

**Sun. Sep 18, 2022**

Oral presentation | R1: Characterization and description of minerals (Joint Session with The Gemmological Society of Japan)

9:00 AM - 12:15 PM JST | 12:00 AM - 3:15 AM UTC | B251 Adv. Edu. Res. Bldg. B-2F

**R1: Characterization and description of minerals (Joint Session with The Gemmological Society of Japan)**

Chairperson: Masanori Kurosawa (Univ. Tsukuba), Ysuyuki Banno (AIST), Koichi Momma (Natl. Museum of Nature and Science)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[R1-01] Compositional dependence of peak intensity tensor for Fe<sup>2+</sup> at the M1 site of Ca-rich pyroxene  
Daiki Fukuyama<sup>1</sup>, \*Keiji Shinoda<sup>1</sup>, Daigo Takagi<sup>1</sup>, Yasuhiro Kobayashi<sup>2</sup> (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. KURNS)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[R1-02] Compositional dependence of peak intensity tensor of Mössbauer quadrupole doublet due to Fe<sup>2+</sup> at the M2 site of Ca-poor orthopyroxene

\*Keiji Shinoda<sup>1</sup>, Keita Onoue<sup>1</sup>, Yasuhiro Kobayashi<sup>2</sup> (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. KURNS)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[R1-03] A new approach in quantitative chemical analysis by absorption correction using ATEM

\*Kiyoshi Fujino<sup>1</sup>, Naotaka Tomioka<sup>2</sup>, Hiroaki Ohfuji<sup>3</sup> (1. Non, 2. JAMSTEC, 3. Tohoku Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R1-04] Evaluation of dead time correction procedure for quantitative electron probe microanalysis (EPMA) of ultra-trace elements

\*Takenori Kato<sup>1</sup> (1. ISEE, Nagoya Univ.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R1-05] Morphology and Characterization of large gem quality HPHT-grown synthetic diamond crystals

\*Hiroshi Kitawaki<sup>1</sup>, Kentaro Emori<sup>1</sup>, Mio Hisanaga<sup>1</sup>, Masahiro Yamamoto<sup>1</sup>, Makoto Okano<sup>1</sup> (1. Central Gem Laboratory)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R1-06] A challenging in gemological science: Geology of gem deposits, geographic origin determination, application of advance analytical instrumentations

\*Ahmadjan Abduriyim<sup>1</sup> (1. Tokyo Gem Science LLC)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R1-07] Microtexture of talc associated with copper minerals

\*Zhenghao Zhao<sup>1</sup>, Kentaro Emori<sup>1</sup>, Makoto Okano<sup>1</sup>, Xuejing He<sup>2</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>2</sup>, Hideto Yoshida<sup>2</sup> (1. Central Gem Laboratory, 2. Univ. of Tokyo Sci.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R1-08] 3 dimensional vein structure of oil-inclusion of quartz crystals from Kubokawa, Kochi, Japan.

\*Yuki Sugiura Sugiura<sup>1</sup>, Naoko Tobita<sup>2</sup>, Takashi Tobita<sup>3</sup>, Shu Nakaji<sup>4</sup>, Masaru Taga<sup>5</sup>, Kazumichi Yokota<sup>1</sup>, Masanori Horie<sup>1</sup>, Koichi Momma<sup>6</sup>, Satoshi Matsubara<sup>6</sup> (1. AIST, 2. AgeoCentralHospital, 3. Tokyo Met., 4. Natural History Lab., 5. Ryukoku Univ, 6. NMNS)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[2Lecture-101-12-9add] Break time

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R1-09] Zn-enriched minerals in magnesio-arfvedsonite-bearing albitite from the Omi area (Japan): its diversity and geological significance

\*Hiroki Oka<sup>1</sup>, Tatsuki Tsujimori<sup>1</sup> (1. Tohoku Univ.)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R1-10] Chemical compositions of W-rich Nb, Ta-oxide minerals from Hirukawa, Nakatsugawa, Gifu Prefecture, Japan

\*Yasuyuki Banno<sup>1</sup> (1. AIST)

---

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R1-11] Françoisite-(Nd) from Kotoge Pegmatite, Kawasaki, Tagawa, Fukuoka Prefecture, Japan

\*Seiichiro Uehara<sup>1</sup>, Kazuhiro Hamasaki<sup>2</sup>, Isao Yukinori<sup>2</sup>, Tatsuya Kubozono<sup>2</sup> (1. Kyushu Uni. Museum, 2. Fukuoka Min. Club)

---

12:00 PM - 12:15 PM JST | 3:00 AM - 3:15 AM UTC

[R1-12] Ti-Mn unknown mineral from Yakiyama, Iizuka, Fukuoka, Japan

\*Seiichiro Uehara<sup>1</sup>, Yuki Ishiki<sup>2</sup>, Yuya Takeda<sup>2</sup>, Satomi Enju<sup>3</sup> (1. Kyushu Uni. Museum, 2. Kyushu Univ. Fac. Sci., 3. Ehime Univ. Fac. Sci.)

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

9:00 AM - 12:15 PM JST | 12:00 AM - 3:15 AM UTC | B253 Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F

### R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takaaki Kawazoe (Hiroshima Univ.), Masayuki Nishi (Osaka Univ.)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[R3-01] Pressure and temperature dependence of the Raman spectra of zircon and its application as a pressure sensor in water-alkali silicate systems

\*Naoko Takahashi<sup>1</sup>, Hiroki Kobayashi<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup> (1. Univ. Tokyo Sci.)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[R3-02] Phase diagram in MgSiO<sub>3</sub>

\*Shigeaki ONO Ono<sup>1</sup> (1. JAMSTEC)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[R3-03] Shear instability and superplasticity induced by the metastable transformation in mantle olivine: Implications for microstructural evolution and rheology of MTZ slab

\*Tomoaki Kubo<sup>1</sup>, Rikuto Honda<sup>1</sup>, Yuta Goto<sup>1</sup>, Masahiro Imamura<sup>1</sup>, Masaaki Miyahara<sup>2</sup>, Yuji Higo<sup>3</sup>, Akio Suzuki<sup>4</sup> (1. Kyushu Univ., 2. Hiroshima Univ., 3. JASRI, 4. Tohoku Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R3-04] A new approach to determine high pressure-temperature phase boundary strictly based on the definition of phase equilibrium

\*Takayuki Ishii<sup>1</sup>, Artem Chanyshv<sup>2</sup>, Tomoo Katsura<sup>2</sup> (1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, 2. University of Bayreuth)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R3-05] Survival of bridgmanite in shocked meteorites due to amorphization-induced stress

\*Masayuki Nishi<sup>1</sup>, Akihiro Kaneko<sup>2</sup>, Hiroshi Ohgidani<sup>2</sup>, Haruhiko Dekura<sup>2</sup>, Sho Kakizawa<sup>3</sup>, Shogo Kawaguchi<sup>3</sup>, Shintaro Kobayashi<sup>3</sup>, Tatsuhiro Sakaiya<sup>1</sup>, Tadashi Kondo<sup>1</sup> (1. Osaka Univ. Sci., 2. Ehime Univ. GRC, 3. JASRI)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R3-06] Hydrogen and aluminum depletion in bridgmanite coexisting with high-pressure hydrous phases and its geodynamical implications

\*Eiji Ohtani<sup>1</sup>, Takayuki Ishii<sup>2</sup> (1. Tohoku Univ. Sci., 2. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[2Lecture-201-12-7add] Break time

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R3-07] Determination of thermal expansivity of calcium ferrite-type MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

\*Hiroshi Kojitani<sup>1</sup>, Mei Gonai<sup>1</sup>, Yoshiyuki Inaguma<sup>1</sup>, Masaki Akaogi<sup>2</sup> (1. Gakushuin Univ., 2. Univ. of Tokyo)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[R3-08] Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite

[Presentation award entry]

\*Kazutaka Yamaguch<sup>1</sup>, Takaaki Kawazoe<sup>1</sup>, Toru Inoue<sup>1</sup>, Takeshi Sakai<sup>2</sup> (1. Hiroshima Univ. Advanced Science, 2. Ehime Univ. Geodynamics)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R3-09] Investigation of the effect of Si dissolution on the volume expansion by hydrogenation of hcp-Fe

[Presentation award entry]

\*Yuichiro Mori<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>, Katsutoshi Aoki<sup>1</sup>, Sho Kakizawa<sup>2</sup>, Asami Sano-Furukawa<sup>3</sup>, Ken-ichi Funakoshi<sup>4</sup> (1. UTokyo, 2. JASRI, 3. J-PARC Center, JAEA, 4. CROSS)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R3-10] Sound velocity of hcp-iron to the inner core pressure, and light elements in the inner core

Program

2022 Annual Meeting of Japan Association of Mineralogical Sciences (JAMS)

\*Daijo Ikuta<sup>1</sup>, Eiji Ohtani<sup>1</sup>, Hiroshi Fukui<sup>2,3</sup>, Takeshi Sakai<sup>4</sup>, Daisuke Ishikawa<sup>2,3</sup>, Alfred Q. R. Baron<sup>2,3</sup> (1. Tohoku Univ. Dept. Earth Sci., 2. RIKEN, 3. JASRI, 4. Ehime Univ. GRC)

---

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R3-11] Behavior of hydrogenation of FeS at HPHT condition

\*Masahiro Takano<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>, Yuichiro Mori<sup>1</sup>, Sho Kakizawa<sup>2</sup> (1. UTokyo, 2. JASRI)

---

12:00 PM - 12:15 PM JST | 3:00 AM - 3:15 AM UTC

[R3-12] Pressure dependence of magnetic properties and electrical resistivity of  $Mn_{3-x}Fe_xO_4$  solid solution

\*Takamitsu Yamanaka<sup>1</sup>, Saqib Rahman<sup>1</sup>, Takanori Hattori<sup>2</sup>, Kazuki Komatsu<sup>3</sup>, Naohisa Hirao<sup>4</sup>, Ho-kwang Mao<sup>1</sup> (1. High Press Sci and Tech Res Center, 2. Japan Atomic Energy Agency, 3. Tokyo University Geochemical Research, 4. Research & Utilization Division JASRI SPRING-8)

Oral presentation | S1/R6 Joint session: Earth materials science related to igneous processes/Plutonic rocks, volcanic rocks and subduction factory

9:00 AM - 12:15 PM JST | 12:00 AM - 3:15 AM UTC | B351 Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F

**S1/R6 Joint session: Earth materials science related to igneous processes/Plutonic rocks, volcanic rocks and subduction factory**

Chairperson: Atsushi Kamei(Shimane Univ.), Tatsuhiko Kawamoto(Shizuoka Univ.), Morihisa Hamada(JAMSTEC), Masao Banno(Yamagata Univ.)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[S1R6-01] Relations between Kyushu and the other places from a view point of age of Cretaceous granitoids.

\*Yukiyasu Tsutsumi<sup>1</sup>, Kenichiro Tani<sup>1</sup> (1. Department of Geology and Paleontology, National Museum of Nature and Science)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[S1R6-02] Magmatic processes and geochemical characteristics of Tsubashiki diorite complex, Sanyo belt, Shimonoseki, Yamaguchi Prefecture

\*Masaaki Owada<sup>1</sup>, Satoko Matsumoto<sup>2</sup>, Atsushi Kamei<sup>3</sup> (1. Yamaguchi Univ. Sci., 2. Kikukawa J-high sch., 3. Shimane Univ. Sci.)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[S1R6-03] Provenance study of obsidian from Oki-Dogo and Northern Kyushu, SW Japan

\*Atsushi Kamei<sup>1</sup>, Naoko Iio<sup>2</sup>, Yoshimitsu Suda<sup>3</sup>, Kanta Naito<sup>4</sup> (1. Shimane Univ., 2. Nihon Chiken Co.,Ltd, 3. Nagasaki Univ., 4. Chiba Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[S1R6-04] Crystallization experiments of supercooled rhyolitic melt

\*Tamotsu Sugawara<sup>1</sup>, Shumpei Yoshimura<sup>1</sup> (1. Hokkaido Univ. Sci.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[S1R6-05] Evolution of magma plumbing system beneath a submarine caldera after the Akahoya eruption at Kikai volcano

\*Morihisa Hamada<sup>1</sup>, Takeshi Hanyu<sup>1</sup>, Iona M. McIntosh<sup>1</sup>, Maria Luisa G. Tejada<sup>1</sup>, Qing Chang<sup>1</sup>, Takashi Miyazaki<sup>1</sup>, Kenta Ueki<sup>1</sup>, Bogdan S. Vaglarov<sup>1</sup>, Tomoki Sato<sup>1</sup>, Jun-ichi Kimura<sup>1</sup>, Satoru Tanaka<sup>1</sup>, Katsuya Kaneko<sup>2</sup>, Koji Kiyosugi<sup>2</sup>, Reina Nakaoka<sup>2</sup>, Kimihiro Nishimura<sup>2</sup> (1. JAMSTEC, 2. Kobe Univ.)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[S1R6-06] Structural state of plagioclase within volcanic ash erupted from Sakurajima volcano during December 2020 to June 2021

\*Tomoaki Matsui<sup>1</sup>, Tsuyoshi Tateyama<sup>1</sup> (1. Kagoshima Univ. Educ.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[2Lecture-301-12-7add] Break time

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[S1R6-07] Determination of chemical composition of andesite endmember magmas produced by magma mixing

\*Ikko Okada<sup>1</sup>, Tomoyuki Shibata<sup>1</sup>, Masako Yoshikawa<sup>1</sup>, Hidemi Ishibashi<sup>2</sup>, Takeshi Sugimoto<sup>3</sup>, Yasutaka Hayasaka<sup>1</sup> (1. Hiroshima Univ., 2. Shizuoka Univ., 3. Geothermal Engineering Co., Ltd.)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[S1R6-08] Geochemical features of crustal xenoliths in dacite of Hime-shima volcanic group, Oita Prefecture, Southwest Japan, and their relationship to Quaternary magma evolution processes.

\*Takehiro Hirayama<sup>1</sup>, Tomoyuki Shibata<sup>1</sup>, Masako Yoshikawa<sup>1</sup>, Yasutaka Hayasaka<sup>1</sup>, KAUSHIK DAS<sup>1</sup>, Keiji Takemura<sup>2</sup> (1. Hiroshima Univ. Sci., 2. Kyoto Univ.)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[S1R6-09] Reactivation processes of shallow magma reservoir in latest magmatic eruption, Azuma volcano

\*Masao Ban<sup>1</sup>, Shun Kanno<sup>1</sup>, Motohiro Sato<sup>1</sup>, Takumi Imura<sup>1</sup> (1. Yamagata University)

---

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[S1R6-10] Estimation of emplacement depth of granitoid pluton using melt inclusions in zircon: An example of the Miuchi pluton, Ehime Prefecture

[Presentation award entry]

\*Yuka Taniwaki<sup>1</sup>, Kazuya Shimooka<sup>1</sup>, Satoshi Saito<sup>1</sup> (1. Ehime Univ. Sci.)

---

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[S1R6-11] Mineral and whole-rock chemical composition of felsic rocks distribute on Kajishima, Ehime Prefecture, Southwest Japan.

[Presentation award entry]

\*Kazuya Shimooka<sup>1</sup>, Yasuhiro Ogita<sup>2</sup>, Satoshi Saito<sup>1</sup> (1. Ehime Univ., 2. JAEA)

---

12:00 PM - 12:15 PM JST | 3:00 AM - 3:15 AM UTC

[S1R6-12] Natural and numerical considerations of water budget of the caldera-forming magmas in Naruko volcano, Northeast Japan

[Presentation award entry]

\*Alexey Kotov<sup>1</sup>, Satoshi Okumura<sup>1</sup>, Kenji Shimizu<sup>2</sup>, Isoji Miyagi<sup>3</sup>, Masaoki Uno<sup>1</sup>, Noriyoshi Tsuchiya<sup>1</sup> (1. Tohoku Uni, 2. Jamstec, 3. AIST)

Oral presentation | R1: Characterization and description of minerals (Joint Session with The Gemmological Society of Japan)

📅 Sun. Sep 18, 2022 9:00 AM - 12:15 PM JST | Sun. Sep 18, 2022 12:00 AM - 3:15 AM UTC | 📍 B251 Adv. Edu. Res. Bldg. B-2F

**R1: Characterization and description of minerals (Joint Session with The Gemmological Society of Japan)**

Chairperson: Masanori Kurosawa (Univ. Tsukuba), Ysuyuki Banno (AIST), Koichi Momma (Natl. Museum of Nature and Science)

[Chairperson]

Masanori Kurosawa: R1-01 - R1-04

Ysuyuki Banno: R1-05 - R1-08

Koichi Momma: R1-09 - R1-12

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[R1-01] Compositional dependence of peak intensity tensor for  $\text{Fe}^{2+}$  at the  $M1$  site of Ca-rich pyroxene

Daiki Fukuyama<sup>1</sup>, \*Keiji Shinoda<sup>1</sup>, Daigo Takagi<sup>1</sup>, Yasuhiro Kobayashi<sup>2</sup> (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. KURNS)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[R1-02] Compositional dependence of peak intensity tensor of Mössbauer quadrupole doublet due to  $\text{Fe}^{2+}$  at the  $M2$  site of Ca-poor orthopyroxene

\*Keiji Shinoda<sup>1</sup>, Keita Onoue<sup>1</sup>, Yasuhiro Kobayashi<sup>2</sup> (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. KURNS)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[R1-03] A new approach in quantitative chemical analysis by absorption correction using ATEM

\*Kiyoshi Fujino<sup>1</sup>, Naotaka Tomioka<sup>2</sup>, Hiroaki Ohfuji<sup>3</sup> (1. Non, 2. JAMSTEC, 3. Tohoku Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R1-04] Evaluation of dead time correction procedure for quantitative electron probe microanalysis (EPMA) of ultra-trace elements

\*Takenori Kato<sup>1</sup> (1. ISEE, Nagoya Univ.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R1-05] Morphology and Characterization of large gem quality HPHT-grown synthetic diamond crystals

\*Hiroshi Kitawaki<sup>1</sup>, Kentaro Emori<sup>1</sup>, Mio Hisanaga<sup>1</sup>, Masahiro Yamamoto<sup>1</sup>, Makoto Okano<sup>1</sup> (1. Central Gem Laboratory)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R1-06] A challenging in gemological science: Geology of gem deposits, geographic origin determination, application of advance analytical instrumentations

\*Ahmadjan Abduriyim<sup>1</sup> (1. Tokyo Gem Science LLC)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R1-07] Microtexture of talc associated with copper minerals

\*Zhenghao Zhao<sup>1</sup>, Kentaro Emori<sup>1</sup>, Makoto Okano<sup>1</sup>, Xuejing He<sup>2</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>2</sup>, Hideto Yoshida<sup>2</sup> (1. Central Gem Laboratory, 2. Univ. of Tokyo Sci.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R1-08] 3 dimensional vein structure of oil-inclusion of quartz crystals from Kubokawa, Kochi, Japan.

\*Yuki Sugiura<sup>1</sup>, Naoko Tobita<sup>2</sup>, Takashi Tobita<sup>3</sup>, Shu Nakaji<sup>4</sup>, Masaru Taga<sup>5</sup>, Kazumichi Yokota<sup>1</sup>, Masanori Horie<sup>1</sup>, Koichi Momma<sup>6</sup>, Satoshi Matsubara<sup>6</sup> (1. AIST, 2. AgeoCentralHospital, 3. Tokyo Met., 4. Natural History Lab., 5. Ryukoku Univ, 6. NMNS)

---

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[2Lecture-101-12-9add] Break time

---

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R1-09] Zn-enriched minerals in magnesio-arfvedsonite-bearing albitite from the Omi area (Japan): its diversity and geological significance

\*Hiroki Oka<sup>1</sup>, Tatsuki Tsujimori<sup>1</sup> (1. Tohoku Univ.)

---

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R1-10] Chemical compositions of W-rich Nb, Ta-oxide minerals from Hirukawa, Nakatsugawa, Gifu Prefecture, Japan

\*Yasuyuki Banno<sup>1</sup> (1. AIST)

---

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R1-11] Françoisite-(Nd) from Kotoge Pegmatite, Kawasaki, Tagawa, Fukuoka Prefecture, Japan

\*Seiichiro Uehara<sup>1</sup>, Kazuhiro Hamasaki<sup>2</sup>, Isao Yukinori<sup>2</sup>, Tatsuya Kubozono<sup>2</sup> (1. Kyushu Uni. Museum, 2. Fukuoka Min. Club)

---

12:00 PM - 12:15 PM JST | 3:00 AM - 3:15 AM UTC

[R1-12] Ti-Mn unknown mineral from Yakiyama, Iizuka, Fukuoka, Japan

\*Seiichiro Uehara<sup>1</sup>, Yuki Ishiki<sup>2</sup>, Yuya Takeda<sup>2</sup>, Satomi Enju<sup>3</sup> (1. Kyushu Uni. Museum, 2. Kyushu Univ. Fac. Sci., 3. Ehime Univ. Fac. Sci.)

## Caに富む輝石のM1席Fe<sup>2+</sup>のメスバウアー四極子ピークの強度テンソルの固溶体依存性

福山大毅(阪公大・理), 篠田圭司(阪公大・理),  
高木大瑚(阪公大・理), 小林康浩(京大・複合研)

### Compositional dependence of peak intensity tensor of Mössbauer quadrupole doublet due to Fe<sup>2+</sup> at the M1 site of Ca-rich pyroxene

Daiki Fukuyama (Osaka Metropolitan Univ.), Keiji Shinoda\* (Osaka Metropolitan Univ.),  
Daigo TAKAGI (Osaka Metropolitan Univ.), Yasuhiro Kobayashi (KURNS)

There are two crystallographically different cation sites named *M1* and *M2* in pyroxene structure. Fe<sup>2+</sup> ions which occupy *M1* and *M2* sites show similar and overlapping quadrupole doublets in <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra. The ratio of two doublets obtained by decomposing the overlapping doublets indicate the ratio of Fe<sup>2+</sup> ions at *M1* and *M2* sites. For powdered samples, intensity of quadrupole doublet can be assumed to be equal. However, intensity of quadrupole doublet of single crystal thin section varies and depends on the direction between  $\gamma$ -ray and crystallographic axes. Therefore, peak intensities of two doublets are necessary for reliable peak analyses of Mössbauer spectra which include similar and overlapping quadrupole doublets. Zimmermann (1975, 1983) introduced an experimental determination method of the peak intensity tensor from the Mössbauer spectrum of a single crystal. Ratio of peak intensity of two doublets of single crystal can be calculated from the peak intensity tensor.

According to the Zimmermann's method, Mössbauer spectra of thin sections of single crystal of Ca-rich pyroxenes (two diopside, augite and hedenbergite) were measured and calculated the peak intensity tensor of four different compositional pyroxene from intensity variation of quadrupole doublet by setting Cartesian coordinate (*X Y Z*) as *X*//*c*\*, *Y*//*a*, *Z*//*b*\* in order to set *b*-axis as *Z* and set *a*, *b*, *c*-axes as right-handed system. Crystallographic orientation of four pyroxenes were determined using X-ray Back Laue and precession cameras. The compositional dependence of the peak intensity tensors for Fe<sup>2+</sup> at *M1* sites in Ca-rich pyroxene were obtained from Mössbauer spectra of crystallographically oriented single-crystal thin sections of four Ca-rich natural pyroxenes. Mössbauer measurements were carried out in transmission mode on a constant acceleration spectrometer with an Si-PIN semiconductor detector (XR-100CR, AMPTEK Inc.) and multi-channel analyzer of 1024 channels. A 3.7GBq <sup>57</sup>Co/Rh of 4mm $\phi$  in diameter was used as  $\gamma$ -ray source. An <sup>57</sup>Fe-enriched iron foil was used as velocity calibrant. The two symmetric spectra were folded and velocity range was  $\pm 5$ mm/s. Components of the intensity tensor (*I<sub>XX</sub>*, *I<sub>YY</sub>*, *I<sub>XY</sub>* and *I<sub>ZZ</sub>*) for Fe<sup>2+</sup> at *M1* sites in Wo<sub>50</sub> Ca-rich pyroxene were almost the same; the averages of the *I<sub>XX</sub>*, *I<sub>YY</sub>*, *I<sub>XY</sub>* and *I<sub>ZZ</sub>* components were 0.342, 0.477, 0.039 and 0.681, respectively. Intensity tensor for Fe<sup>2+</sup> at *M1* sites of Wo<sub>40</sub> Ca-rich pyroxene was slightly different from the Wo<sub>50</sub>. The difference of intensity tensor between Wo<sub>50</sub> and Wo<sub>40</sub> suggests that intensity tensor for Fe<sup>2+</sup> at *M1* sites are dependent on the Ca contents and are independent of Fe contents.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, microspectroscopy, quadrupole peak intensity tensor, Ca-rich pyroxene

\*Corresponding author: shinodakeiji@omu.ac.jp

## Ca に乏しい直方輝石の $M2$ 席 $Fe^{2+}$ のメスバウアー四極子ピークの強度テンソルの固溶体依存性

篠田圭司 (阪公大・理), 小野植啓太(阪公大・理), 小林康浩 (京大・複合研)

### Compositional dependence of peak intensity tensor of Mössbauer quadrupole doublet due to $Fe^{2+}$ at the $M2$ site of Ca-poor orthopyroxene

Keiji Shinoda\* (Osaka Metropolitan Univ.), Keita ONOUE (Osaka Metropolitan Univ.)

Yasuhiro Kobayashi (KURNS)

Pyroxene is a major rock-forming mineral and a typical multi-site solid solution that includes two  $M$  sites.  $^{57}Fe$  Mössbauer microspectroscopy is an important and unique method, that can measure Fe contents in two  $M$  sites of pyroxene. We suggested that the intensity tensor for  $Fe^{2+}$  at the  $M$  sites of pyroxene is very important for Mössbauer spectra of single crystal pyroxene thin sections for reliable peak separation of quadrupole doublets due to  $Fe^{2+}$  at the  $M$  sites. In this 2022 annual Meeting of JAMS, we reported that the intensity tensor of quadrupole doublets of Mössbauer spectra due to  $Fe^{2+}$  at the  $M1$  sites of Ca-rich pyroxene depends on Ca contents and is independent of Fe contents. However, the Ca-dependence of the intensity tensor is not generally conformed. To confirm the Ca-dependence of the intensity tensor for  $Fe^{2+}$  at the  $M$  site of pyroxene in the different crystal system, the intensity tensors for  $Fe^{2+}$  at the  $M2$  sites of Ca-poor orthopyroxene were calculated from Mössbauer spectra of crystallographically oriented thin sections of two orthopyroxenes of different chemical composition.

Single crystals of orthoenstatite from Tanzania and hypersthene as small as  $1\text{mm}^3$  from Fukushima were used for this study. Three crystallographically oriented thin sections which are perpendicular to  $a^*$ ,  $b^*$  and  $c^*$  were prepared by measuring X-ray precession camera for both samples. Twelve and seven Mössbauer spectra of oriented thin sections were measured for enstatite and hypersthene, respectively. In this study, Cartesian coordinate ( $X Y Z$ ) is set as  $X//c^*$ ,  $Y//a^*$ ,  $Z//b^*$ , where  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  are reciprocal lattice vectors of enstatite. Mössbauer measurements were carried out in transmission mode on a constant acceleration spectrometer with an Si-PIN semiconductor detector (XR-100CR, AMPTEK Inc.) and multi-channel analyzer of 1024 channels. A  $3.7\text{GBq } ^{57}Co/Rh$  of  $4\text{mm}\phi$  in diameter was used as  $\gamma$ -ray source. An  $^{57}Fe$ -enriched iron foil was used as velocity calibrant. The two symmetric spectra were folded and velocity range was  $\pm 5\text{mm/s}$ . Average of  $^{57}Fe$  Mössbauer parameters (isomer shift, Q-splitting, and line width) of  $Fe^{2+}$  at the  $M2$  site of orthoenstatite were 1.06 2.11 and 0.34 mm/s, respectively. From twelve sets of intensity of quadrupole doublet, three components of the intensity tensor were  $I_{xx}=0.616$ ,  $I_{yy}=0.458$ ,  $I_{zz}=0.426$ . Average of  $^{57}Fe$  Mössbauer parameters (isomer shift, Q-splitting, and line width) of  $Fe^{2+}$  at the  $M2$  site of hypersthene were 1.147 2.127 and 0.392 mm/s, respectively. From seven sets of intensity of quadrupole doublet, three components of the intensity tensor were  $I_{xx}=0.577$ ,  $I_{yy}=0.454$ ,  $I_{zz}=0.470$ . Three components of the intensity tensor of Fe-poor and Fe-rich ortho-pyroxene suggest that  $I_{xx}$  and  $I_{zz}$  show weak chemical dependence of  $Fe^{2+}$  and  $I_{yy}$  is independent of  $Fe^{2+}$  components. This indirectly suggests that the intensity tensor of Fe ions at the  $M$  sites of pyroxene depends on Ca-contents.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, microspectroscopy, peak intensity tensor, Ca-poor orthopyroxene

\*Corresponding author: shinodakeiji@omu.ac.jp

# 分析電顕での吸収補正による定量分析の新たな試み

藤野清志\*, 富岡尚敬(海洋研究開発機構), 大藤弘明(東北大)

## A new approach in quantitative chemical analysis by absorption correction using ATEM

Kiyoshi Fujino\*, Naotaka Tomioka (JAMSTEC), Hiroaki Ohfuji (Tohoku Univ.)

### 1. はじめに

分析電顕による薄膜の定量化学分析では、 $k$ -factor を用いた Cliff-Lorimer の式が広く用いられている。この式による定量化学計算では、これまで薄膜の厚さ等に対する  $k$ -factor の検量線から求めた  $k$ -factor 値を計算に用いることが多く、理論的な吸収補正計算によって定量化学分析が行われることはあまりなかった。その理由は、吸収補正計算の際に用いる測定点の厚さとしてどのような値を用いたら正確な分析値が得られるかが定式化されていないことが挙げられる。我々は組成既知で測定点の厚さが分かっている珪酸塩鉱物試料を用いて、吸収補正計算でどうしたら正確な化学組成が得られるかについて研究し、有効な方法が得られたので、それについて報告する。

### 2. 吸収補正による定量分析法の問題点

珪酸塩鉱物の吸収補正計算では、酸素を独立の元素として扱う場合と、酸素を独立の元素とせず他の元素との酸化物として扱う場合の2通りの計算法がある。前者の場合は、薄膜の厚さとして計算の結果得られる酸素の値が理想化学式に合うような厚さを選ぶ、あるいは計算の結果電荷中和が得られるような厚さを選ぶ (Van Cappellen and Doukhan, 1994) 等のことが行われる。一方、後者の場合は、すでに電荷中和は成り立っているので、計算の結果得られる酸素の値が理想化学式に合うような厚さを選ぶ等のことが行われる。しかし、いずれの場合もどのように測定点の厚さを選べば正確な化学組成が得られるかが確立されておらず、そのとき選んだ薄膜の厚さが実際の厚さと同じかどうかについても、ほとんど議論されてこなかった。

我々は、あらかじめ EPMA で化学組成を調べたガーネットとオリビンの同じ試料を、それぞれ異なる 200 kV 分析電顕用に薄膜化し、走査電顕等

で薄膜の厚さを調べたのち分析し、それぞれ異なる分析システムで化学定量計算を試みた。特性 X 線の測定は、いずれも走査モードで行った。

### 3. 結果

X 線カウント数に対する吸収補正の計算は、どちらの分析ソフトでもほぼ理論式通りであることが確認されたが、アナライザーによるデータ処理の細部にまでは立ち入ることはできなかった。そこで、それぞれのシステムによって得られた分析結果から最適な定量分析値を得るにはどうしたら良いかを考えた。その結果、各分析システムで得られた分析結果に対し、以下に述べる SSD を用いるのが有効であることがわかった。

$$SSD(\Delta t) = \sum_i [n_i - \{\sum_j n_{ij}(\Delta t)\}]^2 \quad (1)$$

ここに  $\Delta t$  は吸収補正計算で用いた測定点の厚さ、 $n_i$  は分析試料の  $i$  サイトの理想原子%,  $\sum_j n_{ij}(\Delta t)$  は吸収補正計算で得られた  $i$  サイトを占める  $j$  種イオンの原子%の和であり、試料のすべての原子サイトの  $n_i$  と  $\sum_j n_{ij}(\Delta t)$  の差の二乗を加えたものが、SSD ( $\Delta t$ ) である。種々検討の結果、この SSD の値が最小となる厚さ  $\Delta t$  が、最適な化学組成を与える有力な候補となることが判明した。

各試料についての計算の結果、酸素を独立元素として計算した場合より酸化物として計算した方が SSD の最小値は低かった。そしてそのときの SSD の値が十分低く、酸素の原子%が理想化学式の値に近ければ、その厚さにより得られる化学組成値はほぼ最適な値となった。しかし、SSD の最小値が高く、酸素の原子%が理想化学式とかけ離れているときは、各イオンの占有するサイト指定のどれかが間違っている可能性が高いことが判明した。以下、詳細については、講演で述べる。

Keywords: Analytical TEM, quantitative chemical analysis, absorption correction.

\*Corresponding author: kfujino7241@gmail.com

# 電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による極微量元素定量分析における不感時間補正方法の評価

加藤丈典\* (名大・ISEE)

## Evaluation of dead time correction procedure for quantitative electron probe microanalysis (EPMA) of ultra-trace elements

KATO Takenori\* (ISEE, Nagoya Univ.)

近年、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて微量元素を定量分析する研究が多くなされるようになり、様々な研究に用いられている。EPMAによる定量分析では、二次イオン質量分析計(SIMS)、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計(LA-ICP-MS)、粒子線励起X線分析(PIXE)と比較すると、基本的に非破壊分析であり、かつ、マトリクス補正が確立して標準物質に対する制約があまりないというメリットがある。しかし、10 µg/g以下の濃度の元素を正確に定量する分析することは容易ではないというデメリットがある。

Liebhafsky *et al.* (1960) は、検出限界に関して特性ピークのカウント値( $N_{PK}$ )とバックグラウンドのカウント値( $N_{BG}$ )が、

$$N_{PK} \geq N_{BG} + 3\sqrt{N_{BG}} \quad (1)$$

となる場合に元素が存在すると考えられるとした。他にも検出限界についてさまざまなモデルが提唱されているが、実用上大きな差は生じない。 $P/B = N_{PK}/N_{BG}$ とすると、式(1)は

$$P/B \geq 1 + 3/\sqrt{N_{BG}} \quad (2)$$

となる。ここで極微量元素の測定について考えると、 $P/B$ や $N_{BG}$ が大きいほど有利であると言える。微弱なピークを計測するためには、計数時間、照射電流、加速電圧、分光結晶の選択、コリメーションスリットについて最適な条件を設定しなければならない。

$N_{BG}$ を大きくする方法として、複数の分光器で同時に同じ波長のX線を計数する方法がある。

例えば、4つの分光器の計数値を合算すれば、理想的には4倍の計数値が得られ、相対誤差は半分となる。この方法は、計数時間、照射電流、加速電圧を変える方法に比べて、試料の損傷や汚染を少なくすることができるメリットがある。

さて、WDSで一般に用いられる比例計数管は、非拡張型の不感時間を持つ。また、不感時間は分光器ごとに異なり、かつ、経年劣化して長くなる。複数の分光器の計数値を合算する場合、見かけ上不感時間は短くなる。名古屋大学ISEEの日本電子製JCXA-733で733-PET-Jを装着した分光器4台を用いて不感時間を測定したところ、不感時間はそれぞれ0.9、1.1、1.3、1.4 µ秒であった。そして、4つの分光器の計数値を合算した値に対する見かけの不感時間は、0.29 µ秒であり、個々の分光器の不感時間より有意に短かった。

この場合、(1) 個々の分光器で不感時間補正を行ってから真の計数値を足す方法と、(2) 個々の分光器のみかけの計数値を足してから不感時間補正を行う方法が考えられる。それぞれの手法を比較検証するため、検出効率と不感時間の異なる4つの分光器を用いる場合についてモンテカルロシミュレーションを行った。分光器の不感時間は完全な非拡張型不感時間であるとし、それぞれ、0.9、1.1、1.3及び1.4 µ秒とした。また、発生するX線はポアソン分布であるとした。シミュレーションをもとに、上記二つの手法を比較し、極微量元素EPMA分析のために複数の分光器を用いる場合の不感時間補正の方法を評価する。

Keywords: electron probe microanalysis (EPMA), dead time, trace element, wavelength dispersive spectrometer (WDS), proportional counter

\*Corresponding author: kato@nendai.nagoya-u.ac.jp

# 宝飾用 HPHT 大型合成ダイヤモンド単結晶のモルフォロジーと物性評価

北脇裕士・江森健太郎・久永美生・山本正博・岡野誠(中央宝石研究所)

## Morphology and Characterization of large gem quality HPHT-grown synthetic diamond crystals

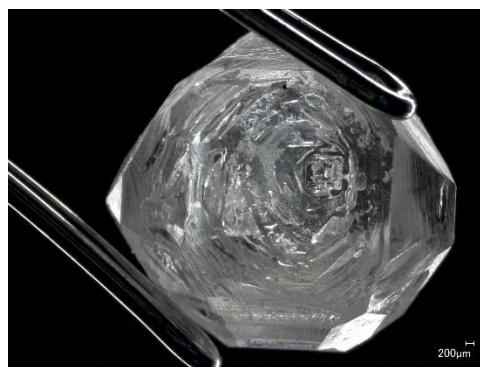
Hirohi Kitawaki\*, Kentaro Emori, Mio Hisanaga, Masahiro Yamamoto, Makoto Okano (Central Gem Laboratory)

In this report, we will introduce about gemological observations on large HPHT-grown synthetic diamond crystals recently made in China. Through careful observations, these products can be confidently identified as synthetics, even if they are cut and polished.

宝飾用合成ダイヤモンドは HPHT 法および CVD 法で商業生産されている。中国の鄭州は、HPHT 法による工業用合成ダイヤモンドの世界的な生産地で、世界の需要の 95%を担うといわれている。3 大巨頭と称される大手企業 3 社が群を抜いているが、他にも多くの中堅の製造企業が林立している。2014 年末頃からこれらの企業により宝飾用メレサイズの無色合成ダイヤモンドの生産が開始され、その圧倒的な生産量により、中国は瞬く間に世界の宝飾市場を席卷した。2018 年以降、0.2ct ~0.5ct のカット石が中心に生産されているが、最近では 1ct~2ct サイズのものも作られている。本報告では、中国のある企業によって製造された 3 ~8ct の大型無色結晶原石のモルフォロジーと物性評価の結果を紹介する。これらの大型結晶は商業ベースで生産され、今後カット研磨されたものが宝飾市場に流通することが予測される。

今回検査に供した試料の内訳は様々な品質の 3-4ct 原石 29 個、5-6ct 原石 3 個、7-8 ct 原石 1 個の総計 33 個である。結晶原石にはすべてに種結晶の痕跡が認められた。種面の方位はすべてにおいて  $\{100\}$  であった。原石の形状は  $\{100\}$  と  $\{111\}$  が発達しており、 $\{110\}$ 、 $\{113\}$ 、 $\{115\}$  も認められた。各面の大きさの程度には個体差があるが、概して  $\{111\} > \{100\}$  のものが多かった。種面以外の結晶面には多数の線模様が認められた。これらは異なる指数の結晶面に連続しており、成長時に形成したのではなく、冷却時に溶媒金属との反応で形成されたと考えられる。この線模様は HPHT 合成に特有のもので、カット・研磨後に残されてい

ば鑑別特徴になると思われる。すべての結晶内部には溶媒金属がインクルージョンとして取り込まれていた。これらは種結晶近辺と分域境界付近に集中する傾向にあった。蛍光 X 線分析および LA-ICP-MS 分析において金属インクルージョンからは Fe、Co と微量の Ti および Cu が検出された。短波紫外線(SWUV)蛍光下ではやや緑がかった青白色の明瞭な燐光がすべての試料に観察された。燐光には強弱があるが、数 10 秒から長いものでは 1 分以上認められた。赤外分光分析を行った 13 個はすべて窒素に関連したピークを検出しない II 型で、一部には非補償のホウ素のピークが見られた。ホウ素のピークが見られるものは概して SWUV で燐光が強かった。3 個の大型結晶について紫外線ルミネッセンス像を観察したところ、各成長分域によって異なる強さの蛍光像と燐光が見られた。このような諸特徴から、これらの結晶原石がカット・研磨された後も天然ダイヤモンドとは確実に識別が可能と考えられる。



写真：検査石の一例（3-4 ct 結晶原石）

Keyword: synthetic diamond, HPHT-grown, identification

\*Corresponding author: kitawaki@cgl.co.jp

# 宝石学分野でのチャレンジ: 宝石鉱山の地質、地理的原産地の同定、先端科学分析法の応用

Tokyo Gem Science LLC と GSTV 宝石学研究所

阿依 アヒマディ

A challenging in gemological science: Geology of gem deposits, geographic origin determination, application of advance analytical instrumentations

Tokyo Gem Science LLC & GSTV Gemological Laboratory

Ahmadjan Abduriyim\*

Gem science is facing a great challenging to understand the old and new development of gem deposits, a collecting of research sample to support the geographic origin determination and building a scientific data base by using traditional gemological observations and advanced analytical instrumentations.

宝石鑑別ラボは解決困難なさまざまな問題を抱えており、多くのジェモロジストは混迷のさなかにあります。その主な命題としては、世界中の宝石鉱山への調査とサンプルの採取、宝石の地理的地域の産地鑑別、そして高感度分析手法を宝石分析への応用です。

宝石学では、「原産地」とは宝石鉱床の地理的な地域性を指します。原産地同定は今日の宝石市場で重要性が高まっており、この情報は宝石の価値を高める要因または肯定的なものになると考えられ、お客様に高度な信頼感を与えています。例えば、ルビー、サファイア、エメラルド、アレキサンドライト、パライバ・トルマリン、スピネルなどの宝石素材は原産地同定サービスの需要の主要な部分を占めています。しかし、現在各鑑別ラボで利用可能な装置を使用して原産地を確立するのは大変困難なことです。主な原因は、類似した地質環境下で作られられた宝石の特性も似ているからです。

このような状況下で、筆者は、宝石の物理的及び化学的特性を検討するため、確実に世界中の採掘環境の厳しい宝石鉱山へ訪ね、一次鉱床と二次鉱床の地質環境を調べ、サンプルを採取し、従来

の宝石学的観察と最先端科学技術の分析機器の組み合わせから試料を分析し、原産地同定に使用できる膨大なデータベースを確立させ、宝石研究分野に提供してきました。

特に、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析(LA-ICP-MS)を導入し、極微小な破壊検査でありながらも宝石とジュエリーの原産地同定分析に応用しました。例えば、ルビー、サファイアの地理的な原産地の説得力のある証拠を確立するために、異なる地質環境からの試料を分析し、ルビー/サファイアの生成起源を決定するFe, Ti, Cr, Ga, Mgなどの比率(Fe/Mg, Ga/Mg, Cr/Ga, Fe/Ti)から変成岩起源と玄武岩起源を識別する(Cheical Finger-Print Diagram)を提案しました。それ以外にエメラルド、パライバ・トルマリン、アレキサンドライト、スピネル、ペリドット、ヒスイ、ガーネットなどの原産地同定のプロセスを樹立しました。さらに、原産地同定の決定の精度を向上させるために、酸素同位体( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ )分析とPb-U年代測定分析による追加基準を増加し、高度な統計手法を開発しながら最新技術のフロンティアを積極的に模索してきました。

Keywords: Geographic origin, Trace elements, Chemical Finger-Print Diagram, Isotope compositions

Email: tgs@gemscience.tokyo

## 銅鉱物と共存するタルクの微細組織

趙政皓、江森健太郎、岡野誠(中央宝石研究所)、  
賀雪菁、鍵裕之、吉田英人(東大・院理)

## Microtexture of talc associated with copper minerals

Zhenghao Zhao\*, Kentaro Emori, Makoto Okano (Central Gem Laboratory),

Xuejing He, Hiroyuki Kagi, Hideto Yoshida (Graduate School of Science, The University of Tokyo)

We analyzed some light-blue minerals that look like chrysocolla associated with azurite and malachite. However, the results of EDS analysis show that these light-blue minerals contain high concentrations of Mg that should not be present in chrysocolla. The combined results of infrared absorption spectra, Raman spectra, and XRD show that these minerals are actually talc. SEM-EDS and EPMA results show that the samples are composed of talc and unidentified copper silicate.

クリソコーラは青緑色を呈する銅のケイ酸塩鉱物の一種であり、化学組成は一般的に  $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  とされている。結晶化度が低く、マラカイトやアズライトなどと同時に産出されることが多い。

最近、見た目にクリソコーラを含むと思われるビーズの石が鑑別依頼で CGL に持ち込まれた。石は淡青色、濃青色と緑色の箇所構成され、赤外反射スペクトルとラマンスペクトルでアズライトとマラカイトが含まれることが明らかになった。しかし、クリソコーラと思われた淡青色の箇所から Cu をも上回る高濃度の Mg が検出されて、この部分は実際クリソコーラであるか疑問が持たれた。そこで、本研究ではこれらのビーズ石の淡青色箇所の正確な鉱物種を明らかにすることを目的にした。

本研究で用いたサンプルは、前述したビーズ石 6 点と、クリソコーラ原石 5 点である。ラマンスペクトルは Renishaw InVia Raman System、蛍光 X 線元素分析は日本電子社製 JSX1000S を用いて測定した。一部のサンプルをメノウ乳鉢で粉碎し、Rigaku 社製 MiniFlex600 を用いて粉末 X 回折分析、Bruker 社製 INVENIO R を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。さらに、粉碎時に得られた一部の破片を研磨し、SEM-EDS は JEOL JSM-7000F、EPMA は JEOL JXA-8900L を用いて分析を行った。

ビーズ石の淡青色箇所の赤外吸収スペクトル、ラマンスペクトル、X 線回折パターンはいずれも

クリソコーラとは一致せず、タルクと一致することが明らかになった。SEM の分析結果から、ビーズ石の淡青色箇所はタルク（濃灰色）、銅とマグネシウム両方有する鉱物（淡灰色）と銅鉱物（白色）の 3 相で構成されることがわかった（図 1）。銅とマグネシウム両方有する鉱物のラマンスペクトルはタルクのスペクトルと一致し、銅含有タルク、またはタルクと極微量の銅鉱物の混合物の可能性が考えられる。しかし、銅鉱物のラマンスペクトルは既知のものとは一致せず、現時点では同定されていない。

本研究で測定したビーズ石の淡青色箇所は、アズライトとマラカイトと同時に産出されたためクリソコーラと誤認されやすいが、その主成分はタルクであることがわかった。この淡青色を呈するタルクは筆者の知る限り今まで報告例がない。

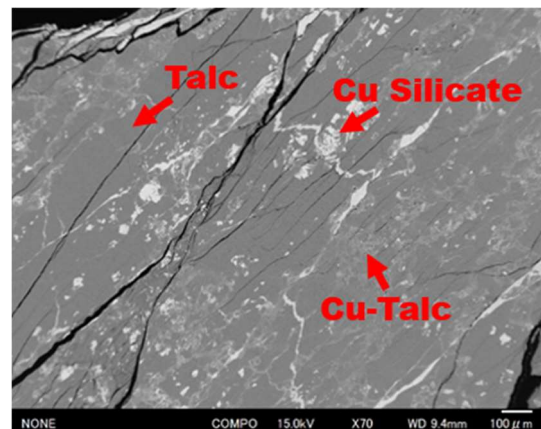


図 1 SEM-EDS によるサンプルの BSE 像

Keywords: talc, IR spectra, Raman spectra, XRD, SEM

\*Corresponding author E-mail address: zhenghao@cgl.co.jp

## 高知県窪川地域産オイル含有水晶の気泡形状

杉浦 悠紀\*(産総研・健康医工学)、飛田 尚子(上尾中央医科)、飛田 高志(東京都)、中地 シュウ(海辺の自然史研究舎)、多賀 優(龍谷大・農学)、横田 一道(産総研)、堀江 祐範(産総研)、門馬 綱一(科博)、松原 聰(科博)

### 3 dimensional vein structure of oil-inclusion of quartz crystals from Kubokawa, Kochi, Japan.

Yuki Sugiura\* (AIST·HRI), Naoko Tobita (CMS), Takashi Tobita (Tokyo Met.), Shu Nakaji (Natural History Lab.), Masaru Taga (Ryukoku Univ.), Kazumichi Yokota (AIST), Masanori Horie (AIST), Koichi Momma (NMNS), Satoshi Matsubara (NMNS)

高知県窪川地域に分布する四万十帯大正層群中に形成した粘土脈中からは、しばしば内部に石油を含有した水晶が産出する。本包有物は、水晶中に存在する気泡中に含有され、外界と独立した閉鎖系をなす。これらの有機物の解析は、鉱物結晶形成時の環境の再現、有機物の鉱物結晶形成時の役割評価が期待出来る。さらに、低温で形成する鉱物結晶の場合、気泡内部に休眠状態で存在する微生物の回収が期待され、生命科学分野への展開も期待される。

気泡の結晶中の空間的な分布解析により、有機物が含有時の、鉱物の結晶成長様式及び、有機物—鉱物表面の相互作用の解析が可能である。我々は、生体硬組織解析において活用されているマイクロ CT 法が、本オイル含有水晶中の気泡形状解析に有用と考え、評価を行った。

高知県黒潮町峰ノ上の粘土脈中に産出した両錐オイル含有水晶(長さ：2~3 cm, 幅：1~2 cm)を用い、マイクロ CT(ScanXmate-L080T, Comscan 株式会社)にて水晶内部の気泡分布及び、3次元構造を評価した。

気泡は、水晶の(10-11)面に並行して分布し、底面はほぼ結晶面の自形を維持している一方で、上面は丁度碗型を成していた。また、多くの水晶は骸晶を成しており、成長速度が速い事が示唆された。この気泡の底面や、縁部には、蛍光を発する領域が観察された。観察結果から、これらの気泡の成因としては、水晶が粘土脈中で急速に成長する際に、(10-11)面に形成した骸晶面の中心部に吸着した有機分子が水晶の成長に合わせて内包されたものと考察される。当日は、これらの気泡の三次元構造及び、個々の気泡中のオイル組成についての分析結果についても発表する予定である。

Keyword: 水晶、気泡、インクルージョン、マイクロ CT

\*杉浦 悠紀: [yuki-sugiura@aist.go.jp](mailto:yuki-sugiura@aist.go.jp)

Oral presentation

## R1: Characterization and description of minerals (Joint Session with The Gemmological Society of Japan)

Chairperson: Masanori Kurosawa (Univ. Tsukuba), Yasuyuki Banno (AIST), Koichi Momma (Natl. Museum of Nature and Science)

Sun. Sep 18, 2022 9:00 AM - 12:15 PM B251 (Adv. Edu. Res. Bldg. B-2F)

[Chairperson]

Masanori Kurosawa: R1-01 - R1-04

Yasuyuki Banno: R1-05 - R1-08

Koichi Momma: R1-09 - R1-12

---

11:00 AM - 11:15 AM

[2Lecture-101-12-9add] Break time

# 青海地域に産する含苦土アルベゾン閃石アルビタイト中の亜鉛を含む鉱物の多様性とその地質学的意義

岡紘希 (東北大)・辻森樹 (東北大)

## Zn-enriched minerals in magnesio-arfvedsonite-bearing albitite from the Omi area (Japan): its diversity and geological significance

Hiroki Oka\* (Tohoku Univ.), Tatsuki Tsujimori (Tohoku Univ.)

Zinc, which is an insensitive element to oxygen fugacity ( $f_{O_2}$ ), has several ligands; their coordination numbers (CN) can change from 4 to 6, depending on minerals. The CN difference can potentially track the changing  $f_{O_2}$  during the fluid-mediated formation processes. In the Omi serpentinite mélange, magnesio-arfvedsonite-bearing albitite contains trace amounts of sphalerite, Zn-rich strontio-orthojoaquinite (up to ~8,000  $\mu\text{g/g}$  Zn), and secondary sauconite ( $^{6}\text{Zn}$ -rich phyllosilicate mineral). The presence of sphalerite and primarily Zn-rich hydrous minerals implies that an alkaline hydrothermal fluid carried  $\text{SO}_2(\text{g})$  and  $\text{ZnO}(\text{s})$  during the albitite formation. The secondary sauconite indicates a  $f_{O_2}$  change and subsequent partial decomposition of sphalerite. In any case, the reconnaissance of Zn-mineralization is crucial to constrain the spatial distribution of ~90 Ma metasomatism in the mélange.

亜鉛 (Zn) は親石元素の一つで、鉄やバナジウムなど、他の遷移金属元素と異なり Zn イオンの価数は酸化還元状態に依存しない。しかし、鉱物の結晶構造内では 4、5、6 配位の異なる 3 つの配位子 ( $^{4}\text{Zn}$ 、 $^{5}\text{Zn}$ 、 $^{6}\text{Zn}$ ) が存在する。Zn 主体の鉱物として最も普遍的な閃亜鉛鉱の Zn は 4 配位である。一方、蛇紋岩に伴ういわゆるアルカリ交代岩類では、特定の鉱物の構造で  $^{6}\text{Fe}$  や  $^{6}\text{Mn}$  を置換して、 $^{6}\text{Zn}$  に富んだ含水珪酸塩鉱物を形成する。この含 Zn 鉱物相の種類と変化はそれを伴う岩石の形成環境を束縛する手がかりの一つとなり得る。今回、青海蛇紋岩メランジュに産する含苦土アルベゾン閃石アルビタイトから、互いに異なる配位数をもつ Zn 鉱物の閃亜鉛鉱とソーコン石 (sauconite)、そして Zn に富む含水珪酸塩鉱物の存在を確認した。

青海の含苦土アルベゾン閃石アルビタイトは主に粗粒なアルバイトと青緑色を呈する (カリ) 苦土アルベゾン閃石、金雲母、ペクトライトから構成され、種々の Sr/Ba-Ti 珪酸塩鉱物、Sr 燐灰石、方解石、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、ルチル、Fe-Mn ざくろ石、Ce 褐簾石を少量含む。ス

トロンチオ直方ホアキン石 (奴奈川石) U-Pb 年代は ~90 Ma を示し (Tsujimori et al. 2019 JpGU)、同地域のひすい輝石岩や蓮華帯由来の結晶片岩類とは形成された時代が全く異なる。

奴奈川石の Zn 含有量は、共生する青海石が ~7-13  $\mu\text{g/g}$  であるのに比して、~7,000-8,000  $\mu\text{g/g}$  と著しく高い (T. Hara 2020MS 東北大修論)。また、青海石に伴う ZnO 含有量 1.6-2.7 wt% の umbozerite 様鉱物が点在する。Sr/Ba-Ti 珪酸塩鉱物と閃亜鉛鉱が初生的な産状を示す一方、ソーコン石 (33-37 wt% ZnO) は閃亜鉛鉱および奴奈川石に密接に伴われるが、閃亜鉛鉱内部のクラックを充填する二次的な産状のものも存在する。初生的な閃亜鉛鉱の存在は、アルビタイト形成に関わる流体が硫黄の他、亜鉛を供給したことを意味する。 $^{4}\text{Zn}$  の閃亜鉛鉱は、高い  $f_{S_2}$  の環境下で生成されたものの、岩石中で  $f_{O_2}$  が増大すると流体に溶解して二次的なソーコン石を形成したと考えられる。いずれにせよ、青海蛇紋岩メランジュにおける交代岩中の Zn 鉱物作用の検討は、同メランジュにおける ~90 Ma 交代作用の広がりを読み解く鍵となるであろう。

Keywords: albitite, 6-coordinated zinc, sauconite, oxygen fugacity, Omi serpentinite mélange

\*Corresponding author: hiroki.oka.t4@dc.tohoku.ac.jp

## 岐阜県中津川市蛭川産 W に富む Nb, Ta 酸化鉱物の化学組成

坂野靖行\* (産総研)

### Chemical compositions of W-rich Nb, Ta-oxide minerals from Hirukawa, Nakatsugawa, Gifu Prefecture, Japan

Yasuyuki Banno\* (AIST)

W に富む Nb, Ta 酸化鉱物は世界各地の花崗岩ペグマタイトから産出報告があり, それらは化学組成データを基にして niobian ferberite, tungstenian columbite, tungstenian ixiolite, “wolframoixiolite”等と呼ばれているが, 多くの場合, 微小サイズの結晶であることからそれらの結晶構造は決定されていない (例えば Novák *et al.*, 2008). Ferberite ( $\text{Fe}^{2+}\text{WO}_4$ ), columbite-(Fe) ( $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), ixiolite [(Ta,Nb,Fe,Mn) $\text{O}_2$ ]は八面体層から構成され, トポロジカルに類似した結晶構造を有するものの, 陽イオンの ordering, 空間群, 単位格子等に違いがある. (Fe,Mn) $^{2+}$ -O の八面体を A, (Nb,Ta) $^{5+}$ -O の八面体を B,  $\text{W}^{6+}$ -O の八面体を C とすると, *a* 軸方向の八面体層の積層順は ferberite では ACAC, columbite-(Fe)では ABBABB となり, ixiolite ではすべての陽イオンは無秩序に配置する (例えば Peng *et al.*, 1988). W に富む Nb, Ta 酸化鉱物の大部分は結晶構造が明らかでないためその分類学的位置づけは明快ではない. なお, “wolframoixiolite”は Ginzburg *et al.* (1969) により記載され ferberite 構造を支持する格子定数が報告されたが, 1980 年に IMA により種が抹消された. 今回岐阜県中津川市蛭川産花崗岩ペグマタイト中の黒色不透明鉱物の EPMA 分析を行ったところ, W に富む Nb, Ta 酸化鉱物であることが分かったのでその化学組成の概要を報告する. これまで報告された苗木地方産 columbite (長島・長島, 1960; Suzuki *et al.*, 1990) には W を含むものは知られていない.

蛭川産 W に富む Nb, Ta 酸化鉱物は曹長石中に埋没して産し, 長さ 30~900  $\mu\text{m}$ , 幅 10~100  $\mu\text{m}$

の黒色不透明の柱状結晶である. その他の共生鉱物としてジルコン, トール石, 螢石がある. BSE 像観察では, 柱状結晶は組成不均一を示し, 中心部に非常に輝度の高い部分 (BSE 像で白色) があり, それを取り囲むように中心部よりも相対的に輝度の低い部分が観察される. 前者をコア, 後者をマントルと呼ぶことにする. 輝度の強さは W の量を反映している. Nb, Ta 酸化鉱物の実験式を  $\text{O} = 4$  で計算し,  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  の値を全陽イオン = 2 apfu を仮定して見積もった. コアの組成 (7 spots on 1 grain) は,  $\text{ZrO}_2$  1.04,  $\text{SnO}_2$  0.39,  $\text{TiO}_2$  0.10,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  1.17,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4.79,  $\text{FeO}$  11.11,  $\text{MnO}$  7.82,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  11.21,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  1.65,  $\text{WO}_3$  56.69, total 98.97 wt% であり, その実験式は  $\text{Fe}^{2+}_{0.440}\text{Mn}_{0.313}\text{Fe}^{3+}_{0.171}\text{Sc}_{0.048}\text{Zr}_{0.024}\text{Sn}_{0.007}\text{Ti}_{0.004}\text{Nb}_{0.240}\text{Ta}_{0.021}\text{W}_{0.732}\text{O}_4$  である. 仮想端成分  $\text{R}^{2+}\text{WO}_4$  ( $\text{R}^{2+} = 2$  価 cation),  $\text{R}^{3+}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$  ( $\text{R}^{3+} = 3$  価 cation),  $\text{R}^{2+}_{2/3}(\text{Nb,Ta})_{4/3}\text{O}_4$ ,  $\text{R}^{4+}\text{O}_2$  ( $\text{R}^{4+} = 4$  価 cation) を想定した場合, 各成分の量は  $\text{R}^{2+}\text{WO}_4$  0.73,  $\text{R}^{3+}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$  0.22,  $\text{R}^{2+}_{2/3}(\text{Nb,Ta})_{4/3}\text{O}_4$  0.03,  $\text{R}^{4+}\text{O}_2$  0.02 となり, 化学組成的には niobian ferberite となる. マントルのうち比較的 W に乏しい領域の組成 (56 spots on 1 grain) は,  $\text{ZrO}_2$  0.31,  $\text{SnO}_2$  0.28,  $\text{TiO}_2$  0.38,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  0.62,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2.15,  $\text{FeO}$  8.67,  $\text{MnO}$  10.89,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  40.06,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  6.71,  $\text{WO}_3$  29.26, total 99.33 wt% であり, その実験式は  $\text{Mn}_{0.395}\text{Fe}^{2+}_{0.310}\text{Fe}^{3+}_{0.069}\text{Sc}_{0.023}\text{Ti}_{0.012}\text{Zr}_{0.006}\text{Sn}_{0.005}\text{Nb}_{0.776}\text{Ta}_{0.078}\text{W}_{0.325}\text{O}_4$  である. 仮想端成分の量は  $\text{R}^{2+}\text{WO}_4$  0.32,  $\text{R}^{3+}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$  0.09,  $\text{R}^{2+}_{2/3}(\text{Nb,Ta})_{4/3}\text{O}_4$  0.57,  $\text{R}^{4+}\text{O}_2$  0.01 となり, 化学組成的には tungstenian columbite-(Mn)となる.

Keywords: ferberite, columbite, ixiolite, “wolframoixiolite”, Hirukawa

\*Corresponding author: y-banno@aist.go.jp

# 福岡県田川郡川崎町小峠ペグマタイト産ネオジムフランソワ石

上原誠一郎(九大・博物館)・濱崎和博・行則功・久保園達也(福岡石の会)

## Françoisite-(Nd) from Kotoge Pegmatite, Kawasaki, Tagawa, Fukuoka Prefecture, Japan

Seiichiro Uehara\* (Kyushu Univ. Museum), Kazuhiro Hamasaki, Isao Yukinori and Tatsuya Kubozono (Fukuoka Min. Club)

### 1. はじめに

ネオジムフランソワ石(Françoisite-(Nd))は1988年にDeliensとPiret-Meunierにより新鉱物として報告された燐ウラニル石族の鉱物で理想化学式は $\text{Nd}(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とされる。模式地はコンゴ民主共和国コルウェッジ鉱区コモトで、ベルギーの地質学者で鉱山会社の所長を務めたArmand Françoisにちなんで命名された。世界的に記載例の少ない鉱物の一つである。その後Ce置換体が2004年に承認されている。

我々は福岡県田川郡川崎町小峠のペグマタイト構成鉱物の調査中に日本新産のネオジムフランソワ石を確認したのでその産状と鉱物学的性質を報告する。

### 2. 試料および実験

検討した試料は1989年9月に当時、福岡石の会会長を務めていた故矢野正一氏が収集した標本地で、九州・山口の鉱物(2014年、福岡石の会編)で燐ウラニル石として報告したものである。化学組成は九州大学理学部地球惑星科学教室の走査電子顕微鏡(JEOL JSM-7001F, Oxford EDS)とEPMA(JEOL JXA-8530F)、X線回折パターンは同教室の(Rigaku Ultima IV, RINT RAPID II)を用いて検討した。

### 3. 結果

淡褐色から淡～濃紅色の曹長石を主とするペグマタイト鉱石中にケララ石・閃ウラン鉱の濃集部があり、茶褐色に変色している。変色部

の割れ目や小さな晶洞中に微細な針状結晶集合体として、また、曹長石の割れ目に小さな鮮黄色柱状結晶(Fig.1)としてネオジムフランソワ石は産する。白色皮膜状のカオリン鉱物と密接に共存し、他にバストネス石、燐灰石、カオリン鉱物からなる白色柱状結晶、緑色から淡黄色透明のイライト、黄色透明の燐灰ウラン石、灰緑色放射状結晶集合のジルコンなどを伴う。

X線回折パターンはネオジムフランソワ石とよく一致し、格子定数 $a = 9.286(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.443(17) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.759(15) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.43(5)^\circ$ が得られ、Ce置換体に近く、希土類組成の違いが予想される。

EPMA定性分析からカリウム、カドミウムが未検出であったので、EDS定量分析を行った。 $(\text{Nd}_{0.29}\text{La}_{0.21}\text{Ce}_{0.20}\text{Al}_{0.16}\text{Cu}_{0.06}\text{Mg}_{0.03})_{\Sigma 0.93}(\text{UO}_2)_{3.17}(\text{PO}_4)_{1.67}(\text{SiO}_4)_{0.19}$ が得られ、原産地に比べLa, Ceの含有量が多い。



Fig.1 Françoisite-(Nd) with white kaolin mineral on pink albite from Kotoge Pegmatite, Kawasaki, Tagawa, Fukuoka, Japan.

Keyword : Françoisite-(Nd), cheralite, Kotoge Pegmatite, Kawasaki Tagawa Fukuoka Prefecture Japan.

\*Corresponding author: uehara@geo.kyushu-u.ac.jp

## 福岡県飯塚市八木山産 Ti-Mn 未知鉱物

上原誠一郎(九大・博物館) 一色優希・武田侑也(九大・理・地惑)・  
延寿里美 (愛媛大・理工)

### Ti-Mn unknown mineral from Yakiyama, Iizuka, Fukuoka, Japan

Seiichiro Uehara\* (Kyushu Univ. Museum), Yuki Isshiki, Yuya Takeda (Dept. Earth & Planet. Sci., Fac. Sci.,  
Kyushu Univ.) and Satomi Enju (Ehime Univ.)

**1. はじめに** 福岡県飯塚市八木山-糟屋郡篠栗町には蛇紋岩が広く分布し、その構成鉱物・随伴鉱物についてこれまで調査報告してきた(Uehara & Shirozu, 1985; 上原, 1987 他)。

一昨年および昨年の年会で本産地の蛇紋岩体に伴うロジン岩中の Al-蛇紋石とアメサイトとの産状と特異な形態のアメサイトの微細組織観察及び化学組成を報告した。今回、この Al-蛇紋石とアメサイトに伴い Ti-Mn 未知鉱物を確認したので、その鉱物学的性質を報告する。

**2. 実験** X 線回折パターンは九州大学理学部地球惑星科学教室の RINT RAPID II, 化学組成は同教室の EPMA JEOL JXA-8530F を用いて検討した。微細組織、結晶構造は九州大学超顕微解析研究センターの JEOL JEM-ARM 200CF など用いて検討し、ラマンスペクトル測定は九州大学分析センターの LabRAM ARAMIS を使用した。

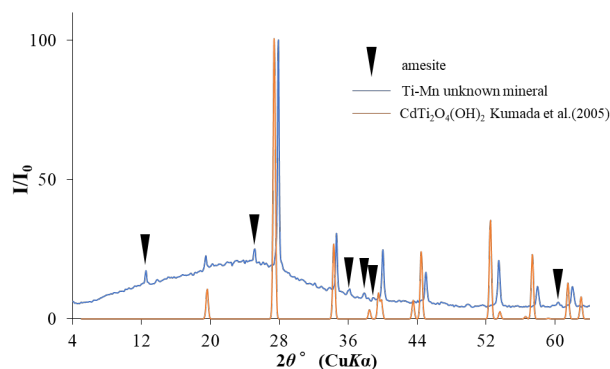


Fig.1. XRD pattern of Ti-Mn unknown mineral from Yakiyama Iizuka Fukuoka Japan.

**3. 結果** ロジン岩を切る細い端成分組成に近い蛇紋石脈周辺の Al-蛇紋石・アメサイト中に赤色から赤褐色の粒状粒子(径 0.5-0.1 mm)があり、 $1 \times 10 \mu\text{m}$  程度の微細な Ti-Mn 未知鉱物・アメサイト・Al-蛇紋石を含む。一部にパイロフェン石、 $\text{TiO}_2$  鉱物を伴う。

X 線回折パターンは三方晶系の  $\text{CdTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  (Kumada et al., 2005) と類似し (Fig.1), それを参考に指数を与え計算した格子定数は  $a = 5.1810(2)$ ,  $c = 4.5624(2)$  Å である。

化学分析値は MnO(2 価として) 25.8(5), MgO 6.5(5), FeO 6.6(2),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5(2), CaO 0.3(3),  $\text{SiO}_2$  0.6(3),  $\text{TiO}_2$  48.8(1),  $\text{H}_2\text{O}$ (計算値) 6.8(1) 計 95.7(4) wt% ( $n=6$ ) で、実験式は  $(\text{Mn}_{0.97}, \text{Mg}_{0.43}, \text{Fe}_{0.24}, \text{Si}_{0.03}, \text{Al}_{0.03}, \text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.33} \text{Ti}_{1.63} \text{O}_4(\text{OH})_2$  となる。Mn の一部は 4 価、あるいは Fe の一部は 3 価で Ti のサイトに入ると思われる。

HAAD 像からは結晶構造を推定することができ (Fig. 2),  $\text{CdTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  の Mn 置換体と思われる。ラマンスペクトルは水の存在を指示した。

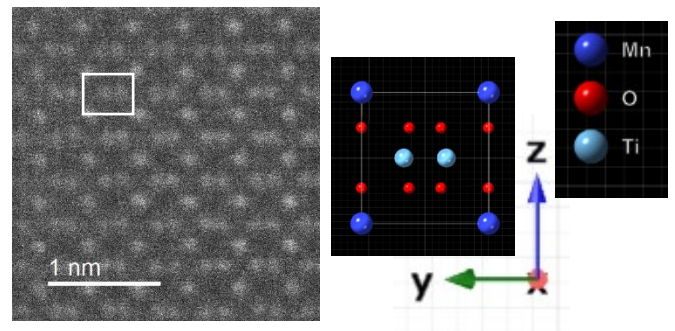


Fig. 2 HAAD image and a structure model of Ti-Mn unknown mineral.

Keyword : Ti-Mn unknown mineral, Yakiyama Iizuka Fukuoka Japan, Aluminian serpentine, Amesite, Rodingite

\*Corresponding author: [uehara@geo.kyushu-u.ac.jp](mailto:uehara@geo.kyushu-u.ac.jp)

## Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Sun. Sep 18, 2022 9:00 AM - 12:15 PM JST | Sun. Sep 18, 2022 12:00 AM - 3:15 AM UTC | 📍 B253 Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F

**R3: High-pressure science and deep Earth's material**

Chairperson: Takaaki Kawazoe (Hiroshima Univ.), Masayuki Nishi (Osaka Univ.)

[Chairperson]

Takaaki Kawazoe: R3-01 - R3-06

Masayuki Nishi: R3-07 - R3-12

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[R3-01] Pressure and temperature dependence of the Raman spectra of zircon and its application as a pressure sensor in water-alkali silicate systems

\*Naoko Takahashi<sup>1</sup>, Hiroki Kobayashi<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup> (1. Univ. Tokyo Sci.)

---

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[R3-02] Phase diagram in MgSiO<sub>3</sub>

\*Shigeaki ONO Ono<sup>1</sup> (1. JAMSTEC)

---

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[R3-03] Shear instability and superplasticity induced by the metastable transformation in mantle olivine: Implications for microstructural evolution and rheology of MTZ slab

\*Tomoaki Kubo<sup>1</sup>, Rikuto Honda<sup>1</sup>, Yuta Goto<sup>1</sup>, Masahiro Imamura<sup>1</sup>, Masaaki Miyahara<sup>2</sup>, Yuji Higo<sup>3</sup>, Akio Suzuki<sup>4</sup> (1. Kyushu Univ., 2. Hiroshima Univ., 3. JASRI, 4. Tohoku Univ.)

---

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R3-04] A new approach to determine high pressure-temperature phase boundary strictly based on the definition of phase equilibrium

\*Takayuki Ishii<sup>1</sup>, Artem Chanyshv<sup>2</sup>, Tomoo Katsura<sup>2</sup> (1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, 2. University of Bayreuth)

---

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R3-05] Survival of bridgmanite in shocked meteorites due to amorphization-induced stress

\*Masayuki Nishi<sup>1</sup>, Akihiro Kaneko<sup>2</sup>, Hiroshi Ohgidani<sup>2</sup>, Haruhiko Dekura<sup>2</sup>, Sho Kakizawa<sup>3</sup>, Shogo Kawaguchi<sup>3</sup>, Shintaro Kobayashi<sup>3</sup>, Tatsuhiro Sakaiya<sup>1</sup>, Tadashi Kondo<sup>1</sup> (1. Osaka Univ. Sci., 2. Ehime Univ. GRC, 3. JASRI)

---

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R3-06] Hydrogen and aluminum depletion in bridgmanite coexisting with high-pressure hydrous phases and its geodynamical implications

\*Eiji Ohtani<sup>1</sup>, Takayuki Ishii<sup>2</sup> (1. Tohoku Univ. Sci., 2. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research)

---

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[2Lecture-201-12-7add] Break time

---

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R3-07] Determination of thermal expansivity of calcium ferrite-type MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

\*Hiroshi Kojitani<sup>1</sup>, Mei Gonai<sup>1</sup>, Yoshiyuki Inaguma<sup>1</sup>, Masaki Akaogi<sup>2</sup> (1. Gakushuin Univ., 2. Univ. of Tokyo)

---

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

**[R3-08] Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite**

[Presentation award entry]

\*Kazutaka Yamaguch<sup>1</sup>, Takaaki Kawazoe<sup>1</sup>, Toru Inoue<sup>1</sup>, Takeshi Sakai<sup>2</sup> (1. Hiroshima Univ. Advanced Science, 2. Ehime Univ. Geodynamics)

---

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

**[R3-09] Investigation of the effect of Si dissolution on the volume expansion by hydrogenation of hcp-Fe**

[Presentation award entry]

\*Yuichiro Mori<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>, Katsutoshi Aoki<sup>1</sup>, Sho Kakizawa<sup>2</sup>, Asami Sano-Furukawa<sup>3</sup>, Ken-ichi Funakoshi<sup>4</sup> (1. UTokyo, 2. JASRI, 3. J-PARC Center, JAEA, 4. CROSS)

---

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

**[R3-10] Sound velocity of hcp-iron to the inner core pressure, and light elements in the inner core**

\*Daijo Ikuta<sup>1</sup>, Eiji Ohtani<sup>1</sup>, Hiroshi Fukui<sup>2,3</sup>, Takeshi Sakai<sup>4</sup>, Daisuke Ishikawa<sup>2,3</sup>, Alfred Q. R. Baron<sup>2,3</sup> (1. Tohoku Univ. Dept. Earth Sci., 2. RIKEN, 3. JASRI, 4. Ehime Univ. GRC)

---

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

**[R3-11] Behavior of hydrogenation of FeS at HPHT condition**

\*Masahiro Takano<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>, Yuichiro Mori<sup>1</sup>, Sho Kakizawa<sup>2</sup> (1. UTokyo, 2. JASRI)

---

12:00 PM - 12:15 PM JST | 3:00 AM - 3:15 AM UTC

**[R3-12] Pressure dependence of magnetic properties and electrical resistivity of Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> solid solution**

\*Takamitsu Yamanaka<sup>1</sup>, Saqib Rahman<sup>1</sup>, Takanori Hattori<sup>2</sup>, Kazuki Komatsu<sup>3</sup>, Naohisa Hirao<sup>4</sup>, Ho-kwang Mao<sup>1</sup> (1. High Press Sci and Tech Res Center, 2. Japan Atomic Energy Agency, 3. Tokyo University Geochemical Research, 4. Research &Utilization Division JASRI SPRING-8)

# ジルコンのラマンスペクトルの温度圧力依存性： 水-アルカリケイ酸塩系実験の圧力計としての応用

高橋菜緒子\*、小林大輝、鍵裕之(東大・院理)

## Pressure and temperature dependence of the Raman spectra of zircon and its application as a pressure sensor in water-alkali silicate systems

Naoko Takahashi\*, Hiroki Kobayashi, Hiroyuki Kagi (Grad. Sch. of Sci., Univ. Tokyo)

### 1. はじめに

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高温高压実験の圧力測定には、光学的手法としてルビーや SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Sm<sup>2+</sup> 蛍光法が知られている。しかしながら、これらの物質は高温下で蛍光強度が低下し、水またはアルカリ性水溶液に容易に溶解するため、地殻・上部マントル流体を模擬する高温高压実験に適用できないという問題があった。<sup>13</sup>C ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素 (cBN) などのラマン圧力計も提案されているが、そのラマンシフトの圧力依存性は比較的小さい。そこで Schmidt et al. (2013) [1] は、高温下で流体と反応性が低いジルコンのラマンシフトの温度及び圧力依存性を、常温で 6.6 GPa、常圧で 1000 °C、700 °C で 1.2 GPa まで調べ、ジルコンの SiO<sub>4</sub> 四面体構造の逆対称伸縮振動 ( $\nu_3(\text{SiO}_4)$ ; ~1008 cm<sup>-1</sup>) のラマンシフト (5.8(1) cm<sup>-1</sup>/GPa) が圧力計として使えることを示した。この先行研究では、高温下における  $\nu_3(\text{SiO}_4)$  ラマンシフトと圧力の関係は、水の均質化温度と水の状態方程式から推定されており、その高压条件は 1.2 GPa に限られていた。そこで本研究は、高温下におけるジルコンのラマンスペクトルの圧力依存性を最高 9 GPa まで調べ、地殻・上部マントル条件に相当する広い温度圧力領域で使えるラマン圧力計としての再構築を試みた。

### 2. 実験手法

高温高压発生装置には、キュレット径 300  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドアンビルを取り付けた外熱式ダイヤモンドアンビルセル (Bassett-type HDAC-V) を用いた。水またはメタノール：エタノール = 4 : 1 混合液を圧力媒体とし、合成ジルコン、ルビー、金粉末をレニウムまたはイリジウムガasketに封入した。ラマンスペクトルの測定

には、532 nm レーザー、KEK Photon Factory BL-18C に設置された分光器 (Princeton Instruments, SP-2750) を用いた。また金の状態方程式から圧力を計算するために、放射光 X 線を用いてその場粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。常温での圧力はルビー蛍光法により決定し、温度はアンビル先端付近に設置した K-type 熱電対で測定した。

### 3. 結果と議論

メタノール：エタノール = 4 : 1 混合液を圧力媒体としてルビー蛍光法で測圧 (Piermarini et al., 1975 [2]) を行いながら室温で最高 8.0 GPa まで加圧した結果、圧力- $\nu_3(\text{SiO}_4)$  ラマンシフト関係の線形回帰から 5.57(3) cm<sup>-1</sup>/GPa が得られた。この値は、先行研究 [1] で最大 6.6 GPa まで加圧した結果と一致した。また、ジルコンの SiO<sub>4</sub> 四面体の対称伸縮 ( $\nu_1$ ; ~974 cm<sup>-1</sup>)、変角 ( $\nu_2$ ; ~438 cm<sup>-1</sup>)、変角または回転 ( $\nu_4$ ; ~355 cm<sup>-1</sup>) に由来するバンドは、それぞれ 5.06(7) cm<sup>-1</sup>/GPa、1.49(3) cm<sup>-1</sup>/GPa、4.32 (3) cm<sup>-1</sup>/GPa を示した一方、~200 cm<sup>-1</sup> に現れるバンド ( $\nu_{200}$ ) は -0.51(3) cm<sup>-1</sup>/GPa と低波数側にシフトした。これらの結果は、 $\nu_{200}$  に対する  $\nu_1$ 、 $\nu_3$ 、 $\nu_4$  の相対波数が圧力推定に有用であることを示す。本発表では、高温高压その場 XRD 実験によって決定された圧力を基に、高温下でのジルコンのラマンスペクトルの圧力依存性を議論する。さらに、このジルコン圧力計を使用した水-アルカリケイ酸塩系における外熱式ダイヤモンドアンビルセル高温高压実験への応用について報告する。

Reference: [1] Schmidt et al. (2013) Am. Min., 98, 643-650. [2] Piermarini et al. (1975) J. Appl. Phys., 46, 2774-2780.

Keywords: zircon, Raman spectroscopy, diamond anvil cell, optical pressure scale

\*Corresponding author: ntakahashi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

## MgSiO<sub>3</sub> の相図

小野 重明 (海洋研究開発機構)

### Phase diagram in MgSiO<sub>3</sub>

Shigeaki Ono\* (JASTEC)

We investigated the phase transitions in MgSiO<sub>3</sub> at high pressures and high temperatures using the multi-anvil press and the synchrotron X-ray diffraction technique. The stability of each phase was determined by observing the powdered X-ray diffraction data and analyzing the recovered samples. The reaction boundaries between high-pressure clinoenstatite and wadsleyite + stishovite and between ringwoodite + stishovite and akimotoite were redetermined. Our results indicated that the triple point of ringwoodite+stishovite-wadsleyite+stishovite-akimotoite estimated in our study was at ~20 GPa and ~1700 K. The revised phase diagram reconciles discrepancies noted with previous studies regarding the phase relation in MgSiO<sub>3</sub>.

上部マントルを構成している主要鉱物の一つであるパイロキシンの高温高压条件下での振る舞いを理解することは、マントルのダイナミクスや層構造を理解する上で極めて重要であり、これまで多くの研究がおこなわれてきた。その結果、パイロキシンの相図は、おおそ完成していると思われるが、過去の研究間での矛盾や不確かさが指摘されて、いまだに決着のついていない点がある。本研究では、MgSiO<sub>3</sub> の端成分の注目した研究を行った。MgSiO<sub>3</sub> 端成分系の相図においては、3つの問題が未解決であると考えられている。一つは、低压高温条件下での結晶構造の不確かさである。二つ目は、高压低温条件下で、MgSiO<sub>3</sub> 鉱物が二つの酸化物へ分解することが熱力学的考察から予言されているが、実験において十分な確認ができていないことである。三つ目が本研究のターゲットである高温高压条件下で出現するMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 相と SiO<sub>2</sub> 相の2相領域の不確かさである。そこで本研究では、2相領域を精密に決定するために、量子ビームを利用した高温高压その場測定実験を行った。

高压実験では、マルチアンビル型装置を用い、放射光X線粉末回折実験を行った。実験は KEK の PFAR-NE7A ビームラインと SPring-8 BL04B1 ビームラインを利用した。実験方法は、これまで我々のグループが行ってきた方法とほぼ同様の手法である[1,2]。実験の温度圧力履歴は、室温で加圧し、目標圧力に到達した後、加熱を行った。その過程で、試料の粉末 X 線回折データを取得し、安定相の同定を行った。

まず、clinoenstatite が wadsleyite と stishovite へ分解する相境界の精密決定を行った[4]。相境界は、

$$P \text{ (GPa)} = 16.1 + 0.0064 \times (T - 1250) \text{ (K)}$$

と決定された。次に、ringwoodite と stishovite の 2 相が akimotoite の 1 相へ反応する相境界を決定した[3]。

$$P \text{ (GPa)} = 22.0 - 0.0012 \times T \text{ (K)}$$

この結果から、ringwoodite と stishovite の 2 相、wadsleyite と stishovite の 2 相、akimotoite 1 相の 3 重

点を見積もることができ、その値は約 20 GPa、約 1700 K となった。この値は、過去の研究 (例えば Gasparik, 1989 など) と大きく食い違う。この食い違いは、マントル中の沈み込むスラブのような比較的温度が低い条件では、出現する鉱物が大きく変わってくることを意味するため、正確な相図を知ることは、極めて重要である。

#### References

- [1] S. Ono et al. (2011) *Phys. Chem. Minerals*, 38, 735-740.
- [2] S. Ono et al. (2013) *Phys. Chem. Minerals*, 40, 811-816.
- [3] S. Ono et al. (2017) *Phys. Chem. Minerals*, 44, 425-430.
- [4] S. Ono et al. (2018) *Am. Mineral.*, 103, 1512-1515.

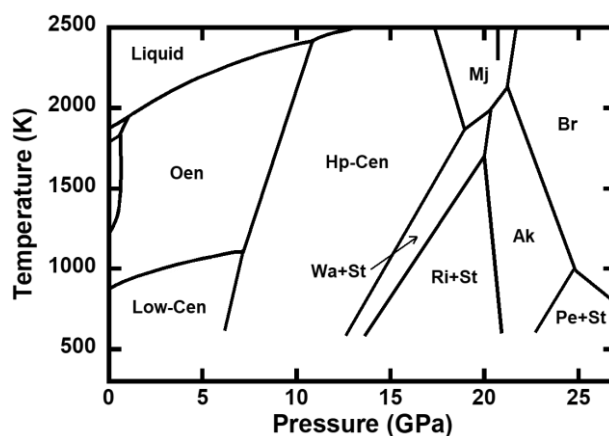


Fig. 1. Revised phase diagram in MgSiO<sub>3</sub> [4]. Abbreviations are Low-Cen, low clinoenstatite; Oen, orthoenstatite; Hp-Cen, high-pressure-clinoenstatite; Wa, wadsleyite; St, stishovite; Mj, majorite; Ri, ringwoodite; Ak, akimotoite; Br, bridgmanite; Pe, periclaise.

Keywords: MgSiO<sub>3</sub>, Phase diagram, High pressure

\*Corresponding author: sono@jamstec.go.jp

## マントルオリビンの非平衡相転移によるせん断不安定化と超塑性： 遷移層スラブの多結晶組織進化とレオロジー

久保友明\*, 本田陸人, 後藤祐太, 今村公裕(九大理), 宮原正明(広大理), 肥後祐司(JASRI), 鈴木昭夫(東北大理)

### Shear instability and superplasticity induced by the metastable transformation in mantle olivine: Implications for microstructural evolution and rheology of MTZ slab

T. Kubo, R. Honda, Y. Goto, M. Imamura (Kyushu Univ.), M. Miyahara (Hiroshima Univ.), Y. Higo (JASRI),  
A. Suzuki (Tohoku Univ.)

#### 1. はじめに

沈み込む海洋プレートはマントル遷移層から下部マントルに至る過程でその強度を失い非地震性化する。そのレオロジー変化は、海溝型逆断層地震の挙動や海溝後退など浅部テクトニクスにも影響を与える。これら遷移層スラブでの軟化や深発地震は、古くからオリビンの相転移が誘起していると提案されてきたが、直接的な実験研究はほとんど行われてこなかった。我々はPF-ARおよび九大に設置したD-111型高压変形装置による実験を中心に、放射光その場観察、AE測定、SEM/TEM観察等からその実証を目指してきた。また岩石レオロジーは多結晶組織に大きく依存するが、主要鉱物の相転移では多結晶組織がリセットされるので、そのカイネティクスに基づく組織進化もあわせて検討している。本発表では、最近の変形相転移実験の結果を報告しつつ、相転移や粒成長カイネティクスも考慮して、遷移層スラブがオリビーンスピネル、ポストスピネル相転移をへて下部マントルに沈み込んでいく際の多結晶組織進化とレオロジーを検討する。

#### 2. オリビーンスピネル相転移のNPL形成によるせん断不安定化と超塑性

冷たいスラブ中心に存在する準安定オリビンは、大過剰圧下の変形場で成長律速の相転移を起こす。それを再現した圧力20GPa、温度600-1250°Cでの一軸圧縮変形実験では、オリビン粒内に母相の結晶方位に依存した単結晶リングウッドイト(Rw)のトポタクティックラメラ(STL)、および母相とインコヒーレントで主応力軸に依存した方向をもつナノ多結晶Rwラメラ(NPL)の2種類のラメラが形成された。このうちNPLは、低温では局所的な超塑性変形により試料のせん断不安定化を誘起し、より高温では二次的な核生成-成長の場となり効率的にバルク試料の超塑性変形を促進させることがわかった。STLとNPLは衝撃変成隕石でも観察されるが、特にNPLが遷移層スラブの深発地震発生とその後のプレート軟化に重要な役割を果たしていると考えられる。

#### 3. 2段階ポストスピネル相転移と共析コロニーの粒状化による超塑性

その後のポストスピネル相転移は、低温ではRw⇒アキモトアイト(Ak)+ペリクレイス(Pc)⇒ブリッジマナイト(Brg)+Pcの2段階で進行する。それぞれ

のカイネティクスをその場観察して定量化した結果、スラブ条件ではこの反応がともに核生成律速で進行し、特に後者の反応では細かいラメラ構造を呈しつつもより粗粒で単結晶的なBrg+Pc共析コロニーが形成されることがわかった。過去のアナログ実験では共析コロニーの転位クリープ変形が起こり軟化しない可能性も指摘されていたが、マントル組成Rwを用いて22-28GPa、800-1400°Cで系統的なポストスピネル変形相転移実験を行ったところ、変形により共析コロニーの粒状化が速やかに進行し、Brgの超塑性による軟化が起こることが示された。より高温で相転移するとPcの強度が支配する超塑性を示す傾向があり、そこでは動的粒成長によるPcの連結が効果的に起こっている可能性がある。

#### 4. 下部マントルスラブの多相粒成長と超塑性変形

超塑性変形する下部マントルスラブでは多相の混合が効率的に起こることが予想される。ポストスピネル相にメジャライトガーネットやダイブマオアイトを加えたパイロライト組成3相および4相の粒成長カイネティクス実験を行い、その結果をZenerの関係に基づいて考察すると、下部マントルスラブの粒径は転位クリープと拡散クリープの境界条件付近となることが予想された。つまり下部マントルスラブは超塑性変形しながらも変形の激しい領域では転位クリープによる流動や選択配向が起こり得る。

このように準安定オリビンを母相とする一連の非平衡相転移と変形の相互作用プロセスを遷移層条件下で直接的に検討した結果、オリビーンスピネル相転移の低温初期段階でせん断不安定化を示すが、その後は速やかに超塑性変形へと移行し、それはポストスピネル共析反応を経ても持続されることが明らかになった。上下マントル境界を通過する遷移層スラブの相転移断層形成と超塑性といった特徴的な変形挙動には非平衡相転移が重要な役割を果たしている。一方で、ここに水が加われば多結晶組織進化は一変するであろう。今後は遷移層スラブの脱水脆性化と加水軟化プロセスについて検討していく。

Keywords: olivine-spinel transformation, post-spinel transformation, deformation, synchrotron radiation

\*corresponding author: kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

## 相平衡の定義に基づいた高温高压相転移境界の新しい決定法

石井貴之 (HPSTAR), Artem Chanyshv (BGI), 桂智男 (BGI)

### A new approach to determine high pressure-temperature phase boundary strictly based on the definition of phase equilibrium

Takayuki Ishii\* (HPSTAR), Artem Chanyshv (BGI), Tomoo Katsura (BGI)

クラペイロンの式は、相転移圧力の温度依存性を表す熱力学的な式である。マントル岩石を構成する鉱物のクラペイロン勾配は、マントルダイナミクスを理解する上で必要不可欠な熱力学的パラメーターの一つである。勾配が正の場合は、マントル対流を促進し、勾配が負の場合は妨げる。

マントル主要構成鉱物のクラペイロン勾配 (例えばオリビン高压多形のリングウッドイトのブリッジマナイト+ペリクレスへの分解反応、ポストスピネル転移) は、マルチアンビルプレスにより決定されてきた。特に放射光 X 線を用いたその場観察法は、クラペイロン勾配を決定する最も信頼性の高い手法である。この手法で決定された勾配を用いて、マントル構造やダイナミクスが精密に議論されてきた。しかし、先行研究で決定されたクラペイロン勾配値にはばらつきがある。その主な原因として、以下の二つが挙げられる。(1) 加熱中の圧力変化。高温高压実験において、試料は、最初に室温で目的圧力まで加圧される。この際試料には、機械的圧縮により偏差応力が生じる。この応力は、加熱により緩和されるが、これにより試料の圧力は大きく減少する。また、温度保持中には、高压セルを構成する物質の熱的軟化や試料の焼結・相転移が起こり、試料圧力が減少

する。一方で、熱圧力の効果により試料の圧力は上昇する。試料圧力は、任意時間中の圧力変化の平均であるため、このような複雑な圧力変化は、試料圧力におおきな誤差を生じさせる。

(2) 遅い相転移反応。多くのマントル主要構成鉱物は、深さと共に再構成型相転移を起こす。この相転移は、比較的低温では必ずしも起こらず、相転移の閾温度以上で反応が始まる。その為、目標温度に達する前に相転移が始まり、相転移温度に誤差を生じる。また、一度再結晶化すると、試料中の欠陥密度が大幅に減少し、反応性が著しく低下するため、目標温度に達する前に結晶化した相は、目標温度に達した後も準安定に残る可能性があり、相安定性の判断に影響を与える。

これらの問題を解決する為、最近我々は、マルチアンビルプレスと放射光 X 線を組み合わせた新しい相境界決定法を開発した。この手法のエッセンスは、温度・プレス荷重一定下かつ低圧相と高压相の共存下で、各相の X 線回折強度の変化を観測することである。これにより、加熱中の相転移の複雑な圧力変化や速度論的問題を排除し、正確かつ精度の高いクラペイロン勾配を決定することが可能である。本発表ではポストスピネル転移境界決定を具体例として紹介する。

**Keywords:** Phase transition, phase equilibrium, Clapeyron slope, phase transition kinetics, post-spinel transition

\*Corresponding author: Takayuki.ishii@hpstar.ac.cn

## 非晶質化カインेटクスに基づく 隕石中のブリッジマナイトの残存メカニズムの解明

西真之\* (阪大院理)、金子晃大 (愛媛大 GRC)、扇谷碩 (愛媛大 GRC)、  
出倉春彦 (愛媛大 GRC)、柿澤翔 (JASRI)、河口彰吾 (JASRI)、小林慎太郎 (JASRI)、  
境家達弘 (阪大院理)、近藤忠 (阪大院理)

### Survival of bridgmanite in shocked meteorites due to amorphization-induced stress

M. Nishi\* (Osaka Univ. Sci.), A. Kaneko (Ehime Univ. GRC), H. Ohgidani (Ehime Univ. GRC), H. Dekura (Ehime Univ. GRC), S. Kakizawa (JASRI), S. Kawaguchi (JASRI), S. Kobayashi (JASRI), T. Sakaiya (Osaka Univ. Sci.), Tadashi Kondo (Osaka Univ. Sci.)

Bridgmanite, the most abundant mineral in the Earth's lower mantle, can be found in meteorites that experienced high shock pressure during parent body impact. However, the presence of bridgmanite in meteorites is unusual because bridgmanite grains should be amorphized under post-shock temperatures at ambient pressure. Here, we report the results of time-resolved synchrotron X-ray diffraction measurements at high temperatures to analyze the amorphization mechanisms and kinetics of bridgmanite. At higher temperatures, our results show that the significant volume expansion due to the amorphization induces static stress that can reach up to  $\sim 0.5$  GPa, which prevents the progress of the amorphization. This time-insensitive amorphization kinetics may have enabled the preservation of bridgmanite in the shocked meteorite that fell on Earth.

#### はじめに

天体の衝突イベントは瞬間的な高温高压状態を引き起こす。そのため、隕石を構成する鉱物として高压下で熱力学的に安定な鉱物(高压鉱物)が見つかる。高压鉱物の一つであるブリッジマナイト(Brg)は近年隕石中でその存在が認められた。この発見は、隕石の母天体が経験した瞬間的な圧力が Brg の熱力学的安定圧域である 23 万気圧以上に達したことを示唆しており、天体衝突現象の規模を制約するうえで重要な知見を与える。しかし、このような高い圧力状態は数秒のオーダーで解消されるため、Brg が隕石の残留鉱物として残ることは容易ではない。実際、衝突時に生成された高压鉱物は脱圧直後の温度(残留温度)の影響により非晶質化が進行することが知られており、それが隕石中の Brg の存在形態にも反映されている。そこで本研究では、Brg が非晶質化する速度とその温度依存性を定量的に決定し、非晶質化カインेटクスに基づく隕石中の Brg の残存メカニズムを解明するとともに、天体衝突前後の温度圧力履歴を推定するための新しい指標の構築を目的とした。

#### 実験

出発物質である Brg の多結晶体はマルチアンビル型高压装置(Orange 3000、愛媛大学)を用いて合成した。非晶質化実験は SPring-8 の BL02B2 で行った。窒素ガス高温吹付装置を用いて温度を制御しつつ、1 秒から 10 秒間隔の X 線回折データを連続的に取得した。

#### 結果

X 線回折ピークの積分強度から、非晶質化割合の変化を計算した (Fig. 1)。温度上昇に伴う格子体積の変化率(熱膨張率)は、非晶質化が起こる 400 K 前後で著しく減少した。これは、非晶質化に伴い Brg 粒子に最大 0.5 GPa 程度の圧力(応力)が発生したこと起因すると考えられる。また、非晶質化割合の時間変化から、発生した圧力が非晶質化の進行を妨げることも見出した。

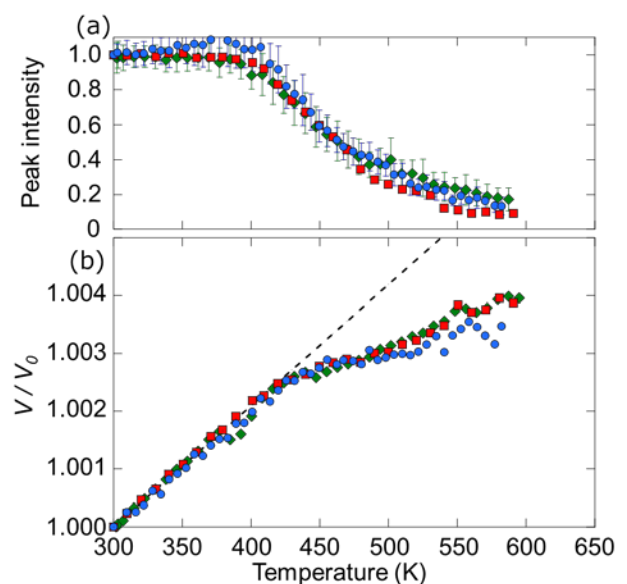


Fig. 1 (a) Bridgmanite peak intensities as a function of the temperature. (b) Relative volume ( $V/V_0$ ) as a function of the temperature. The dashed line shows the thermal expansion extrapolated from the data below 400 K assuming a linear correlation.

\*Corresponding author: nishimasa@ess.sci.osaka-u.ac.jp

## Hydrogen and aluminum depletion in bridgmanite coexisting with high-pressure hydrous phases and its geodynamical implications

Eiji Ohtani\* (Dept. Earth Sci. Tohoku Univ.) and Takayuki Ishii (HPSTAR)

Discoveries of hydrous minerals in diamond such as phase Egg and phase  $\delta$  [1, 2] suggest that water is transported into the mantle transition zone and lower mantle. We studied the phase relations of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system under the uppermost lower-mantle conditions and we clarified the partitioning of aluminum and hydrogen between bridgmanite and hydrous minerals such as hydrous phase  $\delta$ -H solid solution and aluminous hydrous phase D. Bridgmanite coexists with hydrous D and phase  $\delta$ -H at 25-28 GPa and temperature up to 1100 °C. Hydrous phase D becomes unstable and bridgmanite coexists only with hydrous phase  $\delta$ -H above this temperature, while hydrous phase  $\delta$ -H dehydrates up to 1400 °C in this pressure range. Aluminum is strongly partitioned to both aluminous phase D and phase  $\delta$ -H resulting in alumina depletion in bridgmanite under the wet conditions. Fourier transform infrared spectroscopy indicates that bridgmanite contains undetectable water when it coexists with these hydrous phases, showing strong hydrogen partitioning into hydrous phases, such as phases D and  $\delta$ -H. This strong partitioning of hydrogen in hydrous phases is consistent with the strong water partitioning into superhydrous phase B and depletion of hydrogen in bridgmanite [3]. Depletion of alumina in bridgmanite changes the phase relations in hydrated slabs, i.e., the pressures of the garnet-bridgmanite which could originate the seismic reflectors at the top of the lower mantle [4]. The post-perovskite transformation boundaries decrease under the wet conditions coexisting with these hydrous phases [5]. The shift of the phase boundary can explain also the depth of the D'' layer which is shallower than the dry post-perovskite boundary in peridotite [6]. The dry nature of bridgmanite coexisting with hydrous phases suggests that bridgmanite cannot be the water reservoir at least in the upper part of the lower mantle and can result in a dry rheology of the wet lower mantle.

### References

- [1] Wirth et al. (2007), *Earth Planet. Sci. Lett.* 259, 384–99
- [2] Kaminsky FV. (2017), *The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure*. Cham, Switz.: Springer
- [3] Borfan-Casanova et al. (2003), *Geophys. Res. Lett.* 30, 1905.
- [4] Niu F, Kawakatsu H, Fukao Y. (2003). *J. Geophys. Res.* 108:2419
- [5] Yuan et al. (2019), *Earth Planet. Sci. Lett.* 524, 115714.
- [6] Grocholski et al. (2012). *Proc. Nat. Acad. Sci.* 109, 2275–2279.

Key words: bridgmanite, hydrous phase  $\delta$ , hydrous phase D, phase relation, lower mantle

\*Corresponding author: eohtani@tohoku.ac.jp

Oral presentation

## R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takaaki Kawazoe (Hiroshima Univ.), Masayuki Nishi (Osaka Univ.)

Sun. Sep 18, 2022 9:00 AM - 12:15 PM B253 (Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F)

[Chairperson]

Takaaki Kawazoe: R3-01 - R3-06

Masayuki Nishi: R3-07 - R3-12

---

10:30 AM - 10:45 AM

[2Lecture-201-12-7add] Break time

## カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の熱膨張率の決定

梶谷浩\*、郷内芽衣、稲熊宜之（学習院大理）、赤荻正樹（東大院理）

### Determination of thermal expansivity of calcium ferrite-type $MgAl_2O_4$

Hiroshi Kojitani\*, Mei Gonai, Yoshiyuki Inaguma (Gakushuin Univ.), Masaki Akaogi (Univ. of Tokyo)

下部マントル条件下において玄武岩の高圧相の一つにカルシウムフェライト型結晶構造を持つ相が出現する。カルシウムフェライト型  $MgAl_2O_4$ （以降  $MgAl_2O_4$  CF と表す）は、そのカルシウムフェライト相の主要端成分の一つである。地球深部におけるカルシウムフェライト相の熱力学安定性を評価するためには、 $MgAl_2O_4$  CF の信頼性の高い熱力学パラメータを決める必要がある。約 26 GPa を超える圧力で安定となるため、一度に高圧合成できる試料量が非常に限られており、熱膨張率や定圧熱容量などの物性は、まだ実測されていなかった。そこで、本研究では、複数回の高圧合成によって得られた  $MgAl_2O_4$  CF について高温下で粉末 X 線回折（XRD）測定を行い、熱膨張率を決定した。

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  $MgAl_2O_4$  スピネルを 28 GPa、1800°C で 1 時間保持後、急冷回収することにより高圧合成した。5 回の高圧合成実験により、合計約 7 mg の高温 XRD 測定用の  $MgAl_2O_4$  CF を準備した。高温 XRD 測定は、1 気圧下での加熱でも結晶構造が壊れない 673 K 以下で行った。昇温過程と降温過程の両方について、303 K および 323~673 K 間の 50 K 置きの温度で X 線回折プロファイルを取得した。内部標準には Si を用いた。

体積の熱膨張率  $\alpha$  が温度  $T$  の 1 次関数 ( $\alpha = a+bT$ ) であるとし、 $\ln(V/V_0) = a(T-303) + 0.5 \times b(T^2 - 303^2)$  の式を格子体積  $V$  と温度  $T$  のデータに

最小二乗フィットすることにより、熱膨張係数は  $a = 2.46(13) \times 10^{-5}$  (1/K),  $b = 1.2(3) \times 10^{-8}$  (1/K<sup>2</sup>) と決定された。ここで、 $V_0$  は 303 K での格子体積である。図 1 に本研究で得られた  $\alpha$  を示す。状態方程式のフィッティングにより求められた Sueda et al. (2009) の  $\alpha$  と比較すると、本研究の方が温度依存性は小さい。また、Kojitani et al. (2013) により分光学的情報とグリューナイゼンの関係式を用いて推定された  $\alpha$  は、約 400 K 以上の温度において本研究によるものと概ね一致しており、 $\alpha$  の推定方法が妥当であったことを示唆する。

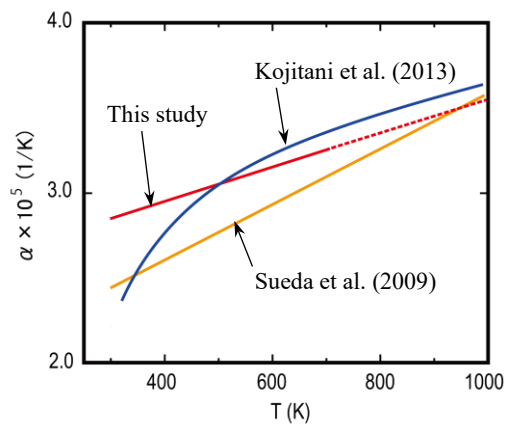


図 1. カルシウムフェライト型  $MgAl_2O_4$  の熱膨張率の比較.

#### 引用文献

Kojitani et al. (2013), *Am. Mineral.*, 98, 197-206.

Sueda et al. (2009), *Phys. Earth Planet. Inter.*, 174, 78-85.

Keywords: calcium ferrite,  $MgAl_2O_4$ , thermal expansivity, high-temperature X-ray diffraction measurement

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

## ウォズリアイトの熔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）、境毅（愛媛大・地球深部）

### Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite

Kazutaka Yamaguchi\*, Takaaki Kawazoe, Toru Inoue (Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.)

Takeshi Sakai (Geodynamics Research Center, Ehime 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系はMgO-FeO-SiO<sub>2</sub>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熔融温度に及ぼす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熔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。高温高压実験は、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°C と 1500°C 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<sub>2</sub> バッファーと Mo-MoO<sub>2</sub> 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。

ウォズリアイトの含水量測定は FTIR を用い

Keywords: Wadsleyite, Ferric iron, Oxygen fugacity

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

て行った。

#### 3. 結果および考察

1500°Cで Re-ReO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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。(図 1)

(Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 組成のウォズリアイトは低酸素分圧下において 2300°Cで熔融する (Ohtani et al., 1998)。よって本実験の結果に基づくウォズリアイトの熔融温度は高酸素分圧の影響により低下すると言える。

ウォズリアイトの含水量は 0.4wt%であった。(図 2) ウォズリアイトに 0.4wt%の水が含まれると、本実験の圧力条件では熔融温度が 200°C下がる (Litasov and Ohtani 2003)。よって、含水の効果では本研究の結果を説明することはできないので高酸素分圧の影響で融点が低下したと言える。

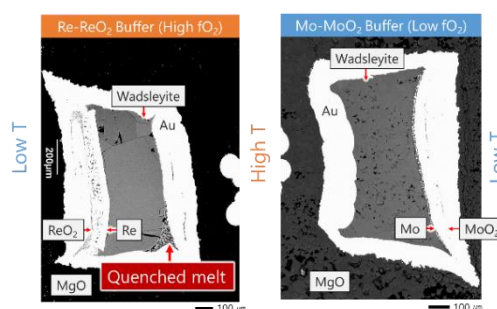


図 1 14.6 GPa、1500°Cの反射電子像

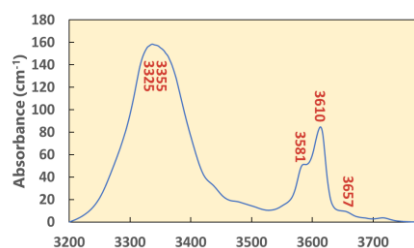


図 2 14.6 GPa、1400°Cの FTIR スペクトル

## Si の固溶が hcp 鉄の水素化による体積膨張へ与える効果の探索

森悠一郎\* (東大院理), 鍵裕之 (東大院理), 青木勝敏 (東大院理), 柿澤翔 (JASRI),  
佐野亜沙美 (日本原子力研究開発機構 J-PARC センター), 舟越賢一 (CROSS)

### Investigation of the effect of Si dissolution on the volume expansion by hydrogenation of hcp-Fe

Yuichiro Mori\* (UTokyo), Hiroyuki Kagi (UTokyo), Katsutohi Aoki (UTokyo), Sho Kakizawa (JASRI), Asami  
Sano-Furukawa (J-PARC Center, JAEA), Ken-ichi Funakoshi (CROSS)

地球核は主に鉄からなる合金であるが、地震波から推定される地球核の密度は、純鉄から予測される値と比較して、有意に小さい(e.g., Dziewonski and Anderson, 1981)。この密度欠損は、軽元素が核へ固溶しているためだとされているが、詳細は明らかになっていない。水素は軽元素の有力な候補の一つで、鉄の格子間に固溶して鉄合金の単位胞を膨張させ、その密度を大幅に低下させる。ここで、水素原子 1 個あたりの体積膨張を示す水素誘起体積膨張係数 ( $\Delta v_H$ ) に着目する。 $\Delta v_H$  は以下の式で定義される。

$$\Delta v_H = \frac{V_{MH_x} - V_M}{Zx} \quad \dots(1),$$

$V_{MH_x}$  は水素化物の単位胞体積、 $V_M$  は水素を含まない系での単位胞体積、 $Z$  は単位胞の中に存在しているホストの原子の数、 $x$  は固溶した水素量である。これまで、高温高压下での中性子回折によって固溶した水素の位置や量が直接的に決定されてきた。しかし、これらの実験のほとんどは、純鉄の水素化物に限られ、他の軽元素が存在することによって鉄の水素化にどのような影響を及ぼすかはわかっていない。我々は水素に加えて、ケイ素に着目して hcp 構造を持った Fe-H-Si 三成分系を対象として、高温高压中性子回折・X 線回折実験を行った。

出発試料として bcc-Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub> 合金を用いた。先ず、

Keywords: High Pressure Experiments, The Earth's core, Hydrogenation, Light elements

\*Corresponding author: mory@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

H を含まない hcp-Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub> の  $P$ - $V$ - $T$  測定を、SPring-8 BL04B1 で行った。hcp 相安定領域まで加圧したのちに、試料を加熱した。降温過程で 100 K 毎に hcp-Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub> の単位胞体積を測定し、そこから再度加圧をして以上の工程を繰り返した。得られた  $P$ - $V$ - $T$  関係から、状態方程式を作成し、(1)式右辺の  $V_M$  を得る。

一方、水素量の決定のための高温高压下中性子回折実験は J-PARC BL11(PLANET)でおこなった。試料の重水素化のため、加熱によって非可逆的に水素を放出するアンモニアボランをサンプルの上下に入れた。15-16 GPa 付近まで加圧したのちに、昇温して試料を重水素化した。重水素化による体積膨張がおさまったところで、長時間の中性子回折測定を行った。得られた回折プロファイルのリートベルト解析から重水素のサイト占有率を求めた。重水素のサイト占有率は、原子変位パラメータ (Atomic Displacement Parameter) に影響されるため、慎重な解析が必要なことがわかってきた。

本発表では、中性子回折の結果と hcp-Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub> の  $P$ - $V$ - $T$  関係を比較することで Si を含んだ hcp-Fe 水素化物の水素誘起体積膨張係数を算出し、純鉄の水素誘起体積膨張係数との比較をおこなう。

## Sound velocity of hcp-iron to the inner core pressure, and light elements in the inner core

Daijo Ikuta\* (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.), Eiji Ohtani (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.),  
Hiroshi Fukui (RIKEN / JASRI), Takeshi Sakai, (GRC, Ehime Univ.),  
Daisuke Ishikawa (RIKEN / JASRI), Alfred Q. R. Baron (RIKEN / JASRI)

The Earth's inner core is considered to be iron alloys with some light elements. To elucidate the property of the inner core, many lab-based high-pressure experiments toward the inner core conditions had been conducted with using diamond anvil cells. However, there are still many difficulties in stable pressure generation and in-situ observations under the pressure conditions.

In this study, we have conducted sound velocity measurements of hcp-iron with inelastic x-ray scattering (IXS) method to the Earth's inner core pressure by using a newly designed diamond anvil "stepped bevel" type for extreme pressure generations, and the Soller screen system (ref. 1) for reducing noises. The experiments were succeeded to obtained reasonable IXS peaks from hcp-iron (though it is quite close to the IXS peaks from diamond). The experimental density of hcp-iron reached up to  $13.87 \text{ g/cm}^3$ , the maximum pressure is about 310-330 GPa, and we succeeded to derive sound velocity of hcp-iron at the Earth's inner core pressures. The relation between density and sound velocity shows a linear relation known as Birch's law even under such extreme pressure conditions. The pure hcp-iron has  $4(\pm 2)\%$  higher  $v_p$  and  $36(\pm 17)\%$  higher  $v_s$  at the center of the core, compared to those of the PREM inner core. Combining present results with previous sound velocity measurements (e.g., refs. 2-3), we re-evaluated the pressure and temperature dependence of sound velocity for hcp-iron and its alloys, and estimated that the inner core containing  $3(\pm 1) \text{ wt}\%$  silicon and  $3(\pm 2) \text{ wt}\%$  sulfur is the best estimate to explain the compressional and shear wave velocities of the PREM inner core.

### References:

- [1] Baron et al. *AIP Conf. Proc.* **2054**, 020002 (2019).
- [2] Sakamaki et al. *Sci. Adv.* **2**, e1500802 (2016).
- [3] Sakairi et al. *Am. Min.* **103**, 85-90 (2018).

**Keywords:** sound velocity, iron, inner core, high pressure, inelastic x-ray scattering

**\*Corresponding author:** dikuta@tohoku.ac.jp

## 高温高压条件下での FeS の水素化挙動

高野将大\*、鍵裕之、森悠一郎 (東大・院理)、柿澤翔 (JASRI)

### Behavior of hydrogenation of FeS at HPHT condition

Masahiro Takano\*, Hiroyuki Kagi, Yuichiro Mori (UTokyo), Sho Kakizawa (JASRI)

地球核には H, N, O, C, Si, S などの軽元素による密度欠損が存在すると考えられているが、その存在比は十分に制約されていない。H は高温高压条件下で親鉄性を示し、S は始原的隕石に多く含まれるため、共に核の重要な軽元素候補である。FeS には低圧側に高スピン相、高压側に低スピン相があり、Urakawa et al. (2004)は低スピン相の状態方程式を求めた。これに基づき、Shibazaki et al. (2011)では水素源に LiAlH<sub>4</sub> を用い、FeS IV 相と FeS V 相の水素化による体積膨張を高温高压下での X 線回折測定で観察した。一方、Iizuka-Oku et al. (2021) は Fe, S, SiO<sub>2</sub>, Mg(OD)<sub>2</sub> の混合物を用いて中性子回折実験を行い、6.7 GPa、1000 K で Fe の水素化は確認されたが FeS V 相は水素化が確認されず、水素源の違いにより FeS の水素化挙動が異なる可能性が示された。本研究では中性子回折実験で使用されているアンモニアボランを水素源とし、FeS の低スピン相の水素化の挙動を高温高压下における X 線その場観察実験で観察した。

KEK PF-AR NE7 に設置されている高压発生装置 MAX-III に DIA 型ガイドブロックを組み込み、2 段目アンビルに超硬アンビル(TEL = 4mm)を用いた MA6-8 方式で高温高压実験を行った。図 1 に

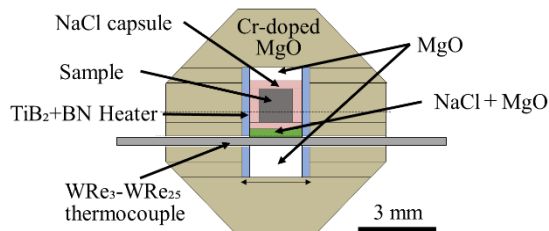


図 1 実験に用いたセルの構成

高压セル構成を示す。出発試料は FeS(troilite)、試料容器は NaCl、ヒーターは TiB<sub>2</sub>+BN を用いた。温度は WRe<sub>3</sub>-WRe<sub>25</sub> 熱電対を用いて測定し、圧力はカプセル外に設置した NaCl に対して Matsui et al. (2012) の状態方程式を用いて求めた。Run-1 で

は水素源としてアンモニアボランを用いて NaCl 水素化実験を行い、Run-2 では水素源を用いずに実験を行った。0-17 GPa、300-1400 K の条件で X 線回折パターンを測定した。

Run -1 では 15 GPa、900 K で FeS IV 相の単位胞体積が時間と共に増加する様子が観察された(図 2)。無水素の FeS IV 相の単位胞体積(Urakawa et al., 2004 及び本研究の Run-2)との比較より、この体積膨張はアンモニアボランから放出された水素による FeS IV 相の水素化だと推測される。今回の実験では荷重一定で昇温・降温を行ったが、水素源の有無に関わらず 15-17 GPa、500-600 K の間で FeS III 相と FeS IV 相の相境界が観察されており、Urakawa et al. (2004)よりも III 相-IV 相の相転移境界が高温側に位置している可能性がある。

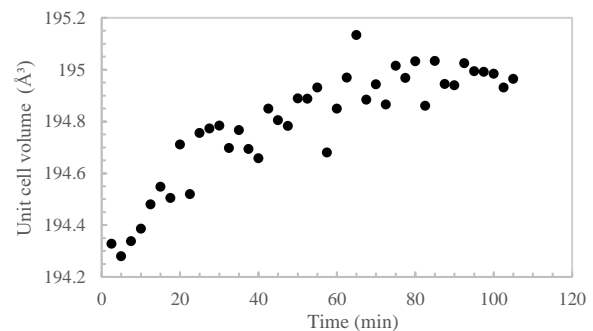


図 2 15-16 GPa、900 K での FeS IV 相の単位胞体積の時間変化

今回の実験では、加圧前から FeS と共に Fe の回折線が観測されたため、出発試料をペレット化する際に Fe が混入した可能性が高い。期せずして Fe-FeS 共存系での水素化を観察したことになるが、出発試料から計算される水素の仕込み量と比較して FeS IV 相に入った水素の量ははるかに少なく、Shibazaki et al. (2011)と比較して 1/10 以下であった。放出された水素の一部は Fe に入った可能性がある。今後は回収試料の SEM 観察を行い Fe の存在量を見積もり、Fe-FeS 間での水素分配を見る予定である。

**Keywords:** FeS, hydrogenation, high pressure X-ray diffraction, earth's core

\*Corresponding author: kowakowayu-ko17@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

## Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 固溶体の磁性と電気伝導度の温度と圧力変化

山中高光\*<sup>1,2</sup>, Saqib Rahman<sup>1</sup>, 服部高典<sup>3</sup>, 小松一生<sup>4</sup>, 平尾直久<sup>5</sup>, Ho-kwang Mao<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国高压科学技术研究中心、<sup>2</sup>阪大理、<sup>3</sup>JPARC 原研、<sup>4</sup>東大理 地殻化学、<sup>5</sup>JASRI SPring-8

### Pressure dependence of magnetic properties and electrical resistivity of Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> solid solution

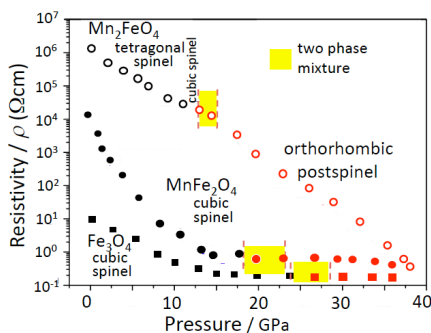
Takamitsu Yamanaka<sup>1,2</sup>, Saqib Rahman<sup>1</sup>, Takanori Hattori<sup>3</sup>, Kazuki Komatsu<sup>4</sup>, Naohisa, Hira<sup>5</sup> and Ho-kwang Mao<sup>1</sup>

Neutron diffraction experiments have allowed precise analysis of the Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> structure by virtue of the significant difference in coherent scattering lengths between Mn (-3.73 fm) and Fe (9.54 fm). An Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> spinel solid solution transforms into an orthorhombic postspinel phase. X-ray Mössbauer experiments reveal the distribution of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> at the tetrahedral and octahedral sites in the spinel structure. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> are ferrimagnetic under ambient conditions. The high-pressure postspinel polymorph is paramagnetic. Electrical conductivity shows metallization in postspinel from semiconductor under extreme conditions.

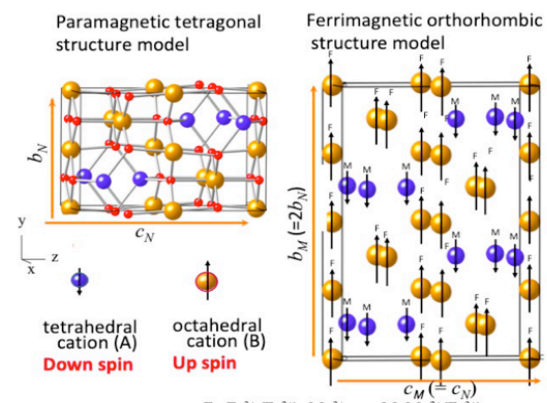
地球磁場の反転の研究のためFeイオンを含む酸化物スピネルの陽イオン分布の高圧下での研究が重要である。多くは遷移金属イオンを固溶するが、X線原子散乱因子が極似している。Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 固溶体の構造解析で、X線散乱因子はFe(26), Mn(25)であるが、中性子散乱振幅はMn(-3.73 fm)とFe(9.54 fm)で散乱能が著しく異なり、中性子回折構造研究や磁気散乱観測に非常に有意義である。JPARC PLANETで、1200°Cで40GPa高圧までの実験を行った。磁性と電気伝導度の圧力変化測定のために、<sup>57</sup>Fe isotope をドーピングしたMnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とMn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>スピネル試料を合成し、SPring-8 BL-10XUでの高圧下でのX線Mössbauer実験をおこなった。スピネル固溶体は全領域で高圧相のポストスピネルに転移する。Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>分布を解明し、内部磁場(微細構造)の測定をした。スピネルの相はフェリ磁性で、ポストスピネル相は常磁性に転移する。

またスピネルの電気伝導度の温度と圧力変化を測定した。スピネル相は半導体で電気伝導は六配位位置の電子の超交換ホッピングによって行われる。Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の電荷移動を示し、従ってMnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>がMn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>に比して高い導電性を示す。

ポストスピネル相は加圧により半導体から金属転移することが証明出来た。またDFTとDFMT計算を用いてMn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>ポストスピネルの26.8 GPaの電子状態が金属化している事を確認した。



電気伝導度の圧力変化



MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルのパラ磁気構造とフェリ磁気構造

MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルのパラ磁気構造とフェリ磁気構造

Keyword: Fe<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> solid solution, neutron diffraction, magnetic transition, electrical conduction, high-pressure physical property

Corresponding author: t.yamanaka@cap.ocn.ne.jp

Oral presentation | S1/R6 Joint session: Earth materials science related to igneous processes/Plutonic rocks, volcanic rocks and subduction factory

📅 Sun. Sep 18, 2022 9:00 AM - 12:15 PM JST | Sun. Sep 18, 2022 12:00 AM - 3:15 AM UTC | 🏠 B351 Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F

**S1/R6 Joint session: Earth materials science related to igneous processes/Plutonic rocks, volcanic rocks and subduction factory**

Chairperson: Atsushi Kamei(Shimane Univ.), Tatsuhiko Kawamoto(Shizuoka Univ.), Morihisa Hamada(JAMSTEC), Masao Banno(Yamagata Univ.)

[Chairperson]

Masao Ban: S1R6-01 - S1R6-03

Tatsuhiko Kawamoto: S1R6-04 - S1R6-06

Morihisa Hamada: S1R6-08 - S1R6-10

Atsushi Kamei: S1R6-11 - S1R6-13

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[S1R6-01] Relations between Kyushu and the other places from a view point of age of Cretaceous granitoids.

\*Yukiyasu Tsutsumi<sup>1</sup>, Kenichiro Tani<sup>1</sup> (1. Department of Geology and Paleontology, National Museum of Nature and Science)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[S1R6-02] Magmatic processes and geochemical characteristics of Tsubashiki diorite complex, Sanyo belt, Shimonoseki, Yamaguchi Prefecture

\*Masaaki Owada<sup>1</sup>, Satoko Matsumoto<sup>2</sup>, Atsushi Kamei<sup>3</sup> (1. Yamaguchi Univ. Sci., 2. Kikukawa J-high sch., 3. Shimane Univ. Sci.)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[S1R6-03] Provenance study of obsidian from Oki-Dogo and Northern Kyushu, SW Japan

\*Atsushi Kamei<sup>1</sup>, Naoko Iioka<sup>2</sup>, Yoshimitsu Suda<sup>3</sup>, Kanta Naito<sup>4</sup> (1. Shimane Univ., 2. Nihon Chiken Co.,Ltd, 3. Nagasaki Univ., 4. Chiba Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[S1R6-04] Crystallization experiments of supercooled rhyolitic melt

\*Tamotsu Sugawara<sup>1</sup>, Shumpei Yoshimura<sup>1</sup> (1. Hokkaido Univ. Sci.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[S1R6-05] Evolution of magma plumbing system beneath a submarine caldera after the Akahoya eruption at Kikai volcano

\*Morihisa Hamada<sup>1</sup>, Takeshi Hanyu<sup>1</sup>, Iona M. McIntosh<sup>1</sup>, Maria Luisa G. Tejada<sup>1</sup>, Qing Chang<sup>1</sup>, Takashi Miyazaki<sup>1</sup>, Kenta Ueki<sup>1</sup>, Bogdan S. Vaglarov<sup>1</sup>, Tomoki Sato<sup>1</sup>, Jun-Ichi Kimura<sup>1</sup>, Satoru Tanaka<sup>1</sup>, Katsuya Kaneko<sup>2</sup>, Koji Kiyosugi<sup>2</sup>, Reina Nakaoka<sup>2</sup>, Kimihiro Nishimura<sup>2</sup> (1. JAMSTEC, 2. Kobe Univ.)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[S1R6-06] Structural state of plagioclase within volcanic ash erupted from Sakurajima volcano during December 2020 to June 2021

\*Tomoaki Matsui<sup>1</sup>, Tsuyoshi Tateyama<sup>1</sup> (1. Kagoshima Univ. Educ.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[2Lecture-301-12-7add] Break time

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[S1R6-07] Determination of chemical composition of andesite endmember magmas produced by magma mixing

\*Ikuo Okada<sup>1</sup>, Tomoyuki Shibata<sup>1</sup>, Masako Yoshikawa<sup>1</sup>, Hidemi Ishibashi<sup>2</sup>, Takeshi Sugimoto<sup>3</sup>, Yasutaka Hayasaka<sup>1</sup> (1. Hiroshima Univ., 2. Shizuoka Univ., 3. Geothermal Engineering Co., Ltd.)

---

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[S1R6-08] Geochemical features of crustal xenoliths in dacite of Hime-shima volcanic group, Oita Prefecture, Southwest Japan, and their relationship to Quaternary magma evolution processes.

\*Takehiro Hirayama<sup>1</sup>, Tomoyuki Shibata<sup>1</sup>, Masako Yoshikawa<sup>1</sup>, Yasutaka Hayasaka<sup>1</sup>, KAUSHIK DAS<sup>1</sup>, Keiji Takemura<sup>2</sup> (1. Hiroshima Univ. Sci., 2. Kyoto Univ.)

---

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[S1R6-09] Reactivation processes of shallow magma reservoir in latest magmatic eruption, Azuma volcano

\*Masao Ban<sup>1</sup>, Shun Kanno<sup>1</sup>, Motohiro Sato<sup>1</sup>, Takumi Imura<sup>1</sup> (1. Yamagata University)

---

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[S1R6-10] Estimation of emplacement depth of granitoid pluton using melt inclusions in zircon: An example of the Miuchi pluton, Ehime Prefecture

[Presentation award entry]

\*Yuka Taniwaki<sup>1</sup>, Kazuya Shimooka<sup>1</sup>, Satoshi Saito<sup>1</sup> (1. Ehime Univ. Sci.)

---

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[S1R6-11] Mineral and whole-rock chemical composition of felsic rocks distribute on Kajishima, Ehime Prefecture, Southwest Japan.

[Presentation award entry]

\*Kazuya Shimooka<sup>1</sup>, Yasuhiro Ogita<sup>2</sup>, Satoshi Saito<sup>1</sup> (1. Ehime Univ., 2. JAEA)

---

12:00 PM - 12:15 PM JST | 3:00 AM - 3:15 AM UTC

[S1R6-12] Natural and numerical considerations of water budget of the caldera-forming magmas in Naruko volcano, Northeast Japan

[Presentation award entry]

\*Alexey Kotov<sup>1</sup>, Satoshi Okumura<sup>1</sup>, Kenji Shimizu<sup>2</sup>, Isoji Miyagi<sup>3</sup>, Masaoki Uno<sup>1</sup>, Noriyshi Tsuchiya<sup>1</sup> (1. Tohoku Uni, 2. Jamstec, 3. AIST)

## 白亜紀花崗岩類の年代から見る九州と他地域との関係

堤 之恭・谷 健一郎 (国立科博)

### Relations between Kyushu and the other places from a view point of age of Cretaceous granitoids.

Yukiyasu TSUTSUMI\* and Kenichiro TANI (Natl. Mus. Nat. Sci.)

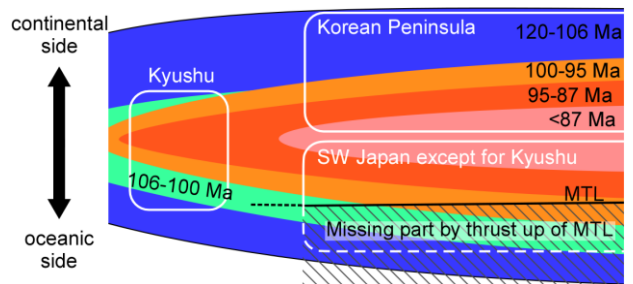
New 81 data of zircon U-Pb age were obtained from Cretaceous granitoids in Kyushu, southwest Japan over the past 3 years. The data clarify that the ages of Cretaceous granitoids in Kyushu become older toward both of continental and oceanic sides, from central part of northern Kyushu. Ages of Cretaceous granitoids become younger toward continental side in Chugoku-Shikoku region, southwest Japan, whereas become older toward continental side in Korean Peninsula. Considering paleogeography before Japan Sea opening, these were “fragments” of the aging tendency toward continental side and oceanic side, and the tendency of Kyushu is considered to be the “edge” of the age distribution which has both of them.

九州の白亜紀花崗岩類の年代はRb-Sr全岩年代を中心に議論されてきた。近年ジルコンU-Pb年代が普及し、その報告も増えているが(たとえばMiyazaki et al., 2019), その露出面積に比して十分なデータ量とは言い難い状況であった。そこで、我々は昨年度まで3年間に渡り九州の白亜紀花崗岩類の試料を収集し、計81試料についてジルコンU-Pb年代測定を行い、順次発表してきた(Tsutsumi, 2021; 2022; 堤・谷, 2021a; 2021b, 2022)。その結果について考察する。

花崗岩類の年代は、中部九州では、南端の肥後帯で一部113 Maの貫入岩が存在するが109~108 Maに集中し、北部では106 Maに集中するが、北端の草野花崗岩は98 Maを示した。北部九州では、南部で100~95 Ma, 中部では92 Maまで若くなるが、ここから一転、北部では112~108 Maと、再び古くなる。つまり九州の白亜紀花崗岩は、南(海洋側)から北(大陸側)に向かって単調に若くなるのではなく、北部九州中部を中心として大陸側と海洋側双方に向かって古くなるという年代傾向を持つ。中国・四国地方の白亜紀-古第三紀花崗岩類は大陸側に向かって若くなる傾向を持つ(Iida et al., 2015)が、これは領家-山陽帯が九州まで連続するならば、北部九州中部以南に限定されることを示す。一方、朝鮮半島の白亜紀花崗岩類の年代は、黄海沿岸~北朝鮮にかけて119 Ma~106 Ma, 南東方向に向かうにつれて97~87 Ma, 85~82 Maとなり、半島南東端にあたる慶尚盆地の花崗岩類は76~70 Maを示し、大陸側に向かって古くなる年代傾向を持

つ(Kim et al., 2016)。

日本海形成以前の古地理を考慮すると、朝鮮半島および中国・四国地方は、大陸側および海洋側に向かって古くなる年代傾向それぞれの「断片」であり、九州はその両方を併せ持つ「端」と考えられる(図)。しかしながら、現世に露出する白亜紀花崗岩類の年代傾向のみでの議論は、造構論的見地からは矛盾も多い。これらの矛盾を解消するためには、さらなる地質学的観測事実の蓄積が必要となるであろう。



**Figure.** Schematic age distribution map of Cretaceous granitoids before Japan Sea formation.

Iida et al. (2015) *Island Arc* **24**, 205-220.; Kim et al. (2016) *Lithos* **262**, 88-106.; Miyazaki et al. (2019) *International Geology Review* **61**, 649-674.; Tsutsumi (2021) *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci., Ser. C* **47**, 13-23.; Tsutsumi (2022) *Island Arc* **31**, e12446.; 堤・谷 (2021a) 地質学会大会, T4-O-2. 堤・谷 (2021b) 鉱物科学会年会, S3-01.; 堤・谷 (2022) 地質学会大会.

Keywords: zircon, age distribution, Cretaceous, Kyushu, Korean Peninsula

\*Corresponding author: ytsutsu@kahaku.go.jp

## 山口県下関市北西部，山陽帯津波敷閃緑岩のマグマ過程と組成的特徴

大和田正明\* (山口大・院創成)，松本理子 (下関市立菊川中学校)，亀井淳志 (島根大・院環境理工)

### Magmatic processes and geochemical characteristics of Tsubashiki diorite complex, Sanyo belt, Shimonoseki, Yamaguchi Prefecture

Owada, M.\* (Yamaguchi Univ.), Matsumoto, S. (Kikukawa Junior high school), Kamei, A. (Shimane Univ.)

The Tsubashiki diorite complex is situated in the Sanyo belt, Yamaguchi Prefecture, southwest Japan. The complex consists mainly of the diorite, quartz diorite, and tonalite, in terms of mineral assemblage and modal compositions. The whole-rock compositions make monotonous trends in variation diagrams, and their Sr–Nd isotopic compositions corrected to 90 Ma deduced from biotite K–Ar dating are homogeneous with the values similar to the bulk earth. The mass balance calculation and Rayleigh fractionation model indicate that the geochemical variations of diorite complex were caused by fractional crystallization from a single parental magma. The Tsubashiki diorite complex geochemically shares the previously activated north Kyushu batholiths rather than the plutonic rocks from the Sanyo belt. It is inferred that the petrogenetic processes partly take over the features from the north Kyushu magmatic activity.

山口県下関市北東に位置する津波敷には、閃緑岩体が分布する。この岩体は津波敷閃緑岩体と呼ばれ、山陽帯に属する。岩体は、閃緑岩から石英閃緑岩そしてトータル岩まで岩相変化に富むことで特徴づけられる。Yamamoto et al. (2000) は、閃緑岩の岩相変化を含水条件下における少量の苦鉄質鉱物の分別結晶作用で説明したが、全岩主成分元素の変化傾向が示されたのみで、鉱物化学組成を加えた定量的な検討は行われていない。そこで本研究は鉱物化学組成を含め、津波敷閃緑岩の形成過程を定量的に評価した。また、記載的特徴、黒雲母 K–Ar 年代および同位体組成の特徴から岩体の位置付けを検討した。

津波敷閃緑岩は下関市北部、津波敷海岸の南北約 1 km にわたり連続して露出し、前期白亜系脇野垂層群を貫く。閃緑岩体は場所によって粒度が変化し、全体に不均質である。しかし、異なる岩相間に貫入関係は認められない。ここでは構成鉱物種とその量比によって、閃緑岩、石英閃緑岩およびトータル岩に区分する。閃緑岩は分布域の北部に、石英閃緑岩とトータル岩は南部に露出する。閃緑岩は等粒状組織を示し、主に角閃石と斜長石を含み、しばしば両輝石を伴う。石英閃緑岩は輝石を欠き、黒雲母と石英を含む。トータル岩は有色鉱物として主に黒雲母を含み色指数は 15 未満で、まれにカリ長石を伴う。全ての岩相に磁鉄鉱とチタン鉄鉱が含まれる。石英閃緑岩から分離し

た黒雲母の K–Ar 年代は  $90 \pm 2$  Ma を示す。ハーカー図では、一連のトレンドを示し、分化した岩石でも  $K_2O$  が 3 wt% を超えることはない。εSrI–εNdI 図 (90 Ma で補正) は、また閃緑岩体内で同位体組成に違いはなく、bulk earth 付近にプロットされる。そこで、組成変化の原因を閉鎖系での分別結晶作用と考え、マスバランス計算とレイリー分別モデルで検証した。その結果、両輝石、ホルンブレンドおよび斜長石を分別することで、親マグマの閃緑岩 ( $SiO_2 = 53$  wt%) からもっとも分化したトータル岩 ( $SiO_2 = 67$  wt%) を形成できることが明らかとなった。

津波敷閃緑岩体は、比較的低い  $K_2O$  含有量 (3 wt% 未満) で、90 Ma の黒雲母 K–Ar を示すこと、不透明鉱物として磁鉄鉱を含むこと、そして bulk earth に近い Sr–Nd 同位体組成を示すことから、山陽帯より北部九州の火成岩類と共通する特徴を持つ。西南日本の火成活動は 110–95 Ma に中北部九州と西中国で活発化した後、数千万年間の不活発期を経て、再び中国地方全域を含む広範囲で活発化する。津波敷閃緑岩体は、2 回目のパルスに活動した岩体であり、かつ最初のステージで活動した北部九州バソリスの特徴を有している。このことは、活発期と不活発期を繰り返すマグマ活動が先行したマグマの性質を一部引き継ぐ形で起こっていたことを示唆する。

Key words: Sanyo belt, Magmatic processes, Magmatic activity, Tsubashiki diorite complex

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

## 隠岐島後および北部九州の黒曜石の原産地推定研究

亀井淳志\* (島根大), 飯岡尚子 (日本地研), 隅田祥光 (長崎大), 内藤貫太 (千葉大)

Provenance study of obsidian from Oki-Dogo and Northern Kyushu, SW Japan

Kamei, A.\* (Shimane Univ.), Iioka, N. (Nihon Chiken Co.,Ltd), Suda, Y. (Nagasaki Univ.), Naito K (Chiba Univ.)

The provenance study of obsidian is to estimate the geologic origin of obsidian artifacts excavated from archeological sites. The chemical composition of obsidian is used as one of critical tools that can help trace possible exchange and trade routes by linking artifacts found on sites with their geological sources.

This study has investigated geochemical methods for estimating the obsidian sources of Oki-Dogo and Northern Kyushu. The number of sources examined is a total of 28. First, the Nb and Ti contents of the obsidians are pretty effective in dividing the Oki/Iki origins from the Northern Kyushu origins. The next, Si, Ti, Fe, Mn, Nb, Rb, Sr, Y, and Zr are particularly valuable in classifying the Oki and Iki obsidians. In contrast, Si, Ti, Fe, Mn, Ba, Rb, Sr, and Zr have high functionality in discriminating the Northern Kyushu obsidians. New discrimination diagrams using these elements have been established, making the obsidian artifacts provenance of Oki-Dogo and Northern Kyushu understandable. In addition, we also examined a method for determining the origin of obsidians by clustering technique. This method is able to promptly refine the origins using multiple elements. However, the technique was also shown that the origins of some obsidians could not be narrowed down. The unclear can be resolved by using together the discrimination diagrams described above. The combination of the clustering and the discrimination diagrams seems to be most effective for the rapid and accurate estimation of the obsidian provenance.

原産地推定研究とは、遺跡から出土した石器等のもととなった原石の地質学的産出地を推定する研究である。黒曜石は石器等に用いられる代表的な岩石であり、もとは火山噴出物である。均質なガラス質物質のため元素組成が安定しており、化学分析値による原産地推定が比較的容易である。黒曜石製の遺物の原産地を精度よく推定することは、先史時代の人々の移動や取引などの社会活動を解明する上で重要な情報となる。本研究では島根県隠岐島後および北部九州に得られる黒曜石を化学分析し、これらの原産地推定に資する地球化学的な解析手法を検討した。

研究地域における黒曜石の産出は、隠岐島後の中新世～鮮新世に噴出した久見流紋岩・加茂流紋岩・西郷流紋岩、長崎県壱岐島の中新世～鮮新世に噴出した江角流紋岩・久喜流紋岩・坪/初瀬流紋岩、そして九州北西部に噴出した鮮新世～更新世の亀浦流紋岩・椎葉川流紋岩・有田流紋岩類などに認められる。さらに、これらに関連した時代未詳の堆積層や段丘堆積物の中の礫としても知られる。

北部九州の黒曜石の化学組成による原産地研究は長岡ほか(2003)に網羅的な報告がある。また隠岐と壱岐に関しては隅田ほか(2016, 2018)やSuda et al. (2021)に詳細かつ総括的な報告があ

る。本研究ではこれらに記載された原産地に加え、幾つかの遺跡調査等も含めて76の黒曜石試料を得て波長分散型蛍光X線分析装置による全岩化学分析を実施した。判別法の研究には既存研究の報告データも加えて200試料を扱った。原産地の数は全部で28カ所である。

まず初めの判別では、アルカリ岩と非アルカリ岩で特徴的に異なるNbとTiを用いた区別が効果的であった。これにより、隠岐産・壱岐産の黒曜石と、北部九州産の黒曜石とを明瞭に区分できた。次に、隠岐産・壱岐産の黒曜石ではSi, Ti, Fe, Mn, Nb, Rb, Sr, Y, Zrが各地の原産地推定に有効であり、北部九州産ではSi, Ti, Fe, Mn, Ba, Rb, Sr, Zrが有効であることが認められた。そこで、これらを用いた黒曜石原産地の判別図を作成した。

一方、黒曜石の化学組成を利用した原産地推定には、しばしばクラスター分析も利用される。本研究においても標準化ユークリッド距離を用いたウォード法でのデンドログラム解析を実施した。この手法では、多元素を用いた黒曜石の原産地推定が簡便・迅速に可能であることが示された。ただし、幾つかの原産地には判別困難も認められた。以上の結果より、クラスター分析と判別図分析とを組み合わせた方法が迅速かつ正確な原産地推定に最適と判断された。

Key words: Obsidian, Geochemistry, Provenance Study, Oki-Dogo, Northern Kyushu

\*Corresponding author: kamei-a@riko.shimane-u.ac.jp

## 過冷却条件における流紋岩質メルトの結晶化実験

菅原維・吉村俊平(北海道大学)

### Crystallization experiments of supercooled rhyolitic melt

Tamotsu Sugawara\*, Shumpei Yoshimura (Hokkaido University)

We conducted crystallization experiments of rhyolitic melt under subsolidus conditions. Results showed that various types of crystals were formed in the sample. A cristobalite layer was formed on the sample surface and a spherulite layer developed inward on the cristobalite layer. Spherulites also formed in the interior of the sample. Vesicularity of the melt increased with time as a result of secondary boiling driven by spherulite formation.

**はじめに:**珪長質溶岩の内部には結晶度や発泡度が様々に異なる層構造が発達する。また、珪長質溶岩は定置の際に突如爆発を起こしプレー型火砕流を発生させることがある。層構造の形成と爆発は密接に関係している可能性があり、過冷却液体の結晶作用およびそれに起因するメルトの二次沸騰やガス過剰圧の蓄積が支配過程であると考えられている(Fink and Manley, 1987)。しかし、結晶化や二次沸騰がどのような速度で起こり、どのように過剰圧を蓄えるかは定量的に理解されていない。そこで本研究では、溶岩流内部を模擬した過冷却条件で流紋岩質メルトの結晶化実験を行い、結晶化と二次沸騰の起こり方を調べた。

**実験手法:**実験は石英ガラスチューブ法で行った。流紋岩質ガラス(静岡県カワゴ平溶岩)の角柱と水を石英ガラス管に真空封入し、800–900°C、6–216 hの条件で実験を行った。このとき石英管の内圧が約100気圧になるよう封入する水の量を調節した。

**結果:**実験産物には結晶と気泡が形成されていた。試料表面にはクリストバル石のみの層、その内側に球顆が横一列に連なった層が形成され、どちらも加

熱時間とともに厚さを増していった。一方、試料の内部のメルト内にも球顆が形成され、体積分率は時間とともに増加した。すべての球顆は斜長石とシリカ鉱物の集合体(単結晶のサイズは幅 200–500 nm, 長さ 1–5 μm)で構成されていた。試料内部には気泡も形成され、気泡体積分率は時間とともに増加した。また、ガラス含水量は24 hより長い実験では1 wt%(100気圧での平衡溶解度)に維持されていた。気泡体積分率は、球顆の形成によりメルトが二次沸騰すると仮定したときに期待される値にほぼ一致した。

**考察:**本実験では次のことが起きたと考えられる。まず、出発物質の表面から H<sub>2</sub>O が拡散で溶解しメルトはまもなく H<sub>2</sub>O に飽和した。同時に、試料表面ではクリストバル石の層が形成された。そのすぐ内側では球顆が形成され、層を作った。また、これとは別に試料内部にはメルト中に球顆が形成された。これらの結晶作用が進行することでメルトが二次沸騰を起こし、気泡を形成した。なぜ試料表面にクリストバル石が形成されたのか、なぜその内側に球顆の層が形成されたのか、については現在調査中である。

**Keywords:** crystallization, cristobalite, spherulite, secondary boiling

\*Corresponding author: tamotsu0819@eis.hokudai.ac.jp

## 鬼界海底カルデラにおけるアカホヤ噴火以降のマグマ供給系進化

浜田 盛久\*, 羽生 毅, Iona McIntosh, Maria Luisa G. Tejada, 常 青, 宮崎 隆, 上木 賢太, Bogdan S. Vaglarov, 佐藤 智紀, 木村 純一, 田中 聡 (海洋研究開発機構), 金子 克哉, 清杉 孝司, 中岡 礼奈, 西村 公宏, 島 伸和, 鈴木 桂子, 巽 好幸 (神戸大学)

### Evolution of magma plumbing system beneath a submarine caldera after the Akahoya eruption at Kikai volcano

Morihisa Hamada\*, Takeshi Hanyu, Iona McIntosh, Maria Luisa G. Tejada, Qing Chang, Takashi Miyazaki, Kenta Ueki, Bogdan S. Vaglarov, Tomoki Sato, Jun-Ichi Kimura, Satoru Tanaka (JAMSTEC), Katsuya Kaneko, Koji Kiyosugi, Reina Nakaoka, Kimihioro Nishimura, Nobukazu Seama, Keiko Suzuki-Kamata, Yoshiyuki Tatsumi (Kobe University)

Kikai submarine caldera in SW Japan has undergone many eruptions, including catastrophic caldera-forming eruptions. It exhibits a double-caldera structure and consists of a giant rhyolitic lava dome (~32 km<sup>3</sup>) and satellite volcanic cones. We have conducted research cruises to Kikai caldera to unveil its history of eruptions and to monitor its current volcanic activities. We will report analytical results of volcanic rocks dredged from Kikai submarine caldera and satellite volcanic cones, estimate *P-T* conditions of magmas, and discuss evolution of the magma plumbing system.

#### 研究目的

鬼界海底カルデラは、7300年前の巨大噴火であるアカホヤ噴火をはじめとして、大小様々な規模の噴火を活発に繰り返してきた海域火山である。鬼界海底カルデラは二重のカルデラ壁、約32 km<sup>3</sup>の体積を持つ巨大なカルデラ内溶岩ドーム、および火口丘から成る。火山活動の履歴やマグマの活動状況について明らかにするため、海洋研究開発機構と神戸大学は共同で調査航海を実施してきた。本発表では、カルデラ内の溶岩ドーム及び火口丘から採取した試料の岩石学的研究の成果を報告する。

#### 試料と分析手法

カルデラ内溶岩ドーム及び火口丘の合計14地点から岩石試料をドレッジにて採取した。試料中の斑晶鉱物は斜長石、単斜輝石、直方輝石、磁鉄鉱、イルメナイトであり、副成分鉱物としてリン灰石が晶出している。斑晶鉱物のモードは25 vol.%以下である。発泡度は試料毎に異なるが10~40 vol.%である。それぞれの試料の全岩化学組成を蛍光X線分析装置(XRF)を用いて分析した。また、各斑晶鉱物とガラスの組成を電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いて局所分析した。

#### 分析結果と議論

溶岩ドーム及び西側の火口丘から採取してきた試料は、全岩のSiO<sub>2</sub>含有量が68~71 wt.%の流紋岩であり、鬼界カルデラにおける「硫黄岳後期」(2200年前以降)の流紋岩質噴出物と同じ化学的特徴を示す。

一方、東側の火口丘から採取してきた試料は、同様に流紋岩ではあるが、「硫黄岳前期」(5200年前から3900年前)と「硫黄岳後期」(2200年前以降)の噴出物の化学的特徴を示すものの合計2種類が含まれている。東側の火口丘は、より古い山体であると考えられる。

試料をドレッジで採取した地点に関わらず、斜長石のコア部分はAn<sub>50</sub>~An<sub>70</sub>(組成帯構造あり)、リム部分はAn<sub>45</sub>~An<sub>50</sub>である。斜長石コアとメルト包有物の元素分配から、メルトの含水量は1~6重量%と見積もられる。このことは、深度1~8 km(圧力20~200 MPa)における複数のマグマ溜まりにおいて、水に飽和した流紋岩質メルトの結晶分化作用が進行したことを示唆する。単斜輝石の組成はEn<sub>42-45</sub>Wo<sub>40-44</sub>、直方輝石の組成はEn<sub>65-67</sub>Wo<sub>3</sub>であり、1気圧の圧力を仮定してLindsley(1983)の輝石温度計に適用すると、750~1000 °C(平均880 °C)という温度が見積もられる。磁鉄鉱の組成はMt<sub>70-73</sub>Usp<sub>27-30</sub>、イルメナイトの組成はHm<sub>20-30</sub>Ilm<sub>70-80</sub>であり、Fe-Ti 酸化物地質温度計・酸素分圧計(Andersen and Lindsley, 1988; Andersen *et al.*, 1991)を適用すると、810~900 °Cという温度が見積もられ、輝石温度計による見積もりと誤差の範囲で一致する。酸素雰囲気はNi-NiOバッファーに相当し、島弧マグマとしては典型的な酸素雰囲気である。

本発表では、これらの分析結果に基づき、鬼界海底カルデラにおけるアカホヤ噴火以降のマグマ供給系の進化を議論する。

Keywords: Kikai caldera, Akahoya eruption, post-caldera volcanism

\*Corresponding author: mhamada@jamstec.go.jp

# 桜島火山から噴出する火山灰を構成する斜長石の構造状態 (2020年12月～2021年6月)

松井智彰\*・立山剛吉 (鹿児島大・教育)

## Structural state of plagioclase within volcanic ash erupted from Sakurajima volcano during December 2020 to June 2021

Tomoaki Matsui\*, Tsuyoshi Tateyama (Kagoshima Univ. Educ.)

Plagioclases in ash from Sakurajima volcano were investigated to monitor the volcanic activity. Samples were collected from Dec 2020 to Jun 2021 at Kurokami Elementary, about 5 km east-northeast of Minami-dake crater of the volcano. Plagioclases in the samples were collected by magnetic and heavy liquid separation, and analyzed by X-ray diffraction to estimate their degree of structural order. Diffraction data suggest that the structural state changed with eruption frequency during this period.

本研究の目的は、桜島から噴出する火山灰に含まれる斜長石の構造状態に基づいて物質科学的に火山活動を監視するための効率的な方法を確立することである。火山灰試料は、桜島南岳山頂火口の東北東約5 kmに位置する鹿児島市立黒神小学校で採取した。採取期間は2020年12月17日から約6ヶ月間で合計6試料を回収した。水洗・乾燥の後、質量を測定し、ロータップ型フルイ振とう機を使用して62 μm未満、62～120 μm、120～250 μm、250～500 μm、500 μm以上の5つにフルイ分けして、粒径が250～500 μmの試料について砂粒組成分析をおこなった。岩片の割合が高いが、構成比が最も高い鉱物は斜長石であり、質量比の高い120～250 μmの試料について、磁選の後、重液（ポリタングステン酸ナトリウム水溶液）を用いて比重が大きい鉱物（輝石類等）と小さい鉱物（クリストバライト等）を取り除き、斜長石を単離した。この斜長石試料について、粉末X線回折装置（CuKα線）を用いて $21^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$ の範囲で測定し、構造状態を推定するために必要な回折線データを得て、Scheidegger (1973)に従って面指数(1-11), (-201), (131), (220), (1-31)に対応する回折線の角度(2θ)から $B (= 2\theta_{(1-11)} - 2\theta_{(-201)})$ と $\Gamma (= 2\theta_{(131)} + 2\theta_{(220)} - 2\theta_{(1-31)})$ を求めた。今回の試料採取期間では、2013年から2018年までの一連の調査結果と比べて、B/Γプロットの分布において秩序度、化学組成ともに狭い範囲に収まっていた。また、噴火回数が多かった2月～4月の期間に、より秩序度が低い構造状態の斜長石を多く含む火山灰が噴出したことも確認され、斜長石

の構造状態が火山活動を監視する物質科学的指標として有効であることが示された。全岩試料では $3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ の範囲を測定し、COD (Crystallography Open Database) とのコンピューター照合により火山灰に含まれる主な鉱物を同定した。斜長石の化学組成はEPMAを用いて分析し、組成幅が中性長石から亜灰長石まで( $Ab_{50}An_{50} \sim Ab_{10}An_{90}$ ) 広く確認された。今回分析した斜長石結晶には組成累帯構造が普遍的に見られた。一般的に火山灰には火成活動における様々な段階における生成物が混在していることから、単離した斜長石の回折線であっても様々な化学組成や構造状態をもつ固溶体の回折線ピークが重ね合わさったものであると認識すべきである。火山灰の全岩組成は蛍光X線分析装置を用いて主要10元素(SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)について分析した結果、SiO<sub>2</sub>成分の質量は60 (mass%)前後で、全試料で安山岩質であり、採取期間を通して経時変化などは認められず、桜島火山のマグマ供給系に大きな変化はなかったと推定された。今回の調査では、重液分離により斜長石を単離することによって、これまでより精密に構造状態を推定することが可能になった。また、噴火回数が多い期間に噴出した火山灰中の斜長石がより低い秩序度を示す傾向が確認された。今後も火山灰を構成する鉱物の構造状態に関するデータを蓄積し、地球物理学的観測データの経時変化とも照らし合わせることで、火山活動を監視する新たな視点を提供することになると期待される。

Keywords: Sakurajima, volcanic ash, plagioclase, powder X-ray diffraction, structural state

\*Corresponding author: matsui@edu.kagoshima-u.ac.jp

Oral presentation

## S1/R6 Joint session: Earth materials science related to igneous processes/Plutonic rocks, volcanic rocks and subduction factory

Chairperson: Atsushi Kamei(Shimane Univ.), Tatsuhiko Kawamoto(Shizuoka Univ.), Morihisa Hamada(JAMSTEC), Masao Banno(Yamagata Univ.)

Sun. Sep 18, 2022 9:00 AM - 12:15 PM B351 (Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F)

[Chairperson]

Masao Ban: S1R6-01 - S1R6-03

Tatsuhiko Kawamoto: S1R6-04 - S1R6-06

Morihisa Hamada: S1R6-08 - S1R6-10

Atsushi Kamei: S1R6-11 - S1R6-13

---

10:30 AM - 10:45 AM

[2Lecture-301-12-7add]Break time

## マグマ混合で生成した安山岩の端成分マグマの化学組成決定

岡田郁生, 柴田知之, 芳川雅子 (広島大・院先進理工), 石橋秀巳 (静岡大・理),  
杉本健 (地熱エンジニアリング株式会社), 早坂康隆 (広島大・院先進理工)

### Determination of chemical composition of andesite endmember magmas produced by magma mixing

Ikuo Okada\*, Tomoyuki Shibata, Masako Yoshikawa (Hiroshima Univ.), Hidemi Ishibashi (Shizuoka Univ.),  
Takeshi Sugimoto (Geothermal Engineering Co., Ltd.), Yasutaka Hayasaka (Hiroshima Univ.)

沈み込み帯で卓越する安山岩マグマは、マグマ混合(Sakuyama, 1979)や地殻物質の混染(DePaolo, 1989)の影響を受けている。これらのプロセスは、安山岩マグマを岩石学・地球化学的に非平衡なマグマに変化させる。そのため、玄武岩マグマの成因が玄武岩全岩に対して岩石学・地球化学的に平衡が成り立つことを大前提として詳細に議論されているのに対し、安山岩全岩には平衡を前提とした議論を適用できない場合が多い。そのため、安山岩マグマの成因には未だ不明な点が多い。一方で、斑晶鉱物の化学組成は、安山岩マグマのような全岩では非平衡なマグマ中でも、斑晶とそれらが晶出したメルトとの平衡関係を保持している。近年、高温高压実験データを多変量解析することで、角閃石の主要元素組成から平衡共存メルトの温度、圧力や主要元素組成、さらには、角閃石-メルト間の微量元素の分配係数が計算可能となった(e.g., Ridolfi and Renzulli, 2012; Putirka 2016; Zhang et al., 2017; Shimizu et al., 2017; Humphreys et al., 2019)。本研究では、上述した手法を統合し、角閃石と平衡なメルトの温度、圧力、主要元素・微量元素組成を、角閃石一粒毎に系統的に推定することで、安山岩マグマの成因を詳細に解明することを目指して、九州北東部に位置する第四紀由布火山の安山岩に含まれる角閃石の主要元素・微量元素組成を分析した。

我々は、これまでに、由布火山の安山岩中の角閃石と平衡なメルトの温度、圧力、主要元素・微量元素組成を系統的に推定した(岡田ほか 2021, 鉱物科学会)。由布火山の安山岩中の角閃石は、Leake (1968)の分類に基づくと、パーガサイト(Prg; Si = 5.8–6.2 atomic per formula unit (apfu))とマグネシオホルンブレンド(Mhb; Si = 6.5–7.0 apfu)に分けられる。また、PrgとMhbとの平衡共存メルト(それぞれ以下、melt-Prgとmelt-Mhbとする)の温度、圧力、主要元素・微量元素組成の推定結果から、主に以下の二点が明らかになった:(1) 両メルトはそれぞれ、異なる地球化学的特徴を有し、由布火山下に異なる温度・圧力条件

で存在する;(2) 由布火山の安山岩マグマが生成していく過程で両メルト同士の混合が起きた。

本発表では、由布火山の安山岩マグマを生成したマグマ混合端成分の化学組成を直接的に推定した方法について報告する。マグマは、鉱物とメルトの混合物である。由布火山の安山岩に含まれる主要な斑晶鉱物のうち、Anに富む斜長石、Prg、単斜輝石が苦鉄質マグマ由来、Anに乏しい斜長石、Mhb、斜方輝石が珪長質マグマ由来と考えられている(太田ほか, 1990; 太田・青木, 1991)。そこで、SiO<sub>2</sub>量とY濃度の関係において、Anに富む斜長石、Prg、単斜輝石、melt-Prgの混合関係から苦鉄質マグマの取り得る組成範囲を推定した。同様に、珪長質マグマの取り得る組成範囲も、Anに乏しい斜長石、Mhb、斜方輝石、melt-Mhbの混合関係から推定した。この際、斜長石のY濃度を、斜長石-メルト間のYの分配係数が低い(Bindeman and Davis, 2000; Dohmen and Blundy, 2014; Padilla and Gualda, 2016 and reference therein; Iveson et al., 2018)ことから0と仮定した。また、単斜輝石、斜方輝石のY濃度は、分配係数(Bédard, 2014 and reference therein; Brophy et al., 2011; Czuppon et al., 2012)とmelt-Prg、melt-MhbのY濃度を組み合わせることで推定した。なお、SiO<sub>2</sub>量は太田ほか(1990)の報告値を用いた。一方で、マグマ混合によって生成されたマグマの化学組成は、元素-元素の関係図上で両端成分の組成を結んだ直線的トレンドを作る。このことに基づいて、推定したマグマの取り得る組成範囲と、由布火山の安山岩全岩のSiO<sub>2</sub>量とY濃度の関係を直線近似した線が重なる領域から、苦鉄質端成分マグマと珪長質端成分マグマはそれぞれ、SiO<sub>2</sub>≈45 wt. %, Y≈10 ppm、および、SiO<sub>2</sub>≈68 wt. %, Y≈21 ppmであると推定した。また、推定した苦鉄質・珪長質端成分マグマのSiO<sub>2</sub>量を、他元素とSiO<sub>2</sub>の関係の直線近似式に代入することで、他元素の濃度も推定した。本研究は、これまで一意的に決定することが困難であった、マグマ混合端成分を直接的に特定したものであると考えられる。

Keyword: andesite, amphibole, magma mixing, Yufu volcano

Corresponding author: ikuo-okada@hiroshima-u.ac.jp

## 大分県姫島火山群デイサイト中の地殻物質捕獲岩の 地球化学的特徴と姫島火山群第四紀マグマ進化過程との関係

平山剛大 (広大・理工), 柴田知之 (広大・理工), 芳川雅子 (広大・理工), 早坂康隆  
(広大・理工), DAS KAUSHIK (広大・理工), 竹村恵二 (京大)

Geochemical features of crustal xenoliths in dacite of Hime-shima volcanic group,  
Oita Prefecture, Southwest Japan,  
and their relationship to Quaternary magma evolution processes.

Takehiro HIRAYAMA\* (Hiroshima Univ.), Tomoyuki SHIBATA (Hiroshima Univ.), Masako YOSHIKAWA  
(Hiroshima Univ.), Yasutaka HAYASAKA (Hiroshima Univ.), Kaushik DAS (Hiroshima Univ.) and Keiji  
TAKEMURA (Kyoto Univ.)

The Hime-shima volcanic group (HVG) is composed of seven volcanoes; Omi, Yahazudake, Kane, Ukisu, Shiroyama, Darumayama, and Inazumi volcanoes. HVG is located offshore of Kunisaki Peninsula, western Seto Inland Sea, Oita Prefecture. Granitic and gabbroic xenoliths have been found within dacitic lavas in the HVG (Itoh et al., 1997). The HVG is located near the boundary between the Ryoke and Sangun belts. Hence, the HVG and crustal xenoliths hold the crucial key to constraining the distribution of Ryoke and Sangun belts in Kyushu. We conducted petrography, major and trace element compositional analyses, and zircon U–Pb geochronological analysis to pinpoint which one of the three belts, i.e., the Akiyoshi belt, the Sangun belt, and the Ryoke belt is located directly under the HVG. This also helps to clarify the geological structure of Kyushu, which is covered by volcanic eruptions and is in an uncertain state. We found metamorphic, volcanic, and sedimentary xenoliths in addition to plutonic xenoliths from boulders on the coastline near Kane Lava of the HVG. Lithologically, the basaltic andesite and tuffaceous sandstone were quite similar to those of the basement rocks of HVG. The MORB (mid-ocean ridge basalt) normalized trace element pattern of the basaltic andesite is similar to that of the volcanic rocks from the Futago-yama volcano, which are widely distributed in Kunisaki peninsular. Also, the trace element pattern of tuffaceous sandstone for xenolith from HVG is similar in shape to that of volcanic rocks of Futago-yama volcano, although its concentration is low. The geochemical characteristics of gabbro xenoliths showed a strong similarity to those of the Ryoke belt. From the zircon in the gneiss xenolith, the U–Pb age of ca. 111 Ma is obtained. While the U–Pb ages with high Th/U ratios are obtained from 188 Ma and 195 Ma. These results suggested that the xenoliths from HVG were derived from the rocks of the basement made of the Ryoke belt, and hence, the tectonic zone beneath the HVG is supposed to be the Ryoke belt. It can be pointed out that the distribution area of the Ryoke belt may be more to the north in Kyushu, as the Ryoke belt extends directly below the HVG. We will also discuss whether these crustal xenoliths have influenced the magma evolution process of the HVG.

Keywords: xenolith, volcano, trace element, magma evolution process

\*Corresponding author: takehiro-hirayama@hiroshima-u.ac.jp

## 東北日本、吾妻山の最新マグマ噴火ユニットをもたらした 浅部マグマの活性化過程

伴雅雄・菅野舜・佐藤初洋・井村匠(山形大)

### Reactivation processes of shallow magma reservoir in latest magmatic eruption, Azuma volcano

Masao Ban\* · Shun Kanno · Motohiro Sato · Takumi Imura (Yamagata Univ.)

Petrologic study of the latest magmatic unit in Azuma volcano was performed to reveal reactivation processes of the shallow mushy magma. The mushy body acquired repeated injections of mafic magmas from depth and partly remobilized. The mobilized part was mixed with the mafic magma to form intermediate magmas. The mobilized and intermediate parts grew over time. When growing front of these reached near the top part of mushy body, these were mixed/mingled and erupted by further injection of mafic magma.

吾妻山は東北日本火山フロントに位置する大型の成層火山である。本研究では吾妻山の最新マグマ噴火ユニット(大穴ユニット)の岩石学的研究を行い、噴出物をもたらした浅部マグマの活性化過程を解明した。大穴ユニットはブルカノ式降下火砕岩からなる。含まれる多数の火山弾は暗灰色と明灰色タイプに分類される。両者共かんらん石直方輝石単斜輝石安山岩で、全岩 SiO<sub>2</sub>量は前者は 58-59.5%、後者は 60-63%である。SiO<sub>2</sub>組成変化図上では全ての噴出物は直線上にプロットされる。

斑晶は組織・組成に多様性がある。輝石斑晶は、コア組成が低 Mg で外縁部に~80 $\mu$ m の高 Mg 帯を持つものと持たないもの、および高 Mg 単斜輝石のコアにパッチ状に高 Mg 直方輝石と低 Mg 単斜輝石を含むものが認められる。かんらん石斑晶は正累帯タイプと逆累帯タイプのものが認められる。正累帯のものはコアが Fo<sub>84</sub> 程度で外縁部が Fo<sub>82</sub> 程度、逆累帯のものはその逆の組成を示す。Fo<sub>84</sub> 程度の部分にクロムスピネルを包有している。斜長石斑晶は、波動累帯構造にパッチ状構造が重複したコアを持つもの、蜂の巣状構造を示すコアを持つもの、均質なコアを持つものが存在する。

波動累帯構造-パッチ状構造タイプの低 An、高 An 部、蜂の巣状タイプの核部、均質タイプの核部の組成は各々 An<sub>55-65</sub>、An<sub>70-90</sub>、An<sub>70-90</sub>、An<sub>80-90</sub> 程度である。

全岩組成の組成変化図上での直線的变化及び斑晶組織・組成の多様性は主に 2 端成分マグマの混合によって説明できる。その混合によって、組成幅を持つ中間マグマが形成されたと考えられる。端成分マグマは浅部に位置するマッシュ状サイト、および中~深部でかんらん石とクロムスピネルを結晶化した玄武岩質マグマと推定された。

浅部マグマの活性化は、玄武岩マグマの浅部マッシュ状マグマへの注入に始まり、マッシュ内での流動部の形成とその流動部と玄武岩マグマの混合による中間マグマの形成、流動部と中間マグマのマッシュ上部への成長と続き、さらなる深部マグマの注入により主に上部に位置する流動部と中間マグマの混合/混交が起こり噴火に至ったと推定された。

Keywords: mushy body, remobilization, intermediate magma, mixing-mingling, Azuma volcano

\*ban@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

## ジルコンメルト包有物を用いた花崗岩質岩体の定置深度見積もり： 中新世御内岩体の例

谷脇 由華、下岡 和也、齊藤 哲(愛媛大)

### Estimation of emplacement depth of granitoid pluton using melt inclusions in zircon: An example of the Miuchi pluton, Ehime Prefecture

Yuka Taniwaki\*, Kazuya Shimooka and Satoshi Saito (Ehime Univ.)

**はじめに** 花崗岩質マグマの定置深度は、造山帯の構造発達史から個々の花崗岩体のマグマ過程まで、広い範囲にわたる地質現象の理解に欠かせない基本情報である。花崗岩体の定置深度を岩石学的に制約する方法として、角閃石 Al 地質圧力計が広く用いられているが、角閃石を含まない花崗岩類には適用できない問題がある。一方、火山岩類ではガラス包有物の組成分析からメルトの組成を求め、マグマ溜まりの深度が検討されている。したがって、深成岩類についてもメルトの組成を求めることができれば、マグマの定置深度を制約する情報が得られると考えられる。しかしながら、深成岩類にはガラスが含まれないため、直接メルト組成を得ることは困難である。本研究では、新たに花崗岩類に普遍的に含まれる鉱物であるジルコンに着目し、そのメルト包有物の組成解析を試みた。さらに、得られたメルト組成から花崗岩体の定置深度の検討をおこなった。

**実験試料・実験手法** 本研究では、角閃石を含まない黒雲母花崗岩を主体とする中新世御内岩体を対象とした。御内岩体の野外産状の特徴として、貫入母岩との境界部近傍に見られる発泡痕や、変成岩ゼノリス中に含まれる紅柱石が挙げられ、比較的圧力の低い地殻浅部に貫入した岩体であることが示唆される。メルト包有物の均質化実験はピストンシリンダー型高压発生装置を用いて行った。まずメルト包有物を十分に均質化させるために 1000°C で 1 時間保持した後、840°C で 24 時間保持した。実験後の試料は室温まで急冷させたのち回収し、SEM-EDS で観察・分析を行った。

**結果** ジルコンのカソードルミネッセンス像観察より、ジルコンにはコア部とリム部が認められ、メルト包有物はその両者に認められた。EDS 分析から、メルト包有物は SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O を含む花崗岩質組成を持ち、SiO<sub>2</sub> 含有量 (74.6~79.9 wt% SiO<sub>2</sub>) はジルコンを抽出した試料の全岩化学組成 (71.8 wt% SiO<sub>2</sub>) より高い。

**考察** ハーカー図において、メルト包有物の組成は岩体の全岩化学組成トレンドの SiO<sub>2</sub> 含有量の高いところに位置する。したがって、ジルコンは結晶成長時に鉱物粒間の分化したメルトを包有物として取り込んだものと考えられるが、このことは偏光顕微鏡観察からジルコンが主成分鉱物粒間に認められることと調和的である。また圧力検討のために、メルト包有物組成をノルム Qz-Ab-Or 図に投影した。多くのメルト包有物はおおよそ 180 MPa 以下を示し、低圧を示唆する御内岩体の野外産状と調和的である。一方で 300 MPa 以上の高い圧力を示すメルト包有物もあり、これらは Qz-Ab-Or 図を用いた圧力見積もりの前提となる石英と長石に飽和したメルトの組成を保持していない可能性が高い。そこで、メルト組成が石英と長石に飽和していたかの自己評価が可能な Rhyolite-MELTS 地質圧力計を用いた圧力検討を行った。その結果、リム部のメルト包有物から 114~80 MPa (N=4) の圧力が得られ、その平均値と標準偏差から御内岩体の固結圧力として 91±13 MPa (深度 3.5km 程度) を見積もった。このように、ジルコンメルト包有物の組成解析により、花崗岩体の定置深度を制約できる可能性がある。

Keywords: melt inclusion, granite, zircon, emplacement depth

\*Corresponding author: ytaniwaki.mi03@gmail.com

# 西南日本愛媛県梶島に分布する珪長質岩の鉱物・全岩化学組成

下岡和也(愛媛大)、小北康弘(JAEA)、齊藤哲(愛媛大)

## Mineral and whole-rock chemical composition of felsic rocks distribute on Kajishima, Ehime Prefecture, Southwest Japan.

Kazuya SHIMOOKA\*(Ehime Univ.), Yasuhiro OGITA(JAEA), Satoshi SAITO(Ehime Univ.)

**1. はじめに** 火山弧でのマグマの異常発生期は“フレアアップ”と呼ばれ、近年大陸地殻の成長を解明するための鍵として注目されている。西南日本内帯に分布する珪長質岩類は白亜紀フレアアップイベントで形成され、同位体岩石学研究をはじめとした研究から、その成因として苦鉄質下部地殻の部分溶融が示唆されている(例えば, Nakajima 2004)。しかしながら、そのメカニズムについては未だ明らかになっておらず、化学組成に基づく検討が必要不可欠である。

四阪島梶島は愛媛県北東部に位置し、全島が斑れい岩類により構成され、岩脈状に珪長質岩が分布する。当地域では、斑れい岩類について堀内(1985)による記載岩石学研究や Kagami et al. (1985; 2000)、Okano et al. (2000)による同位体岩石学研究がなされているが、珪長質岩についての研究は極めて少なく、堀内(1985)で僅かに触れられた岩石記載研究に限られる。本研究において、梶島の珪長質岩から新たにポイキリティック組織を見出した。そこで、本発表では、ポイキリティック組織を構成する鉱物について化学組成を明らかにするとともに、珪長質岩について全岩化学組成分析を行い、梶島の珪長質岩の形成過程について議論した。

**2.0. 岩石記載** 梶島の珪長質岩は野外産状により片状岩相と塊状岩相に大別できる。片状岩相は、異なる斑れい岩相どうしの境界域に岩脈状に産し、岩脈中心部では岩脈の貫入方向と調和的な変形構造を示すが、周縁部では塊状に変化する。モード組成による分類では花崗閃緑岩~花崗岩の組成を示す。鏡下ではカリ長石、斜長石のポーフィロクラストとサブグレイン化した石英・斜長石を観察でき、黒雲母は岩脈の示す変形構造に調和的に配列する。塊状岩相は主に同一の斑れい岩相内部に岩脈状に産し、石英、斜長石、および黒雲母からなり、しばしば他形のカリ長石を含む。モード組成による分類では花崗閃緑岩~花崗岩の組成を示す。

**2.1. 塊状岩相内部のポイキリティック組織** ポイキリティック組織は、等粒状組織を呈する塊状岩相中にパッチ状に産し、カリ長石が融食縁を示す

斜長石、球状の石英、自形~半自形の黒雲母を包有する。モード組成による分類ではアダメロ岩の組成を示す。球状石英は、CL像で粒の外形とは非調和な不定形のコアを観察できる。

**3. 全岩化学組成** 当地域の珪長質岩について、塊状岩相は SiO<sub>2</sub>含有量 73.2~75.7 wt%、K<sub>2</sub>O 含有量 3.4~5.5 wt%、塊状岩相は SiO<sub>2</sub>含有量 72.0~72.9 wt%、K<sub>2</sub>O 含有量 0.9~3.0 wt%の組成範囲を示し、ハーカー図上では、岩相ごとに固有の組成トレンドを示す。ジルコン飽和温度計では 770~790°Cの結晶化温度が求められた。スパーダー図や REE パターン上では Sr や Eu 異常が見られない。

**4. 鉱物化学組成** 塊状岩相中の等粒状組織部とポイキリティック組織部に産する黒雲母と斜長石について組成分析を行い、Mg#(100\*Mg/(Mg+Fe)モル比)と An#(100\*Ca/(Ca+Na+K)モル比)を算出した。

**4.1. 黒雲母** 等粒状組織部の黒雲母のコアが Mg#26、リムが Mg#27~26 の組成を示す。ポイキリティック組織部の黒雲母のコアは Mg#63 と 26 のバイモーダルな組成を、リムは Mg#26~25 の一定の組成を示す。

**4.2. 斜長石** 等粒状組織部の斜長石はコアからリムにかけて An#が単調に減少する(An#62~37)。一方で、ポイキリティック組織部の斜長石は、元素マップ図上で粒外形とは非調和なコアが観察でき、コアが An#67~56、マントルからリムにかけて An#45~37 の不連続な組成を示す。

**5. 議論** ポイキリティック組織中の石英や斜長石が示す不定形のコア、鉱物組成の不連続、花崗岩質岩の相図上(Whitney 1975)での温度条件推定によると、ポイキリティック組織部の形成は結晶分化作用のみでは説明できない。一方で、鉱物中の不定形のコアや鉱物組成の不連続は組織の形成プロセスに部分溶融の存在を示唆し、花崗閃緑岩質岩の相図上(Whitney 1975)での温度条件推定もこれを支持する。このことから、梶島に分布する珪長質岩は花崗閃緑岩質岩の部分溶融によって生じたことが示唆される。

Keywords : Cretaceous felsic rocks, Kajishima, Southwest Japan, Mineral and whole-rock chemical composition

\*Corresponding author : shimooka19961213@yahoo.co.jp

## Natural and numerical considerations of water budget of the caldera-forming magmas in Naruko volcano, Northeast Japan.

Alexey Kotov\*<sup>1</sup>, Satoshi Okumura<sup>2</sup>, Kenji Shimizu<sup>3</sup>, Isoji Miyagi<sup>4</sup>, Masaaki Uno<sup>1</sup>, Noriyoshi Tsuchiya<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GSES, Tohoku Univ, <sup>2</sup> GSS, Tohoku Univ., <sup>3</sup> JAMSTEC, <sup>4</sup> AIST

This study is aimed at establishing the petrological features of the origin of the caldera-forming magmas of the Naruko volcano, as well as estimating the amount of H<sub>2</sub>O accumulated in the magma chamber during evolution. Naruko caldera was formed by two eruptions: the Nizaka pyroclastic flow (c. 72 ka) and the Yanagisawa pyroclastic flow (c. 45 ka). The pumice stones of both eruptions are rhyolites (K<sub>2</sub>O 1.5-1.8 wt %). Total erupted volume around 12.5 km<sup>3</sup>. Phenocrysts in the mineral assemblage are plagioclase, hypersthene, quartz, magnetite, and ilmenite, which are immersed in a glassy groundmass. Low-Al Mg-Hornblend occurs as phenocryst in Yanagisawa tuffs but absent in Nizaka tuff.

Volatile concentration in melt inclusion (MI) and groundmass glasses were measured using SIMS. Volatiles content in MIs from Nizaka phenocrysts of 4.3-5.9 wt % H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> <18 ppm, Cl 1.1-2.0 wt %, S <30 ppm. Volatiles content in MIs from Yanagisawa phenocrysts of 4.5-5.0 wt % H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> < 20 ppm, Cl 1.2-1.8 wt %, S <40 ppm. Melts from both eruptions are H<sub>2</sub>O-saturated. Using VolatileCalc (Newman and Lowenster, 2002) we estimated minimum saturated pressure for the melts of 1-2 kbars. Using several mineralogical barometers, we estimated pressure of 1.0-3.0 kbars for both eruptions. These estimations correspond to shallow magma chamber conditions (2.5-5.5 km depth), which are consistent with geophysical studies (Okada et al., 2014; Ogawa et al., 2014).

Based on several thermometers, Nizaka magmas has been formed under 790-830 °C and oxygen fugacity of ΔNNO to ΔNNO-0.45. However, a significant heating of magmas to a level of 870°C at the early stages of formation initiated the crystallization of specific mineral assemblage of high-Ca plagioclase and High-Mg orthopyroxene and removed amphibole from its stability field. Thus, amphibole was taken out of its field of stability in early Nizaka magmas due to increasing of temperature. The subsequent drop of temperature didn't lead to the resumption of amphibole crystallization, since melts were depleted of Mg. Crystallization of the Yanagisawa magmas also occurred under the influence of heating of more primitive magmas, which is expressed in the rhythmic zoning of minerals and olivine finds, however, the range of temperature variations is narrow between 800-840 °C, in slightly more oxidized conditions (ΔNNO+0.5), which allowed the amphibole to stabilize in the last stages of magma evolution.

We applied Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012) to modelling equilibrium batch crystallization of the most primitive known rock on the Naruko volcano. The most primitive composition of the basaltic andesite xenolith (54.7 wt% SiO<sub>2</sub>) described in (Ban et al. 2005, sample TR-4) was taken as the starting composition. Modeling shows that the crystallization of 75-80 wt % Naruko basaltic andesites to temperatures of 800-810 °C, at a pressure of 1.5-2.0 kbar, QFM+2 and initial H<sub>2</sub>O content of 5.0 wt% H<sub>2</sub>O successfully reproduces the composition of the Nizaka magmas with a bulk H<sub>2</sub>O content of about 4.9-6.0 wt %. In addition to prove the relationship between primitive magmas and Naruko caldera rhyolites, this modeling also allows us to suggest that the volume of water that is accumulated in melts corresponds to only 20 wt % of all H<sub>2</sub>O that was obtained during the generation of rhyolites, however, it is not fixed in the compositions of melts due to limited water solubility in shallow conditions.

Based on petrographic data, melt/mineral volume ratios, MELTS results and H<sub>2</sub>O content data, we have attempted to estimate the bulk volume of H<sub>2</sub>O accumulated in the Naruko magmas. The total amount of H<sub>2</sub>O stored in the chamber (dissolved in the melt) is 1.15\*10<sup>9</sup> tons, but bulk amount of H<sub>2</sub>O (dissolved in the melt and separated as fluid during fractional crystallization) is 5.74\*10<sup>9</sup> tons. Taking that the time difference between two eruptions is 27 ka, we estimated total water input into the Yanagisawa magma chamber during this time relatively to arc length. Such estimates of the accumulation time are preliminary and probably provide the minimum estimates. But mineralogical features of the Yanagisawa tuffs allow us to suggest that it is newly formed magma during the period between the Nizaka eruption and Yanagisawa eruption (27 ka). Based on the above, the H<sub>2</sub>O input into the upper crust is estimated at 4.82 t/yr/m<sub>(arc\_length)</sub> based on only accumulation in melt and 29.1 t/yr/m<sub>(arc\_length)</sub> based on bulk amount of H<sub>2</sub>O including separated fluid. Arc length was taken based on assumption that the diameter of the magma chamber equal to the distance between caldera rims (7 km). (Kimura and Nakajima, 2014) estimated the total H<sub>2</sub>O flux into the crust in NE Honshu subduction zone is ~13 t/yr/m. Regarding this data, we conclude that one caldera-forming magma system can serve as a spot for discharge of the subduction zone by volatiles, i.e., as a place through which more H<sub>2</sub>O is realized per unit time than on average accumulates in the island arc.

**Keywords:** Caldera eruptions, Water content, Water flux, Rhyolite-MELTS

\*Corresponding author: [kotov.alexey.s1@dc.tohoku.ac.jp](mailto:kotov.alexey.s1@dc.tohoku.ac.jp)