

Mon. Sep 19, 2022

Oral presentation R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy
--

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

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

Chairperson: Ryo Yamane, Hiroaki Ohfuji, Kazuki Komatsu(The Univ. Tokyo)
--

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

[R2-01] Stöber colloid as an analogue of precious opal

[Presentation award entry]

*Tetsuyoshi Takeda¹, Hiroki Okudera² (1. Kanazawa Univ. Nat. Sys., 2. Kanazawa Univ. Geosci. Civil Eng.)

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

[R2-02] Inorganic process for hybridization of silica-octacalcium phosphate

*Yuki Sugiura¹, Masanori Horie¹, Yasuko Saito³, Takashi Endo³, Kodai Niitsu² (1. AIST HMRI, 2. NIMS, 3. AIST)

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

[R2-03] Crystallization of Tridymite in CaO-MgO-Li₂O-V₂O₅ Flux

*Toshiya Abe¹ (1. Yamaguchi Univ. Sci.)

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

[R2-04] Synthesis of potassium silicate fertilizer from drifted pumice stones from Fukutoku-Okanoba -a preliminary report-

*Hiroaki Ohfuji¹, Haruki Urazoe¹ (1. Tohoku Univ. Sci.)

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

[R2-05] Structural change of Al-bearing CaTiO₃ perovskite 2

*TAKAYA NAGAI¹, NAOKI TAKAKURA¹, YOSUKE MATSUMOTO¹, YU TAGUCHI², XIANYU XUE³ (1. Hokkaido Univ. Grad. Sci., 2. Hokkaido Univ. Sci., 3. Okayama Univ. IPM)

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

[R2-06] Syntheses and single crystal structure analyses of pyrite-type PtP₂, PtSb₂, AuSb₂.

*Akira Yoshiasa¹, Makoto Tokuda¹, Ginga Kitahara¹, Akihiko Nakatsuka², Kazumasa Sugiyama³ (1. Kumamoto Univ. Sci., 2. Yamaguchi Univ. Tech., 3. Tohoku Univ. Mat.)

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

[3Lecture-101-12-7add] Break time

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

[R2-07] **Si-Al distribution & hydrogen bonding in ussingite (Na₂AlSi₃O₈OH): Unraveled by multi-nuclear NMR and first-principles calculation**

*Xianyu Xue¹ (1. Okayama Univ., IPM)

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

[R2-08] Structural change of vivianite induced by dehydration and oxidization

*Ryo Yamane¹, Toru Kawamata¹, Kazumasa Sugiyama¹, Eriko Ohshima² (1. IMR, 2. NIT, Ichinoseki college)

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

[R2-09] Experimental evidence of static disorder of carbonate ions in Ba-doped calcite

*Hiroyuki Kagi¹, Shiho Marugata¹, Yuta Ijichi¹, Kazuki Komatsu¹, Xianyu Xue², Kazumasa Sugiyama³ (1. Univ. Tokyo, 2. Okayama Univ., 3. Tohoku Univ.)

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

[R2-10] Mechanism of calcium carbonate formation from portlandite Ca(OH)₂

*Atsushi Kyono¹, Hiroki Hasegawa¹, Satoru Okada¹ (1. Life & Environmental Sci, Univ of Tsukuba)

Program

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

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

[R2-11] Visualization of crystal structures and morphology of quasicrystals

*Koichi Momma¹, Hiroyuki Takakura² (1. NMNS, 2. Hokkaido Univ.)

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

[R2-12] Discussion on the diffusion mechanism in silicate liquids based on anankeon

*Fumiya NORITAKE¹ (1. Yamanashi Univ.)

Oral presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

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

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Keisuke Fukushi (Kanazawa Univ.), Tadashi Yokoyama (Hiroshima Univ.), Satoshi Utsunomiya (Kyushu Univ.)

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

[R4-01] Surface diffusion analysis of hydroxide minerals experiencing dehydration by quasi-elastic neutron scattering

*Takuo Okuchi¹, Yuhei Umeda¹, Naotaka Tomioka², Yusuke Seto³, Takeshi Yamada⁴ (1. Kyoto Univ., 2. JAMSTEC, 3. Osaka Metro. Univ., 4. CROSS Tokai)

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

[R4-02] Pore size dependence of the rates of water infiltration and air dissolution inside a rock

*Tadashi Yokoyama¹, Satoki Shintaku³, Naoki Nishiyama² (1. Hiroshima Univ., 2. AIST, 3. Hiroshima Pref. Government)

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

[R4-03] Amorphous nanoparticles: clay minerals?

*Katsuhiro Tsukimura¹, Kazuko Manpuku¹, Yoko Miyoshi¹, Masaya Suzuki¹, Tetsuichi Takagi¹, Shin-ichiro Wada² (1. AIST, 2. Kyusyu Univ.)

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

[R4-04] Inhibition effects of polysaccharides on dolomitization at high temperatures

*Yang Wei¹, Hiromi Konishi¹ (1. Niigata Univ.)

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

[R4-05] Contribution of organic molecules in plant opal to silica nanoparticle formation

Nozomu Yamazaki¹, *Jun Kawano¹, Noriaki Ozaki², Kyoto Miwa³, Takaya Nagai¹ (1. Hokkaido Univ. Sci., 2. Akita Pref. Univ. Biol. Env., 3. Hokkaido Univ. Env. Sci.)

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

[3Lecture-201-11-6add] Break time

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

[R4-06] Relationship between morphology and crystal orientation in coccoliths analyzed by EBSD

*Toshihiro Kogure¹, Masayuki Utsunomiya² (1. Univ. Tokyo Sci., 2. GSJ, AIST)

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

[R4-07] Solubility of calcium carbonate hemihydrate : Implication for prediction of water chemistry of alkaline lakes

[\[Presentation award entry\]](#)*Mai Suyama¹, Keisuke Fukushi², Takuma Kitajima¹ (1. Kanazawa Uni. Sci., 2. Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University)

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

[R4-08] Crystallographic characteristics of vaterite in fish otolith

[\[Presentation award entry\]](#)*Gen Takahashi¹, Taiga Okumura¹, Takayoshi Nagaya¹, Michio Suzuki², Toshihiro Kogure¹ (1. Univ. Tokyo, Sci., 2. Univ. Tokyo, Agri.)

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

[R4-09] Organic matter inclusions in magnetite crystals from BIF

[\[Presentation award entry\]](#)*Tatsuro Manabe¹, Hiromi Konishi¹ (1. Niigata Univ.)

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

[R4-10] Variation of aragonite axial ratios induced by Na substitution

*Taiga Okumura¹, Michio Suzuki², Toshihiro Kogure¹ (1. Univ. Tokyo Sci., 2. Univ. Tokyo Agric. Life Sci.)

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

[R4-11] Precipitation of dolomite induced by halophilic bacteria: influence of Mg^{2+} , Ca^{2+} , and HCO_3^- concentrations

*Maho Hasegawa¹, Hiromi Konishi¹ (1. Niigata Univ.)

Oral presentation | R8: Metamorphic rocks and tectonics

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

R8: Metamorphic rocks and tectonics

Chairperson: Yoshihiro Nakamura (AIST), Kosuke Naemura (Iwate Univ.)

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

[R8-01] Fault formation mechanism in brittle-plastic transition regime

*Jun-ichi Ando¹, Hirotohi Kotama¹, Kaushik Das¹, Dyuti Prakash Sakar¹, Gautam Ghosh³, Naotaka Tomioka² (1. Hiroshima Univ., 2. JAMSTEC, 3. Presidency Univ.)

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

[R8-02] Faulting process accompanied with talc concentration following metasomatism of gabbro

*Takeyoshi Matsunaga¹, Junichi Ando¹, Das Kaushik¹ (1. Hiroshima Uni. Sci.)

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

[R8-03] U-Pb geochronology and metamorphic history of gneissic rocks from Sarwar-Junia fault zone, Rajasthan, NW India: Implications for the tectonothermal evolution of the Aravalli-Delhi Mobile Belt

*Junya Okazaki¹, Kaushik Das¹, Anupam Chattopadhyay², Jun-ichi Ando¹, Arindam Sarkar² (1. Hiroshima Uni. Sci., 2. Delhi Uni.)

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

[R8-04] Process and timing of ultrahigh-temperature metamorphism of metagabbro from the Kurosegawa tectonic belt in Kyushu

*Yasuhito Osanai¹, Nobuhiko Nakano¹, Ippei Kitano², Masaaki Owada³, Vuong Bui Thi Sinh⁴, Dolzodmaa Boldbaatar¹ (1. Kyushu Univ., 2. Hokkaido Univ., 3. Yamaguchi Univ., 4. Vietnam Academy of Science and Technology)

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

[R8-05] **Structural and chemical evolution of carbonaceous materials in Archean low to medium grade metasedimentary rocks***KIRAN Sasidharan¹, Nakamura Yoshihiro², Satish-Kumar Madhusoodhan¹, Ohfuji Hiroaki³ (1. Niigata Uni., 2. Geological Survey of Japan, AIST, 3. Tohoku Uni.)

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

[R8-06] **Geodynamic cycle of carbon in the continental crust***M. Satish-Kumar¹ (1. Fac. Sci. Niigata Univ.)

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

[3Lecture-301-12-7add] Break time

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

[R8-07] New calibration of Raman spectra of Carbonaceous material thermometry using a deep UV micro-Raman spectroscopy

*Yoshihiro Nakamura¹, Koji U Takahashi¹, Hidetoshi Hara¹ (1. AIST)

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

[R8-08] The time-scale conundrum of jadeitites: How long retained in forearc mantle wedge?

*Tatsuki Tsujimori¹, Toshiaki Komata¹, Hiroki Oka¹, Qing Chang², Shogo Aoki³, Kazumasa Aoki⁴ (1. Tohoku Univ., 2. JAMSTEC, 3. AKita Univ., 4. Okayama Univ. of Sci.)

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

[R8-09] Kinetic control on Al-Fe³⁺ distribution between Na-amphibole and Na-pyroxene in the lawsonite blueschist facies*Wataru YABUTA¹, Takao HIRAJIMA² (1. Non, 2. Kyoto Univ.)

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

[R8-10] Stable isotope geochemistry of the olivine-bearing dolomitic marble in the Hida Belt, Japan

[Presentation award entry]

*Hironobu Harada¹, Tatsuki Tsujimori¹, Hideko Takayanagi¹, Yasufumi Iryu¹ (1. Tohoku Univ.)

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

[R8-11] Metamorphic zone mapping and a P - T path of metapelite of the Higher Himalayan crystalline nappe in Dhankuta, eastern Nepal

[Presentation award entry]

*Shumpei Kudo¹, Tetsuo Kawakami^{1,2}, Toru Nakajima¹, Harutaka Sakai¹ (1. Kyoto Univ. Sci., 2. JAEA)

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

[R8-12] Heat source of the late Neoproterozoic-Cambrian ultrahigh temperature terrane: constraints from chemical composition of prograde melt inclusions in zircon

[Presentation award entry]

*Kota Suzuki¹, Tetsuo Kawakami¹, Tetsu Kogiso², Shuhei Sakata³ (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kyoto Univ. HES., 3. Tokyo Univ. ERI.)

Oral presentation | R8: Metamorphic rocks and tectonics

2:15 PM - 3:15 PM JST | 5:15 AM - 6:15 AM UTC | B351 Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F

R8: Metamorphic rocks and tectonics

Chairperson: Kouta Suzuki(Kyoto Univ.)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R8-13] An application of Raman geothermometry to carbonaceous materials in metapelites of the Horokanai area in the Kamuikotan metamorphic terrane, central Hokkaido, Japan

*Kosuke Naemura¹, Yushi Nishida¹, Ichiko Shimizu², Yuriko Horie², Syusuke Kinoshita², Takao Hirajima² (1. Iwate University, 2. Faculty of Science, Graduate School of Kyoto University)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R8-14] Re-proposal of a Metamorphic zoning in the Horokanai Area of Kamuikotan Metamorphic Belt

*Takao Hirajima¹, Wataru Yabuta¹, Kohta Minagawa¹, Kohichi Kataoka¹, Shusuke Kinoshita¹, kazuyuki Dohmen¹ (1. Kyoto Univ.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R8-15] Metamorphic condition of the metamorphic rocks of Chikujo Town, Fukuoka Pref. and Otsushima Island, Yamaguchi Pref. , in southwest Japan

*ZEJIN LU¹, Masaaki Owada¹, Naoki Shibata¹ (1. Yamaguchi Univ. Sci)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[R8-16] Polyphase metamorphism in migmatite zones caused by pulsed granitoid intrusions into a low- P / T type metamorphic belt: decoding P - T - D - t paths using multi-stage growth of zircon

*Tetsuo Kawakami¹, Tomoe Ichino¹, Keiichi Kazura¹, Shuhei Sakata², Kota Takatsuka¹ (1. Kyoto Uni. Sci., 2. Uni. Tokyo)

Oral presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

2:15 PM - 3:15 PM JST | 5:15 AM - 6:15 AM UTC | B253 Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Jun Kawano(Hokkaido Univ.)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R4-12] Ammonium capturing behavior by saponite

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

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R4-13] Pyrite framboid analysis of the Lower Triassic Osawa Formation in the Southern Kitakami Terrane, Japan: an insight into the redox conditions

*Yoshino Ishizaki¹, Yuta Shiino², Eiichi Takazawa² (1. Niigata Univ. Grad., 2. Niigata Univ. Sci.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R4-14] Spectroscopic Characterization of Major Interlayer Cations in Smectite

*Yohei Noji¹, Keisuke Fukushi², Hiroto Tokumon¹ (1. Kanazawa Univ. Sci., 2. Kanazawa Univ. K-INET)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[R4-15] Super-Radioactive Unit 1-Derived Particles from Fukushima Daiichi ~Properties and Environmental Impacts~

*Satoshi Utsunomiya¹, Kazuya Morooka¹, Kazuki Fueda¹, Shinya Yamasaki², Kenji Horie³, Gareth T. W. Law⁶, Bernd Grambow⁵, Rodney C. Ewing⁴ (1. Kyushu Univ., 2. Tsukuba Univ., 3. NIPR, 4. Stanford Univ., 5. Univ. Nantes, 6. Univ. Helsinki)

Oral presentation | R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

🏠 Mon. Sep 19, 2022 9:00 AM - 12:15 PM JST | Mon. Sep 19, 2022 12:00 AM - 3:15 AM UTC | 🏠 B251 Adv. Edu. Res. Bldg. B-2F

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

Chairperson: Ryo Yamane, Hiroaki Ohfuji, Kazuki Komatsu(The Univ. Tokyo)

[Chairperson]

Ryo Yamane: R2-01 - R2-04

Hiroaki Ohfuji: R2-05 - R2-08

Kazuki Komatsu: R2-09 - R2-13

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

[R2-01] Stöber colloid as an analogue of precious opal

[Presentation award entry]

*Tetsuyoshi Takeda¹, Hiroki Okudera² (1. Kanazawa Univ. Nat. Sys., 2. Kanazawa Univ. Geosci. Civil Eng.)

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

[R2-02] Inorganic process for hybridization of silica-octacalcium phosphate

*Yuki Sugiura Sugiura¹, Masanori Horie¹, Yasuko Saito³, Takashi Endo³, Kodai Niitsu² (1. AIST HMRI, 2. NIMS, 3. AIST)

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

[R2-03] Crystallization of Tridymite in CaO-MgO-Li₂O-V₂O₅ Flux

*Toshiya Abe¹ (1. Yamaguchi Univ. Sci.)

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

[R2-04] Synthesis of potassium silicate fertilizer from drifted pumice stones from Fukutoku-Okanoba -a preliminary report-

*Hiroaki Ohfuji¹, Haruki Urazoe¹ (1. Tohoku Univ. Sci.)

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

[R2-05] Structural change of Al-bearing CaTiO₃ perovskite 2

*TAKAYA NAGAI¹, NAOKI TAKAKURA¹, YOSUKE MATSUMOTO¹, YU TAGUCHI², XIANYU XUE³ (1. Hokkaido Univ. Grad. Sci., 2. Hokkaido Univ. Sci., 3. Okayama Univ. IPM)

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

[R2-06] Syntheses and single crystal structure analyses of pyrite-type PtP₂,PtSb₂,AuSb₂.

*Akira Yoshiasa¹, Makoto Tokuda¹, Ginga Kitahara¹, Akihiko Nakatsuka², Kazumasa Sugiyama³ (1. Kumamoto Univ. Sci., 2. Yamaguchi Univ. Tech., 3. Tohoku Univ. Mat.)

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

[3Lecture-101-12-7add] Break time

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

[R2-07] **Si-Al distribution & hydrogen bonding in ussingite (Na₂AlSi₃O₈OH): Unraveled by multi-nuclear NMR and first-principles calculation**

*Xianyu Xue¹ (1. Okayama Univ., IPM)

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

[R2-08] Structural change of vivianite induced by dehydration and oxidization

*Ryo Yamane¹, Toru Kawamata¹, Kazumasa Sugiyama¹, Eriko Ohshima² (1. IMR, 2. NIT, Ichinoseki college)

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

[R2-09] Experimental evidence of static disorder of carbonate ions in Ba-doped calcite

*Hiroyuki Kagi¹, Shiho Marugata¹, Yuta Ijichi¹, Kazuki Komatsu¹, Xianyu Xue², Kazumasa Sugiyama³ (1. Univ. Tokyo, 2. Okayama Univ., 3. Tohoku Univ.)

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

[R2-10] Mechanism of calcium carbonate formation from portlandite Ca(OH)₂

*Atsushi Kyono¹, Hiroki Hasegawa¹, Satoru Okada¹ (1. Life & Environmental Sci, Univ of Tsukuba)

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

[R2-11] Visualization of crystal structures and morphology of quasicrystals

*Koichi Momma¹, Hiroyuki Takakura² (1. NMNS, 2. Hokkaido Univ.)

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

[R2-12] Discussion on the diffusion mechanism in silicate liquids based on anankeon

*Fumiya NORITAKE¹ (1. Yamanashi Univ.)

プレシャスオパールのアナログとしての Stöber コロイド

武田 哲欣* (金沢大・院自然システム)、奥寺 浩樹 (金沢大・地球社会)

Stöber colloid as an analogue of precious opal

Tetsuyoshi Takeda* (S. Nat. Sys., Kanazawa U.) & Hiroki Okudera (S. Geosci. Civil Eng., Kanazawa U.)

1. はじめに

堆積環境性プレシャスオパールは非晶質シリカ鉱物の一種であり、遊色効果を示すことが特徴である。この遊色効果はプレシャスオパールがシリカ単分散粒子の最密充填構造を取ることに由来する可視光の干渉現象だということは広く知られている。また、このシリカ球自体が一次粒子の凝集体 (二次粒子) であるとの報告がある (Darragh et al., 1966)。

同様なシリカ単分散粒子は Stöber プロセスでも得られる。Stöber コロイドは粒径のばらつきがほとんど無いのみならず、内部は均質ではなく多孔質であるとの報告がある (Bogush & Zukoski, 1988)。これらの共通点から、我々は Stöber プロセスが上述のプレシャスオパールの形成プロセスのアナログであると考え、その形成プロセスを解明することを試みた。

2. 実験方法

N_2 雰囲気中で調整した TEOS のエタノール溶液と大気中で調整した NH_3 と H_2O のエタノール溶液をスターラーで攪拌しながら混合した。試薬混合比は $TEOS : H_2O : NH_3 = 0.22 : 6 : 2$ mol/L とし、反応中の温度は $20^\circ C$ で保持した。

反応を開始してから、所定の時間 (1~960 分) 経過後に反応溶液を木片で Si ウエハーに塗付し、脱水エタノールで洗浄した。その後よく乾かした試料を FE-SEM で観察し、得られた SEM 像から粒径を測定した (図 1)。480 分後に採取した粒子については、よく乾燥させてからアルミナ乳鉢で碎き、その破断面を FE-SEM で観察した (図 2)。なお、FE-SEM 観察は無蒸着で行なった。

3. 結果と考察

肉眼では完全に透明であるにも関わらず、反応を開始して 1 分後には極低密度のコロイド ($d > 20$ nm) の形成が確認できた。

十分に成長した粒子の破断面には直径 20 nm 程度の凸状微細構造が見られた (図 2)。

Keywords: precious opal, Stöber process

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

この構造は粒子の中心部 (図 1 中の「内核」) で顕著であり、外側へ行くほど不明瞭になった (図 2)。これは Stöber コロイドが一次粒子の凝集体であることと、その一次粒子が反応後期に向かい小さくなっていくことを示している。

以上より、粒子の成長過程は (1) 低密度の一次粒子の同時多発的の形成とその凝集、それに並行した脱水縮合 (二次粒子の形成)、(2) 後発の一次粒子の付着・脱水縮合による粒子成長、(3) 原料の枯渇 (成長の終了) の 3 つの段階に整理される (図 1)。

上述のプロセスは高 pH でシリカ分に富む流体の温度が急激に低下した際の過飽和度の低下でも起きることから、天然プレシャスオパールの形成過程もこれと同様であると考えられる。

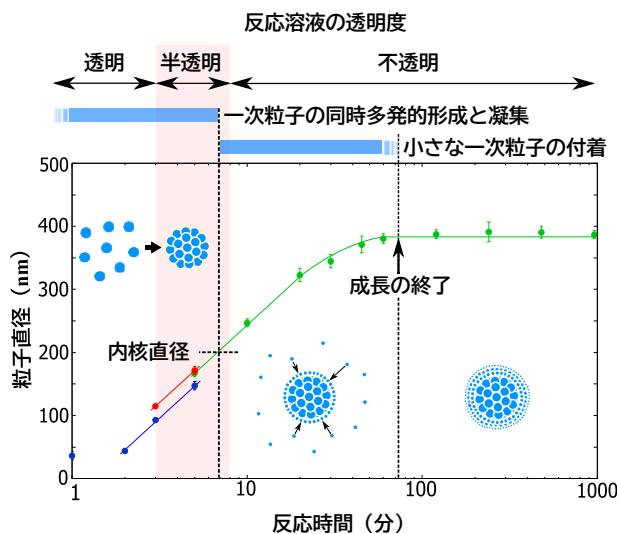


図 1. Stöber コロイドの形成過程

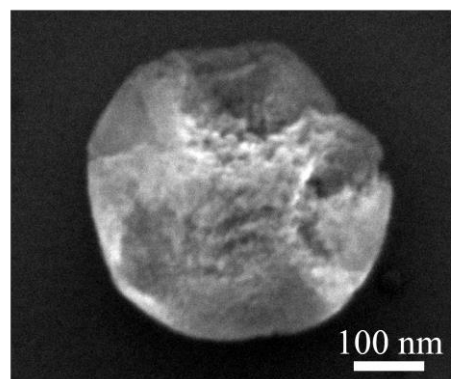


図 2. Stöber コロイドの破断面の SEM 像

無機的なシリカーリン酸八カルシウムの複合化

杉浦 悠紀* (産総研・健康医工学)、堀江 祐範 (産総研)、斎藤靖子 (産総研)、遠藤貴士 (産総研)、新津甲大 (物材研)

Inorganic process for hybridization of silica-octacalcium phosphate

Yuki Sugiura* (AIST·HRI), Masanori Horie (AIST), Yasuko Saito (AIST), Takashi Endo (AIST),
Kodai Niitsu (NIMS)

シリカは、骨を構成する細胞に働きかけ、骨の代謝機構である骨リモデリングプロセスを活性化する働きがあることが、古くから知られている。このため、近年は、シリカをバイオセラミックに添加することで、シリカの持つ優れた性質を発揮させる試みがなされている。炭酸カルシウム的一种であるバテライトにシリカをドーピングすると、骨芽細胞のバイアビリティや、ALP 産生能を向上させることが知られている。これらの粉末を、生体親和性ポリマーと複合化することにより、実際の臨床での利用がなされている。一方、シリカ源としては有機シリカ、TEOS 等が用いられているが、残存有機分子の存在、安全性の立証が課題となる。

有機シリカを用いないシリカ含有セラミックの調製法は、新規骨補填材などのバイオマテリアル開発において、優れた手法となる。無機シリカ源としては、水ガラスがある。また、リン酸八カルシウム(OCP)は、高い生体親和性を持ち、他のリン酸カルシウムを凌駕する骨置換性を持つ。また、他の多くのリン酸カルシウムの前駆体であるため、シリカ担持 OCP を調製出来れば、多くのリン酸カルシウム相にシリカをドーピングする手法を提案することが期待される。本研究では、水ガラス溶液中で易溶性リン酸カルシウムを加水分解により、シリカ担持 OCP が調製出来るか検討したので報告する。

易溶性リン酸カルシウムのリン酸水素カルシウム二水和物(DCPD)を、濃度を様々に変化させた水ガラス溶液中に浸漬し、60°Cで 1 日反応させた。反応後の試料について、材料科学的に分析したところ、水ガラス濃度が 1 mol/L の試料においては、XRD パターンの 4.7°付近に明瞭なピークが観察され、OCP 様構造が形成していることが分かった。さらに、STEM-EDX 評価により、Si が Ca、P 同様に均一に分布していることが分かった。さらに、分光学的な手法では、OCP の含水層の部分のリン酸基のバンドが消失し、代わりにシリカのバンドが形成していることが分かった。これにより、シリカが OCP の含水層を置換する形で複合化していることが分かった。

Keyword: リン酸八カルシウム、生体材料、シリカ、バイオセラミックス

*杉浦 悠紀: yuki-sugiura@aist.go.jp

CaO-MgO-Li₂O-V₂O₅ フラックスにおけるトリディマイトの晶出

阿部利弥(山口大理)

Crystallization of Tridymite in CaO-MgO-Li₂O-V₂O₅ Flux

Toshiya Abe* (Yamaguchi Univ.)

シリカ結晶を目的とした CaO-MgO- Li₂O-V₂O₅ (CaO=0.35)フラックスを用いた実験を、本学会では数年来報告してきた。電気炉と Pt 坩堝を用いた大気圧下加熱によるもので、回収試料の解析を基にしている。フラックスは、温水浴と超音波洗浄の繰り返しと希塩酸浴で除去した。

これまでの実験の結果、1050~780°Cからの等速冷却実験では、900~780°Cで石英(Qtz)、トリディマイト(Trid)、クリストバライト(Crist)の晶出が認められた。一方、非晶質シリカ(Amorph)を出発原料した場合、冷却実験では Trid、1000~800°Cの等温加熱実験では Crist が認められた。シリカ 15wt%、840°C(Qtz 安定領域)と 900°C(Trid 安定)にて、異なる加熱時間の実験を昨年行った結果、等温加熱の初期から準安定相の Crist が認められたが、時間経過とともに Trid が顕著となり Crist の消滅が観察された。ただし、0 hr 時点の Crist は XRD 強度も弱く、低角度へのシフトもみられ、議論の余地がある。さらに、実験時間内では、Qtz の晶出は認められなかった。また、Crist から Trid への変化は、840°Cに比べ、900°Cの方が短時間の内で完了していた。今年度は、この変化をさらに確かめるために、シリカ 10, 15, 20wt% 900, 950°Cでも追加の補足実験を行った(1000°Cでも一部実施)。

シリカ 10wt%、900°C(Trid 安定領域下)における各加熱時間(0, 100, 155, 200hrs) の XRD 結果を図 1 に示す。また 10%, 100hr における各温度(840, 880, 900, 950°C)の XRD 結果を図 2 に示す。結果は、昨年の結果と調和的で、図 1 に示されるように、加熱の初期段階で準安定な Crist が晶出し、時間経過とともに Trid が優勢になる。また図 2 から、高温の方が Trid のみへの変化が短時間で完了すること

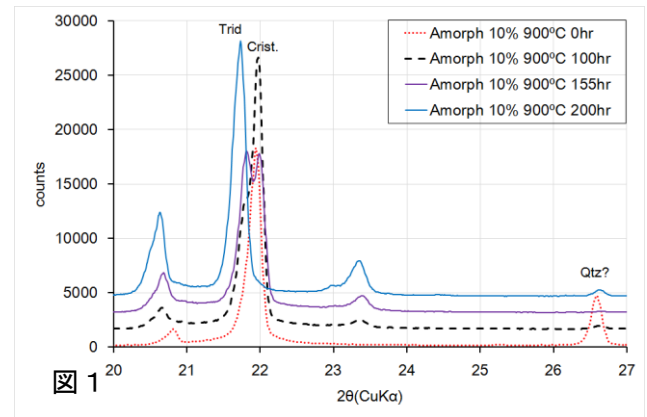


図 1

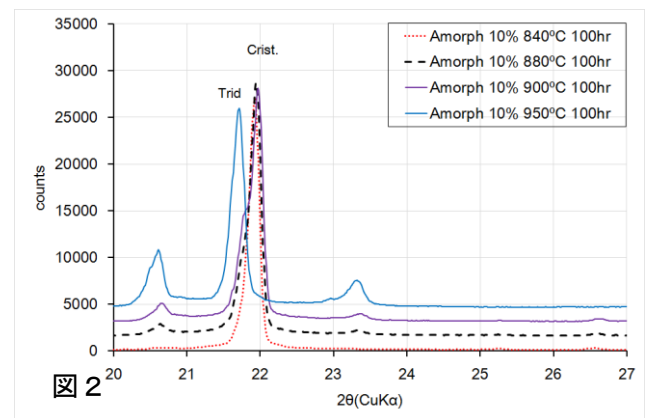


図 2

が確認できる。この実験で得られた Trid は僅かに着色したものであったが、粉末を純水で洗浄すると容易に脱色することから、フラックスを包有物として含むためと思われる。また、Qtz は、本実験でも明確な晶出は確認できなかった。10%, 900°C, 0hr でブロードなピークが一時みられたが、回収結晶の形態観察では確認できなかった。今後の再確認が必要である。

Amorph 物質からの Qtz 形成は、非常に限られた冷却実験でのみ観察されただけで、Qtz 形成は如何に困難であるかが窺えるが、Trid 相の合成には好都合である。現在、この性質を利用し、Trid 結晶の合成も並行して行っている。

Keywords: synthesis, flux, amorphous silica, tridymite, cristobalite.

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

福徳岡ノ場由来の漂着軽石からのケイ酸カリ鉱物肥料合成 — 予察報告 —

大藤 弘明 (東北大・院理), 浦添 春記 (東北大・院理)

Synthesis of potassium silicate fertilizer from drifted pumice stones from Fukutoku-Okanoba -a preliminary report-

Hiroaki Ohfuji*(Sci., Tohoku Univ.), Haruki Urazoe (Sci., Tohoku Univ.)

We present a preliminary report on the synthesis of potassium silicate fertilizer, which is highly effective in improving the growth and yield of rice plants, from drifted pumice stones originated from Fukutoku-Okanoba, Ogasawara Island. The heating of a mixture of powdered pumice and KOH solution at 800 °C gave a product composed of kaliophilite (KAlSiO_4), similar to the commercial “Keisankari” fertilizer synthesized from coal fly ash.

はじめに

2021年8月に発生した小笠原諸島の海底火山「福徳岡ノ場」の爆発的噴火で生じた軽石が、沖縄や九州の沿岸部に大量に漂着し、漁船・フェリーの運行や養殖漁業などに甚大な被害をもたらしたことは記憶に新しい。砂浜などに漂着した大量の軽石は邪魔者扱いされ、廃棄処分に多大な労力とコストがかかっているが、一方で水質浄化材や土壌改良材などへの活用も試験的に行われている。我々も軽石の岩石鉱物学的特徴に着目し、ケイ酸質カリ質鉱物肥料(けい酸加里)へ転換できないものか、検討を始めた。

「けい酸加里」は、石炭火力発電の副産物として生じるフライアッシュにカリウム分などを添加し高温焼成して得られる無機肥料で、水稻用肥料として40年以上製造、販売、使用されている。カリウムは植物の必須栄養素であり、ケイ酸も非晶質シリカを組織内に蓄積するイネにとって重要であるため、同肥料の施用は根張りや茎強度の増強や収量向上に繋がる。「けい酸加里」の原料のフライアッシュは主に石英とムライトよりなり SiO_2 と Al_2O_3 に富むバルク組成を有するが、福徳岡ノ場由来の軽石もこれに似た化学組成を示すため、それを原料に同等物質をつくれると我々は考えた。ここではその予察研究の結果を報告する。

研究試料と手法

出発原料として沖縄県東村ウップマビーチに漂着した福徳岡ノ場由来の軽石試料を用いた。水

でよく洗浄して海水由来の塩分を除去した後、風乾させ、薄片観察やSEM-EDS, XRF分析を行い軽石の微細組織や化学組成を調べた。合成実験には磁製るつぼを用い、微粉碎した軽石試料2gに5M濃度のKOH溶液を一定量加え、80°Cで乾燥させた後、電気炉中で800°C、2時間の加熱を行った。その後徐冷して試料を回収し、粉末XRDおよびSEM-EDSを用いて生成相の同定と組織観察、化学分析を行った。

結果と考察

原料物質に用いた軽石は多孔質で繊維状の火山ガラスを主体とし、少量の斜長石と直方輝石、単斜輝石を含んでいた。XRFによるバルク組成分析から62.1 wt%の SiO_2 と16.0 wt%の Al_2O_3 が含まれることが分かった。KOHを添加して焼成した後の試料を調べると、添加量が少ないものはリューサイト(KAlSi_2O_6)と少量のカリオフィライト(KAlSiO_4)から構成され、添加量の多いものはカリオフィライトのみからなることが分かった。カリオフィライトは、市販の「けい酸加里」肥料の主要構成鉱物であり、他のカリウムケイ酸塩に比べて酸性環境下での溶解性が高い特徴がある。軽石は全体的にガラス質でフライアッシュに比べて反応性が高いため、より簡便かつ低コストに「けい酸加里」相当品をつくれる可能性が高い。

現在、我々はKOHの添加量や試料調合の仕方、焼成温度条件などを変化させた試験を実施しており、講演ではその結果も併せて報告する。

Keywords: pumice stone, potassium silicate fertilizer, kaliophilite

*Corresponding author: ohfuji@tohoku.ac.jp

含 Al-CaTiO₃ ペロブスカイトの構造変化 2

永井隆哉, 高倉直樹, 松本洋輔 (北大院理)
田口裕宇 (北大理), 薛献宇 (岡山大惑星研)

Structural change of Al-bearing CaTiO₃ perovskite 2

Takaya NAGAI*, Naoki TAKAKURA, Yosuke MATSUMOTO, Yu TAGUCHI (Hokkaido Univ.)

Xianyu XUE (Okayama Univ., IPM)

Structure variations of Al-bearing CaTiO₃-perovskite, Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-δ}, synthesized by the conventional solid-state reaction method have been investigated. We preliminary reported structural variations of those samples in the last year's Annual Meeting of JAMS. On the other hand, we also pointed out that the sample with $x = 0.05$ may not be the single phase based on the NMR measurement and more experiments should be needed. In this presentation, we add new data obtained by XRD and ²⁷Al-NMR measurements.

はじめに チタン酸ペロブスカイト構造相の B サイトを占める Ti⁴⁺のみを 3 価陽イオンで置換する形の固溶は酸素欠陥の生成を伴い、材料分野では電気特性との関係で研究が進められている。一方、地球深部科学においては、MgSiO₃ ブリッジマイトへの Al³⁺の固溶と、それに伴う弾性的な変化や水の固溶に興味を持たれている。本研究ではケイ酸塩ペロブスカイト相とのアナログとしての視点を持ち、CaTiO₃ ペロブスカイトへの Al³⁺の固溶に着目し、固溶に伴う構造変化と固溶限界について検討を行ってきた。昨年度の年会においては、 $0 \leq x \leq 0.25$ における、Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-δ}の XRD と ²⁷Al-NMR 測定の結果から、Al³⁺の固溶に伴い、直方晶系→正方晶系→立方晶系のモルフォトロピックな構造変化を示すこと、また Al の配位環境は主に 6 配位で、一部 4 配位や 5 配位も存在し、Al の固溶量増加により、4 配位や 5 配位の Al が増加することを報告した。また、Al の固溶量に伴う Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-δ}の格子定数変化の傾向が、 $x = 0.05$ あたりを境に変わっていることから、Al の固溶メカニズム変化の可能性を指摘した。しかしながら一方で、 $x = 0.05$ の ²⁷Al-NMR データが、 $x = 0.1, 0.15, 0.2$ の試料の ²⁷Al-NMR データの特徴と大きく異なり、単相の試料ではない可能性もあったことから、さらなる研究の必要性を指摘した。本発表では、 $x = 0.01, 0.05$ の試料を新たに合成し、得られたデータを追加して議論する。

実験手法 CaCO₃, Al₂O₃, TiO₂ を出発試料として、合成後Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-δ}において $x = 0.01, 0.05$ と化学組成がなるように秤量し、1000~1300°Cでの焼成・混合を 5~8 回繰り返した後、最終的に1300°Cで約 50 時間焼成し、急冷回収した。回収試料は、XRD 測定及び SEM-EDS により生成相の同定と化学組成の定量分析を行った。また、 $x = 0.05$ の試料については、少なくとも XRD 及び SEM-EDS から単相であると評価できたため、²⁷Al-NMR 測定を岡山大学惑星物質研究所との共同利用研究で行った。

結果と考察 $x = 0.05$ の試料の ²⁷Al-NMR 測定の結果は、試料が単相であることを示唆した。また、その特徴は以前測定した試料ものと大きく異なり、 $x = 0.1 \sim 0.2$ のものと類似していた。そして定性的には、Al の固溶量が $x = 0.1, 0.15, 0.2$ と増加するにつれ、4 配位と 5 配位の Al の割合が増え、6 配位の Al の割合が減る傾向が見える。

XRD データは、プログラム GSAS (Larson and Von Dreele, 2004) を用い、Le Bail 法で格子定数の精密化を行った。精密化した値を測定の繰り返しの伴うばらつきを考慮に入れて考察すると、昨年度報告したような $x = 0.05$ あたりを境とした格子定数変化の傾向の変化は有意ではなく、むしろ Al の固溶量の増加に伴い格子定数は単調に変化していることが示唆される。

Keywords: Al-bearing CaTiO₃, morphotropic transition, XRD, ²⁷Al-NMR

*Corresponding author: nagai@sci.hokudai.ac.jp

黄鉄鉱型 $PtP_2, PtSb_2, AuSb_2$ の合成と単結晶構造解析

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

Syntheses and single crystal structure analyses of pyrite-type $PtP_2, PtSb_2, AuSb_2$.

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

Single crystals of PtP_2 , $PtSb_2$ and $AuSb_2$ were synthesized in evacuated silica glass tubes. The crystal structures of PtP_2 [$a = 5.7007(2)$ Å, $u = 0.38937(8)$], $PtSb_2$ [$a = 6.4523(1)$ Å, $u = 0.37514(4)$] and $AuSb_2$ [$a = 6.6618(1)$ Å, $u = 0.37550(4)$] were refined to $R1 = 0.0164$, 0.0170 and 0.0212 , respectively. We will report on the systematic changes in Debye temperature θ_D in pyrite-type compounds.

鉄・金・白金族遷移金属のニクトゲン(第15族元素)およびカルコゲン(第16族元素)化合物の多くが黄鉄鉱型をとる。黄鉄鉱型化合物は、対称性の高さに起因した系統的でユニークな結合距離やスピン状態変化が観測される[1,2]。単結晶構造解析では Debye-Waller 因子から各サイトの Debye 温度 θ_D を見積もることができる[1,2]。Debye 温度は硬度や融点に関連した物質の固有値である。

今回、金・白金族成分の黄鉄鉱型化合物単結晶を封入管法により作製し、リガク社製 XtaLAB Synergy による単結晶構造解析を行い、Debye-Waller 因子を測定した。精密構造解析により得られた Debye-Waller 因子から、黄鉄鉱型化合物の Debye 温度 θ_D を見積もり、原子間距離を指標に比較した。ニクトゲンとカルコゲンを問わず黄鉄鉱型化合物には大きな規則性があることが判明した。図1に陽イオン M と陰イオン X の異方性温度因子 U_{12} の X-X 距離に対する変化を示した。 U_{12} においても系統的な変化が観察される。この変化は、M-X と X-X 結合の強さの差により現れ、X-X 共有結合が強い場合には、X-X に垂直な偏角振動が有意

になる。M-X 結合より X-X 結合が弱い場合は、X-X 結合方向に振動の振幅が大きくなり、陰イオン X の熱振動楕円体はラグビーボール型になる。

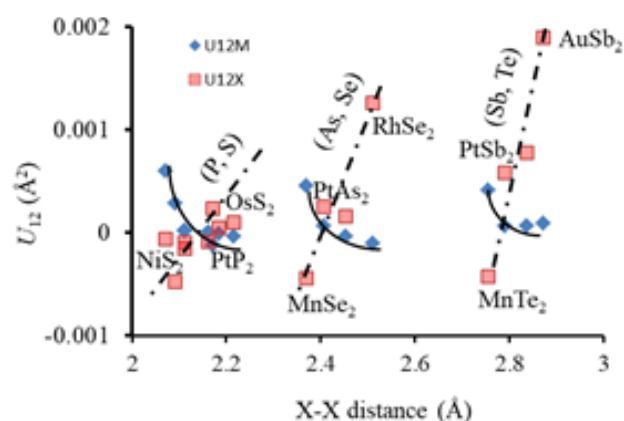


Fig. 1. Anisotropic thermal parameter U_{12} versus X-X distances in MX_2 pyrite-type compounds.

[1] M.Tokuda et al. Zeit. Krist. 234 (2019) 371

[2] A.Yoshiasa et al. J.Cryst.Growth, 574 (2021) 126327

Keywords: $AuSb_2$, $PtSb_2$, pyrite-type compounds, single crystal diffraction, Debye temperature

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

Oral presentation

R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

Chairperson: Ryo Yamane, Hiroaki Ohfuji, Kazuki Komatsu(The Univ. Tokyo)

Mon. Sep 19, 2022 9:00 AM - 12:15 PM B251 (Adv. Edu. Res. Bldg. B-2F)

[Chairperson]

Ryo Yamane: R2-01 - R2-04

Hiroaki Ohfuji: R2-05 - R2-08

Kazuki Komatsu: R2-09 - R2-13

10:30 AM - 10:45 AM

[3Lecture-101-12-7add]Break time

ウッシング石 ($\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$) における Si-Al の配置と水素結合： 多核種 NMR 及び第一原理計算による解明

薛 献宇* (岡大・惑星研)

Si-Al distribution & hydrogen bonding in ussingite ($\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$): Unraveled by multi-nuclear NMR and first-principles calculation

Xianyu Xue* (Okayama Univ., IPM)

Introduction. Ussingite ($\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$) is a mineral with a unique partially interrupted framework structure [1,2]. It contains four tetrahedral (T) sites, of which T1 & T2 are Q^4 (i.e., having 4 next nearest neighbor (NNN) T sites), and T3 & T4 are Q^3 (i.e., having 3 NNN T sites). Their NNN environments are as the following (in brackets): T1(1T2,1T3,2T4), T2(1T1,2T3,1T4), T3 (1T1,2T2), T4(2T1,1T2). Hydrogen was found to be in the T4-O8-H \cdots O2-T3 configuration, with a short hydrogen-bonding O8 \cdots O2 distance (2.481 Å)[2]. In the ordered structure, T1 is occupied by Al, and the other T sites are occupied by Si. Previous X-ray and neutron diffraction [1,2,3] and ^1H , ^{29}Si NMR [4,5] studies gave contradictory conclusions as to whether Al-Si disorder exist, and which site Al is disordered into. It is commonly observed from studies of partially depolymerized aluminosilicate glasses that Al preferentially enters into more polymerized Q^4 units. Constraining the Si-Al distribution in ussingite may provide a general crystal chemical understanding of the partition behavior of Al in partially depolymerized aluminosilicate structure. How the Si-Al disorder affects the strong hydrogen bonding is also of crystal chemical significance. In this study, I unambiguously clarified the Si/Al distribution and its effect on the hydrogen bonding in ussingite via combined comprehensive NMR measurements and first-principles calculation.

Methods. NMR measurements were performed on a natural ussingite sample from Lovozero alkali Massif, Russia using a Varian 9.4 T Unity-Inova spectrometer and 2.5 mm T3 MAS probe. First-principles calculations (energy & NMR parameters) were performed with the GIPAW method using the Quantum-ESPRESSO package (v.7.0). Both the ordered structure and various models for Si-Al disorder in ussingite were studied. For the latter, a 2x2x2 supercell (256 atoms) with one pair of Al-Si exchanged between a T1 site and each of its NNN (1T2, 1T3, 2T4), as well as between a pair of remote T1 and T2 sites were examined. For each calculation, the crystal structure was first fully relaxed before NMR calculation. The PAW-pseudopotential and PBEsol functional (from the PSLibrary) was adopted.

Results & Discussion. ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR of ussingite revealed three main peaks near -84.2, -87.9 and -96.5 ppm, which may be attributed to $Q^3(1\text{Si}2\text{Al})$, $Q^3(2\text{Si}1\text{Al})$ and $Q^4(3\text{Si}1\text{Al})$, corresponding to T4, T3 and T2 site, respectively, in the ordered structure. In addition, three weaker peaks near -80.8, -91.6 and -97.3 ppm were also revealed, which may be attributed to $Q^3(3\text{Al})$, $Q^3(3\text{Si})$ and $Q^4(3\text{Si}1\text{Al})$ (of somewhat different local structure from that of ordered structure). These peaks can be accounted for only by Si-Al disorder between T1 and T2 sites (about 3.5%) while obeying Al avoidance principle, contrary to previous speculations of disorder between T1 and T3 [3,5] or lack of disorder [2,4]. ^1H MAS NMR revealed a main peak near 13.8 ppm (with a shoulder near 13.3 ppm), a group of three weaker peaks near 15.8, 15.5, 15.2 ppm and another weaker peak near 11.0 ppm, similar to that reported for a sample of different locality [5]. Our 2D ^1H DQ MAS NMR confirmed that all these peaks belong to the same structure. ^{23}Na and ^{27}Al 3QMAS NMR data are also consistent with local structural disorder.

Interpretation of the NMR data was greatly facilitated by first-principles calculation. The calculation revealed that Si-Al exchange between NNN T1 and T2 (T1-O-T2) is energetically most favorable and thus the most plausible model; the other models with Si-Al exchange between NNN T1-T3, T1-T4, or remote T1-T2 sites, which are accompanied by formation of Al-NBO (non-bridging oxygen), AlOH and/or Al-O-Al, gave higher energies (by 28~68 kJ/mol) and thus less plausible, consistent with the known unfavorable formation of Al-NBO and AlOH (relative to Si counterparts) and Al avoidance principle. The calculated ^{29}Si and ^1H chemical shifts of the model with Al-Si exchange between NNN T1-T2 agree well with the observed NMR data and shed light on their assignment. The main ^1H NMR peak near 13.8 ppm correspond to OH in the ordered structure, and those near 15 and 11.0 ppm can be attributed to OH that are either bonded or hydrogen-bonded to a Si (T3, T4) that is NNN of a substituted T1 or T2 site. The relative intensities of the ^1H NMR peaks are also consistent with that expected from the extent of Al-Si disorder revealed by ^{29}Si NMR. To my knowledge, this is the first study that has clearly revealed relationship between changes in hydrogen bonding strength and Si/Al disorder.

In conclusion, this study has unambiguously revealed the presence of about 3.5% Si-Al disorder between T1 & T2 sites (both Q^4) in ussingite, which is accompanied by formation of OH of both stronger and weaker hydrogen bonding (larger and smaller ^1H chemical shift). These results provided insights into the partition behavior of Si-Al in partially depolymerized aluminosilicate structure and its relationship with hydrogen bonding strength.

References: [1] Rossi et al. 1974 Am Mineral 59, 335-340; [2] Williams & Weller 2012 Phys Chem Mineral 39, 471-478; [3] Ribbe 1974 Am Mineral 59, 341-344; [4] Oglesby & Stebbins 2000 Am Mineral 85, 722-731; [5] Johnson & Rossman 2004 Phys Chem Mineral 31, 115-121.

Keywords: ussingite, Si-Al disorder, hydrogen-bonding, NMR, first-principles calculation

Corresponding author: xianyu@okayama-u.ac.jp

Vivianite の脱水・酸化に伴う構造変化

山根 峻*, 川又 透, 杉山 和正 (東北大 金研), 大嶋 江利子 (一関高専)

Structural change of vivianite induced by dehydration and oxidization

Ryo Yamane*, Toru Kawamata, Kazumasa Sugiyama (IMR, Tohoku University),

Eriko Ohshima (National Institute of Technology, ICHINOSEKI College)

研究の背景

Vivianite (藍鉄鉱: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) は、リンに富んだ花崗岩ペグマタイトなどに産出する含水鉄リン酸塩鉱物である。結晶構造は、鉄八面体とリン四面体によって構成される層状構造が水素結合を通じて積層している。結晶に含まれる一部の Fe^{2+} は酸化された状態にあり、2価および3価の Fe が占有する八面体ダイマー (Fe 八面体ダイマー) 間で電荷移動遷移が起きている[1]。Vivianite に含まれる Fe^{2+} の酸化は昇温・脱水とともに進行し、120 °C 付近で、明瞭なブラッグピークを示さない santabarbarite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) に変化する。最近我々の研究グループは vivianite, santabarbarite の Fe の価数を電気化学的に制御して、Li の挿入・脱離が繰り返して起きることを発見した。これは vivianite-santabarbarite 系鉱物が Li イオン電池の正極活性物質となりうることを示している。Li イオンの挿入・脱離のメカニズムを原子レベルで解明するためには、脱水・酸化による vivianite および santabarbarite の構造変化を調べることが重要である。そこで本研究では、vivianite の 90 °C までの高温その場単結晶構造解析と santabarbarite (vivianite を 120, 500 °C で焼成した試料) の異常散乱法を用いた環境構造解析を行った。

実験方法

Vivianite の単結晶試料は、ルーマニア産の天然試料を用いた。Santabarbarite の焼成に用いた vivianite 粉末試料は、Chiba et al., (2020) [2] を参考に硫酸鉄・七水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) とリン酸水素ナトリウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) を蒸留水中で反応させ合成した。単結晶 X 線回折実験は、ハイブリッドピクセル検出器搭載単結晶 X 線構造解析装置 Synergy (Rigaku) を用いて -53 °C, 22 °C, 77 °C および 90 °C で実験を行った。異常散乱法を用いた環境構造解析は、KEK-PF の BL7C において Fe K 吸収端 (7.111 keV) -300 および -25 eV のエネルギーを用いて行い、差分コントラストから Fe 原子周囲の環境構造情報 $\text{RDF}_{\text{Fe}}(r)$ を得た。

結果および考察

90 °C の X 線構造解析実験では、層状構造の積層乱れに由来する回折ピークのブロードニングが観測でき、さらに空間群 $C2/m$ の C 並進対称性を

破る反射も観測された。詳細な構造解析の結果、この対称性の低下は vivianite の層状構造が脱水しやすい層と、脱水しにくい層に分化することが原因と判明した。一方、vivianite と santabarbarite の中間相と報告のある metavivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [3] の存在を示唆する層の積み重なり方のずれは確認されなかった。Santabarbarite の環境構造解析によって得られた $\text{RDF}_{\text{Fe}}(r)$ では、焼成温度に関わらず vivianite の結晶構造から計算した Fe に関する部分二体相関関数で概ね説明できるが、 c 軸長 (=4.72 Å) に対応する $\text{RDF}_{\text{Fe}}(r)$ のピークのみ低 r 側にシフトしている様子が確認された (図 1 の赤矢印)。この c 軸方向の収縮は電荷移動遷移に関与する Fe 八面体ダイマーの酸化状態の変化で説明できることがわかった。以上より、vivianite の構造変化として、まず加熱脱水により積層の周期性が乱され、さらに、脱水に付随した酸化により層面内の構造も変化する。この脱水・酸化による構造変化の延長で vivianite はブラッグピークを示さない santabarbarite に変化するが、500 °C まで熱しても vivianite からの大きな構造変化は起きないと考えられる。

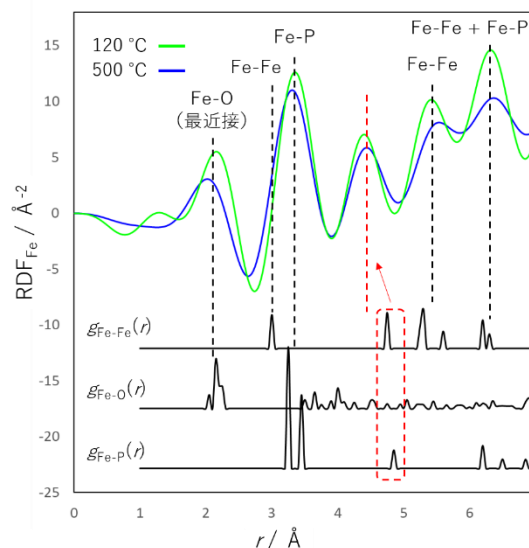


図 1. Santabarbarite の RDF と vivianite の結晶構造から計算される Fe に関する部分二体相関関数の比較

[1] Amthauer, G. and Rossman, G. R. Phys. Chem. Minerals, 11, 37-51 (1984)

[2] Chiba, K. et al., J. Mineral. Petrol. Sci. 115, 485-489 (2020)

[3] Chukanov, N. V., et al., Mineral. Mag. 76, 725 (2012).

Keywords: vivianite, dehydration, oxidization

*Corresponding author: ryo.yamane.c2@tohoku.ac.jp

Ba 含有カルサイトにおける炭酸イオンの静的無秩序状態の実験的証拠

鍵裕之*, 丸形詩歩, 伊地知雄太, 小松一生 (東大院理)

薛献宇 (岡山大惑星物質研), 杉山和正 (東北大金研)

Experimental evidence of static disorder of carbonate ions in Ba-doped calcite

Hiroyuki Kagi*, Shiho Marugata, Yuta Ijichi, Kazuki Komatsu (UTokyo),

Xianyu Xue (Okayama Univ.), Kazumasa Sugiyama (Tohoku Univ.)

炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、ファエライトの3つの多形がある。常温常圧条件での炭酸塩の安定相は陽イオンのイオン半径に依存し、 Ca^{2+} よりも小さな陽イオンの炭酸塩はカルサイト構造、 Ca^{2+} よりも大きな陽イオンの炭酸塩はアラゴナイト構造となる。したがって Ca^{2+} よりもイオン半径が大きい Sr^{2+} や Ba^{2+} はカルサイトの結晶構造には不適合である。Sr あるいは Ba を高濃度で取り込んだ非晶質炭酸カルシウムを合成し、それを高圧あるいは高温条件下で急速に結晶成長させると不適合元素である Sr あるいは Ba を最高で70%近く取り込んだ“カルサイト”が得られる(Saito et al., 2020)。Sr や Ba がカルサイトの構造中に取り込まれると、単位胞体積が増加するとともに113反射が消失し、 CO_3 イオンが無秩序状態となる。カルサイトは1275 K以上の高温条件下で CO_3 イオンの回転を伴う動的無秩序状態となることが知られているが(Ishizawa et al., 2013)、Baを含むカルサイトでの113反射の消失は室温条件下で観察されており、Saito et al. (2020)は分子動力学計算に基づいて、 CO_3 イオンがわずかずつ歪んだ構造に配置されている静的無秩序状態を提案した。本研究ではバリウムを構造中に取り込んだカルサイトを試料として、さまざまな実験的手法を用いて、このモデルの正当性を検討した。

Baを含む非晶質炭酸カルシウムを400°Cで2時間加熱することでBaを結晶構造中に取り込んだ

Keywords: amorphous calcium carbonate, barium, calcite, static disorder

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

カルサイトを得た。 ^{13}C MAS NMR は ^{13}C を濃縮した試料を用いて、岡山大惑星物質研に設置されている Bruker Avance NEO 400 を用いて測定した。Ca K 吸収端 XAFS スペクトルは KEK PF の BL-12C で測定した。低温条件下での X 線回折(XRD)は東北大金研の Rigaku XtaLAB Synergy を用いて測定した。示差走査熱量分析(DSC)は93 K から 303 K の領域で10 K/minの温度上昇率で測定した。

113反射が消失しているBaを含むカルサイトが仮に動的無秩序状態にあったとすると、低温下では炭酸イオンが秩序化状態へ相転移する可能性がある。290 K で113反射が消失しているBaを含むカルサイトは、91 K でも113反射は現れず、低温条件下でも無秩序状態を保持していることがわかった。DSCの結果からも、Baを含むカルサイト中の CO_3 イオンが秩序状態から無秩序状態へ相転移するのに対応する吸熱ピークは観察されなかった。

^{13}C MAS NMR スペクトルは、Ba濃度の増加に伴って系統的な化学シフトの変化を示し、カルサイト中のBaイオンによるCaイオンのランダムな置換と調和的な結果となった。Ca K-吸収端 XAFS スペクトルと赤外吸収スペクトルから、Ba含有量の増加とともに CO_3 イオンの対称性が低下することが示された。本研究はカルサイトに不適合なBaが取り込まれることによってカルサイト結晶内の局所構造が変化し、室温条件下での CO_3 イオンの静的無秩序状態を引き起こされることを示した。

Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ からの炭酸カルシウム生成メカニズム

興野純, 長谷川拓紀, 岡田慧 (筑波大学生命環境系)

Mechanism of calcium carbonate formation from portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Atsushi Kyono*, Hiroki Hasegawa, Satoru Okada

(Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba)

【はじめに】地球温暖化問題は、人類の生存を脅かしかねない極めて深刻な地球環境問題である。日本政府は、国内の温室効果ガスの排出を 2050 年までに実質ゼロにする「2050 年カーボンニュートラル宣言」を発表している。この達成のためには、二酸化炭素の排出量削減だけでなく、吸収量を増加させる必要がある。二酸化炭素吸収量の増加への取り組みの一つに、二酸化炭素回収・貯留(Carbon dioxide Capture and Storage; CCS)がある。Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、炭酸塩化反応 $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ によって、大気中の二酸化炭素を炭酸カルシウムとして固定することができる代表的な物質の一つとして知られている。Portlandite の炭酸塩化は、温度、相対湿度 (RH), CO_2 濃度、表面積等が影響することが知られているが、portlandite の炭酸塩化には異なる反応プロセスが存在している可能性も示唆されている (Falzon et al. 2020)。そこで本研究では、portlandite が炭酸塩化する過程で形成される炭酸カルシウムに着目して実験を行った。

【実験方法】 Milli-Q 水を沸騰し脱気した後、 N_2 ガスバブリングを 15 分間行った。作成した脱炭酸水 100 ml を入れた三角フラスコに、 CaCO_3 (富士フィルム和光純薬) を 900°C で 2 日間加熱し生成した酸化カルシウム (CaO) を入れ、フラスコ内を N_2 ガスで満たした後、ゴム栓をして 24 時間スターラーで攪拌した。粉末 X 線回折 (XRD) の結果、portlandite が形成されたことを確認した。合成した portlandite は、 CO_2 ガスを満たし RH を変えた (0%, 30%, 60%, 99%) デシケータ内に置き、最長 3 週間 CO_2 ガスに晒した。試料は、KEK-PF, BL8B にて放射光 XRD 測定を実施した。

【実験結果】粉末 XRD の結果を図 1 に示す。RH = 0% では 3 週間でも炭酸カルシウムは形成されなかった。一方、RH = 30% では 2 日後に calcite が形成し、RH = 99% では 24 時間後に完全に calcite に変化していた。ところが、RH = 60% では、12 時間後から calcite だけでなく、aragonite と vaterite の 3 相の回折ピークが確認された。これらは少なくとも 14 日間存続していた。本研究の結果、RH に従って calcite の生成が促進されることが確認できたが、さらに、portlandite の炭酸塩化は RH = 60% のときには、RH = 30%, 99% のときとは異なる反応経路を示す可能性が示唆された。

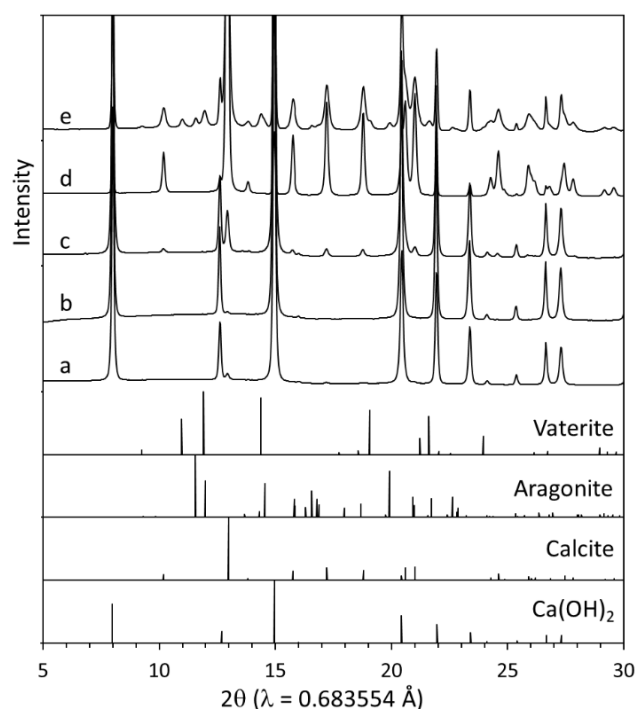


図 1. 放射光粉末 XRD パターン。(a)出発物質の portlandite および、(b) RH = 0% で 3 週間、(c) RH = 30% で 2 日間、(d) RH = 99% で 24 時間、(e) RH = 60% で 2 週間 CO_2 雰囲気中に晒した portlandite。

Keywords: Carbon dioxide Capture and Storage (CCS), Portlandite, calcite, aragonite, vaterite

*Corresponding author: kyono@geol.tsukuba.ac.jp

準結晶の原子配列と結晶外形の可視化

門馬 綱一* (国立科博) 高倉 洋礼 (北大工)

Visualization of crystal structures and morphology of quasicrystals

Koichi Momma* (NMNS), Hiroyuki Takakura (Hokkaido Univ.)

準結晶(quasicrystal)とは、並進周期性をもたず、したがって繰り返し単位としての単位格子もないが、原子配列に高い秩序性を有する物質である。5回、8回、10回、12回対称など、周期的結晶ではありえない対称性を有し、またアモルファスとも異なり離散的な回折図形を与える。1984年に準結晶を発見したダン・シェヒトマン博士は2011年、ノーベル化学賞を受賞した。また、天然の鉱物としても、2011年に icosahedrite ($\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$)が、2015年には decagonite ($\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_3$)が、いずれも隕石由来の粒子中に見つかっている。こうした準結晶の構造や結晶外形などを統一的に可視化するため、結晶構造、電子・核密度、結晶外形など3次元データの統合可視化システムである VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analyses) を拡張した。

準結晶の構造表現にはいくつかの手法があり、たとえばペンローズ・タイリングは2種類の特定の菱形で規則的に平面を充填していくことで作成できる。同様にペンローズ・タイリングの3次元版である AKN タイリングも、2種類の特定の菱形六面体(黄金六面体)で空間を充填することで作り出すことができ、準結晶の構造はそれらの菱形や菱面体を原子修飾したものとして表現できる。一方、次元を拡張し、5次元や6次元空間における周期構造の3次元断面として表現することも可能であり、VESTA では後者の手法をとった。

従来、準結晶構造の可視化は一定範囲の原子位置を3次元の直交座標系に書き出してから行っていたが、可視化の時点では高次元対称性の情報が失われていた。また、高次元空間を用いた構造表現では、原子は点ではなく、物理空間と直交する補空間方向に大きさを持った立体(占有領域: occupation domain)であり、その立体と物理空間との交点に原子が現れるため、補空間の可視

化や、補空間と物理空間を結びつけた可視化も必要である。そこで、VESTA 内部で6次元まで扱えるよう拡張し、高次元空間で記述された準結晶の構造情報を保持できるようにした。また、フェイズ歪みを与えることで高次元結晶データから近似結晶データの導出も可能である。

準結晶の構造データは QUASI07_08 package の入力ファイル形式*.atm および*.pod から読み込む。準結晶の原子配列を広範囲にわたって導出するには、実際の3次元空間に見えている原子数より桁違いに多くの5~6次元座標を計算し、物理空間との交差判定を行わなければならない、その計算時間を高速化するための最適化も行った。例えば、物理空間と占有領域の距離判定を早い段階で一度行い、一定以上距離が遠い占有領域については、その形状(頂点座標)の計算や物理空間との交差判定を省略することで、レスポンスを大幅に改善した。今後は、ユーザーインターフェースの拡張、補空間における占有領域の可視化などを実装し、次期バージョン VESTA4としてリリース予定である。

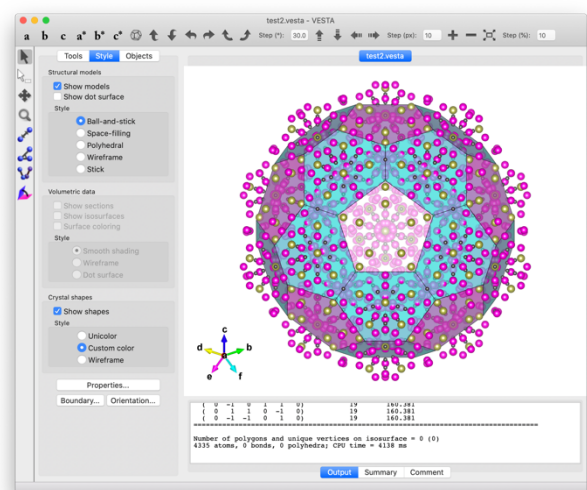


図.1: 仮想的な準結晶外形図に重ね合わせた Yb-Cd 正二十面体準結晶の原子配列。

Keywords: quasicrystal, aperiodic structure, VESTA

*k-momma@kahaku.go.jp

アナンケオンに基づいた珪酸塩液体中の拡散機構の議論

則竹 史哉 (山梨大・院総合) *

Discussion on the diffusion mechanism in silicate liquids based on anankeon

Noritake Fumiya*

Accurate knowledge of the diffusion mechanism of network-forming elements in silicate liquids is essential for modeling transport properties such as the viscosity and diffusivity. In the silicate liquids, there are two structural components, one is the network consisting of corner-linked SiO₄ tetrahedra, and another one is network-modifying cations such as alkali and alkali earth ions (Wright, 1998, *J. Non-Cryst. Sol.*). Previous studies focusing on diffusion of alkali elements in silicate liquids have revealed that alkali elements diffuse via thermal hopping event through diffusion pathway made of SiO₄ network (Horbach et al., 2001, *Chem. Geol.*; Noritake, 2017, *J. Non-Cryst. Sol.*). However, the elemental process of network-former diffusion left poorly understood.

In this study, I will discuss the diffusion mechanism of network forming elements in sodium silicate liquids using force-field molecular dynamics simulations. The main findings on this study is existence of local and rare long flight events, especially in acidic liquids. Oxygen atoms diffuse similar to a site exchange through the non-bridging oxygen state. However, the diffusion of silicon atoms is somewhat complicated. Silicon atoms diffuse via two process, one is rare/local long flight during bond-exchange event, and another is network deformation after a bond-exchange event. Adding to my previous work written above (Noritake, 2021, *J. Non-Cryst. Sol.*), I will discuss using anankeon. Anankeon is the conceptual particle represents excitation (or intermediate) state in bond-exchange event, and named after Greek goddess of fate, Ananke. Concept of anankeon successfully explain the deformation of simple glass and liquids, and formularization of viscosity (Bellissard and Egami, 2018, *Phys. Rev. E*). Anankeon in silicate liquids, its characteristics, and its relation with mechanical properties will be discussed.

Keywords: Silicate Liquids, Molecular Dynamics Simulations, Diffusion

*Corresponding author: fnoritake@yamanashi.ac.jp

Oral presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

📅 Mon. Sep 19, 2022 9:00 AM - 12:00 PM JST | Mon. Sep 19, 2022 12:00 AM - 3:00 AM UTC | 📍 B253 Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Keisuke Fukushi (Kanazawa Univ.), Tadashi Yokoyama (Hiroshima Univ.), Satoshi Utsunomiya (Kyushu Univ.)

[Chairperson]

Keisuke Fukushi: R4-01 - R4-04

Tadashi Yokoyama: R4-05 - R4-08

Satoshi Utsunomiya: R4-09 - R4-11

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

[R4-01] Surface diffusion analysis of hydroxide minerals experiencing dehydration by quasi-elastic neutron scattering

*Takuo Okuchi¹, Yuhei Umeda¹, Naotaka Tomioka², Yusuke Seto³, Takeshi Yamada⁴ (1. Kyoto Univ., 2. JAMSTEC, 3. Osaka Metro. Univ., 4. CROSS Tokai)

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

[R4-02] Pore size dependence of the rates of water infiltration and air dissolution inside a rock

*Tadashi Yokoyama¹, Satoki Shintaku³, Naoki Nishiyama² (1. Hiroshima Univ., 2. AIST, 3. Hiroshima Pref. Government)

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

[R4-03] Amorphous nanoparticles: clay minerals?

*Katsuhiko Tsukimura¹, Kazuko Manpuku¹, Yoko Miyoshi¹, Masaya Suzuki¹, Tetsuichi Takagi¹, Shin-ichiro Wada² (1. AIST, 2. Kyusyu Univ.)

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

[R4-04] Inhibition effects of polysaccharides on dolomitization at high temperatures

*Yang Wei¹, Hiromi Konishi¹ (1. Niigata Univ.)

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

[R4-05] Contribution of organic molecules in plant opal to silica nanoparticle formation

Nozomu Yamazaki¹, *Jun Kawano¹, Noriaki Ozaki², Kyoto Miwa³, Takaya Nagai¹ (1. Hokkaido Univ. Sci., 2. Akita Pref. Univ. Biol. Env., 3. Hokkaido Univ. Env. Sci.)

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

[3Lecture-201-11-6add] Break time

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

[R4-06] Relationship between morphology and crystal orientation in coccoliths analyzed by EBSD

*Toshihiro Kogure¹, Masayuki Utsunomiya² (1. Univ. Tokyo Sci., 2. GSJ, AIST)

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

[R4-07] Solubility of calcium carbonate hemihydrate : Implication for prediction of water chemistry of alkaline lakes

[Presentation award entry]

*Mai Suyama¹, Keisuke Fukushi², Takuma Kitajima¹ (1. Kanazawa Uni. Sci., 2. Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University)

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

[R4-08] Crystallographic characteristics of vaterite in fish otolith

[Presentation award entry]

*Gen Takahashi¹, Taiga Okumura¹, Takayoshi Nagaya¹, Michio Suzuki², Toshihiro Kogure¹ (1. Univ. Tokyo, Sci., 2. Univ. Tokyo, Agri.)

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

[R4-09] Organic matter inclusions in magnetite crystals from BIF

[Presentation award entry]

*Tatsuro Manabe¹, Hiromi Konishi¹ (1. Niigata Univ.)

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

[R4-10] Variation of aragonite axial ratios induced by Na substitution

*Taiga Okumura¹, Michio Suzuki², Toshihiro Kogure¹ (1. Univ. Tokyo Sci., 2. Univ. Tokyo Agric. Life Sci.)

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

[R4-11] Precipitation of dolomite induced by halophilic bacteria: influence of Mg²⁺, Ca²⁺, and HCO₃⁻ concentrations

*Maho Hasegawa¹, Hiromi Konishi¹ (1. Niigata Univ.)

水酸化鋇物の脱水時に起こる表面拡散の中性子散乱解析

奥地 拓生^{1*}, 梅田 悠平¹, 富岡 尚敬², 瀬戸 雄介³, 山田 武⁴

(¹京都大複合研, ²海洋研究開発機構, ³大阪公立大, ⁴総合科学研究機構)

Surface diffusion analysis of hydroxide minerals experiencing dehydration by quasi-elastic neutron scattering

Takuo Okuchi^{1*}, Yuhei Umeda¹, Naotaka Tomioka², Yusuke Seto³ and Takeshi Yamada⁴
(¹Kyoto Univ., ²JAMSTEC, ³Osaka Metro. Univ., ⁴CROSS Tokai)

We previously demonstrated that quasi-elastic neutron scattering is uniquely effective for analyzing hydrogen dynamics in hydrous minerals. In this study, the method is applied for partially-dehydrated hydroxide minerals at high temperatures. Defect-related enhancement of surface diffusion of hydrogen is observed, especially in the partially-dehydrated Mg(OH)₂ which is made of nanometer-sized particles.

含水鋇物の結晶構造においては、共有結合と水素結合の働きによって、動きやすい水素イオンが巧みに保持されている^[1]。一方で含水鋇物の脱水分解の際には、水酸基の結合配向方向の切り替わりや、欠陥を残した水素イオンの跳躍など、水素イオンの多様で活発なダイナミクス（局所的な移動の現象）が出現する^[2,3]。この水素のダイナミクスは、脱水分解のカイネティクスや分解後の組織の形成、および水素イオンの伝導現象などに影響を与えると考えられる重要な現象である。その解析のために中性子準弾性散乱法が特に有効であることを、我々はこれまでの研究で示してきた^[2,3]。

ダイナミクスを示す水素による中性子非弾性散乱の強度を、波数と運動エネルギーの遷移値の関数として計測することで、水素の局所的な空間分布が時間軸上でも変化する現象を捉えられる。このような散乱の二次元的な解析により、水素が結晶構造中を振動、回転拡散や並進拡散する際の移動の距離と跳躍（緩和）時間を併せて求めることが可能になる。ここで復元力のある振動は、計測法としては似る部分もあるが、復元力のない回転拡散や並進拡散とは得られる散乱の形態が異なる。一般的には後者つまり準弾性の計測には前者よりも高いエネルギー分解能が必要であり、その分だけ信号雑音比が減少するなどの理由で良い計測が難しくなる。J-PARC MLF の高エネルギー分解能非弾性分光器 DNA の性能を十分に活かすことで、この準弾性散乱の計測が実現される。

以上の背景を踏まえ、本研究では脱水分解を比較的引き起こしやすい Mg(OH)₂ と γ-Al(OH)₃ を対象として、脱水の途中で出現する新たな水素のダイナミクスの検出と解析を試みた。Mg(OH)₂ 試料には粒径 0.07 μm の微粒子を選択した。一方で γ-Al(OH)₃ 試料には粒径 100 μm 程度の粗粒子を選択した。各試料を脱水分解が完全に終了する温度より 10~50 °C だけ低い温度で数時間保持して、それぞれの部分的な脱水を引き起こした後に、結晶中に残された水素の準弾性散乱を温度を変えて計測した。その結果、両者ともに準弾性散乱強度の増加がみられ、特に Mg(OH)₂ の微粒子においては脱水前からの顕著な強度の増加と緩和時間の減少が計測された。これらの結果は、微粒子の表面付近での多量の欠陥の生成に起因する水素ダイナミクスの発現として統一的に理解することができる。講演ではこのような脱水時に新しく現れるダイナミクスの特徴を詳しく議論するとともに、脱水前の欠陥のない Mg(OH)₂ のダイナミクス^[2,3]との差異に関する比較検討を行う。

謝辞：本研究は科研費（21H04519）の助成を受け、J-PARC MLF 長期課題（2018L0200）の一部として行われました。

- [1] Purevjav, Okuchi *et al.* (2020) IUCrJ, 7, 370.
- [2] Okuchi *et al.* (2018) J. Appl. Cryst. 51, 1564.
- [3] 奥地拓生 (2021) 日本結晶学会誌, 63, 129.

Keywords: hydrous minerals, hydrogen dynamics, dehydration, quasi-elastic neutron scattering.

*Corresponding author: okuchi@rri.kyoto-u.ac.jp

岩石内部の水の浸潤と空気の溶解の速度の間隙径依存性

横山 正* (広大)・新宅郷生(広島県庁)・西山直毅 (産総研)

Pore size dependence of the rates of water infiltration and air dissolution inside a rock
 Tadashi Yokoyama* (Hiroshima Univ.), Satoki Shintaku (Hiroshima Pref. Government), Naoki Nishiyama (AIST)

岩石・鉱物と水との相互作用の速度やメカニズムを考える上で、岩石内部に水がどのように浸潤するかを理解は基本となる。地表付近では、断続的に降水、乾燥、排水が生じる結果、間隙中は水と空気が混在した状態になる。岩石中には一般にさまざまなサイズの間隙が存在し、それぞれのサイズの間隙が水で満たされる割合は、岩石内部に水が流れる時間の増大と共に上昇していく。本研究では、岩石への水の浸潤に伴い、どのサイズの間隙がどのような順序で水で満たされているかを調べた。

実験には、ほぼ石英のみからなるフォンテーヌブロー砂岩を用いた。試料の主な間隙半径は数 μm ～数十 μm であり、半径約10 μm の間隙が卓越する。この岩石のコアの側面を樹脂でシールして実験用試料とした。試料を透水試験装置に設置して一定水頭差下で水を流し、ときどき試料を取り出して全体の水飽和率(間隙中を水が満たす割合)を確認し、水飽和率を63～100%の間で調節した。その後、各水飽和率において、間隙半径毎の水の量を測定した。この測定に用いた「水押し出し法」では、試料の下面にガス圧をかけて、上面に水を押し出す。水が押し出される間隙の半径 r と、かけるガス圧(大気圧との差圧 ΔP)との間には、 $\Delta P = 2\gamma \cos\theta / r$ (式1)の関係がある(γ は界面張力、接触角 θ は0と仮定)。したがって、段階的に ΔP を上昇させて、各段階で押し出された水の量を測定することで、各間隙径毎の水の量がわかる^[1]。

実験の結果、水を流しはじめるとすぐにどの間隙径にもある程度の量の水が入り、全体の水飽和率は63%になった。その後、全体の水飽和率が上がるにつれて、先に細かい間隙が水で満たされ(細

い間隙中の空気が先に消滅する)、遅れて太い間隙も水で満たされていく傾向がみられた。間隙中の空気の多くは、周囲の水に“トラップ”された状態で存在する。細かい間隙中の空気が先に消滅する理由として、間隙が細いほど強い毛管圧が生じるため(式1と同様の関係が成立)、トラップされた空気の内圧が高くなり^[2]、結果として、細かい間隙中の空気ほど間隙を流れる水(大気と平衡)への溶解度が上がり空気の溶解速度も大きくなったと考えられる。

Keywords: Pore size, Infiltration, Entrapped air, Capillary pressure

*Corresponding author: t-yokoyama@hiroshima-u.ac.jp

References

- [1] Nishiyama and Yokoyama (2012) *Water Resources Research*, **48**, W09556
- [2] Nishiyama and Yokoyama (2013) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **122**, 153-169

非晶質ナノ粒子は粘土鉱物か？

月村勝宏¹、万福和子¹、三好陽子¹、鈴木正哉¹、高木哲一¹、和田信一郎²

Amorphous nanoparticles: clay minerals?

K. Tsukimura*, K. Manpuku, Y. Miyosi, M. Suzuki, T. Takagi, S. Wada, S

国際粘土学会と米国粘土学会の傘下にある命名委員会は、「粘土鉱物」を「可塑性および高温で固まる性質の原因となっている層状ケイ酸塩鉱物およびその他の鉱物」と定義している。主要な粘土鉱物は層状ケイ酸塩鉱物だとほとんどの粘土の研究者は考えている。ここでは、粘土の可塑性の原因となっている物質は、層状ケイ酸塩鉱物ではなく、非晶質ナノ粒子であることを検証する。

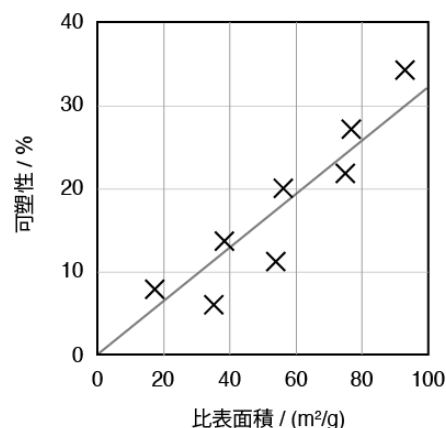
図1は粘土の可塑性は比表面積に比例していることを示している。ここでは、比表面積が非晶質ナノ粒子量に比例するかを、カオリン、ベントナイト、土壌・堆積物に分けて検討した。その結果、比表面積が非晶質ナノ粒子量に比例すること、すなわち可塑性が非晶質ナノ粒子量に比例することがわかった。

カオリンの可塑性や水分量や比表面積が非晶質ナノ粒子量に比例することを示す(図2)。非晶質ナノ粒子量が多い木節粘土と蛙目粘土は可塑性が高いために陶磁器原料となっているが、非晶質ナノ粒子量が少ないジョージアカオリンと関白カオリンは可塑性が低いために化粧品や紙のコーティングに使用されている。非晶質ナノ粒子量は、比表面積や水分量と比例している。

ベントナイトでも、比表面積は非晶質ナノ粒子量と比例する。なお、ベントナイト中の水分量はナノ粒子量と比例しない。それはベントナイトではナノ粒子だけでなくスメクタイトの層間にも水分を含むからだ。

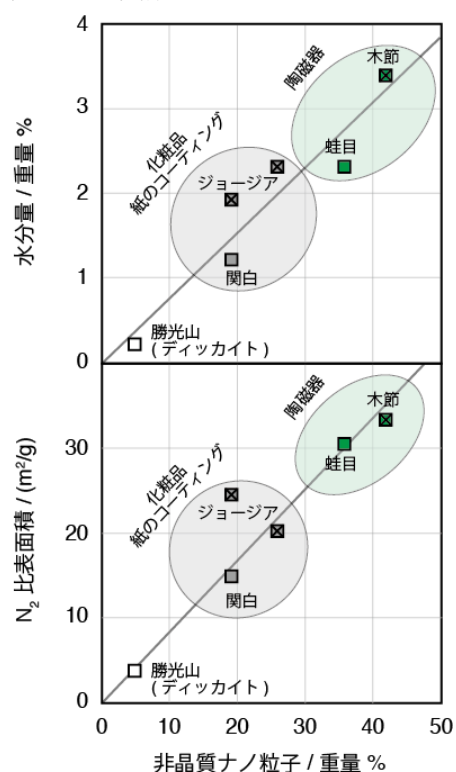
以上から、非晶質ナノ粒子が粘土の可塑性の原因となっていると言える。したがって、層状ケイ酸塩鉱物よりも、非晶質ナノ粒子を粘土鉱物と呼ぶ方が相応しいように思える。

図1 比表面積 vs. 可塑性



LeFever, E. W. J. (1966) Soil plasticity dependency on surface area. Doctor of Philosophy Ph.D Thesis, Oklahoma State University.

図2 カオリンの水分量と比表面積：非晶質ナノ粒子量の関数として



Inhibition effects of polysaccharides on dolomitization at high temperatures

Yang Wei, Hiromi Konishi*(Department of Geology, Niigata University)

The 'Dolomite Problem' is undoubtedly one of the most confusing yet interesting puzzles in geology. As a common carbonate mineral, dolomite has been abundantly developed in numerous ancient sedimentological and diagenetic settings, but is rarely deposited in modern marine sedimentary environments, and is hard to synthesize at low temperatures under seawater conditions in the laboratory. In the available laboratory studies, ordered dolomite can only be formed by hydrothermal experiments at high temperatures, which suggests that the dolomite formation is likely a kinetically controlled process. Recently, the microbial model for dolomite formation has been popular. It has been suggested that microbial activity can serve as the key to overcoming kinetic barriers to promoting dolomite precipitation. However, to date, there are no convincing examples of microbial dolomites from laboratory work that can be widely accepted.

The effect of dissolved polysaccharides (carboxymethyl cellulose and agar) on dolomite precipitation at 200 °C was investigated in this research and the results of our experiments demonstrate that the transition from calcite to dolomite is inhibited in polysaccharide-bearing solutions. The decomposition products of polysaccharides will adsorb onto the reaction interface, and thus prevent dissolution and precipitation processes. This indicates that microbial activity is not always favorable for dolomite formation in certain conditions.

Keywords: dolomite problem, polysaccharides, dolomitization

Corresponding author: hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp

プラントオパールに含まれる有機分子のシリカナノ粒子形成への寄与

山崎望（北大院理）・川野潤*（北大院理）・尾崎紀昭（秋田県立大生物資源）・
三輪京子（北大院環境）・永井隆哉（北大院理）

Contribution of organic molecules in plant opal to silica nanoparticle formation

Nozomu Yamazaki (Hokkaido Univ.), Jun Kawano* (Hokkaido Univ.), Noriaki Ozaki (Akita Pref. Univ.),
Kyoko Miwa (Hokkaido Univ.), Takaya Nagai (Hokkaido Univ.)

【はじめに】 イネ科植物は、含水非晶質シリカ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を多量に集積することが知られており、ストレス耐性の向上や光合成促進の効果を獲得していると考えられている。これらの非晶質シリカはプラントオパールと呼ばれ、根に存在するトランスポーターを介して能動的に取り込まれた土壤中のケイ酸分子が、水とともに輸送された先で重合を繰り返して固化したものである。従来、このケイ酸重合は蒸散に伴う組織中のケイ酸濃度上昇によって進行すると考えられてきた。近年、イネ科ソルガムからケイ酸重合活性を示す Slp1 タンパク質が発見され、イネ科植物においても有機分子の関与するシリカ形成プロセスの可能性が示唆されるようになったが、そのような有機分子がどのようにシリカ形成に関与しているかはいまだ不明である。本研究では、Slp1 タンパク質中のケイ酸重合活性を示すペプチド（以下 Slp1 ペプチド）を用いて合成したシリカについて、分子構造解析や微細構造観察を行い、イネ科植物中のケイ酸重合過程における有機分子の働きと、形成されるシリカの特徴を明らかにすることを目的とした。

【実験手法】 Slp1 ペプチドとケイ酸溶液、リン酸緩衝液を、pH およびケイ酸濃度を実験ごとに変えて混合し、含水非晶質シリカの合成を行なった。得られた析出物は遠心分離で回収し、純水で洗浄したのちに 40°C で乾燥した。また Slp1 ペプチドの活性を確認するために、Slp1 ペプチド中の塩

基性アミノ酸リシンを中性アミノ酸アラニンに置換したペプチドを添加した条件と、有機分子を添加しない条件でも合成を行った。合成試料は電界放出形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) による微細構造観察を行うとともに、顕微赤外分光分析 (顕微 FT-IR) により分子構造の解析を行った。

【結果と考察】 Slp1 ペプチドによるシリカの析出には pH 依存性があり、反応溶液の pH が 6~9 のとき、混合直後から析出が始まるのが確認された (ケイ酸 24.4 mM, ペプチド 1 mg/mL)。pH が 6~8 の条件では、実際のプラントオパールにも見られるようなナノ粒子が形成されたのに加え、pH の上昇に従い粒子径が小さくなる (最大 600 nm、最小 50 nm 未満) ことが確認された。pH 8~9 では塊状の析出物が得られ、ナノ粒子は観察されなかった。

FT-IR を用いて析出物の赤外分光測定を行い、Si-O 結合に起因する $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲の吸収ピークから SiO_4 四面体の四員環/六員環比を計算した結果、pH 6~8 で形成するナノ粒子析出物の四員環割合は約 75% でほぼ一定となり、pH 8~9 で形成する塊状析出物や Slp1 ペプチドを添加せずに合成した試料よりも高い値を示した。この結果は、植物由来の有機分子により、形成するシリカ構造に明確な重合促進の特徴が現れることを示したものであり、このようなシリカの特徴は、プラントオパール形成における有機物の関与を裏付ける際の着目点の一つとなり得る。

Keyword: plant opal, silicification

*Corresponding author: j-kawano@sci.hokudai.ac.jp

Oral presentation

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Keisuke Fukushi (Kanazawa Univ.), Tadashi Yokoyama (Hiroshima Univ.), Satoshi Utsunomiya (Kyushu Univ.)

Mon. Sep 19, 2022 9:00 AM - 12:00 PM B253 (Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F)

[Chairperson]

Keisuke Fukushi: R4-01 - R4-04

Tadashi Yokoyama: R4-05 - R4-08

Satoshi Utsunomiya: R4-09 - R4-11

10:15 AM - 10:30 AM

[3Lecture-201-11-6add] Break time

EBSDによるココリス中方解石の結晶方位解析

小暮敏博*¹, 宇都宮正志² (1.東大・院理、2.産総研・地調)

Relationship between morphology and crystal orientation in coccoliths analyzed by EBSD

Toshihiro Kogure*¹ and Masayuki Utsunomiya² (1. Univ. Tokyo, 2. GSJ, AIST)

Analysis of the relationship between morphology and crystal orientation in coccoliths, calcified scales formed by coccolithophores, is important to discuss their biomineralization process and evolutionary history as a nannofossil. Previously we demonstrated that electron back-scattered diffraction (EBSD) with high-resolution scanning electron microscopy (SEM) was effective for the analysis (e.g., Saruwatari et al., 2006). In the present study, we applied this technique to placolith-type hetero coccoliths of *Umbilicosphaera* species including extinct and extant ones. It was found that extant *U. sibogae* and *U. foliosa* have similar crystal orientation of calcite (V-unit) forming the distal shield but extinct *U. patera* which is considered as their most recent ancestor definitely has different orientation.

単細胞の植物プランクトンである円石藻がその細胞表面につくる直径数 μm のココリス (coccolith、円石) は、有機質の基板 (base plate) とその周囲に形成された複数の方解石結晶で構成され、種に独特の形態をもっている。その形態と方解石との結晶方位との関係は、生体鉱物としての結晶形成機構や有用な示準化石としてのココリスの進化系統を論じるための有益な情報と考えられる。以前我々はココリスの形態と結晶方位との関係を解析するために SEM 内の電子後方散乱回折 (EBSD) 解析が有効であることを示した (Saruwatari et al., 2006)。その後 EBSD は岩石などの多結晶試料の結晶方位解析手法として広く普及したが、このような微小な無研磨試料への応用はあまり見られない。今回の研究では円石藻 *Umbilicosphaera* 属の進化系統に連なった円錐台の形状をもつ複数のココリスについて、その錐面を構成する方解石 (V-unit) の結晶方位を決定し、その形態との関係や種間の差異について考察した。

試料はインド洋で採取された石灰質軟泥コアのいくつかの層準から採取されたココリスで、純水に分散させ軟泥を、Au-Pd 膜を形成した<001>

方位のシリコン基板に滴下し、乾燥後カーボン膜を形成して SEM-EBSD 分析に供した。SEM は cold-FE 電子銃をもつ Hitachi S-4500 で、高解像度の形態観察は 2kV で行い、EBSD 測定は 20 kV で行なった。EBSD パターンは Noran PhaseID を用いて記録し、その方位解析は自作のプログラム (Kogure, 2003) で行なった。最後にココリスを形成する全方解石の結晶方位がココリスの中心軸について対称であると仮定して、基板に対するココリスの傾きを Excel の Solver で決定して結晶方位を補正した。

70°傾斜の基板に乗ったココリス中の方解石結晶は $\sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の大きさであるが、最適な分析箇所を選べば結晶方位解析が十分可能な EBSD パターンを取得することができた。その結果、現生種の *U. sibogae* と *U. foliosa* ではその形態がかなり異なっているがほぼ同一の結晶方位をもつ一方、この2つに最も近い祖先種と考えられる絶滅種の *U. patera* では錐面を構成する{104}面の仰角が 10°程度小さくなっており、形態的な違いの主因となっていることが明らかとなった。

Keywords: coccolith, calcite, crystal orientation, EBSD

*Corresponding author: kogure@eps.s.u-tokyo.ac.jp

炭酸カルシウム 1/2 水和物の溶解度 : アルカリ塩湖水質への示唆

酢山真衣, 福士圭介, 北島卓磨 (金沢大)

Solubility of calcium carbonate hemihydrate

: Implication for prediction of water chemistry of alkaline lakes

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

炭酸カルシウムは無水炭酸カルシウムのカルサイト、アラゴナイト、バテライト、含水炭酸カルシウムのモノハイドロカルサイト (MHC, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、イカイト ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、非晶質炭酸カルシウム (ACC) の 6 種類に分類される。これらに加え、近年、Zou et al. (2019) にて炭酸カルシウム 1/2 水和物 (Calcium carbonate hemihydrate: CCHH, $\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) が合成された。CCHH は未だ天然環境では未発見であるが、その存在可能性を検討し、役割を予測することは地球の炭素循環への理解に貢献すると考えられる。本研究では天然環境を模した条件で CCHH の生成を試み、鉱物学的・地球化学的性質を調査することで CCHH の自然界における存在可能性を検討する。

自然界における存在可能性を検討する上で、水環境と CCHH の関係を比較するための指標として「溶解度」が挙げられる。物質に固有の溶解度と天然環境のイオン活量積を比較することで、その場に存在している可能性のある物質を推定することができる。そこで本研究は CCHH の溶解度を実験的に明らかにすることを目的とする。

Zou et al. (2019) は CaCl_2 、 MgCl_2 、 Na_2CO_3 溶液を混合すると 60 分前後で CCHH が生成し 2 時間以内に MHC へと転移することを示している。我々の予察的研究では、初期溶液条件によって CCHH の変質速度が異なることが検証された。そこで、多様な初期濃度・時間条件で CCHH の生成を試みた。その中でも、支配的かつ安定的に CCHH が生成した試料を選択し、それらの液相を分析することで溶解度を求めた。

ポリプロピレン容器中で Ca-Mg-CO_3 水溶液を作成し 25°C で攪拌した。攪拌時間 60 分で固定し濃度変化をさせる実験、濃度を固定し攪拌時間を 20 分～数時間とした実験の 2 パターンを行った。攪拌後は pH を測定した後、減圧濾過により固相と液相に分離した。固相は粉末 X 線回折分析にかけ

て生成物の同定を行った。液相は 30mL 抽出してアルカリニチイ滴定を行い、残りは誘導結合発光プラズマ分析によって Ca、Mg、Na 濃度を測定した。測定した pH、アルカリニチイ、Ca 濃度、Mg 濃度および初期 Na 濃度と初期 Cl 濃度を Geochemist Workbench (GWB) (Bethke, 1998) の REACT に入力し、スペシエーション計算を行うことで各種の活量を計算した。なお、スペシエーション計算では熱力学データベース "thermo.com.v8.r6 +.dat" を使用した。

溶解度は物質ごとに固有の値をとり、カルサイト、アラゴナイト、バテライト、MHC、イカイト、ACC の溶解度の対数表記はそれぞれ -8.48, -8.34, -7.91, -7.65, -6.58, -6.3 である。CCHH の生成速度は初期濃度条件によって様々であるため、本研究で反応実験を行った各バッチは平衡に至っているものも至っていないものもあるはずである。熱力学的な観点では過飽和な溶液が平衡に向かう場合、イオン活量積は必ず下がる方向に向かう (Fukushi and Matsumiya, 2018)。生成物に CCHH が認められたバッチの中でもイオン活量積の低い複数の試料が CCHH の溶解度積を表現している可能性が高い。これらのイオン活量積から算出した溶解度積は ACC の溶解度積よりも小さく、MHC よりも大きいいため、Zou et al. (2019) にて認められた安定関係とも調和する。

これまでに、Fukushi and Matsumiya (2018) はアルカリ湖の水質を MHC が制御していることを明らかにした。彼らの示したアルカリ湖のイオン活量積の下限は MHC の溶解度と一致しているが、MHC の溶解度よりやや高いイオン活量積 -7.00 付近にも水質データ群が確認できる。このデータ群は本実験で求めた CCHH の溶解度とほとんど一致する。ゆえに、CCHH も MHC と共にアルカリ湖の水質を制御している重要な炭酸カルシウムである可能性が挙げられる。

Keywords: Calcium carbonate hemihydrate, precursor, solubility, Ion activity products, alkaline lakes

Corresponding author: mai_1910_s@stu.kanazawa-u.ac.jp

魚類耳石を構成する vaterite の結晶学的特徴

高橋玄 (東大・院理), 奥村大河 (東大・院理), 永冶方敬 (東大・院理)

鈴木道生 (東大・院農), 小暮敏博 (東大・院理)

Crystallographic characteristics of vaterite in fish otolith

Gen Takahashi (Univ. Tokyo, Sci) *, Taiga Okumura (Univ. Tokyo, Sci), Takayoshi Nagaya (Univ. Tokyo, Sci)

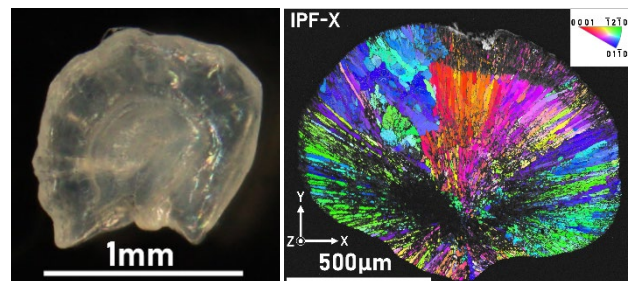
Michio Suzuki (Univ. Tokyo, Agri.) and Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo, Sci)

Bony fishes have three kinds of otoliths, and generally they adopt different crystal polymorphs: lapillus and saggita adopt aragonite, and asteriscus adopts vaterite. Otolithic vaterite was analyzed mineralogically and compared with synthesized ones. There was no significant difference between them in the XRD peak positions and phase transition temperature measured by TG-DTA. Moreover, EBSD and TEM analyses revealed similar crystallographic aspects: mosaic-like crystallographic feature and preferential crystal growth along the a_1 -axes.

一般的な硬骨魚類には礫石、扁平石、星状石と呼ばれる3種類の耳石があるが、礫石と扁平石は aragonite、星状石は vaterite というように異なる結晶多形をもつことが多い。しかし、星状石で準安定相の vaterite が形成され、その後も安定に存在し続ける機構はわかっていない。本研究では星状石における vaterite の形成機構を解明するため、その結晶学的特徴を調べた。

試料には入手しやすい金魚 (*Carassius auratus*) の星状石を使用し、また比較のため無機的に合成された vaterite の分析も行った。解析のための vaterite の構造には Kamhi (1963) による平均構造 ($P6_3/mmc, a = 4.13, c = 8.49 \text{ \AA}$) を用いた。まず、これらの試料の粉末 X 線回折 (XRD) と熱重量分析 (TG-DTA) を実施した。星状石の vaterite の XRD におけるピーク位置や TG-DTA における calcite への転移温度は無機的に合成された vaterite と比べ違いは見られなかった。金魚の星状石は概ね円盤状の形をしているが(図 1)、その円周を含む面で薄片を作製し、偏光顕微鏡による観察及び電子後方散乱回折 (EBSD) による結晶方位測定を行ったところ、金魚の星状石を構成する vaterite は中心から放射状に伸長し、その伸長

方向は概ね vaterite の a_1 軸のひとつであるという特徴が見られた。またこの放射状の構造は少しずつ a_1 軸の方向が異なった幅 $10\mu\text{m}$ 程度のドメインによって構成されていることがわかった(図 2)。さらに、このドメインの一部から FIB によって超薄切片を作製し TEM 観察を行なったところ、 $0.5 \sim 3\mu\text{m}$ 程度の幅の小角粒界によって区切られたより小さな単結晶から構成されていることが明らかになった。これらの特徴を無機的に合成された円盤状の vaterite と比較したところ、結晶が a_1 軸方向へ伸長する点や微結晶のモザイク構造である点が共通しており、結晶成長という観点では、星状石を構成する vaterite はそれ自身もつ結晶学的特徴に従って成長していると考えられた。



(左)図 1: 金魚星状石の光顕写真

(右)図 2: 金魚星状石薄片の EBSD マッピング

Keywords: biomineralization, calcium carbonate, vaterite, otolith

*Corresponding author: gen_takahashi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

BIF に産するマグネタイト粒子中の有機物インクルージョン

Organic matter inclusions in magnetite crystals from BIF

眞鍋達郎・小西博巳（新潟大学理学部）

Tatsuro Manabe and Hiromi Konishi (Niigata University)

縞状鉄鉱床 (banded iron formation, BIF) に産する、二価の鉄を含む鉄鉱物は、有機物との酸化還元反応により生成した可能性がある。BIF 中の有機物を認識することは、BIF の形成への微生物活動の関与を理解するうえで重要である。本研究では南アフリカ Barberton Supergroup, Moodies Group (~3.2 Ga) に産する BIF 試料の観察を行い、マグネタイト粒子内にみられる有機物の分析を行った。

観察した BIF 研磨試料はシリカのマトリクス中に、マグネタイト、ヘマタイト、ゲーサイトの鉄酸化物がレイヤーを形成している。自形のマグネタイト内部は空隙が多く、SEM-EDS 分析によりカーボンが多く検出された。

マグネタイトのコアの分析点のラマンスペクトルは、マグネタイトのバンドに加え、フェリハイドライト、熱分解した有機物の特徴を有する。スペクトルの First order region (1100-1800 cm^{-1}) において、1340 cm^{-1} のバンド(D1 band) が 1575 cm^{-1} のバンド (G) より小さ

い特徴は低熟成のケロジェンや green schist facies 以下の炭質物にみられる [2,3]。D1, G バンドに対し、1440, 1200 cm^{-1} のバンドが大きくみられ、脂肪性の炭化水素を残していることを示唆する [3]。1440 cm^{-1} のバンドが明らかなきに、875 cm^{-1} のバンドもみられ、これはリン脂質の構造 $[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ を示す可能性がある。Second order region (2200-3400 cm^{-1}) は単一のブロードなバンドとしてみられ、低熟成の有機物の特徴を示す。マグネタイトのコアが有機物との混合物として形成したことが考えられる。

[1] Spötl et al. (1998) A combined petrographic and Raman spectrometric study, 28, 535–542.

[2] Yui et al. (1996) Journal of Metamorphic Geology, 14, 115–124

[3] Henry et al. (2019) Earth-Science Reviews, 198, 102936.

Keywords: BIF, magnetite, organic matter, Raman spectroscopy

*Corresponding author: hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp

Na 置換によるあられ石の軸率変化

奥村 大河* (東大・院理), 鈴木 道生 (東大・院農), 小暮 敏博 (東大・院理)

Variation of aragonite axial ratios induced by Na substitution

Taiga Okumura* (Univ. Tokyo Sci.), Michio Suzuki (Univ. Tokyo Agric. Life Sci.),
Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo Sci.)

Some biogenic aragonites possess larger axial ratios (a/b and c/b) than abiotic counterparts. To verify the hypothesis that Na^+ incorporation alters the axial ratios of aragonite, we synthesized aragonites *in vitro* in the presence of Na^+ . The synthetic aragonites were obtained by mixing MgCl_2 , CaCl_2 , and Na_2CO_3 with different concentrations of NaCl . When the NaCl concentration was lower, aragonites exhibited euhedral columnar shapes and their axial ratios were comparable with those of abiotic ones. However, in the case of higher NaCl concentrations, synthesized aragonites became granular and showed higher axial ratios. The axial ratios decreased by heating at 250°C probably by the diffusion and segregation of Na^+ from the crystal lattice of aragonite. These synthetic experiments confirmed that the variation of the axial ratios in biogenic aragonites is caused by the substitution of Ca^{2+} by Na^+ .

一部の生物起源あられ石では、無機的に形成されたあられ石とは格子定数が異なることが知られている。Pokroy *et al.* (2007)は海水生貝類の貝殻3種を非生物起源あられ石と比べ、直方晶系 ($Pmcn$)における a 軸と c 軸が長く、 b 軸が短いことを報告した。またこうした軸率の違いが加熱処理によって解消することから、結晶内に含まれる有機分子に起因する格子歪みが原因であると提唱した。しかし Okumura *et al.* (2018)では、非生物起源のあられ石 (鉱物及び合成)、陸生貝類の貝殻、淡水生貝類の貝殻、汽水生貝類の貝殻、海水生貝類の貝殻のあられ石について調べ、非生物起源 \approx 陸生 $<$ 淡水生 $<$ 汽水生 $<$ 海水生の貝殻の順で軸率 (a/b および c/b) が大きい傾向を見いだした。また軸率の増大は Na の含有量と相関することから、生物起源あられ石における格子定数変化は Na^+ による Ca^{2+} の置換が原因であると考えられた。本研究では、 Na 置換が軸率の変化を起こすことを確かめるため、 Na イオン存在下において *in vitro* であられ石を合成し、形成された結晶の格子定数を調べた。

合成実験では、まず NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 を含む水溶液と Na_2CO_3 水溶液を室温で混合し、24 時間攪拌した。 MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2CO_3 の初期濃度はそれぞれ 50, 10, 10 mM に調製し、 NaCl は 0, 92.4, 462, 667, 1078, 1694, 2310 mM の 7 種類の濃度で実験を行った。析出物を純水およびエタ

ノールで洗浄し、室温で乾燥することで結晶を得た。粉末 X 線回折 (XRD) を用いて得られた結晶の結晶相および格子定数を調べ、走査電子顕微鏡 (SEM) で結晶形態観察と組成分析を実施した。

XRD の結果から、得られた結晶はすべてあられ石で構成されていることが確認された。SEM 観察を行うと、 NaCl 濃度が低い場合はあられ石の自形である柱状を呈したが、高い場合は粒状の結晶が見られた。格子定数から軸率を求めると、 NaCl 濃度が 462 mM 以下の場合には陸生や淡水生の貝殻と同程度であったが、667 mM 以上の場合には汽水生や海水生の貝殻に近く軸率が大きかった。また軸率の上昇と Na 含有量には相関が見られた。合成した結晶を電気炉で 250°C まで加熱し、再度 XRD により格子定数を測定すると、非生物起源あられ石と同等な値に戻った。これは結晶中に固溶していた Na が加熱により拡散し、結晶格子から抜けたためと考えられる。以上のように、*in vitro* での合成実験からも生物起源あられ石に見られる特徴的な軸率変化は Na^+ による Ca^{2+} の置換が原因であることが示唆された。これに伴う電荷の補償については、 Cl の含有量は非常に低いことから、重炭酸イオンや空孔の導入の可能性が考えられる。

Okumura *et al.* (2018) On the transition temperature to calcite and cell lengths for various biogenic aragonites, *Biom mineralization* 3–10.

Pokroy *et al.* (2007) Atomic structure of biogenic aragonite. *Chem. Mater.* 19, 3244–3251.

Keywords: Aragonite, Sodium, Lattice constant, Axial ratio, Synthetic experiment

*Corresponding author: okumura@eps.s.u-tokyo.ac.jp

好塩性細菌によるドロマイト沈殿と Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- 濃度の影響Precipitation of dolomite induced by halophilic bacteria: influence of Mg^{2+} , Ca^{2+} , and HCO_3^- concentrations

長谷川舞帆 (新潟大・院自然), 小西博巳* (新潟大・理)

Maho Hasegawa and Hiromi Konishi* (Niigata University)

炭酸塩鉱物の一種であるドロマイト $[CaMg(CO_3)_2]$ は、地質時代の堆積岩類に多量に産する。ところが現在の地球表層環境では、形成場所は塩湖やメタン湧水帯など一部地域に限られている。また、地球表層環境の条件での合成は難しい。このパラドックスは、ドロマイト問題と呼ばれている。近年、細菌媒介による生成モデルが提案されている。これは、細菌の代謝活動や生成物によってドロマイト形成が促進されるというモデルである。

本研究の目的は、細菌媒介による生成モデルに焦点を当て、どの程度海水に近い条件で細菌媒介によりドロマイトが沈殿するかを検証することである。塩湖やメタン湧水帯の水分が海水由来であることを考慮し、海水組成を基準として実験を行った。メタン湧水帯のドロマイトから分離された *H. kuroshimensis*, *H. profundus* とこれらに系統的に近い合計7種の *Halobacillus* 属の好塩性細菌および *Halomonas meridiana* を用いて培養実験を行い、沈殿物の結晶相やMg含有量を評価した。

寒天培地による培養実験を行い、生成物をXRDでキャラクター化した。培地組成は人工海水をベースとし、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- の各イオン濃度を調整したものである。実際の海水を考慮し $Mg/Ca=5$ に固定した。

接種した細菌は *Halobacillus* 属7種 (*H. dabanensis*, *H. karajensis*, *H. kuroshimensis*, *H. litoralis*, *H. profundus*, *H. trueperi*, *H. yeomjeoni*) および *Halomonas meridiana* である。対照実験として、細菌未接種の寒天培地を用意し、同じ条件で放置した。

全8種の好塩性細菌のうち7種は白色生成物が確認でき、結晶相はドロマイト、アラゴナイト、HMC(High Mg calcite)、モノハイドロカルサイトである。一方、対照実験では沈殿物が生じなかったことから、炭酸塩鉱物形成には細菌または細菌の死骸が関与すると考えられる。しかし、*H. yeomjeoni* のみコロニーの形成が乏しく炭酸塩鉱物の生成も確認できなかった。なお、本研究で生じたドロマイトは、粉末X線回折においてオーダーリングを示す反射が検出されなかったことから、Disordered dolomite である。ドロマイト沈殿が確認できた組成は、 $HCO_3^- = 50$ (mM) かつ $Ca^{2+} : Mg^{2+} = 10 : 50 \sim 20 : 100$ (mM) である。

また、種によって沈殿物の結晶相やMg含有量に特徴を持つことが判明した。*H. litoralis* はモノハイドロカルサイト沈殿が確認されなかった。また *H. meridiana* の沈殿物は、他のそれよりもMg含有量が高い傾向を示した。そのため、近縁種であっても、沈殿物生成能力に個性を持つことが示唆される。

Keywords: Dolomite, Microbe-mediated mineralization, Biomineralization, Halophiles

*Corresponding author: hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp

Oral presentation | R8: Metamorphic rocks and tectonics

📅 Mon. Sep 19, 2022 9:00 AM - 12:15 PM JST | Mon. Sep 19, 2022 12:00 AM - 3:15 AM UTC | 🏢 B351 Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F

R8: Metamorphic rocks and tectonics

Chairperson: Yoshihiro Nakamura (AIST), Kosuke Naemura (Iwate Univ.)

[Chairperson]

Yoshihiro Nakamura: R8-01 - R8-06

Kosuke Naemura: R8-07 - R8-12

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

[R8-01] Fault formation mechanism in brittle-plastic transition regime

*Jun-ichi Ando¹, Hirotohi Kotama¹, Kaushik Das¹, Dyuti Prakash Sakar¹, Gautam Ghosh³, Naotaka Tomioka² (1. Hiroshima Univ., 2. JAMSTEC, 3. Presidency Univ.)

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

[R8-02] Faulting process accompanied with talc concentration following metasomatism of gabbro

*Takeyoshi Matsunaga¹, Junichi Ando¹, Das Kaushik¹ (1. Hiroshima Uni. Sci.)

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

[R8-03] U-Pb geochronology and metamorphic history of gneissic rocks from Sarwar-Junia fault zone, Rajasthan, NW India: Implications for the tectonothermal evolution of the Aravalli-Delhi Mobile Belt

*Junya Okazaki¹, Kaushik Das¹, Anupam Chattopadhyay², Jun-ichi Ando¹, Arindam Sarkar² (1. Hiroshima Uni. Sci., 2. Dehli Uni.)

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

[R8-04] Process and timing of ultrahigh-temperature metamorphism of metagabbro from the Kurosegawa tectonic belt in Kyushu

*Yasuhito Osanai¹, Nobuhiko Nakano¹, Ippei Kitano², Masaaki Owada³, Vuong Bui Thi Sinh⁴, Dolzodmaa Boldbaatar¹ (1. Kyushu Univ., 2. Hokkaido Univ., 3. Yamaguchi Univ., 4. Vietnam Academy of Science and Technology)

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

[R8-05] **Structural and chemical evolution of carbonaceous materials in Archean low to medium grade metasedimentary rocks**

*KIRAN Sasidharan¹, Nakamura Yoshihiro², Satish-Kumar Madhusoodhan¹, Ohfuji Hiroaki³ (1. Niigata Uni., 2. Geological Survey of Japan, AIST, 3. Tohoku Uni.)

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

[R8-06] **Geodynamic cycle of carbon in the continental crust**

*M. Satish-Kumar¹ (1. Fac. Sci. Niigata Univ.)

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

[3Lecture-301-12-7add] Break time

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

[R8-07] New calibration of Raman spectra of Carbonaceous material thermometry using a deep UV micro-Raman spectroscopy

*Yoshihiro Nakamura¹, Koji U Takahashi¹, Hidetoshi Hara¹ (1. AIST)

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

[R8-08] The time-scale conundrum of jadeitites: How long retained in forearc mantle wedge?

*Tatsuki Tsujimori¹, Toshiaki Komata¹, Hiroki Oka¹, Qing Chang², Shogo Aoki³, Kazumasa Aoki⁴ (1. Tohoku Univ., 2. JAMSTEC, 3. AKita Univ., 4. Okayama Univ. of Sci.)

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

[R8-09] Kinetic control on Al-Fe³⁺ distribution between Na-amphibole and Na-pyroxene in the lawsonite blueschist facies

*Wataru YABUTA¹, Takao HIRAJIMA² (1. Non, 2. Kyoto Univ.)

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

[R8-10] Stable isotope geochemistry of the olivine-bearing dolomitic marble in the Hida Belt, Japan

[Presentation award entry]

*Hironobu Harada¹, Tatsuki Tsujimori¹, Hideko Takayanagi¹, Yasufumi Iryu¹ (1. Tohoku Univ.)

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

[R8-11] Metamorphic zone mapping and a *P-T* path of metapelite of the Higher Himalayan crystalline nappe in Dhankuta, eastern Nepal

[Presentation award entry]

*Shumpei Kudo¹, Tetsuo Kawakami^{1,2}, Toru Nakajima¹, Harutaka Sakai¹ (1. Kyoto Univ. Sci., 2. JAEA)

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

[R8-12] Heat source of the late Neoproterozoic-Cambrian ultrahigh temperature terrane: constraints from chemical composition of prograde melt inclusions in zircon

[Presentation award entry]

*Kota Suzuki¹, Tetsuo Kawakami¹, Tetsu Kogiso², Shuhei Sakata³ (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kyoto Univ. HES., 3. Tokyo Univ. ERI.)

脆性-塑性遷移領域における断層形成メカニズム

安東淳一、樹神洸寿、Das Kaushik、Sakar Dyuti Prakash (広島大)
Gautam Ghosh (Presidency Univ.)、富岡尚敬 (JAMSTEC・高知コア研)

Fault formation mechanism in brittle-plastic transition regime

J. Ando*, H. Kotama, K. Das, D.P. Sakar (Hiroshima U.), G. Ghosh (Presidency U.), N. Tomioka (JAMSTEC)

【はじめに】 内陸地震は、石英が塑性変形する一方で長石が脆性変形する脆性-塑性遷移領域において発生する。断層岩の微細組織観察は、なぜ石英が塑性変形するような場において断層が形成されるのかという問題を解明しうる。

【研究対象】 北アルモラ衝上断層(NAT)に伴って露出する断層岩を対象とした。NAT はインド大陸とアジア大陸が衝突・収束した際に形成された大規模断層である主中央衝上断層の一部である。研究対象とした断層岩は、インド北部 Uttarakhand 州 Almora 北部に存在する NAT から南方約 15 km の北アルモラ衝上断層帯に属している。NAT の上盤と下盤の源岩はそれぞれ花崗岩と堆積岩であり、本研究では上盤の断層岩に着目した。この断層岩は、塑性変形した石英と黒雲母/白雲母といった層状珪酸塩鉱物、それと脆性変形した長石から主に構成されており、マイロナイト化している。マイロナイト化の程度は NAT に近づくほど大きくなる傾向が認められる。またマイロナイトの面構造と NAT の走向はほぼ平行であることから、マイロナイト化と NAT の運動は関係してことが分かる。

【研究手法】 系統的に採集した断層岩に対し、偏光顕微鏡、SEM、EBSD、TEM といった機器、及び ImageJ や MATLAB のオープンソース MTEX ツールボックスを用いて微細組織観察のキャラクタリゼーションを行った。これらのデータから、マイロナイト化の①温度と応力値、②歪場、③剪断方向、そして④マイロナイト化に与え

た層状珪酸塩鉱物の影響を明らかにした。そして NAT の形成過程を考察した。

【結果】 ①再結晶石英の微細組織から求めたマイロナイト化の温度は450-550 °C、応力値はNAT近傍では約65 MPa、離れると約40 MPaと小さくなる。②再結晶石英の形態から求めた歪場は、押しつぶしの場であった。③非対称組織と再結晶石英のc軸ファブリックから求めた剪断方向は、インド大陸の衝突・沈み込みに整合的なtop-to-southであったが、NAT近傍のみtop-to-northである。④断層岩中に占める層状珪酸塩鉱物の量と粒径は、NATに近づくにつれて増加・細粒化する。再結晶石英のc軸の集中度は層状珪酸塩鉱物の含有量と負の相関を示す。またNAT近傍では、層状珪酸塩鉱物は片理面に濃集し、片理面に平行に(001)面が配列する。石英と長石は明確に圧力溶解を受けている。層状珪酸塩鉱物には転位クリープで変形した証拠と共に、(001)面に平行な方向に引っ張りを受け破壊した痕跡が確認できる。

【考察】 上記ことからNATの近傍では、流体が強く関与してウルトラマイロナイト化し、変形のメカニズムが転位クリープから拡散クリープに変化した可能性が強い。その結果、NATの近傍の岩体の強度が小さくなり、応力集中が生じ、剪断方向が逆になったことが示唆される。またNAT近傍に存在するウルトラマイロナイトの層理面に濃集する層状珪酸塩鉱物中の破壊の痕跡は、応力集中により破壊の核が発生したことでNATが形成された可能性を示唆すると考えている。

Keywords: Fault, Mylonite, Brittle-plastic transition zone, Phyllosilicate mineral, Microstructure

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

斑レイ岩の交代作用に起因するタルクを伴う 断層の発達過程

松永健義*、安東淳一、DAS Kaushik (広島大・院先進理工)

Faulting process accompanied with talc concentration following metasomatism of gabbro

Takeyoshi Matsunaga*, Junichi Ando, DAS Kaushik

(Hiroshima Univ. Advanced Science and engineering)

【はじめに】 断層中にタルクが存在する場合、断層面の摩擦強度が低下し、クリープ性滑りが生じることが高速摩擦実験や自然界での地質学の実例から報告されている (Moore and Rymer, 2007、Moore and Lockner, 2011 など)。本研究では福岡県篠栗地域において角閃岩体中に発達する、断層面がタルクで構成された断層を発見し、その形成過程及び断層面の摩擦特性を明らかにすることを目的とした。本研究はクリープ性滑りを引き起こす可能性のある断層の形成過程に関して、新しい知見を与えるものと考えている。

【研究手法】 対象とする断層の調査を行い、必要に応じて岩石を採取した。その後、偏光顕微鏡と SEM を用いた微細組織観察、EPMA による化学組成分析、画像解析ソフト (ImageJ) を使用した鉱物モード比の算出、またガラスビード法での全岩組成分析を行った。

【結果】 研究対象とした断層は、角閃岩体中に発達し、断層面は緑泥石とタルクを主成分鉱物とする断層岩で構成されている。そして、断層面には非常に明瞭な鏡肌が形成されている。断層岩からは条線に平行に、滑り面に垂直な方向で岩石薄片を作成した。薄片の微細観察を行った結果、断層面から約 50 μm の領域はタルクが占めており、それより岩石内部はタルクと緑泥石が共存していた。更に微細組織に関して注目すると、断層面から約 1 mm を境に、断層面に近い側では鉱物の塑性変形が確認され、岩石内部側は未変形であった。また断層岩では鉱物の分布状況に特徴が見ら

れ、断層面に近づくにしたがって、タルクの占める割合が増加する傾向が認められた。断層岩と角閃岩の全岩組成分析の結果を比較すると、断層岩は角閃岩に対し、Mg と Ca に富み、Al と Na が欠損していた。

【考察】 以上の結果から断層の形成過程を考察する。1) 角閃岩相領域で斑レイ岩が角閃岩に変化した後、2) 緑色片岩相領域に推移し、流体を伴った交代作用の影響で、岩石間の元素の移動や鉱物反応が生じ、角閃岩中に緑泥石が晶出した。3) 緑泥石で主に構成された岩石中で断層が形成され、その際発生した摩擦発熱により緑泥石の脱水が起き、タルクが形成された。断層面に近いほど摩擦熱の影響でタルクが多く形成され、特に断層面から約 50 μm の範囲は緑泥石が完全に脱水し、タルクのみで構成された。断層運動時に発生した摩擦熱は、緑泥石の脱水温度である約 650 $^{\circ}\text{C}$ (Shimoda, 1971) 以上であったと推測される。また断層面から約 1 mm の範囲では、剪断応力により緑泥石とタルクが塑性変形した。このような断層面に沿った一定の幅を持つ塑性変形組織は、Smith et al. (2013) の高速摩擦実験の回収試料の組織と近似しており、断層滑りの際に生じたと考えられる。

今後は TEM や EBSD 装置を使用して、緑泥石とタルクの微細組織観察をすることで、上記した断層形成過程の検証を行う予定である。また原子間力顕微鏡を用い、すべり面の微細形状を調べ、摩擦係数との関係を議論したい。

Keywords: Gabbro, Talc, Metasomatism, Fault

Corresponding author: m213165@hiroshima-u.ac.jp

インド北西部ラジャスタン州 Sarwar-Junia 断層帯に露出する片麻岩の U-Pb 年代と変成履歴: Aravalli-Delhi 変動帯の変成変形過程

岡崎淳哉 (広島大), Das Kaushik (広島大), Chattopadhyay Anupam (デリー大),
安東淳一 (広島大), Sarkar Arindam (デリー大)

U-Pb geochronology and metamorphic history of gneissic rocks from Sarwar-Junia fault zone, Rajasthan, NW India: Implications for the tectonothermal evolution of the Aravalli-Delhi Mobile Belt

Jun-ya Okazaki* (Hiroshima Univ.), Kaushik Das (Hiroshima Univ.), Anupam Chattopadhyay (Delhi Univ.),
Jun-ichi Ando (Hiroshima Univ.), Arindam Sarkar (Delhi Univ.)

The gneisses of the Sarwar-Junia Fault Zone (SJFZ), belonging to Aravalli-Delhi Mobile Belt (ADMB) in northwest India, recorded two phases of metamorphism. From the geochronology, the first metamorphism (M_1) can be revealed the occurrence in the basement granitic gneiss at ca. 1740 Ma. Subsequently, the second metamorphism (M_2) occurred at ca. 950 Ma affecting both the granitic gneiss and the overlying pelitic gneiss. Estimation of the P-T condition and pseudosection modeling show that the M_2 peak stage condition reached ~ 850 °C temperature at ~ 7 kbar pressure and then that slow near-isobaric cooling occurred during the post-peak stage. Therefore, the possible subduction, associated with collision, ceased at 950 Ma in ADMB. The near-isobarically cooled and hydrated crust of the SJFZ records subsequent event(s) of brittle faulting as evident by the presence of pseudotachylyte veins and cataclastic grains. Such faulting is considered to have occurred between ca. 750 Ma and ca. 905 Ma.

中生代から新原生代にかけて、ロディニア超大陸では陸塊の集合と分裂が起こっており、その時、同時に造山運動が起こった。インド大陸はロディニア超大陸の一部であり、超大陸の集合・分裂に伴って形成された造山帯が多く存在する。このような造山帯の岩石には、多重で複雑な変成や変形が起こった証拠が残っており、広範囲のリニアメントや剪断帯として造山帯の中に存在する。このような岩石の変成や変形、またその年代を明らかにすることは、超大陸の全球的な地殻のダイナミクスを理解する上で重要である。本研究では、インド北西部の Aravalli-Delhi 変動帯 (ADMB) 中の Sarwar-Junia 断層帯 (SJFZ) に露出する泥質片麻岩を対象に、鉱物組み合わせや、鉱物の化学組成とシュードセクションからの変成の温度・圧力条件の推定から変成作用の特徴を明らかにし、加えて泥質片麻岩とその基盤岩である花こう片麻岩に対して年代測定を行い、変成が起こった年代を明らかにすることで、ADMB の構造進化を明らかにすることを目的とした。また、SJFZ には地震性断層運動の証拠となるシュードタキライトが片麻岩中に露出しており、年代測定から断層運動の年代を制約することも目的とした。

泥質片麻岩、花こう片麻岩のジルコンとモナザ

イトの年代測定から、SJFZ の片麻岩類は 2 度の変成を受けている。およそ 1740 Ma で、1 度目の変成 (M_1) が花こう片麻岩中で起き、その後、2 度目の変成 (M_2) が、およそ 950 Ma で、花こう片麻岩と泥質片麻岩の両方で起きていることが明らかとなった。泥質片麻岩の微細組織の観察と鉱物の化学組成から、 M_2 はピーク段階とその前後の 3 段階に分けられ、鉱物の化学組成を用いた温度・圧力条件の推定とシュードセクションの鉱物組み合わせから、ピーク段階ではおよそ 850°C、7 kbar の条件にあり、その後、等圧に近い条件下で徐冷されたことが明らかとなった。

これらの結果から SJFZ および ADMB では、およそ 1740 Ma の M_1 後に、花こう片麻岩を基盤とする泥質片麻岩の原岩が堆積し、沈み込みに関連する衝突による造山運動によって、花こう片麻岩、泥質片麻岩におよそ 950 Ma で M_2 が起こったことが示唆される。さらにピーク段階後の等圧に近い条件下での徐冷から、この時に衝突が停止したことが示唆される。またシュードタキライト脈は、両方の片麻岩中に発達しており、 M_2 によって形成された組織を切っているため、その形成は M_2 の後である。ジルコンとモナザイトの年代測定から、形成時期はおおよそ 750 Ma と 905 Ma の間である。

Keywords: Sarwa-Junia Fault Zone; Metamorphic history; Granitic and Pelitic gneisses; Tectonics of the Aravalli-Delhi Mobile belt;

Age of faulting

E-mail address: d202541@hiroshima-u.ac.jp

九州黒瀬川構造帯・超高温変ハンレイ岩類の変成作用と変成年代

小山内康人 (九州大)・中野伸彦 (九州大)・北野一平 (北大)・大和田正明 (山口大)・
Vuong Bui Thi Sinh (ベトナム科学技術アカデミー)・Boldbaatar Dolzodmaa (九州大)

Process and timing of ultrahigh-temperature metamorphism of metagabbro from the Kurosegawa tectonic belt in Kyushu

Osanai, Y.* (Kyushu Univ.), Nakano, N. (Kyushu Univ.), Kitano, I. (Hokkaido Univ.),
Owada, M. (Yamaguchi Univ.), Vuong Bui Thi Sinh (Vietnam Academy of Science and
Technology), Boldbaatar Dolzodmaa (Kyushu Univ.)

九州中央部を東西に横断する黒瀬川構造帯には蛇紋岩メランジュの広範な分布が知られており、変形した蛇紋岩に囲まれるブロック状～レンズ状岩体として多様な変成岩類および深成岩類が混在する (例えば、松本・勘米良, 1964; 唐木田, 1977; 斎藤ほか, 2005 など)。変成岩類では、緑色片岩相～緑簾石-藍閃石片岩相ないしローソン石-藍閃石片岩相の高温型変成岩類と、角閃岩相～高压グラニュライト相の高温型変成岩類が分布し (西山, 2010 など)、深成岩類では一部マイロナイト化した岩相を含め花崗岩類が主要な岩相である。

高压型変成岩類は主に苦鉄質火成岩類を原岩とするフェンジャイト-藍閃石片岩、ローソン石青色片岩、アルバイト-オンファス輝石岩、含ヒスイ輝石-藍閃石変ハンレイ岩などであり、約 250～350°C、5～11kbar の変成条件をしめす (Sato et al., 2016; Miyazoe et al., 2009 など)。一方、高温型変成岩類では、ホルンブレンド片麻岩、ザクロ石-黒雲母片麻岩や、苦鉄質火成岩起源のザクロ石角閃岩、単斜輝石角閃岩、ザクロ石-単斜輝石グラニュライトがみとめられる (斎藤ほか, 2005; Miyazoe et al., 2009; 唐木田, 1977; 小山内ほか, 2000 など)。九州東部・三重～本匠地域では、ザクロ石-単斜輝石グラニュライトの一部にザクロ石-単斜輝石-斜長石から構成される優白質ポッドがみとめられ、部分熔融が示唆されるとともに、ザクロ石の周囲には典型的な減圧過程で形成されたと考えられる斜方輝石-斜長石シンプレクタイト起源と見なしうるコロナ組織が発達する。この岩石では、ピーク変成作用の温度・圧力条件として 900～1050°C、10～12kbar の超高温変成条件が見積もられる。

岩石化学的・同位体年代学的解析から、高压型変ハンレイ岩の原岩は、約 500Ma に活動した海嶺玄武岩形成場の火成活動起源であり、高温型の変成作用を受けた変ハンレイ岩の原岩は、約 450Ma の活動的大陸縁における火山弧火成活動に由来することが明らかにされている (小山内ほか, 2014a,

2014b)。また、蛇紋岩メランジュ中に変成岩類と混在する三滝型花崗岩類は、高温型変成岩類の原岩形成年代と同時期の約 450Ma をしめす (吉本ほか, 2013; 小山内ほか, 2014a, 2014b)。変成作用年代としては、高压変成岩から K-Ar 年代あるいは Rb-Sr アイソクロン年代として 300-270Ma が得られている (吉本ほか, 2011; 上村ほか, 2012 など)。一方、高温型変成作用の年代としては、これまで 420～430Ma の変成年代が想定されてきた (小山内ほか, 2000; 宮下ほか, 2016) が、今回新たにザクロ石-単斜輝石グラニュライトの優白質ポッド中に産し、優白質ポッド形成時の部分熔融にともなうメルトから晶出したと見なしうる自形ジルコンから約 250Ma の LA-ICP-MS U-Pb 年代が得られた。この優白質ポッド中の単斜輝石やザクロ石の不定形包有ジルコンは約 450Ma の年代をしめす。したがって、オルドビス紀の火山弧火成活動場における地殻深部ではハンレイ岩が形成され、地殻浅部では同時期に花崗岩類が形成されたと見なすことができる。その後、地殻浅部の花崗岩類ではマイロナイト化をともないながら低変成度の変成作用が進行したが、地殻深部のハンレイ岩類では角閃岩相～グラニュライト相の変成作用が進行し、ペルム紀末 (約 250Ma) には最高変成条件下で部分熔融が進行したことが明らかになった。

高压型変成岩類についてのカンブリア紀の海洋底火成活動とペルム紀初期の変成作用、高温型変成岩類についてのオルドビス紀の火山弧火成活動およびペルム紀末の衝突型変成作用と部分熔融など、極めて多様で複雑な黒瀬川構造帯構成岩石の形成プロセスと蛇紋岩メランジュ形成テクトニクスを考えるうえで必要な情報が出そろってきた。黒瀬川構造帯の形成過程は、日本海拡大前のアジア大陸形成過程と密接な関連があることは明白であり、ペルム紀/トリアス紀境界に起こった南・北中国地塊の大陸衝突過程との関連を改めて再検討する必要がある。

Keywords: Kurosegawa tectonic belt, UHT metamorphism, Grt-Cpx granulite, Ordovician magmatism, Permo-Triassic metamorphism.

*Corresponding author: osanai@scs.kyushu-u.ac.jp

Structural and chemical evolution of carbonaceous materials in Archean low to medium grade metasedimentary rocks

Sasidharan Kiran (Grad. Sch. Sci. Tech., Niigata Univ.), Yoshihiro Nakamura (GSJ-AIST), Hiroaki Ohfuji (Grad. Sch. Sci. Tohoku Univ.) and Madhusoodhan Satish-Kumar (Fac. Sci. Niigata Univ.)

The term carbonaceous material (CM) is coined for the organic matter trapped in the sedimentary rocks that attain maturity during prograde metamorphism, which involves two main processes known as carbonization and graphitization (Franklin, 1950; Oberlin, 1984). During the primary stage of carbonization, the release of heteroatoms such as hydrogen, nitrogen, oxygen, and sulfur, and the degradation of aliphatic CH groups leads to the relative enrichment of aromatic structures in CM. Solid state reorganization takes place by the formation of basic structural units with the release of non-condensable gases (e.g., CH₄ and H₂) from the aromatic CH groups in the later stage (Oberlin et al., 1999). Graphitization is the process by which the aromatic structure is reorganized to form turbostratic to graphitic structure. Micro-Raman spectroscopy and HRTEM are being widely used to assess the thermal maturity and structural evolution of CM in sedimentary rocks in various tectonic settings (e.g., Pasteris and Wopenka, 1991; Buseck and Huang, 1985).

The maturity of the CM in the meta-carbonates of the Archean Chitradurga Schist Belt, Dharwar Craton has been evaluated and compared structural changes using micro-Raman spectroscopy with carbon isotope systematics. Following the Raman Spectra of CM thermometry (Beysac et al., 2002) and carbon isotope thermometry (Wada and Suzuki, 1983) a systematic increase in the metamorphic condition from upper greenschist facies to lower amphibolite facies was observed along the younger to older stratigraphic sequences respectively. The inconsistencies between the thermometry in one stratigraphic unit are considered due to the post-metamorphic hydrothermal infiltration evidenced by the cross-cutting quartz veins and associated alterations. To focus on the evolution of CMs under low thermal maturation further samples are considered from Archean (Tumbiana Formation, 2.7 Ga, Pilbara Craton; Malmani Subgroup, 2.5 Ga, Kaapvaal Craton) and Proterozoic (Duck Creek Formation, 1.8 Ga, Pilbara craton) terranes. Preliminary results indicate that the CM is metamorphosed under prehnite-pumpellyite to lower greenschist facies condition. The $\delta^{13}\text{C}$ value of the CM in the Tumbiana Formation stromatolite is between -39.6 to -47.3 ‰, which attained large attention in terms of record negative carbon isotope excursion related to methanogenesis (Thomazo et al., 2009; Lepot et al., 2019). Recently using deep UV Raman spectroscopy that avoids fluorescence, Quirico et al, (2020) distinguished immature terrestrial kerogens and coals from those of extraterrestrial kerogens extracted from type 1 and 2 primitive chondrites. Moreover, traces of organic molecules present in the CM can be identified due to the resonance effect of the deep UV laser (Bhartia et al., 2021). In this presentation, we will be comparing the visible and deep UV Raman spectra of CM along with HRTEM images in low to medium-grade rocks and attempt to understand the maturation process of Archean unicellular organisms and later evolved complex multicellular organisms.

References:

Beysac et al (2002) *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 859-871; Bhartia et al (2021) *Space Science Reviews*, 217:58; Franklin (1951) *Acta Crystallographica*, 3, 107-121; Kouketsu et al (2014) *Island Arc*, 23, 33-50; Lepot et al (2019) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244, 522-547; Oberlin (1984) *Carbon*, 22, 521-541; Pasteris and Wopenka (1991) *Canadian Mineralogist*, 29, 1-9; Quirico et al (2020) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 282, 156-176; Sadezky et al (2005) *Carbon*, 43, 1731-1742. Thomazo et al (2009) *Earth and Planetary Science Letters*, 279, 65-75 Wada and Suzuki, (1983) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 697-706

Keywords: Carbonaceous material, Micro-Raman spectroscopy, deep UV-Raman spectroscopy, Carbon isotope

Corresponding author: kiransasidharan.s@gmail.com

Geodynamic cycle of carbon in the continental crust

M. Satish-Kumar (Niigata Univ.)

The geodynamic cycle of carbon is of vital importance in controlling the Earth's carbon budget, ever since the biological process became active in the surface. Organic carbon in sediments and carbonate carbon are two important reservoirs that can act as a source or sink for carbon during plate subduction and continent building processes. It is important to understand the movement of carbon through different reservoirs in the Earth and carbon isotope geochemistry has served as a common and widely applied tool. In this presentation, a comprehensive synthesis is carried out on the forms of carbon, its movement among the various reservoirs and the evolution of carbon isotopes in the middle to lower continental crust, where large volumes of carbon can be stored as long-term sinks. Examples from the orogenic belts in India, Sri Lanka and Antarctica are used to demonstrate that metamorphism of sediments rich in organic material can preserve graphite as carbon sinks for hundreds of millions to several billions of years.

A detailed carbon isotope study of graphite was carried out in continental collisions zones. Based on the mode of occurrence, they were classified into three types, vein-type, disseminate flakes and coarse aggregates. In addition, graphite concentration is also observed along the contact between metacarbonate rocks and silicate rocks. In order to understand the source of carbon, the carbon isotope fractionation between calcite, graphite and carbon-bearing fluids (CO_2 or CH_4) during metamorphism was considered. For example, at the Skallevikshalsen locality in the Lützow Holm Complex, East Antarctica, all three forms of carbon-bearing phases were present. Field evidence suggest that carbon is being pooled at lithological contacts and deposited as graphite. Carbon isotopic composition of graphite and associated carbonates are consistent with graphite precipitation from CO_2 fluids released by decarbonation reactions.

The formation of vein-type graphite in Sri Lanka is considered to be a different process, as large volumes of highly crystalline graphite is deposited from fluids, possibly derived from mantle derived magmatic source. The CO_2 -rich fluids are observed in quartz pods within the graphite veins, recording compositional characteristics of fluids that deposited graphite veins. Carbon isotopic composition remain constant across the vein, with only minor variations observed with depth. Absence of methane in fluid inclusions suggest graphite deposition directly from CO_2 -rich fluids.

Across the regimes of high-temperature metamorphism and partial melting of graphite-bearing rocks graphite dissolves to form COH fluids, part of which, especially the lighter isotope-bearing fluids, escape the system causing a bulk ^{13}C enrichment. Based on field, textural and carbon isotope evidence, from a typical example from the Kerala Khondalite Belt, southern Indian granulite terrane, during biotite dehydration melting of graphite-bearing rocks graphite dissolution is enhanced by Fe^{3+} reduction, however during melt crystallization graphite will reprecipitate, resulting in carbon remobilization and carbon isotope reorganization. Thus, carbon is recycled and retained as graphite in the continental crust during high-grade metamorphism and anatexis, though its isotopic composition can be considerably modified. A comprehensive review of carbon isotopic composition of graphite in continental crust is presented in order to understand the role of graphite as "long-term sinks" of carbon.

Keywords: graphite, COH fluids, continental crust, partial melting, carbon isotopes

Corresponding author E-mail: satish@geo.sc.niigata-u.ac.jp

Oral presentation

R8: Metamorphic rocks and tectonics

Chairperson: Yoshihiro Nakamura(AIST), Kosuke Naemura(Iwate Univ.)

Mon. Sep 19, 2022 9:00 AM - 12:15 PM B351 (Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F)

[Chairperson]

Yoshihiro Nakamura: R8-01 - R8-06

Kosuke Naemura: R8-07 - R8-12

10:30 AM - 10:45 AM

[3Lecture-301-12-7add]Break time

深紫外顕微ラマン分光法を利用した新しい炭質物地質温度計

New calibration of Raman spectra of Carbonaceous material thermometry using a deep UV micro-Raman spectroscopy

中村佳博*(産総研), 高橋幸士(産総研), 原英俊(産総研)

炭質物の結晶構造進化に基づく地質温度計は、簡便かつ高精度に変成温度を推定できるため広く利用されている。しかし本手法で正確な温度を決定するには、適切な炭質物粒子の選定と薄片作成時の研磨の影響を避ける必要がある。さらに低変成度になると炭質物から発生する自家蛍光によって顕微ラマン分光分析自体が困難になる。このような問題を解決するため、本研究では新しい深紫外顕微ラマン分光装置を開発した。深紫外領域(200~300 nm)では、蛍光がほとんど発生しない。そのため蛍光に左右されないSN比の高いラマンスペクトルを取得できる。本研究では266nmパルスレーザーを励起光源として利用し、一般的な50cmシングルモノクロメーターと前面照射型CCD検出器で顕微ラマン分光分析を行った。ラマン光学系には2枚のダイクロイックミラーを利用しレーザー及びラマン信号のスループットを大幅に向上させている。詳細はNakamura et al. (in press)に報告している。

本装置を利用すると蛍光の影響を無視できるため、100 °Cから400°Cの変成温度で形成された岩石片を処理せずそのまま分析した。100~230°Cにおける炭質物のラマンスペクトルは、D bandとG bandだけではなくT bandと呼ばれるSp³混成軌道に関連した振動モードが特徴的に出現する(Ferrari and Robertson, 2001)。D bandとT bandは変成温度が上昇するにつれ単調減少し、G bandのみの単一ピークへ変化する。この変化は、結晶構造内部の欠陥が連続的に減少していることを反映している。この時のG band半値幅(Full width at half maximum; FWHM)とRBS (wavenumber_{G-D bands})は、変成温度に対して強い線形関係(R² = 0.94, 0.85)を示す。以上のラマンスペクトル変化の観察からG band FWHM及びRBSが、100~400°Cの広い領域で地質温度計として有効な温度指標であることが示唆される。本発表では、より詳細な温度補正式に関して紹介する。

[引用文献]

Nakamura et al. (in press), JMPS. Ferrari and Robertson, (2001), Vo. 64, 075414.

ひすい輝石岩の時間スケール問題: どれくらい前弧域マントルウェッジ 深部に滞留できるか?

辻森 樹 (東北大)・古俣 利明 (東北大)・岡 紘希 (東北大)・常 青 (JAMSTEC)・
青木 翔吾 (秋田大)・青木 一勝 (岡山理大)

The time-scale conundrum of jadeitites: How long retained in forearc mantle wedge?

Tatsuki Tsujimori* (Tohoku Univ.), Toshiaki Komata (Tohoku Univ.), Hiroki Oka (Tohoku Univ.), Qing Chang (JAMSTEC), Shogo Aoki (Akita Univ.), Kazumasa Aoki (Okayama Univ. of Sci.)

Jadeitites form in the forearc mantle wedge, and the jadeitite-hosted mélange can stay within the mantle wedge for a considerable time. But how long are jadeitites retained in serpentinized mantle wedge environment? Osayama jadeitite (OSJ) contains primary rutile, zircon, grossular and paragonite and secondary titanite and rare Ca-rich amphibole. Although the hydrothermal zircons yield a U-Pb age of ~524 Ma, new age data of secondary amphibole gives K-Ar age of 292 Ma that overlaps phengite ages of HP rocks in the same mélange. The $\delta^7\text{Li}$ values of amphibole ($-0.2 \pm 0.8\%$) are significantly smaller than those of jadeite ($+4.6 \pm 1.4\%$, $n=10$), suggesting isotopic disequilibrium among those two phases. Our reevaluation of OSJ suggests the possibility that jadeitite-hosted serpentinized mantle wedge can be retained for ~200 m.y..

定常的な海洋プレートの沈み込み帯において、ひすい輝石岩の形成場となる前弧域マントルウェッジ深部はスラブとディカップリングしており、比較的低温の状態では蛇紋岩化したかんらん岩が滞留していると考えられている。スラブ物質を原岩とした高压変成岩の放射年代に比べて、ひすい輝石岩のそれが有意な年代幅を持つなど、前弧域マントルウェッジ深部の静的な状態を示唆する観察事実は存在する。しかし、蛇紋岩を直接年代測定できないため前弧域マントルウェッジ深部がどの程度のタイムスケールで滞留できるのか、分かっていない。我々は中国山地の大佐山蛇紋岩メランジュ(OSM)に産するひすい輝石岩(OSJ)の年代学を再訪することで間接的に前弧域マントルウェッジ深部が停滞できる時間スケールの束縛を試みた。OSJの初生的なひすい輝石($\delta^7\text{Li}$ 平均値 $+4.6 \pm 1.4\%$)と共存する初生の副鉱物はジルコンの他、ルチル、グロシュラー、パラゴナイトである。鳥取県若桜や兵庫県大屋のひすい輝石岩と同様に、全岩化学組成のEu 正異常が顕著で糸魚川産のひすい輝石岩とは区別が付く(ひすい輝石岩塊のブラックウォールも同様の特徴を持つ)。二次的鉱物にはチタン石やペクトライトなど様々な相が産出するが、まれにCa角閃石を含む。ジルコンはしばしばルチルとグロシュラーを包有し、低い酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}$ [VSMOW]平均値 $+3.8 \pm 0.6\%$)で特徴付けられる。Ti含有量による温度

推定は $620 \pm 50^\circ\text{C}$ である。 523.5 ± 3.6 Ma の U-Pb 年代を示すが、酸素・ハフニウム同位体比が改変を被っている (Tsujimori *et al.*, 2006 IGR; Fu *et al.*, 2010 CMP; Tsujimori, 2017 JMPS)。ジルコンのクラックに沿って溶解再沈澱の組織があるが年代の若返りは確認できない。ジルコンは $10 \mu\text{g/g}$ 程度の Li を含み、 $\delta^7\text{Li}$ はコアの $+1\%$ からリム側に向かって -5% まで累帯する。Ca 角閃石($\delta^7\text{Li}$ 平均値 $-0.2 \pm 0.8\%$)はジルコンの U-Pb 年代よりも約 2 億年若い 292 ± 6.2 Ma の K-Ar 年代を示し、OSM 産の高压変成岩類のフェンジャイト K-Ar 年代 (327–373 Ma) の範囲と重なる。Ca 角閃石はその組織から初生的なひすい輝石とは形成時期が異なると考えられる。一般に共存するオンファス輝石と藍閃石間の同位体比分別($\Delta^7\text{Li}_{\text{Omp-Gln}}$)が負の値をとるが OSJ のひすい輝石と角閃石は真逆の $\Delta^7\text{Li}$ 値の関係をもち、両者は非平衡と考えられる。OSJ は形成後、約 2 億年間、前弧域マントルウェッジ深部で蛇紋岩化したマントルかんらん岩と静的な状態を経験し、蓮華帯の結晶片岩が取り込まれて蛇紋岩メランジュを形成するタイミングで新しい交代作用を経験したと考えられる。前弧域マントルウェッジ深部は高压変成帯の上昇のような非定常的な地質イベントが起こらない限り、静的な状態を 2 億年近く保てる可能性がある。

Keywords: Jadeitite, Forearc mantle wedge, Osayama Serpentinite Mélange, Ca-amphibole

*Corresponding author: tatsukix@tohoku.ac.jp

Kinetic control on Al-Fe³⁺ distribution between Na-amphibole and Na-pyroxene in the lawsonite blueschist facies

Wataru YABUTA* and Takao HIRAJIMA (Kyoto University)

Na pyroxene (Na-Px) and Na amphibole (Na-Amp) are two of the most common metamorphic minerals in metabasalts and metacherts, suffered lawsonite blueschist (LBS) sub-facies, in the Hakoishi sub-unit, Kyushu, Japan. In the area, Sato et al. (2016) proposed an westward upgrading in metamorphic conditions accompanied by hydration of metabasalts, based on the systematic variation of low-variant assemblages. However, X_{Jd} [= $^{VI}Al / (Ca+Fe^{3+}+Al)$] in Na-Px reaches its peak in the middle of the area.

Yabuta and Hirajima (2021, JAMS) pointed out that X_{Jd} is controlled by the coexisting Na-Al phases, i.e., X_{Jd} is lowered in the coexistence of Na-Amp, resulting in an apparent reversal in pressure estimation. Actually, the most X_{Jd} -rich sample located in the middle of the area is Amp-free and lower X_{Jd} sample in the western part of the area is Amp-bearing. This new finding brings a serious issue that the petrologists cannot simply use the Jd-Ab-Qtz geobarometer to the relevant grade rocks. In this report, we attempt to explain another determinant of the element distribution between coexisting Na-Px and Na-Amp by characterizing the pairs in LBS sub-facies.

In metabasalts, both Na-Px and Na-Amp occur throughout the Hakoishi sub-unit. Typically, Na-Px and Na-Amp replace relict augite and tremolite/hornblende, respectively. In metacherts, on the contrary, Na-Amp is more rare compared to Na-Px; Na-Amp mainly occurs in the western higher-grade part of the sub-unit while Na-Px is widespread. In coexistence, the two form mixed bands of acicular grains or intergrowth.

Al-Fe³⁺ partition between Na-Px and Na-Amp is investigated in terms of distribution coefficient [$K_D = (Al/Fe^{3+})_{Amp} / (Al/Fe^{3+})_{Px}$; Onuki and Ernst, 1969]. It is suggested that Al is distributed equally to both minerals in metacherts ($K_D = 0.5-2$; $K_D = 1$ in average), while Al is concentrated in Na-Amp in most metabasalts ($K_D = 2-8$; $K_D = 4$ in average). This could explain the lowered X_{Jd} in Na-Px of metabasalts. But K_D values near 1 are obtained for one exceptional metabasalt sample (OD112), where Na-Px and Na-Amp occur as vein-fillings. There the pair clearly shows a simultaneous crystallization from infiltrated fluid, like the cases in metacherts. This infers another factor to control K_D between Na-Px and Na-Amp.

Literature study of K_D in blueschist facies rocks also show two peaks at $K_D \sim 1$ and $K_D \sim 4$. Like Hakoishi metamorphic rocks, K_D is closely associated with rock texture: $K_D \sim 4$ obtained from less deformed rocks containing relict minerals, $K_D \sim 1$ from in well foliated (i.e., equilibrated) samples. For instance, blueschists in the Horokanai area of the Kamuikotan metamorphic belt, Hokkaido, where schistosity prevails and trace relict minerals are observed, K_D mostly equals 1. Furthermore, K_D approaches 1 in eclogite facies rocks, where better equilibrium state is expected.

Thus chemical compositions of Na-Px and Na-Amp in blueschist facies should be interpreted in light of kinetic control depending on rock texture. Al preferences of the two phases are controlled by their “seed” phases when replacement progresses.

Keywords: blueschist, Na pyroxene, Na amphibole, geobarometry

* Corresponding author: W. Yabuta yabuta.wataru.25n@kyoto-u.jp

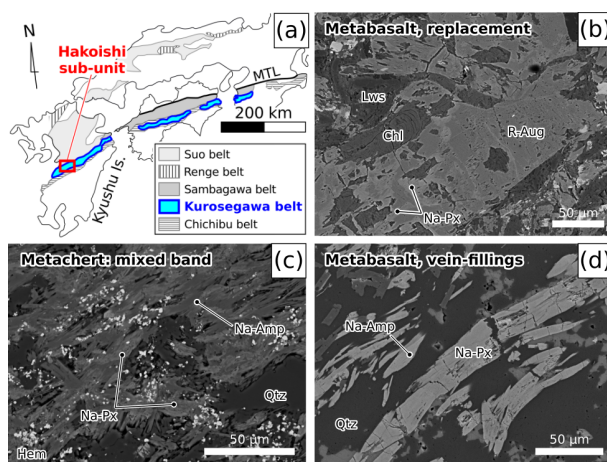


Fig. Map of the Hakoishi sub-unit and Na-Px/Na-Amp occurrences

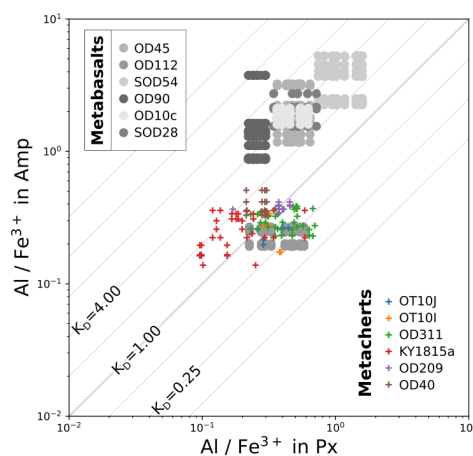


Fig. Al-Fe³⁺ distribution between Na-Px and Na-Amp

飛騨帯産含かんらん石ドロマイト質大理石の安定同位体地球化学

原田浩伸*, 辻森樹, 高柳栄子, 井龍康文 (東北大)

Stable isotope geochemistry of the olivine-bearing dolomitic marble in the Hida Belt, Japan

Hironobu Harada*, Tatsuki Tsujimori, Hideko Takayanagi, Yasufumi Iryu (Tohoku Univ.)

Marble, a metacarbonate rock, occurs in various orogenic belts throughout the Earth's history. We newly determined C–O isotope compositions of upper amphibolite-facies dolomitic marbles from the Hida Belt, Japan. The C–O isotope compositions of dolomitic marble are characterized by $\delta^{13}\text{C}[\text{VPDB}] = -3.3$ to $+2.8\%$, $\delta^{18}\text{O}[\text{SMOW}] = +8.6$ to $+20.0\%$ respectively; overall, calcite tends to show lower $\delta^{13}\text{C}$ values than dolomite. New data can be explained by the result of the olivine forming decarbonation reaction.

大陸縁の地殻断片を主体とする飛騨帯には正片麻岩に伴って変成炭酸塩岩が多量に産する。飛騨帯の変成炭酸塩岩の多くはドロマイトを含まず方解石から構成される大理石であるが、方解石とドロマイトが主の含かんらん石ドロマイト質大理石も稀に産する。本講演では大陸地殻中部の変成作用を被った変成炭酸塩岩の同位体組成に記録された地質情報を抽出する試みとして、飛騨帯のドロマイト質大理石の炭素(C)–酸素(O)同位体分析結果を示し、飛騨帯の変成炭酸塩岩に着目した同位体地球化学的研究による新知見について紹介する。

変成炭酸塩岩の同位体地球化学的研究は、その原岩や流体–岩石相互作用、脱炭酸反応反応などについての議論を可能にする。最近、Harada et al. (2021) は飛騨帯に産するドロマイトを含まない大理石及び石灰珪質岩についてマイクロサンプリングによる炭酸塩鉱物の C–O 微量同位体組成分析を行い、幅広い C–O 同位体組成を報告した ($\delta^{13}\text{C} = -4.4 \sim +4.2\%$ [VPDB]、 $\delta^{18}\text{O} = +1.6 \sim +20.8\%$ [VSMOW])。とりわけ、低い $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C} = -4.4 \sim -2.9\%$) の石灰珪質岩は、炭酸塩鉱物と珪酸塩鉱物との間での脱炭酸反応による $\delta^{13}\text{C}$ 低下を示す。 $\delta^{18}\text{O}$ は炭酸塩堆積物に比べて

低く、水流体や珪酸塩鉱物との同位体交換を記録する。一方、本研究で着目したドロマイト質大理石は含 Mg 方解石 + ドロマイト + かんらん石(Fo_{93-94} ;一部蛇紋石化)の鉱物組み合わせを持ち、少量の金雲母やクリノヒューマイトなどを含む。このドロマイト質大理石の方解石 12 試料、ドロマイト 2 試料について炭素、酸素同位体組成分析を行った。かんらん石に富む部分が方解石、かんらん石をほとんど含まない部分がドロマイトであった。炭素、酸素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}[\% \text{VPDB}]$, $\delta^{18}\text{O}[\% \text{VSMOW}]$) の分析結果はそれぞれ、方解石が $\delta^{13}\text{C} = -3.3 \sim +2.8\%$ 、 $\delta^{18}\text{O} = +8.6 \sim +17.3\%$ 、ドロマイトが $\delta^{13}\text{C} = +0.2, +0.8\%$ 、 $\delta^{18}\text{O} = +17.9, +20.0\%$ であった。方解石の $\delta^{13}\text{C}$ は 1 試料を除いて負の値を示し、ドロマイトよりも低い傾向にあった。これはドロマイトを消費し、かんらん石を形成する脱炭酸反応によるものであると考えられる。また、本研究で着目したドロマイト質大理石のかんらん石からは無機的に生成されたと考えられるメタンを含む流体包有物が発見されており (Harada et al., 2022 JpGU)、それについても簡単に紹介したい。

Keywords: Hida Belt, dolomitic marble, carbon isotope, oxygen isotope, abiotic methane synthesis

*Corresponding author: hironobu.harada.s7@dc.tohoku.ac.jp

東ネパール・ダンクッタ地域における高ヒマラヤ変成岩ナップの 変成分帯と温度-圧力履歴

工藤駿平^{1*}, 河上哲生¹, 中嶋徹^{1,2}, 酒井治孝¹ (1.京大, 2.JAEA)

Metamorphic zone mapping and a *P-T* path of metapelite of the Higher Himalayan crystalline nappe in Dhankuta, eastern Nepal

Shumpei Kudo^{1*}, Tetsuo Kawakami¹, Toru Nakajima^{1,2}, Harutaka Sakai¹ (1.Kyoto Univ., 2.JAEA)

ヒマラヤ造山帯には、高度変成岩類 Higher Himalayan Crystallines (HHC)が東西約 2000 km、南北約 100 km にわたって露出している。この HHC が地表に露出するに至るテクトニクスについては、現在も議論が続いており、数値計算による様々なモデルが提案されている[e.g.1]が、その検証には天然の岩石試料の温度-圧力-時間履歴(*P-T-t*パス)の構築とその地理的分布を調べる必要がある不可欠である。

従来の研究では、主として高ヒマラヤのルートゾーンで *P-T-t* パスの構築が進められてきた。HHC は構造的上位に位置するテチス堆積物との境界である South Tibetan Detachment System (STDS)と、構造的下位に位置するレッサーヒマラヤ堆積物との境界である Main Central Thrust (MCT)を上下の構造境界として上昇してきたと考えられてきた[e.g. 2]。しかし、近年の研究で HHC 内に存在する延性剪断帯である High Himal Thrust (HHT)も HHC の上昇において重要な役割を果たしたことが指摘されている[3]。HHC は HHT を境界として上位側を Upper HHC、下位側を Lower HHC と区別される。

一方で、ルートゾーンから南に張り出した HHC ナップでは藍晶石安定領域から珪線石安定領域にかけての時計回りの *P-T-t* パスが報告されているが[4]、研究例が少なく、HHC ナップの上昇のテクトニクスを議論する上ではさらに広域的に *P-T-t*パスを制約する必要がある。

そこで本研究では、ダンクッタ以北地域の HHC ナップから採取した変成岩類の *P-T-t* パスを構築し、その上昇機構の解明に寄与することを大目的としている。本研究ではこれまでに、採取した泥質変成岩の鉱物組み合わせに基づき変成分帯を行い、ダンクッタから北に向かって藍晶石アイソグラッド、珪線石アイソグラッド、白雲母消滅アイソグラッドを定義した[5]。

今回新たに藍晶石アイソグラッドよりも高変成度側に位置する Grt-Ky-Bt 片麻岩の *P-T* パスの構築を行った。同片麻岩の主要鉱物組み合わせは Grt+Bt+Ky+Sil+Qtz である。Grt は包有物の多いコア、マントル、包有物の少ないリムの 3 段階

に区別される。また、Grt リムは Bt+Sil+Qtz±Pl に部分的に置換される。基質の藍晶石は部分的に珪線石に置換される。Grt コアに包有される Rt に対して Zr-in-Rt 地質温度計[6]を、Qtz に対し Qtz-in-Grt 地質圧力計[7,8,9]を適用し、Grt コアの形成温度圧力を 690°C, 8.2 kbar と推定した。さらに Grt リムが Bt+Sil+Qtz±Pl に分解された組織に対して Grt-Bt 地質温度計[10]と GASP 地質圧力計[11]を適用し、後退変成時の *P-T* 条件を 600°C, 6.0 kbar と推定した。このことから本試料は Grt コア形成段階から Grt の分解組織形成に至る減温減圧の *P-T* パスを経たことがわかる。

今回得られた *P-T* パスは、藍晶石安定領域から珪線石安定領域にかけての減温減圧パスである点で、白雲母消滅アイソグラッドよりも高変成度側の Grt-Ky-Bt 片麻岩ですでに構築した *P-T* パス[5]と類似する。また、本研究地域の北東に位置する Lower HHC で構築された *P-T-t* パス[12]と東に位置する Ilam ナップで構築された *P-T-t* パス[4]とも類似する。このことから、ルートゾーンの Lower HHC と HHC ナップは同様の上昇プロセスを経たことが示唆される。

引用文献: [1] Jamieson et al., 2004. JGR., 109, B06407. [2] Beaumont et al., 2001. Nature, 414, 738-742. [3] Imayama et al., 2018. Geol. Soc. London Sp. Pub., 481(1), 147-173. [4] Imayama et al., 2022. J. Asian Earth Sci., 105236. [5] 工藤ほか, 2022, 日本地球惑星科学連合 2022 大会講演要旨, SMP27-06. [6] Tomkins et al., 2007. JMG., 25(6), 703-713. [7] Angel et al., 2017. Contrib. Mineral. Petrol., 172(5), 1-15. [8] Angel et al., 2017. Am Mineral., 102(9), 1957-1960. [9] Schmidt & Ziemann, 2000. Am. Mineral., 85(11-12), 1725-1734. [10] Holdaway, 2000. Am. Min., 85(7-8), 881-892. [11] Holdaway, 2001. Am. Min., 86(10), 1117-1129. [12] Imayama et al., 2012. Lithos., 134-135, 1-22.

Key Words: Himalaya, Higher Himalayan crystalline nappe

*Corresponding author: kudo.shumpei.84x@st.kyoto-u.ac.jp

後期新原生代－カンブリア紀の超高温変成岩体の熱源：
ジルコン中の昇温期メルト包有物の化学組成からの制約
鈴木康太*、河上哲生、小木曾哲（京都大）、坂田周平（東京大）

Heat source of the late Neoproterozoic-Cambrian ultrahigh temperature terrane:
constraints from chemical composition of prograde melt inclusions in zircon

Kota Suzuki*, Tetsuo Kawakami, Tetsu Kogiso (Kyoto Univ.) & Shuhei Sakata (Tokyo Univ.)

It is controversial whether ultrahigh temperature (UHT) terranes were generated by radiogenic self-heating of the lower crusts [1] or by externally added heat from the upwelling mantle [2]. The radiogenic heat leads the lower crusts in collisional orogens to the UHT condition slowly (10's Myr after the onset of collision [3]), and granulite-UHT conditions are usually maintained for ~30-100 Myr [3]. Meanwhile, the mantle upwelling accompanied by the underplating/intraplating of mantle-derived magmas leads the lower crusts in back-arc settings and in collisional orogens to the UHT condition rapidly (>5 Myr after the underplating/intraplating [2]), and granulite-UHT conditions are usually short-lived (<10 Myr [3]). However, the poor understanding of prograde pressure-temperature-time (P - T - t) evolutions of almost all of the UHT terranes makes it difficult to reliably discuss the heat sources [3]. In this study, we discuss the heat source of a ~560-520 Ma UHT terrane (Rundvågshetta, Lützow-Holm Complex, East Antarctica) by using chemical composition of prograde melt inclusions in zircon (MI_{Zm}) in a UHT granulite.

The MI_{Zm} is included in the cathodoluminescence-dark mantle of zircon. Applying the Ti-in-zircon geothermometer [4] to the zircon mantle yielded 710-790 °C [5]. The weighted mean age of the zircon mantle was ~560 Ma [5]. MIs are also included in the P-poor core of garnet (MI_{Grt}). Applying the Zr-in-rutile geothermometer [6] to rutile inclusions in the garnet core yielded ~900 °C [5]. [5] interpreted that the MI_{Zm} and MI_{Grt} were formed in the prograde and near-peak UHT conditions, respectively. [5] also constrained the duration of anatexis to be at least ~40 Myr, by combining the previously-reported leucosome crystallization age of ~520 Ma [7].

In this study, we performed piston-cylinder remelting experiments of MI_{Zm} using separated zircon grains, and analyzed the rehomogenized glassy MI_{Zm} ($n = 4$) and primary glassy MI_{Grt} ($n = 5$) by SEM-EDS. The experiments were conducted at 900 °C/15 kbar for 24h. To prevent Na loss, the glass was analyzed with 15 kV acceleration voltage, 300 pA beam current, and 30 seconds live time. Because ZrO_2 of the host zircon was detected in the MI_{Zm} analysis due to its small size (<5 μ m), the glass composition was corrected by subtracting zircon component and normalized to 100 wt%. Both MI_{Grt} and MI_{Zm} were peraluminous ($ASI = 1.24$ - 1.33 for MI_{Grt} , 1.10 - 1.31 for MI_{Zm}) with high SiO_2 (76.2-77.2 wt% in MI_{Grt} , 74.1-76.5 wt% in MI_{Zm}) and low CaO (not detected in MI_{Grt} , 0.3-0.8 wt% in MI_{Zm}). Na_2O was high in MI_{Zm} (2.2-3.3 wt%) compared to MI_{Grt} (1.1-1.5 wt%), while K_2O was high in MI_{Grt} (7.5-8.0 wt%) compared to MI_{Zm} (5.9-7.9 wt%). In the Qz-Ab-Or normative diagram, the MI_{Grt} plots away from the haplogranite eutectic points for different P conditions and plots close to the Qz-Or axis. This is consistent with the MIs in garnet reported from the same lithology [8]. Meanwhile, the MI_{Zm} plots close to the eutectic point of 5 kbar and $a_{H_2O} = 0.07$ [9]. So far, neither the MI_{Grt} nor MI_{Zm} showed liner chemical trend in the diagram.

It is recently suggested that compositional homogeneity of prograde MIs reflects the rate of heating during prograde metamorphism [10]. [10] reported that composition of prograde MIs in garnet in an anatectic enclave show a liner trend parallel to the Qz-Ab axis in the Qz-Ab-Or normative diagram. This trend is confirmed in experimental glasses produced at high degree of T overstepping [11]. [11] interpreted, under the rapid heating conditions, that the sluggish diffusion of Si compared to the rapid diffusion of alkalis in melts results in the liner trend in the diagram. In fact, the enclave is interpreted to have experienced rapid prograde heating into the granulite facies condition by the underplating of mantle-derived magmas [12]. On the other hand, the prograde MI_{Zm} in this study shows no liner trend in the diagram. Therefore, the external heat from the mantle is unlikely involved in attaining the peak UHT condition, but rather the radiogenic self-heating may be the viable heat source in Rundvågshetta. This is supported by the long-lived anatexis (~40 Myr) [5] and the lack of syn-metamorphic igneous activities [13] in this region. Although the protolith ages of orthogneisses in this region are reported as ~2.5 Ga, only one intrusive rock and two quartzites yield ~600 Ma protolith and metamorphic ages, respectively [13]. It is pointed out that terranes once melted in a previous metamorphic event are less fertile and thus less latent heat is consumed by anatexis in next events [1]. Although no polymetamorphic evidence was found at least in the studied UHT granulite, the ~600 Ma event possibly helped this region to attain the UHT condition in the next ~560-520 Ma metamorphic event.

References: [1] Clark et al. (2015) *Gondwana Res.* [2] Gorczyk et al. (2015) *Geosci. Front.* [3] Harley (2021) *Encycl. Geology* [4] Ferry & Watson (2007) *CMP.* [5] Suzuki et al. (2022) *EGU2022 Abst.* [6] Tomkins et al. (2007) *JMG.* [7] Fraser et al. (2000) *JMG.* [8] Carvalho et al. (2021) *EGU2021 Abst.* [9] Becker et al. (1998) *CMP.* [10] Acosta-Vigil et al. (2017) *Lithos* [11] Acosta-Vigil et al. (2006) *CMP.* [12] Cesare & Maineri (1999) *CMP.* [13] Dunkley et al. (2021) *Polar Sci.* **Keywords:** melt inclusion, glassy inclusion, zircon, piston-cylinder, rare earth element. **Corresponding author:** suzuki.kouta.22u@st.kyoto-u.ac.jp

Oral presentation | R8: Metamorphic rocks and tectonics

📅 Mon. Sep 19, 2022 2:15 PM - 3:15 PM JST | Mon. Sep 19, 2022 5:15 AM - 6:15 AM UTC | 🏢 B351 Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F

R8: Metamorphic rocks and tectonics

Chairperson: Kouta Suzuki (Kyoto Univ.)

[Chairperson]

Kouta Suzuki: R8-13 - R8-16

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R8-13] An application of Raman geothermometry to carbonaceous materials in metapelites of the Horokanai area in the Kamuikotan metamorphic terrane, central Hokkaido, Japan

*Kosuke Naemura¹, Yushi Nishida¹, Ichiko Shimizu², Yuriko Horie², Syusuke Kinoshita², Takao Hirajima² (1. Iwate University, 2. Faculty of Science, Graduate School of Kyoto University)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R8-14] Re-proposal of a Metamorphic zoning in the Horokanai Area of Kamuikotan Metamorphic Belt

*Takao Hirajima¹, Wataru Yabuta¹, Kohta Minagawa¹, Kohichi Kataoka¹, Shusuke Kinoshita¹, kazuyuki Dohmen¹ (1. Kyoto Univ.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R8-15] Metamorphic condition of the metamorphic rocks of Chikujo Town, Fukuoka Pref. and Otsushima Island, Yamaguchi Pref. , in southwest Japan

*ZEJIN LU¹, Masaaki Owada¹, Naoki Shibata¹ (1. Yamaguchi Univ. Sci)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[R8-16] Polyphase metamorphism in migmatite zones caused by pulsed granitoid intrusions into a low- P/T type metamorphic belt: decoding $P-T-D-t$ paths using multi-stage growth of zircon

*Tetsuo Kawakami¹, Tomoe Ichino¹, Keiichi Kazura¹, Shuhei Sakata², Kota Takatsuka¹ (1. Kyoto Uni. Sci., 2. Uni. Tokyo)

神居古潭変成帯・幌加内地域の泥質変成岩への ラマン炭質物温度計の適用

苗村康輔、西田裕志（岩大教育）、堀江百合子、木下周祐、
平島崇男、清水以知子（京大理）

An application of Raman geothermometry to carbonaceous materials in metapelites of the Horokanai area in the Kamuikotan metamorphic terrane, central Hokkaido, Japan

Kosuke Naemura*, Yushi Nishida (Education, Iwate Univ.), Yuriko Horie, Shusuke Kinoshita, Takao Hirajima, Ichiko Shimizu (Graduate School of Sci., Kyoto Univ.)

Kamuikotan blueschists exposed in the Horokanai area near Asahikawa display metamorphic zonation consisting of lawsonite dominant Zone I, transitional Zone II, and epidote-bearing Zone III. This study aims to constrain temperature condition of each zone by use of Raman geothermometry for carbonaceous materials. We applied geothermometer to 8 metapelites along Osarunai River at the NW side of the area and obtained a quite uniform temperature ranging from 280 to 300 °C. Carbonaceous materials also occur in highly magnesian actinolite schists whose temperature was estimated around 400 °C. Therefore, surface temperature for the subducting slab that created Kamuikotan metamorphic rocks should be 300 °C prior to the cessation of subduction. On the way to the surface, it was heated up to 400 °C probably by conductive heat from the overlying mantle wedge.

日本を代表する青色片岩の産地の一つである神居古潭変成帯の大部分はメランジュ帯であるが、旭川市北西の幌加内地域ではCa-Alケイ酸塩鉱物の累進的な変化が見られ、Shibakusa (1989)はローソン石が卓越する構造的低位のI帯から、上位に向かって緑簾石が出現し始めるII帯、幌加内オオフィオライトとの境界近傍でローソン石が消滅するIII帯との変成分帯を提案した。この累進変化は神居古潭変成帯を形成した沈み込み帯の深部温度構造を反映したものと考えられている。しかし、300°C程度で形成された変成鉱物の固溶体モデルや地下深部の水の活動度推定には不確定要素が大きく、岩石の形成温度を見積もる際に大きな障害となってきた。

炭質物を用いた地質温度計は、単体鉱物内における原子配置の秩序化を用いた温度計であるため、上記の問題点を回避することが可能である。Kouketsu et al. (2014)は、400°C以下の温度条件では炭質物のラマンスペクトルの一つ (D1 バンド) の半値幅が温度見積もりに使用できることを示した。本研究は、この手法を利用して神居古潭変成帯の温度を見積もった。

隣接する神居古潭溪谷においては泥質変成岩が卓越するのは対照的に、幌加内地域では泥質変成岩が稀少である。しかし、京大グループの調査により、幌加内北西部の長留内川沿いに露出する神居古潭変成岩には、泥質変成岩が卓越することが判明した。この地域もShibakusa (1989)により、I～III帯に分帯されているため、複数の変成分帯の温度見積もりができることが期待された。

泥質変成岩は極めて脆いが、フェンジャイト成分に富む白雲母 (Si=3.38~3.65 apfu, O=11) と石英、緑泥石、石墨で構成される。同じ露頭に産出する泥質片岩と塩基性片岩を比べると、前者に応力が集中したため縮緬皺褶曲などの微細な変形組織が顕著に見られる。本研究は、炭質物ラマン温度計を泥質変成岩9試料に適用した結果、そのうち8試料 (I帯:2試料、II帯:6試料) については280~300°Cと一様な温度見積もりとなり、I帯とII帯の間に有意な温度差は見られなかった。残り1つの泥質変成岩は長留内川上流のII帯に位置し、約200°Cと顕著に低い温度を示した。さらに上流のII帯では、赤色チャートと黒~緑のアクチノ閃石片岩を三箇所から見いだした。アクチノ閃石片岩は繊維状のアクチノ閃石と緑泥石で構成され、高圧の藍閃石や微細な不透明鉱物炭質物の微細結晶を包有していた。緑色のアクチノ閃石片岩は炭質物を含まないのに対して、黒色のものは炭質物を多く含むことが判明した。これに炭質物ラマン温度計を適用した結果、アクチノ閃石片岩の形成温度は約400°Cであった。

以上の結果から、神居古潭変成帯のI～II帯を形成した沈み込みプレート上面温度は均質で極めて低温(約300°C)だったことが確かめられた。さらにアクチノ閃石片岩が上昇ステージの交代作用で形成されたならば、400°Cまで昇温しながら上昇したことが示唆される。

Keywords: Kamuikotan belt, Raman geothermometry, blueschist, subduction zone.

Corresponding author: Kosuke Naemura, naemura@iwate-u.ac.jp

神居古潭変成帯幌加内地域の変成分帯の再提案

平島崇男、藪田 渉、皆川広太、片岡晃一、木下周祐、道免和之(京大)

Re-proposal of a metamorphic zoning in the Horokanai Area of Kamuikotan

Metamorphic Belt

T. Hirajima*, W. Yabuta, K. Minagawa, K. Kataoka, S. Kinoshita, K. Dohmen (Kyoto Univ.)

1.はじめに:

青色片岩(BS)は沈み込み帯浅部(地下 20-40 km)の流体活動を把握するうえで重要な素材である。北海道・神居古潭変成帯幌加内地域には、ローソン石(Lws)BSと緑簾石(Ep)BSの産出が報告されている。柴草(1974)は変成岩中のLws/Epの有無に基づいた分帯を提案した。その一方で、榊原ほか(2007)は変成岩の白雲母K-Ar年代に基づいた地帯区分を提案したが、それぞれの提案には問題点が内包されている(竹下ほか, 2018 参照)。

本研究では、当該地域のBSのlow-variant鉱物組み合わせの分布に規則性を見出した。その意義について以下に報告する。

2:幌加内地域の地質概略と研究手法:

旭川市江丹別町とその北西の幌加内町には約10x8km²の範囲で神居古潭変成岩が分布し、その東西両側は超塩基性岩と接している。幌加内峠~江丹別峠~冬路山~シラッケ山を結ぶ稜線より南方は、概ね、柴草(1974)のZoneI{Lws-パンペリー石(Pmp)帯}、或いは、榊原ほか(2007)の美瑛ユニットに相当し、総じて片理の発達弱い。それに対して、稜線より北方は、柴草(1974)のZoneII/III、或いは、榊原ほか(2007)の幌加内ユニットに相当し、片理の発達が顕著になる。

Lwsは当該地域の全域から認められるが、Epは北部の片岩地域に限られる。両鉱物以外に、Pmp、アルカリ輝石(Napx)、アルカリ角閃石(Namp)、緑泥石(Chl)、白雲母、石英、アルバイト、炭酸塩鉱物、Fe酸化物等が認められる。本研究では当該地域の変成苦鉄質岩をAl-Ca-(Fe+Mg)-Fe³⁺の仮想4成分系と見做し、それらに含まれるlow-variant鉱物組み合わせに注目した。

3: low-variant 鉱物組み合わせの地域変化

柴草(1974)のZoneIと榊原ほか(2007)の美瑛ユニットでは、Chl過剰で、Lws-Napx-Pmp組合せが卓越する。この地域の北縁部と東縁部では、

Lws-Namp±Napx±Pmpが認められる。従って当該地域の北縁部と東縁部では;

$Napx + Pmp + Chl + H_2O = Lws + Namp$ (1)
の吸水反応が進行したことが示唆される。

北部の片岩地域、すなわち、柴草(1974)のZoneII/III、或いは、榊原ほか(2007)の幌加内ユニットでは、Chl過剰で、以下の自由度1の2つの4相組合せと;

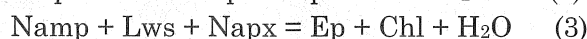
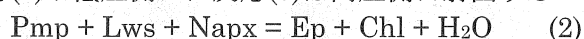
Ep-Lws-Namp-Pmp、Ep-Lws-Namp-Napx、それらの部分集合に当る鉱物共生を見出した。

4:モデル petrogenetic grid による検証

Al-Ca-(Fe+Mg)-Fe³⁺の4成分系で、上記6相にアクチノ閃石(Act)とヘマタイト(Hem)を加えた4成分8相系でpetrogenetic gridを作成した。幾何学的に可能な複数のgridのうち、幌加内地域で確認した反応(1)を含み、その低温高压側の不変点が[Ep, Hem]、高温低压側の不変点が[Tr, Hem]とするgridを選んだ。すなわち、反応(1)は負の勾配を持っている。

このgridから、柴草(1974)のZoneIの大半ではLws-Napx-Pmp組合せが安定で、地域北方に向けて昇温昇圧し、反応(1)を踏み越えてLwsBSが形成されたことが読み取れる。

不変点[Tr, Hem]からは、伴に正の勾配を持つ反応(2)が低压側に、反応(3)は高压側に射出する



これらの鉱物共生は片岩帯で見つけた上記2つの自由度1の組み合わせに一致する。また、Ep-Chl組合せは反応(2)と(3)より高温で安定となる。

結論として、幌加内地域のBSの形成温度は不変点[Tr, Hem]周辺の非常に限定的な温度条件で形成されたこと、並びに、幌加内地域の変成苦鉄質岩では、LwsBSの形成までは吸水過程が卓越したが、EpBSの形成の際に脱水過程に移行したことが判明した。この点は、片岩帯に流体活動の痕跡である白色脈が認められることと相補的である。

Keywords: blueschist, lawsonite, petrogenetic grid, Kamuikotan belt.

Corresponding author: T. Hirajima, hirajima.takao.4u@kyoto-u.ac.jp

福岡県築上町と山口県大津島に産する変成岩類の変成条件

LU ZEJIN(山口大), 大和田 正明(山口大), 芝田 直樹(山口大)

Metamorphic condition of the metamorphic rocks of Chikujō Town, Fukuoka Pref. and Otsushima Island, Yamaguchi Pref., in southwest Japan

ZEJIN LU(Yamaguchi Univ.), Maasaki Owada*, Naoki Shibata*

はじめに 西南日本には三畳紀高圧型変成岩の周防帯変成岩類が広範囲に点在している(地質調査総合センター, 2022)。近年, 周防帯の分布域から白亜紀貫入岩類に伴われた低圧型の変成岩類が各地から報告されてきた。例えば, 大牟田地域では, Ikeda et al. (2017)によって領家帯に相当する低圧型変成岩類の温度・圧力条件が推定された。ほか, Miyazaki et al. (2017)は角閃岩相高温部の条件を示すミグマタイトのジルコンU-Pb年代を報告した。その結果, ミグマタイトの形成年代は105 Maであるが, 原岩の堆積年代は古生代ペルム紀250Maである。さらに柚原ほか(2021)は, 福岡県築上町に分布する田川変成岩の変成条件が低圧型で, 原岩の堆積年代値が約250Maであることを示した。一方, LU et al. (2021)は, 山口県大津島の変成岩が低圧型で, 原岩の堆積年代が約250Maであることを示し, 九州に点在する上記変成岩類と同じ地質帯に属するとした。

上述した地域の変成条件は550–720°C, 150–400MPaであるが, P-T履歴や古地温勾配の特定には至っていない。そこで本研究では, 築上町本庄と大津島に産する泥質変成岩に注目し, 鉱物組織から変成履歴を解明し, 領家帯柳井地域と比較する。そして, 西南日本に分布し, 周防帯を原岩とする低圧型変成岩類の特徴を明らかにする。

地質概要 大津島産変成岩類は主に泥質片岩から構成され, 島の北東部には白亜紀の花崗岩が貫入している。片理面は東西方向で北南に傾斜し, 褶曲構造が認められる。

築上町本庄地域には, 中新世後期～鮮新世初期の火山岩類が広く分布し, 河床部に砂泥質変成岩類が東西500m, 南北200mの範囲に分布する。変成岩類は伊良原花崗閃緑岩に貫かれる。片理面はNE-SW走向で, 分布域の中央部に背斜構造の軸部が想定される。

鉱物組み合わせ 大津島の最高変成度はSil 安定な温度条件に達し, 鏡下組織と鉱物組み合わせから, Bt zone, And-Crd zone, Sil zone に変成分帯される。一方, 本庄地域の変成岩は以下の鉱物組み合わせを示し, 大津島のAnd-Crd zone とSil zone に対応する。Bt+Ms+Grt; Crd+Ms+Bt±Kfs±Grt; And+Ms+Bt±Crm; And+Crd+Bt±Kfs±Grt; Grt+Sil+Crd+Bt。

変成履歴 大津島のAnd-Crd zone はAndがMsとQtzを包有することからMs+Qtz → And+Kfs+H₂Oの反応が想定される。また, Crd中には, ChlとMsが含まれることからChl+Ms+Qtz → Crd+Bt+H₂OによってCrdが生成したと考えられる。また, 面構造を形成するCrd中にBtが含まれることからSil+Bt+Qtz → Crd+Kfs+H₂Oの反応が起こったと考えられる。さらに, 片理面を切るMsや, Crm, Andの周囲に産するMsが含まれる。こうした産状からSil zoneの変成岩類は後退変成作用によってAndやMs+Qtzが安定な温度条件へ温度が低下したと考えられる。すなわち, 大津島の変成岩は時計回りのP-T Pathを示すと推察される。

一方, 本庄地域でも同様に昇温期変成作用が認められる。すなわち, Bt+Ms+Qtz → Crd+Kfs+H₂O, And → Sil, Bt+Sil+Qtz → Crd+Crd+H₂Oが進行したと考えられる。また, AndやCrmの斑状変晶の周縁部に細粒な白雲母がコロナ状組織を形成している。従って, 本庄地域の変成岩も時計回りをP-T pathを示す。

古地温勾配 大津島の変成条件And-Crd zoneは500–550°C, 100–270MPaで, Sil zoneは600–720°Cと300–420MPaが見積もられた。地殻の密度を2.9g/cm³とした場合, Bt zoneの温度圧力条件は見積もられていないが, 地表からAnd-Crd zoneに達する勾配は80–100°C/km, And-Crd zoneからSil zoneへは40–50°C/kmである。これはSkrzypek et al.(2016)による岩国-柳井地域の領家帯変成岩の古地温勾配の特徴を類似している。また, 本庄地域や大牟田の地域の変成岩類も大津島の地温勾配上にプロットされる。

Keywords: HT metamorphic rocks; P-T path; Geothermal gradient

低 P/T 型変成帯へのパルス状花崗岩貫入によるミグマタイト帯の複数回の変成—ジルコンの多段階成長を用いた $P-T-D-t$ 履歴の解読

河上哲生*, 市野智栄, 葛立恵一(京大院理), 坂田周平(東大地震研), 高塚紘太(京大院理)

Polyphase metamorphism in migmatite zones caused by pulsed granitoid intrusions into a low- P/T type metamorphic belt: decoding $P-T-D-t$ paths using multi-stage growth of zircon

Tetsuo Kawakami*, Tomoe Ichino, Keiichi Kazuratachi (Kyoto Uni.), Shuhei Sakata (Uni. Tokyo), Kota Takatsuka (Kyoto Uni.)

領家帯三河高原地域には、約 100 Ma~70 Ma の年代値を示す変成岩類や深成岩類が広く露出している。花崗岩類・斑レイ岩類が領家変成岩類に対してパルス状に多数貫入し、白亜紀フレアアップイベントの上~中部地殻の断面が保存されていると考えられている[1]。本研究では同地域に露出する領家変成岩類のうち最高変成度のザクロ石-堇青石帯と、伊奈川花崗岩周辺の接触変成帯に産するミグマタイトの温度-圧力-変形-時間 ($P-T-D-t$) 履歴を推定し、花崗岩類のパルス状貫入に伴う複雑な地殻の応答について制約を試みた。

ザクロ石-堇青石帯では、ミグマタイト中のジルコンの約 97 Ma から 87 Ma の年代を示す部分が珪線石を包有し、ジルコンの成長時期は試料ごとに異なっていた。このことから、珪線石安定領域下での高温変成作用が約 97 Ma から 87 Ma まで継続したことがわかる。ミグマタイトの片麻状構造を切る紅柱石-石英脈がザクロ石-堇青石帯から新たに見つかったことから、同帯のミグマタイトはその後一旦約 500 °C、4 kbar (紅柱石安定領域の高圧部) への冷却を経験したことがわかった。他の試料では、同様の紅柱石-石英脈が褶曲を伴う変形によりレンズ状を呈する。また、紅柱石-石英脈の構造を切るにもかかわらず片麻状構造に平行に配列する、2 次的な珪線石 (脈形成前から存在し片麻状構造に平行な珪線石とは異なる CL 輝度を持つ) が形成されている。ザクロ石-堇青石帯のジルコンには珪線石を包有する約 84 Ma を示す部分が成長している。したがって、紅柱石-石英脈を切って片麻状構造に平行に配列する珪線石は、片麻状花崗岩類の貫入 (約 81 Ma[2]、誤差の範囲内で約 84 Ma と一致) に伴って形成されたと考えられる。以上の観察から、ザクロ石-堇青石帯の構造的直下への片麻状花崗岩類の貫入により、同帯のミグマタイトは再度、珪線石安定領域まで加熱された。また、ミグマタイトの片麻状構造を形成する延性変形はミグマタイトの層構造ができてメルトが固結した約 89 Ma 以前に開始しており[1]、少なくとも約 84 Ma までは続いたと考えられる。このように、ザクロ石-堇青石帯のミグマタイトは、約 97Ma から 87Ma にかけての広域変成と、約 84 Ma から 79 Ma の片麻

状花崗岩類の貫入に伴う接触変成の、複数回の変成作用と延性変形を経験したことが明らかとなった。その後、約 71-70 Ma にさらに多量の花崗岩類の貫入を経験し[1]、2.2-2.3 kbar の圧力下で接触変成帯が形成された[3]。

伊奈川花崗岩の周囲の接触変成帯 (堇青石-カリ長石帯) にもミグマタイトが発達するが、このミグマタイト中のジルコンからは約 74 Ma の変成年代が得られ、それより古い変成年代は得られなかった。また、約 70 Ma の年代を示す変形同時のペグマタイト脈とポストテクトニックなペグマタイト脈の双方が見つかった。このことから、伊奈川花崗岩を含む「75-69 Ma 花崗岩類」[1]はその貫入に伴い、もともと低変成度の変成岩であった周囲の岩石の部分融解と局所的な低歪みの延性変形を引き起こしたことがわかった。

柳井地域[4, 5]や青山高原地域[6-9]など他の領家帯の高度変成部と比較すると、三河高原地域と青山高原地域は約 80 Ma の花崗岩類の貫入に伴うザクロ石-堇青石帯の再加熱[8]があるという点で類似している。一方、柳井地域のザクロ石-堇青石帯では約 103-99 Ma の変成年代とほぼ同期した花崗岩類の活動[4, 5]しか見られない点で、他の領家帯の高変成度部とは異なる熱履歴を経ている。領家帯の形成プロセスを考える上ではこうした東西の変成履歴の違いも考慮する必要がある。

引用文献

- [1] Takatsuka et al. (2018) *Lithos*, 308–309, 428–445.
- [2] Takatsuka et al. (2018) *Island Arc*, 27, e12224.
- [3] 遠藤・山崎 (2013) 地質調査研究報告, 64, 59-84.
- [3] Skrzypek et al. (2016) *Lithos*, 260, 9-27.
- [4] Skrzypek et al. (2018) *J. Petrol.* 59, 1109-1144.
- [5] Kawakami et al. (2013) *CMP*, 165, 575–591.
- [6] Kawakami et al. (2019) *Lithos*, 338–339, 189–203.
- [7] Kawakami and Suzuki, (2011) *Island Arc*, 20, 439-453.
- [8] 東野ほか (2022) 日本地球惑星科学連合 2022 年大会講演要旨, SCG47-03.

Keywords: low P/T type metamorphic belt, zircon, $P-T-t$ path, Ryoke belt, magmatic flare-up

*Corresponding author, t-kawakami@kueps.kyoto-u.ac.jp

Oral presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

📅 Mon. Sep 19, 2022 2:15 PM - 3:15 PM JST | Mon. Sep 19, 2022 5:15 AM - 6:15 AM UTC | 🏢 B253 Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Jun Kawano(Hokkaido Univ.)

[Chairperson]

Jun Kawano: R4-12 - R4-15

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R4-12] **Ammonium capturing behavior by saponite**

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

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R4-13] **Pyrite framboid analysis of the Lower Triassic Osawa Formation in the Southern Kitakami Terrane, Japan: an insight into the redox conditions**

*Yoshino Ishizaki¹, Yuta Shiino², Eiichi Takazawa² (1. Niigata Univ. Grad., 2. Niigata Univ. Sci.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R4-14] **Spectroscopic Characterization of Major Interlayer Cations in Smectite**

*Yohei Noji¹, Keisuke Fukushi², Hiroto Tokumon¹ (1. Kanazawa Univ. Sci., 2. Kanazawa Univ. K-INET)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[R4-15] **Super-Radioactive Unit 1-Derived Particles from Fukushima Daiichi ~Properties and Environmental Impacts~**

*Satoshi Utsunomiya¹, Kazuya Morooka¹, Kazuki Fueda¹, Shinya Yamasaki², Kenji Horie³, Gareth T. W. Law⁶, Bernd Grambow⁵, Rodney C. Ewing⁴ (1. Kyushu Univ., 2. Tsukuba Univ., 3. NIPR, 4. Stanford Univ., 5. Univ. Nantes, 6. Univ. Helsinki)

サポナイトによるアンモニウム取り込み挙動

徳門 弘都¹、福土 圭介²、関根 康人³

(1. 金沢大学、2. 金沢大学環日本海域研究センター、3. 東京工業大学)

Ammonium capturing behavior by saponite

Hiroto Tokumon¹*, Keisuke Fukushi², Yasuhito Sekine³

(1. Kanazawa Univ, 2. Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa Univ,
3. Tokyo Institute of Technology)

層状構造を有するケイ酸塩鉱物であるサポナイトは、水中に存在する陽イオンを層間に保持する特性を持つ。近年の宇宙探査では小惑星セレスの表面上に、層間にアンモニウムを保持するサポナイトが発見されている。そのため、このアンモニウム型サポナイトは過去セレスに存在した海洋のアンモニウム濃度を記録している可能性が高い。グランドタックモデル (Walsh et al. 2011) として知られる太陽系形成論では、惑星形成期に、木星や土星などの巨大ガス惑星の軌道が進化する過程で、セレスを含む大規模な物質移動が起きたことを示唆している。アンモニウム型サポナイトからセレス初期海洋におけるアンモニウム濃度を推定できれば、アンモニアスノーラインから初期セレスの位置についても考察することができる。そのため、アンモニウムに富んだとされるセレス初期海洋の水質を理解するために、サポナイトのアンモニウム取り込み挙動を理解することは必須条件である。しかし、サポナイトによるアンモニウム取り込み挙動は検討例がほとんどない。そこで本研究では Na^+ - NH_4^+ 選択係数の測定を定量的に行い、非結晶性の高い合成サポナイトと結晶の天然サポナイトで比較する。また同様の構造を持つモンモリロナイトでも比較を行い、得られた結果からセレス初期海洋の溶液中 NH_4^+ 濃度復元を試みる。

試料は合成サポナイトであるスメクトン-SA、天然のスペインサポナイト、天然ベントナイトの高純度モンモリロナイトであるクニピア-F、の計3つを使用した。まず、各サンプルを1NのNaCl溶液で攪拌させ、層間を完全にナトリウムで置換させたスメクタイト懸濁液を作成した。次に、各懸濁液に NH_4Cl 溶液を添加し、ナトリウムからアンモニウムへの陽イオン交換実験を行い、反応後に溶液中に残留したアンモニウム濃度を測定することで層間アンモニウム含有率を計算した。なお、溶液中のイオン濃度はイオンクロマトグラフ及び誘導結合プラズマ発光分光装置で測定した。溶液中のイオン活量を αX で、スメクタイト

層間におけるイオン種の割合を β_x で表すと、 Na^+ - NH_4^+ 選択係数 K は

$$K_{(\text{Na} \rightarrow \text{NH}_4)} = \frac{(\beta_{\text{NH}_4^+})(\alpha \text{Na}^+)}{(\beta_{\text{Na}^+})(\alpha \text{NH}_4^+)} \cdots (1)$$

で表される。(1)式のイオン活量については、測定した pH および成分濃度を使い、地球化学コードパッケージ **GWB** の **REACT** で算出した。

実験結果より、概ね1:1の割合で、層間にアンモニウムが取り込まれた分、ナトリウムが層間外へ出ていく関係性がみられた。この結果は今回の実験条件において、アンモニウムのスメクタイトへの取り込みは層間へのイオン交換により進行したことを示す。 Na^+ - NH_4^+ 選択係数については、異なるアンモニウム濃度条件でも一定値が得られた。各試料で比較すると、合成サポナイト (スメクトン-SA) < 天然サポナイト (スペインサポナイト) < モンモリロナイト (クニピア-F) の大小関係となった。De Sanctis et al (2020)では、 Na^+ - NH_4^+ 選択係数の代わりに、経験的手法により推定される Na^+ - K^+ 選択係数を仮定してセレス初期海洋のアンモニウム濃度を10~30mmol/kgと推定している。一方、本研究で得られた Na^+ - NH_4^+ 選択係数の値から推定されるセレス初期海洋のアンモニウム濃度は100~900mmol/kgであり、これは先行研究で報告されるセレス初期海洋のアンモニウム濃度が実際は相当高かったことを示している。またこれはセレスが太陽系形成初期、アンモニアのスノーライン以遠に位置したことを示唆するが、これは先行研究に同調的事実であった。

今後は各サンプルの層間アンモニウムをFTIRで測定し、スペクトルミキシングモデルを使い、蛇紋岩の測定値と対応させることで、実際の探査機ドーンにセレスにおけるリモートセンシング分光データと比較・検討を行うことで、セレス初期海洋の水質のさらなる詳細な解明を目指す予定である。

Keyword: Saponite, selectivity coefficient, Ceres

Corresponding author: mm00533@stu.kanazawa-u.ac.jp

三畳系大沢層のフランボイダルパイライトから探る酸化還元環境

石寄美乃* (新潟大・院自然)・椎野勇太 (新潟大・理)・高澤栄一 (新潟大・理)

Pyrite framboid analysis of the Lower Triassic Osawa Formation in the Southern Kitakami Terrane, Japan: an insight into the redox conditions

Yoshino Ishizaki* (Niigata Univ. Grad.), Yuta Shiino (Niigata Univ. Sci.), Eiichi Takazawa (Niigata Univ. Sci.)

堆積岩に保存される黄鉄鉱は、一般的に、微生物が堆積物中の有機物を消費する硫酸還元反応の結果として形成される。特に、ラズベリー様形態となる黄鉄鉱はフランボイダルパイライトと呼ばれ、酸素の乏しい比較的浅い海底面下で形成されることが知られている[1]。そのため、フランボイダルパイライトの産状は、海底面付近の酸化還元環境を復元する上で重宝される。一方、溶存酸素と水中に含まれる有機物の量によっては、硫酸還元反応が水柱で起こることもある。この場合、堆積岩中には、浮遊限界とされる直径 6 μm 以下のフランボイダルパイライトが主に埋積する。

南部北上山地に分布する下部三畳系稲井層群大沢層は、生痕化石をほとんど含まない葉理の発達した泥岩層を主とし、魚竜や節足動物といった保存されにくい化石を多産することで知られている。また、多数の層準にフランボイダルパイライトが含まれていることから、当時の堆積場は貧酸素環境であったと考えられており、ペルム紀—三畳紀境界の大量絶滅をもたらした無酸素事変との関係も示唆されている[2]。しかしその堆積環境は、外側陸棚から深い海底扇状地まで多様な解釈がなされ、貧酸素水塊がどのような堆積場へ影響を及ぼしていたのかを詳細に検討した例は乏しい。

そこで本研究は、宮城県本吉郡南三陸町の館崎地域に分布する下部三畳系稲井層群大沢層の岩相解析によって、堆積環境を復元した。さらに、海底および水柱の酸化還元環境を考察するために、5つの層準から産出するフランボイダルパイライトの形態とサイズ分布を解析した。

岩相解析を行った結果、大沢層の堆積場は、河

川から大量の碎屑物が供給されるプロデルタであったことが明らかになった。このような堆積システムによって、植物片などの有機物が大量に供給されていたと考えられる。

大沢層の 5 つの層準で鏡面研磨した薄片を作成し、1 cm 四方の領域に含まれるすべてのフランボイダルパイライトを反射顕微鏡および SEM を用いて観察・測定した。その結果、すべての層準で、海底面下でしか形成されない直径 6 μm 以上の大きなフランボイダルパイライトが存在し、無酸素 (anoxic) あるいは貧酸素 (dysoxic) 環境であることがわかった。このような海底の貧酸素化は、堆積場へ大量の有機物が供給され、分解に伴う酸素消費量の増加と強く関連すると考えられる。また、大沢層中部の 3 層準 (No. 2-4) は、水柱で形成されるフランボイダルパイライトの直径の基準となる 6.0 μm 以下の粒子を 40% 以上含んでおり、底質の貧酸素化に加え、水柱も断続的に貧酸素であったことが示唆される[3]。

一連の結果から、大沢層のフランボイダルパイライトは、大量絶滅をもたらした無酸素事変だけでなく、プロデルタの堆積場で埋積しやすい有機物にも起因して形成されたと考えられる。前期三畳紀の汎世界的な温暖化が陸域の風化侵食作用を促進させたことを考慮すると、河川から供給された多量の有機物は、海底のみならず、水柱の一部までを貧酸素化させていたのかもしれない。

引用文献：[1] Liu et al. (2019) *Minerals*, 9, 428. [2] Yoshizawa et al. (2021) *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 567, 110143. [3] Wignall et al. (2005) *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 216, 183–188.

Keywords: pyrite framboids, Triassic, redox conditions, sulfate reduction

*Corresponding author: f21e066j@mail.cc.niigata-u.ac.jp

スメクタイト層間主要陽イオンの 分光学的キャラクタリゼーション

野路陽平(金沢大), 福士圭介(金沢大), 徳門弘都(金沢大)

Spectroscopic Characterization of Major Interlayer Cations in Smectite

Yohei Noji* (Kanazawa Univ), Keisuke Fukushi (Kanazawa Univ), Hiroto Tokumon (Kanazawa Univ)

現在の火星は寒冷・乾燥化した惑星であるが、約40億年前は温暖な時期があり、表面では大規模な水循環が存在していたことが明らかとなっている(Ojha et al., 2015)。NASAの火星探査車パーシビアランスは、かつての湖沼であったジェゼロクレーターを探査している。ジェゼロクレーターには、湖沼堆積物にスメクタイトなどの鉱物が存在することが確認されている(Ehlmann et al., 2008)。溶液中でスメクタイト構造内の層間陽イオンは溶液内の陽イオンと交換しやすいという性質を持つ。したがって、スメクタイトの層間陽イオン組成からかつて接触していた間隙水の水質を制約することが可能である(Fukushi et al., 2019)。探査車パーシビアランスはラマン分光および可視近赤外分光装置を搭載しており、スメクタイトなどの粘土鉱物に対して分析を行う予定である。本研究ではパーシビアランスの分光測定データから層間陽イオン組成を見積もる方法を確立するために、実験室で作成した層間陽イオン種の割合が既知なスメクタイトの赤外分光測定を行った。その測定データの吸収率の増減や、ピーク位置のシフトについて分析し、今後パーシビアランスが火星で測定したスメクタイトの分光測定の結果と比較して、火星のスメクタイトの層間陽イオン組成を決定することができるのかについて検討した。

実験は山形県、月布産のスメクタイトであるクニピア-Fを使用し、層間陽イオンがNa⁺型のスメクタイト懸濁液を作成した。遠心管に作成したNa⁺型スメクタイト懸濁液、溶液の陽イオン濃度が順に0.4~26mM程度になるように、KCl溶液、またはMgCl₂溶液、またはCaCl₂溶液を添加し、全量が40mLになるようにイオン交換水を添加した。作成した懸濁液を

25°Cの温度条件下で、24時間攪拌し、反応させ、遠心分離機にて固相と液相に分離した。ICP-OES710-ES(VARIAN Inc.)にて液相の陽イオン組成を見積もった。陽イオンの層間含有量は、添加した陽イオン濃度から液相の陽イオン濃度を差し引くことで求めた。得られた固相は凍結乾燥させ、フーリエ変換型赤外分光装置FT/IR-4200(JASCO)を使用して、KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定した。KBr 150 mgにスメクタイト約1.3 mgを加え、乳鉢でよく攪拌し、加圧成型した。測定ではまずスメクタイト試料を含まないKBr錠剤でバックグラウンド測定を行い、その後目的の試料の測定を行った。測定時の分解能4 cm⁻¹で、積算回数は16回であった。なお、赤外分光装置室内試料内を窒素パージし、測定を行った。測定時の温度は28±2°C、相対湿度は5%であった。

赤外分光測定の結果では、層間水由来の波長2.90μm付近のピークの吸収率が層間陽イオンの割合によって変化することが確認できた。K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺すべての試料において、含有率が0%以外の試料では添加した陽イオン割合が増えると吸収率が高くなることが確認された。また、ピーク位置はNa⁺100%の試料とK⁺を添加した試料ではほとんど同じだった。しかし、Mg²⁺とCa²⁺が含有されている試料ではピーク位置がやや高波数側にシフトすることが確認された。これは層間陽イオンの水和エネルギーの差や積層構造の違いによるものであると推察される。これらの分光学的特徴をパーシビアランスのデータに適用することができれば、ジェゼロクレーターのスメクタイトの層間陽イオン組成を判別できる可能性が示唆された。

Keywords : Smectite, FT-IR, Mars2020

*E-mail : y_noji0219@stu.kanazawa-u.ac.jp

福島原発 1 号機由来の超高放射性粒子(SR1P) ~その特性と環境影響~

諸岡和也(九大院理), 笛田和希(九大院理), 堀江憲路(国立極地研), 山崎信哉(筑波大), Bernd Grambow(ナント大), Gareth T.W. Law(ヘルシンキ大), Rodney C. Ewing(スタンフォード大), 宇都宮聡(九大院理)*

Super-Radioactive Unit 1-Derived Particles from Fukushima Daiichi ~Properties and Environmental Impacts~

Kazuya Morooka, Kazuki Fueda, Kenji Horie, Shinya Yamasaki, Bernd Grambow, Gareth T.W. Law, Rodney C. Ewing, and Satoshi Utsunomiya *

Thirty-one radioactive particles were isolated from surface soils collected 3.9 km north-northwest of the FDNPP. Two of these particles have the highest particle-associated $^{134+137}\text{Cs}$ activity ever reported for Fukushima (6.1×10^5 and 2.5×10^6 Bq per particle after decay-correction to March 2011). The particle with the highest Cs activity has a glassy carbon core and a surface that is embedded with numerous micro-particles: Pb-Sn alloy, fibrous Al-silicate, Ca-carbonate or hydroxide, and quartz. The composition of the micro-particles on FTB26 reflects the composition of airborne particles at the moment of the H₂ explosion in Unit 1.

1. 緒言

2011年3月に福島第一原発で起きた原子力災害により~520 PBq の放射性核種が放出され、なかでも ^{137}Cs は半減期が約 30 年と比較的長いため、現在も環境中の高線量の要因となっている。環境中に現存する難水溶性の Cs は、高濃度放射性 Cs 含有微粒子(CsMP)と 1 号機由来の放射性粒子の 2 種類の形態で存在する。CsMP は粒径が数 μm 程の粒子で、Cs が約 10^{11} Bq/g と高濃度に濃集している。一方で 1 号機由来粒子は粒径が数百 μm と比較的大きく、多様な形状をとる。Cs の濃度は 10^6 Bq/g 程であるが、1 粒子あたりの放射能は 30 – 37000 Bq と CsMP よりも高い。

1 号機由来粒子は原発北北西部の局所的な場所からのみ発見されているが、この場所は 1 号機の水素爆発による放射性物質が沈着したことで、周辺よりも特異的に線量が高くなっている。つまりこの線量帯から発見される放射性粒子を分析することは、未だアクセスの困難な福島原発 1 号機で起きた水素爆発発生までの事象の解明の手掛かりとなる。本研究では北北西高線量帯の表層土壌から非常に放射能が高い粒子(SR1P: Super-Radioactive Unit 1-Derived Particles)の単離に成功したので、その精密解析の結果を発表する。

2. 実験

福島県双葉郡双葉町で採取した土壌から、懸濁法により 31 個の放射性粒子を単離した。そのうち最も放射能の高い FTB26 について、Ge 半導体検出器を用い放射能を測定後、SEM-EDX、XRF を用いて構造・組成分析を実施した。また、X-CT により粒子の 3 次元像の構築を行った。更に粒子表面及び粒子断面に対して SIMS による Cs、B 同位体比分析を行っ

た。断面試料は、粒子を切断した後、表面をダイヤモンド研磨した。

3. 結果・考察

今回単離した FTB26 の放射能は 2.48×10^6 Bq であり、これまでに報告されてきた放射能の最高値と比較して約 67 倍の放射能を持っていた。 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比は 0.954 であり、1 号機由来の放射性粒子であることが確認された。粒径は 3mm と大きく歪な形状をしていた。XRF、X-CT から、粒子表面に高密度な部分が存在し、粒子内部は低密度かつ多孔質であることがわかった。断面の分析から、FTB26 はガラス様炭素を中心核として、建屋内建造物由来とされる微粒子が外縁部に埋め込まれた構造をしていた(図 1)。この組織は 1 号機水素爆発時に建屋内で充満していた大気微粒子を捕獲したものと考えられる。また、同位体比分析の結果、ガラス様カーボンコアから Cs は検出されず、表面の微粒子からのみ Cs が検出された。これは、Cs が水素爆発以前に揮発し、圧力容器から原子炉建屋内部に放出された後に建屋内建造物に吸着していたことを示唆する。

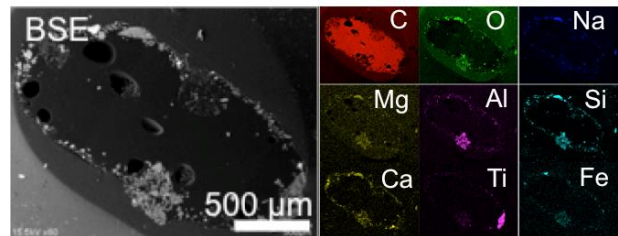


図 1. FTB26 断面の BSE 像及び元素マップ