比を推測している。同様の方法を用い計算したところ，ダナイト・ハルツバーガイト中を循環した熱水の Sr 同位体比は $^{87}Sr/^{86}Sr$ =0.7039～0.70421 であった。これらの値は Kawahata et al.（2001）が求めた角閃岩相の平均的な高温熱水流体の値（$^{87}Sr/^{86}Sr$ ＝0.70413）と類似する。

Keywords: Oman drilling project, CM1A site, crust-mantle transition zone, $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic variation
*Corresponding author: masako@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

オマーンオフィオライト地殻—マントル遷移帯におけるアンチゴライト脈形成と流体流動

吉田一貴（東北大）・岡本敦（東北大）・大柳良介（国士舘大）
木村正雄（高エネ研）

Antigorite vein formation and fluid flow in the crust-mantle transition zone in the Oman ophiolite

Kazuki Yoshida* (Tohoku Univ.), Atsushi Okamoto (Tohoku Univ.),
Ryosuke Oyanagi (Kokushikan Univ.), Masao Kimura (KEK)

Antigorite is high temperature polymorph of serpentine minerals. In contrast to the common occurrence of antigorite within the ultramafic rocks within related to the subduction zone, it is still unclear its formation conditions within the oceanic lithospheres and ophiolites (Cluzel et al., 2020; Rouméjion et al., 2019). In this study, we report the multi-stage serpentinization and novel occurrences of antigorite veins with brucite salvage in completely serpentinized dunite from the crust - mantle transition zone of the Oman ophiolite, taken from Oman Drilling Project drill hole CM1A (Wadi Zeeb, Northern Sharqiyah). Based on the mass balance and thermodynamic consideration, we discuss the time integrated fluid flux during the antigorite vein formation during the obduction of the Oman ophiolite.

Along the hole CM1A, the dunite in the crust-mantle transition zone (160-313 m) is pervasively serpentinized with lizardite + brucite + magnetite (Yoshida et al., 2020). This earlier-stage texture of serpentinite are cut by the distinct antigorite vein networks, that is continuous networks over 100 m by X-ray CT on Chikyu. Interestingly, the antigorite veins have the salvage of brucite, where enriched in magnetite. The wormhole structure of magnetite shell and antigorite was observed in the reaction zone, which could be act as fluid pathways in the process of forming the reaction zone. The relic of the mesh-like texture of the earlier stage serpentinizaiton were preserved, suggesting the volume-constant replacement during the reaction zone formation. The mass balance relationship indicates the loss of silica and gains of magnesium and water are required to form brucite salvage after lizardite. Given the formation of the antigorite vein with brucite salvage at 350 ˚C and 200 MPa, thermodynamic calculations revealed that (1) pH at reaction front was 5.85 (high compared to neutral pH (= 5.10)), and (2) the time integrated fluid flux is estimated to be 2.3×10^2 m^3(fluids) /m^2(rock). Our results suggests that substantial flow of the alkaline fluids occurred through fracture networks at the stage of the obduction of the Oman ophiolite

Keywords: Serpentinization, Oman Ophiolite, Antigorite, Fluid flux
*Corresponding author: kazuki.yoshida.t4@dc.tohoku.ac.jp
References : Rouméjion, et al. (2019). CMP. 174:60, https://doi.org/10.1007/s00410-019-1595-1
Cluzel et al. (2020), Int. J. Earth. Sci. 109:171-196, https://doi.org/10.1007/s00531-019-01796-6
Yoshida et al. (2020). J. Geophys. Res. : Solid Earth, 125, 11. https://doi.org/10.1029/2020JB020268

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

オマーンオフィオライト・ワジディマ蛇紋岩の炭酸塩中の流体包有物：海洋底と大陸での変成作用

犬飼知宏[1,*]，川本竜彦[1]，Godard Marguerite[2]
([1] 静岡大学・理・地球科学，[2] CNRS,モンペリエ大学,フランス)

Submarine and subaerial metamorphism recorded in fluid inclusions of carbonates in Wadi Dima serpentinite, Sultanate of Oman

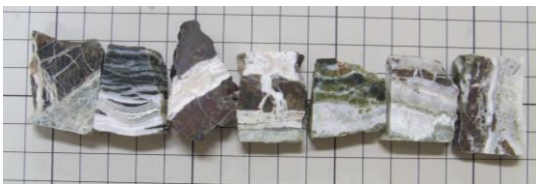
Tomohiro Inukai[1*], Tatsuhiko Kawamoto[1], Marguerite Godard[2] ([1] Dept Geoscience, Shizuoka Univ., [2] Géosciences Montpellier, CNRS, Univ. Montpellier, France).

We report two groups of fluid inclusions in carbonates in veined serpentinites in Oman ophiolite complex previously studied by Noël et al. (2018, Lithos): saline fluids (2.7% NaCl) in type 1 carbonates that were formed through submarine hydrothermal alternation, and pure water (0.1% NaCl) in type 2 and 3 carbonates that were formed through continental alternation processes.

オマーンオフィオライトの蛇紋岩中に炭酸塩の脈が発達する岩体がある。これまでに炭酸塩の岩石記載、微量成分元素組成と安定同位体比によって、炭酸塩は 3 つのタイプに分類されている（Noël et al., 2018, Lithos）。彼らの分類に従うと、Type 1 炭酸塩は炭酸塩コアと微細脈からなり、海洋底の変成作用により形成されたものである。Type 2 と 3 炭酸塩は陸側での変成作用によって形成された脈である。この多世代の炭酸塩が入った岩石試料を 2020 年 1 月に行われたオマーンでの野外巡検で川本が採取し、犬飼が産状を記載した上で、炭酸塩中の流体包有物を観察した。

顕微ラマン分光法により、炭酸塩鉱物は主にカルサイトで、数ミクロン程度の気液二相の流体包有物がまれに含まれる。488nm の青色レーザーの照射によるラマンスペクトルは炭酸塩からの蛍光が高く、質のよいスペクトルを取ることは難しいが、流体包有物は水と同定できる。

マイクロサーモメトリー法を用いて、流体包有物中の氷の最終融解温度と均質化温度を測定した。現在までのところ均質化温度は幅広い温度を示し、200℃を超えるものもある。Type 2 と 3 炭酸塩の脈中の流体包有物の塩濃度は 0.1±0.2 重量%NaCl 当量（n＝6）であるため、真水と考えられる。一方、Type 1 炭酸塩である炭酸塩コアと微細脈中の流体包有物の塩濃度は 2.7±2.3 重量%NaCl 当量（n＝5）であり、Type2 と 3 の炭酸塩より高い値を示す。このことは Type1 が海洋底での熱水循環による炭酸塩であり、Type2 と 3 が陸上での変質作用との従来の考え（Noël et al., 2018, Lithos）と整合的である。



図：観察している岩石試料のチップ。目で見えるような太い脈は大陸での変成作用による Type2 と 3 の炭酸塩脈である。

Keywords: carbonization, fluid inclusion, salinity, microthermometry, serpentine,
*Corresponding author: inukai.tomohiro.18@shizuoka.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

掘削コア試料 X 線 CT 画像中の脈状鉱物の自動検出による浸透率構造の推定：オマーン掘削計画 GT サイトへの適用

赤松祐哉*，片山郁夫（広島大），岡崎啓史（JAMSTEC），道林克禎（名古屋大），
The Oman Drilling Project Phase 1 Science Party

Estimation of vein-permeability structure based on automated characterization of veins in the 3-D X-ray CT core images: Application to the GT sites of the Oman Drilling Project

Yuya Akamatsu*, Ikuo Katayama (Hiroshima Univ.), Keishi Okazaki (JAMSTEC),
Katsuyoshi Michibayashi (Nagoya Univ.), The Oman Drilling Project Phase 1 Science Party

浸透率は海洋プレート内での水の流れを理解する上で重要な物性であり，岩石内の割れ目の存在に大きく影響を受ける．海底の掘削孔を用いたその場観測により求められる海洋地殻の浸透率は，ミニコア試料を用いた室内実験で測定される値よりも 2–3 桁大きいことが報告されている．これは，実際の海洋地殻内ではマイクロクラックよりも大きいスケールの割れ目が巨視的な流体の移動を支配していることを示唆する．水の流路として機能した割れ目は岩石中に脈状鉱物として保存されるため，脈状鉱物の分布や形状を流体の浸透モデルに適用することで，岩石の浸透率を推定することができる．そこで本研究では，オマーン掘削計画において海洋地殻セクション（GT サイト）で掘削された 3 つのホール（GT1, GT2, GT3）のコア試料 X 線 CT 画像から，コアに含まれる脈状鉱物とその特徴を自動で検出する手法を開発し，コア試料の浸透率構造の推定を行った．

円柱状のコア試料に含まれる平板状の脈状鉱物は，その側面の展開図において正弦波として現れるため，その正弦波を表すパラメータを求めることで，コアに含まれる脈状鉱物を検出することができる．本研究では，CT 値の勾配から脈状鉱物を構成するピクセルを抽出し，ハフ変換を用いて脈状鉱物の形状や方向を決定した．決定された脈状鉱物の開口幅と空隙率から，等価管路モデルを用いてコア試料の浸透率を計算した．各ホールの全長は約 400 m であり，それぞれ約 500 枚の CT 画像を用いて解析を行った．

解析の結果，開口幅が約 1 mm の脈状鉱物または割れ目が各ホールで 1200–1500 本検出された．脈状鉱物は CT 値に基づいて High CT vein (HCT vein)と Low CT vein (LCT vein)の 2 種類に分類され，それらの vein density は各ホールでそれぞれ異なる深さ傾向を示した．LCT vein の浸透率は各ホール全体を通して 10^{-12}–10^{-11} m^2 の値を示した一方で，HCT vein はそれよりも数桁低い値を示した．また，LCT vein と HCT vein の走向・傾斜は互いに高角度で交わる方向に集中しており，海洋地殻において HCT vein と LCT vein の浸透率が異なる異方性をもつ可能性を示唆している．

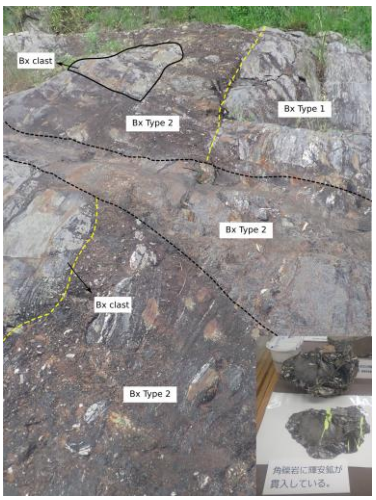
Key words: vein, permeability, oceanic crust, X-ray CT, The Oman Drilling Project
*Corresponding author: y-akamatsu@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

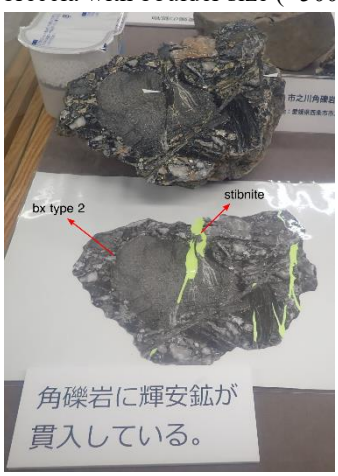
Dynamics Rupturing of Hydrothermal Vein Revealed in Ichinokawa Breccia, Central Shikoku

Geri Agroli*, Masaoki Uno, Atsushi Okamoto, Noriyoshi Tsuchiya
(Graduated School of Environmental Studies, Tohoku University)

Breccias are distinct and prominent features in the fluid-saturated environment. Recently detailed observation of breccia texture was used as a **new tool** for identifying **paleoseismic slip**, and **fluid velocity** in the rock record. **The Ichinokawa** preserve an excellent record of hydraulic induced brecciation, yet many aspects and the dynamics processes behind brecciation needs further investigation.



Ichinokawa is situated in **Central Shikoku**, which was famous as a stibnite deposit. The pelitic schist of the Sanbagawa metamorphic belt host the deposit and the structural setting is mainly controlled by the **Median Tectonic Line** (MTL) which is located very close to this area. Ichinokawa exhibits massive brecciation phenomena where breccia underpins the formation of stibnite. Field observation shows that **2 types of breccia** occurred in Ichinokawa on the basis of the **particle size distribution (PSD)**. Type 1 consists of monomict breccia with boulder size (>500mm) and is distributed at the bottom of the outcrop. While Type 2 of the pebble size (2-100mm) polymict breccia concentrated within the pipe or dike ?? with a varying thickness/wide from 5cm to greater 1m. The breccia clast mainly composed of pelitic schist, and quartz. While matrix comprised of rock-flour of ferroan-dolomite, quartz, muscovite, and pyrite.



Fractal analysis indicates that there is a **positive correlation** between pipe size and clast diameter. This suggests subsequent fragmentation (communition) occur from bigger clast. Fractal dimension (D_s) also indicates the changing of **brecciation energy**, From high energy dilatational breccia (type 1) to lower energy of attrition breccia (type 2). This is also reflected in the smaller breccia size and continued fragmentation resulting in a more **chaotic** clast texture. The last hydrothermal activity in this area is marked by precipitation of **stibnite** which cut the former two breccia types as veinlet. The stibnite corresponds to the more acid hydrothermal fluid by the presence of **vuggy texture** alongside the vein and host rock.

Keyword: Brecciation, Ichinokawa, Hydrothermal Breccia, Stibnite, Fractal Analysis
* Corresponding author: geri@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

キレート剤の存在におけるアルカリ条件下での ケイ酸塩鉱物の溶解挙動

王佳婕*・渡邉則昭・土屋範芳（東北大・環境）

Dissolution behaviors of silicate minerals in the presence of chelating agents under alkaline conditions

Jiajie Wang*, Noriaki Watanabe, Noriyoshi Tsuchiya (GSES, Tohoku Univ.)

The dissolution behaviours of silicate minerals have been considered by a lot of studies in part due to their potential to aid in carbon storage. Acid conditions are usually applied to promote silicate minerals dissolution; however, the dissolution is easily suppressed due to the formation of silica-rich surface layers as a result of the incongruent dissolution of cations and Si. Due to the strong ability to bind metals at acid to alkaline pHs, chelating agents are used in this study to investigate their potential in promoting silicates dissolution under alkaline conditions. The dissolution behaviours of olivine and basalt in the presence of chelating agents N,N-Dicarboxymethyl glutamic acid tetrasodium salt (GLDA) and hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid (HEDTA), will be clarified through experiments.

Experimental results found a significant enhancement in olivine and basalt dissolutions in the presence of either GLDA or HEDTA. For instance, the including of 0.3 M GLDA and 0.3 M HEDTA promoted Mg extraction from olivine by 11.3 and 14.6 times in 120 min, respectively; at the same time, Si extractions were also enhanced by ~27 times (Fig. 1). These values can further increase with temperature and reaction time. Moreover, the (Mg+Fe)/Si atomic ratios in extraction solutions with chelating agents were lower, for instance, 1.74 in 0.3 M GLDA solution, while that in Milli-Q water extraction solution was 3.96 (Fig. 2). The low (Mg+Fe)/Si ratio may suggest the suppressed formation of silica-rich layers, which is consistent with SEM observation that Si was not enriched on the surface of the mineral after reacting with GLDA.

Basalt dissolution experiments suggest that GLDA and HEDTA have favoured different elements extractions. GLDA has a better performance in extracting Ca and Si than HEDTA, while HEDTA is more suitable for Mg, Al and Fe extraction. Therefore, a mixture of GDTA and HEDTA solution with certain ratios is suggested for basalt dissolution. No significant changes in mineral compositions during extraction process using chelating agents implies the simultaneous consumption of minerals in basalt, i.e., pyroxene, feldspar, olivine, etc.

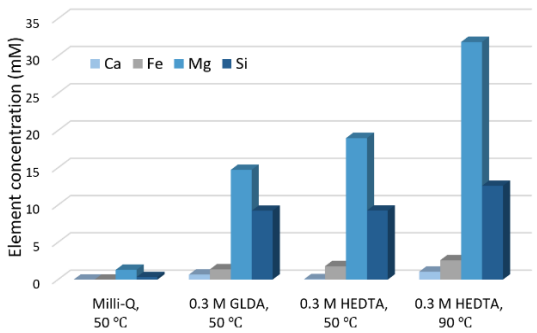


Fig. 1 Fluid chemical compositions after reacting with olivine for 120 min at various conditions (pH=9).

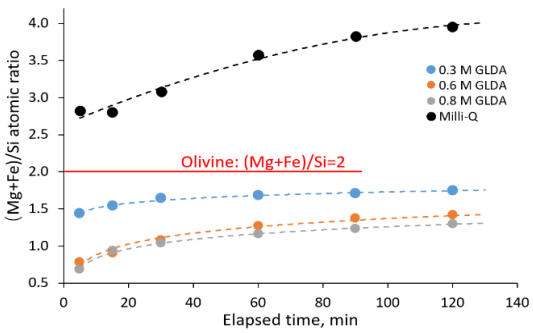


Fig. 2 (Mg+Fe)/Si ratio in solution after reacting with Milli-Q water or GLDA solutions (50 ℃, 120 min, pH=9).

Keywords: silicate minerals, dissolution, chelating agent, alkaline condition

*Corresponding author: wang.jiajie.e4@tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Evaluation of dynamics of crustal fracturing and fluid flow revealed by static and petro-equilibrium analyses.

Diana Mindaleva* (Tohoku University), Masaoki Uno (Tohoku University),
Takayoshi Nagaya (The University of Tokyo), Noriyoshi Tsuchiya (Tohoku University)

Fluid flow in the crust promote hydration reactions, and changes rheology of rocks. Fluid pressure rise cause rock fracturing and permeability enhancement allowing fluid infiltration. Such fluid activity is related to shear fracturing and can possibly induce earthquakes generation (e.g., Katsumata and Kamaya, 2003; Obara et al., 2004). However, quantitative constraints on fluid fluxes associated with shear fracturing are limited, particularly regarding its temporal and spatial heterogeneity. Therefore, it is important to estimate amount of fluid fluxes to understand roles of fluids in earthquakes triggering. We constrain fluid fluxes by thermodynamic modeling of fluid chemistry in the metamorphic fluid-rock reaction zones and discuss their relation to potential seismic events based on shear fracturing evidence.

We investigated reaction zones in hydrated metamorphic rocks samples from the Mefjell and Brattnipene Sør Rondane Mountains (SRM), East Antarctica. Several amphibolite- and granulite-facies (0.3–0.65 GPa, 400–740°C) millimeter-scale hydration zones provide information on duration and hydraulic parameters of fluid infiltration. Here we analyse samples underwent rapid hydration (~10 h) and permeability evolution from low-permeable (~10^{-22}–10^{-20} m^2) to highly-permeable rocks (~10^{-9}–10^{-8} m^2) related to crustal fracturing at depths around 10-20 km (Mindaleva et al., 2020). We used these estimations to calculate fluid fluxes in the reaction zones and through the fracture.

We present new methodology based on alteration processes in the reaction zone estimating the fluid volume required to induce fluid-driven seismic activity via coupled reactive-transport modelling and thermodynamic analyses. To evaluate the moment magnitude of potential seismic events we apply two approaches, based on estimated fluid volumes (10^2 to 10^4 m^3) and on the shear fractures characteristics, such as slip geometry. We find that moment magnitudes, short fluid infiltration timescales (~10 h) are comparable to some tremor and/or slow-slip events within continental crust. Our observation corresponds to the depth of ~10–20 km, and are shallower than source region of tremor and slow-slip events (~plate interface depth). Thus, we conclude that large amount of fluid transported over short timescales through the single fracture may be widespread mechanism to generate crustal fracturing and induce seismic activity above source regions of tremor and slow slip events in the lower–middle crust.

References: Katsumata, Akio, and Noriko Kamaya. Geophysical Research Letters 30.1 (2003): 20-1.
Obara, Kazushige, et al. Geophysical Research Letters 31.23 (2004).
Mindaleva, Diana, et al. Lithos 372 (2020): 105521.

Keywords: fluid flux, hydration reaction, reaction zone, crustal fracturing

*Corresponding author: diana@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

ポロエラスティシティによる脱水分解した岩石の膠結作用：流体沈み込みへの応用

藤田和果奈*（東北大），中村美千彦（東北大），上杉健太朗（JASRI）

Poroelasticity-driven cementation of dehydrating rocks: Implications for dawn-dragged fluids in subduction zones

Wakana Fujita,* Michihiko Nakamura (Earth Sci., Tohoku U.), Kentaro Uesugi (SPring-8, JASRI)

背景・目的：超臨界水やマグマといった結晶粒間に分布する流体相の岩石からの分離は普遍的な地球科学現象である。流体は連結したネットワークを形成する場合、浮力と岩石の圧密によって分離する一方で、多くの岩石では連結の流路が切れて浸透率が事実上0になる臨界空隙率が存在する。臨界空隙率以下、すなわち非排水系において緻密な岩石が形成されるメカニズムは分かっていない。本研究では，高温高圧下・流体に富む条件で非常に緻密な石英多結晶体を合成することに成功し、緻密化のメカニズムを考察した。またその数理モデルを立て、沈み込み帯において間隙流体が深部に持ち込まれる条件を推定した。

手法：ピストンシリンダー型高圧発生装置を用い、1 GPa・900℃で石英多結晶体を合成した。流体の CO_2/H_2O 比は X_{CO2}= 0–0.47、流体体積分率は1.9–18vol.%とした。実験産物のSPring-8でのX線CT撮影と電子顕微鏡観察結果から、幅広い条件で、カプセルスケールでの流体量の不均質が形成されたり、流体の大部分が外部に吐き出され緻密な石英多結晶体を生成したりした。緻密化方向はカプセルの温度勾配とは無関係であったことから、この現象は非排水系岩石のporoelasticityに由来する流体圧差に駆動されたシリカの溶解析出作用であると推定し、発生する流体圧の不均質を見積もった。最後にセメンテーションの時間発展をモデル化し、実験結果と比較することで溶解したシリカの拡散流束を見積り、拡散係数を計算した。

結果：得られた拡散係数は、H_2O 流体の中のシリカの拡散係数よりも1.3–1.8桁低く、緻密な石英粒界における Si の拡散係数よりは7桁ほど高い結果となった。これは流体量不均質に伴う間隙流体圧勾配によって効率的なシリカの移動が起ったことを示す。沈み込み帯においてporoelasticityにより静岩圧の約1%の流体圧差が生じると仮定すると、深さ100 kmまでに沈み込む間に、温度に応じて数 cm–数 m スケールで流体分離と緻密化が起きうることが分かった。これ以下の流体分布の不均質構造は緻密化によって均され、分離した流体は連結した流路を形成して効率的に抜ける可能性が示唆された。

Keyword: quartzite, cementation, poroelasticity, subduction zone

*Corresponding author: w.fujita@dc.tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

流体包有物の合成とタンパク質の検出に関する基礎的検討

陳嘯天・王佳婕・平野 伸夫・土屋範芳（東北大・院・環境）

Synthesis of fluid inclusion under moderate hydrothermal conditions and determination of protein

X. Chen, J. Wang, N. Hirano, N. Tsuchiya
(Graduate School of Environmental Studies, Tohoku Univ.)

岩石中には流体包有物と呼ばれる岩石の周囲の液体もしくは気体が取り込まれた相が存在する。その岩石中の包有物内に閉じ込められた古細菌あるいはタンパク質を確認する必要があります。本研究は人工流体包有物を作ることによって、タンパク質を封入する可能性と条件を検証した。生化学物質としてウシアルブミン溶液を使用し、低温水熱条件下においてアルブミンを含む流体包有物の作成を試みた。

実験はパイプ型オートクレーブ（L ： 180 mm, φ ：10 mm）を使用する。まず、試料として、石英片(3 mm×3 mm×7 mm)を 400 ℃で 2 時間加熱した後、急冷してき裂を発生させた（図 1）。次にオートクレーブ内にき裂を発生させた石英片と反応溶液として流体包有物の元となる 250 mg/ml ウシアルブミン溶液、さらに反応を起こしやすくするために石英粉末を入れ、両端を溶接して密閉した。オートクレーブを充填率95(±1)％の状況で125℃加熱した。反応時間は 4 及び 8 日間とし、反応後は石英片試料による顕微鏡観察を行った（図 1）。

図 2 から、赤枠内に示すように試料には流体包有物が確認された。このことから、反応溶液がタンパク質溶液であっても低温水熱条件下において流体包有物が生成可能であるといえる。

実験結果は、8 日間の低温水熱加熱後に流体包有物を形成できるが、4 日間では形成できないことを示しており、この方法の実現可能性を証明している。実験中観察された流体包有物のサイズは 6.5～8.5 μm である。さらに、この研究では、調製した流体包有物からウシ血清アルブミンを抽出し、その定量計測を予定している。

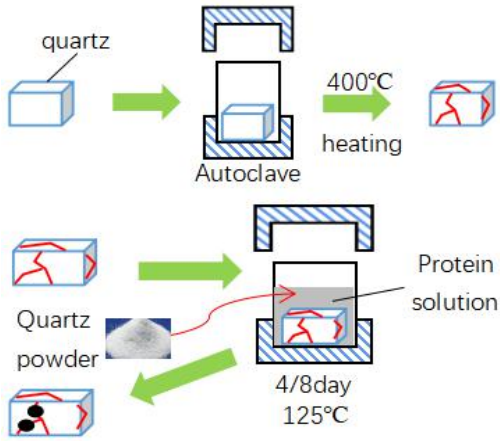


図 1　流体包有物の合成方法

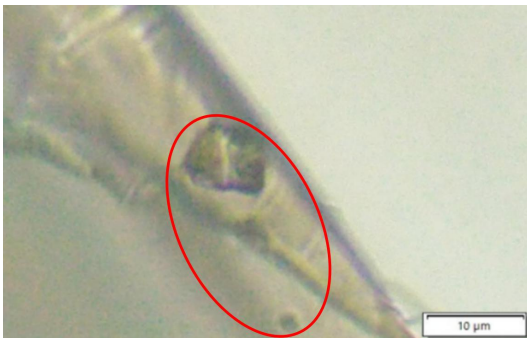


図 2　流体包有物（8 日）

口頭講演

S2: 岩石-水相互作用 （スペシャルセッション）

座長:土屋 範芳(東北大・環境科学)

2021年9月16日(木) 09:30 〜 12:45 Zoom Session 3

[座長」

土屋 範芳：S2-01〜S2-14

12:35 〜 12:45

[greeting]セッションコンビーナー挨拶

©日本鉱物科学会

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2021年9月16日(木) 14:00 ~ 17:15 | Zoom Session 2

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長:小松 一生、篠崎 彩子、永嶌 真理子

[座長]
小松 一生：R2-01〜R2-04
篠崎 彩子：R2-05〜R2-08
永嶌 真理子：R2-09〜R2-12

14:00 ~ 14:15

[R2-01] 黄鉄鉱型$PdSb_2$の合成と単結晶構造解析

*吉朝 朗[1]、徳田 誠[2]、北原 銀河[1]、鵜木 康平[1]、中塚 晃彦[3]、杉山 和正[2] (1. 熊本大・院理、2. 東北大・金研、3. 山口大・院工)

14:15 ~ 14:30

[R2-02] swedenborgiteの化学式・結晶構造の再検討と誘電特性の考察

*本宮 秀朋[1]、吉朝 朗[1]、吉原 茉由[1]、北原 銀河[1]、鵜木 康平[1]、徳田 誠[2]、杉山 和正[2]、門馬 綱一[3]、宮脇 律郎[3] (1. 熊本大・自然科学、2. 東北大・金研、3. 国立科学博物館)

14:30 ~ 14:45

[R2-03] 京都府大谷鉱山産低対称錫石の結晶構造

*金沢 一輝[1]、栗林 貴弘[1]、長瀬 敏郎[2] (1. 東北大・院理、2. 東北大・総学博)

14:45 ~ 15:00

[R2-04] 含Al-$CaTiO_3$ペロブスカイトの構造変化

*永井 隆哉[1]、高倉 直樹[1]、松本 洋輔[1]、薛 献宇[2] (1. 北大・院理、2. 岡山大・IPM)

15:00 ~ 15:05

休憩

15:05 ~ 15:20

[R2-05] $Au_{1-x}Ag_xTe_2$系鉱物krennerite (x=0.13)とsylvanite (x=0.32)の結晶構造解析と関連金鉱物の結晶化学

「発表賞エントリー」

*北原 銀河[1]、吉朝 朗[1]、本宮 秀朋[1]、徳田 誠[2]、杉山 和正[2]、門馬 綱一[3]、宮脇 律郎[3] (1. 熊大・院理、2. 東北大・金研、3. 科博)

15:20 ~ 15:35

[R2-06] Fe,CoおよびNiを含むPentlanditeの陽イオン分布の決定

「発表賞エントリー」

*市村 卓視[1]、徳田 誠[2]、杉山 和正[2]、吉朝 朗[3]、三河内 岳[4] (1. 東北大・院工、2. 東北大・金研、3. 熊大・理、4. 東大・総博)

15:35 ~ 15:50

[R2-07] 珪灰鉄鉱ilvaiteの構造解析：Fe^{2+},Fe^{3+}およびMn^{2+}の分布

「発表賞エントリー」

*井上 裕太郎[1]、川又 透[2]、三河内 岳[3]、杉山 和正[2] (1. 東北大・院工、2. 東北大・金研、3. 東京大学・総合研究博物館)

15:50 ~ 16:05

[R2-08] Cs交換菱沸石の高温単結晶X線構造解析：脱水挙動の結晶学的研究

「発表賞エントリー」

*河田 尚美[1,2]、藤原 惠子[1]、大川 真紀雄[3]、中塚 晃彦[1] (1. 山口大・院創成、2. 広島大・N-BARD、3. 広島大・院先進理工)

16:05 ~ 16:10
休憩

16:10 ~ 16:25
[R2-09] CaO-MgO-Li_2O-V_2O_5フラックスにおけるクリストバライトとトリディマイトの晶出：非晶質シリカの等温加熱実験

*阿部 利弥[1] (1. 山口大・理)

16:25 ~ 16:40
[R2-10] 構造中にバリウムを含むカルサイトの高圧下での挙動

*鍵 裕之[1]、斉藤 綾花[1] (1. 東大・院理)

16:40 ~ 16:55
[R2-11] 非晶質炭酸カルシウムを経由したカルサイト格子中へのL-アスパラギン酸の取り込み

*丸形 詩歩[1]、鍵 裕之[1]、小松 一生[1] (1. 東大・院理)

16:55 ~ 17:10
[R2-12] 「けい酸加里」肥料の鉱物学的特徴と土壌中における溶解プロセス

*大藤 弘明[1]、竹内 洋貴[2]、当真 要[3]、羽生 友治[2] (1. 東北大・院理、2. 開発肥料（株）、3. 北大・農)

17:10 ~ 17:15
[discussion] 総合討論

黄鉄鉱型 $PdSb_2$ の合成と単結晶構造解析

吉朝　朗*（熊大），徳田　誠（東北大），北原銀河（熊大），鵜木康平（熊大），
中塚晃彦（山口大），杉山和正（東北大）

Synthesis and single crystal structure analysis of pyrite-type $PdSb_2$.

Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ), Makoto Tokuda (Tohoku Univ), Ginga Kitahara (Kumamoto Univ),
Kohei Unoki (Kumamoto Univ)), Akihiko Nakatsuka (Yamaguchi Univ.),
and Kazumasa Sugiyama (Tohoku Univ)

Single crystals of $PtSb_2$ with several tens of microns in size were synthesized in evacuated silica glass tubes. The crystal structures of $PdSb_2$ [space group $Pa\bar{3}$, a = 6.4659(2) Å, u=0.37331(3) z=4] were refined to R1=0.028 for 234 unique reflections. The obtained Debye temperature θ_D values for Pd and Sb are 258 K and 214 K, respectively..

鉄・金・白金族遷移金属のニクトゲン(第15族元素)およびカルコゲン(第16族元素)化合物の多くが黄鉄鉱型をとる。pyrite (硬度6.5)や laurite (硬度7.5)は硫化物としては極めて高い硬度を持っている。黄鉄鉱型化合物は、対称性の高さに起因した系統的でユニークな結合距離変化やスピン状態が観測される[1]。単結晶構造解析では Debye-Waller 因子から各サイトの Debye 温度 θ_D を観測することができる[2]。Debye 温度は硬度や融点に関連した物質の固有値である。

今回 geversite 端成分の単結晶を封入管法により作製した。リガク社製 R-AXIS RAPID による単結晶構造解析を行い，Debye-Waller 因子を測定した。Pd と Sb の θ_D 値は、それぞれ 258K と 214K であった。これらは、金属 Pd と半金属 Sb 元素固体の θ_D 値（271K と 220K）と大きくは変わらない。これまでに報告されている単結晶構造解析法により得られた Debye-Waller 因子から、静的成分を仮定した Debye 近似から各黄鉄鉱型鉱物の Debye 温度 θ_D を見積もり、原子間距離を指標に比較した(図 1)。ニクトゲンとカルコゲンを問わず黄鉄鉱型化合物には大きな規則性があることが判明した。

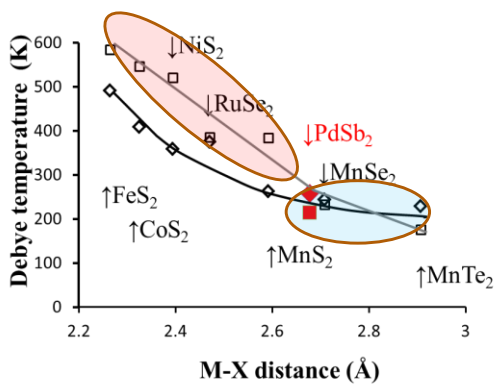


Fig. 1. Relationship between the bond distance and θ_D (□: anion,◇: cation) found in pyrite-type compounds

[1] M. Tokuda et al. Zeit. Krist.,¥ 234 371 (2019)
[2] A. Nakatsuka et al. Am. Mineral. 96, 1593

Keywords: $PdSb_2$, pyrite-type compounds, single crystal diffraction, Debye temperature, hardness

*Corresponding author: yoshiasa@kumamoto-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

swedenborgite の化学式・結晶構造の再検討と誘電特性の考察

本宮秀朋*、吉朝　朗、吉原茉由、北原銀河、鵜木康平（熊本大自然）、
徳田　誠、杉山和正（東北大金研）、
門馬綱一、宮脇律郎（科博）

Chemical formula, crystal structure and dielectric properties of swedenborgite

H. Hongu*, A. Yoshiasa, M. Yoshihara, G. Kitahara, K. Unoki (Kumamoto Univ.),
M. Tokuda, K. Sugiyama (Tohoku Univ.),
K. Momma and R. Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.)

The crystal structure of swedenborgite [space group $P6_3mc$, a = 5.4402(10), c = 8.8690(9) Å, Z = 2] was refined to the $R1$ value of 0.012 for 1573 unique reflections. The chemical formula of swedenborgite can be expressed as $(Na_{1-x}Ca_x)Be_{4-0.5x}SbO_7$ ($x \leqq 0.05$).

swedenborgite は Aminoff (1924)によって Långban, Sweden で最初に記載されたナトリウムベリリウムアンチモン酸塩鉱物である。結晶構造・赤外線吸収スペクトルに関して Pauling et al. (1935), Povarennykh et al. (1982) の研究があり、Huminicki and Hawthorne (2001) によって結晶構造精密化が行われた。swedenborgite の化学式は $(Na_{0.89}Ca_{0.04}\square_{0.07})Be_4SbO_7$ と表され、Ca + □ → 2Na の置換反応によって少量の Ca が構造中に取り込まれるとされてきた。また、bromellite (BeO) 構造のフラグメントである$[Be_4O_{13}]$クラスターと交互に配置された SbO_6 八面体から成る（Huminicki and Hawthorne, 2001）。今回、同じ産地の swedenborgite 試料について SEM/EDS 分析と XAFS 解析によって前述の置換の存在と Sb の価数の確認を行った。そして、bromellite が圧電・誘電特性を有することから、単結晶 X 線回折法を用いて swedenborgite の詳細構造の再検討と絶対構造の決定を行った。

化学分析の結果、同一結晶で Ca を含む領域と含まない領域が観察された。紫外線による蛍光は Ca を含む領域でより強く発する。Ca を含む領域の平均化学組成は $(Na_{0.95}Ca_{0.05})Be_{4-x}SbO_7$、含まない領域は $NaBe_4SbO_7$ となり、Na 席の空孔ではなく Be 席の欠陥を示唆している。また、Sb の XAFS 測定から XANES スペクトルを検討すると、swedenborgite の Sb は 5 価である。単結晶構造解析の結果、swedenborgite の結晶構造は Na が 12 個の O に配位している十四面体と SbO_6 八面体、BeO_4 四面体から成る。Na-O 十四面体で c 軸方向の Na-O 距離は上側より下側の 3 本の方が長い。SbO_6 八面体でも c 軸方向の Sb-O 距離は下側の 3 本の方が長い。また、BeO_4 四面体でも Be-O 距離は c 軸方向の下側が長く、Na, Sb, Be はそれぞれの多面体の中心より c 軸方向の上側に存在する。swedenborgite の各原子の Z 座標において理想位置と比較すると酸素原子に大きなずれが見られた。よって、swedenborgite は c 軸方向の上下に電荷の偏りを持ち、強誘電特性を説明できる。次に swedenborgite の BeO_4 四面体と bromellite（Hazen, 1986）において温度による Be-O 距離と結合角の変化を比較すると swedenborgite の BeO_4 四面体の歪みが非常に大きいことが判明した。広い温度領域において swedenborgite は bromellite より大きい誘電特性を持つことが期待できる。

Keywords: swedenborgite, bromellite, chemical formula, structure refinement, dielectric properties
*Corresponding author: stnjjrg9135@mb.pikara.ne.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

京都府大谷鉱山産低対称錫石の結晶構造

金沢一輝，栗林貴弘（東北大院理），長瀬敏郎（東北大総学博）

Crystal structure of low-symmetry cassiterite from Ohtani mine, Kyoto, Japan

Kazuki Kanazawa*, Takahiro Kuribayashi, Toshiro Nagase (Tohoku Univ.)

はじめに　錫石(SnO_2)は正方晶系の対称性をもち、光学的一軸性の鉱物であることが一般的に知られているが、天然では光学的二軸性を示すものが見つかっている(Gotman, 1938; Hutton, 1950)。Gotman(1939)は光学的二軸性を示す原因について累帯構造の形成との関連を指摘しているが、Hutton(1950)は累帯構造のない錫石において光学的二軸性を観察したためこれを否定している。また、光学的二軸性を示す低対称な錫石においてその構造を調べた報告はない。本研究では京都府大谷鉱山産の錫石を *c* 軸に垂直に切断した薄片において、光学的二軸性が観察された{231}分域と{111}分域の結晶構造を単結晶 X 線回折法により調べ対称性低下の原因を明らかにすることを目的とする。

実験　*c* 軸に垂直に切断した薄片に対して偏光顕微鏡観察および電界放射型走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-7001F)付属のエネルギー分散型 X 線分光器(Oxford, INCA)による化学組成分析、単結晶 X 線回折実験を行った。単結晶 X 線回折実験は、薄片中の各分域から取り出した結晶に対して四軸型自動 X 線回折計(Rigaku, AFC-7S)を用いて行った。結晶構造解析には SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2015)および WinGX (Farrugia, 1999)を使用した。

結果と考察　*c* 軸に垂直に切断した薄片の偏光顕微鏡観察により、消光と光学的二軸性を示すコノスコープ像が見られ、対称性の低下が確認できた。化学組成分析では両分域とも Ti が微量元素として検出された。

X 線回折実験の結果、正方晶系の錫石が属する空間群 $P4_2/mnm$ の消滅則を破る反射が観測され、{231}分域では直方晶系以下、{111}分域では単斜晶系以下の低い対称性が示唆された。消滅則から示唆されたすべての空間群モデルについて結晶構造の精密化を行い、{231}分域では $P2/m$ モデルの R 値が最も低くなった。$P2/m$ モデルは頂点位置と体心位置に存在する Sn のサイトが非等価であり、実際に Sn の占有率に差が現れた。このことは{231}分域の対称性の低下は陽イオンの秩序的な配列によって引き起こされることを示唆する。一方、{111}分域では $P2/m$ モデルと $P2$ モデルの R 値が同程度に低くなった。両モデルの差異は対称心の有無であり、体心位置の Sn サイトが厳密な体心位置からずれることに相当する。{111}分域の構造は完全に決定できておらず、2 つの分域間で空間群が異なる可能性がある。

Keywords: cassiterite, single-crystal X-ray diffraction, optical anomaly

*Corresponding author: kazuki.kanazawa.q6@dc.tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

含 Al-$CaTiO_3$ ペロブスカイトの構造変化

永井隆哉，高倉直樹，松本洋輔（北大院理）薛献宇（岡山大惑星研）

Structural change of Al-bearing $CaTiO_3$ perovskite

Takaya NAGAI*, Naoki TAKAKURA, Yosuke MATSUMOTO (Hokkaido Univ.)
Xianyu XUE (Okayama Univ., IPM)

Structure change of Al-bearing $CaTiO_3$-perovskite synthesized by the conventional solid-state reaction method was investigated. Chemical composition of Al-bearing $CaTiO_3$-perovskite showed that Al exchanges Ti and the solubility of the Al component is up to about 25 mol%. XRD patterns indicated a series of morphotropic transition from orthorhombic to cubic via tetragonal. The orthorhombic phase appears at $0 \leq x < 2.2$ in $Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-\delta}$. The compositional ranges of tetragonal and cubic phase are narrow. The tetragonal and cubic phase were confirmed only at $x = 0.23$ and 0.25, respectively. NMR spectra showed Al occurring in octahedral, pentahedral and tetrahedral sites.

はじめに　本研究では$CaTiO_3$ペロブスカイトへのAl^{3+}の固溶に着目し，固溶に伴う構造変化と固溶限界について検討を行った。材料分野では，チタン酸ペロブスカイト構造相のTi^{4+}を3価陽イオンで置換する形の固溶が酸素欠陥を伴うことから，電気伝導との関係で研究が進められている。一方，地球深部科学においては，$MgSiO_3$ ブリッジマイトへのAl^{3+}の固溶は，弾性的な変化や水の固溶との関係で興味が持たれていることから，本研究のアナログとしての視点も重要である。

実験手法　$CaCO_3$, Al_2O_3, TiO_2 の各試薬を焼成後の化学組成が$Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-\delta}$となるように様々な$x$で秤量し，複数回仮焼・混合を繰り返した後，1300℃で約50時間焼成し，急冷回収した。回収試料は，X 線回折及び SEM-EDS により生成相の同定と化学組成の定量分析を行った。また，Al の局所構造を知るため，$x \leq 2$のいくつかの回収試料について，^{27}Al に対する NMR 測定を岡山大学惑星物質研究所の共同利用研究で行った。

結果と考察　$CaTiO_3$ ペロブスカイトへのAl^{3+}の固溶は，Ti^{4+}を置換する形で起こり，固溶限界は$Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-\delta}$でおよそ$x = 0.25$であり，それ以上では $Ca_3Al_2O_6$ と $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ が共存するようになることがわかった。また XRD の結果から，$0 \leq x < 2.2$では直方晶系であるが，格子定数を擬立方晶でみると，Al の固溶に伴い 3 軸の大きさが近くなり，いくつかのピークの合体や消滅から$x = 0.23$では正方晶系，$x = 0.25$では立方晶系と，モルフォトロピックな構造変化を示すことがわかった（正方晶系と立方晶系の組成範囲は極めて狭い）。$x = 0.1, 0.15, 0.2$の試料の ^{27}Al の NMR 測定の結果は，Al の配位環境は主に 6 配位であるが，Al^{3+}と Ti^{4+}の置換に伴う酸素欠損の生成により，一部 4 配位や 5 配位の Al も存在し，定性的には Al の固溶量の増加により 4 配位，5 配位が増加することがわかった。

Keywords: Al-bearing $CaTiO_3$, morphotropic transition, XRD, NMR
*Corresponding author: nagai@sci.hokudai.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

$Au_{1-x}Ag_xTe_2$系鉱物 krennerite (x=0.13)と sylvanite (x=0.32) の結晶構造解析と関連金鉱物の結晶化学

北原銀河*（熊大），吉朝朗（熊大），本宮秀朋（熊大），徳田誠（東北大），
杉山和正（東北大），門馬綱一(科博)，宮脇律郎(科博)

Crystal chemistry of $Au_{1-x}Ag_xTe_2$ minerals: structure analyses krennerite (x=0.13) and sylvanite (x=0.32)

Ginga Kitahara* (Kumamoto Univ), Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ), Hidetomo Hongu (Kumamoto Univ)), Makoto Tokuda (Tohoku Univ), Kazumasa Sugiyama (Tohoku Univ), Koichi Momma (National Museum) and Ritsuro Miyawaki(National Museum)

The structures analyses on krennerite ($Au_{0.87}Ag_{0.13}Te_2$) and sylvanite ($Au_{0.68}Ag_{0.32}Te_2$) were performed using single crystal X-ray diffraction and XAFS (X-ray absorption fine structure) experiments. The chemical formula of krennerite and sylvanite can be expressed as $Au^{3+}{}_2(Au^{1+}{}_{2-x}Ag^{1+}{}_x)[Te_3]^{2-}[Te_2]^{2-}{}_2Te^{2-}$, and $Au^{3+}(Au^{1+}{}_{1-x}Ag^{1+}{}_x)\,[Te_2]^{2-}{}_2$, respectively.

$AuTe_2$ 端成分組成の calaverite は常圧下ではインコメンシュレート構造を持ち、10GPa 以上の高圧下で初めて規則構造になる。Au は 1 価と 3 価状態が安定であり、$Au_{1-x}Ag_xTe_2$固溶体中の Au は混合原子価が想定されている。合成研究に基づいて calaverite では Ag 量が x=0.0-0.11, krennerite では x=0.14-0.25, sylvanite では x=0.27-0.50 の組成範囲を有するとされてきた（Cabri 1965）。今回 x=0.12-0.13 組成の krennrite を発見し、krennrite と sylvanite の Ag の含有量に伴う構造変化や Te の結合状態など調査した。

Cripple Creek, Colorado, USA 産 krennerite、および Emperor Mine, Vatukoula, Fiji 産 sylvanite について、化学組成分析とリガク社製 R-AXIS RAPID による単結晶構造解析、XAFS 測定を行い、これまでに構造解析されたものと組成の異なる krennerite, sylvanite の構造、化学結合性の比較検討を試みた。構造解析の結果、両構造に共通して Au のみにより占有される席があることが確認できた。また Au と Ag が占有する他の席での、銀の占有量に関連して(Au, Ag)-Te 距離の系統的変化を発見した。短い共有結合性の Te-Te 距離が観測され、krennerite には Te-Te-Te グループ$[Te_3]^{2-}$と Te-Te 分子$[Te_2]^2$、Te^{2-}イオンの構造単位が含まれる。Sylvanite は、Te-Te 分子$[Te_2]^2$のみより構成される。krennerite の化学式は、$Au^{3+}{}_2(Au^{1+}{}_{2-x}Ag^{1+}{}_x)[Te_3]^{2-}[Te_2]^{2-}{}_2Te^{2-}$, sylvanite の化学式は $Au^{3+}(Au^{1+}{}_{1-x}Ag^{1+}{}_x)[Te_2]^{2-}{}_2$ と表せる。

Keywords: krennrite, sylvanite, single crystal diffraction, XAFS, chemical formula

*Corresponding author: galaxy.kitahara@gmail.com

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Fe, Co および Ni を含む Pentlandite の陽イオン分布の決定

市村卓視*(東北大・院工), 徳田誠 (東北大・金研),
杉山和正 (東北大・金研), 吉朝朗 (熊大・理), 三河内岳(東大・総博)

Cation distribution in Fe, Co, Ni-bearing Pentlandite

Takumi Ichimura, (Tohoku Univ. Eng.), Makoto Tokuda (IMR, Tohoku Univ.),
Kazumasa Sugiyama (IMR, Tohoku Univ.), Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ. Sci.),
Mikouchi Takashi (Mus. Tokyo Univ.)

Pentlandite は, Fe,Co および Ni など原子番号が隣接する元素を含む硫化物である. 単位胞中に立方最密充填した 32 個の S 原子席があり, また 4 個の八面体席(MO)および 32 個の四面体席(MT)に遷移金属原子が位置した構造を取る. 理想的には M_9S_8(M=Fe,Co,Ni)という組成式で表され, Tsukimura(1989) は Sudbury 産 pentlandite $Fe_{4.40}Ni_{4.57}Co_{0.03}S_8$ の MO および MT 席の Fe/(Fe+Ni)比を異常散乱効果を利用して見積もった. このような系における陽イオン分布の決定には, 目的元素のシグナルを際立たせる異常散乱(Anomalous X-ray Scattering: AXS)法が強力なツールとなり得る. そこで本研究では, AXS 法を用いて pentlandite の Fe,Co,Ni 分布の決定を試みた.

試料は長野県天竜鉱山より産出した pentlandite を使用した. EDS による組成分析の結果, Fe に比べ Ni に富んだ結晶であり, 陽イオンの欠損が示唆されるが, 本研究では構造モデルを $Fe_{4.1}Co_{0.2}Ni_{4.7}S_8$ として AXS 解析を行った. AXS 実験は, 物質構造科学研究所 Photon Factory BL-6C にて,Fe および Ni 吸収端近傍の異なるエネルギーの X 線 (Fe:6.96keV, 7.09keV Ni:8.23keV, 8.31keV)を用いて行った.

着目元素の吸収端近傍で得られた構造因子の差をフーリエ変換して算出した陽イオンコントラストマップを Fig.1(a)および(b)に示す. Fe について, MO および MT どちらのサイトにも Fe 異常分散項のエネルギー依存性に起因するコントラストが観測できた. 一方 Ni については, MT 席にのみコントラストが観測され, Ni は MT 席のみに分布していることが判明した. これらの結果は, 天然 pentlandite の陽イオン分布に関する先行研究の結果とも整合性がある(Tsukimura 1989). 当日は, violarite{$Fe_{1.0}Co_{0.4}Ni_{1.6}$}の結果を含めて, 原子番号が隣接する元素を含む硫化鉱物の AXS 解析について報告する.

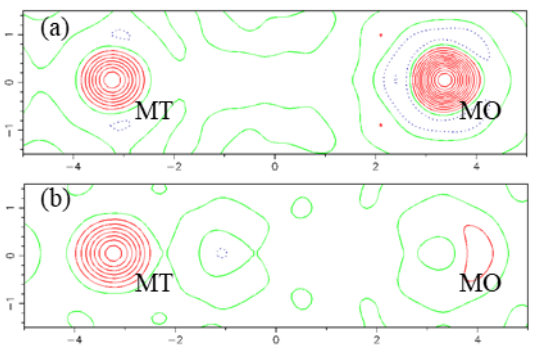


Figure 1. Cation contrast map of pentlandite;
(a) Fe-AXS (6.96keV, 7.09keV)
(b) Ni-AXS (8.23keV, 8.31keV)

Key Words: Pentlandite, Anomalous X-ray Scattering, Cation distribution

*Corresponding author: takumi.ichimura.t4@dc.tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

珪灰鉄鉱 ilvaite の構造解析：Fe^{2+}, Fe^{3+}および Mn^{2+}の分布

井上裕太郎[1], 川又透[2], 三河内岳[3], 杉山和正[2]
([1]東北大 院工, [2]東北大 金研, [3]東大 総合研究博物館)

Structural Analysis of ilvaite: distribution of Fe^{2+}, Fe^{3+} and Mn^{2+}.

Yutaro Inoue[1], Toru Kawamata[2], Takashi Mikouchi[3], Kazumasa Sugiyama[2]
([1]Grad Scholl of Eng. Tohoku Univ. [2]Institute of Material Research, Tohoku Univ.,
[3]The University Museum, The Univ. of Tokyo)

【序論】珪灰鉄鉱 ilvaite ($CaFe^{2+}{}_2Fe^{3+}Si_2O_7O(OH)$) 空間群 $P2_1/a$ の結晶構造には，3 種類の陽イオン八面体席（Fe11，Fe12 および Fe2）がある．そして，八面体席間の Fe^{2+}および Fe^{3+}の分布あるいは八面体席に含有される Mn 量と β 角が強い相関を持っていることが示唆されている(Takéuchi et. al., 1983) ．しかし，Fe^{2+}および Fe^{3+}が秩序配列していることを直接的に示す実験および Mn の分布に関する研究は未踏の領域にあり，より精密な結晶構造解析が必要であると考えられる．今回，吸収端近傍で生ずる異常分散項のエネルギー依存性を積極的に用いる X 線異常散乱法を用いて，Mn を著量含む Bulgaria Smolyan 産 ilvaite ($Ca_{1.00}Al_{0.01}Fe^{2+}{}_{1.31}Fe^{3+}{}_{0.99}Mn_{0.64}Mg_{0.05}Si_{2.00}O_7O(OH)$) を試料に，X 線異常散乱法 (Anomalous X-ray Scattering: AXS) を用いて，Mn^{2+}, Fe^{2+}および Fe^{3+}の分布を決定した．

【実験】Mn 含有量に着目して，産地の異なる 6 種類の ilvaite の平均構造解析 (RIGAKU XtaLAB Synergy)を行った．また，Mn 含有量の最も多い Smolyan 産 ilvaite に関しては，物質構造科学研究所 BL-6C において Mn-*K* 吸収端および Fe-*K* 吸収端単結晶 AXS 測定を行った．

【結果】平均構造解析の結果，これまで報告されている，Mn 含有量と β 角に関する負の相関関係，そして Fe11 および Fe12 席のオーダリングパラメータ σ と β 角に関する正の相関関係を確認することができた．単結晶 AXS 測定から，Mn は Fe2 席に選択的に配置(Fig.1 a)し，Fe11 および Fe12 席には分布しないことが判明した．また，Fe^{2+}は Fe11 および Fe12 サイトにほぼ均等に分布(Fig.1 b)し，低 σ 値から予想される無秩序分布の傾向に一致することを直接検証することができた．

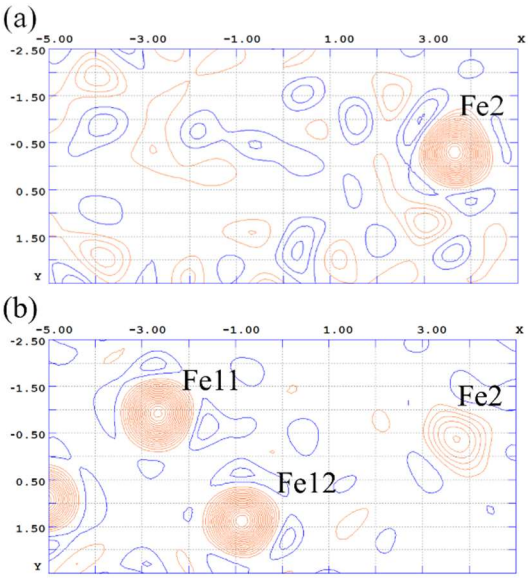


Figure 1. Cation contrast map of ilvaite; Extracted from the energy combination of (a) Mn K edge -25 eV and -150 eV (b) Fe K edge -3.5 eV and -150 eV.

Key Words: Ilvaite, Single-crystal X-ray diffraction, Anomalous X-ray Scattering.
*Corresponding author: yutaro.inoue.r3@dc.tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Cs 交換菱沸石の高温単結晶 X 線構造解析: 脱水挙動の結晶学的研究

河田尚美(山口大・院創成, 広島大・N-BARD)、藤原惠子(山口大・院創成)、
大川真紀雄(広島大・院先進理工)、中塚晃彦*(山口大・院創成)

High-temperature single-crystal X-ray diffraction study of Cs-exchanged chabazite: a crystallographic study on dehydration behavior

N. Kawata (Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov., Hiroshima Univ. N-BARD),
K. Fujiwara (Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov.), M. Ohkawa (Hiroshima Univ. Sci. Eng.),
A. Nakatsuka* (Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov.)

1. はじめに

天然ゼオライトである菱沸石は優れたイオン交換剤として知られており、福島第一原発事故で生じた汚染水に含まれる放射性元素除去剤のひとつとして重用されている。ゼオライトのイオン交換能力の大きさはフレームワーク・水分子・交換性陽イオンの間の相互作用が大きく関与していると考えられる。そのため細孔内の水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置を明らかにすることが重要である。特に水分子とその近傍原子との相互作用の大きさを知るには、水分子の脱水挙動を調べることが有効である。過去に我々は単結晶 X 線構造解析から菱沸石には室温で 5 つの水分子席と4 つの交換性陽イオン席が存在することを報告し、その脱水過程における水分子席の占有率変化とそれに伴う交換性陽イオンの移動の詳細を報告した。本研究では菱沸石の放射性元素除去剤としての優れた特性の発現メカニズムを調べるべく、交換性陽イオン(Ca^{2+}, Na^{+}等)を Cs 交換した試料の脱水挙動を調査するために高温単結晶 X 線構造解析を行った。

2. 実験と解析

本研究ではオレゴン(USA)産の天然菱沸石単結晶 $(Ca_{1.67}Na_{0.13}K_{0.09}Mg_{0.02}Sr_{0.02})(Si_{8.25}Al_{3.79})O_{24}\cdot 12.53H_2O$ を用いた。交換性陽イオン(Ca^{2+}, Na^{+}など)を Cs^{+}で交換するために、1 M の CsCl 水溶液中 80 °C で 64 日間振とう処理を行った。振とう処理後の化学組成は原子吸光分析・EPMA により、含水量は TG-DTA により得た。単結晶 X 線構造解析では CCD 型 X 線回折計(Bruker smart APEXII)により回折強度測定を行った。測定には窒素ガス吹付型高温装置を用い、室温(23 °C)・50 °C・100 °C・150 °C・200 °C の各温度で回折強度測定を行った。構造精密化には SHELXL を用いた。

3. 結果と考察

振とう処理後の菱沸石の化学分析から、Cs 交換率は 91%と求まり、交換性陽イオンの大部分が Cs^{+}に交換されたことが分かった。単結晶 X 線構造解析では、差フーリエ合成で得た差電子密度ピークに水分子あるいは交換性陽イオンを割り当て、席占有率から求めた化学組成が化学分析値と一致するまで、これら差電子密度ピークへの原子 assignment を変えながら、最小二乗法による構造精密化を繰り返し行った。その結果 Cs^{+}の占有席としてイオン交換前には存在しなかった新たな交換性陽イオン席を見出した。この Cs 席は今回測定したすべての温度で見出された。昇温過程の席占有率の変化に着目すると、Cs 交換前の試料で見られたダイナミックな交換性陽イオン移動とは対照的に、Cs 席の席占有率は各温度でほとんど変化せず、Cs^{+}が Ca^{2+}などに比べて特定の席を強く嗜好することがわかった。

Keywords: zeolite, chabazite, high-temperature single-crystal X-ray diffraction, dehydration, ion exchange
*Corresponding author: tuka@yamaguchi-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

$CaO-MgO-Li_2O-V_2O_5$ フラックスにおけるクリストバライトとトリディマイトの晶出： 非晶質シリカの等温加熱実験

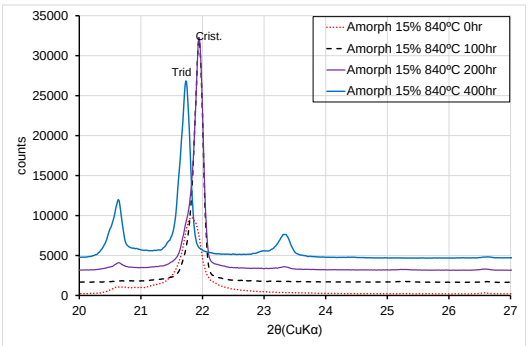
阿部利弥(山口大理)

Crystallization of Cristobalite and Tridymite in a $CaO-MgO-Li_2O-V_2O_5$ Flux System: Isothermal Heating Experiments of Amorphous Silica

Toshiya Abe* (Yamaguchi Univ.)

2019 と 2020 年の本学会では，シリカ結晶を目的とした $CaO-MgO-Li_2O-V_2O_5$ (CaO= 0.35)フラックスでの実験を報告した。1050～780℃まで昇温加熱した後の等速冷却実験では，900~780℃で石英(Qtz)，トリディマイト(Trid)，クリストバライト(Crist)が認められた。一方，非晶質シリカ(Amorph)を出発原料した場合，900～780℃の冷却実験では Trid がみられた。800~880℃の等温加熱実験では，870℃以下で Qtz が安定相であるが，Crist が優勢であった。ただし，1000 や 900℃の加熱，特に長時間実験では，逆に安定相の Trid が優勢であった。このように，Trid と Crist の晶出関係にはまだ不明な点も多い。本研究では Trid と Crist の挙動，優劣関係を明らかにするために，Amorph を用い，840 と 900℃を中心に等温加熱実験を行った。

図に，Amorph を出発物質した等温加熱実験による XRD 測定結果の一例を示す(シリカ 15wt%濃度，840℃，0～400hr)。試料は，実験回収産物からフラックスを除去し，得たものである。図に示すように，200hr まではほぼ Crist であるが，400hr ではほぼ Trid となっている。Crist は 0 hr でも認められるので，昇温過程で形成されると思われる。ただし，0hr 時点では強度も弱く，低角度にシフトしたものであった。一方，安定相である Qtz の明確な晶出は認められない。900℃の実験でも同様の結果が得られている。ただし，100hr でも Trid のピークが認められ，200hr で Trid のみとなり Crist が消滅している。



結果，Amorph を出発原料と用いると，準安定ではあるが Crist が最も容易に形成され，後に Trid が置き換わることが明らかになった。六角板状の Trid と小 Crist 結晶が共に観察できることから，溶媒介在状態での溶解，成長による変化であると思われる。900℃の方が早期に Trid が優勢になるのは，840 より 900℃の方が Trid の核形成が容易であるためである。今回は，Amorph からの Qtz 形成が如何に困難かを示す結果となったが，Trid 相を合成する上では有用な情報が得られた。

Keywords: synthesis, flux, amorphous silica, tridymite, cristobalite.
* Corresponding author: toshiya@yamaguchi-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

構造中にバリウムを含むカルサイトの高圧下での挙動

鍵 裕之*、斉藤 綾花(東大院理)

Pressure-response of Ba-bearing calcite

Hiroyuki Kagi*, and Ayaka Saito (UTokyo)

カルサイトはバイオミネラルに代表される普遍的な炭酸塩鉱物で、地球内部の炭素循環とも関連して、高圧下での相転移や構造変化が研究されている。常温常圧で安定な calcite I は室温下約 1.5 GPa で calcite II に、約 2.0 GPa で calcite III に相転移する。一方、アルカリ土類の Sr や Ba といったイオン半径の大きな元素はカルサイトには不適合で、結晶構造に取り込まれにくい。筆者らは、構造がフレキシブルな非晶質炭酸カルシウム(ACC)にこれらの不適合元素を取り込ませた後に結晶化させることで、不適合な Sr、Ba イオンを構造中に取り込んだカルサイトを得た(Matsunuma et al., 2014; Saito et al., 2020)。ACC を経由した合成法によって、Ba/(Ba + Ca)比が最大 0.69 となるカルサイトが得られ、単位胞体積が純粋なカルサイトよりも約 16%増加した。バリウムを主成分とする炭酸塩鉱物はアラゴナイト構造をもつ witherite であるが、ACC を経由することで Ba を主成分とするカルサイトが得られたことになる。

本研究では Ba を含むカルサイトの高圧下での構造変化を観察した。高圧発生はキュレット径 600 μm のダイヤモンドアンビルセルを用い、4:1 メタノール-エタノールを圧力媒体とし、粉末 X 線回折パターンは KEK PF BL18C で約 20 keV の X 線を用いて、イメージングプレートによって取得した。

図 1 に Ba 濃度 50.2 mol%のカルサイトの高圧下での粉末 X 線パターンを示す。純粋なカルサイトでは 1.8 GPa で calcite I から calcite II への相転移が観察されたのに対して、Ba を含むカルサイトでは相転移は観察されなかった。Ba 濃度 8.2 mol%のカルサイトでも同様の結果が得られた。また、カルサイト構造からアラゴナイト構造をもつ witherite への相転移も観測されなかった。

1250 K 以上の高温条件ではカルサイトの 113 反射が炭酸イオンの disorder によって消失する (e.g., Ishizawa et al., 2013)。一方、Ba を含むカルサイトでは室温条件で 113 反射が消失する (Saito et al., 2020)。Ba を含むカルサイトは単位胞体積が顕著に増加するために室温条件でも炭酸イオンの disorder が起こったと解釈すると、高圧下で単位胞体積が減少すれば 113 反射が出現する可能性もある。しかし、図 1 に示すように高圧下でも 113 反射は消失したままで、高圧下で単位胞体積が減少しても炭酸イオンは disorder の状態であることがわかった。カルサイトに不適合な Ba が構造中に取り込まれることで、カルサイトの高圧下での挙動が大きく変化することが明らかになった。

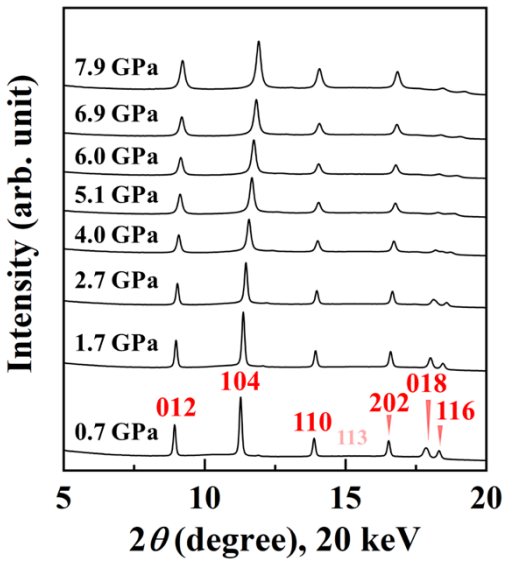


図 1 Ba 濃度 50.2 mol%のカルサイトの高圧下での粉末 X 線回折パターン。赤字の数字はカルサイトの *hkl* を示す。

Keywords: calcite, barium, high pressure
*Corresponding author E-mail address: kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

非晶質炭酸カルシウムを経由したカルサイト格子中へのL-アスパラギン酸の取り込み

丸形詩歩*, 鍵裕之, 小松一生 (東大院理)

Incorporation of L-aspartic acid into calcite lattice through amorphous calcium carbonate

S. Marugata*, H. Kagi, K. Komatsu (Univ. Tokyo)

1. はじめに

炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、ファーテライトの3種類の多形があり、バイオミネラルに代表される普遍的な鉱物として知られる。天然の炭酸カルシウムには有機分子が不純物として含まれ、その取り込み機構が研究されている。Kim et al. (2016)は、L-アスパラギン酸(Asp)を含む炭酸カルシウムの過飽和水溶液から析出させたカルサイト格子中に最大で 3.9 mol% の Asp が取り込まれ、格子体積が 0.395% 膨張することを報告した。一方、非晶質炭酸カルシウム(ACC)を経由した結晶化により、本来カルサイトに不適合な大きなイオンを高濃度で取り込ませることができることも報告されている(Matsunuma et al., 2014; Saito et al., 2020)。そこで、ACC を経由した結晶化により、カルサイト格子中に高濃度の有機分子が取り込まれるのではないかと考えた。本研究では高濃度の Asp を含む ACC を経由したカルサイトの合成を試み、得られたカルサイトの構造変化について調べた。

2. 実験方法

氷冷した 0.1 M Na_2CO_3 水溶液と様々な濃度で L-アスパラギン酸ナトリウムを添加した 0.1 M $CaCl_2$ 水溶液を 1:1 で混合した。生成した析出物を吸引ろ過した後に真空中で乾燥して Asp を取り込んだ ACC を合成した。ACC を 0.8 GPa で 10 分間加圧した後に空気中で 200 ℃で 2 時間加熱して、粉末結晶を得た。それらの試料に対して、放射光施設 KEK の BL-18C で粉末 X 線回折測定を行った。

3. 実験結果と考察

出発水溶液中の Asp 濃度が 0-0.8 M の範囲で ACC が生成した。図 1 に得られた炭酸カルシウムの粉末 X 線回折パターンを示す。Asp を含む ACC 試料を 0.8 GPa に加圧した後に 200 ℃に加熱すると、カルサイトとファーテライトが結晶化した。母液中の Asp 濃度が増加するにつれて、ピークのブロードニングと高角側へのシフトが見られた。出発溶液中の Asp 濃度が 0-0.4 M の範囲でカルサイトの 104 反射の d 値は最大で 0.204 %、ファーテライトの 011 反射の d 値は 0.173 % 低下した。これらの結果はカルサイトとファーテライトの構造中に Asp が取り込まれることで、構造が歪んだためと考えられる。d 値の変動幅の比較から Asp はファーテライトよりカルサイト構造中に取り込まれやすいことが示唆される。また、Asp 濃度が増加するにつれて、カルサイトは a, b 軸方向に収縮し、c 軸方向に膨張して、格子体積が 1.15% 減少することがわかった。本研究で得られた ACC を経由して結晶化した Asp を含むカルサイトは Kim et al. (2016)で報告されたカルサイトとは結晶内での Asp の配置が異なることが示唆される。

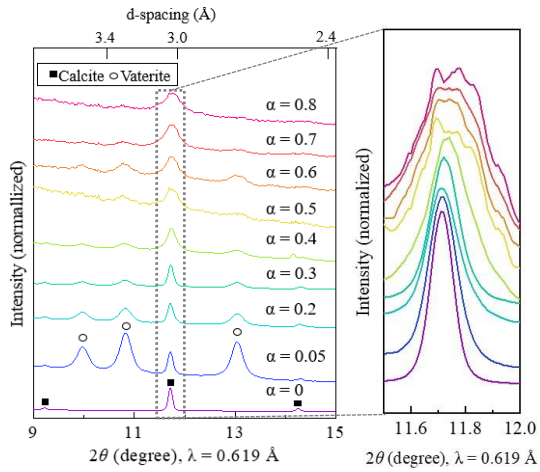


図 1. Asp-doped $CaCO_3$(左)とカルサイトの 104 反射(右)の X 線回折パターン。α は出発水溶液中の Asp/(Ca+Asp) を表す。Asp 濃度の増加に伴い、ピークシフトとブロードニングが見られる。

Keywords: Calcite, Vaterite, Amino acid, Aspartic acid
*Corresponding author: marugata@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

「けい酸加里」肥料の鉱物学的特徴と土壌中における溶解プロセス

大藤弘明（東北大・院理），竹内洋貴（開発肥料㈱），当真要（北大・農），羽生友治（開発肥料㈱）

Mineralogical property of a silica potassium fertilizer, “Keisankari” and its dissolution process in soil

Hiroaki Ohfuji (Tohoku Univ. Sci.)*, Hiroki Takeuchi (Kaihatsuhiryou Co Ltd.), Yo Toma, (Hokkaido Univ. Agr.), Tomoji Hanyu (Kaihatsuhiryou Co Ltd.)

はじめに

「けい酸加里」は，石炭火力発電の副産物（産業廃棄物）として生じるフライアッシュ（石炭灰）にカリウム分などを添加して高温焼成することによって得られるカリ質鉱物肥料（径数 mm の顆粒状）で，主に水稲用肥料として広く利用されている．イネ科植物は，土壌中から吸収したケイ酸分を非晶質シリカ（プラントオパール）として特定の細胞に蓄積するため，植物の必須元素の一つであるカリウムに加え，ケイ酸分を多量に含む「けい酸加里」の施用は，米の品質や収穫量の向上に効果的である．我が国で 40 年に渡り製造，利用されてきた鉱物肥料であるが，その詳細な鉱物学的特徴と土壌中での化学成分の溶出過程は未知のままとなっていた．そこで，本研究では鉱物学的手法と知見に基づき，それらにメスを入れることとした．

研究手法

原料のフライアッシュおよび「けい酸加里」の構成鉱物の相同定，組織観察・化学分析には，粉末 XRD，SEM-EDS，FIB-TEM を使用した．また，土壌中での元素溶出過程を調べるため，栽培ポットを用いたイネの生育試験土壌中より回収した「けい酸加里」粒子（径 2 mm 程度）についても断面を作成し，SEM-EDS で観察・分析を行った．なお，試料が多孔質であるため，より詳細な組織観察，化学分析が必要な試料については，Ar イオン研磨（クロスセクションポリッシャ）を用いた．

結果と考察

「けい酸加里」は，主にカリオフィライト（$KAlSiO_4$）とオケルマナイト（$Ca_2MgSi_2O_7$）より構成され，SEM-EDS 観察の結果，前者は顆粒状～不定形塊状（～100 μm）をなし，後者は前者の隙間を充填する組織を示すことが分かった．イネの生育試験土壌中より回収した「けい酸加里」の断面を観察すると，経過時間に応じて，肥料顆粒の外縁部から徐々に多孔質になってゆく様子が見られた．また，最初は肥料粒子内部に均質に分布していた，オケルマナイトの主成分である Ca と Mg の空間的分布や濃度相関が，施用後 35 日までに大きく変化していることが分かった．一方，カリオフィライトの主成分である K，Al の空間的分布には大きな変化はなく，その濃度減少の程度もだいぶ小さかった．

以上より，土壌中における「けい酸加里」からの化学成分の溶出は，カリオフィライト粒子の間隙を埋めるオケルマナイトから始まり（Ca, Mg, Si），カリオフィライトからの K，Al，Si の溶出は比較的穏やかで長期に渡って継続すると推測される．土壌中での元素溶出のプロセスやタイムスケールを正しく把握し，その上で肥料を構成する鉱物の微細組織や化学組成，溶出効率などを制御できれば，より施用効果の高い製品の開発へも繋がると期待される．

Keywords: silica potassium fertilizer, kaliophilite, akermanite, dissolution

*Corresponding author: ohfuji@tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

口頭講演

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長:小松 一生、篠崎 彩子、永嶌 真理子

2021年9月16日(木) 14:00 〜 17:15 Zoom Session 2

[座長]

小松 一生：R2-01〜R2-04

篠崎 彩子：R2-05〜R2-08

永嶌 真理子：R2-09〜R2-12

17:10 〜 17:15

[discussion]総合討論

©日本鉱物科学会

口頭講演 | R3：高圧科学・地球深部

2021年9月16日(木) 14:00 ~ 15:00 | Zoom Session 1

R3：高圧科学・地球深部

座長:川添 貴章(広島大学)

[座長」
川添 貴章：R3-11〜R3-14

14:00 ~ 14:15

[R3-11] 高圧鉱物の逆相転移カイネティクス

*久保 友明[1]、嘉村 航[1]、今村 公裕[1]、丹下 慶範[2]、肥後 祐司[2]、宮原 正明[3] (1. 九州大・院理、2. JASRI、3. 広島大・院理)

14:15 ~ 14:30

[R3-12] 下部マントル最上部条件におけるAlを含む無水ブリッジマナイトの存在可能領域

*野田 昌道[1]、井上 徹[2]、柿澤 翔[2]、川添 貴章[2]、新名 亨[3]、入舩 徹男[3]、尾原 幸治[4] (1. 広島大・院理、2. 広島大・院先進理工、3. 愛媛大・GRC、4. 高輝度光科学研究センター)

14:30 ~ 14:45

[R3-13] レニウムマルチメガバール圧力スケールによる内核の密度欠損

*大谷 栄治[1]、生田 大穣[1]、福井 宏之[2,3]、坂巻 竜也[1]、石川 大輔[4,3]、バロン アルフレッド[3,4] (1. 東北大・院理、2. 兵庫県立大・院理、3. 理化学研究所、4. 高輝度光科学研究センター)

14:45 ~ 15:00

[R3-14] $(FeO)_m(Fe_2O_3)_n$酸化鉄の高圧力下電気伝導度

「発表賞エントリー」

*米谷 珠萌[1]、新名 良介[1]、石井 貴之[2]、河口 沙織[3] (1. 明治大・院理工、2. BGI/HPSTAR、3. JASRI)

高圧鉱物の逆相転移カイネティクス

久保友明*, 嘉村航, 今村公裕(九州大理), 丹下慶範, 肥後祐司(JASRI), 宮原正明(広島大理)

Back-transformation kinetics in high-pressure minerals

T. Kubo*, K. Kamura, M. Imamura (Kyushu Univ.), Y. Tange, Y. Higo (JASRI), M. Miyahara (Hiroshima Univ.)

High-pressure minerals stable at deep mantle pressures have been naturally found on Earth such as shocked meteorites and diamond inclusions, which provides important constraints on detailed processes of planetary collisions and deep mantle dynamics. Because the timescales are limited in these dynamic processes, the reactions often remain incomplete and/or metastable state. Additionally, it is necessary to consider the possibility of the backward reactions to the low-pressure phases. The kinetics on the forward reactions have been widely discussed for this topic, however those on the backward reaction had been very limited so far. Here we present some experimental results on mechanisms and kinetics of the back-transformation.

A conventional method combining MA-type high-pressure apparatus with synchrotron white X-ray (MAX-80@PF-AR NE-5C, SPEED Mk.II@SP8 BL04B1) was used to observe back-transformation behaviors and their kinetics at 0-10 GPa and 300-900°C by collecting XRD data every 10-200 sec. The starting materials are polycrystalline ringwoodite (Rw), bridgmanite (Brg), and lingunite (Lgn), those were synthesized by using another MA press (QDES) at Kyushu Univ. in advance.

Time-resolved XRD measurements have revealed that, in contrast to Rw that simply transforms to the low-pressure polymorph olivine (Ol), Brg and Lgn do not directly transform to their low-pressure phases, but through the amorphous state. In Brg, the amorphization temperature rapidly increases with pressures from 300°C at 1 GPa to 800°C at 7 GPa, whereas the crystallization temperature does not. As a result, Brg directly back-transformed to high-pressure clinoenstatite (HP-CEn) at around 800°C and 8 GPa. Analysis of kinetic data on the back-transfotmation in Rw and Brg by the Avrami rate equation suggested the rapid nucleation in Rw to Ol and Brg to HP-Cen transformation, and slow nucleation in the crystallization of Opx from amorphous Brg. The amorphization kinetics of Brg is too fast to be constrained by the present kinetic data. On the basis of P and T dependencies of these reaction rates, we can construct P-T-t kinetic boundaries for survival of high-P phases and formation of low-P phases in a given timescale. For example, in the timescales of 0.1 to 10 sec generally considered for shock events in the early solar system (Fig. 1), Rw transforms to Ol at 700-900°C and 800-1000°C at ~1 GPa and ~10 GPa, respectively. Brg is thought to become amorphous state when decompression less than 800°C. At higher than 800°C, Brg rapidly transforms to HP-CEn, and then low-pressure CEn (LP-CEn).

Both high-pressure and low-pressure phases are enigmatically present in shocked meteorites and diamond inclusions. To precisely understand their P-T-t histories, not only the forward, but also the backward reaction kinetics shown here need to be considered.

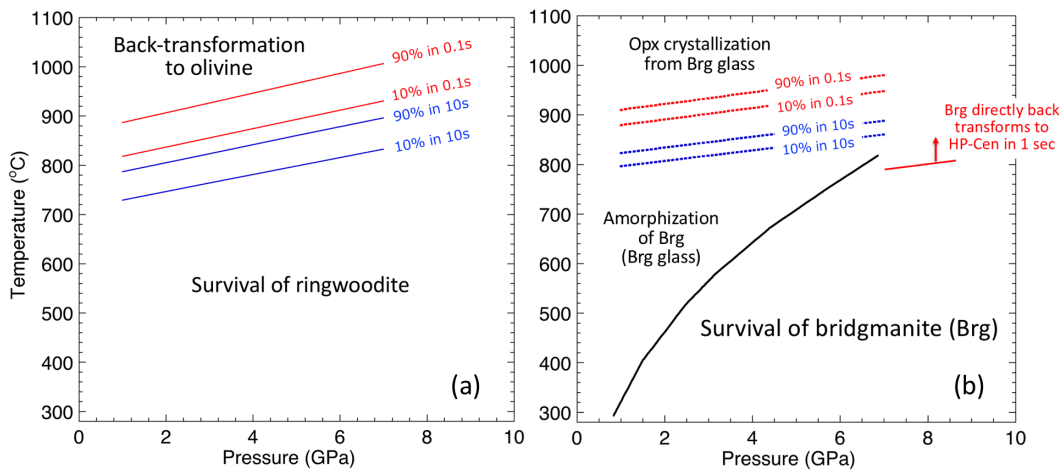


Fig. 1 P-T-t kinetic boundaries for the back-transformation in ringwoodite (a) and bridgmanite (b) estimated from the experimentally obtained kinetic data.

Keywords: high-pressure mineral, back-transformation, kinetics, shocked meteorite, diamond inclusion
*corresponding author: kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

下部マントル最上部条件における Al を含む無水ブリッジマナイトの存在可能領域

野田昌道*(広島大・院理)、井上徹、柿澤翔、川添貴章(広島大・院先進理工)
新名亨、入舩徹男（愛媛大・GRC)、尾原幸治（JASRI）

Possible compositional area of Al bearing anhydrous bridgmanite at the uppermost lower mantle condition

Masamichi NODA*, Toru INOUE Sho KAKIZAWA and Takaaki KAWAZOE (Hiroshima Univ.)
Toru SHINMEI, Tetsuo IRIFUNE (Ehime Univ.), Koji OHARA (JASRI)

Al は地球を構成する主要元素の 1 つであり、パイロライト組成では Al のほとんどは下部マントルでブリッジマナイト（**Brg**）中に固溶する。現在 Brg 中への Al の置換様式には、チェルマック置換型と酸素欠損置換型、含水置換型の 3 種類が存在すると考えられている。先行研究で報告されている Brg の化学組成を注意深く観察すると、純粋なチェルマック置換型はほとんど報告されておらず、また純粋な酸素欠損型の報告はなかった(例えば Irifune et al., 1996, Kubo & Akaogi, 2000; Kojitani et al., 2007)。先行研究では出発物質として粉末試料や粉砕ガラスを用い、また試料をカプセルで封入しないケースもあり、出発物質の表面吸着水の付着および周囲からの水の流入の可能性があった。

これまでに我々は無水 Brg の低 Al 量での置換様式を明らかにするため、出発物質としてガラスの塊を用いて限りなく無水条件で高温高圧実験を行った。出発物質は理想的な置換様式を想定し、4 つの異なる Al 量をもつ試料を用意した。高圧実験には愛媛大学 GRC 設置の川井型マルチアンビル高圧発生装置（ORANGE-3000）を用いて、下部マントル最上部条件を想定し、28 GPa、1600-1700℃で 1 時間保持後、急冷回収した。限りなく無水条件で試料合成したため結晶径がサブミクロンとなり、EPMA を用いて個々の Brg の化学組成測定が不可能であった。したがって XRD 分析結果とバルク組成から Brg の化学組成を見積もった。その結果、初めて単相の酸素欠損置換型 Brg（Al=0.025 pfu, 総カチオン 2）の合成に成功し、また Al 量によらず純粋なチェルマック置換型 Brg が存在する可能性を確認した。しかしながら、酸素欠損置換型の場合、Al > 0.025 pfu 領域では極少量の共存相の同定が困難で Brg の化学組成を正確に推定できなかった。

本研究では、酸素欠損置換型無水 Brg の Al > 0.025 pfu 領域での置換様式を明らかにするため、加熱保持時間を 1 時間から 100 時間に変えて広島大学及び愛媛大学設置の超高圧発生装置を用いて行った。そして Brg を粒成長させることにより、個々の Brg の定量分析を試みた。結果、MgO 飽和条件下における Al > 0.025 pfu 領域での無水 Brg の存在可能領域が明らかとなった。

References
[1] Irifune et al. (1996) Phys. Earth Planet. Inter., 96, 147-157.
[2] Kubo and Akaogi (2000) Phys. Earth Planet. Inter., 121, 85-102.
[3] Kojitani et al. (2007) Phys. Chem. Minerals, 34, 257-267.

Keywords: Al bearing bridgmanite, extremely anhydrous condition, the uppermost lower mantle
*Corresponding author: d190007@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Density deficit of Earth's inner core revealed by a multi-megabar rhenium pressure scale

Daijo Ikuta (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.), Eiji Ohtani* (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.), Hiroshi Fukui (Dept. Mat. Sci. Univ. Hyogo), Tatsuya Sakamaki (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.), Daisuke Ishikawa (RIKEN / JASRI), Alfred Baron (RIKEN / JASRI)

Precise information about the composition of the Earth's core is critical to understand planetary evolution and for discussing geodynamic behaviors, such as the core-mantle boundary heat flow. Our knowledge on the Earth's core is based on comparison of laboratory measurements with seismological observations, informed by meteorite composition, and indications of the Earth's core temperature. One of the most interesting results of such work has been the suggestion that Earth's inner core must contain light elements because the density of the core, as determined from seismological measurements, is lower than the density of pure iron, its main constituent, as determined from laboratory measurements and/or theoretical work: the density deficit of the inner core has been considered ~ 4%. However, this conclusion relies critically on an accurate pressure scale to relate laboratory generated pressures to geological pressures. Establishing such a scale has been the subject of intensive research but still involves significant extrapolation and approximations, especially at higher pressures of the Earth's core. Further, a pressure scale to the multi-megabar pressures is indispensable for discussing super-Earth planets. We report here the first primary pressure scale extending to the multi-megabar pressures of Earth's core by measuring acoustic phonon velocities using inelastic X-ray scattering from a rhenium sample in a diamond anvil cell. Our new pressure scale agrees with previous primary scales at lower pressures and also shock compression experiments, but it is lower than previous secondary and theoretical scales at Earth's core pressures: previous scales have overestimated laboratory pressures by at least 20% at 230GPa. Our new scale suggests the density deficit of the inner core is ~9%, doubling the light-element content of the inner core.

Keywords: primary pressure scale, high pressure, Earth's core, density deficit, inelastic x-ray scattering.

*Corresponding author: eohtani@tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

$(FeO)_m(Fe_2O_3)_n$ 酸化鉄の高圧力下電気伝導度

米谷珠萌(明治大), 新名良介(明治大), 石井貴之(BGI/HPSTAR),
河口沙織(JASRI)

The electrical conductivity of $(FeO)_m(Fe_2O_3)_n$ iron oxides at high pressure

Shuhou Maitani* (Meiji U.), Ryosuke Sinmyo (Meiji U.), Takayuki Ishii
(BGI/HPSTAR), Saori I. Kawaguchi (JASRI)

鉄はマントル内で３番目に多い陽イオン元素であり、価数が容易に変化する元素としては地球で最も豊富な元素である。酸化鉄は最も単純な含鉄鉱物であり、その高圧力下における安定性や物理的性質は、マントル内部の構造や酸化還元状態を議論するために長い間研究され続けている。大気圧下では FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 のストイキオメトリーを持つ酸化鉄のみが安定であるが、近年の高圧力実験から、$(FeO)_m(Fe_2O_3)_n$ であらわされる新しい酸化鉄グループがマントル条件で安定となることが明らかになった。ダイヤモンド包有物中に、これらの酸化鉄がマントル内に存在していた痕跡も報告されている。しかし、これらの新しい酸化鉄相の安定性と物理的性質は、未だよくわかっていない。今回、私たちはダイヤモンドアンビルセルを用い Fe_4O_5, Fe_5O_6, Fe_7O_9 の電気伝導度を 60 GPa まで常温・低温下で測定した。常温高圧力下の測定結果から、全ての相において 40 GPa 付近に電気伝導度の変曲点がみられた。これは先行研究で示唆された、高スピン低スピンクロスオーバーがおこる圧力と一致している。得られた結果から、マントルに相当する温度圧力条件下での $(FeO)_m(Fe_2O_3)_n$ の電気伝導度を推定した。発表ではマントル内に観測される電気伝導度異常と高圧酸化鉄相の関係を議論する。

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

口頭講演 | R4：地球表層・環境・生命

2021年9月16日(木) 14:00 ~ 17:15 | Zoom Session 3

R4：地球表層・環境・生命

座長:福士 圭介(金沢大学)、横山 正(広島大学)、川野 潤(北海道大学)、佐久間 博(物質材料研究機構)、宇都宮 聡(九州大学)

[座長]
佐久間 博：R4-01～R4-04
横山 正：R4-05～R4-09
宇都宮 聡：R4-10～R4-13

14:00 ~ 14:15
[R4-01] 表面錯体モデリングによる酸化物のモリブデン吸着形態の解析
「発表賞エントリー」
*奥山 晃浩[1]、福士 圭介[1]、柏原 輝彦[2] (1. 金大・院理、2. JAMSTEC)

14:15 ~ 14:30
[R4-02] 福島第一原子力発電所から放出されたプルトニウム含有デブリ微粒子
*宇都宮 聡[1] (1. 九州大・院理)

14:30 ~ 14:45
[R4-03] 環境中における放射性セシウムの鉱物への吸着特性に係る研究 -角閃石、長石への吸着-
*萩原 大樹[1]、小西 博巳[2] (1. 原子力機構、2. 新潟大学)

14:45 ~ 15:00
[R4-04] Speciation and solubility of arsenic, lead, and cadmium in contaminated soils from Kamegai mine tailing, Toyama, Japan
*Baasansuren Gankhurel[1], Keisuke Fukushi[1], Akitoshi Akehi[1], Yoshio Takahashi[2], Natsumi Takeda[1], Xiaolan Zhao[3], Kazuo Kawasaki[4] (1. Kanazawa Uni., 2. Uni. of Tokyo, 3. Chang`an Uni., 4. Uni. of Toyama)

15:00 ~ 15:15
[R4-05] 汚染土壌からの重金属溶出挙動：表面錯体モデリングによるアプローチ
*武田 夏泉[1]、奥山 晃浩[1]、バーサンスレン ガンクレル[1]、福士 圭介[1] (1. 金沢大・院理)

15:15 ~ 15:30
[R4-06] 人工風化金雲母中の層間構造変化
*井上 紗綾子[1]、田村 堅志[2]、緑川 慶[2,3]、小暮 敏博[4] (1. 愛媛大・GRC、2. 物材機構、3. 法政大、4. 東大・院理)

15:30 ~ 15:45
休憩

15:45 ~ 16:00
[R4-07] サポナイト‐アンモニウム相互作用：セレス初期海洋のアンモニウム濃度制約
*徳門 弘都[1]、福士 圭介[2]、関根 康人[3]、井上 浩介[1] (1. 金沢大学・院理、2. 金沢大学環日本海域研究センター、3. 東京工業大学)

16:00 ~ 16:15
[R4-08] 生物起源あられ石におけるNa置換による格子定数変化
*奥村 大河[1]、吉村 真裕[1]、小暮 敏博[1] (1. 東大・院理)

16:15 ~ 16:30
[R4-09] 炭酸カルシウム1/2水和物の生成条件

*酢山 真衣[1]、福士 圭介[1]、北島 卓真[1] (1. 金沢大・院理)

16:30 ~ 16:45

[R4-10] 間隙中の空気が炭酸塩鉱物の溶解を特に低減させる理由

*横山 正[1]、西山 直毅[2] (1. 広島大・院先進理工、2. 筑波大・院生命環境)

16:45 ~ 17:00

[R4-11] 低温条件における非晶質マグネシウム炭酸塩の溶解度

*北島 卓磨[1]、福士 圭介[2]、関根 康人[3]、依田 優大[4]、ガンフレル バーサンスレン[1]、ダバースレン ダバードルジ[5]、高橋 嘉夫[6] (1. 金沢大・院理、2. K-INET、3. 東京大・院理、4. ELSI、5. モンゴル大、6. 東京大)

17:00 ~ 17:15

[R4-12] **イリデッセントラブラドライト長石の炭素軽元素の混入**

*三浦 保範[1] (1. 元山口大学・理)

表面錯体モデリングによる酸化物のモリブデン吸着形態の解析

奥山晃浩*（金大）・福士圭介（金大）・柏原輝彦（JAMSTEC）

Analysis of molybdenum adsorption formation on oxide by surface complexation model

Akihiro Okuyama* (Kanazawa Univ.), Keisuke Fukushi (Kanazawa Univ.), Teruhiko Kashiwabara (JAMSTEC)

モリブデンは酸化還元状態に影響を強く受ける元素である。酸化還元状態に応じて海水からの除去過程が変化し、海洋堆積物中にこの違いが同位体組成として記録される。この特性から古海洋の酸化還元状態の代替指標として期待されている。モリブデンは酸化的な環境ではモリブデン酸（MoO_4^{2-}）として溶液中に存在し、その濃度は鉱物表面への吸着反応に支配される。

様々な酸化物に対してモリブデンの吸着実験を行われているが、異なる表面錯体モデルによって解析されており、統一的な評価がされていない。本研究は報告されている酸化物のモリブデン酸吸着データを表面錯体モデルの Extended Triple Layer Model（ETLM）を用いて解析した。加えてδMnO_2のモリブデン吸着実験を行い、その結果も解析した。

δMnO_2は Foster et al. (2003)の方法により、室内で合成したものを用いた。使用したδMnO_2の比表面積は 22.89m^2/g であった。δMnO_2へのモリブデンの吸着実験は、初期モリブデン濃度（100-200 ppb）、イオン強度（0.005-0.5 M）、固液比（1-2 g/L）に調整しグローブボックスを用いて窒素雰囲気下で行った。pH を 4 から 11 の範囲で調整し 48 時間反応後ろ液を採取し ICPMS（iCAP RQ）でモリブデン濃度を測定した。モリブデンの初期添加量とろ液のモリブデン濃度を差し引くことで吸着したモリブデン量を測定した。

フェリハイドライト、ゲーサイト、アモルファスアルミニウム酸化物、ギブサイト、δAl_2O_3、アナターゼ及びδMnO_2へのモリブデン吸着実験データを ETLM で解析した。解析には表面錯体モデリング支援コード ETL（MIN）2（Kosugi and Fukushi 2021）を用いた。分光分析（Arai 2010, Kashiwabara et al. 2011）によって酸化物上のモリブデン酸塩は四面体の外圏錯体と八面体の内圏錯体を形成すると報告されている。下記の１つの外圏錯体と２つの内圏錯体の形成反応を用いて吸着データを再現できた。

$>SOH_2^+ + MoO_4^{2-} + H^+ = >SOH_2^+_HMoO_4^-$

$>S(OH)_2 + MoO_4^{2-} + H^{2+} = >S(OH)_2MoO_3(H_2O)$

$>S(OH)_2 + MoO_4^{2-} + H^+ = >S(OH)_2MoO_3OH^-$

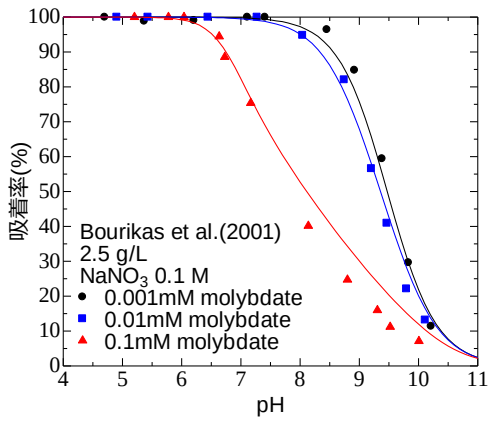


図１　アナターゼへのモリブデン吸着

アナターゼによる吸着は内圏錯体の形成が支配的だったが、アルミニウム酸化物による吸着は外圏錯体の形成が支配的だった。鉄酸化物による吸着は外圏錯体と内圏錯体ともに必要だった。δMnO_2の吸着形態は解析中であり、発表で報告する。

Keywords: molybdate, adsorption, surface complexation modeling

*Corresponding author: nature019@stu.kanazawa-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

福島第一原子力発電所から放出された プルトニウム含有デブリ微粒子

宇都宮聡 （九大院理）*

Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns

S. Utsunomiya (Dept. Chemistry, Kyushu Univ.)

1. 緒言

2011 年 3 月に福島第一原子力発電所(FDNPP)で起きた原子力災害によって放出された放射性核種には核分裂生成物(Xe, I, Cs)だけでなく、微量のアクチノイド(U, Pu, Am)も含まれていた。Pu は揮発性が低いため放出量は炉内の〜2.0×10^{-5} %と微量であると推定されているが、その高い実効線量係数のために被ばくが懸念されている。また、現在行われている廃炉作業にはデブリの性状把握、特に Pu の分布を把握する必要があるが、これまでに Pu 化学種の同定には至っていない。本研究では原子炉から放出された高濃度放射性 Cs 含有微粒子（CsMP）内部から燃料微粒子を発見し、U と Pu の同位体の分析と化学種の同定に初めて成功した結果を報告する。

2. 実験

福島県で採取した土壌からオートラジオグラフィーと走査型電子顕微鏡(SEM + EDX)を用いて 2 つの CsMP (AQC, OTZ)を単離した後、ゲルマニウム半導体検出器を用いて粒子の $^{134}Cs/^{137}Cs$ 放射能比を測定した。その後、二次イオン質量分析装置 (SIMS)とシンクロトロン放射光分析装置 (μXRF)を用いて Pu や U の同位体比分析と化学種の同定を行った。

3. 結果・考察

本研究で発見した CsMP は、その $^{134}Cs/^{137}Cs$ 放射能比がそれぞれ 1.05 (AQC)、1.12 (OTZ)で FDNPP の 2 または 3 号機由来と考えられる。次に、SIMS によって、^{235}U / ^{238}U、^{240}Pu / ^{239}Pu、および ^{242}Pu / ^{239}Pu の同位体比がそれぞれ〜0.0193、〜0.347、および〜0.0660 と測定され、ORIGEN2 を基に算出された計算値と近い値を示した。一方 ^{241}Pu / ^{239}Pu の同位体比は ORIGEN2 を基に算出された計算値からずれていた。ORIGEN2 は燃料の平均組成を算出するため、燃料棒の照射日数の差が考慮されていない。そのため短半減期である ^{241}Pu には十分な精度がないためと考えられる。μXRF の結果から、CsMP 中にサブミクロンサイズの Pu 酸化物と被覆管の主成分である Zr が局在した〜20 μm 程度の UO_2 のドメインが確認された。高分解能 HAADF-STEM によってウランは数 10 nm 程度のナノ粒子が密に存在していることが示唆された。使用済み燃料のふちの部分では Pu が濃集し UO_2 粒子中の一部の UO_2 結晶格子の U が Pu に置換されることが知られており、Pu の濃集は燃料ペレットのふちの部分が微粒子として CsMP に取り込まれたものと考えられる。つまり、現存しているデブリ中の Pu の性状も部分的に使用済み燃料中の Pu 保持形態と近い可能性が示唆される。また、これらの結果から Pu は揮発・拡散過程を経て環境中に放出されたのではなく、燃料微粒子の一部として CsMP に取り込まれて環境中に放出され、Pu の長距離輸送・広範囲の拡散と不均一な分布につながったと考えられる。CsMP の粒径が平均数ミクロン程度であることを考えると、Pu 含有燃料微粒子は CsMP とともに吸引された可能性も残される。

Keywords: Plutonium, Cesium-rich microparticles (CsMPs), Fukushima Daiichi, SIMS

*Corresponding author: utsunomiya.satoshi.998@m.kyushu-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

環境中における放射性セシウムの鉱物への吸着特性に係る研究 –角閃石、長石への吸着–

萩原大樹*（日本原子力研究開発機構），小西博巳（新潟大学）

Study of absorption characterization of radiocesium for environmental mineral -Possibility of absorption in amphibole and feldspars-

Hiroki Hagiwara*(Japan Atomic Energy Agency),
Hiromi Konishi (Niigata University)

福島第一原子力発電所（FDNPP）の事故により環境中に放出された放射性セシウムは、湖や河川の堆積物中に沈着し、台風等の増水時に移動する 2 次的な汚染プロセスが懸念されている。河床堆積物中の鉱物の放射性セシウムの吸着特性を明らかにすることは、動態予測の観点で重要である。近年、著者らは福島県内の河川水系の放射性セシウムの含有量が支配的な細粒分画（250-106 μm）において、雲母鉱物だけでなく、有色鉱物や無色鉱物にも放射性セシウムが吸着し、移動に寄与する可能性があることを報告した。本研究では、有色鉱物および無色鉱物のうち、特に角閃石と長石の結晶構造を把握することを目的として、走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行った。

試料は、FDNPP 周辺の富岡川でサンプリングした河床土を乾燥、分画及び放射能測定後、ハンドピックで鉱物を選別した。TEM 分析用試料は、集束イオンビーム加工装置を用いて薄膜化し、角閃石については、001 方向の断面を作成した。

エネルギー分散型 X 線分析結果から、角閃石は、普通角閃石、長石は、曹長石に分類された。SEM 観察より、角閃石、長石いずれの表面は、風化に伴う変質を確認した。また、TEM 分析結果から、角閃石内部には、数 μm サイズの劈開があり、その周辺にはより細かい劈開が発達していた。さらに、劈開周辺の構成元素組成比がホストと異なり、粘土鉱物化していることが明らかとなった。また、長石表面にはチューブ状のハロイサイトおよび劈開には鉄鉱物の挟在を確認した。

これらの結果から、角閃石、長石の表面は、風化し、粘土鉱物に変質している可能性がある。また、劈開が角閃石、長石内部への放射性セシウムの移動を促進させるとともに、劈開付近の変質部が比表面積を増加させ、放射性セシウムの吸着媒体としての役割を果たす可能性が示唆された。

Keywords: Mineral, Radiocaesium, River basin
*Corresponding author: hagiwara.hiroki@jaea.go.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Speciation and solubility of arsenic, lead, and cadmium in contaminated soils from Kamegai mine tailing, Toyama, Japan

Gankhurel Baasansuren[1*], Keisuke Fukushi[2], Akitoshi Akehi[1], Yoshio Takahashi[3], Natsumi Takeda[1], Xiaolan Zhao[4] and Kazuo Kawasaki[5]

[1]Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, [2]Instutute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, [3]Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo, [4]Faculty of Science, Chang'an University,[5]School of Sustainable Design, University of Toyama

Mining extraction and processing generate large volumes of metal-rich waste tailings. This tailing is considered to be a principal cause of soil contamination in mining areas. Once these toxic metals are introduced into soils with surface water, they can be transported deep into the soil and into groundwater, threatening environmental health. The objectives of the present study were to determine the speciation of As, Pb, and Cd in soils from the mine tailing area, by employing a sequential extraction (SEP) and X-ray absorption fine structure (XAFS) so as to better understand the solubility of these heavy metals in that area.

The study area is located south of Toyama city, Japan. The Kamegai mine is an abandoned silver mine and operated from 1596 to 1680 and again from 1887 to 1898. After the closure of the mine, the mine tailings from the ore processing were left in mount Hachibuse. A total of 32 soil samples were collected in September 2016 along two sampling transects near the mine tailings. A total of 5 water samples were taken from the Oguchi river and its tributaries at sites near the Kamegai mine tailing area in October 2018. Soil samples were analyzed by using six-step sequential chemical extraction and XAFS for chemical speciation of As, Pb, and Cd. The major cation and anion concentrations of the water sample were analyzed using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES; ES-710, Varian Inc., Palo Alto, CA, USA) and high-performance liquid chromatography (8020 Series: Tosoh Corp., Tokyo, Japan). The trace elements of water samples were analyzed by using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS; iCAP RQ, Thermo Inc., Waltham, MA, USA).

The results revealed that most of As in the soil is pentavalent oxidation states and is adsorbed on primarily goethite and secondarily ferrihydrite. The As(V) favorably can adsorb to the ferric oxides under acidic conditions, while it prefers to desorb from the minerals under alkaline conditions. Results showed most of Pb was adsorbed on goethite which is rich in the soil sample. Based on the SEP, the high ionic strength and/or slightly lower pH solution can lead to the significant release of Pb to solutions. Cd is mainly adsorbed on clay minerals. Due to the high cation exchange capacity of clay minerals, Cd placed in the interlayer can be released with the other cations with high concentrations in the surrounding solutions.

The river water in this area is characterized by low ionic strength and slightly alkaline pH. The concentrations of Pb and Cd in the river are always less than 0.07 ug/L, while that of As in the river sometimes exceeds 10 ug/L but the concentrations of Pb and Cd were low. The solubilities of heavy metals in the river in this area are consistent with those predicted by the chemical speciation.

Keywords: arsenic, cadmium, lead, solubility, contaminated soil

*Corresponding author: gbaasnsrn@gmail.com

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

汚染土壌からの重金属溶出挙動：表面錯体モデリングによるアプローチ

武田夏泉*、Baasansuren Gankhurel、奥山晃浩、福士圭介(金沢大)

Desorption behavior of heavy metals from contaminated soils: A surface complexation modeling

Natsumi Takeda*, Baasansuren Gankhurel, Akihiro Okuyama, Keisuke Fukushi (Kanazawa Univ.)

表層土壌は人間活動に与える影響が大きく、農作物を通して有害元素が体内に取り込まれる可能性がある。鉱物に吸着した重金属は接触する水の化学的条件に依存して溶出量が変化することが報告されている(Usiyama and Fukushi 2016 など)。これまで様々な水質条件における重金属の吸着・脱離挙動はモデル鉱物を用いた室内実験からよく検討されているが、天然の鉱物を用いて行われた例は少ない。そこで本研究では様々な水質条件における亀谷鉱山の汚染土壌からの有害元素の溶出挙動を特徴づけることを目的とした。

試料に含まれる重金属の脱離挙動を理解するためにバッチ脱離実験を室温で行った。イオン強度は 0.005M または 0.05M、固液比は 1.0g/L または 0.1g/L とし、実験は窒素雰囲気のグローブボックス内で行った。pH を 3〜10 にそれぞれ調整して 24 時間反応後 0.2 μmのシリンジフィルターで濾過し、濾液は ICP-MS を用いて測定した。

表面錯体モデリングを用いて実験結果の解析を行った。サブモデルの一つである DLM(Diffuse Double Layer Model(Dzombak and Morel 1990)を用いた。

図に脱離実験結果を示す。どの元素も pH の上昇に伴って溶出濃度は減少した。Cu と Pb は pH7〜8 で最小濃度を示し、Cd と Zn は pH8〜10 で最小となった。さらに pH が上昇すると溶出濃度は増加もしくは停滞した。

一般的に微量元素の吸着は鉱物表面の電荷に依存する。実験範囲で最も表面電荷が正になる pH3 では陽イオン(Cd, Cu, Pb, Zn)を吸着しないため最も溶出濃度が高いと考えられる。pH 上昇に従う溶出量の増加は負電荷の増加による陽イオンの吸着を反映すると考えられる。一方、より高い pH では負電荷が卓越するため溶出量は減少すると予想されるが実験結果ではむしろ増加した。

これら 4 つの元素は溶液中では 2 価陽イオン(Me^{2+})と 1 価陽イオン($Me(OH)^{+}$)の形態をとることが知られている。実験で認められた溶出量が最小となる pH は、溶液中で優勢な化学種が切り替わる pH とほぼ一致している。したがって Me^{2+}は鉱物によく吸着する一方、$Me(OH)^{+}$は比較的吸着しないとするとこの挙動を説明できる。この仮説を検証するために表面錯体モデリングを行ったところ、実測を定量的に説明することができた。

モデル鉱物を用いた重金属の吸着・脱離実験では、今までに高 pH で重金属が脱離する挙動は報告されていない。発表ではゲーサイトをモデル鉱物とした重金属脱離挙動と本実験結果の比較を行う予定である。

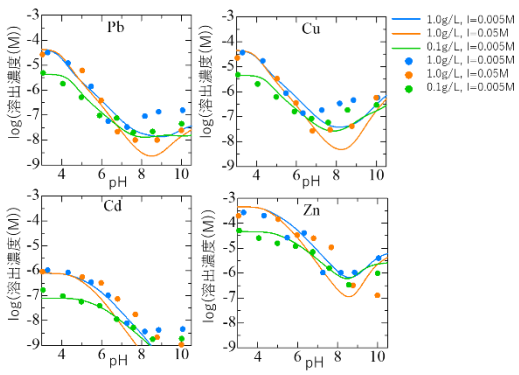


図 1　バッチ脱離実験の結果

Keywords: surface complexation modeling, heavy metal, DLM, desorption

*E-mail: nattsu-uzn@stu.kanazawa-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

人工風化金雲母中の層間構造変化

井上紗綾子*（愛媛大 GRC）、田村堅志（物材機構）、緑川慶（物材機構、法政大学）、小暮敏博（東大院理）

Interlayer structure changes of experimentally weathered phlogopite

Sayako Inoué* (GRC, Ehime Univ.), Kenji Tamura (NIMS), Kei Midorikawa (NIMS, Hosei Univ), Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo)

雲母は地球表層で最も一般的な層状珪酸塩鉱物の一つである。土壌中にも広く存在し、そのほとんどは風化変質を受けている。風化変質を受けた雲母の構造中では、層間の K が溶出し、代わりに水和した陽イオンを含む部分と、雲母構造を保ち層間に K を有する部分が混在する。また、同じ層間内で水和した陽イオンを含む部分と K を含む部分の遷移領域には「くさび型空間」が存在すると想定される。このくさび型空間は風化雲母が Cs^+を選択的に吸着・固定する機構と深く関係していると考えられている。しかし、くさび型空間の実態や形成機構については未解明な点が多く、さらに、Cs^+の吸着・固定メカニズムの定量的な検討はほとんど行われていない。本研究では、イオン交換実験により得られた人工風化雲母の層間構造の解析を行い、風化雲母層間でのくさび型空間の形成機構を考察した。

出発物質には粉砕した金雲母を使用し、2種類の経路による層間 K と Al のイオン交換実験を行った。第一の方法では、まず NaCl 溶液中で金雲母層間の K と Na を交換し、Na 型金雲母を形成した。さらに、Na 型金雲母を 1M $AlCl_3$ 溶液に加え、Al を層間に含む金雲母（Al-Phl）を得た。Al-Phl の一部については 180ºC で水熱処理を行った（HTAl-Phl）。第二の方法では、金雲母を 1M $AlCl_3$ 溶液中で処理し、直接 Al 型金雲母を得た(KAl-Phl)。調製した試料の積層構造は粉末 X 線回折（XRD）と高分解能透過電子顕微鏡法(HRTEM)により評価した。

Al-Phl と HTAl-Phl については、化学分析の結果から、イオン交換処理により層間 K が Al と完全に交換されたことが確認できた。Al-Ph と HTAl-Phl の XRD パターン中では 14 Å の位置にシャープな底面反射が見られたが、出発物質で見られた 10 Å ピークは見られなかった。化学組成分析と XRD の結果は、どちらの試料も層間に Al を含むバーミキュライトまたは緑泥石に近い積層構造、あるいは両者が混合した構造を持つことを示していた。層間に水和 Al イオンを含むバーミキュライト型の積層構造を持つ場合には、透過電子顕微鏡中では脱水により底面間隔が 10Å 程度に収縮する予想される。一方で、緑泥石型の積層構造を持つ場合には、透過電子顕微鏡中でも14Åの底面間隔を持つ。この関係を利用して、Al-Phl と HTAl-Phl の HRTEM 観察を行い、層間 Al の形態を調べた。その結果、Al-Phl と HTAl-Phl 共にバーミキュライト型と緑泥石型構造が混合した構造であることが明らかになった。また、2種類の層間構造は一層内で混合する様子が観察された。さらに、この 2 つの試料について K 飽和処理を行なったところ、K 飽和処理後の Al-Phl では 10Å 層だけが見られた。観察領域の化学組成分析の結果から、この 10Å 層は層間に K を含む雲母型構造を持つ部分と水和 Al イオンを含むバーミキュライト型構造部分両方が含まれていると考えられる。一方、K 飽和処理後の HTAl-Phl の HRTEM 像中では、10Å 層と緑泥石型層（14Å 層）の両方が見られ、くさび型空間も観察された。この結果は、HTAl-Phl に含まれる緑泥石型層層間の Al 水酸化物は再交換されずに柱として残り、くさび型構造が形成されたことを示している。今後、2種類の経路で得られた試料の層間構造を比較し、層間くさび型空間の形成機構を検討する。

Keywords: phlogopite, weathered mica, interlayer structure, HRTEM
*Corresponding author: inoue.sayako.nr@ehime-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

サポナイト - アンモニウム相互作用
–セレス初期海洋のアンモニウム濃度制約–

徳門 弘都 1、福士 圭介 2、関根 康人 3、井上 皓介 1
（1. 金沢大学、2. 金沢大学環日本海域研究センター、3. 東京工業大学）

Saponite – ammonium interaction
-Reconstruction of ammonium concentration of early ocean on Ceres –

Hiroto Tokumon1*、Keisuke Fukushi2、Yasuhito Sekine3、Kousuke Inoue1
(1. Kanazawa Univ, 2. Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa Univ, 3. Tokyo Institute of Technology)

準惑星セレスは氷と岩石で構成されており、原始惑星の生き残りであるとされ、近年注目される天体である。NASA のドーン調査から、セレスには層間にアンモニウムイオンを含むアンモニウム型サポナイトが存在することが分かっている。サポナイトは周囲の水中に存在する陽イオンを層間に保持する特性を持つため、そのアンモニウム型サポナイトは過去セレスに存在した海洋のアンモニウム濃度を記録している可能性が高い。

グランドタックモデル（Walsh et al. 2011）として知られる太陽系形成論では、惑星形成期に、木星や土星などの巨大ガス惑星の軌道が進化する過程で、セレスを含む大規模な物質移動が起きたことを示唆している。アンモニウム型サポナイトからセレス初期海洋におけるアンモニウム濃度を推定できれば、アンモニアスノーラインから初期セレスの位置について考察することができる。そのため、セレス初期海洋の水質を理解することは惑星科学的に重要であるが、水質復元に必要とされるサポナイト Na^+-NH_4^+選択係数の値は未だに報告されていない。そこで本研究では、そのサポナイト Na^+-NH_4^+選択係数の測定を定量的に行い、得られた結果をドーンのセレス探査における赤外分光結果と対応させることで、セレス初期海洋に存在した溶液中のアンモニウム濃度の詳細な復元を試みる。

試料はクニミネ工業株式会社の合成サポナイトであるスメクトン-SA を使用した。実験室でサポナイトの層間陽イオン交換実験を行い、Na^+ : NH_4^+イオン組成を 8:2~3:7 の範囲になるようにサポナイトサンプルを作成した。溶液中のイオン濃度はオンクロマトグラフィー及び ICP-OES にて測定した。溶液中のイオン活量を αX で、サポナイト層間におけるイオン種の割合を β_x で表すと、Na^+-NH_4^+選択係数 Kは

$$K_{(Na\rightarrow NH_4)} = \frac{(\beta_{NH_4^+})(\alpha Na^+)}{(\beta_{Na^+})(\alpha NH_4^+)} \quad \cdots (1)$$

で表される。(1)式のイオン活量については、測定した pH および成分濃度を使い、地球化学コードパッケージ GWB の REACT にて Na^+-NH_4^+選択係数を算出した。

測定の結果、ほとんど１：１の割合で、層間へ NH_4^+が取り込まれた分、Na^+が層間外へ出ていく関係性がみられた。また、Na^+-NH_4^+選択係数について、異なる条件下でも比較的一定の値が得られ定数値として見積もることができた。

今後は作成した Na^+ : NH_4^+イオン組成を 8:2~3:7 のサンプルを FTIR で測定し、その結果をスペクトルミキシングモデルにて、サーペンティンの測定値と対応させることで、実際の探査機ドーン IR データと比較・検討を行い、セレス初期海洋の水質における陽イオン組成を解明する予定である。

Keyword: Ceres, Saponite, exchange coefficient
Corresponding author: mm00533@stu.kanazawa-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

生物起源あられ石における Na 置換による格子定数変化

奥村 大河*，吉村 真裕，小暮 敏博（東大・院理）

Variation of lattice constants with Na substitution in biogenic aragonites

Taiga Okumura*, Masahiro Yoshimura, Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo Sci.)

Lattice constants of many biogenic aragonites are known to be different from those of abiogenic ones. To reveal the origins of the differences, we measured the lattice constants of 14 biogenic and five abiogenic aragonites. Axial ratios (*a*/*b* and *c*/*b*) of terrestrial molluscan shells (land snails) were similar to those of abiogenic aragonites, however, marine molluscan shells showed the largest axial ratios, followed in order by brackish- and fresh-water molluscan shells. The aragonites with larger axial ratios showed a higher concentration of Na. Furthermore, the axial ratios of a marine molluscan shell decreased and became comparable to those of abiogenic aragonites by heating at 250°C. Na was homogeneously distributed inside the crystals before heating, whereas it was diffused out of the aragonite crystals and locally concentrated after heating. These results infer that variation of the lattice constants in biogenic aragonites is caused by the substitution of Na^+ for Ca^{2+}.

多くの生物起源あられ石は非生物起源のものと異なる性質を持つと考えられている。特に、直方晶系（*Pmcn*，$a < c < b$）における軸率（*a*/*b* および *c*/*b*）が生物起源あられ石では大きいという報告があり、この原因は結晶内に含まれる有機分子に起因する格子歪みであると提唱された（Pokroy *et al.*, 2007）。しかし、この先行研究で調べたのは海水生の 3 種の軟体動物貝殻のみであり、生物起源のあられ石に普遍的な特徴であるかは不明である。また、無機結晶に含まれる有機分子が軸率の変化を起こす機構も明らかでない。本研究では、非生物起源のあられ石 5 種（鉱物及び合成），陸生の貝殻 3 種，淡水生の貝殻 4 種, 汽水生の貝殻 1 種, 海水生の貝殻 6 種（貝殻はすべて軟体動物門）のあられ石について、格子定数変化とその原因について調べた。

粉末 X 線回折により各試料の格子定数を測定した結果、非生物起源あられ石からの軸率のずれは、陸生 ＜ 淡水生 ＜ 汽水生 ＜ 海水生の貝殻の順であった。また、Na の含有量が多いほど軸率が大きかった（概して *b* 軸は変化しないか短くなり、*a* 軸と *c* 軸が長くなる）。よって、格子定数変化の原因は Na^+による Ca^{2+}の置換が関係していることが推測された。次に、海水生のアワビ（*Haliotis discus*）の貝殻真珠層を 250°C で加熱すると、軸率が小さくなり非生物起源あられ石と同等な値になった。加熱前後の貝殻の元素分布を走査透過電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型 X 線検出器により調べると、加熱前は Na が結晶内に均一に分布していたのに対し、加熱後は結晶のほとんどの領域でその濃度が減少し、局所的に濃集していた。これは結晶中に固溶していた Na が加熱によって結晶格子から抜けたことを示す。以上から、生物起源あられ石に特徴的な格子定数は、Ca^{2+}を置換した Na^+によって誘起されると考えられる。これに伴う電荷の補償のため、海水中の 1 価の陰イオンが O^{2-}を置換していると推測される。Cl はほとんど検出されないことから、OH^-による置換の可能性が考えられる。

Keywords: biogenic aragonite, sodium, lattice constant, axial ratio, biomineralization
*Corresponding author: okumura@eps.s.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

炭酸カルシウム 1/2 水和物の生成条件

酢山真衣*，福士圭介，北島卓磨（金沢大）

Formation conditions of calcium carbonate hemihydrate

Mai Suyama*, Keisuke Fukushi, Takuma Kitazima (Kanazawa Univ.)

近年、Zou et al. (2019)にて炭酸カルシウム 1/2 水和物(Calcium carbonate hemi hydrate: CCHH, $CaCO_3 \cdot 1/2H_2O$)が世界で初めて合成された。Zou et al. (2019)は $CaCl_2$、$MgCl_2$、Na_2CO_3溶液を混合すると 60 分前後で CCHH が生成することを示している。CCHH は地球上に豊富に存在する成分から容易に合成されるため、自然界に存在している可能性が高いが、未だ自然界では発見されていない。地球上での CCHH の生成環境を予測するために、CCHH の生成条件の理解が必要である。そこで、本研究は Ca、Mg、CO_3を含む初期溶液から様々な濃度条件で炭酸カルシウムの形成を試みることにより CCHH の生成条件を明らかにすることを目的とした。

初期溶液の Ca 濃度は 0.05 mol/kg 一定とし、Mg 濃度は 0〜0.07 mol/kg、CO_3濃度は 0.01〜0.11 mol/kg の範囲に調製し、合成実験を行った。Na_2CO_3溶液を添加した時間を反応開始時間とし、25℃のインキュベータ内で混合ローターにより 60 分撹拌した。撹拌後、懸濁液の pH を測定し減圧濾過による固液分離を行った。固相はすぐに液体窒素で凍結し、凍結乾燥させた。固相は粉末 X 線回折計(XRD)を用いて分析した。液相は誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)により Ca、Mg および Na 濃度を測定した。測定した pH、アルカリニティ、Ca 濃度、Mg 濃度および初期 Na 濃度と初期 Cl 濃度を Geochemist Workbench（GWB）(Bethke, 1998) の REACT に入力し、スペシェーション計算を行うことで各種の活量を計算した。

XRD 回折パターンからはカルサイト、バテライト、モノハイドロカルサイト（MHC)、非晶質、CCHH の 5 種類の生成物が確認された。CCHH の生成は CO_3濃度と Mg 濃度が共に 0.04mol/kg 以下を除き、ほとんどの条件で認められた。63 個のサンプル中、CCHH の回折ピークが検出されたサンプルは 30 個であり、そのうちほとんどのサンプルは CCHH とカルサイトまたはバテライトと共存していた。Mg と CO_3濃度がともに高く Nishiyama et al.(2013)にて明らかとなった非晶質 Mg 炭酸塩(AMC)に過飽和にある条件では 60 分の反応時間では CCHH 生成は確認されず、MHC と非晶質のみが生成した。ただし、本条件において 30 分から 6 時間までの生成物の変化を観察したところ、非晶質から CCHH が生成し、その後 MHC への転移が確認された。なお溶液に Mg 成分を含まない条件においても CCHH の生成が確認された。

Zou et al. (2019)では Mg の存在が CCHH の生成に必要であることを示唆しているが、本研究では Mg が含まれない条件でさえも CCHH の生成が認められた。Mg 濃度と CO_3濃度が共に 0.04 mol/kg 以下の条件以外で生成が確認されたことは、CO_3濃度と Mg 濃度が共に低い条件を除くと、CCHH に対して成分濃度が過飽和であれば生成することを示唆している。また、Mg および CO_3濃度が高くなるほど CCHH が生成するまでの時間は長くなる。本研究で CCHH とカルサイトとバテライトの混合物が見られたことから、準安定相である CCHH はカルサイトとバテライトの前駆体であると考えられる。また、CCHH の MHC への転移が確認されたことから、CCHH は MHC の前駆体ともいえる。

Fukushi and Matsumiya (2018)よりカルサイト、アラゴナイト、バテライト、MHC、イカイト、非晶質 Ca 炭酸塩(ACC)の溶解度積の対数値はそれぞれ-8.48, -8.34, -7.91, -7.65, -6.58, -6.0 である。CCHH は ACC より安定で、MHC より不安定な結晶相であると結論付けられる。したがって、溶解度も MHC と ACC の中間にあることが推測される。MHC よりも過飽和な条件を有する天然水はアルカリ湖が合致する（Fukushi and Matsumiya 2018)。そのため CCHH はアルカリ湖に存在する可能性が高い。Fukushi and Matsumiya (2018)では MHC がアルカリ湖の水質をコントロールしていると報告されているが、MHC より過飽和なアルカリ湖が多数確認されている。そのため、CCHH も MHC と共にアルカリ湖の水質を制御している重要な炭酸カルシウムであるかもしれない。

Keywords: Calcium carbonate hemihydrate, formation conditions, precursor, solubility
Corresponding author: mai_1910_s@stu.kanazawa-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

間隙中の空気が炭酸塩鉱物の溶解を特に低減させる理由

横山　正*（広大）・西山直毅（筑波大）

The reason why the air in pores specifically reduces the dissolution of carbonate minerals

Tadashi Yokoyama* (Hiroshima Univ.), Naoki Nishiyama (Univ. Tsukuba)

岩石間隙中に空気が存在する不飽和状態では，空気に面した鉱物は鉱物表面を濡らす水膜を介して溶解する[1]（図 1）。間隙中に空気が存在すると，炭酸塩鉱物からの溶出速度は大きく低下し，その低下幅が珪酸塩鉱物の場合よりも大きいことが明らかになっている[2]。この主な原因の一つとして，炭酸塩鉱物は溶解速度定数が大きいため，水膜中に溶出した元素の洗い流しが不十分になり，水膜の大部分で飽和濃度に至り溶解がほとんど進まないことが考えられる[2]。しかし，他の要因もいくつか考えられ，本研究ではそれらについて検討した。

水膜の厚さは水膜を介した溶解に大きな影響を及ぼす。空気による電気二重層の切断や溶存イオンの影響を考慮した新しいモデルで見積もった水膜の平衡厚さは，Calcite の場合約 4 nm であるのに対し，Silica の場合約 15 nm である（間隙半径が 10 μm の場合）[3]。水膜が薄いと水膜中に溶出した元素の洗い流しの効率が下がる[1-3]。炭酸塩鉱物表面の水膜が薄いことは，空気の存在下で炭酸塩鉱物の溶出速度が大きく下がる一因と考えられる。

水膜が成長する速さも溶出速度に影響を及ぼしうる。石灰岩や珪酸塩鉱物主体の砂岩を用いて水蒸気の吸着実験を行った結果，吸着平衡に達するまでの時間の違いはあまり認められなかった。すなわち，水膜の成長速度は炭酸塩鉱物も他の鉱物と大差なく，これが溶出速度に及ぼす影響は比較的小さいと予想される。

飽和状態と不飽和状態とで砂岩の溶解を比較した実験によれば[2]，間隙の 60–80%程度が水で満ちていても，炭酸塩鉱物からの溶出速度は飽和状態の 30%前後に下がる。このことから，炭酸塩鉱物から離れた場所に水の主流路があることが多いと推察される（図 1）。実験に用いた砂岩中では，炭酸塩鉱物は砂粒子の間にセメントとして存在する場合が多く，主流路から離れた場所でセメントができやすいことを示唆しているかもしれない。

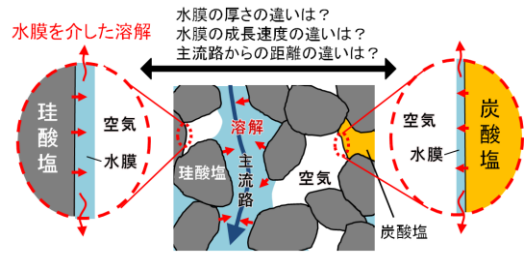


図 1　不飽和状態での溶解の概念図

Keywords: Carbonates, Dissolution, Pore, Water film

*Corresponding author:

t-yokoyama@hiroshima-u.ac.jp

[1] Nishiyama & Yokoyama, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **122** (2013).
[2] Yokoyama & Nishiyama, *ACS Earth Space Chem.*, **4** (2020).
[3] Nishiyama & Yokoyama, *Water Resour. Res.*, **57** (2021).

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

低温条件における非晶質マグネシウム炭酸塩の溶解度

北島卓磨*(金沢大・院理)、福士圭介(K-INET)、関根康人(ELSI)、
依田優大(東京大・院理)、ガンフレル バーサンスレン(金沢大・院理)、
ダバースレン ダバードルジ(モンゴル大)、高橋嘉夫(東京大)

Solubility of Amorphous Magnesium Carbonate at Low Temperature

Takuma Kitajima(Kanazawa Univ. Sci), Keisuke Fukushi(K-INET), Yasuhito Sekine(ELSI), Yoda Masahiro(Tokyo Univ. Sci), Baasansuren Gankhurel(Kanazawa Univ. Sci), Davaadorj Davaasuren(Mongol Univ), Yoshio Takahashi(Tokyo Univ)

地球表層ではネスケホナイトやハイドロマグネサイトなどの結晶性の Mg 炭酸塩が見られる。Mg 炭酸塩は CO_2 の人工的な貯蔵物としての活用が注目されており、天然での超苦鉄質岩の風化による CO_2 固定プロセスを模擬した Mg 炭酸塩の散布などの研究も行われている(Rigopoluos et al., 2018)。

陸水域の約 2 割を占めるアルカリ塩湖などの閉鎖湖環境は乾燥寒冷地域に多く存在し、大気 CO_2 を由来とする Mg 炭酸塩が常に析出している。閉鎖湖では結晶性 Mg 炭酸塩ではなく、不安定かつそれらの先駆物質でもある非晶質 Mg 炭酸塩(AMC)が析出している(Fukushi and Matsumiya, 2018)。しかし、閉鎖湖の CO_2 固定プロセスについての研究は少なく、詳細が明らかになっていない。特にアルカリ塩湖は大陸内部の寒冷地域に多く分布するが、寒冷時期における調査はほとんど行われていない。また、AMC の熱力学データも乏しく、湖環境 CO_2 収支の詳細な理解や人工的利用に向けて研究が必要である。本研究では低温条件での AMC 溶解度の見積もりと冬期アルカリ塩湖調査の結果との比較を行った。

Mg 濃度 0.05M、CO_3 濃度 0.05M の $MgCl_2 \cdot 6H_2O - Na_2CO_3$ 混合溶液 500ml を約 800 時間サンプリングした。サンプルは pH・水温測定後、減圧濾過し、固相は X 線回折(XRD)と X 線吸収分光(XAFS)、液相は誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)にて Mg 濃度を測定した。その後、地球化学コード GWB を用いて AMC のイオン活量積を算出し溶解度を見積もった。さらに、室温で合成したモノハイドロカルサイト・AMC 混合粉末をイオン交換水 500ml と pH を 9.5 に調整した NaOH 溶液 500ml に十分な量溶解させ約 800 時間サンプリングを行った。採取後は前述と同様に溶解度を見積もった。

2020 年 1 月に Olgoi 湖にて結氷下の水を採水し、水温・pH・アルカリニティを測定した。また 0.45μm のフィルターで濾過した湖水の主要成分を帰国後に ICP-OES・液体クロマトグラフィーにて測定した。

実験の結果、AMC は実験終了(800 時間)まで変質が見られず、低温ではより安定して得ることができることが示された。また、先行研究で報告されている常温での溶解度よりも顕著に AMC の溶解度が大きく、AMC が低温でより溶けやすいことが示された。

Olgoi 湖での野外調査結果と比較を行った。湖水の夏期から冬期への Mg 濃度の増加と実験で得られた AMC 溶解度の温度変化は整合していることが分かった。

閉鎖湖の CO_2 収支に関するプロセスの理解には析出する炭酸塩の熱力データや生成に関する研究が不可欠である。本研究は閉鎖湖の CO_2 収支プロセスの解明に寄与すると考える。

Keywords: Amorphous Magnesium Carbonate, Solubility

*Corresponding author: takuma.sizen@gmail.com

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

イリデッセントラブラドライト長石の炭素軽元素の混入

三浦保範（元山口大）

Mixing of carbon element in iridescent labradorite feldspar

Yasunori MIURA　(Post Yamaguchi Univ.)

Iridescent labradorite plagioclase is “environmental mineral” that can control carbon element. The recent analytical electron microscopic observations reveal that carbon element is detected in lamellar texture with higher carbon at Ca-rich lamellar parts. Possible carbon sources are expected from biological fossil and limestone (local geology) near the samples as well as air-water environments.

はじめに： 筆者のラブラドライト斜長石の発光現象（イリデッセンス）の解明を行った。当時の電子顕微鏡観察によるラメラ構造観察（分析電子顕微鏡観察・イオン照射観察）を報告したが軽元素は観察しなかった。本件では最新機器観察で炭素元素を検討する。

新入手試料による特徴：地殻の深成岩起源であるが地球活動での破砕や混入が顕著で試料の風化が進み CO2 炭酸ガス運搬（石灰岩）を支援していると思われる。

ラメラ組織の発光現象の寄与：本斜長石だけでなくは発光性鉱物（石英）に微細ラメラ組織が観察され普遍的な現象である。

極限現象と固体システム圏：極限三大現象（隕石衝突、地震、火山）はその箇所の「局所現象」で不活動天体では全圏的となる。

鉄鋼の微細組織の炭素量の寄与：砂鉄から木炭燃焼でタララ製法（中世の中国地方の製鉄）でも炭素を使用している。

赤色斜長石の流動固結状の発光分布：南半球の島産（石灰岩分布）には赤色（虹色）発光の斜長石が産出し、北米の青色発光長石とは違い、炭素軽元素が取り込まれ固化時に一部固化して残存または蒸発したと思われる。

最新分析顕微鏡(FESEM)による観察：　本件の試料では、炭素が濃縮している箇所やCa含有量が多くなると炭素量が多くなった。また、ラメラ組織の均質性がなく微細な集合体のラメラ組織が交差を繰り返している特徴が得られている。これは構造的なものか炭素の影響なのか更に検討する必要がある。これまで前者で考えていたが、軽元素の寄与の効果があると考える。宝石や健康に本試料は世界的に好評であるが、地球地殻の環境維持鉱物（炭素の交換）でもある。

まとめ：本件は下記のようにまとめられる。１）イリデッセンスのラブラドライト斜長石は炭素を出し入れできる環境鉱物である。２）同資料の最新式電顕観察から炭素やCa量が高いラメラ組織から炭素が検出される。３）炭素源として環境以外生物源や石灰岩（現地）が考えられる［1-3］。

参考文献：［1］Miura Y. et al. (1973): Geol.Soc. Japan,11,145-165. [2] Miura Y. (1982):Am. Min., 63, 584-590.　[3] Miura Y. (2006)IMA-2006 (Kobe) 1348, 163.

Keywords: Iridescent labradorite, Carbon content, fossil and limestone sources. *yasmiura50@gmail.com*

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

口頭講演 | R8：変成岩とテクトニクス

2021年9月16日(木) 15:30 ~ 17:00 | Zoom Session 1

R8：変成岩とテクトニクス

座長:遠藤 俊祐(島根大学)、纐纈 佑衣(名古屋大学)

[座長]
遠藤 俊祐：R8-01〜R8-03
纐纈 佑衣：R8-04〜R8-06

15:30 ~ 15:45

[R8-01] ラマン地質圧力計における問題点の検証

*纐纈 佑衣[1]、冨岡 優貴[1]、西山 忠男[2]、榎並 正樹[3] (1. 名古屋大・院環境、2. 熊本大学、3. 名古屋大学)

15:45 ~ 16:00

[R8-02] **超高圧変成岩のレオロジー研究〜中国大別山のヒスイ石英岩を例として〜**

*道林 克禎[1]、浅野 航平[1]、竹林 智大[1] (1. 名古屋大学・院環境)

16:00 ~ 16:15

[R8-03] **四国西部, 唐崎マイロナイトの変形温度条件の制約**

*中村 佳博[1]、宮崎 一博[1] (1. 産総研地質調査総合センター)

16:15 ~ 16:30

[R8-04] Coalescing detrital zircon geochronology and litho-structural mapping in identification of MBT in Himachal Himalayas

*Sarkar Dyuti Prakash[1]、Ando Jun-ichi[1]、Das Kaushik[1]、Ghosh Gautam[2] (1. Hiroshima Uni.、2. Presidency Uni.)

16:30 ~ 16:45

[R8-05] **The Physico-chemical evolution of carbonaceous material during low-grade metamorphism of Archean stromatolites by Raman spectroscopy and carbon isotopes**

*Sasidharan Kiran[1]、Satish-Kumar Madhusoodhan[1]、Nakamura Yoshihiro[2]、Hokada Tomozaku[3]、Ohfuji Hiroaki[4] (1. Niigata Uni.、2. Geological Survey of Japan, AIST、3. National Institute of Polar Research、4. Tohoku Uni.)

16:45 ~ 17:00

[R8-06] インドSarwar-Junia断層帯に露出するシュードタキライト形成の摩擦溶融プロセス

*岡崎 淳哉[1]、安東 淳一[1]、Das Kaushik[1] (1. 広島大・院理)

ラマン圧力計における問題点の検証

纐纈佑衣*（名古屋大学），冨岡優貴（名古屋大学）
西山忠男（熊本大学），榎並正樹（名古屋大学）

Verification of problems in Raman barometry

Yui Kouketsu* (Nagoya Univ.), Yuki Tomioka (Nagoya Univ.),
Tadao Nishiyama (Kumamoto Univ.), Masaki Enami (Nagoya Univ.)

【はじめに】 ラマン圧力計は，ホスト鉱物中に包有された鉱物をラマン分光分析し，スペクトルのピーク位置のシフトから残留圧力を見積もる事で，変成岩が被った変成圧力を推定する手法である。Enami et al. (2007)では，ザクロ石中の石英包有物を用いた Quartz-in-Garnet ラマン圧力計が提案され，変成相の区別が可能であることが示された。Enami et al. (2007)では，残留圧力を評価する指標として，石英の 464cm^{-1} と 205cm^{-1} のピーク位置の幅(ω_1)を用いている。この残留圧力の評価方法は，ラマンスペクトルの室温の変化に伴うピークのドリフトを相殺できる簡便かつ画期的なアイデアである。一方，近年のラマン圧力計では，ピーク幅は誤差が大きいという理由のため，輝線を用いたピーク位置の補正を行う手法が主流となっている。輝線を用いた補正は，ピーク位置の決定精度を大幅に向上させる(0.05cm^{-1}: Odake et al., 2008)が，変成岩の変成圧力を決定する際に，そこまでの精度が必要であるかは十分に検証されていない。また，近年の研究では，残留圧力ではなく，歪を求めることで平均応力を算出して変成圧力を制約する手法も提案されており，残留圧力からダイレクトに変成圧力へ変換する手法に対する問題点も呈されている(Bonazzi et al., 2019; Mazzucchelli et al., 2021)。本研究では，このような近年のラマン圧力計の状況をふまえて，下記の 2 点について検証を行った：(1) ピーク幅ω_1を用いた残留圧力値の誤差の評価，(2) 天然試料中に含まれる石英包有物の残留圧力の異方性と歪の値の検証。

【標準試料の長期間測定】 2019 年から 2020 年にかけて分析したブラジル産石英自形結晶のラマンスペクトルの変動を検証した。その結果，ピーク幅ω_1 の値の差は最大で 0.6cm^{-1} であった。この結果は，Enami et al. (2007)で報告されている 5 時間連続観察した石英ラマンスペクトルのうち，最もドリフトの大きい 205cm^{-1} ピークの誤差(±0.3cm^{-1})と調和的である。

【残留圧力の異方性と歪】 三波川帯石英エクロジャイト中に含まれるザクロ石中の石英包有物のラマンマッピングを行い，残留圧力値の分布を検証した。その結果，石英包有物の形に依存した粒界付近の応力集中は見られたが，顕著な異方性は確認されなかった。一方で，Angel et al. (2019)にて公開されている歪計算ソフト stRAinMAN を用いて石英包有物の歪を計算した結果，多くの包有物は静水圧条件から外れ，*c* 軸方向(ε_3)に応力が緩和する傾向が見られた。

【議論】 長期間観測した石英のピーク幅の差は最大で 0.6cm^{-1} であった。これは，残留圧力値に換算すると 20MPa 程度であり，変成岩の圧力を評価するうえで大きな支障はないと言える。Bonazzi et al. (2019)では，弾性異方性の強い石英包有物は偏差応力条件下で包有されていると主張しているが，天然試料において顕著な異方性は確認されず，静水圧条件と仮定しても問題ないことが示唆された。これは，Bonazzi et al. (2019)ではピストンシリンダーを用いた合成実験試料を用いているため，静水圧から大きく外れた可能性が考えられる。一方で，歪計算では静水圧条件から外れた結果となったが，歪計算に用いる係数も合成実験試料を用いている(Murri et al., 2018)ため，歪計算の手法そのものを慎重に検証する必要がある。

[引用文献] Bonazzi et al. (2919) *Lithos*; Enami et al. (2007) *American Mineralogist*; Mazzucchelli et al. (2021) *American Mineralogist*; Murri et al. (2018) *American Mineralogist*; Odake et al. (2008) *Applied Spectroscopy*

Keywords: Raman barometry, quartz Raman spectrum, peak calibration, strain, hydrostatic pressure
*Corresponding author: kouketsu.yui@nagoya-u.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

超高圧変成岩のレオロジー研究 ～中国大別山のヒスイ石英岩を例として～

道林克禎・浅野航平・竹林知大（名古屋大学・院環境）

Rheological study of ultrahigh pressure metamorphic rocks: an example from Jadeite-quartzite, Dabie-Shan, China

Katsuyoshi MICHIBAYASHI*, Kohei ASANO, Tomohiro TAKEBAYASHI (Nagoya Univ.)

中国の Dabie-Sulu 造山帯では、超高圧変成岩が産出する(Cong, 1996; Ji et al., 2003)。一般的に、超高圧変成岩は超高圧条件の指標となるコース石またはその仮像を含む。超高圧変成岩は Dabie-Sulu 地域のみならず、多くの大陸衝突帯においてその産出が報告され、大陸衝突帯における物質循環の情報が記録されているため、これまでに岩石学的、同位体地球化学的側面から、数多くの研究が行われてきた。しかし、超高圧変成岩は、最深部から地殻中部への上昇時に、後退変成作用による再結晶化によって岩石組織を改変されやすいため、超高圧変成条件における変形微細構造を保持する例はあまり報告されていない(Fan and Yan, 2019)。そのため、超高圧条件での地殻物質の流動特性に関する理解はあまり進んでいない。本研究では、超高圧条件における超高圧変成岩の変形微細構造と結晶方位ファブリックに注目し、大陸衝突帯の地下深部での地殻物質の流動特性を考察することを目的とした。

研究試料として、Dabie-Shan の超高圧変成帯に属する Bixiling 地域から苦鉄質－超苦鉄質岩 3 試料(エクロジャイト、ザクロ石単斜輝岩、ザクロ石カンラン岩)を、また Shuanghe 地域から珪長質岩 1 試料(ヒスイ輝石－石英岩)を採取した。研究方法として、鉱物の同定・主要元素組成分析は EPMA、微細構造観察は偏光顕微鏡と鉱物相マップ、結晶方位解析は SEM-EBSD システムを用いて分析を行った。

本研究の試料は石英を除き、超高圧条件における変形微細構造を保持していた。各試料に含まれるザクロ石は、苦鉄質－超苦鉄質岩と珪長質岩の間で、異なる変形微細構造と結晶方位ファブリックを示し、苦鉄質－超苦鉄質岩では、細粒な粒子の集合層・ランダムな結晶方位定向配列（CPO）をもち、珪長質岩では、粗粒で伸張した粒子・弱い CPO を示した。これらの違いは、超高圧条件でそれぞれの岩石相が受けた歪の程度を表すと考えられ、観察された変形微細構造について、各岩石試料が受けた歪の程度に基づいて主に 2 種類に分類した。1 つは大きな歪を受けた苦鉄質－超苦鉄質岩、もう 1 つが比較的大きな歪を受けていない珪長質岩である。

岩相による変形微細構造の違いは、超高圧条件において、珪長質岩が苦鉄質－超苦鉄質岩と比較してあまり変形していないことを示す。コース石は 700℃(Dabie-Shan に産出する超高圧変成岩の推定ピーク変成温度、Zhang et al., 1995)の温度条件において、石英と比較しておよそ一桁大きい流動強度をもつため、超高圧条件において、珪長質岩の主要な鉱物だったコース石が珪長質岩全岩の流動強度を増加させた結果、珪長質岩は苦鉄質－超苦鉄質岩よりも小さな歪しか受けなかったと考えると、変形微細構造の違いは説明される。

また、観察された岩相による変形微細構造の違いは、超高圧条件において、苦鉄質－超苦鉄質岩に歪の局所化、つまり延性剪断帯を形成したことを示唆する。高圧－超高圧条件における延性剪断帯の形成は、沈み込み帯において沈み込むリソスフェアから地殻物質が分離して地表へ上昇するために必要とされるプロセスである(Warren, 2013)。従って、珪長質岩に含まれるコース石の物性が超高圧条件下で苦鉄質－超苦鉄質岩に歪を局所化させる要因となっており、超高圧変成岩の上昇を誘導しているのかもしれない。

Cong, B. L. (1996) Science Press, 226pp.
Fan, A. and Yan, Z-Z. (2019) Journal of Structural Geology, **124**, 8-22.
Ji, S. et al. (2003) Tectonophysics, **370**, 49-76.
Warren, C. J. (2013) Solid earth, **4**, 75-92.
Zhang, R. Y. et al. (1995) Journal of Petrology, **36**, 1011-1037.

Key words: UHP, Jadeite-quartzite, coesite, quartz, CPO, rheology, Dabie-Shan
*Corresponding author: michibayashi@nagoya-u.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

四国西部，唐崎マイロナイトの変形温度条件の制約

中村佳博*，宮崎一博 (産総研)

Constraint on deformation temperatures of the Karasaki mylonite, western Shikoku

Yoshihiro NAKAMURA*, Kazuhiro MIYAZAKI (Geological Survey of Japan, AIST)

愛媛県松山市南方には，ナップ構造によって肥後変成岩起源のマイロナイトが小規模に露出する．このマイロナイト(以下唐崎マイロナイト)は，中央構造線深部の初生構造を保存している可能性があるため，西南日本の白亜紀―古第三紀テクトニクスを議論する上で重要な断層岩である．先行研究では，唐崎マイロナイトは下盤側の三波川変成岩と共に大きく褶曲しており，上昇中に下盤と接合して変形したと示唆されている．一方で三波川変成作用を被っていないと報告されており，マイロナイト形成時の接合条件に不明な点が多い．そこで本研究では，詳細な唐崎マイロナイトの変形・変成作用解析からマイロナイト形成場の制約を試みた．

本研究では，双海地域に産出する角閃岩マイロナイト，ザクロ石角閃岩マイロナイト，泥質マイロナイトと下盤側の三波川変成岩を対象に SEM-EBSD 分析による再結晶石英 C 軸ファブリック解析を実施した．鏡下では，すべての試料で非常に大きなアスペクト比の再結晶石英が観察され，不規則な境界を有する．このような微細組織は低温型マイロナイトで一般的に観察されることが多く，中温や高温条件で変形したことを示唆する石英微細組織は保有試料で発見することはできなかった．EBSD 解析では，ほとんどの試料は Rhomb<a>-basal<a> slip が卓越し，多くの場合 Type I cross girdle を示した．Basal <a> スリップ集中から推定する開口角度は 41-48° のものが多く 1 試料は 57° となった．また下盤側の三波川変成岩も Type I cross girdle が卓越し，開口角は 51° となった．以上の開口角度から Faleiros et al. (2016)の opening-angle deformation thermometry を利用すると，約 330-440 ℃の温度条件で唐崎マイロナイトが形成され，下盤側の三波川変成岩も 400℃前後で延性変形を被っている．これらの変形温度は，三波川変成岩の炭質物ラマン温度計(Beyssac et al. 2002)から得られた変成温度(421 ± 41 ℃)とよく一致する．つまり三波川変成岩の最高変成時には，唐崎マイロナイトがすでに上盤側に定置し，沈み込み帯深部で低温のマイロナイト化を被っていたことが今回明らかになった．今後マイロナイトの化学分析を実施し，より詳細な接合条件の制約に関して発表を行う．

[**参考文献**]: Faleiros et al. (2016), *Tectonophysics*, 671, 173–182. Beyssac et al. (2002), *Journal of Metamorphic Geology*, 20(9), 859–871.

Key wards: Karasaki mylonite, Sanbagawa metamorphic rock, EBSD

*Corresponding author: yoshi-nakamura@aist.go.jp (Yoshihiro Nakamura)

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Coalescing detrital zircon geochronology and litho-structural mapping in identification of MBT in Himachal Himalayas

Dyuti Prakash SARKAR*(Hiroshima Univ.), Jun-ich ANDO (Hiroshima Univ.), Kaushik DAS (Hiroshima Univ.), Gautam GHOSH (Presidency Univ)

Deformation associated with faults are exhibited at fault core and damage zone. A prerequisite for elucidating deformation mechanisms and fault behavior is identification of the fault core and damage zone. However, fault contacts are not always preserved or easily discernible in outcrop scale. In our current research, one such thrust contact from the regionally prominent Main Boundary Thrust (MBT) of the Himalayan fold-thrust belt, India, has been considered. Large scale mapping of the MBT indicate the occurrence of Proterozoic rocks in the hanging wall and younger Cenozoic rocks in the footwall. The current study comprises the MBT near Gambarpul town of Himachal Pradesh, India. For exact identification of the thrust contact, we conducted detrital zircon geochronology and high resolution litho-structural mapping in the study area. U-Pb detrital zircon geochronology using LA-ICP-MS of the nine sandstone samples indicate a sharp change in age of deposition from 625 (+110 -780) Ma to 61.25(+1.2 -1.5) Ma indicating the thrust contact. Considering the lithological assemblage and the age data, we have identified alternating lithology of argillaceous and arenitic sandstone and the unified depositional age from ca.700 Ma to ca. 500 Ma for the hanging wall rocks. In comparison, the footwall rocks exhibit argillaceous to calcareous sandstone and limestone, and the depositional age of ca. 61 Ma. The U-Pb age and litho-structural data thus suggest the fault contact in the current study area is part of the MBT. The fold geometry indicates the occurrence of non-cylindrical fold in the hanging wall, exhibiting intricate parasitic folds in argillaceous sandstone and fractured large wavelength folding of arenitic sandstone. The footwall exhibits buckle fold with steeper dip of sedimentary beds toward the thrust contact, and gentle dip away from the contact. Furthermore, recent study of calcite thermometry (e-twin morphology and carbonate clumped isotope thermometry) from the area have reported the depth of the fault related calcites to be 10–11 Km. Future research in the study area might help to elucidate the deformation mechanisms of the brittle-ductile transition zone that is represented by the MBT.

Keywords: MBT, U-Pb geochronology, Calcite e-twins

Corresponding author: sarkardp16@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

The physico-chemical evolution of carbonaceous material during low-grade metamorphism of Archean stromatolites by Raman spectroscopy and carbon isotopes

S. Kiran*[1], M. Satish-Kumar[2], Y. Nakamura [3], T. Hokada [4] and H. Ohfuji [5]

1 Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Japan
2 Faculty of Science, Niigata University, Japan
3 Geological Survey of Japan, AIST, Japan
4 National Institute of Polar Research, Tachikawa, Japan
5 Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

Chitradurga Schist Belt (CSB) in the Archean Western Dharwar Craton (WDC), southern India is a sediment dominated greenstone belt (3-2.5 Ga) that has undergone low- to medium-grade metamorphism with diverse occurrence of carbonates including stromatolites. The present study compares the Raman spectroscopy of CM thermometry (RSCM) and carbon isotope thermometry of the low-grade meta-carbonates to evaluate the changes in the physicochemical conditions of CM included in carbonate rocks during progressive metamorphism and also to understand the role of precursor material and host rocks in the thermal maturation process. Three types of CMs have been recognized in the CSB; a) irregular globular or subhedral type found as inclusions b) aggregates in grain boundaries c) thin and slightly elongated filamentous carbon found along the grain boundaries. The carbonates with type a and b CM are consistent with RSCM and carbon isotope thermometry, meanwhile, the carbonates which possess type c CM has a lower crystallinity (R2 ratio = 0.35), when compared to type a CM (R2 ratio = 0.2) which yielded temperature of equilibration at around 475 and 535 °C, respectively. Contrastingly, the carbon isotopes equilibrated at a lower temperature around 400 °C. The possible reasons for the inconsistencies between the conditions of equilibration might be due to (1) pervasive post metamorphic aqueous hydrothermal fluid infiltration, deduced from the lowering of $\delta^{18}O$ values of carbonates without significant variation in $\delta^{13}C$ (2) the negative $\delta^{13}C$ shift in CM from -8.5 to -13 ‰ caused by dissolution recrystallization following CO_2 degassing, lowered the crystallinity of CM. Here we reach the conclusion that the type a CM might preserve the actual thermal condition and the bulk carbon isotope analysis is not suitable to the temperature estimate as it gets mixed with different types of CM. Therefore, our results suggest that by evaluating the complementary relationship between the physico-chemical properties of CM hosted in carbonates, we can constrain the applicability of both thermometry. Further morphological and carbon isotopic characterization of CM using SEM and HRTEM is being carried out to understand the structural and isotopic evolution and extend of preservation of the precursor material.

Key words:
Raman Spectra of carbonaceous material thermometry
Carbon isotope thermometry
Chitradurga Schist Belt
Hydrothermal infiltration
Degassing and dissolution reprecipitation

* f20n010h@mail.cc.niigata-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

インド Sarwar-Junia 断層帯に露出する シュードタキライト形成の摩擦溶融プロセス

岡崎 淳哉*，安東 淳一，Das Kaushik (広島大・院理)

Frictional melting process during formation of pseudotachylyte, Sarwar-Junia fault zone, India

Jun-ya Okazaki, Jun-ichi Ando, Das Kaushik (Hiroshima Univ.)

はじめに：シュードタキライト（Pst）は、断層の高速すべりに起因する母岩の摩擦溶融によって形成される黒色、非顕晶質な岩石であり、断層面に沿って脈状、ネットワーク状に発達する。そのため、Pst は過去の断層運動の情報を保持する重要な岩石である。通常、Pst は脆性変形領域で形成されるが、塑性変形しているものやマイロナイトに関連している Pst が報告されており（例えば、Chattopadhyay et al., 2008）、塑性変形領域で断層運動が発生していることを示唆している。塑性変形領域での断層発生メカニズムには、脆性変形領域からのすべりの伝播や塑性不安定性が提案されているが、現在も議論が続いている。本研究では、インド Sarwar-Junia 断層帯から採取された花崗片麻岩中に発達する 2 種類の Pst 試料を用いて、微細組織観察と鉱物相同定の結果から、それぞれの摩擦溶融プロセスと塑性変形領域での断層発生メカニズムを明らかにすることを目的とした。

結果：野外観察において、母岩の面構造に対して、平行な Pst 脈（P-Pst）と大きく斜交する Pst 脈（C-Pst）の 2 種類の系統的な Pst 脈を確認した。P-Pst は母岩の塑性変形と同様の応力場で形成されたと考えられる。

微細組織観察では、どちらの Pst 脈も両端にメルトの急冷によって形成された黒色の急冷縁が存在している。P-Pst の急冷縁の幅は C-Pst のものより大きい。これは冷却速度の違いを示唆しており、冷却速度が P-Pst では比較的遅く、対して C-Pst では比較的速いと考えられる。Pst 脈中にクラストとして残っている鉱物を比較すると、P-Pst は主に石英、珪線石であるのに対し、C-Pst ではそれらに加えて、斜長石、カリ長石が多く存在している。加えて、母岩に多く含まれていた黒雲母は、どちらの Pst 脈でもクラストとして残っていないため、Pst 形成時に完全に溶融したことが考えられる。一方、特に P-Pst で、多数の針状の黒雲母が基質中に存在しており、これらはメルトからの晶出によって形成されたと考えられる。これらの鉱物の融点から、メルトの最高温度は P-Pst で 1400-1726 ℃、C-Pst で 1200-1300 ℃であったと考えられる。ただし、非平衡溶融や黒雲母の脱水による融点の降下を考慮すると、実際の温度は推定より低いと考えられる。上記から、P-Pst と C-Pst は塑性変形領域と脆性変形領域でそれぞれ形成されたと考えられ、それらの摩擦溶融プロセスは以下である。初めに、断層運動によって母岩が破砕され、高速すべりに起因して摩擦溶融が起こる。この時、形成されたメルトの最高温度は、C-Pst より P-Pst の方が高く、斜長石、カリ長石はほとんど溶融した。その後、P-Pst では比較的遅い冷却速度により、C-Pst よりも幅の大きな急冷縁が形成され、またメルトから針状の黒雲母が晶出した。

また、塑性変形領域での P-Pst の形成には、黒雲母の定向配列が関連していることが考えられる。母岩中の黒雲母のへき開面（(001)）の方向は不規則であるが、Pst 脈に近づくにつれて、片理面（もしくは Pst 脈）に平行な向きに定向配列している。黒雲母の（001）は層間陽イオンによって結合しており、その強度は非常に小さい。この観察結果から、黒雲母の（001）が断層運動の弱面として働き、この面上で応力集中が引き起こされ、歪速度が増加することによって、塑性変形領域中で脆性破壊が起こったと考えられる。

Keyword: Pseudotachylyte, Fault activity, Frictional melting, Ductile deformation zone
E-mail address: d202541@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.