Sat. Sep 17, 2022

Oral presentation | R5: Extraterrestrial materials

9:30 AM - 12:30 PM JST | 12:30 AM - 3:30 AM UTC | B251 Adv. Edu. Res. Bldg. B-2F

R5: Extraterrestrial materials

Chairperson: Matsumoto Megumi(Tohoku Univ.), Yusuke Seto(Osaka Metropolitan Univ.)

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

[R5-01] Crystallization processes of Martian magma inferred from diversity of petrography and mineral compositions of poikilitic shergottites

[Presentation award entry]

*Sojiro Yamazaki[1], Takashi Mikouchi[2] (1. U. Tokyo, 2. U. Tokyo)

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

[R5-02] Investigation of a carbonaceous material in an ureilite by using SIXM

*Masahiro Yasutake[1], Junya Matsuno[2], Megumi Matsumoto[3], Akira Tsuchiyama[2,4], Kentaro Uesugi[1], Akihisa Takeuchi[1] (1. JASRI, 2. Ritsumeikan Univ., 3. Tohoku Univ., 4. CAS/GIG)

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

[R5-03] FIB-TEM observation of co-existing tridymite polymorphs in Moama meteorite

*Atsushi Takenouchi[1], Yohei Igami[2], Akira Miyake[2], Norimasa Shimobayashi[2], Takashi Mikouchi[3], Haruka Ono[3] (1. Kyoto Univ. Museum, 2. Kyoto Univ., 3. The Univ. of Tokyo, Univ. Museum)

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

[R5-04] Mineralogical study of the Aguas Zarcas meteorite

*Kenei Ogiya[1], Toru Matsumoto[2], Akira Miyake[2] (1. Univ. of Tokyo Sci., 2. Kyoto Univ. Sci.)

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

[R5-05] An Antarctic micrometeorirte as a microbreccia of CP IDP and CS IDP-like material

*Takaaki Noguchi[1], Rikako Matsumoto[2,3], Hikaru Yabuta[4], Hanae Kobayashi[9], Akira Miyake[1], Hiroshi Naraoka[2], Ryuji Okazaki[2], Naoya Imae[5], Akira Yamaguchi[5], David Kylcoyne[6], Shohei Yamashita[7], Yoshio Takahashi[8] (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kyushu Univ. Sci., 3. Ine Town Hall, 4. Hiroshima Univ. Sci., 5. NIPR, 6. ALS, 7. KEK, 8. Univ. Tokyo Sci., 9. Nihon Therm. Consult.)

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

[1Lecture-101-11-6add] Break time

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

[R5-06] Mineralogical investigation of multiple lithologies in the Hayabusa2 returned sample C0002 grain using SEM, TEM, and X-ray nanoCT

*Megumi Matsumoto[1], Junya Matsuno[2], Akira Tsuchiyama[2,3], Tomoki Nakamura[1], Takashi Mikouchi[4], Masahiro Yasutake[5], Kentaro Uesugi[5], Akihisa Takeuchi[5], Satomi Enju[6], Shota Okumura[8], Itaru Mitsukawa[8], Sun Mingqi[3], Yuma Enokido[1], Akira Miyake[8], Hisayoshi Yurimoto[7] (1. Tohoku Univ. , 2. Ritsumeikan Univ., 3. GIG, CAS, 4. Univ. Tokyo, 5. SPring-8, JASRI, 6. Ehime Univ. , 7. Hokkaido Univ., 8. Kyoto univ.)

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

[R5-07] Petrology and mineralogy of olivine in asteroidal Ryugu samples

*Takashi Mikouchi[1], Hideto Yoshida[2], Tomoki Nakamura[3], Michael E. Zolesnky[4], Daisuke Nakashima[3], Kenji Hagiya[5], Mizuha Kikuiri[3], Tomoyo Morita[3], Kana Amano[3], Eiichi Kagawa[2], Hisayoshi Yurimoto[6], Takaaki Noguchi[7], Ryuji Okazaki[8], Hikaru Yabuta[9], Hiroshi Naraoka[8] (1. Univ. Tokyo, 2. Univ. Tokyo, 3. Tohoku Univ., 4. NASA JSC, 5. Univ. Hyogo, 6. Hokkaido Univ., 7. Kyoto Univ., 8. Kyushu Univ., 9. Hiroshima Univ.)

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

[R5-08] Magnetite 3D morphology in Hayabusa2 returned sample: diversity and implication

*Akira Tsuchiyajma[1], Megumi Matsumoto[2], Junya Matsuno[1], Akira Miyake[3], Tomoki Nakamura[2], Takaaki Noguchi[3], Masanori Yasutake[4], Kentaro Uesugi[4], Akihisa Takeuchi[4], Satomi Enju[5], Aki Takigawa[7], Shota Okumura[3], Itaru Mitsukawa[3], Mingqi Sun[6], Yuma Enokido[2] (1. Ritsumeikan Univ. , 2. Tohoku Univ. Sci., 3. KyotoUniv. Sci., 4. JASRI/SPring8, 5. Ehime Univ. Sci., 6. CAS/GIG, 7. Tokyo Univ. Sci.)

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

[R5-09] Deposited materials on space weathered anhydrous minerals from asteroid Ryugu

*Toru Matsumoto[1], Takaaki Noguchi[1,2], Akira Miyake[1], Yohei Igami[1], Mitsutaka Haruta[1], Hikaru Saito[2], Satoshi Hata[2], Yusuke Seto[3], Masaaki Miyahara[4], Naotaka Tomioka[5], Hisayoshi Yurimoto[6], Tomoki Nakamura[7], Hikaru Yabuta[4], Hiroshi Naraoka[2], Ryuji Okazaki[2] (1. Kyoto Univ, 2. Kyushu Univ. , 3. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 4. Hiroshima Univ. Sci., 5. JMASTEC, 6. Hokkaido Univ. Sci., 7. Tohoku Univ. Sci.)

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

[R5-10] Minor phases in CI chondrites

*Taro Ando[1], Takaaki Noguchi[1], Shoichi Itoh[1] (1. Kyoto Univ. Sci.)

12:15 PM - 12:30 PM JST | 3:15 AM - 3:30 AM UTC

[R5-11] Shock metamorphism of the surface particles of asteroid Ryugu

*Naotaka Tomioka[1], Akira Yamaguchi[2], Motoo Ito[1], Masayuki Uesugi[3], Naoya Imae[2], Naoki Shirai[4,5], Takuji Ohigashi[6,7], Makoto Kimura[2], Ming-Chang Liu[8], Richard Greenwood [9], Kentaro Uesugi[3], Aiko Nakato[10], Kasumi Yogata[10], Hayato Yuzawa[6], Yu Kodama (1. JAMSTEC, 2. NIPR, 3. SPring-8, 4. Tokyo Metro. Univ., 5. Kanagawa Univ., 6. UVSOR, IMS, 7. KEK, 8. UCLA, 9. Open Univ., 10. JAXA)

Oral presentation | R7: Petrology, Mineralogy and Economic geology (Joint Session with Society of Resource Geology)

9:30 AM - 12:30 PM JST | 12:30 AM - 3:30 AM UTC | B253 Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F

R7: Petrology, Mineralogy and Economic geology (Joint Session with Society of Resource Geology)

Chairperson: Norikatsu Akizawa(The Univ. Tokyo), Taakuya Echigo(Akita Univ.)

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

[R7-01] Amphibole in highly depleted peridotite

*Akihiro Tamura[1], Ikuya Nishio[1], Shoji Arai[1], Tomoaki Morishita[1] (1. Earth Sci, Kanazawa Univ.)

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

[R7-02] Plausible candidates of the IOA-IOCG type magnetite ore deposits in the Kanto Mountains.

*Atsushi MIYASHITA[1], Hiroyasu MURAKAMI[2] (1. Seikei Univ., 2. Waseda Univ.)

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

[R7-03] Chemical composition of tourmaline from Li-pegmatite of Myokenzan, Ibaraki prefecture, Japan

*Takuya Echigo[1], Hotaka Ishizawa[1], Yasushi Watanabe[1] (1. Akita Univ.)

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

[R7-04] Characteristics of the granite from the Iwafune pluton and its relation with the Takatori deposit, Ibaraki Prefecture

[Presentation award entry]

*Haruki Yamazaki[1], Terumi Ejima[1], Yoshiaki Kon[2], Yuki Tsunazawa[2] (1. Shinshu Univ. Sci., 2. GSJ, AIST)

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

[R7-05] The mechanism of bipyramidal quartz formation in Kuroko deposits

[Presentation award entry]

*Jumpei Sugioka[1], Ryoichi Yamada[1], Atsushi Okamoto[1] (1. Tohoku Univ. Env.)

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

[1Lecture-201-11-6add] Break time

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

[R7-06] Melt incusions containing platinum group minerals in Tahitian mantle xenolith

[Presentation award entry]

*Itaru Mitsukawa[1], Tetsu Kogiso[1], Norikatsu Akizawa[2], Tomoki Taguchi[3], Kentaro Uesugi[4], Akihisa Takeuchi[4], Masanori Yasutake[4], Akira Tsuchiyama[5,6], Megumi Matsumoto[7], Junya Matsuno[6], Shota Okumura[1], Yohei Igami[1], Akira Miyake[1] (1. Kyoto Univ., 2. Univ. of Tokyo, 3. Waseda Univ., 4. SPring-8/JASRI, 5. Guangzhou Inst. of Geochem., CAS, 6. Ritsumeikan Univ., 7. Tohoku Univ.)

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

[R7-07] Hydorocarbon fluid in authigenic quartz from Torinosu limestone at Sakawa Town, Kochi Prefecture, southwestern Japan

[Presentation award entry]

*Taro Kido[1], Masanori Kurosawa[2], Kei Ikehata[2] (1. Univ. Tokyo, Sci, 2. Life Env. Sci., Univ. Tsukuba)

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

[R7-08] Formation of anorthite megacrysts from their inclusions in the Mt. Kayo, Oguro lava in Akita Prefecture

*Takeyoshi Nishiwaki[1], Takuya Echigo[1] (1. Akita Univ. Sci)

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

[R7-09] In-situ heating TEM experiments of minerals with laser irradiation system

*Akira MIYAKE[1], Yuki SUZUKI[1], Yohei Igami[1], Ryuichi Nomura[2], Mitsutaka Haruta[2], Ichiro Ohnishi[3], Hiroki Hashiguchi[3] (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kyoto Univ., 3. JEOL Ltd.)

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

[R7-10] Thermal structure of the oceanic crust as a proxy for the spreading rate: X-tal size geothermometer of the sheeted dikes in the Oman Ophiolite

*Susumu Umino[1], Ayumi Okugawa[5], Atsushi Toramaru[2], Yuki Kusano[3], Sumio Miyashita[4], Yoshiko Adachi[6], Akihiro Tamura[1], Tomoaki Morishita[1] (1. Kanazawa Univ., 2. Kyushu Univ., 3. AIST, 4. HRCG, 5. YKK, 6. CRIEPI)

12:15 PM - 12:30 PM JST | 3:15 AM - 3:30 AM UTC

[R7-11] The magmatic conditions and hypersolidus deformation of lower crustal magma chamber below a fast-spreading ridge. Insight from the core analyses of the Oman ICDP drill holes GT1A and GT2A

*Trinh Nguyen[1], Susumu Umino[1], Takahiro Fudai[3], Yuki Kusano[2], Osamu Ishizuka[2], Akihiro Tamura[1], Tomoaki Morishita[1] (1. Kanazawa University, 2. AIST, 3. Pacific Cement, Co. Ltd.)

Oral presentation | S2: Water Rock Interaction (Special Session)

10:00 AM - 12:30 PM JST | 1:00 AM - 3:30 AM UTC | B351 Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F

S2: Water Rock Interaction (Special Session)

Chairperson: Tsuchiya Noriyoshi(Tohoku Univ.)

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

[S2-01] Chloritization and porosity generation at crust-mantle material boundary

*Atsushi Okamoto[1], Oyanagi Ryosuke[2], Kazuki Yoshida[1] (1. Tohoku Univ. Env., 2. Kokushikan Univ.)

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

[S2-02] Numerical modelling of ion exchange reactions in sedimentary rocks and its application to natural systems

*Takeyasu Abe[1], Eiichi Ishii[1] (1. JAEA)

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

[S2-03] Hyalite-like spherules produced from silica-saturated hydrothermal fluid

*Hiroshi Isobe[1], Shosei Ieda[2] (1. Kumamoto Univ. Fac. Adv. Sci. Tech., 2. Kumamoto Univ. Fac. Sci.)

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

[S2-04] Effect of silica on iron partitioning during serpentinization

[Presentation award entry]

*Shuhei Tanaka[1], Atsushi Okamoto[1], Kazuki Yoshida[1], Yasuhiro Niwa[2,3], Masao Kimura[2,3], Masaoki Uno[1], Masakazu Fujii[4,5] (1. Tohoku Univ. Env., 2. IMSS, 3. KEK, 4. NIPR, 5. The Graduate Univ. for Advanced Studies)

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

[1Lecture-301-09-5add] Break time

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

[S2-05] Microtextures of serpentine veins by high resolution X-ray CT

*Satomi Enju[1], Junya Matsuno[2], Masahiro Yautake[3], Megumi Matsumoto[4], Akira Tsuchiyama[2,5], Kentaro Uesugi[3], Akihisa Takeuchi[3] (1. Ehime Univ. , 2. Ritsumeikan Univ., 3. SPring-8/JASRI, 4. Tohoku Univ., 5. CAS/GIG)

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

[S2-06] Oceanic and continental alteration fluids recorded in fluid inclusions of carbonate veins in Wadi Dima serpentinite, Oman ophiolite

[Presentation award entry]

*Tomohiro Inukai[1], Tatsuhiko Kawamoto[1], Ohi Shuugo[1], Marguerite Godard[2] (1. Shizuoka Univ. Sci, 2. Montpellier Univ. CNRS)

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

[S2-07] Silicate minerals dissolution behaviours and reordered preference in the presence of a chelating agent

*Jiajie Wang[1], Astin Nurdiana[1], Noriyoshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Uni. GSES)

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

[S2-08] Fundamental study on enhancement of mineral dissolution by natural chelating agent

[Presentation award entry]

*Sena Kikuchi[1], Jiajie Wang[1], Noriyoshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Univ. Environmental sci.)

12:15 PM - 12:30 PM JST | 3:15 AM - 3:30 AM UTC

[S2-09] Formation of magnesium carbonate minerals under high pressure CO_2 conditions

*Yuto Nishiki[1,2], Masao Sorai[2], Tsutomu Sato[1] (1. Eng., Hokkaido Univ., 2. AIST)

[1Lecture-301-09-11add] Session convener greeting

Sun. Sep 18, 2022

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

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

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

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

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

[R1-01] Compositional dependence of peak intensity tensor for Fe^{2+}at the *M*1site of Ca-rich pyroxene

Daiki Fukuyama[1], *Keiji Shinoda[1], Daigo Takagi[1], Yasuhiro Kobayashi[2] (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. KURNS)

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

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

*Keiji Shinoda[1], Keita Onoue[1], Yasuhiro Kobayashi[2] (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. KURNS)

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

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

*Kiyoshi Fujino[1], Naotaka Tomioka[2], Hiroaki Ohfuji[3] (1. Non, 2. JAMSTEC, 3. Tohoku Univ.)

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

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

*Takenori Kato[1] (1. ISEE, Nagoya Univ.)

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

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

*Hiroshi Kitawaki[1], Kentaro Emori[1], Mio Hisanaga[1], Masahiro Yamamoto[1], Makoto Okano[1] (1. Central Gem Laboratory)

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

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

*Ahmadjan Abduriyim[1] (1. Tokyo Gem Science LLC)

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

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

*Zhenghao Zhao[1], Kentaro Emori[1], Makoto Okano[1], Xuejing He[2], Hiroyuki Kagi[2], Hideto Yoshida[2] (1. Central Gem Laboratory, 2. Univ. of Tokyo Sci.)

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

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

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

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

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

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

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

*Hiroki Oka[1], Tatsuki Tsujimori[1] (1. Tohoku Univ.)

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

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

*Yasuyuki Banno[1] (1. AIST)

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

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

*Seiichiro Uehara[1], Kazuhiro Hamasaki[2], Isao Yukinori[2], Tatsuya Kubozono[2] (1. Kyushu Uni. Museum, 2. Fukuoka Min. Club)

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

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

*Seiichiro Uehara[1], Yuki Ishiki [2], Yuya Takeda[2], Satomi Enju[3] (1. Kyushu Uni. Museum, 2. Kyushu Univ. Fac. Sci., 3. Ehime Univ. Fac. Sci.)

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

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

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

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

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

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

*Naoko Takahashi[1], Hiroki Kobayashi[1], Hiroyuki Kagi[1] (1. Univ. Tokyo Sci.)

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

[R3-02] Phase diagram in $MgSiO_3$

*Shigeaki ONO Ono[1] (1. JAMSTEC)

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

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

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

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

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

*Takayuki Ishii[1], Artem Chanyshev[2], Tomoo Katsura[2] (1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, 2. University of Bayreuth)

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

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

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

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

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

*Eiji Ohtani[1], Takayuki Ishii[2] (1. Tohoku Univ. Sci., 2. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research)

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

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

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

[R3-07] Determination of thermal expansivity of calcium ferrite-type $MgAl_2O_4$

*Hiroshi Kojitani[1], Mei Gonai[1], Yoshiyuki Inaguma[1], Masaki Akaogi[2] (1. Gakushuin Univ., 2. Univ. of Tokyo)

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

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

[Presentation award entry]

*Kazutaka Yamaguch[1], Takaaki Kawazoe[1], Toru Inoue[1], Takeshi Sakai[2] (1. Hiroshima Univ. Advanced Science, 2. Ehime Univ. Geodynamics)

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

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

[Presentation award entry]

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

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

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

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

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

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

*Masahiro Takano[1], Hiroyuki Kagi[1], Yuichiro Mori[1], Sho Kakizawa[2] (1. UTokyo, 2. JASRI)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

*Yukiyasu Tsutsumi[1], Kenichiro Tani[1] (1. Department of Geology and Paleontology, National Museum of Nature and Science)

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

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

*Masaaki Owada[1], Satoko Matsumoto[2], Atsushi Kamei[3] (1. Yamaguchi Univ. Sci., 2. Kikukawa J-high sch., 3. Shimane Univ. Sci.)

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

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

*Atsushi Kamei[1], Naoko Iioka[2], Yoshimitsu Suda[3], Kanta Naito[4] (1. Shimane Univ., 2. Nihon Chiken Co.,Ltd, 3. Nagasaki Univ., 4. Chiba Univ.)

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

[S1R6-04] Crystallization experiments of supercooled rhyolitic melt

*Tamotsu Sugawara[1], Shumpei Yoshimura[1] (1. Hokkaido Univ. Sci.)

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

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

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

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

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

*Tomoaki Matsui[1], Tsuyoshi Tateyama[1] (1. Kagoshima Univ. Educ.)

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

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

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

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

*Ikuo Okada[1], Tomoyuki Shibata[1], Masako Yoshikawa[1], Hidemi Ishibashi[2], Takeshi Sugimoto[3], Yasutaka Hayasaka[1] (1. Hiroshima Univ. , 2. Shizuoka Univ., 3. Geothermal Engineering Co., Ltd.)

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

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

*Takehiro Hirayama[1], Tomoyuki Shibata[1], Masako Yoshikawa[1], Yasutaka Hayasaka[1], KAUSHIK DAS[1], Keiji Takemura[2] (1. Hiroshima Univ. Sci., 2. Kyoto Univ.)

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

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

*Masao Ban[1], Shun Kanno[1], Motohiro Sato[1], Takumi Imura[1] (1. Yamagata University)

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

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

[Presentation award entry]

*Yuka Taniwaki[1], Kazuya Shimooka[1], Satoshi Saito[1] (1. Ehime Univ. Sci.)

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

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

[Presentation award entry]

*Kazuya Shimooka[1], Yasuhiro Ogita[2], Satoshi Saito[1] (1. Ehime Univ., 2. JAEA)

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

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

[Presentation award entry]

*Alexey Kotov[1], Satoshi Okumura[1], Kenji Shimizu[2], Isoji Miyagi[3], Masaoki Uno[1], Noriyshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Uni, 2. Jamstec, 3. AIST)

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 Takeda[1], Hiroki Okudera[2] (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 Sugiura[1], Masanori Horie[1], Yasuko Saito[3], Takashi Endo[3], Kodai Niitsu[2] (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-Li_2O-V_2O_5 Flux

*Toshiya Abe[1] (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 Ohfuji[1], Haruki Urazoe[1] (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 $CaTiO_3$ perovskite 2

*TAKAYA NAGAI[1], NAOKI TAKAKURA[1], YOSUKE MATSUMOTO[1], YU TAGUCHI[2], XIANYU XUE[3] (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 PtP_2,$PtSb_2$,$AuSb_2$.

*Akira Yoshiasa[1], Makoto Tokuda[1], Ginga Kitahara[1], Akihiko Nakatsuka[2], Kazumasa Sugiyama[3] (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 ($Na_2AlSi_3O_8OH$): Unraveled by multi-nuclear NMR and first-principles calculation**

*Xianyu Xue[1] (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 Yamane[1], Toru Kawamata[1], Kazumasa Sugiyama[1], Eriko Ohshima[2] (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 Kagi[1], Shiho Marugata[1], Yuta Ijichi[1], Kazuki Komatsu[1], Xianyu Xue[2], Kazumasa Sugiyama[3] (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 Kyono[1], Hiroki Hasegawa[1], Satoru Okada[1] (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 Momma[1], Hiroyuki Takakura[2] (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 NORITAKE[1] (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 Okuchi[1], Yuhei Umeda[1], Naotaka Tomioka[2], Yusuke Seto[3], Takeshi Yamada[4] (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 Yokoyama[1], Satoki Shintaku[3], Naoki Nishiyama[2] (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 Tsukimura[1], Kazuko Manpuku[1], Yoko Miyoshi[1], Masaya Suzuki[1], Tetsuichi Takagi[1], Shin-ichiro Wada[2] (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 Wei[1], Hiromi Konishi[1] (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 Yamazaki[1], *Jun Kawano[1], Noriaki Ozaki[2], Kyoto Miwa[3], Takaya Nagai[1] (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 Kogure[1], Masayuki Utsunomiya[2] (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 Suyama[1], Keisuke Fukushi[2], Takuma Kitajima[1] (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 Takahashi[1], Taiga Okumura[1], Takayoshi Nagaya[1], Michio Suzuki [2], Toshihiro Kogure[1] (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 Manabe[1], Hiromi Konishi[1] (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 Okumura[1], Michio Suzuki[2], Toshihiro Kogure[1] (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 Hasegawa[1], Hiromi Konishi[1] (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 Ando[1], Hirotoshi Kotama[1], Kaushik Das[1], Dyuti Prakash Sakar[1], Gautam Ghosh[3], Naotaka Tomioka[2] (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 Matsunaga[1], Junichi Ando[1], Das Kaushik[1] (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 Okazaki[1], Kaushik Das[1], Anupam Chattopadhyay[2], Jun-ichi Ando[1], Arindam Sarkar[2] (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 Osanai[1], Nobuhiko Nakano[1], Ippei Kitano[2], Masaaki Owada[3], Vuong Bui Thi Sinh[4], Dolzodmaa Boldbaatar[1] (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 Sasidharan[1], Nakamura Yoshihiro[2], Satish-Kumar Madhusoodhan[1], Ohfuji Hiroaki[3] (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-Kumar[1] (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 Nakamura[1], Koji U Takahashi[1], Hidetoshi Hara[1] (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 Tsujimori[1], Toshiaki Komata[1], Hiroki Oka[1], Qing Chang[2], Shogo Aoki[3], Kazumasa Aoki[4] (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-Fe^{3+} distribution between Na-amphibole and Na-pyroxene in the lawsonite blueschist facies

*Wataru YABUTA[1], Takao HIRAJIMA[2] (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 Harada[1], Tatsuki Tsujimori[1], Hideko Takayanagi[1], Yasufumi Iryu[1] (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 Kudo[1], Tetsuo Kawakami[1,2], Toru Nakajima[1], Harutaka Sakai[1] (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 Suzuki[1], Tetsuo Kawakami[1], Tetsu Kogiso[2], Shuhei Sakata[3] (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 Naemura[1], Yushi Nishida[1], Ichiko Shimizu[2], Yuriko Horie[2], Syusuke Kinoshita[2], Takao Hirajima[2] (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 Hirajima[1], Wataru Yabuta[1], Kohta Minagawa[1], Kohichi Kataoka[1], Shusuke Kinoshita[1], kazuyuki Dohmen[1] (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 LU[1], Masaaki Owada[1], Naoki Shibata[1] (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 Kawakami[1], Tomoe Ichino[1], Keiichi Kazura[1], Shuhei Sakata[2], Kota Takatsuka[1] (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 Tokumon[1], Keisuke Fukushi[2], Yasuhito Sekine[3] (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 Ishizaki[1], Yuta Shiino[2], Eiichi Takazawa[2] (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 Noji[1], Keisuke Fukushi[2], Hiroto Tokumon[1] (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 Utsunomiya[1], Kazuya Morooka[1], Kazuki Fueda[1], Shinya Yamasaki[2], Kenji Horie[3], Gareth T. W. Law[6], Bernd Grambow[5], Rodney C. Ewing[4] (1. Kyushu Univ., 2. Tsukuba Univ., 3. NIPR, 4. Stanford Univ., 5. Univ. Nantes, 6. Univ. Helsinki)

Oral presentation | R5: Extraterrestrial materials

Sat. Sep 17, 2022 9:30 AM - 12:30 PM JST | Sat. Sep 17, 2022 12:30 AM - 3:30 AM UTC | B251 Adv. Edu. Res. Bldg. B-2F

R5: Extraterrestrial materials

Chairperson: Matsumoto Megumi(Tohoku Univ.), Yusuke Seto(Osaka Metropolitan Univ.)

[Chairperson]
Megumi Matsumoto: R05-01 - R05-05
Yusuke Seto: R05-06 - R05-11

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

[R5-01] Crystallization processes of Martian magma inferred from diversity of petrography and mineral compositions of poikilitic shergottites

[Presentation award entry]

*Sojiro Yamazaki[1], Takashi Mikouchi[2] (1. U. Tokyo, 2. U. Tokyo)

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

[R5-02] Investigation of a carbonaceous material in an ureilite by using SIXM

*Masahiro Yasutake[1], Junya Matsuno[2], Megumi Matsumoto[3], Akira Tsuchiyama[2,4], Kentaro Uesugi[1], Akihisa Takeuchi[1] (1. JASRI, 2. Ritsumeikan Univ., 3. Tohoku Univ., 4. CAS/GIG)

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

[R5-03] FIB-TEM observation of co-existing tridymite polymorphs in Moama meteorite

*Atsushi Takenouchi[1], Yohei Igami[2], Akira Miyake[2], Norimasa Shimobayashi[2], Takashi Mikouchi[3], Haruka Ono[3] (1. Kyoto Univ. Museum, 2. Kyoto Univ., 3. The Univ. of Tokyo, Univ. Museum)

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

[R5-04] Mineralogical study of the Aguas Zarcas meteorite

*Kenei Ogiya[1], Toru Matsumoto[2], Akira Miyake[2] (1. Univ. of Tokyo Sci., 2. Kyoto Univ. Sci.)

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

[R5-05] An Antarctic micrometeorirte as a microbreccia of CP IDP and CS IDP-like material

*Takaaki Noguchi[1], Rikako Matsumoto[2,3], Hikaru Yabuta[4], Hanae Kobayashi[9], Akira Miyake[1], Hiroshi Naraoka[2], Ryuji Okazaki[2], Naoya Imae[5], Akira Yamaguchi[5], David Kylcoyne[6], Shohei Yamashita[7], Yoshio Takahashi[8] (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kyushu Univ. Sci., 3. Ine Town Hall, 4. Hiroshima Univ. Sci., 5. NIPR, 6. ALS, 7. KEK, 8. Univ. Tokyo Sci., 9. Nihon Therm. Consult.)

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

[1Lecture-101-11-6add] Break time

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

[R5-06] Mineralogical investigation of multiple lithologies in the Hayabusa2 returned sample C0002 grain using SEM, TEM, and X-ray nanoCT

*Megumi Matsumoto[1], Junya Matsuno[2], Akira Tsuchiyama[2,3], Tomoki Nakamura[1], Takashi Mikouchi[4], Masahiro Yasutake[5], Kentaro Uesugi[5], Akihisa Takeuchi[5], Satomi Enju[6], Shota Okumura[8], Itaru Mitsukawa[8], Sun Mingqi[3], Yuma Enokido[1], Akira Miyake[8], Hisayoshi Yurimoto[7] (1. Tohoku Univ. , 2. Ritsumeikan Univ., 3. GIG, CAS, 4. Univ. Tokyo, 5. SPring-8, JASRI, 6. Ehime Univ. , 7. Hokkaido Univ., 8. Kyoto univ.)

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

[R5-07] Petrology and mineralogy of olivine in asteroidal Ryugu samples

*Takashi Mikouchi[1], Hideto Yoshida[2], Tomoki Nakamura[3], Michael E. Zolesnky[4], Daisuke Nakashima[3], Kenji Hagiya[5], Mizuha Kikuiri[3], Tomoyo Morita[3], Kana Amano[3], Eiichi Kagawa[2], Hisayoshi Yurimoto[6], Takaaki Noguchi[7], Ryuji Okazaki[8], Hikaru Yabuta[9], Hiroshi Naraoka[8] (1. Univ. Tokyo, 2. Univ. Tokyo, 3. Tohoku Univ., 4. NASA JSC, 5. Univ. Hyogo, 6. Hokkaido Univ., 7. Kyoto Univ., 8. Kyushu Univ., 9. Hiroshima Univ.)

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

[R5-08] Magnetite 3D morphology in Hayabusa2 returned sample: diversity and implication

*Akira Tsuchiyajma[1], Megumi Matsumoto[2], Junya Matsuno[1], Akira Miyake[3], Tomoki Nakamura[2], Takaaki Noguchi[3], Masanori Yasutake[4], Kentaro Uesugi[4], Akihisa Takeuchi[4], Satomi Enju[5], Aki Takigawa[7], Shota Okumura[3], Itaru Mitsukawa[3], Mingqi Sun[6], Yuma Enokido[2] (1. Ritsumeikan Univ. , 2. Tohoku Univ. Sci., 3. KyotoUniv. Sci., 4. JASRI/SPring8, 5. Ehime Univ. Sci., 6. CAS/GIG, 7. Tokyo Univ. Sci.)

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

[R5-09] Deposited materials on space weathered anhydrous minerals from asteroid Ryugu

*Toru Matsumoto[1], Takaaki Noguchi[1,2], Akira Miyake[1], Yohei Igami[1], Mitsutaka Haruta[1], Hikaru Saito[2], Satoshi Hata[2], Yusuke Seto[3], Masaaki Miyahara[4], Naotaka Tomioka[5], Hisayoshi Yurimoto[6], Tomoki Nakamura[7], Hikaru Yabuta[4], Hiroshi Naraoka[2], Ryuji Okazaki[2] (1. Kyoto Univ, 2. Kyushu Univ. , 3. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 4. Hiroshima Univ. Sci., 5. JMASTEC, 6. Hokkaido Univ. Sci., 7. Tohoku Univ. Sci.)

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

[R5-10] Minor phases in CI chondrites

*Taro Ando[1], Takaaki Noguchi[1], Shoichi Itoh[1] (1. Kyoto Univ. Sci.)

12:15 PM - 12:30 PM JST | 3:15 AM - 3:30 AM UTC

[R5-11] Shock metamorphism of the surface particles of asteroid Ryugu

*Naotaka Tomioka[1], Akira Yamaguchi[2], Motoo Ito[1], Masayuki Uesugi[3], Naoya Imae[2], Naoki Shirai[4,5], Takuji Ohigashi[6,7], Makoto Kimura[2], Ming-Chang Liu[8], Richard Greenwood [9], Kentaro Uesugi[3], Aiko Nakato[10], Kasumi Yogata[10], Hayato Yuzawa[6], Yu Kodama (1. JAMSTEC, 2. NIPR, 3. SPring-8, 4. Tokyo Metro. Univ., 5. Kanagawa Univ., 6. UVSOR, IMS, 7. KEK, 8. UCLA, 9. Open Univ., 10. JAXA)

ポイキリティックシャーゴッタイトの岩石組織・鉱物組成多様性から読み解く火星マグマの結晶化過程

山﨑 奏次郎（東大・院理）、三河内 岳（東大・総研博）

Crystallization processes of Martian magma inferred from diversity of petrography and mineral compositions of poikilitic shergottites

Sojiro Yamazaki * (U. Tokyo) and Takashi Mikouchi (U. Tokyo)

はじめに：シャーゴッタイトは岩石学的特徴から、ポイキリティック、オリビンフィリック、玄武岩質の主に 3 つのグループに分類され、それぞれ異なるマグマ分化度と結晶化過程を反映していると考えられている（e.g., Udry+ 2020）。近年、多くのポイキリティックシャーゴッタイトが発見されるようになった結果、このグループ内には、岩石組織・鉱物組成に大きな多様性が存在することが明らかになってきた。ポイキリティックシャーゴッタイトは、輝石のオイコクリストがカンラン石のチャダクリストを取り囲んだポイキリティック領域と、その外側のカンラン石、輝石、斜長石（衝撃によってマスケリナイト化）からなる非ポイキリティック組織の領域からなる。ポイキリティック組織は地殻・マントル境界付近の深部マグマ溜まりで形成され、非ポイキリティック組織は地表付近で急冷されて形成されたと考えられている（e.g., Rahib+ 2019）。本研究では、特に近年見つかったポイキリティックシャーゴッタイトを中心に岩石組織、鉱物組成の多様性を分析・比較することで、火星マグマの結晶化過程に制約を与えることを試みた。

試料と分析手法：本研究では、7 個のポイキリティックシャーゴッタイト（ALH 77005, NWA 4468, NWA 12241, NWA 13227, NWA 13366, NWA 13369, NWA 14127）の薄片試料について EPMA（JEOL JXA8900L）で元素マップの取得及び鉱物組成を分析した。鉱物相の面積、カンラン石の粒子数や大きさについては、取得した元素マップより、ImageJ を用いて解析を行った。非ポイキリティック組織中のカンラン石結晶については結晶サイズ分布（CSD）分析を行い、マグマの冷却固化までの時間を推定した。

結果：輝石のチャダクリストの鉱物組成については、どの試料もコアの領域が $En_{69\pm8}Wo_{12\pm7}$、リムが $En_{51\pm5}Wo_{35\pm5}$ 程度であり、組成に大きな差は見られなかった。カンラン石の元素組成については、NWA 12241 などは $Fo_{60\text{-}70}$ 程度と比較的均質であるのに比べて、NWA 14127 や NWA 13227 は $Fo_{40\text{-}70}$ と組成幅が大きいことがわかった。CSD 分析から見積もられたマグマ固化までの時間は NWA 14127 が 42 日、NWA 13227 が 37 日だったのに対して、ALH 77005 は 127 日、 NWA 12241 は 94 日と比較的ゆっくり冷却固化したことが推定された。その他の試料についてはこれらの試料の中間的な値を示した。また、非ポイキリティック組織領域にあるマスケリナイトは結晶化過程の最後期に結晶化することから、地表付近での冷却環境を反映していると考えられ、冷却速度が速い NWA 14127, NWA 13227 については長石組成のカリ長石端成分の幅が $Or_{0\sim10}$ 程度と大きいのに対して、ALH 77005, NWA 12241 などは $Or_{1\sim3}$ 程度と小さい傾向にあった。また、CSD により得られたマグマ固化時間と、非ポイキリティック組織を占めるマスケリナイトのモード組成との間には負の相関関係が見られた。

考察と結論：複数のポイキリティックシャーゴッタイトを分析したことで、このグループ間に、これまで考えられていた以上の岩石組織および鉱物組成に多様性が存在することが明らかになった。鉱物組成幅に違いを生じさせる要因の一つは、冷却速度であると考えられる。一方、岩石組織の形成には、冷却速度に加え、結晶の集積度合いが関与していると考えられる。ストークスの式から、粒子サイズが大きいものほど、沈降速度は速くなるため、大きい粒子の数密度が高く、冷却固化までの時間が長い試料については、集積が進んだマグマから形成されたことが推察される。したがって、同じマグマ岩体であっても、マグマが固化した深度によって不均一な岩石組織を形成した可能性がある。

Keywords: Poikilithic shergottite, Olivine, Pyroxene, Maskelynite, CSD
*Corresponding author: yamazaki-sojiro615@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

SIXMによるユレイライト中炭素質物質の分析

安武　正展（JASRI)、松野　淳也(立命館大学)、松本　恵（東北大学)、土山　明（立命館大学、広州地球化学研究所)、上杉　健太朗（JASRI)、竹内　晃久（JASRI）

Investigation of carbonaceous material in ureilite by using SIXM

M. Yasutake* (JASRI), J. Matsuno (Ritsumeikan Univ.), M. Matsumoto (Tohoku Univ.), A. Tsuchiyama (Ritsumeikan Univ. , CAS/GIG), K. Uesugi (JASRI), A. Takeuchi (JASRI)

はじめに：ユレイライトは、主にかんらん石、ピジョン輝石からなる超苦鉄質な分化隕石である。この中には炭素質粒が含まれ、グラファイト中にダイヤモンドが産することが知られている。その成因として、いくつかの仮説が提唱されているが未だ明らかでない[1,2 など]。ダイヤモンド形成には鉄が触媒として働くことが知られており、ユレイライト中にもカマサイトが産する事から触媒的作用があったのではないかという指摘がある[1 など]。その場合、ダイヤモンド・グラファイト間の鉄含有相産状に差が出ることが予想される。しかし研磨等により試料表面が大きく乱れるため表面分析は困難であり詳細は不明である。このような試料には CT などによる内部観察が有効である。しかし通常の吸収コントラストによる X 線 CT では X 線吸収率が低いグラファイトとダイヤモンドを区別できない。そこで我々は、吸収像に加え、物質の 3 次元密度分布を定量的かつ高分解能に明らかにすることができる走査/結像 X 線顕微鏡（SIXM）を用いることで、グラファイト・ダイヤモンドの 3 次元的な組織を明らかにし、その中に含まれる包有物の分布を明らかにすることを試みた。

試料と手法： Dar al Gani 999 の薄片を用いた。京都大学にて FIB を用いて約 20μm の円柱状試料を作成した。SPring-8 BL47XU にて 8 keV 単色光を用いて SIXM により吸収像と位相像を得た。

結果：密度を反映する位相像は明るい領域と暗い領域の主に 2 領域からなる（Fig. 1)。両領域の線形減衰係数は、~10-20 cm^{-1} 程度の範囲であり、ケイ酸塩鉱物と比較し非常に低い。明るい領域は、暗い領域に囲まれて分布し RID(refractive index decrements)値は約 10.9 $x10^{-6}$ を示す。この領域はダイヤモンド（理論値 11.4 $x10^{-6}$）であると考えられる。暗い領域は幅のある RID 値を持ち、~6.4-7.4$x10^{-6}$ の値である。グラファイトの理論値 7.37$x10^{-6}$ に近く、この領域は主にグラファイトから成ると考えられる。ダイヤモンドとグラファイトの割合は 44 vol%および 56 vol%である。それぞれの領域には包有物が含まれることが確認され、粒子数を分析した結果、ダイヤモンド中には 144 粒子、グラファイト中には 12 粒子、境界部に産するものが 51 粒子であった。数密度はダイヤモンドで 0.0743 個/$μm^3$、グラファイトで 0.0048 個/$μm^3$ である。形状が認識できない微小粒子はカウントしていないため、これらは最小値である。測定可能なサイズを持つ包有物の RID 値を測定すると 14.5-16.0 を示す。この値は、Mg ケイ酸塩鉱物の RID 値~10-11 より明らかに大きく、トロイライト（14.7）やカマサイト（22.7）に近い。これは、鉄を含む相であることが推測される。以上から、鉄含有相が炭素質粒に存在し、ダイヤモンドに偏って分布していると考えられる。

引用文献：[1] Nakamuta et al. (2016) JMPS, 111, 252-269. [2] Miyahara et al. (2015) GCA, 163, 25-26.

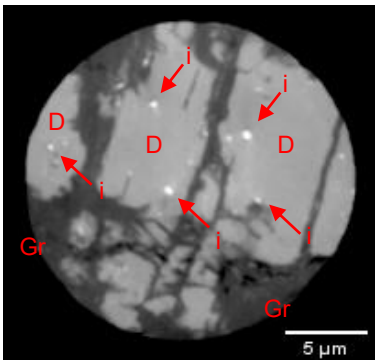


Fig. 1, Phase contrast slice image. D: diamond, Gr: graphite, i: inclusion.

Keyword: Diamond, Meteorite, Ureilite, X-ray CT, SIXM
*M. Yasutake: m.yasutake@spring8.or.jp

Moama 隕石中トリディマイト多形の FIB-TEM 観察

竹之内惇志（京大・総博），伊神洋平（京大・院理），三宅亮（京大・院理），下林典正（京大・院理），三河内岳（東大・総研博），大野遼（東大・総研博）

FIB-TEM observation of co-existing tridymite polymorphs in Moama meteorite

Atsushi Takenouchi*, Yohei Igami, Akira Miyake, Norimasa Shimobayashi, Takashi Mikouchi and Haruka Ono

シリカ鉱物（SiO_2）には数多くの多形が存在することが知られている。その中でもトリディマイトには少なくとも 7 つの多形が知られており，400 度以上では六方晶系（HP）であるが，冷却に伴い直方晶系へと構造が変化し，常温になると３つの相（擬直方 PO-10, 単斜 MC, 単斜 MX-1）が準安定であることが知られている [e.g., 1, 2]。天然の試料中では PO-10 と MC が報告されており，地球の火山岩では主に PO-10，隕石中では主に MC のトリディマイトが存在していると考えられてきた。近年，隕石中のシリカ鉱物には多様な多形共存関係が存在することが明らかとなり [3, 4]，それらの多形の組み合わせが低温での冷却速度の違いを反映している可能性が指摘されている。いくつかの隕石中では PO-10 と MC のトリディマイトがラメラ状に共存（PO-MC ラメラ）していることも報告されている。このラメラ状の組織は，隕石の冷却に伴い直方晶系トリディマイトの一部が MC へと相転移し，MC へ相転移できなかった部分がその後 PO-10 となることで形成されたと考えられている[3]。しかし，先行研究では SEM での組織観察と相同定のみにとどまっており，詳細な共存組織や方位関係などは明らかとなっていなかった。本研究では PO-10 と MC の相転移関係や晶出条件を明らかにするために，集束イオンビームと透過型電子顕微鏡（FIB-TEM）を用いて，隕石中の PO-MC ラメラの詳細な観察を行った。

試料加工と観察は京都大学大学院理学研究科の FIB（Helios NanoLab G3 CX）と TEM（JEM-2100F）を用いた。試料は PO-MC ラメラの存在が報告されている集積岩ユークライトの Moama の薄片を用いた。

ラメラと垂直に FIB 切片を切り出し観察したところ，先行研究で報告されている通り PO-10 と MC のトリディマイトが共存していた。両者の境界は明瞭で直線的であり，合成トリディマイトを加熱して得られる PO-MC 共存組織が示す曲線的な境界[5]とは異なる形態をしていた。電子線回折による方位解析では，MC の空間群を *Aa* としたとき$(001)_{PO\text{-}10}//(001)_{MC}$の関係がみられた。トリディマイトの多形は，六方晶 HP の(0001)面に並行な SiO_4 四面体がつくる六員環層が，*c**方向に積層し，各層が歪んだり積層がずれたりすることで様々な構造が形成されていると捉えることができる[e.g., 1]。今回観察した PO-10 と MC の境界面はその積層の面と平行であり，これらの PO-10 と MC が一つのトリディマイト結晶から相転移により形成されたことを示唆する結果であった。また，PO-10 のラメラ中には MC や PO-10 では指数付け出来ない相も存在していた。回折図形では MC や PO-10 と異なる超周期を持ち，かつ積層方向に変調構造を示していた。今後これらの相も含めて詳細な観察を続け，天然のトリディマイトの相転移関係について明らかにしていく。

[1] 木原國昭（2001）*日本結晶学会誌* 43, 218-226. [2] Kanzaki M. (2019) *JMPS*, 114, 214-218. [3] Ono H. et al. (2019) *MAPS*, 54, 2744-2757. [4] Ono H. et al. (2021) *MAPS*, 56, 1086-1108. [5] Ashworth J. R. (1989) *Min. Magazine*, 53, 89-97.

Keywords: Silica, tridymite, TEM, thermal metamorphism

*Corresponding author: takenouchi.atsushi.5h@kyoto-u.ac.jp

Aguas Zarcas 隕石の鉱物学的研究

荻谷 賢英*（東大・院理）、松本 徹（京大・理, 京大・白眉）、
三宅 亮（京大・理）

Mineralogical study of the Aguas Zarcas meteorite

Kenei Ogiya* (Univ. of Tokyo), T. Matsumoto (Kyoto Univ.), A. Miyake (Kyoto Univ.)

はじめに：Aguas Zarcas 隕石は 2019 年 4 月 23 日にコスタリカに落下した炭素質コンドライトである。The Meteoritical Bulletin による初期分析では CM2 コンドライトと分類された。Aguas Zarcas 隕石は複数の岩相を含んでいると報告されており、CM コンドライトに一般的でない特異な金属に富む岩相の存在から、CR コンドライト母天体との衝突により Aguas Zarcas 隕石の母天体が形成されたと考察されている(Kerraouch et al., 2021)。しかし、Kerraouch et al. (2021)ではそのような金属に富む “Met-1” と呼ばれる岩相の記載が詳細に行われているが、C1 岩相等、他の岩相についての記載は詳細に行われていない。そこで、本研究では Aguas Zarcas 隕石中の様々な岩相の詳細な観察・分析を行い、この隕石のさらなる岩相多様性についての考察を行った。

試料と分析手法：本研究で用いた試料（10.32 g）は、乾式研磨により厚片試料（7 mm×11 mm）である。本研究ではコンドリュールのサイズ測定を目的とし偏光顕微鏡を用いて観察を行い、ImageJ で撮影画像の面積および長軸とそれに垂直な短軸の長さを測定した。コンドリュールのサイズとして、長軸と短軸の平均を取った平均粒径を用いた。

偏光顕微鏡による観察の後に、FE-SEM（京大 JEOL JSM-7001F）による観察とそれに付属した EDS 装置での鉱物の化学組成分析を行った。

結果と考察：本研究に用いた試料では初期分析や Kerraouch et al. (2021)にて記載のない岩相を含む四つの岩相、 Clast1～4 を含んでいた。（１）Clast-1 岩相は、Metzler et al. (1992) で記載された “Primary Accretionary Rocks” に類似した、角礫化を経験していない岩相だと思われる CM 岩相であった。この岩相の岩石サブタイプは Lentfort et al. (2021) の分類法を採用すると 2.2 と見積もられた。（２）Clast-2 岩相は角礫化を受けた CM 岩相であった。（３）Clast-3 岩相は金属に富む岩相で岩石サブタイプは 2.2-2.8 と水質変成を比較的受けていない CM 岩相と考えられる。（４）Clast-4 岩相も金属に富む岩相であるが Clast-3 岩相と比べてトチリナイトとクロンステッダイトの連晶組織（TCI）がほとんど存在しない点で区別される。これは Kimura et al. (2020) にて記載のあった Asuka（A）12085、A12169、A12236 と同様に最も始原的で水質変成をほとんど受けていない CM 岩相と類似している可能性がある。

結論：Clast-1 岩相は Kerraouch et al. (2021)には記載がなく、本研究で Aguas Zarcas 隕石にこれまでに未知である岩相が含まれていることを示した。また、先行研究において記載のあった CR コンドライト由来の金属に富む岩相と、本研究の Clast-3 岩相及び Clast-4 岩相は類似した岩石学・鉱物学的特徴を有していた。しかしながら本研究では Clast-3、4 岩相について、先行研究では考察されていない CM コンドライトの水質変成の程度が非常に小さいものである可能性を示した。このことから、本研究からは Aguas Zarcas 隕石の母天体が従来考えられていたよりも多様な水質変成の程度を示す岩相が母天体に含まれていたことを示唆する結果が得られた。

The Meteoritical Bulletin Database.
https://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php
Kerraouch et al. (2021) Meteoritics & Planetary Science, 56(2), 277-310.
Metzler et al. (1992) Geochimica et Cosmochimica Acta, 56. 2873-2897.
Lentfort et al. (2021) Meteorics & Planetary Science, 56(1), 127-147.
Kimura et al. (2020) Polar Science, 26, 100565.

Keywords: Carbonaceous chondrite, TCI, SEM, EDS
*Corresponding author: ogiya-kenei886@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

CP IDP と CS IDP 的物質の微細な角礫岩である南極微隕石

野口高明[1*]，松本里佳子[2,3]，薮田ひかる[4]，小林華栄[5]，三宅亮[1]，奈良岡浩[2]，岡崎隆司[2]，今栄直也[6]，山口亮[6]，キルコイン・デービッド[7]，山下翔平[8]，高橋嘉夫[9]
([1]京都大学，[2]九州大学，[3]伊根町役場，[4]広島大学，[5](株)日本サーマル・コンサルティング，[6]国立極地研究所，[7]Advanced Light Source，[8]高エネルギー加速器研究機構，[8]東京大学)

An Antarctic micrometeorirte as a microbreccia of CP IDP and CS IDP-like material

Takaaki Noguchi[1*], Rikako Matsumoto[2,3], Hikaru Yabuta[4], Hanae Kobayashi[5], Akira Miyake[1], Hiroshi Naraoka[3], Ryuji Okazaki[3], Naoya Imae[6], Akira Yamaguchi[6], A.L. David Kilcoyne[7], Yasuo Takeichi[8], Yasuo Takahashi[9] ([1]Kyoto Univ., [2]Kyushu Univ., [3]Ine Town Hall, [4]Hiroshima Univ., [5]Nihon Thermal Consulting, [6]NIPR, [7]ALS, [8]KEK, [9]Univ. of Tokyo

小惑星と彗星の区分は分野によって異なる。観測天文学的には顕著な質量放出の有無，惑星科学的には形成された場所, 天体力学的には(短周期彗星については)木星との軌道相互作用の程度にもとづく[1]。天体力学的には小惑星であるが質量放出のある小惑星は活動的小惑星とよばれる[1]。質量放出のある Bennu は活動的小惑星である[2]。

成層圏で回収される Interplanetary dust particles (IDPs)は小惑星, 彗星, 太陽系外縁天体を起源とする塵とされる[e.g. 3]。Chondritic porous IDPs (CP IDPs)と chondritic smooth IDPs (CS IDPs)というIDPs の大部分は，それぞれ彗星と含水小惑星起源の塵と考えられているが，彗星と“彗星的”な小惑星帯外縁の小惑星が CP IDPs の母天体である可能性や，CP IDPs の一部と CS IDPs の一部がそれぞれ小惑星と彗星起源である可能性もある[e.g. 3]。さらに, ソーラーフレアトラック(SFT)数密度の解析から，CP IDPs と CS IDPs のそれぞれには太陽系外縁天体塵が存在する可能性が指摘されている[4]。本研究では，CP IDP と CS IDP の両方と同等の岩相を持つ南極微隕石(以下 AMM) D10IB292 について報告し，その起源について検討する。

この AMM は 2010 年度に南極のドームふじ基地近くの雪に含まれていた AMMs のひとつである。CP IDPs とほぼ同等の岩相の部分の主要構成物質は，Glass with embedded metal and sulfides (GEMS), enstatite whiskers/platelets を含む low-Ca pyroxene, olivine, pyrrhotite である。始源的な隕石に含まれる GEMS 的非晶質珪酸塩ではなく，CP IDPs の GEMS と同様に広い化学組成範囲を示す，Fe-Ni metal を多量に含む典型的な GEMS である。ただ，一部の GEMS には Fe-Ni metal を含むにもかかわらず周囲に低結晶度の層状珪酸塩が形成されているものがあり，非常に弱い水質変成の証拠を示す。他方，CS IDP 類似のコンパクトな岩相の主要鉱物は saponite, framboidal aggregate を含む magnetite, pyrrhotite, (decomposed) Fe-Mg carbonate であり，少量の olivine も存在する。これらは CS IDPs の典型的な主要鉱物である。これら 2 つの岩相が約 5 μm の大きさでパッチ状に組み合わさっており，両者は明瞭な境界を持つ。両岩相に含まれる olivine の SFT 数密度は>~5 × 10^{10} tracks/cm^2 で，太陽系外縁天体起源 IDPs の範囲にある[4]。

多孔質な岩相の有機物の構造は，CP IDPs とほぼ同じものから芳香族に富むものまで変化に富む。他方，コンパクトな岩相の有機物の構造は均質であり，より高い水質変成作用によって構造が均質化したと考えられる。その構造は，隕石の酸不溶有機物 IOM の構造よりも CP IDPs や NASA スターダスト探査機が持ち帰った Wild 第 2 彗星試料の構造により似ていた。このことは，両者が無関係なものではなく，コンパクトな岩相が多孔質な岩相から形成されたことを示唆する。

この AMM の鉱物学的特徴および有機物の構造的特徴は，その母天体が彗星と同等の構成物質から作られ，後に不完全な水質変成作用を受けたことを示唆している。この AMM は，CP IDP 類似の物質からなる表層と CS IDP 類似の内部起源の物質が混在するレゴリス層中で形成された微細な角礫岩である可能性が高いだろう。もし，高 SFT 数密度が太陽系外縁天体起源の証拠となるのならば，この AMM は不完全な水質変成作用を受けた太陽系外縁天体塵であるかもしれない。

References [1] Jewitt, D. et al. (2015) In: Asteroids, 4th ed. Arizona Univ. Press, pp. 221-241. [2] Lauretta, D. et al. (2019) Science 366, DOI: 10.1126/science.aay3544. [3] Bradley, J. P. (2014) In: Treatise on Geochemistry 2nd ed. Elsevier, pp. 287-308. [4] Keller, L. P. and Flynn, G. J. (2022) Nat. Astronom. 6, 731-735.

Keywords: CP IDP, CS IDP, AMM
***Corresponding author: Noguchi.takaaki.2i@kyoto-u.ac.jp**

Oral presentation

R5: Extraterrestrial materials

Chairperson: Matsumoto Megumi(Tohoku Univ.), Yusuke Seto(Osaka Metropolitan Univ.)
Sat. Sep 17, 2022 9:30 AM - 12:30 PM B251 (Adv. Edu. Res. Bldg. B-2F)
[Chairperson]
Megumi Matsumoto: R05-01 - R05-05
Yusuke Seto: R05-06 - R05-11

10:45 AM - 11:00 AM

[1Lecture-101-11-6add]Break time

©Japan Association of Mineralogical Sciences

はやぶさ２リターンサンプル C0002 粒子に含まれる様々な岩相の電子顕微鏡観察と放射光ナノ CT 分析

松本恵*（東北大学），松野淳也（立命館大学），土`山明（立命館大学, 中国科学院广州地球化学研究所），中村智樹（東北大学），三河内岳（東京大学），安武正展（SPring-8/JASRI），上杉健太朗（SPring-8/JASRI），竹内晃久（SPring-8/JASRI），延寿里美（愛媛大学），奥村翔太（京都大学），三津川到（京都大学），孙铭琦（中国科学院广州地球化学研究所），榎戸祐馬（東北大学），三宅亮（京都大学），圦本尚義（北海道大学），野口高明（京都大学），岡崎隆司（九州大学），薮田ひかる（広島大学），奈良岡浩（九州大学），坂本佳奈子（JAXA/ISAS），橘省吾（東京大学），渡邊 誠一郎（名古屋大学），津田雄一（JAXA/ISAS）

Mineralogical investigation of multiple lithologies in the Hayabusa2 returned sample C0002 grain using SEM, TEM, and X-ray nanoCT

M. Matsumoto* (Tohoku Univ.), J. Matsuno (Ritsumeikan Univ.), Akira Tsuchiyama (Ritsumeikan Univ., Guangzhou Inst. Geochem., CAS), T. Nakamura (Tohoku Univ.), T. Mikouchi (Univ. Tokyo), M. Yasutake (SPring-8/JASRI), K. Uesugi (SPring-8/JASRI), A. Takeuchi (SPring-8/JASRI), S. Enju (Ehime Univ.), S. Okumura (Kyoto Univ.), I. Mitsukawa (Kyoto Univ.), S. Mingqi (Guangzhou Inst. Geochem., CAS), Y. Enokido (Tohoku Univ.), A. Miyake (Kyoto Univ.), H. Yurimoto (Hokkaido Univ.), T. Noguchi (Kyoto Univ.), R. Okazaki (Kyushu Univ.), H. Yabuta (Hiroshima Univ.), H. Naraoka (Kyushu Univ.), K. Sakamoto (JAXA/ISAS), S. Tachibana (Univ. Tokyo), S. Watanabe (Nagoya Univ.), Y. Tsuda (JAXA/ISAS)

リュウグウは、ラブルパイル型小惑星であり、前駆母天体が破砕し生成した破片が再集積して形成したと考えられている[e.g., 1]。探査機はやぶさ 2 が地球に持ち帰ったリターンサンプルの初期分析では、大小様々なサイズのリュウグウ表層粒子が分析され、CI コンドライトによく似た化学的・岩石学的特徴をもつことが明らかとなっている[e.g., 2, 3]。また多くの粒子は、特徴の異なる複数の岩相からなる角礫岩組織を示す[e.g., 2, 3]。これらの岩相は、リュウグウ前駆母天体内の異なる場所で形成した可能性があり、それぞれを詳細に分析することで、前駆母天体の形成・進化過程に関する情報が得られると期待される。本研究では、初期分析試料のうち最も大きな C0002 粒子（~8 mm）の切断研磨片 plate 6 に含まれる岩相について、走査型電子顕微鏡（SEM）、SPring-8 BL47XU の放射光ナノ CT、透過型電子顕微鏡（TEM）分析を行い、鉱物学的特徴を調べた。

リュウグウ粒子の主要な岩相は主に Mg に富む層状ケイ酸塩からなり、Fe-Ni 硫化物（ピロータイト，ペントランダイト）、マグネタイト、炭酸塩（ドロマイト，ブリュネライト）、アパタイト等を含む[e.g., 2, 3]。Plate 6 の大部分もこのような岩相からなるが、場所によって炭酸塩の存在量には違いが見られ、リン（P）が欠乏した領域も見られた。また、カンラン石や輝石を含み比較的水質変成度が低いと考えられる岩相、主要な岩相に比べ非常に硫黄（S）に富む岩相もそれぞれ複数観察された。これらは主要な岩相と明瞭な境界をもつ。

本研究では、主要な岩相のうち炭酸塩、リンの分布量が異なる 4 か所、無水ケイ酸塩を含む 2 つの岩相、硫黄に富む 1 つの岩相について、集束イオンビーム装置を使って微小試料を作製し、放射光ナノ CT 分析と TEM 観察を行った。

主要な岩相の試料は、Mg に富む層状ケイ酸塩（サポナイトとサーペンティンからなる）の特徴から次の 2 つの部分に分けられる：(1) 比較的結晶性が高く（結晶サイズ >~200 nm）ややサーペンティンの量比が高い領域、(2) 結晶性が低いかつサポナイトの量比がやや高く、多数の Fe-Ni sulfide 微粒子（数十～数百 nm サイズ）と共存する部分。(1) と (2) の量比には試料間で差が見られた。また、Fe-Ni sulfide 微粒子の一部は縁から層状ケイ酸塩に交代されており、その変質程度にも試料間で差が見られた。これら試料間の違いは、水質変成程度（或いは変成条件）の差を反映していると考えられる。

また無水ケイ酸塩を含む 2 つの岩相は、一方は大部分が比較的結晶性の高い層状ケイ酸塩からなるのに対し、他方は大部分低結晶性の層状ケイ酸塩からなり、水質変成程度（或いは変成条件）に違いがあることが分かった。一方、硫黄に富む岩相は主に低結晶質の層状ケイ酸塩と Fe-Ni 硫化物からなり、板状の細粒な Fe 硫化物を多く含むことが分かった。発表では、各試料の詳細な鉱物学的特徴を紹介し、それぞれの水質変成度や形成履歴について議論する。

引用文献: [1] Watanabe et al. (2019), *Science*, **364**. [2] Yokoyama et al. (2022), *Science*, 10.1126/science.abn7850. [3] Nakamura et al. (2022), *Science*, in revision.

Keywords: asteroid (162173) Ryugu, aqueous alteration, CI chondrite, X-ray CT, TEM
***Corresponding author:** m_matsumoto@tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

小惑星リュウグウ試料に含まれるカンラン石の岩石・鉱物学

三河内 岳*（東大・総研博）、吉田 英人（東大・院理）、中村 智樹（東北大・院理）、Michael E. Zolensky（NASA-JSC）、中嶋 大輔（東北大・院理）、萩谷 健治（兵庫県大・院理）、菊入 瑞葉（東北大・院理）、森田 朋代（東北大・院理）、天野 香菜（東北大・院理）、加川 瑛一（東北大・院理）、坈本 尚義（北大・院理）、野口 高明（京大・院理）、岡崎 隆司（九大・院理）、藪田 ひかる（広大・院理）、奈良岡 浩（九大・院理）、坂本 佳奈子（JAXA）、橘 省吾（東大・院理）、渡邊 誠一郎（名大・院環境）、津田 雄一（JAXA）

Petrology and mineralogy of olivine in asteroidal Ryugu samples

Takashi Mikouchi* (Univ. of Tokyo), H. Yoshida (Univ. of Tokyo), T. Nakamura (Tohoku Univ.), M. E. Zolensky (NASA-JSC), D. Nakashima (Tohoku Univ.), K. Hagiya (Univ. of Hyogo), M. Kikuiri (Tohoku Univ.), T. Morita (Tohoku Univ.), K. Amano (Tohoku Univ.), E. Kagawa (Tohoku Univ.), H. Yurimoto (Hokkaido Univ.), T. Noguchi (Kyoto Univ.), R. Okazaki (Kyushu Univ.), H. Yabuta (Hiroshima Univ.), H. Naraoka (Kyushu Univ.), K. Sakamoto (JAXA), S. Tachibana (Univ. of Tokyo), S. Watanabe (Nagoya Uuiv.), Y. Tsuda (JAXA)

はじめに：2020 年に JAXA「はやぶさ 2」探査機によりサンプルリターンされた小惑星リュウグウ試料は初期分析により CI コンドライトに化学的・鉱物学的特徴がよく一致することが明らかになった [e.g., Yokoyama+ 2022]。リュウグウ試料は mm～サブ mm サイズの角レキ岩で、母天体での水質変成により、ほとんど層状ケイ酸塩から成るが、水質変成の度合いが弱いと考えられる角レキには、カンラン石が含まれることが報告されている [e.g., Nakamura+ 2022]。これらのカンラン石は母天体での水質変成前の情報を記録している可能性があることから、本研究で CI コンドライトとも比較し、詳細な岩石・鉱物学的研究を行った。

試料と分析手法：本研究には、初期分析「石の物質分析」チームに配分された 18 粒子のリュウグウ試料（A0026, A0055, A0063, A0064, A0067, A0094, A0106, C0002, C0023, C0025, C0033, C0040, C0046, C0055, C0061, C0076, C0103, C0107）から作成した樹脂埋め研磨片を用いた（最大約 9 mm）。岩石組織観察、鉱物組成分析は FE-EPMA（東大・理 JEOL JXA-85310F）で行った。また、同サイズ（~1-3 mm）の CI コンドライト（Orgueil と Ivuna）も同様の手法で分析した。

結果：カンラン石は 2 回目のタッチダウンで採集された Room C の粒子からのみ見つかった（11 粒子中の 9 粒子）。最大約 50 μm の結晶であったが、ほとんどのものは 5 μm 以下で破片状であった。まれにマイクロコンドルールに類似した球形の結晶や虫食い状の結晶も存在した。カンラン石組成は 9 割以上が Fo_{99} 付近に集中し、ごくまれに Fe に富む結晶（$Fo_{\sim 44}$）が見られた。MnO 組成は、0.0-0.7 wt% であったが、LIME カンラン石（Wt% で MnO/FeO>1）も少量ではあるが存在した。その他の微量元素では、Cr_2O_3 が 0.0-0.7 wt%含まれていたが、Ca はほとんど含まれていなかった（CaO: <0.1 wt%）。比較として分析した Orugeil, Ivuna ともにリュウグウ試料と非常によく似た産状（組織・サイズ）のカンラン石が存在し、カンラン石の鉱物組成も Fe-Mg 比、微量元素組成ともにリュウグウ試料とよく一致していた。

考察と結論：本研究によって得られたカンラン石の岩石鉱物学的特徴からもリュウグウ試料は CI コンドライトに類似していることが強く支持された。Room A 試料にカンラン石が見つからなかったことから、2 回のタッチダウンで異なる特徴の試料が採集されたことが示唆される。これまでに CI コンドライトに含まれる 5 μm 以下の微小カンラン石についての研究はほとんど無いことから、これらのカンラン石に注目して、母天体での水質変成前、特に原始太陽系星雲からの凝縮過程に注目して検証する必要がある。

参考文献 : Nakamura T. et al. (2022) *Science*, in revision. Yokoyama T. et al. (2022) *Science*, 10.1126/science.abn7850.

Keywords: Asteroid (162173) Ryugu, Olivine, CI chondrite, FE-EPMA, Hayabusa2 spacecraft
*Corresponding author: mikouchi@um.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

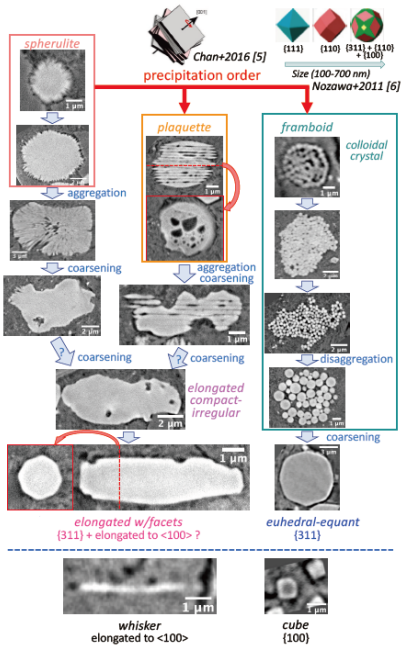
はやぶさ２リターンサンプルに含まれるマグネタイト粒子の３次元形状：多様性とその意味

土山明*（立命館大学, 广州地球化学研究所），松本恵（東北大学），松野淳也（立命館大学），三宅亮（京都大学），中村智樹（東北大学），野口高明（京都大学），安武正展（SPring-8/JASRI），上杉健太朗（SPring-8/JASRI），竹内晃久（SPring-8/JASRI），延寿里美（愛媛大学），瀧川晶（東京大学），奥村翔太（京都大学），三津川到（京都大学），孙铭琦（广州地球化学研究所），榎戸祐馬（東北大学），松本徹（京都大学），臿本尚義（北海道大学），岡崎隆司（九州大学），薮田ひかる（広島大学），奈良岡浩（九州大学），坂本佳奈子（JAXA/ISAS），橘省吾（東京大学），渡邊 誠一郎（名古屋大学），津田雄一（JAXA/ISAS）

Magnetite 3D morphology in Hayabusa2 returned sample: diversity and implication

A. Tsuchiyama* (Ritsumeikan Univ., Guangzhou Inst. Geochem/CAS.), M. Matsumoto (Tohoku Univ.), J. Matsuno (Ritsumeikan Univ.), A. Miyake (Kyoto Univ.), T. Nakamura (Tohoku Univ.), T. Noguchi (Kyoto Univ.), M. Yasutake (SPring-8/JASRI), K. Uesugi (SPring-8/JASRI), A. Takeuchi (SPring-8/JASRI), S. Enju (Ehime Univ.), S. Okumura (Kyoto Univ.), I. Mitsukawa (Kyoto Univ.), S. Mingqi (Guangzhou Inst. Geochem., CAS), Y. Enokido (Tohoku Univ.), T. Matsumoto (Kyoto Univ.), H. Yurimoto (Hokkaido Univ.), R. Okazaki (Kyushu Univ.), H. Yabuta (Hiroshima Univ.), H. Naraoka (Kyushu Univ.), K. Sakamoto (JAXA/ISAS), S. Tachibana (Univ. Tokyo), S. Watanabe (Nagoya Univ.), Y. Tsuda (JAXA/ISAS)

はやぶさ２探査機がC型小惑星リュウグウから地球に持ち帰ったサンプルの初期分析により、リュウグウ表層粒子は CI コンドライトに対応したあるいは類似した物質であることが明らかとなった [e.g., 1-4]。これらの粒子は主に Mg に富む層状ケイ酸塩からなり、Fe-Ni 硫化物、マグネタイト、炭酸塩、アパタイト等を含むが、マグネタイトのみが多様な粒子形状を示す。本研究では、初期分析の一環として行なった 44 個の粒子（<~100 μm）の SPring-8 BL47XU の放射光ナノ CT 分析[3,4]により得られたマグネタイトの３次元形状を明らかにし、一部粒子については透過型電子顕微鏡（TEM）分析によりその鉱物学的特徴を調べることにより、これらのマグネタイトを生成した水質変成作用の理解を試みた。



Magnetite morphology with crystallographic information in Ryugu samples by nanoCT and their possible evolution.

結果のまとめを図に示す。球晶は単独で存在するだけでなく、集合した不規則形状をもつものもある。プラケット[5]は内部に空隙を通常持っている。フランボイドは、コロイダル結晶[6]からナノ結晶粒子の緩い集合体まで多様である。一方、これらのような大きな表面積/体積比で特徴付けられるものだけでなく、等粒状や伸長した大きな自形結晶も少なからず存在する。さらには、稀にウィスカーや立方体の微結晶も見られた。

観察された３次元形状から示唆されるマグネタイト形状の発展モデルを図に示した。ここでは、球晶とプラケットはそれぞれ集合し、フランボイドは個々の構成結晶が分離していくが、それぞれの構成結晶の粗大化が共通して起こっている。各形状の相対的な包有関係からは、一連の水質変成作用において、球晶が最も先に析出し、プラケットとフランボイドがこれに続く。少なくともリュウグウ粒子では、Fe, FeS を含む非晶質ケイ酸塩を主な出発物質とて水質変成が起こった可能性が大きい。このとき、反応性の高い非晶質ケイ酸塩が水質流体に素早く溶解して生成された高過飽和度溶液から、球晶、プラケットとフランボイドの順に析出し、その後の過飽和度の低下により、大きな自形結晶が出現したと考えられる。

引用文献：[1] Yokoyama et al. (2022) *Science*, 10.1126/science. abn7850. [2] Ito et al. (2022) *Nature Astron.*, in press. [3] Nakamura et al. (2022), *Science*, in revision. [4] Noguchi et al. (2022), *Science Advanced*, in revision. [5] Chan et al. (2016) *Am. Min.* 101: 2041. [6] Nozawa et al. (2011) *JACS*, 133: 8782.

Keywords: asteroid (162173) Ryugu, aqueous alteration, X-ray CT, TEM
***Corresponding author:** atsuchi@fc.ritsumei.ac.jp

小惑星リュウグウ試料における無水鉱物の宇宙風化と粒子表面の凝縮層の観察

松本徹[1*],野口高明[1,2],三宅亮[1],伊神洋平[1],治田充貴[1],斉藤光[2],波多聰[2],瀬戸雄介[3], 宮原正明[4], 富岡尚敬[5], 圷本 尚義[6]、中村 智樹[7]、薮田 ひかる[4]、奈良岡 浩[2]、岡崎 隆司[2]、坂本 佳奈子[8] 、橘 省吾[9]、渡邊 誠一郎[10]、津田 雄一[8], Min-Pet-Fine sub-team
（1.京都大学、2.九州大学、3.大阪公立大学、4.広島大学、5.海洋研究開発機構、6.北海道大学、7.東北大学、8.宇宙航空研究開発機構、9.東京大学、10.名古屋大学）

Deposited materials on space weathered anhydrous minerals from asteroid Ryugu

*Toru Matsumoto[1], Takaaki Noguchi[1,2], Akira Miyake[1], Yohei Igami[1], Mitsutaka Haruta[1], Hikaru Saito[2], Satoshi Hata[2], Yusuke Seto[3], Masaaki Miyahara[4], Naotaka Tomioka[5], Hisayoshi Yurimoto[6] , Tomoki Nakamura[7], Hikaru Yabuta[4], Hiroshi Naraoka[2], Ryuji Okazaki[2], Sakamoto Kanako[8], Shogo Tachibana[9], Sei-ichiro WATANABE[10], Yuichi Tsuda[8] (1. Kyoto Univ., 2. Kyushu Univ., 3. Osaka Metropolitan Univ., 4. Hiroshima Univ., 5. JAMSTEC, 6. Hokkaido Univ., 7. Tohoku Univ., 8. JAXA, 9. Univ, of Tokyo, 10. Nagoya Univ

宇宙空間に曝された物質が、その光学特性や化学的な特性が変化する現象を宇宙風化と呼ぶ[1]。宇宙風化の原因は主に太陽風の照射と微小隕石の衝突であると考えられている[1]。月面と小惑星イトカワの試料の研究から、鉱物表面のおよそ数百 nm 以内の深さの局所的な領域において、宇宙風化由来の構造が見られることが明らかになっている[2]。太陽風照射は結晶の非晶質化やナノ粒子の析出・原子のスパッタリングを引き起こし、微小隕石衝突は天体表層の物質を蒸発させ、その一部は鉱物の表面に凝縮すると考えられている。月やイトカワと異なり、含水の炭素質小天体の表面における宇宙風化の詳細はこれまでにほとんど理解されていなかった。

探査機はやぶさ２は C 型小惑星リュウグウの表層から試料を持ち帰った[3,4]。初期分析の結果、リュウグウの物質は水質変成の進んだ CI 炭素質コンドライトに対応することが分かった[5]。リュウグウ試料の主な構成鉱物は、水質変成の生成物である層状珪酸塩鉱物、硫化鉄、磁鉄鉱、炭酸塩鉱物である。これらのうち、無水鉱物は宇宙風化による揮発性元素の挙動を理解する上でのトレーサーになると期待される。そこで、本研究では、SEM と TEM を使ったリュウグウ試料の無水鉱物の観察から、無水鉱物の宇宙風化による変化と凝縮物の特徴を理解することを目的とした。

分析対象とした主な試料は、初期分析サブチーム「砂」班に配分された数十-数百 μm のサイズのリュウグウ粒子である。粒子は Au プレートの上に樹脂で固定され、無蒸着の状態で SEM 観察を行なった。一部の粒子に対して集束イオンビームを用いた薄膜化加工を行い、TEM 観察を行なった。

観察の結果、硫化鉄(Pyrrhotite, Pentlandite)の表面では、結晶構造の乱れや超構造の消失が見られ、金属鉄が析出していた。金属鉄はひげ状結晶の形態を呈しており、これは月やイトカワ粒子の硫化鉄の宇宙風化組織と類似していた[6]。一方、磁鉄鉱においても細粒(>10nm)の金属鉄が析出し表面を覆っていた。また炭酸塩表面において C,O 量の減少が見られた。これらの変化は揮発性元素である、C, O,S が宇宙風化によって選択的に失われることを示している。一方、無水鉱物の最表面には、Si, Mg に富む薄い層が存在しており、これらは衝突由来の凝縮物であると推定される。本発表では、これら無水鉱物の宇宙風化の変化過程と、凝縮物の起源の詳細について議論する。

References [1] Pieters C. and Noble S. K. (2016) JGR Planet 121, 1865-1884. [2] Noguchi T. et al. (2011) Science 333, 1121-1125. [3] Sugita S. et al. (2019) Science 364, 252. [4] Yada et al. (2021) *Nat. Astron.*, 6, 214–220. [5] Yokoyama et al. (2022) *Science*, 10.1126/science.abn7850. [6] Matsumoto T. et al. (2020) *Nat. Commun*. 11, 1-8

Keywords: はやぶさ 2、リュウグウ、宇宙風化, Hayabusa2, Ryugu, Space weathering

Corresponding author:
matsumoto.toru.2z@kyoto-u.ac.jp

CI コンドライトの副成分鉱物について

安藤太郎[1*]，野口高明[1]，伊藤正一[1]
([1]京都大学)

Minor phases in CI chondrites

Taro Ando[1*], Takaaki Noguchi[1], Shoichi Itoh[1] (1. Kyoto Univ.)

CI コンドライト（以降 CIs）は，その全岩化学組成が太陽光球の元素組成とほぼ一致するため，太陽系において化学的に最も始原的な物質とみなされている[e.g. 1]。はやぶさ 2 の探査したリュウグウも CIs と非常によく似た物質から構成された小惑星であることが知られている[e.g. 2-4]。しかし，CIs は大部分が層状珪酸塩（serpentine および saponite）とそれに次ぐ magnetite, Fe,Ni-sulfide, carbonate 等から構成され，無水珪酸塩，コンドルール, CAI をほとんど含まないことから，最も強い水質変質作用を受けた太陽系物質でもある[e.g. 5]。このような広範な水質変質により CIs の前駆物質の多くは失われており，それらの性質は未だ明らかではない。

CIs の matrix 中には olivine や pyroxene といった無水珪酸塩が稀に存在することが知られており[e.g. 6, 7]，また，CAI も報告されている(Melilite-spinel-clinopyroxene-rich inclusion) [8]。これらは, CIs の前駆物質の生き残りであり，CIs の前駆物質には高温起源物質が含まれることが示唆される。このように CIs の前駆物質のわずかな生き残りである副成分鉱物を見出し，その産状を記載することは，CIs の母天体が原始太陽系のどのようなところで形成された物質を集積し，どこで形成されたかを明らかにする上で非常に重要である。また，CIs の形成史を理解することはリュウグウ試料をよりよく理解することにもつながる。そこで CIs の前駆物質の起源にさらなる制約を与えるため，過去に重要視されてこなかった副成分鉱物をより詳細に同定し，記載を行った結果を報告する。

試料は Ivuna および Orgueil (CIs)で，エポキシ樹脂に包埋されドライ研磨によって作成された研磨厚片を用いた。FE-SEM-EDS による元素マップを取得し，組織観察，化学組成分析を行った。

Ivuna, Orgueil の matrix には 60 μm 以下の olivine が面積比 約 0.05 %で普遍的に存在し，ほとんどは Fo_{97-100} だが, Fo_{62-82} のものも少数存在する。これらの olivine には直径約 1.5 μm の Fe-Ni metal を包有するものが存在した。Ivuna には直径約 200 μm の olivine と magnetite の集合体も存在した。

また，最大約 5 μm の Fe-free spinel も面積比約 3 ppm で普遍的に存在する。1 例，直径約 500 nm の perovskite を包有するものも存在する。また，Ivuna からは hibonite が 1 例発見された。Hibonite は厚さ約 1 μm の板状結晶が積み重なっており，集合体全体の大きさは 3×10 μm であった。高温鉱物である spinel, perovskite および hibonite は CAI との関連を強く示唆する。

EDS による分析ではあるが，Cr 34.5 wt.%, Fe 16.8 wt.%, Zn 4.2 wt.%を含む，Fe, Cr-sulfide と考えられる 5×2 μm の鉱物が 1 点見出された。化学組成からは daubréelite あるいは zolenskyite と考えられる。これらの鉱物は非常に還元的な環境で形成される。こうした鉱物も CIs に取り込まれていることが明らかになった。

CIs の matrix には，5 μm 以上の Fe,Ni-sulfide (pyrrhotite および pentlandite) が普遍的に存在する。最大で約 200 nm の Ir-Os-Pt alloy を包有するものがごく稀に存在する。白金族合金は，非常に高温な環境で形成されたと考えられ，やはり CIs の前駆物質に高温起源の鉱物が含まれることを示している。

References: [1] Anders, E. and Grevesse, N. (1989) Geochim. Cosmochim. Acta 53, 197-214. [2] Yada, T. et al. (2022) Nat. Astronom. 6, 214-220. [3] Yokoyama, T. et al. (2022) Science 10.1126/science.abn7850. [4] Nakamura, E. et al. (2022) Proc. Japan Acad. Ser. B, 98, 227-282. [5] Tomeoka, K. and Buseck, P. R. (1988) Geochim. Cosmochim. Acta 52, 1627-1640. [6] Frank, D. et al. (2014) Geochim. Cosmochim. Acta 142, 240-259. [7] Morin et al. (2022) Geochim. Cosmochim. Acta. 2022.06.17 [8] Frank, D. et al. (2011) 42nd LPSC #2785.

Keywords: CI コンドライト，はやぶさ 2，リュウグウ
***Corresponding author: ando.taro.44a@st.kyoto-u.ac.jp**

小惑星リュウグウ表層粒子の衝撃変成

富岡尚敬[1,*], 山口亮[2], 伊藤元雄[1], 上椙真之[3], 今栄直也[2], 白井直樹[4,5], 大東琢治[6,7], 木村眞[2], Liu Ming-Chang[8], Greenwood Richard[9], 上杉健太郎[3], 中藤亜衣子[10], 与賀田佳澄[10], 湯沢勇人[6], 兒玉優[†], 平原佳織[11], 櫻井郁也[12], 岡田育夫[12], 唐牛譲[10], 岡崎啓史[1,13], 野口高明[14], 三宅亮[14], 宮原正明[13], 瀬戸雄介[15], 松本徹[14], 伊神洋平[14], はやぶさ２キュレーションチーム, 臼井寛裕[10], 渡邉誠一郎[12], 津田雄一[10]（[1]JAMSTEC, [2]極地研, [3]SPring-8, [4]東京都立大, [5]神奈川大, [6]分子研, [7]KEK, [8]UCLA, [9]オープン大, [10]JAXA, [11]大阪大, [12]名古屋大, [13]広島大, [14]京都大, [15]大阪公立大, [†]東陽テクニカ）

Shock metamorphism of the surface particles of asteroid Ryugu

Naotaka Tomioka[1,*], Akira Yamaguchi[2], Motoo Ito[1], Masayuki Uesugi[3], Naoya Imae[2], Naoki Shirai[4,5], Takuji Ohigashi[6,7], Makoto Kimura[2], Ming-Chang. Liu[8], Richard C. Greenwood[9], Kentaro Uesugi[3], Aiko Nakato[10], Kasumi Yogata[10], Hayato Yuzawa[6], Yu Kodama[†], Kaori Hirahara[11], Ikuya Sakurai[12], Ikuo Okada[12], Yuzuru Karouji[10], Keishi Okazaki[1,13], Takaaki Noguchi[14], Akira Miyake[14], Masaaki Miyahara[13], Yusuke Seto[15], Toru Matsumoto[14], Yohei Igami[14], Hayabusa2 Curation Team, Tomohiro Usui[10], Sei-ichiro Watanabe[12], Yuichi Tsuda[10] ([1]JAMSTEC, [2]NIPR, [3]SPring-8, [4] Tokyo Metro. U., [5]Kanagawa U., [6]UVSOR, IMS, [7]KEK, [8]UCLA, [9]Open U., [10]ISAS, [12]Osaka U., [13]Nagoya U., [14]Hiroshima U., [14]Kyoto U., [15]Osaka Metro. U.)

探査機はやぶさ２は、2020 年 12 月に C 型小惑星リュウグウの表層粒子を地球に持ち帰った。JAXA にて試料カプセルが開封され、回収粒子の最初期記載が行われた後[1]、2021 年春より各分析チームによる多角的な分析が続けられている。

リュウグウは C 型小惑星に属し、CI, CM に代表される含水の炭素質コンドライト的物質から構成されると考えられてきた。リュウグウはレゴリスに覆われたラブルパイル天体であり、過去に大小さまざまな衝突イベントを経験したことを示唆している[2]。含水小惑星が強い衝撃加熱を受けた場合、水蒸気を主とする脱ガスにより激しい粉砕が生じ、無水の小惑星と比較してより多くのダストが形成されうること、宇宙塵に対応した鉱物学的なバリエーションが生じること、が CM の衝撃回収実験によって提案されている[3,4]。本研究では、SEM, TEM を用いたリュウグウ粒子の微細組織観察から、その鉱物学的特徴と衝撃変成組織を探ることを目的とした。

リュウグウ粒子はいずれも、主にサーペンティン、サポナイト、マグネタイト、ピロータイト、ペントランダイトから構成され、粒子によってはドロマイトも多く含まれる。鉱物学的特徴と元素同位体組成を基に、リュウグウ粒子は CI コンドライト的物質であることが明らかになった[5–7]。一部のリュウグウ粒子の極表面は宇宙風化層を持ち、微小衝突による層状ケイ酸塩の脱水分解が示唆されている[8]。しかしながら、観察した個々の粒子は、全体としては顕著な衝撃効果を示さず、脱水も破砕も限定的であることが明らかとなった。一方で、衝撃による微細断層と考えられる剪断変形組織や、硫化物の高圧相が確認された。本講演では、これらの組織からリュウグウ粒子が経験した衝撃圧力を評価する。

参考文献： [1] Yada et al. (2021) *Nat. Astron.*, 6, 214–220. [2] Morota et al. (2020) *Science*, 368, 654–659. [3] Tomeoka et al. (2003), *Nature*, 423, 60–62. [4] Tomioka et al. (2007) *MAPS*, 42, 19–30. [5] Yokoyama et al. (2022) *Science*, eabn7850. [6] Nakamura et al. (2022), *Proc. Japan Acad. B*, 98, 227–282. [7] Ito et al. (2022) *Nat. Astron.* (in press), [8] Noguchi et al. (2022) *53rd LPSC*, 1747.pdf

Keywords: Hayabusa2, asteroid Ryugu, shock metamorphism, SEM/TEM

*Corresponding author: tomioka@jamstec.go.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Oral presentation | R7: Petrology, Mineralogy and Economic geology (Joint Session with Society of Resource Geology)

Sat. Sep 17, 2022 9:30 AM - 12:30 PM JST | Sat. Sep 17, 2022 12:30 AM - 3:30 AM UTC | B253 Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F

R7: Petrology, Mineralogy and Economic geology (Joint Session with Society of Resource Geology)

Chairperson: Norikatsu Akizawa(The Univ. Tokyo), Taakuya Echigo(Akita Univ.)

[Chairperson]
Norikatsu Akizawa: R7-01 - R7-05
Takuya Echigo: R7-06 - R7-11

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

[R7-01] Amphibole in highly depleted peridotite

*Akihiro Tamura[1], Ikuya Nishio[1], Shoji Arai[1], Tomoaki Morishita[1] (1. Earth Sci, Kanazawa Univ.)

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

[R7-02] Plausible candidates of the IOA-IOCG type magnetite ore deposits in the Kanto Mountains.

*Atsushi MIYASHITA[1], Hiroyasu MURAKAMI[2] (1. Seikei Univ., 2. Waseda Univ.)

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

[R7-03] Chemical composition of tourmaline from Li-pegmatite of Myokenzan, Ibaraki prefecture, Japan

*Takuya Echigo[1], Hotaka Ishizawa[1], Yasushi Watanabe[1] (1. Akita Univ.)

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

[R7-04] Characteristics of the granite from the Iwafune pluton and its relation with the Takatori deposit, Ibaraki Prefecture

[Presentation award entry]

*Haruki Yamazaki[1], Terumi Ejima[1], Yoshiaki Kon[2], Yuki Tsunazawa[2] (1. Shinshu Univ. Sci., 2. GSJ, AIST)

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

[R7-05] The mechanism of bipyramidal quartz formation in Kuroko deposits

[Presentation award entry]

*Jumpei Sugioka[1], Ryoichi Yamada[1], Atsushi Okamoto[1] (1. Tohoku Univ. Env.)

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

[1Lecture-201-11-6add] Break time

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

[R7-06] Melt incusions containing platinum group minerals in Tahitian mantle xenolith

[Presentation award entry]

*Itaru Mitsukawa[1], Tetsu Kogiso[1], Norikatsu Akizawa[2], Tomoki Taguchi[3], Kentaro Uesugi[4], Akihisa Takeuchi[4], Masanori Yasutake[4], Akira Tsuchiyama[5,6], Megumi Matsumoto[7], Junya Matsuno[6], Shota Okumura[1], Yohei Igami[1], Akira Miyake[1] (1. Kyoto Univ., 2. Univ. of Tokyo, 3. Waseda Univ., 4. SPring-8/JASRI, 5. Guangzhou Inst. of Geochem., CAS, 6. Ritsumeikan Univ., 7. Tohoku Univ.)

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

[R7-07] Hydorocarbon fluid in authigenic quartz from Torinosu limestone at Sakawa Town, Kochi Prefecture, southwestern Japan

[Presentation award entry]

*Taro Kido[1], Masanori Kurosawa[2], Kei Ikehata[2] (1. Univ. Tokyo, Sci, 2. Life Env. Sci., Univ. Tsukuba)

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

[R7-08] Formation of anorthite megacrysts from their inclusions in the Mt. Kayo, Oguro lava in Akita Prefecture

*Takeyoshi Nishiwaki[1], Takuya Echigo[1] (1. Akita Univ. Sci)

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

[R7-09] In-situ heating TEM experiments of minerals with laser irradiation system

*Akira MIYAKE[1], Yuki SUZUKI[1], Yohei Igami[1], Ryuichi Nomura[2], Mitsutaka Haruta[2], Ichiro Ohnishi[3], Hiroki Hashiguchi[3] (1. Kyoto Univ. Sci., 2. Kyoto Univ., 3. JEOL Ltd.)

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

[R7-10] Thermal structure of the oceanic crust as a proxy for the spreading rate: X-tal size geothermometer of the sheeted dikes in the Oman Ophiolite

*Susumu Umino[1], Ayumi Okugawa[5], Atsushi Toramaru[2], Yuki Kusano[3], Sumio Miyashita[4], Yoshiko Adachi[6], Akihiro Tamura[1], Tomoaki Morishita[1] (1. Kanazawa Univ., 2. Kyushu Univ., 3. AIST, 4. HRCG, 5. YKK, 6. CRIEPI)

12:15 PM - 12:30 PM JST | 3:15 AM - 3:30 AM UTC

[R7-11] The magmatic conditions and hypersolidus deformation of lower crustal magma chamber below a fast-spreading ridge. Insight from the core analyses of the Oman ICDP drill holes GT1A and GT2A

*Trinh Nguyen[1], Susumu Umino[1], Takahiro Fudai[3], Yuki Kusano[2], Osamu Ishizuka[2], Akihiro Tamura[1], Tomoaki Morishita[1] (1. Kanazawa University, 2. AIST, 3. Pacific Cement, Co. Ltd.)

高枯渇度かんらん岩中の角閃石：高Crスピネルと高Siメルトの関係

田村明弘*・西尾郁也・荒井章司・森下知晃（金沢大学・地球）

Amphibole in highly depleted peridotite

A. Tamura*, I. Nishio, S. Arai and T. Morishita (Earth Sciences, Kanazawa Univ.)

スピネルかんらん岩は上部マントルを代表する岩石で，部分溶融によりマグマを生成した溶け残り岩である．かんらん岩中のスピネルのCr#（=Cr/[Cr+Al]比）は部分溶融度のよい指標とされ，輝石中の希土類元素などのインコンパチブル元素組成からは溶融時の物質の流入などの情報が得られる．

中央海嶺下のマグマ生成の溶け残り岩とされる「海洋底かんらん岩」では，Cr#は0.55に及ぶが，0.3以下が卓越する．一方，海溝付近の海底で得られる「前弧域かんらん岩」ではCr#は0.8に達し，海洋底かんらん岩に比べ溶融度が高いことが知られている．これは沈み込んだプレートからの物質の流入による，含水下での溶融とされる．このような溶融度の高いかんらん岩は，沈み込み帯に特徴的なボニナイトマグマの生成との起源関係が議論されている

パプアニューギニアやニューカレドニアのオフィオライトにはハルツバーガイトでスピネルのCr#が0.8を超える，異常に部分溶融度が高い「高枯渇度かんらん岩」が産する（Xu et al., 2021; Barrett et al., 2022）．日本国内では，北海道，神居古潭帯北部の幌加内オフィオライトに産している（Igarashi et al., 1985; 加藤・中川，1986; 田村ほか，1999）．本発表では，幌加内オフィオライトのマントルセクション（幌加内岩体・鷹泊岩体）のかんらん岩の成因とともに，かんらん岩中の角閃石について報告する．

両岩体は単斜輝石を含まないハルツバーガイト・ダナイトを主体とする．かんらん岩中には，しばしば細粒な直方輝石が認められ，ハルツバーガイトからダナイトへのモード変化は遷移的である．スピネルのCr#は0.7以上が卓越し，0.88に達する．直方輝石のAl_2O_3含有量は低く（< 0.7 wt%），インコンパチブル元素が著しく枯渇している（Y < 0.01 ppm, Ti ≈ 2 ppm）．これに対しZr含有量は比較的高く（≈ 0.02 ppm），この関係は物質の流入を伴う部分溶融を反映している．

ハルツバーガイト中の角閃石はパーガサイト/エデナイト組成（Al_2O_3 ≈ 8 wt%, Na_2O≈ 2.5 wt%）で，かんらん石や直方輝石粒間および金雲母（Naフロゴパイト）とともにスピネル中の包有物としても認められる．共存するスピネルはアメーバ状の不定形や包有物による虫食いの形状を呈する．

これらのハルツバーガイト/ダナイトの形成では，流体による含水下での部分溶融が考えられ，Siに富むメルトの生成が期待できる．著しく高いスピネルのCr#は，ボニナイトメルトの溶け残り岩としても調和的である．角閃石の微量元素組成からは，著しく枯渇した組成のメルトの存在が示唆され，スピネル中の包有物としても認められることから，溶融時にトラップされた含水メルトに由来すると考えられる．

また，低温での蛇紋岩化作用の際には，この角閃石の分解・変質により，かんらん岩体内および周囲の岩石中への二次的な元素の移動が想定される．

Keyword : Na
*Corresponding author : aking826@gmail.com

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

関東山地 IOA-IOCG 型磁鉄鉱鉱床候補

宮下 敦（成蹊大理工），村上浩康（早大教育）

Plausible candidates of the IOA-IOCG type magnetite ore deposits in the Kanto Mountains.

Atsushi MIYASHITA* (Seikei Univ.), Hiroyasu MURAKAMI (Waseda Univ.)

In the Kanto Mountains, some Neogene magnetite ore deposits have features such as (1) formed near the tectonic line; (2) accompanied by hydrothermal brecciation of host rocks; (3) with actinolite or chlorite and carbonate alteration; (4) with REE-rich minerals; (5) magnetites including chlorapatite inclusions; (6) high formation temperature above 500℃. These characteristics indicate that these magnetite ore deposits are the IOA-IOCG type candidates in Japan. These ore deposits are thought to have formed a metallogenic province with the Miocene to Pliocene granodiorite.

関東山地には従来，第三紀鉄スカルン型に分類されてきた磁鉄鉱鉱床が分布している(Nakaono et al., 1990). このうち，中小坂鉱山磁鉄鉱鉱床は，今回の詳細な調査により，スカルン型ではなく，緑泥石−炭酸塩変質帯中の塊状磁鉄鉱鉱床であることが明らかになった．中小坂鉱山は，中央構造線に近く，鉱体を含めて周辺は角礫化を伴い，変質鉱物は数%の塩素を含んでいる．また，磁鉄鉱は，自形の燐灰石包有物を含む含ケイ素磁鉄鉱であり，一部に所謂 Mushketovite 様組織を示す．硫化物は，少量の磁硫鉄鉱と砒鉄鉱−硫砒鉄鉱を伴っている．予察的に得られた蛍石細脈の流体包有物充填温度および砒鉄鉱−硫砒鉄鉱の化学組成は，500℃以上の高温条件を示している．これらの特徴は，酸化鉄−燐灰石(IOA)型あるいはキルナ型の磁鉄鉱鉱床のそれとよく一致する．

同様に，秩父鉱山ウズノ沢鉱床および甲武信鉱山梓山鉱床は，スカルンを伴う塊状磁鉄鉱鉱床であるが，共に，仏像構造線や秩父帯サブユニット断層近傍に胚胎され，磁鉄鉱は含ケイ素磁鉄鉱であり，自形の塩素燐灰石包有物を含む．加えて，ウズノ沢鉱床は，透輝石と含 Ce 緑れん石などを伴う．また，甲武信鉱山では，El Lako 鉱床等でも認められるチタン鉄鉱離溶組織を持つ磁鉄鉱(離溶前はチタノマグネタイト組成)が見出されている．これらの特徴は，チリの鉄ベルト地帯に見られる酸化鉄−銅−金(IOCG)型磁鉄鉱の特徴と類似している．

関東山地 IOA−IOCG 型候補の鉱体の磁鉄鉱について，Palma et al., (2021)の磁鉄鉱地質温度計を摘要すると，生成温度条件には差が見られ，秩父鉱山ウズノ沢が最も高温で，中小坂鉱山，甲武信鉱山梓山の順になる(図 1)．これらの磁鉄鉱鉱体の関連火成岩は，中新世末〜鮮新世の花こう岩マグマ活動と推定されており，IOA−IOCG 型磁鉄鉱鉱床区を形成していたと推定される．

これまで，日本列島では IOA-IOCG 型磁鉄鉱鉱床の報告はなかったが，これらの鉱床は同タイプの有力候補と考えられる．

引用文献

Nakano et al., (1990), Econ. Geol., 85, 794-815.
Palma et al., (2021), Nature, 11:18424.

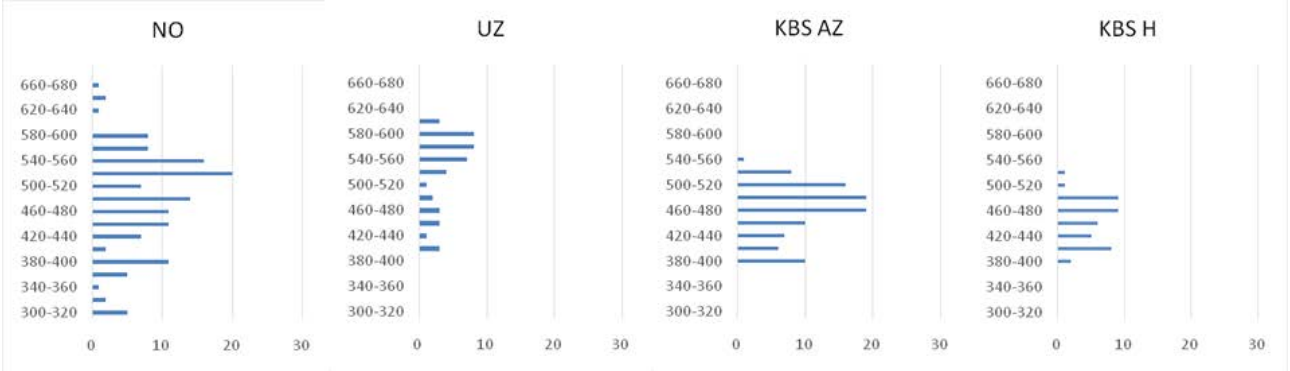


図 1. 磁鉄鉱温度計(Palma et al., 2021)を用いた形成温度推定値のヒストグラム．KBS H は離溶後の組成

Keywords: Magnetite, IOA-IOCG type, Skarn
*Corresponding author: miya@st.seikei.ac.jp

茨城県妙見山リチウムペグマタイトに産する電気石の化学組成

越後拓也・石澤ほたか・渡辺寧（秋田大院・国際資源）

Chemical composition of tourmaline from Li-pegmatite of Myokenzan, Ibaraki prefecture, Japan

Takuya Echigo*, Hotaka Ishizawa, Yasushi Watanabe (Akita Univ.)

The chemical compositions of tourmaline from lithium pegmatites at Myoukenzan, were analyzed using EPMA. The tourmaline samples from this deposit can be classified into five types: black, indigo, dark green, watermelon, and pink. For each type of tourmaline samples, chemical composition was measured and the apfu was calculated. Our results identified those tourmaline as schorl-elbaite series. In addition, as the differenciation evolved, Fe tends to decrease and Li and Al tends to increase. This difference in chemical composition can be reflected as the difference in color.

1. はじめに

茨城県常陸太田市に位置する妙見山は，日本国内でも数少ない，リチウム含有鉱物を産するペグマタイトである．（櫻井ら，1977；Matsubara, et al. 1995）．本ペグマタイトより産する鉱物のうち，電気石はさまざまな鉱物とともに産出し，また共生鉱物により色の変化があることから，色の違う電気石の化学組成の違いについて考察すべく，EPMA-WDSを用いて化学組成測定を行った．

2. 試料の産状

本産地の電気石は，結晶の色によって，(1)黒色タイプ，(2) 紺色タイプ，(3) 濃緑色タイプ，(4) “ウォーターメロン”（中心部がピンク色・周縁部が緑色）タイプ，(5) ピンク色タイプの5種類に分けられる．これらの5種類は，色のみならず共生鉱物にも違いがある．最初期にできると考えられるのが黒色タイプで，これは曹長石やざくろ石，白雲母とともに産する．つづいて紺色タイプ，濃緑色タイプであり，どちらも石英と白雲母とともに産する．そして“ウォーターメロン”タイプと続く．これはポルックス石やリチア輝石とともに産する．最後にピンク色タイプで，これはリチア雲母や石英とともに主に産するものである．

3. 分析手法

黒・紺・濃緑・ウォーターメロン・ピンクの各タイプの電気石をそれぞれ1試料ずつ，計5試料について分析を行った．化学組成分析は，上述の通りEPMA (JEOL JXA-8230)で行った．なおEPMAではリチウムおよびホウ素，水が計測できないため，化学組成計算についてはClerk (2007)による計算式に基づき求めた．

4. 結果

電気石は$XY_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3V_3W$で表される鉱物で，それぞれX=Na, Ca, Y=Mg, Fe, Al, Li, Mn, Zn, Z = Al, Fe, Cr, V, T = Si, Al, B = B, V = OH, O, W = OH, F, Oといった元素を含む．

化学組成の分析結果から，黒色のものは鉄電気石，その他のものはリチア電気石に分類されるとわかった（図1）．それぞれのタイプの電気石において、Yサイトを占有する元素量 (apfu) が特に顕著な変化を示した．特に鉄は，黒色タイプでは1.51apfuを記録したが，濃緑色タイプでは0.15apfuまで減少し，ピンク色タイプでは検出されなかった．対してリチウムは黒色タイプでは0.30apfuであるが，分化後期に至るにつれ増加し，最終的にピンク色タイプでは0.89apfu程度まで増加した．

5. 考察

今回の分析によって，電気石の化学組成が結晶分化を経るごとに鉄が減少し，アルミニウムやリチウムが増加していくことが明らかになった．このようなコンパティブルからインコンパティブル元素への推移は同じく国内のリチウム鉱物産地である長垂に産する電気石の分析結果（Shirose and Uehara, 2013）の傾向とも一致する．本研究で確認された電気石の色の違いは、こうした化学組成の違いを反映したものと思われる．

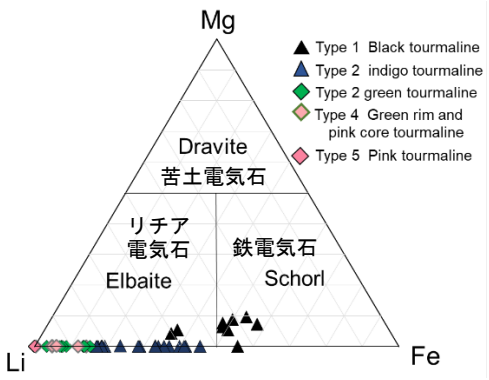


図 1 妙見山ペグマタイト産電気石の Y サイトにおける Mg-Li-Fe 量 (apfu) を示す三角ダイヤグラム．
電気石の化学組成が鉄電気石からリチア電気石にかけて変化していることを示す．

Keywords : Pegmatite, Tourmaline, Myokenzan, EPMA
Corresponding author: echigo@gipc.akita-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

茨城県岩船岩体の花崗岩の特徴と高取鉱床との関連性

山崎陽生*，江島輝美(信州大・理)，昆慶明，綱澤有輝(産総研)

Characteristics of the granite from the Iwafune pluton and its relation with the Takatori deposit, Ibaraki Prefecture

Haruki Yamazaki*, Terumi Ejima (Shinshu Univ. Sci.), Kon Yoshiaki, Yuki Tsunazawa (GSJ, AIST)

The trace element composition and zircon U–Pb age of granites from the Iwafune pluton were investigated to reveal the relation between the Takatori deposit and the granite. The granites are ilmenite series and contain high amount of Ga, Rb and Sn. The zircon U–Pb age of the granite lies within the range between the age of forming the Takatori deposit and the minimum age of aplite from that. The results are indicated that the granite of the Iwafune pluton might be associated with the granite that formed the Takatori deposit.

高取鉱床は茨城県城里町に位置する，スズ–タングステン鉱床である。瀧本(1941)は，高取鉱床の北東約 5 km にある岩船岩体の花崗岩を高取鉱床の関連火成岩と推察した。一方，小笠原ほか(1993)は，岩船岩体は閃緑岩から構成されており(通産省・資源エネルギー庁, 1986)，高取鉱床を形成するにはやや苦鉄質であることを指摘し，岩船岩体は高取鉱床の関連火成岩ではないと推察した。

岩船岩体の地質調査においては，瀧本(1941)が報告した花崗岩の存在が確認された (山崎ほか, 2021)。しかし，先行研究において，この花崗岩と高取鉱床の関連性は検証されていない。したがって，本研究では花崗岩の微量元素組成およびジルコン U–Pb 年代により，花崗岩と高取鉱床の関連性についての解明を行う。

岩船岩体は主に閃緑岩から構成され，花崗岩は閃緑岩の南東部の東西 300 m の範囲に分布している。帯磁率は $0.09–0.21\times10^{-3}$ SI であり，イルメナイト系列の花崗岩である。花崗岩は，アルカリ長石，石英，斜長石および黒雲母から構成され，副成分鉱物として黄鉄鉱，チタン石，イルメナイト，アパタイト，ジルコン，ルチルおよびモナズ石を含む。全岩化学組成は，SiO_2 が 70.4–71.8 wt%，Ga が 27.5–29.7 ppm，Rb が 272–341 ppm，Sn が 3.5–4.7 ppm である。

スズ–タングステン鉱床を形成する花崗岩はイルメナイト系列であり(Ishihara, 1981)，岩船岩体の花崗岩も同様である。花崗岩の微量元素組成は，高取鉱床のアプライトのもの(Ga: 29.6–33.2 ppm，Rb: 340–410 ppm; 小笠原ほか, 1993)と類似し，高い Ga, Rb の値を示す。また，タングステン鉱床の指示元素となりうる Sn(石原, 2002)は，岩船岩体のものは 3.5–4.8 ppm と比較的高い値を示し，西南日本のタングステン鉱床区の花崗岩のもの(1.0–12.4 ppm，中央値 4.6 ppm; 石原, 2002)と一致する。岩船岩体の花崗岩のジルコン U–Pb 年代(64.6 ± 2.1 Ma: 山崎ほか, 2021)は，高取鉱床の鉱床形成年代とアプライトの貫入年代の最小値の範囲(71.8–57.3 Ma: Shibata and Ishihara, 1974; 小笠原ほか, 1993)に入る。したがって，岩船岩体の花崗岩と高取鉱床を形成した花崗岩は，同時期の火成活動によって形成されたと考察される。これらの結果から，岩船岩体の花崗岩は高取鉱床を形成した花崗岩と関連する可能性が高いと言える。

Keywords: granite, Iwafune pluton, tin–tungsten deposit, Takatori deposit
*Corresponding author: h.yamazaki@tutanota.de

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

黒鉱鉱床における両錐石英の形成メカニズム

杉岡　純平*・山田　亮一・岡本　敦（東北大・院環境）

The mechanism of bipyramidal quartz formation in Kuroko deposits

Jumpei Sugioka*, Ryoichi Yamada, Atsushi Okamoto (Tohoku Univ. Env.)

We analyzed Kuroko ore specimens and conducted hydrothermal experiments to discuss the mechanism of bipyramidal quartz formation in Kuroko deposits. Fluid inclusion microthermometry revealed that the bipyramidal quartz in Kuroko formed in fluid at about 300℃. Hydrothermal experiments revealed that the bipyramidal quartz formed by phase transition from amorphous silica. The bipyramidal quartz is thought to have formed by supersaturation of silica in a fluid maintained at high temperature in the stockworks in the subsurface of the Kuroko deposit.

黒鉱鉱床の鉱石の解析と水熱実験を行い、黒鉱鉱床における両錐石英の形成メカニズムについて考察した。秋田県北鹿地域の花岡鉱山（堂屋敷鉱床、松峰鉱床）から採取した両錐石英を含む黒鉱鉱床の鉱石を解析に用いた。石英粒は自形の両錐形を示し、軸方向の長さが 0.01–0.52mm、アスペクト比が~3 であった。石英粒に含まれる流体包有物の均質化温度は 281-309℃であり、黒鉱鉱床の両錐石英は約 300℃の流体中で形成したことが明らかになった。また、鉛直流路を持つ実験装置を用いて、予め作成したシリカ水溶液（Si＝~300 ppm）を上向きに流通させた鉱物析出実験を行った。一定圧力で、反応管を流路に沿って加熱することでシリカ鉱物を析出させた。実験は、超臨界条件及び飽和蒸気圧条件において行った。析出物の解析結果から、両錐石英はアモルファスシリカから相変化して形成することが分かった。また、飽和蒸気圧条件においても形成したことから、両錐石英は気液混合相においても成長することが明らかになった。両錐石英は、黒鉱鉱床下部のストックワークにおいて、シリカが高温で過飽和になることによって形成したと考えられる。

Keywords: Quartz, Silica, Kuroko deposits, Submarine hydrothermal deposits, Hydrothermal experiments

*Corresponding author: jumpei.sugioka.r8@dc.tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Oral presentation

R7: Petrology, Mineralogy and Economic geology (Joint Session with Society of Resource Geology)

Chairperson: Norikatsu Akizawa(The Univ. Tokyo), Taakuya Echigo(Akita Univ.)
Sat. Sep 17, 2022 9:30 AM - 12:30 PM B253 (Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F)
[Chairperson]
Norikatsu Akizawa: R7-01 - R7-05
Takuya Echigo: R7-06 - R7-11

10:45 AM - 11:00 AM

[1Lecture-201-11-6add]Break time

©Japan Association of Mineralogical Sciences

タヒチ島産マントルカンラン岩中の白金族鉱物を含むメルト包有物

三津川到[1]，小木曽哲[1]，秋澤紀克[2]，田口知樹[3]，上杉健太朗[4]，竹内晃久[4]，安武正展[4]，
土山明[5，6]，松本恵[7]，松野淳也[6]，奥村翔太[1]，伊神洋平[1]，三宅亮[1]
（[1]京都大，[2]東京大，[3]早稲田大，[4]SPring-8/JASRI，
[5]広州地球化学研究所，[6]立命館大，[7]東北大）

Melt inclusions containing platinum group minerals in Tahitian mantle xenolith

I. Mitsukawa[1]*, T. Kogiso[1], N. Akizawa[2], T. Taguchi[3], K. Uesugi[4], A. Takeuchi[4], M. Yasutake[4], A. Tsuchiyama[5,6], M. Matsumoto[7], J. Matsuno[6], S. Okumura[1], Y. Igami[1], A. Miyake[1]
([1]Kyoto Univ., [2]Univ. of Tokyo, [3]Waseda Univ., [4]SPring-8/JASRI, [5]Guangzhou Inst. Geochem., CAS, [6]Ritsumeikan Univ., [7]Tohoku Univ.)

白金族元素（Platinum Group Elements, PGE）は、核－マントル分離や始原的物質の降着といった初期地球の進化過程を制約する上で重要な地球化学的トレーサーである。これまで天然のマントルカンラン岩を用いて仮想的な始原的マントル（Primitive mantle = PM）の PGE 組成が推定されてきた[1]。しかし、マントルカンラン岩の PGE 組成は、メルトや流体の影響により二次的に変化することが知られており[2]、正確な PM の PGE 組成推定のためにはマントル内部における PGE の分布や輸送機構を明らかにする必要がある。そのためには、マントルカンラン岩中において PGE の主要なホスト鉱物である Fe-Ni-Cu 硫化鉱物と白金族鉱物の記載が重要である[3]。特に包有物として分布しているものは、地表付近での風化や侵食を免れていると考えられるため重要である[4]。マントルカンラン岩中の Fe-Ni-Cu 硫化鉱物や白金族鉱物は、一般的に数 10 μm 以下と微小である。しかし、先行研究では、二次元的かつ μm スケールで記載が行われている場合が多く、三次元的な分布や体積比、他の相との共存関係が明確に示されてこなかった。

我々はこれまでに、タヒチ島産マントルカンラン岩捕獲岩中のメルト包有物に対して放射光 X 線 CT 撮影を実施し、PGE を含む数 μm 以下のメルト包有物を三次元的に μm 以下の空間分解能で記載してきた。その結果、単斜輝石中にメルト包有物として分布している Fe-Ni-Cu 硫化鉱物中に、先行研究における記載よりも多量（約 4.4 vol%）の白金族鉱物が含まれていることを見出した[5]。また、白金族鉱物と Fe-Ni-Cu 硫化鉱物は、珪酸塩ガラスや“流体らしき相”と様々な量比で共存していることが分かった。

本研究では、白金族鉱物と共存する“流体らしき相”に着目して、その相同定を目的にラマン分光分析を行った。さらに、同じ単斜輝石中に分布する別のメルト包有物に対して透過型電子顕微鏡（TEM）とエネルギー分散型 X 線分光装置（EDS）を用いた組成分析を行った。

“流体らしき相”に対してラマン分光分析を行った結果、1360、1600、3000 cm^{-1} 付近に珪酸塩ガラスや硫化鉱物由来のピークとは明確に異なるブロードなピークが得られた。しかし、先行研究[6]で報告のある二酸化炭素等の主要な気相のピークは得られなかった。“流体らしき相”から得られたラマンスペクトルは、主に高分子炭化水素から得られるラマンスペクトルに類似しており、その中でも特に瀝青質物質のラマンスペクトルと類似している。“流体らしき相”が瀝青質物質であれば、白金族鉱物を多量に含むメルト包有物が還元的な環境で包有されたことを示唆している。

さらに、白金族鉱物を含むメルト包有物が分布していた単斜輝石中の別のメルト包有物を含むように、厚さ 1 μm の TEM 用試料を、集束イオンビーム加工装置（FIB）を用いて作製し、STEM-EDS 分析を行った。その結果、Fe-Ni-Cu 硫化鉱物中に Ir や Pt を含む白金族鉱物が見られた。しかし、“流体らしき相”の領域からは、 明確に“流体らしき相”由来であると考えられる元素は確認できなかった。その原因としては、消失してなにも存在していなかった、または試料による特性 X 線の吸収の影響、組成分析を行った“流体らしき相”が瀝青質物質以外の物質であるなどの可能性が考えられる。今後、白金族鉱物と共存する“流体らしき相”に対してより詳細な分析を行っていくことで、多量の白金族鉱物を含むメルト包有物の形成環境を制約することが期待される。

[引用文献]
[1]Becker et al., 2006, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4528-4550
[2]Alard et al., 2000, *Nature*, **407**, 891-894
[3]Lorand et al., 2008, *Elements*, **4**, 247-252
[4]Akizawa et al., 2020, *Can. Mineral.*, **58**, 99-114
[5]三津川ほか, 2022 日本地球惑星科学連合 2022 年大会
[6]Akizawa et al., 2017, *Chem. Geol.*, **475**, 87-104

Keywords: Platinum Group Elements, Bitumen, Melt inclusion, Raman spectroscopy, Tahiti Island
*Corresponding author: mitsukawa.itaru.35x@st.kyoto-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

高知県佐川町鳥巣石灰岩の自生石英中の炭化水素流体包有物の産状と化学的特徴

城戸 太朗*(東大理院), 黒澤 正紀, 池端 慶(筑波大・生命環境)

Hydrocarbon fluid inclusions in authigenic quartz from Torinosu limestone at Sakawa, Kochi Prefecture, southwestern Japan

Taro Kido* (Univ. Tokyo, Sci), Masanori Kurosawa, and Kei Ikehata (Life Env Sci., Univ. Tsukuba)

Hydrocarbon fluid inclusions trapped in authigenic quartz from the Jurassic Torinosu limestone at Sakawa town, Kochi Pref., Japan were characterized by measurements of UV fluorescence, homogenization temperature, and Raman spectra to investigate behaviors of hydrocarbon fluids in organic-rich calcareous sediments from southwestern Japan.

堆積岩中に存在する炭化水素は、続成作用の過程で生物源有機物から主に生成されるとされ、特に有機物に富む石灰岩中のものは、原油の起源物質として重視されている。石灰岩は続成作用の過程で、方解石や石英を自生鉱物として析出することがあり、周囲の流体を流体包有物として捕獲することも知られている。そこで、本研究では研究例の少ない島弧・大陸縁辺部の堆積岩中の炭化水素流体の化学的特徴を検討するため、高知県佐川町の石灰岩の自生石英中の炭化水素流体包有物について紫外線励起観察、均質化温度の測定、顕微ラマン分光測定を行った。

試料には、佐川町の鳥巣石灰岩中の晶洞に自生する石英と、石灰岩に随伴する砂質岩の裂罅に自生する石英の両面研磨片を用いた。自生石英は、大きさ数mmの両錐自形結晶で、石灰岩中の晶洞や砂岩中の裂罅に方解石・黄鉄鉱の自形結晶や瀝青質炭質物の微粒と共に自生していた。両者の石英内部には大きさ数十μmの多量の流体包有物と少量の瀝青質炭質物・方解石結晶の固相包有物が含まれていた。流体包有物は液相＋気泡±微小瀝青質析出物から構成され、多量の液相包有物と少量の気相包有物からなっていた。紫外線照射では、９割近くの液相包有物が青色蛍光を示し、少量が緑色や黄色の蛍光を、無蛍光の包有物も稀にあった。このことから、芳香族化合物を主体とする炭化水素流体であることが推測された。

液相包有物の均質化温度は、石灰岩中の石英試料で 45～49℃(最頻値)、砂岩中の石英試料で 35～39℃(最頻値)であり、後者の包有物は室温でほぼ沸騰状態にあった。石灰岩中の瀝青質炭質物と石英試料の液相包有物を顕微ラマン分光法で測定すると、多環芳香族化合物に特徴的な 1350cm^{-1} と 1600cm^{-1} 付近のピークが認められ、芳香族化合物を多量に含むことが確認された。液相包有物および気相包有物に H_2O と CO_2 に由来するピークは確認されなかった。

分析結果から、石灰岩中の炭化水素流体は、数個のベンゼン環が結合した多環芳香族化合物を多量に含むことが分かった。炭化水素流体包有物の均質化温度は炭化水素の分解程度(熟成度)と密接で、今回の低い温度は複雑な生物源有機物の分解が進み、簡単な構造となった多環芳香族化合物の存在と調和的であった。

Keywords: hydrocarbon fluid inclusion, authigenic quartz, UV fluorescence, homogenization temperature, Raman spectra

*Corresponding author: kido-taro310@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

秋田県荷葉岳大黒溶岩に含まれる灰長石巨晶の成因：包有物からの考察

西脇健凱・越後拓也　（秋大院・国際資源）

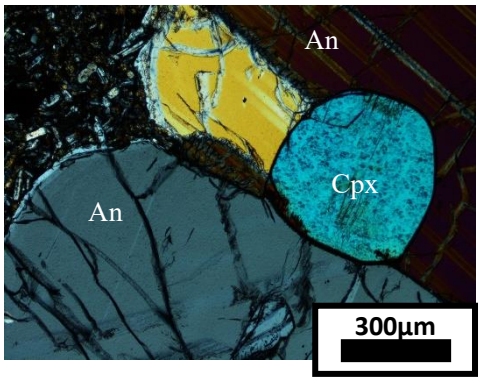
Formation of anorthite megacrysts in Oguro lava of Mt. Kayo, Akita Prefecture: Insights from their inclusions

Takeyoshi Nishiwaki* , Takuya Echigo (Grad. School Internat. Res. Sci., Akita Univ)

火山岩を構成する斑晶鉱物のうち，粒径が著しく大きく An 成分が高い斜長石（典型的には粒径 1cm 以上かつ An＞90）は灰長石巨晶と呼ばれ、日本列島産火山岩に特徴的な鉱物であることが知られている (Kimata et al. 1995)．灰長石巨晶形成の生成機構として複数の仮説が提案されているが，灰長石巨晶の内部構造や化学ゾーニングを考慮したモデルはない．本研究では，秋田県仙北市荷葉岳火山に産出する灰長石巨晶の鉱物学的特徴を記載し．得られた分析結果に基づき荷葉岳火山に産出する灰長石巨晶の成因を考察する．

研究試料は荷葉岳の南側に分布する大黒溶岩の下部および上部から採取された玄武岩質火山岩である．偏光顕微鏡観察により，斑晶鉱物は普通輝石と灰長石，石基は自形斜長石からなり，まれに灰長石斑晶が融食して丸くなった普通輝石を包有していることが観察できた (図) ．EPMA を用いた観察により, 灰長石斑晶には低 An #(50% 程度)な部分と高 An# (83%-86%)な部分があり, 以下のような産状を示すことが明らかになった: (1) 中心部が高 An#で縁辺部は石基斜長石と近い An #を示す正累帯型、(2) 高 An#の中心部から低 An ＃の縁辺部に至るまでに．正累帯と逆累帯を繰り返す波状累帯型，(3) ひとつの斑晶中に複数の高 An 領域が島状に存在し，その間を低 An 斜長石が埋めるように晶出した合体型の 3 型である．正累帯型は大黒溶岩の下部から上部まで普遍的に存在し，波状累帯型は主に大黒溶岩とその上位層の前郷溶岩との境界部で採取した試料で観察された。合体型は大黒溶岩上部の発泡が著しい転石から採取した試料で観察された．

以上の結果から荷葉岳火山の灰長石巨晶の成因と生成環境を考察する．まず，一部の灰長石斑晶に融食した普通輝石が包有されることは、比較的高い圧力のもと，普通輝石が灰長石よりも先に晶出し，その後，普通輝石の安定条件から外れた環境下で灰長石が晶出した可能性が Bindeman & Bailey (1999) の数値実験の結果から示唆される．また，波状累帯型構造を持つ灰長石巨晶の存在は，比較的分化したマグマだまり中に未分化なマグマが複数回注入されるようなマグマ混合が灰長石巨晶の成長に寄与したことを示す．さらに合体型においては，高 An 部分と低 An 部分の境界が比較的不明瞭であり，偏光顕微鏡観察で双晶でない部分で消光角度が一致していないことから，灰長石巨晶がマグマ混合によって，比較的大きな近くの斑晶を石基が取り込み合一 (coalescence)を起こし巨晶へ成長したものであると考えられる．分化が進んだマグマと未分化なマグマの混合が起きた際に，高 An なコア部分を取り囲むようにリム部分が晶出したと考察した．



図．普通輝石を包有する灰長石斑晶

Keywords: Anorthite megacrysts, Mt Kayo, EPMA, Chemical zoning, Crystal growth

*Corresponding author: nagaseelectronics@gmail.com

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

レーザー照射システムを用いた鉱物の高温その場透過電子顕微鏡観察

三宅亮・鈴木祐希・伊神洋平・野村龍一・治田充貴（京大），
大西市朗・橋口裕樹（日本電子株式会社）

In-situ heating TEM experiments of minerals with laser irradiation system

Akira Miyake*, Yuki Suzuki, Yohei Igami, Ryuichi Nomura, Mitsutaka Haruta (Kyoto Univ.),
Ichiro Ohnishi, and Hiroki Hashiguchi (JEOL Ltd.)

【はじめに】高温その場透過電子顕微鏡（TEM）観察技術として、小型ヒーター炉や金属ワイヤーを組み込んだホルダーが用いられてきたが、近年では MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) チップを用いた加熱ホルダーが主流になってきている。しかし、1500 ℃を超える高温は難しいとされ、また変形実験や他の実験との組み合わせには制限がある。一方、レーザー照射による試料加熱法も古くから検討されており[1]、近年はレーザーの小型化などにより開発や製品化が進み、ますます注目されている（例えば、[2], [3]）。しかし、酸化物、特に珪酸塩鉱物での適用例はほぼない。そこで本研究では、吸光率が小さい鉱物で、さらに TEM 用の超薄膜試料でもレーザー照射により加熱が可能かどうかを確かめるため、珪酸塩鉱物の相転移に注目して、TEM 内でレーザー照射その場加熱実験を行った。

【手法】試料として、相転移温度がわかっている天然石英（SiO_2, $P3_121/P3_221$）と合成した単斜エンスタタイト（$MgSiO_3$, $P2_1/c$）を用い、比較のため熱伝導率の高いダイヤモンドも用いた。すべて集束イオンビーム装置（Helios Nanolab G3CX, Thermo Fisher Scientific）を用いて Mo または Cu のグリッドにつけた。使用した透過型電子顕微鏡は、レーザー照射システム(Luminary Micro Compact Specimen Photoexcitation System) を搭載した JEM-ARM300F2 (JEOL)を用いてその場観察実験を行った。用いたレーザー光の波長は 577 nm、最大出力 3 W である。

約 100 mW 刻みで、段階的にレーザーの出力をあげ、各出力で制限視野電子回折図形を取得した。そこから熱膨張率を計測し、過去の文献値[4]を用いて温度を推定した。

【結果と考察】573.15 ℃で高温相（$P6_221/P6_421$）へ相転移することが知られている石英のその場観察の結果、1000 mW レーザー照射下から急冷した場合は相転移に伴うドフィーネ双晶は観察できなかったが、1500 mW レーザー照射下からの急冷では相転移に伴う双晶が観察できた。

単斜エンスタタイトは、1000 – 1100 ℃付近で高温型の単斜エンスタタイト（$C2/c$）またはプロトエンスタタイト（$Pbcn$）に相転移することが知られている。単斜エンスタタイトのその場観察の結果では、レーザーの出力が 2300 mW で、特定の回折スポットが消滅し、高温型の単斜エンスタタイト（$C2/c$）へ相転移した。相転移前のレーザー出力 2200 mW における試料温度は、得られた電子回折図形と熱膨張率から見積もったところ、約 1000 ℃であることから、相転移温度は過去の相転移温度と大きくずれていない。これらの結果から、珪酸塩鉱物でもレーザーにより加熱できることがわかった。

一方、非常に熱伝導率の高いダイヤモンドでは、用いたレーザー照射システムの最大出力 3000 mW まで照射したが、熱膨張しなかった、すなわち温度上昇が計測できなかった。

【引用文献】[1] Takaoka et al. J. Electron Microsc.38, 95, (1989) [2] Wu et al., Microscopy & Microanalysis, 24, 647, (2018). [3] Grosso et al., Nano Lett., 20, 1041, (2020). [4] Hugh-Jones, American Mineralogist, 82, 689, (1997)

Keywords: electron microscope, in-situ experiment, laser irradiation

*Corresponding author: miya@kueps.kyoto-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

プレート拡大速度の指標としての海洋地殻温度構造：オマーンオフィオライトの岩脈群の結晶粒径温度

海野　進*　(金沢大)・奥川歩美（YKK）・寅丸敦志（九州大）・草野有紀（産総研）・宮下純夫（北海道総合地質）・足立佳子（電中研）田村明弘・森下知晃（金沢大）

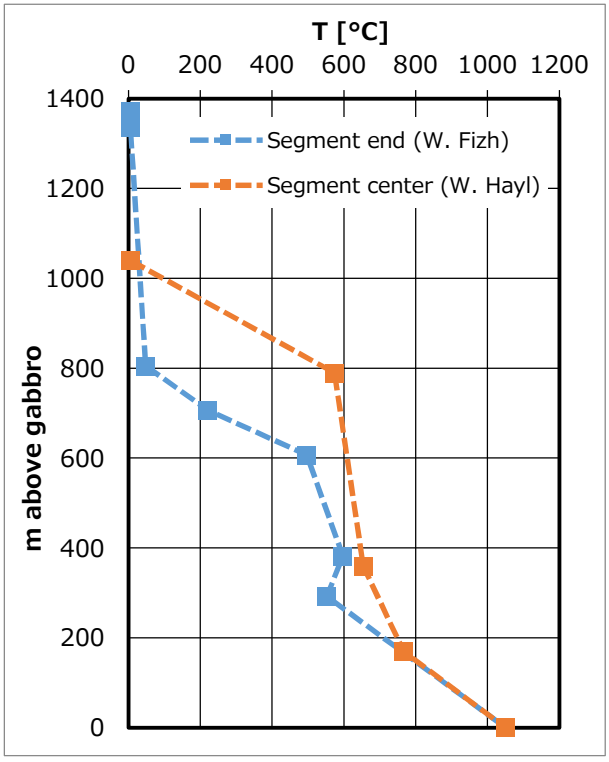
Thermal structure of the oceanic crust as a proxy for the spreading rate — X-tal size geothermometer of the sheeted dikes in the Oman Ophiolite

Susumu Umino (Kanazawa Univ.), Ayumi Okugawa (YKK), Yuki Kusano (AIST), Miyashita, S. (HRCG), Yoshiko Adachi (CRIEPI), Akihiro Tamura and Tomoaki Morishita (Kanazawa Univ.)

中・高速で拡大した上部海洋地殻では，海嶺軸に沿ったマグマ供給率の違いに対応して地殻の構造や厚さが系統的に変化する(海野・草野, 2021)。海嶺軸セグメントの中心では浅所にマグマ溜まり頂部のメルトレンズがあり，薄い岩脈群と厚い噴出岩層が発達する。一方，セグメント端では薄いメルトレンズが深所にあるか，存在しない。噴出岩層よりも岩脈群が厚く発達する。セグメント中心の方が端よりもマグマ供給率が高いため，メルトレンズが浅くなると考えられる。

現在の海嶺下の下部地殻についてはよくわからないが，オマーンオフィオライトでは古拡大軸セグメント内の下部地殻構造もセグメント内の位置に応じて変化する。セグメント中心にあたるオマーン北部のWadi ThuqbahやICDPオマーン掘削が行われた南部のWadi Gideahではハイパーソリダス変形が卓越するフォリエーティッドガブロが厚く，顕著なモード層状構造を示す層状ガブロはモホ遷移帯直上のみに分布する。これに対してセグメント端にあたる北部のW. Sadamではシート状岩脈群直下まで厚い層状ガブロが発達する。セグメント中心ではマグマ供給率が高いため，部分溶融した結晶マッシュ状のマグマ溜まりが発達し，厚いフォリエーティッドガブロとなったと考えられる。一方，低マグマ供給率のセグメント端ではマグマ溜まりの冷却が進み，間隙率障壁を生じ易く，上昇するメルトがトラップされてシルとなって層状ガブロが発達したと考えられる。

このように海嶺軸セグメントに沿ってマグマ供給率が変わるのに応じて，地殻構造の違いが生じる。従って，高マグマ供給率のセグメント中心の地殻は高温で，低供給率のセグメント端は低温であったと予想される。これを確かめるには海嶺軸直下の温度構造を知る必要がある。われわれが開発した結晶粒径温度計は，岩脈中心付近の結晶粒径から母岩の温度を推定する方法である。北部オマーンオフィオライトのシート状岩脈群に本温度計を適用し，古拡大軸セグメント中心のW. Haylと端にあたるW. Fizhの岩脈群の温度を推定した。セグメント中心では岩脈群を通して600 °C以上と高温であるのに対して，セグメント端では岩脈群上部で200 °C以下，下部ではガブロへ向けて温度勾配が急上昇する温度構造を示す。セグメント端では岩脈群上部が熱水循環により，下部は主に熱伝導によって冷却されたと解釈できる。これに対してセグメント中心の一様に高温の岩脈群は，上昇する熱水によって岩脈群が加熱されたと考えられる。熱収支のモデル計算の結果，セグメント中心の温度構造を再現できる条件は限られており，これによりプレートの拡大速度を制約できる可能性がある。詳細は本講演において報告する。



海野　進・草野有紀，地学雑誌，doi:10.5026/jgeography.130.599.
Umino, S., et al., Scientific Drilling, doi.org/10.5194/sd-29-69-2021.

X-tal size geothermometer, Oman Ophiolite, crustal architecture, geotherm, spreading rate

* sesumin@staff.kanazawa-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

The magmatic conditions and hypersolidus deformation of lower crustal magma chamber below a fast-spreading ridge — Insight from the core analyses of the Oman ICDP drill holes GT1A & GT2A

Trinh Nguyen*, S. Umino, T. Fudai, Y. Kusano, O. Ishizuka, A. Tamura, and T. Morishita

The ICDP Oman Drilling Project drilled the lower crustal section of the Oman Ophiolite in Wadi Gideah, north of Ibra and recovered 400 m long cores each from Hole GT1A and GT2A. Microscope observations and La-ICP-MS analyses were conducted on the core samples to obtain microstructural data and trace element concentrations, which help to understand the magmatic conditions and hypersolidus deformation operated in the lower crustal magma chamber beneath the Oman paleoridge axis.

Progressive downhole variations in cumulate gabbro microstructures are observed throughout the hole GT2A to GT1A. Plagioclase changes from flat, platy crystals with high aspect ratios to short, stubby crystals with wavy outlines. The proportion of primary, cumulus plagioclase decreases from more than 70% to around 3% in GT2A, and from about 7% to less than 1% in GT1A, while that of broken plagioclase increases from approximately 25% to 95%, and from nearly 85% to 90% in GT2A and GT1A, respectively. The amount of recrystallized plagioclase crystals ranges from 0% to 5% in GT2A, smaller than that in GT1A ranging from 5% to 10%. Clinopyroxene is deformed to distorted rectangular shapes with a quarter structure, and then changes into crystals with sub-grains, which eventually forms neoblasts. Equilibrium texture shown by polygonal crystals that meet at a triple junction of obtuse angles around 120° appears in downhole. The percentages of primary clinopyroxene in GT2A drop from 100% to 80%, most of them are more than 90% while in GT1A, they fall from 90% to 60%. In contrast, secondary clinopyroxene crystals including subgrains, neoblasts, and recrystallized grains increase to 20% in GT2A, and vary between 10% and 40% in GT1A. Ophitic clinopyroxene is present throughout the drill holes, although gradually decrease in number downhole.

The progressive deformation and recrystallization of cumulus crystals shown above are associated with compaction of cumulus piles that led to entrapment of interstitial melts. Subsequent cooling of cumulus mushes caused in-situ fractionation of the trapped melts to form zoning in the rims. Most cumulus clinopyroxene shows normal zonings, while there are a few unzoned crystals in GT2A and in the lower GT1A. Trapped melt fractions were estimated by mass balance calculations on the basis of the modes of olivine, clinopyroxene and plagioclase, and the concentrations of La, Ce and Pr in clinopyroxene crystals.

Ophitic texture is present throughout the holes suggesting that all cumulus plagioclase and clinopyroxene crystallized under large degrees of supercooling, which is typically observed in the sheeted dikes and the roof zone upper gabbros. Furthermore, high trapped melt fraction and the common presence of zoned cumulus minerals suggest that both GT2A and GT1A drill holes penetrate the thick foliated gabbros in Wadi Gideah section, which crystallized on the axial melt lens floor and were transported downward in the lower crust.

Keywords: Oman ICDP, GT1A&GT2A, magma chamber, fast-spreading ridge, foliated gabbro

***Corresponding author:** ngtmtrinh@hcmus.edu.vn

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Oral presentation | S2: Water Rock Interaction (Special Session)

Sat. Sep 17, 2022 10:00 AM - 12:30 PM JST | Sat. Sep 17, 2022 1:00 AM - 3:30 AM UTC | B351 Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F

S2: Water Rock Interaction (Special Session)

Chairperson: Tsuchiya Noriyoshi(Tohoku Univ.)

[Chairperson]
Noriyoshi Tsuchiya: S2-01 - S2-09

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

[S2-01] Chloritization and porosity generation at crust-mantle material boundary

*Atsushi Okamoto[1], Oyanagi Ryosuke[2], Kazuki Yoshida[1] (1. Tohoku Univ. Env., 2. Kokushikan Univ.)

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

[S2-02] Numerical modelling of ion exchange reactions in sedimentary rocks and its application to natural systems

*Takeyasu Abe[1], Eiichi Ishii[1] (1. JAEA)

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

[S2-03] Hyalite-like spherules produced from silica-saturated hydrothermal fluid

*Hiroshi Isobe[1], Shosei Ieda[2] (1. Kumamoto Univ. Fac. Adv. Sci. Tech., 2. Kumamoto Univ. Fac. Sci.)

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

[S2-04] Effect of silica on iron partitioning during serpentinization

[Presentation award entry]

*Shuhei Tanaka[1], Atsushi Okamoto[1], Kazuki Yoshida[1], Yasuhiro Niwa[2,3], Masao Kimura[2,3], Masaoki Uno[1], Masakazu Fujii[4,5] (1. Tohoku Univ. Env., 2. IMSS, 3. KEK, 4. NIPR, 5. The Graduate Univ. for Advanced Studies)

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

[1Lecture-301-09-5add] Break time

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

[S2-05] Microtextures of serpentine veins by high resolution X-ray CT

*Satomi Enju[1], Junya Matsuno[2], Masahiro Yautake[3], Megumi Matsumoto[4], Akira Tsuchiyama[2,5], Kentaro Uesugi[3], Akihisa Takeuchi[3] (1. Ehime Univ. , 2. Ritsumeikan Univ., 3. SPring-8/JASRI, 4. Tohoku Univ., 5. CAS/GIG)

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

[S2-06] Oceanic and continental alteration fluids recorded in fluid inclusions of carbonate veins in Wadi Dima serpentinite, Oman ophiolite

[Presentation award entry]

*Tomohiro Inukai[1], Tatsuhiko Kawamoto[1], Ohi Shuugo[1], Marguerite Godard[2] (1. Shizuoka Univ. Sci, 2. Montpellier Univ. CNRS)

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

[S2-07] Silicate minerals dissolution behaviours and reordered preference in the presence of a chelating agent

*Jiajie Wang[1], Astin Nurdiana[1], Noriyoshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Uni. GSES)

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

[S2-08] Fundamental study on enhancement of mineral dissolution by natural chelating agent

[Presentation award entry]

*Sena Kikuchi[1], Jiajie Wang[1], Noriyoshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Univ. Environmental sci.)

12:15 PM - 12:30 PM JST | 3:15 AM - 3:30 AM UTC

[S2-09] Formation of magnesium carbonate minerals under high pressure CO_2 conditions

*Yuto Nishiki[1,2], Masao Sorai[2], Tsutomu Sato[1] (1. Eng., Hokkaido Univ., 2. AIST)

[1Lecture-301-09-11add] Session convener greeting

地殻—マントル物質境界における緑泥石化と空隙形成

岡本　敦*（東北大・院環境），大柳　良介（JAMSTEC），吉田　一貴（東北大・院環境）

Chloritization and porosity generation at crust-mantle material boundary

Atsushi Okamoto* (Tohoku univ. Env), Ryosuke Oyanagi (Kokushikan Univ.), Kazuki Yoshida (Tohoku Univ. Env)

Chloritization is universal phenomena in various geological settings, including the seafloor alteration of basaltic crusts and the metasomatic reactions between crust-mantle boundaries. However, the mechanism of its pervasive alteration mechanism is still unclear. In this study, we report a novel texture of chloritization of pelitic schists in contact with serpentinite from the Sanbagwa belt, Kanto Mountains. The chloritization proceeds with preserving the original structures of pelitic schists (bandings) and original shapes of quartz grains. The microscale porosities were formed at the reaction fronts between chlorite and quartz. We will discuss that mass transport and formation of porosity during chloritization.

緑泥石化作用は、海洋底玄武岩質地殻や地熱地帯における変質作用、また地殻—マントル境界の交代作用として普遍的に観察される。しかし、多量の元素移動を伴う緑泥石化がどのようなメカニズムで広範囲に進行するのかはいまだによくわかっていない。本講演では，三波川変成帯関東山地の樋口に産する蛇紋岩体と泥質片岩の間に発達する緑泥石岩の特徴を報告する．アンチゴライトを主とする樋口蛇紋岩体と泥質片岩の間には、蛇紋岩側にトレモライト—緑泥石片岩、泥質片岩側に緑泥石岩が形成している(Okamoto et al., 2021)．前者は、スピネルが残っていることから、蛇紋岩を原岩とするに対して、後者は泥質片岩から連続的に変化している。マスバランス解析により、緑泥石化作用は MgO と H_2O が供給され、SiO_2, Na_2O, K_2O などが溶脱し、Al_2O_3 や TiO_2 は固定されていることがわかった。興味深いことに、この緑泥石岩はグラファイトなどの泥質片岩の構造を完全に残しており、かつ、場合によっては Al を全く含まない鉱物である石英粒子であってもその形状を残しながら緑泥石化の置換反応が進行している．産状から、まずは白雲母、緑泥石のレイヤーから反応が始まり、曹長石、石英の順に置換が進み、グラファイト、チタナイト、アパタイトなどは反応せずに残っていることが明らかとなった．さらに、ナノ—マイクロ X 線 CT の解析により、石英と緑泥石の境界には明瞭なポアが存在しており、反応フロントで空隙を形成しながら溶解—沈殿が進行していることを示唆している．講演では、観察や分析結果をもとに、体積変化、元素移動、空隙形成を含めたメカニズムを議論する予定である．

参考文献

Okamoto, A. et al. (2021) Com. Earth . Env., 2,151

Keywords: Chloritization, Porosity, Serpentinite, Sanbagawa belt, Mass transfer

*Atsushi Okamoto: atsushi.okamoto.d4@tohoku.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

堆積岩中のイオン交換反応の数値モデル化と天然への適用

阿部健康*(原子力機構)，石井英一（原子力機構）

Numerical modelling of ion exchange reactions in sedimentary rocks and its application to natural systems

T. Abe* (JAEA), E. Ishii (JAEA)

Abstract: Ion exchange reactions in sedimentary rocks at Horonobe were numerically investigated. In order to simulate complex exchange reactions during freshening process of fossil seawater, active fraction model was adopted. Our calculation revealed Na-desorption and Ca-adsorption will occur when exchange parameters of the rocks are assumed to be those of soils. This result is consistent with observed depth profile of bulk composition.

はじめに Introduction

一般産業廃棄物・放射性廃棄物の処分, CO_2 地下固定等，地下環境の工学的利用にあたり続成作用の理解が重要であり，筆者らは反応輸送解析を用いて Forward なアプローチを試みている．本発表では，北海道北部天北地域に産する幌延泥岩を対象に実施したイオン交換反応の数値モデル化と，これまでに得られた暫定結果について報告する．

イオン交換反応の定式化 Active fraction model

幌延泥岩は淡水による化石海水洗い出しを経験している (e.g., Mochizuki&Ishii, 2022)．本研究では，これに伴うイオン交換反応系を Na-K-Ca-Mg-H-X (X はバルク表面)と見なし, Active fraction model (Appelo, 1994)を採用して検討を進めている．

イオン交換の反応基を X^-と置くと, H^+交換の半反応式と“みかけ”の平衡定数 K_H^{app} は以下のように書ける (e.g., Sposito, 1984; Stumm, 1992).

$$H^+ + X^- = HX,\ K_H^{app} = K_H^{int} \cdot \exp(F \cdot \psi_0 / RT)$$

F: ファラデー定数, ψ_0: H^+位置の静電ポテンシャル, R: 気体定数, T: 絶対温度, K_H^{int}: 真の平衡定数

ここで constant capacitance model (Schindler&Stumm, 1987)を適用すると,

$$\log K_H^{app} = \log K_H^{int} + [-F^2/(\kappa\varepsilon \cdot RT \cdot \ln 10)]\{X^-\}$$
$$= \log K_H^{int} + \alpha_H \cdot f_H \quad \cdots (1)$$

$\{X^-\}$: X^-サイト濃度, $\kappa\varepsilon$: 固有キャパシタンス

式(1)は，$\{X^-\}$の係数を α_H とし，$\{X^-\}$を $f_H = (1-\beta_{HX})$ と近似 (β_{HX} は全 X^-中の HX モル分率)している．

幌延泥岩へのモデル適用 Ion exchange isotherm

既往研究で報告されている幌延の地下水組成(國丸ほか, 2007)を用いて，洗い出し過程で生成する混合地下水の組成を計算し，平衡関係にある交換性陽イオン組成を求めた．計算には PHREEQC (Parkhurst&Appelo, 2013; 25 degC; phreeqc.dat; 活量補正は拡張 Debye-Hückel 式)を使用した．平衡定数は，ベンチマーク計算を目的として，土壌を想定した文献値 (Table 1)とした．

Table 1. Exchange parameters

i	$\log K_i^{int}$	α_i
H^{+*1}	2.5	3.4
Na^{+*1}	-0.5	0.5
K^{+*2}	0.7	
Ca^{2+*2}	0.8	N/A ($\alpha_i \fallingdotseq 0$)
Mg^{2+*2}	0.6	

*1Appelo (1994), *2phreeqc.dat

幌延地下水の中で最も低いイオン強度(4×10^{-3})を示す 5pu14 による洗い出しに対応する交換性陽イオン組成の変化を Fig. 1a に示す．今回の計算結果では, NaX の顕著な低下と, CaX2 の増加が見られた．これらの特徴は，ボーリングコアのバルク化学組成のうち，浅部領域で認められる相対的な Na_2O/Al_2O_3 低下, CaO/Al_2O_3 上昇と定性的には対応関係にある (Fig. 1b, データは石井ほか, 2007)．今後，交換性陽イオンとバルク組成を関連付けるモデルを作成して反応輸送解析を行い，イオン交換特性について定量的に議論する．

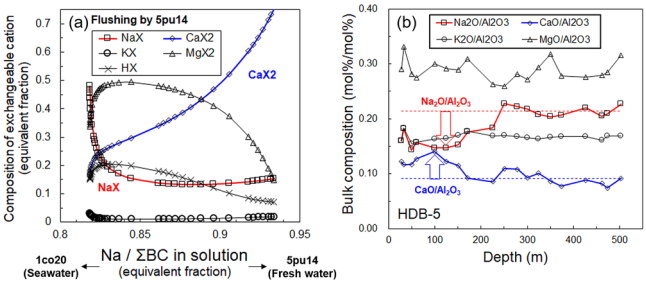


Figure 1. (a) Composition of exchangeable cation during freshening process of fossil seawater. BC: base cation (=Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}); 1co20: HDB-**1**, water extracted from boring **co**re by squeezing (4~70 MPa), lot# = **20** (702 m); 5pu14: HDB-**5**, water obtained by **pu**mp systems, lot# = **1**-**4** (167 m) (b) Depth profile of bulk composition.

Keywords: diagenesis, ion exchange reaction, surface complexation modelling, ion exchange isotherm
*Corresponding author: abe.takeyasu@jaea.go.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

シリカ飽和熱水流体から生成した玉滴石様微小粒子

磯部博志*（熊本大院先端科学）・家田晶成（熊本大理，現八代市立第六中学校）

Hyalite-like spherules produced from silica-saturated hydrothermal fluid

Hiroshi ISOBE* (Fac. Adv. Sci. Tech., Kumamoto Univ.) and Shosei IEDA (Fac. Sci., Kumamoto Univ. pres. add. Yatsushiro 6th Junior High School)

Hyalite is a clear amorphous hydrous silica with spherical or conchoidal shape related to volcanic fluids. In this study, hydrothermal reaction of powdered andesite with silica-saturated fluid at 250°C produced clear spherules of pure SiO_2 with quite a similar shape and texture to natural hyalite.

はじめに　玉滴石（hyalite）は，含水非晶質または低結晶質シリカ（広義のオパール）のうち，透明度が高く貝殻状または顆粒状の外観を示すものの呼称である。玉滴石は，火山性流体活動と関連して産出することが知られている。玉滴石の人工合成については，700℃以上に加熱した圧力容器内に 500℃以上の温度差を設定するとクリストバライトや石英と共に析出することが報告されている（Flörke et al., 1973, 1990）。本発表では，シリカガラス管に安山岩粉末とイオン交換水を封入した熱水反応実験において生成した玉滴石様シリカ粒子について報告する。

実験　外径 4mm，内径 2mm，高さ 100mm のシリカガラス管に，黄鉄鉱粉末約 50mg を底部約 10mm に，その上部に安山岩粉末約 200mg を高さ約 50mm となるよう入れた。室温で試料粉末の空隙を満たすよう，イオン交換水を約 40mg 加えた後，ガラス管上部約 10mm にシリカウールを詰め，上端を閉じて封入した。

試料を封入したシリカガラス管を圧力容器にイオン交換水と共に封入し，縦型炉で圧力容器底部を 250℃に加熱し，8 週間保持した。圧力容器は上端で電気炉外の圧力計に接続しているため，上部の温度は実験温度より低い。このため，シリカガラス管内の流体にはなんらかの対流が存在していたと考えられる。ただし，温度分布の推定は困難である。実験後，回収した試料を光学顕微鏡，走査電子顕微鏡，X 線回折装置等で解析した。

結果及び考察　安山岩粉末は全体として出発物質より白色化しており，空隙が拡大していた。亀裂及び空洞部には，図 1 に示すように直径約 50μm の透明でガラス光沢を持つ球粒が多数存在していた。

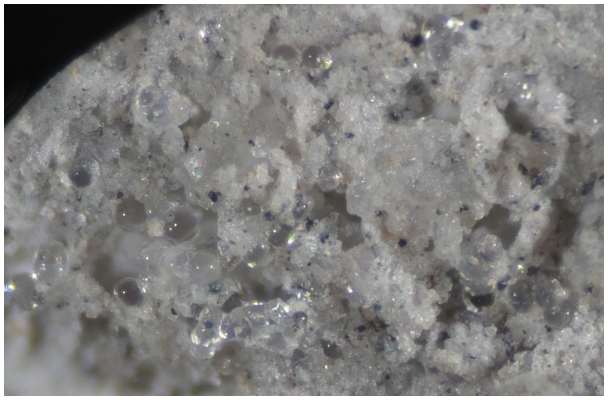


図 1　生成物の実体顕微鏡写真。横幅 1.0mm

走査電子顕微鏡観察（図 2）では，これら粒子の組成はほぼ純粋な SiO_2 であった。これら粒子の組織，組成は，天然の玉滴石に極めて近いと考えられる。本実験において，約 250℃という比較的低温の熱水環境において玉滴石様のシリカ粒子が形成されることが示された。

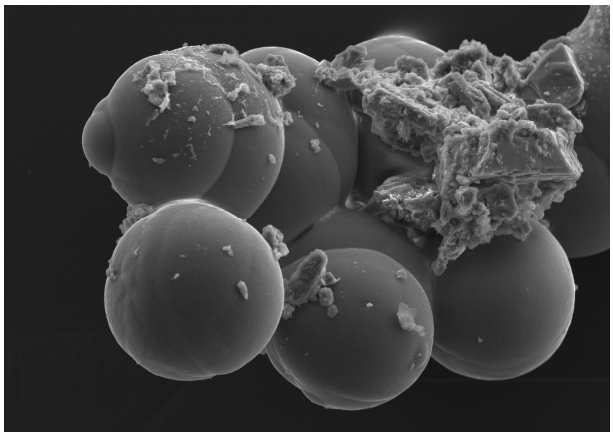


図 2　走査電子顕微鏡写真，横幅 0.2mm

Keywords: hyalite, hydrothermal fluid, amorphous silica, andesite,
*Corresponding author: isobe_hrs@kumamoto-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

蛇紋岩化反応における鉄の分配、水素生成に対するシリカの影響

田中　修平*（東北大・院環境），岡本　敦（J 東北大・院環境），吉田　一貴（東北大・院環境），丹羽　尉博（物構研，高エネ研），木村　正雄（物構研，高エネ研），宇野　正起（東北大・院環境），藤井　昌和（極地研，総研大）

Effects of silica on iron partitioning and H_2 generation during serpentinization

Shuhei Tanaka* (Tohoku univ. Env), Atsushi Okamoto (Tohoku univ. Env.), Kazuki Yoshida (Tohoku Univ. Env), Niwa Yasuhiro (IMSS, KEK), Masao Kimura (IMSS, KEK), Masaoki Uno (Tohoku univ. Env.), Masakazu Fujii (NIPR, The Graduate Univ. for Advanced Studies)

Serpentinization of mantle peridotite involves oxidation of Fe and H_2 production. Mantle peridotite commonly contains olivine (Ol) and orthopyroxene (Opx), and the reaction pathways and relative rates of serpentinization largely depend on temperature and local silica activity. However, the effects of silica on iron partitioning and H_2 production is still unclear. In this study, we conducted batch type of hydrothermal experiments in the systems of Ol-H_2O and Ol-Opx-H_2O at 200-400℃. In the Ol-Opx-H_2O system, Opx reacted selectively above 300℃, and little magnetite was produced. Despite the low magnetite production, the H_2 production rate was comparable to that of the Ol-H_2O system due to the incorporation of Fe^{3+} in serpentine, indicating that silica activity changed the mechanism of H_2 generation.

マントルかんらん岩の蛇紋岩化反応は、かんらん岩中の鉄と水の酸化還元反応及び水素生成を伴う。かんらん岩は主にかんらん石、直方輝石からなり、それぞれの反応経路、相対的な反応速度は温度やローカルなシリカ活量の影響を受けることが知られている[1]。しかし、シリカが鉄の分配及び水素生成へ与える影響は明らかになっていない。本研究では、かんらん石(Ol)-H_2O 系、Ol-直方輝石 (Opx)-H_2O 系に対して、温度を 200-400℃、時間を 24-360 日まで系統的に変化させたバッチ式水熱反応実験を行った。また、鉄の分配を詳細に調べるため熱重量分析、化学組成分析、磁気測定、X 線吸収分光分析を行った。

Ol-H_2O 系では、既往の研究と同様に 300℃で蛇紋石の生成量が最大となり、磁鉄鉱は蛇紋石の生成量と比例して増加した。また、Fe^{3+}も蛇紋石、磁鉄鉱の増加に伴って増加しており、磁鉄鉱が Fe^{3+}の主なホストであることが分かった（52-68%）。

よりシリカ活量の高い Ol-Opx-H_2O 系では、300℃以上の高温では直方輝石が選択的に反応し、磁鉄鉱はほぼ生成されなかった。しかし、Fe^{3+}/Fe_{total}=0.1 であり、Fe^{3+}のほぼすべては蛇紋石に含まれ、蛇紋石中の鉄の 90%は Fe^{3+}であることが分かった。また、Ol-Opx-H_2O 系における水素の生成速度は Ol-H_2O 系と同等であり、シリカによって水素発生の要因が磁鉄鉱（+蛇紋石）から蛇紋石に変わることが分かった。

シリカ活量が高い場合、熱力学的に磁鉄鉱は不安定になるため、Fe^{3+}は蛇紋石に含まれるようになったと考えられる。本研究結果を海洋底の熱水変質系に適用して考えると、海嶺近傍ではダナイトを含む浅部で活発に水素が生成され、離れるにつれてより深部のレールゾライトから水素が生成されると考えられる。

参考文献

[1] Schwarzenbach et al., 2016, Contrib Mineral Petrol, 171:5

Oral presentation

S2: Water Rock Interaction (Special Session)

Chairperson: Tsuchiya Noriyoshi(Tohoku Univ.)
Sat. Sep 17, 2022 10:00 AM - 12:30 PM B351 (Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F)
[Chairperson]
Noriyoshi Tsuchiya: S2-01 - S2-09

11:00 AM - 11:15 AM

[1Lecture-301-09-5add]Break time

©Japan Association of Mineralogical Sciences

高分解能 X 線 CT を用いた蛇紋石脈微細構造の解明

延寿里美（愛媛大）、松野淳也（立命館大）、安武正展（SPring-8/JASRI）、松本恵（東北大）、土山明（立命館大、中国科学院广州地球化学研究所）、上杉健太朗（SPring-8/JASRI）、竹内晃久（SPring-8/JASRI）

Microtextures of serpentine veins by high resolution X-ray CT

Satomi Enju* (Ehime Univ.), Junya Matsuno (Ritsumeikan Univ.) Masahiro Yasutake (SPring-8/JASRI), Megumi Matsumoto (Tohoku Univ.), Akira Tsuchiyama (Ritsumeikan Univ., Guangzhou Inst. Geochem., CAS), Kentaro Uesugi (SPring-8/JASRI), Akihisa Takeuchi (SPring-8/JASRI)

【はじめに】

蛇紋岩は亀裂の形成と熱水の流入を繰り返しながら形成されるため、その亀裂の最終形態である蛇紋岩中の蛇紋石脈の形成過程を知ることは蛇紋岩の形成メカニズムを知るうえで重要である。蛇紋石脈は主にナノチューブ状 chrysotile 及び多角柱状の polygonal serpentine (PS)から構成される[1]。これらは太さが 20-500 nm ほどの微細結晶であるため透過電子顕微鏡(TEM)による観察が主流であるが、TEM 観察で用いる薄膜では二次元の情報しか取得できない。本研究では蛇紋石脈の形成過程を解明するため、高分解能 X 線 CT を用いた微細組織の三次元観察を行った。

【試料及び分析手法】

試料は熊本県泉町下岳の片状蛇紋岩中の蛇紋石脈である。本試料は肉眼的に二色の領域が混在しており、過去の TEM 観察から領域間で PS と chrysotile の量比や結晶の方位の配向性が異なることがわかっている。この岩石薄片から二色の領域の境界部分を FIB を用いて 25×25×30 μm ほどのハウス型試料を切り出し、CT 撮影実験を行った。

高分解能吸収 X 線 CT 実験は大型放射光施設 SPring-8 BL47XU にて行った。撮影に用いたエネルギーは 7.35 keV で投影数は 1800 枚であった。再構成画像に 2x2x2 のビニング処理を施したのち(画素サイズ: 27.6 nm)、試料中央部の亀裂が三次元画像の yz 面と並行となるように回転させてから、組織観察・解析を行った (図)。

【結果】

CT 像では比較的太い(直径数 100 nm) PS は多くの部分で個々の結晶の境界を観察できたが、最も細い(直径数 10 nm) 配向した chrysotile については亀裂沿いでは個別の結晶と思われる組織が見られたものの、一般的な産状である配向部では明瞭な境界はみられず配向の向きのみ確認できた。

繊維状蛇紋石の形態や配向から試料は三つの領域に分類できる; PS を多く含み yz 面内で比較的方位がランダムであり空隙の多い region 1、chrysotile を多く含みほぼ z 軸方向に配向している region 2、chrysotile からなり y 軸方向に強い配向を示す region 3。これら三領域は yz 面に平行に層状に広がり、両端はそれぞれ region 1 と region 2 (肉眼観察で二色に分かれていた領域に相当)、中央部は厚さ 800 nm ほどの薄い層状の region 3 にはさまれた region 1 と 2 の互層部からなっていた(図)。Region 3 のふちに沿って明瞭な亀裂がみられ、一部では発達前のマイクロクラックが観察された。層構造の見られる yz 面は露頭での蛇紋石脈と平行であり、結晶の形態や組織から晶出と亀裂の形成を繰り返しながら region 1, 2, 3 の順に形成されたことがわかった。注目したいのが region 3 及び現存する亀裂がいずれも空隙率や密度のギャップのあると思われる層境界部に発達している点である。空隙率や密度は形成される蛇紋石の結晶の形態や配向などによって決まるため、蛇紋岩中の亀裂の発達にはその前の変質過程で生じた微細組織が影響を与えている可能性が示唆された。

【引用】[1] Baronnet, A. & Devouard, B. (2005) Canadian Mineralogist, 43, 513-542.

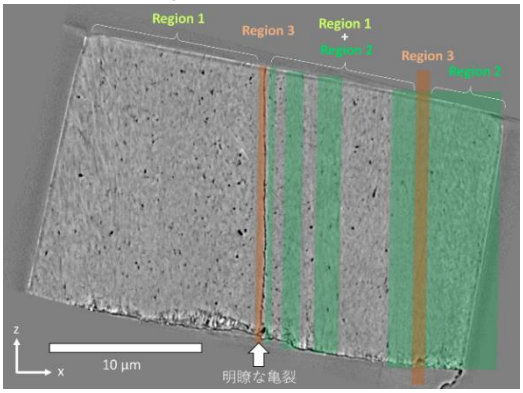


図 xz 断面における region 1, 2, 3 の共存関係

Key words: serpentine, X-ray CT, chrysotile, polygonal serpentine
*Corresponding author: enju.satomi.vd@ehime-u.ac.jp

オマーンオフィオライト・ワジディマ蛇紋岩炭酸塩脈中の流体包有物が記録する海洋底と大陸の変成流体

犬飼知宏[1,*]，川本竜彦[1]，大井修吾[1]，Godard Marguerite[2]
([1] 静岡大学理学部地球科学,[2] 地球科学，CNRS，モンペリエ 2 大学)

Oceanic and continental alteration fluids recorded in fluid inclusions of carbonate veins in Wadi Dima serpentinite, Oman ophiolite

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

Aqueous fluid inclusions are found in carbonate veins in Wadi Dima serpentinite of Oman ophiolite. Type 1 calcite vein is formed in saline hydrothermal fluids under submarine circumstance, whereas Type 2 calcite/dolomite vein is formed in less saline hydrothermal fluids in continental circumstance.

オマーンオフィオライトのワジディマ地域の蛇紋岩には炭酸塩脈が発達している。Noël et al. (2018, Lithos) は、炭酸塩脈の岩石記載、微量成分元素組成と炭素と酸素の安定同位体比によって、炭酸塩脈を 3 タイプに分類した。そして、Type 1 炭酸塩は海洋底で 15-110℃の、Type 2、Type 3 炭酸塩は大陸で 10-30℃の熱水変質を受けたと提案した。

昨年の報告に引き続き、この多世代の炭酸塩脈中の流体包有物の組成と均質化温度を測定することによって、炭酸塩脈の形成環境に束縛条件を与える。

顕微ラマン分光分析を用いて、流体は水からなると同定した。Type 1 炭酸塩の流体包有物のホスト鉱物はすべてカルサイトであった。一方 Type 2 炭酸塩中の流体包有物はほとんどが大きなカルサイトに存在するが、一部微小なドロマイトにもみられた。また、Type 3 炭酸塩は微小なドロマイトで構成されるが、流体包有物はなかった。マイクロサーモメトリー法により、流体包有物の塩濃度と均質化温度を測定した。

塩濃度の結果（表 1）より、Type1 炭酸塩中の流体包有物は海水に近い流体であると考えられる。Type 1 炭酸塩中の流体包有物は 0－9 wt.% NaCl eq.の幅広い分布をとる。これは Kelley and Delaney（1987, Earth Planet. Sci. Lett.）で指摘されているように、モホ面まで海水が浸透し、それが水蒸気と濃い塩水に分離したためと考える。一方 Type 2 炭酸塩では 9 割の流体包有物は 0–1 wt.% NaCl eq. を示すが、1 割の流体包有物は 3 wt.% NaCl eq. を超える高い塩濃度を示す。このような高塩濃度の流体包有物はドロマイトまたはドロマイトに近接するカルサイトに含まれている。この流体の起源は不明である。

均質化温度の結果（表 1）は Noël et al. (2018, Lithos) の結果よりも Type 1、Type 2 炭酸塩ともに約 100－200℃高い。彼らは炭酸塩脈の形成温度を算出する際、炭酸塩と共存した流体の同位体組成を Type 1 は海水、Type 2 と 3 は岩体周囲の湧水と仮定した。今回、彼らが報告した酸素同位体比のデータを用いて、カルサイトとドロマイトが平衡状態で結晶化したと仮定して分別温度を計算した。その結果、Type 1 炭酸塩は 166℃、Type 2 炭酸塩は 290℃で形成されたと解釈できる。これらの炭酸塩脈は、Noël et al. (2018, Lithos) が提案したように海水温に近い温度で形成されたのではなく、より高温の熱水から形成されたと提案する。

	Salinity (wt.% NaCl eq.)	Homogenization temperature (℃)
Type 1 calcite	2.9±2.1	228±63
Type 2 calcite	0.9±1.5	206±77
Type 2 dolomite	1.8±1.8	203±17

表 1 マイクロサーモメトリーの結果

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

キレート剤存在下での結晶構造によるケイ酸塩鉱物溶解への影響

王佳婕*、Astin Nurdiana、土屋範芳（東北大・環境）

Silicate minerals dissolution behaviours and reordered preference in the presence of a chelating agent

Jiajie Wang*, Astin Nurdiana, Noriyoshi Tsuchiya (GSES, Tohoku University)

The rates of mineral dissolution contribute to many geochemical processes and phenomena, such as geothermal exploration and CO_2 mineralization by reacting with leached Ca and Mg ions, the latter is one of the crucial ways to reduce atmospheric CO_2 concentration. Recently, the remarkable enhancement of mineral dissolution using chelating agents is increasingly reported. To clarify the issues that arise accordingly, i.e., the dissolution behaviours of various minerals in chelating agent solutions, basic dissolution experiments using 2 wt.% GLDA-Na_4 (*N*,*N*-Dicarboxymethyl glutamic acid tetrasodium salt) solution and seven minerals, i.e., olivine, epidote, tourmaline, enstatite, hornblende, biotite and anorthite, respectively belonging to seven major silicate groups, were conducted in this study, at the room temperature and pressure.

The rate of Si and Al being released from per unit area of mineral surface (e.g., mmol/m^2min), which is often used to present the mineral dissolution rate, was generally higher in acid GLDA solutions (pH of 4) than in alkaline GLDA solutions (pH of 8), during 120 min reactions, due to the joint effect of proton and the chelator. Moreover, at pH 4, the rate of Al being released from minerals was higher than that of Si, whereas at pH 8, except for biotite, Si leaching was preferred. At both pH 4 and 8, among the 7 types of silicates, the extractions in Si+Al and in divalent cations (i.e., Ca, Mg, Fe, Mn) showed a similar sequence: phyllosilicate biotite dissolved the fastest, followed by olivine (nesosilicate), anorthite (tectosilicates), tourmaline (cyclosilicate), epidote (sorosilicate), enstatite (inosilicates: single-chain), hornblende (inosilicates: double-chain). Biotite, the dissolution rate has been reported to be slower than pyroxenes, showed a remarkable increase in the presence of GLDA, regardless of the solution pH. This kind of enhancement in biotite dissolution, as well as reordered mineral dissolution preference in chelating agent solution may potentially contribute to the application of chelating agents for rock dissolutions and elements extractions, and further studies will be focused on developing a better understanding of the relationship between minerals lattices and chelating agent attacks.

Keywords: Silicates, Minerals, Dissolution, Chelating agent

***Corresponding author:** wang.jiajie.e4@tohoku.ac.jp (J.W.)

鉱物溶解に及ぼす天然キレート剤の促進効果に関する基礎的検討

菊池星南*、王佳婕、土屋範芳(東北大・環境科学)

Fundamental study on enhancement of mineral dissolution by natural chelating agent

Sena Kikuchi*, Jiajie Wang, Noriyoshi Tsuchiya
(Environmental sci, Tohoku Univ.)

1．はじめに

大気中の CO_2 の増加による気候変動や海洋酸性化などの悪影響が懸念されており、その対策としてケイ酸塩鉱物の溶解とそれに続く CO_2 の鉱物化を行う CCUS が有望視されている。しかし、自然界ではケイ酸塩鉱物の溶解速度は非常に遅く、その結果、CO_2 を鉱物化する速度も遅くなってしまう。鉱物の溶解を促進するために、私たちの研究室を含む研究者は、人工キレート剤(GLDA、HEDTA など)を用いて鉱物から2価の陽イオンの抽出を促進させることに成功している(Wang et al., 2021)。この成果を応用させ、より環境にやさしい CO_2 貯蔵システムを開発するために、天然由来のキレート剤として普遍的に存在する植物代謝物に注目した。そこで本研究の目的は、ケイ酸塩鉱物の溶解において天然キレート剤の促進効果がもたらす可能性について検討することである。

2．実験方法および結果

本研究では、粒径を 100 μm 以下に整えた玄武岩、かんらん石、珪灰石、蛇紋石の溶解挙動を、植物代謝物グリシン、D(-)-マンニトール、L-セリン、L-グルタミン酸、フミン酸を含む溶液を用いて、室温(~20℃)、常圧で基礎溶解実験を行い、0、2、5、24、48、72、144 時間ごとに実験溶液を 1 mL サンプリングした。回収溶液は、pH 電極を用いて pH の測定を行い、また、10 倍希釈した後、ICP-OES(Agilent 5100)を用いて、各元素の濃度の分析を行った。例えば、かんらん石の場合、10 g/L のフミン酸を用いると、かんらん石から Si、Ca、Al、Na の抽出が促進され、144 時間において Milli-Q water を用いた場合と比べると、Si は 20.8 倍、Ca は 1.45 倍、Al は 2.33 倍、Na は 4.72 倍となった。同時に植物代謝物を含んだ溶液の pH はすべてケイ酸塩の溶解により部分的に上昇し、例えば、かんらん石にフミン酸を用いた場合、5.21 から 6.75 に変化した。このような pH の上昇は、海洋系でのケイ酸塩鉱物の溶解を考察する上で非常に重要であると考えている。

3．展望

本研究は、植物代謝物を含む天然水系にケイ酸塩鉱物を溶解することで、pH 上昇と CO_2 の鉱物化による海洋酸性化の抑制と CO_2 の隔離が期待できるだろう。

Reference:

Wang, J., Watanabe, N., Kamitakahara, M., Nakamura, K., Komai, T., Tsuchiya. N., Enhancement of aragonite mineralization with a chelating agent for CO2 storage and utilization at low to moderate temperatures. *Scientific reports,* 13956

Keywords: Chelator, Mineral dissolution, Plant metabolite, Silicates

***Corresponding author: sena.kikuchi.q8@dc.tohoku.ac.jp**

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

高圧 CO_2 条件下における炭酸マグネシウム鉱物の形成

西木悠人（北大・工, 産総研), 徂徠正夫（産総研), 佐藤努（北大・工）

Formation of magnesium carbonate minerals under high pressure CO_2 conditions

Yuto Nishiki* (Eng., Hokkaido Univ. & AIST), Masao Sorai (AIST), Tsutomu Sato (Eng., Hokkaido Univ.)

近年の玄武岩層への CO_2 圧入試験（アイスランド CarbFix プロジェクト[1]や米国 Wallula 玄武岩プロジェクト[2]）では数年で炭酸塩鉱物の沈殿が顕著に確認されており，CO_2 の鉱物固定への期待が高まっている。苦鉄質岩や超苦鉄質岩へ貯留する際には，Ca のみならず Mg や Fe が岩石中に多く含まれるため，炭酸カルシウムに加え，炭酸マグネシウムや炭酸鉄の沈殿予測が必要となる。そこではじめに，本報告では CO_2 地中貯留条件における炭酸マグネシウムの生成相に関して議論する。

常温付近において，炭酸カルシウムは Calcite（$CaCO_3$）などで容易に沈殿する一方，炭酸マグネシウムの Magnesite（$MgCO_3$）は速度論的抑制のために容易に沈殿されないと考えられる場合が多い[3]。代わりに，常温付近では含水炭酸マグネシウム鉱物が観察されており，Yamamoto et al.[4] は $MgCl_2$(aq)と Na_2CO_3(aq)を用いた合成実験から，20℃では Nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$)，60℃では Dypingite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$), 80℃では Hydromagnesite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$)の形成を確認している。しかしながら，$CO_2$ 地中貯留では，圧入流体が炭酸水である場合[1]に加え，超臨界 CO_2 である場合[2]も想定されるため，超臨界 CO_2 存在下での炭酸マグネシウムの生成相が Yamamoto et al.[4]の実験結果に一致するかは不明である。

そこで本研究では，高圧 CO_2 条件下での炭酸マグネシウム鉱物の生成に関する実験を実施した。$Mg(OH)_2$ 試薬（関東化学）3 g と超純水 30 mL を入れた反応容器に，CO_2 を 10 MPa（≈ CO_2 地中貯留の圧力条件）で充填した。温度は 40, 60, 80℃とした。3 日後に吸引ろ過を行い，反応温度と同一な温度で 1 日乾燥させて固体試料を得た。

すべての条件において，$Mg(OH)_2$ が 3 g すべて溶解され，マグネシウム炭酸塩の形成を確認した。その鉱物種は, 粉末X線回折（XRD）分析より 40℃では Nesquehonite，60℃では Nesquehonite と Magnesite，80℃では Hydromagnesite と Magnesite と同定された。これは Yamamoto et al. [4]の実験とは異なり，マグネシウム炭酸塩の鉱物種を決定する要因として，温度に加え CO_2 分圧などの別の因子も関与している可能性が考えられる。また，熱重量分析（TGA）からは，XRD と整合的な結果を得ることができた。60℃および 80℃の実験で確認できた Magnesite が脱 CO_2 によって MgO に変化した温度（それぞれ 525℃，555℃）は，一般的な Magnesite の場合（~650℃）と比べると低温であったため，本研究で確認された Magnesite は通常よりも弱い結合力を持つことが示唆された。

本研究の成果は CO_2 地中貯留におけるマグネシウム炭酸塩の鉱物種を予測する上で重要な手掛かりとなると考えられる。なお，Nesquehonite は常温常圧下で時間とともに別の相（Dypingite 等）へ変化することが報告されている[5]ため，今後は本研究においても，含水炭酸マグネシウム鉱物の相変化挙動についても深く議論していき，それと CO_2 分圧との関係性を明らかにする必要がある。

[1] Matter et al. (2016) *Science*, *352*, 1312–1314.
[2] McGrail et al. (2017) *Energy Procedia*, *114*, 5783–5790.
[3] Snæbjörnsdóttir et al. (2020) *Nat. Rev. Earth. Environ.*, *1*, 90–102.
[4] Yamamoto et al. (2021) *Sci. Rep.*, *11*, 1–8.
[5] Tanaka et al. (2019) *J. Mineral. Petrol. Sci.*, *114*, 105–109.

Keywords: Geological CO_2 storage, Hydromagnesite, Magnesite, Nesquehonite, Supercritical CO_2

*Corresponding author: yuto-nishiki@frontier.hokudai.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Oral presentation

S2: Water Rock Interaction (Special Session)

Chairperson: Tsuchiya Noriyoshi(Tohoku Univ.)
Sat. Sep 17, 2022 10:00 AM - 12:30 PM B351 (Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F)
[Chairperson]
Noriyoshi Tsuchiya: S2-01 - S2-09

12:30 PM - 12:35 PM

[1Lecture-301-09-11add]Session convener greeting

©Japan Association of Mineralogical Sciences

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

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

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

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

[Chairperson]
Masanori Kurosawa: R1-01 - R1-04
Yasuyuki Banno: R1-05 - R1-08
Koichi Momma: R1-09 - R1-12

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

[R1-01] Compositional dependence of peak intensity tensor for Fe^{2+}at the *M*1site of Ca-rich pyroxene

Daiki Fukuyama[1], *Keiji Shinoda[1], Daigo Takagi[1], Yasuhiro Kobayashi[2] (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. KURNS)

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

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

*Keiji Shinoda[1], Keita Onoue[1], Yasuhiro Kobayashi[2] (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. KURNS)

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

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

*Kiyoshi Fujino[1], Naotaka Tomioka[2], Hiroaki Ohfuji[3] (1. Non, 2. JAMSTEC, 3. Tohoku Univ.)

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

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

*Takenori Kato[1] (1. ISEE, Nagoya Univ.)

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

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

*Hiroshi Kitawaki[1], Kentaro Emori[1], Mio Hisanaga[1], Masahiro Yamamoto[1], Makoto Okano[1] (1. Central Gem Laboratory)

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

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

*Ahmadjan Abduriyim[1] (1. Tokyo Gem Science LLC)

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

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

*Zhenghao Zhao[1], Kentaro Emori[1], Makoto Okano[1], Xuejing He[2], Hiroyuki Kagi[2], Hideto Yoshida[2] (1. Central Gem Laboratory, 2. Univ. of Tokyo Sci.)

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

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

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

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

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

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

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

*Hiroki Oka[1], Tatsuki Tsujimori[1] (1. Tohoku Univ.)

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

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

*Yasuyuki Banno[1] (1. AIST)

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

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

*Seiichiro Uehara[1], Kazuhiro Hamasaki[2], Isao Yukinori[2], Tatsuya Kubozono[2] (1. Kyushu Uni. Museum, 2. Fukuoka Min. Club)

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

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

*Seiichiro Uehara[1], Yuki Ishiki [2], Yuya Takeda[2], Satomi Enju[3] (1. Kyushu Uni. Museum, 2. Kyushu Univ. Fac. Sci., 3. Ehime Univ. Fac. Sci.)

Ca に富む輝石の *M*1 席 Fe^{2+}のメスバウアー四極子ピークの強度テンソルの固溶体依存性

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

Compositional dependence of peak intensity tensor of Mössbauer quadrupole doublet due to Fe^{2+} at the *M*1site of Ca-rich pyroxene

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

There are two crystallographically different cation sites named *M*1 and *M*2 in pyroxene structure. Fe^{2+} ions which occupy *M*1 and *M*2 sites show similar and overlapping quadrupole doublets in ^{57}Fe Mössbauer spectra. The ratio of two doublets obtained by decomposing the overlapping doublets indicate the ratio of Fe^{2+} ions at *M*1 and *M*2 sites. For powdered samples, intensity of quadrupole doublet can be assumed to be equal. However, intensity of quadrupole doublet of single crystal thin section varies and depends on the direction between γ-ray and crystallographic axes. Therefore, peak intensities of two doublets are necessary for reliable peak analyses of Mössbauer spectra which include similar and overlapping quadrupole doublets. Zimmermann (1975, 1983) introduced an experimental determination method of the peak intensity tensor from the Mössbauer spectrum of a single crystal. Ratio of peak intensity of two doublets of single crystal can be calculated from the peak intensity tensor.

According to the Zimmermann's method, Mössbauer spectra of thin sections of single crystal of Ca-rich pyroxenes (two diopside, augite and hedenbergite) were measured and calculated the peak intensity tensor of four different compositional pyroxene from intensity variation of quadrupole doublet by setting Cartesian coordinate (*X Y Z*) as *X*//$\boldsymbol{c}$*, *Y*//$\boldsymbol{a}$, *Z*//$\boldsymbol{b}$* in order to set $\boldsymbol{b}$-axis as *Z* and set $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$-axes as right-handed system. Crystallographic orientation of four pyroxenes were determined using X-ray Back Laue and precession cameras. The compositional dependence of the peak intensity tensors for Fe^{2+} at *M*1 sites in Ca-rich pyroxene were obtained from Mössbauer spectra of crystallographically oriented single-crystal thin sections of four Ca-rich natural pyroxenes. Mössbauer measurements were carried out in transmission mode on a constant acceleration spectrometer with an Si-PIN semiconductor detector (XR-100CR, AMPTEK Inc.) and multi-channel analyzer of 1024 channels. A 3.7GBq ^{57}Co/Rh of 4mmϕ in diameter was used as γ-ray source. An ^{57}Fe-enriched iron foil was used as velocity calibrant. The two symmetric spectra were folded and velocity range was ±5mm/s. Components of the intensity tensor (I_{XX}, I_{YY}, I_{XY} and I_{ZZ}) for Fe^{2+} at *M*1 sites in Wo_{50} Ca-rich pyroxene were almost the same; the averages of the I_{XX}, I_{YY}, I_{XY} and I_{ZZ} components were 0.342, 0.477, 0.039 and 0.681, respectively. Intensity tensor for Fe^{2+} at *M*1 sites of Wo_{40} Ca-rich pyroxene was slightly different from the Wo_{50}. The difference of intensity tensor between Wo_{50} and Wo_{40} suggests that intensity tensor for Fe^{2+} at *M*1 sites are dependent on the Ca contents and are independent of Fe contents.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, microspectroscopy, quadrupole peak intensity tensor, Ca-rich pyroxene
*Corresponding author: shinodakeiji@omu.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

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

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

Keiji Shinoda* (Osaka Metropolitan Univ.), Keita ONOUE (Osaka Metropolitan Univ.)
Yasuhiro Kobayashi (KURNS)

Pyroxene is a major rock-forming mineral and a typical multi-site solid solution that includes two *M* sites. ^{57}Fe Mössbauer microspectroscopy is an important and unique method, that can measure Fe contents in two *M* sites of pyroxene. We suggested that the intensity tensor for Fe^{2+} at the *M* sites of pyroxene is very important for Mössbauer spectra of single crystal pyroxene thin sections for reliable peak separation of quadrupole doublets due to Fe^{2+} at the *M* sites. In this 2022 annual Meeting of JAMS, we reported that the intensity tensor of quadrupole doublets of Mössbauer spectra due to Fe^{2+} at the *M*1 sites of Ca-rich pyroxene depends on Ca contents and is independent of Fe contents. However, the Ca-dependence of the intensity tensor is not generally conformed. To confirm the Ca-dependence of the intensity tensor for Fe^{2+} at the *M* site of pyroxene in the different crystal system, the intensity tensors for Fe^{2+} at the *M*2 sites of Ca-poor orthopyroxene were calculated from Mössbauer spectra of crystallographically oriented thein sections of two orthopyroxenes of different chemical composition.

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

Keywords: Mössbauer spectroscopy, microspectroscopy, peak intensity tensor, Ca-poor orthopyroxene
*Corresponding author: shinodakeiji@omu.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

分析電顕での吸収補正による定量分析の新たな試み

藤野清志*，富岡尚敬(海洋研究開発機構)，大藤弘明（東北大）

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

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

1. はじめに

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

２．吸収補正による定量分析法の問題点

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

我々は，あらかじめ EPMA で化学組成を調べたガーネットとオリビンの同じ試料を，それぞれ異なる 200 kV 分析電顕用に薄膜化し，走査電顕等で薄膜の厚さを調べたのち分析し，それぞれ異なる分析システムで化学定量計算をしてみた．特性 X 線の測定は，いずれも走査モードで行った．

３．結果

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

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

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

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

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

*Corresponding author: kfujino7241@gmail.com

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

加藤丈典*（名大・ISEE）

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

KATO Takenori* (ISEE, Nagoya Univ.)

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

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

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

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

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

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

N_{BG}を大きくする方法として、複数の分光器で同時に同じ波長の X 線を計数する方法がある。例えば、4 つの分光器の計数値を合算すれば、理想的には 4 倍の計数値が得られ、相対誤差は半分となる。この方法は、計数時間、照射電流、加速電圧を変える方法に比べて、試料の損傷や汚染を少なくすることができるメリットがある。

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

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

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

宝飾用 HPHT 大型合成ダイヤモンド単結晶のモルフォロジーと物性評価

北脇裕士・江森健太郎・久永美生・山本正博・岡野誠(中央宝石研究所)

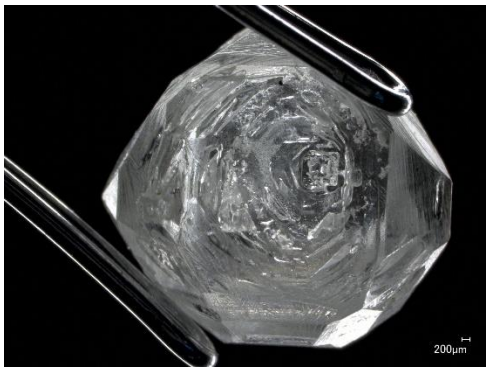
Morphology and Characterization of large gem quality HPHT-grown synthetic diamond crystals

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

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

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

今回検査に供した試料の内訳は様々な品質の 3-4ct 原石 29 個、5-6ct 原石 3 個、7-８ct 原石 1 個の総計 33 個である。結晶原石にはすべてに種結晶の痕跡が認められた。種面の方位はすべてにおいて{100}であった。原石の形状は{100}と{111}が発達しており、{110}、{113}、{115}も認められた。各面の大きさの程度には個体差があるが、概して{111}＞{100}のものが多かった。種面以外の結晶面には多数の線模様が認められた。これらは異なる指数の結晶面に連続しており、成長時に形成したものではなく、冷却時に溶媒金属との反応で形成されたと考えられる。この線模様は HPHT 合成に特有のもので、カット・研磨後に残されていれば鑑別特徴になると思われる。すべての結晶内部には溶媒金属がインクルージョンとして取り込まれていた。これらは種結晶近辺と分域境界付近に集中する傾向にあった。蛍光 X 線分析および LA-ICP-MS 分析において金属インクルージョンからは Fe、Co と微量の Ti および Cu が検出された。短波紫外線(SWUV)蛍光下ではやや緑がかった青白色の明瞭な燐光がすべての試料に観察された。燐光には強弱があるが、数 10 秒から長いものでは 1 分以上認められた。赤外分光分析を行った 13 個はすべて窒素に関連したピークを検出しないII型で、一部には非補償のホウ素のピークが見られた。ホウ素のピークが見られるものは概して SWUV で燐光が強かった。3 個の大型結晶について紫外線ルミネッセンス像を観察したところ、各成長分域によって異なる強さの蛍光像と燐光が見られた。このような諸特徴から、これらの結晶原石がカット・研磨された後も天然ダイヤモンドとは確実に識別が可能と考えられる。



写真：検査石の一例（3- 4 ct 結晶原石）

Keyword: synthetic diamond, HPHT-grown, identification
*Corresponding author: kitawaki@cgl.co.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

Tokyo Gem Science LLC と GSTV 宝石学研究所
阿依　アヒマディ

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

Tokyo Gem Science LLC & GSTV Gemological Laboratory
Ahmadjan Abduriyim*

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

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

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

このような状況下で、筆者は、宝石の物理的及び化学的特性を検討するため、確実に世界中の採掘環境の厳しい宝石鉱山へ訪ね、一次鉱床と二次鉱床の地質環境を調べ、サンプルを採取し、従来の宝石学的観察と最先端科学技術の分析機器の組み合わせから試料を分析し、原産地同定に使用できる膨大なデータベースを確立させ、宝石研究分野に提供してきました。

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

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

Email: tgs@gemscience.tokyo

銅鉱物と共存するタルクの微細組織

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

Microtexture of talc associated with copper minerals

Zhenghao Zhao*, Kentaro Emori, Makoto Okano (Central Gem Laboratory),
Xuejing He, Hiroyuki Kagi, Hideto Yoshida (Graduate School of Science, The University of Tokyo)

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

クリソコーラは青緑色を呈する銅のケイ酸塩鉱物の一種であり、化学組成は一般的に $Cu_2H_2Si_2O_5(OH)_4{\cdot}nH_2O$ とされている。結晶化度が低く、マラカイトやアズライトなどと同時に産出されることが多い。

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

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

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

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

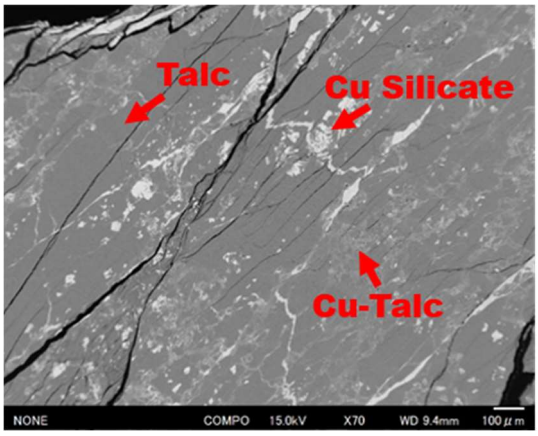


図1 SEM-EDS によるサンプルの BSE 像

Keywords: talc, IR spectra, Raman spectra, XRD, SEM
*Corresponding author E-mail address: zhenghao@cgl.co.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

高知県窪川地域産オイル含有水晶の気泡形状

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

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

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

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

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

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

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

Keyword: 水晶、気泡、インクルージョン、マイクロ CT

*杉浦　悠紀: yuki-sugiura@aist.go.jp

Oral presentation

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

Chairperson:Masanori Kurosawa(Univ. Tsukuba), Ysuyuki Banno(AIST), Koichi Momma(Natl. Museum of Nature and Science)
Sun. Sep 18, 2022 9:00 AM - 12:15 PM B251 (Adv. Edu. Res. Bldg. B-2F)
[Chairperson]
Masanori Kurosawa: R1-01 - R1-04
Yasuyuki Banno: R1-05 - R1-08
Koichi Momma: R1-09 - R1-12

11:00 AM - 11:15 AM

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

©Japan Association of Mineralogical Sciences

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

岡紘希（東北大）・辻森樹（東北大）

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

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

Zinc, which is an insensitive element to oxygen fugacity (f_{O2}), has several ligands; their coordination numbers (CN) can change from 4 to 6, depending on minerals. The CN difference can potentially track the changing f_{O2} during the fluid-mediated formation processes. In the Omi serpentinite mélange, magnesio-arfvedsonite-bearing albitite contains trace amounts of sphalerite, Zn-rich strontio-orthojoaquinite (up to ~8,000 μg/g Zn), and secondary sauconite ($^{[6]}$Zn-rich phyllosilicate mineral). The presence of sphalerite and primally Zn-rich hydrous minerals implies that an alkaline hydrothermal fluid carried $SO_{2\,(g)}$ and $ZnO_{(s)}$ during the albitite formation. The secondary sauconite indicates a f_{O2} change and subsequent partial decomposition of sphalerite. In any case, the reconnaissance of Zn-mineralization is crucial to constrain the spatial distribution of ~90 Ma metasomatism in the mélange.

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

青海の含苦土アルベゾン閃石アルビタイトは主に粗粒なアルバイトと青緑色を呈する（カリ）苦土アルベゾン閃石、金雲母、ペクトライトから構成され、種々の Sr/Ba–Ti 珪酸塩鉱物、Sr 燐灰石、方解石、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、ルチル、Fe–Mn ざくろ石、Ce 褐簾石を少量含む。ストロンチオ直方ホアキン石（奴奈川石）U–Pb 年代は~90 Ma を示し（Tsujimori et al. 2019 JpGU）、同地域のひすい輝石岩や蓮華帯由来の結晶片岩類とは形成された時代が全く異なる。

奴奈川石の Zn 含有量は、共生する青海石が ~7–13 μg/g であるのに比して、~7,000–8,000 μg/g と著しく高い（T. Hara 2020MS 東北大修論）。また、青海石に伴う ZnO 含有量 1.6–2.7 wt%の umbozerite 様鉱物が点在する。Sr/Ba–Ti 珪酸塩鉱物と閃亜鉛鉱が初生的な産状を示す一方、ソーコン石（33–37 wt% ZnO）は閃亜鉛鉱および奴奈川石に密接に伴われるが、閃亜鉛鉱内部のクラックを充填する二次的な産状のものも存在する。初生的な閃亜鉛鉱の存在は、アルビタイト形成に関わる流体が硫黄の他、亜鉛を供給したことを意味する。$^{[4]}$Zn の閃亜鉛鉱は、高い f_{S2} の環境下で生成されたものの、岩石中で f_{O2} が増大すると流体に溶解して二次的なソーコン石を形成したと考えられる。いずれにせよ、青海蛇紋岩メランジュにおける交代岩中の Zn 鉱化作用の検討は、同メランジュにおける~90 Ma 交代作用の広がりを読み解く鍵となるであろう。

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

岐阜県中津川市蛭川産 W に富む Nb，Ta 酸化鉱物の化学組成

坂野靖行*（産総研）

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

Yasuyuki Banno* (AIST)

W に富む Nb, Ta 酸化鉱物は世界各地の花崗岩ペグマタイトから産出報告があり，それらは化学組成データを基にして niobian ferberite, tungstenian columbite, tungstenian ixiolite, “wolframoixiolite”等と呼ばれているが，多くの場合，微小サイズの結晶であることからそれらの結晶構造は決定されていない（例えば Novák *et al*., 2008 ）．Ferberite ($Fe^{2+}WO_4$), columbite-(Fe) ($Fe^{2+}Nb_2O_6$), ixiolite [$(Ta,Nb,Fe,Mn)O_2$]は八面体層から構成され，トポロジカルに類似した結晶構造を有するものの，陽イオンの ordering，空間群，単位格子等に違いがある．$(Fe,Mn)^{2+}$-O の八面体を A，$(Nb,Ta)^{5+}$-O の八面体を B，W^{6+}-O の八面体を C とすると，***a*** 軸方向の八面体層の積層順は ferberite では ACAC, columbite-(Fe)では ABBABB となり，ixiolite ではすべての陽イオンは無秩序に配置する（例えば Peng *et al*., 1988）．W に富む Nb, Ta 酸化鉱物の大部分は結晶構造が明らかでないためその分類学的位置づけは明快ではない．なお，“wolframoixiolite”は Ginzburg *et al*. (1969) により記載され ferberite 構造を支持する格子定数が報告されたが，1980 年に IMA により種が抹消された．今回岐阜県中津川市蛭川産花崗岩ペグマタイト中の黒色不透明鉱物の EPMA 分析を行なったところ，W に富む Nb, Ta 酸化鉱物であることが分かったのでその化学組成の概要を報告する．これまで報告された苗木地方産 columbite（長島・長島，1960；Suzuki *et al*., 1990）には W を含むものは知られていない．

蛭川産 W に富む Nb, Ta 酸化鉱物は曹長石中に埋没して産し，長さ 30～900 μm，幅 10～100 μm の黒色不透明の柱状結晶である．その他の共生鉱物としてジルコン，トール石，蛍石がある．BSE 像観察では，柱状結晶は組成不均一を示し，中心部に非常に輝度の高い部分（BSE 像で白色）があり，それを取り囲むように中心部よりも相対的に輝度の低い部分が観察される．前者をコア，後者をマントルと呼ぶことにする．輝度の強さは W の量を反映している．Nb, Ta 酸化鉱物の実験式を O = 4 で計算し，$Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$の値を全陽イオン = 2 apfu を仮定して見積もった．コアの組成（7 spots on 1 grain）は，ZrO_2 1.04, SnO_2 0.39, TiO_2 0.10, Sc_2O_3 1.17, Fe_2O_3 4.79, FeO 11.11, MnO 7.82, Nb_2O_5 11.21, Ta_2O_5 1.65, WO_3 56.69, total 98.97 wt% であり，その実験式は $Fe^{2+}_{0.440}Mn_{0.313}Fe^{3+}_{0.171}Sc_{0.048}Zr_{0.024}Sn_{0.007}Ti_{0.004}Nb_{0.240}Ta_{0.021}W_{0.732}O_4$ である．仮想端成分 $R^{2+}WO_4$ (R^{2+} = 2 価 cation), $R^{3+}(Nb,Ta)O_4$ (R^{3+} = 3 価 cation), $R^{2+}{}_{2/3}(Nb,Ta)_{4/3}O_4$, $R^{4+}O_2$ (R^{4+} = 4 価 cation)を想定した場合，各成分の量は $R^{2+}WO_4$ 0.73, $R^{3+}(Nb,Ta)O_4$ 0.22, $R^{2+}{}_{2/3}(Nb,Ta)_{4/3}O_4$ 0.03, $R^{4+}O_2$ 0.02 となり，化学組成的には niobian ferberite となる．マントルのうち比較的 W に乏しい領域の組成（56 spots on 1 grain）は，ZrO_2 0.31, SnO_2 0.28, TiO_2 0.38, Sc_2O_3 0.62, Fe_2O_3 2.15, FeO 8.67, MnO 10.89, Nb_2O_5 40.06, Ta_2O_5 6.71, WO_3 29.26, total 99.33 wt% であり，その実験式は $Mn_{0.395}Fe^{2+}_{0.310}Fe^{3+}_{0.069}Sc_{0.023}Ti_{0.012}Zr_{0.006}Sn_{0.005}Nb_{0.776}Ta_{0.078}W_{0.325}O_4$ である．仮想端成分の量は $R^{2+}WO_4$ 0.32, $R^{3+}(Nb,Ta)O_4$ 0.09, $R^{2+}{}_{2/3}(Nb,Ta)_{4/3}O_4$ 0.57, $R^{4+}O_2$ 0.01 となり，化学組成的には tungstenian columbite-(Mn)となる．

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

福岡県田川郡川崎町小峠ペグマタイト産ネオジムフランソワ石

上原誠一郎(九大・博物館)・濱崎和博・行則功・久保園達也（福岡石の会）

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

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

1. はじめに

ネオジムフランソワ石(Françoisite-(Nd))は 1988 年に Deliens と Piret-Meunier により新鉱物として報告された燐ウラニル石族の鉱物で理想化学式は $Nd(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ とされる。模式地はコンゴ民主共和国コルウェッジ鉱区コモトで，ベルギーの地質学者で鉱山会社の所長を務めた Armand François にちなんで命名された。世界的に記載例の少ない鉱物の一つである。その後 Ce 置換体が 2004 年に承認されている。

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

2. 試料および実験

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

3. 結果

淡褐色から淡～濃紅色の曹長石を主とするペグマタイト鉱石中にケララ石･閃ウラン鉱の濃集部があり，茶褐色に変色している。変色部の割れ目や小さな晶洞中に微細な針状結晶集合体として，また，曹長石の割れ目に小さな鮮黄色柱状結晶 (Fig.1) としてネオジムフランソワ石は産する。白色皮膜状のカオリン鉱物と密接に共存し，他にバストネス石，燐灰石，カオリン鉱物からなる白色柱状結晶, 緑色から淡黄色透明のイライト，黄色透明の燐灰ウラン石, 灰緑色放射状結晶集合のジルコンなどを伴う。

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

EPMA 定性分析からカリウム，カドミウムが未検出であったので，EDS 定量分析を行った 。$(Nd_{0.29}La_{0.21}Ce_{0.20}Al_{0.16}Cu_{0.06}\ Mg_{0.03})_{\Sigma 0.93}(UO_2)_{3.17}(PO_4)_{1.67}(SiO_4)_{0.19}$ が得られ, 原産地に比べ La, Ce の含有量が多い。

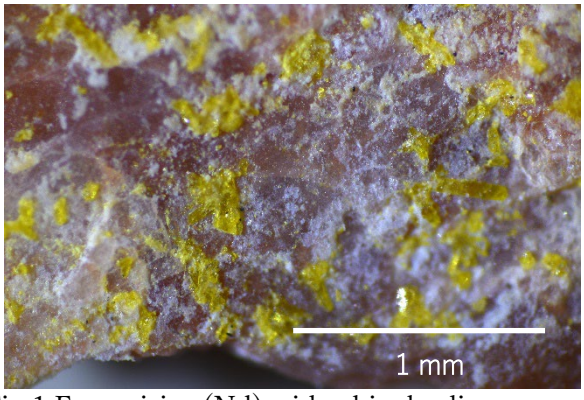


Fig.1 Françoisite-(Nd) with white kaolin mineral on pink albite from Kotoge Pegmatite, Kawasaki, Tagawa, Fukuoka, Japan.

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

福岡県飯塚市八木山産 Ti-Mn 未知鉱物

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

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

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

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

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

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

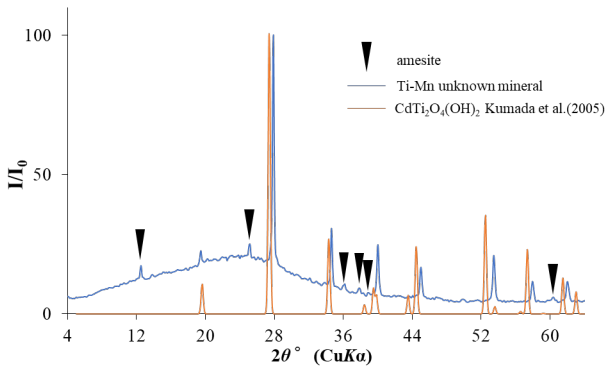


Fig.1. XRD pattern of Ti-Mn unknown mineral from Yakiyama Iizuka Fukuoka Japan.

3. 結果　ロジン岩を切る細い端成分組成に近い蛇紋石脈周辺の Al-蛇紋石・アメサイト中に赤色から赤褐色の粒状粒子(径 0.5-0.1 mm)があり，1×10 μm 程度の微細な Ti-Mn 未知鉱物・アメサイト･Al-蛇紋石を含む。一部にパイロファン石，TiO_2 鉱物を伴う。

X 線回折パターンは三方晶系の $CdTi_2O_4(OH)_2$ (Kumada et al., 2005)と類似し（Fig.1），それを参考に指数を与え計算した格子定数は $a = 5.1810(2)$，$c = 4.5624(2)$ Å である。

化学分析値は MnO(2 価として) 25.8(5), MgO 6.5(5)，FeO 6.6(2)，Al_2O_3 0.5(2)，CaO 0.3(3)，SiO_2 0.6(3)，TiO_2 48. 8(1)，H_2O（計算値）6.8(1) 計 95.7(4) wt% (n = 6)で，実験式は$(Mn_{0.97}, Mg_{0.43}, Fe_{0.24}, Si_{0.03}, Al_{0.03}, Ca_{0.01})_{\Sigma 1.33}Ti_{1.63}O_4(OH)_2$ となる。Mn の一部は 4 価，あるいは Fe の一部は 3 価で Ti のサイトに入ると思われる。

HAAD 像からは結晶構造を推定することができ(Fig. 2), $CdTi_2O_4(OH)_2$ の Mn 置換体と思われ，ラマンスペクトルは水の存在を指示した。

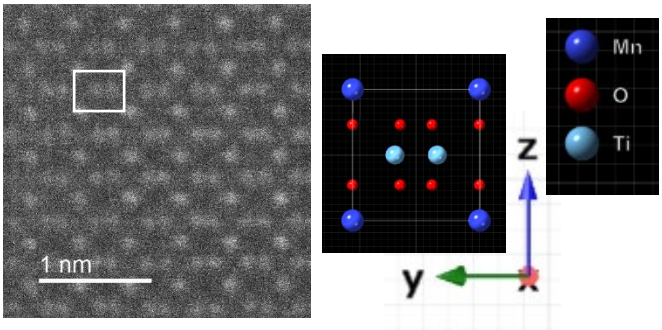


Fig. 2 HAAD image and a structure model of Ti-Mn unknown mineral.

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

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

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

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

[Chairperson]
Takaaki Kawazoe: R3-01 - R3-06
Masayuki Nishi: R3-07 - R3-12

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

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

*Naoko Takahashi[1], Hiroki Kobayashi[1], Hiroyuki Kagi[1] (1. Univ. Tokyo Sci.)

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

[R3-02] Phase diagram in $MgSiO_3$

*Shigeaki ONO Ono[1] (1. JAMSTEC)

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

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

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

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

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

*Takayuki Ishii[1], Artem Chanyshev[2], Tomoo Katsura[2] (1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, 2. University of Bayreuth)

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

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

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

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

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

*Eiji Ohtani[1], Takayuki Ishii[2] (1. Tohoku Univ. Sci., 2. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research)

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

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

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

[R3-07] Determination of thermal expansivity of calcium ferrite-type $MgAl_2O_4$

*Hiroshi Kojitani[1], Mei Gonai[1], Yoshiyuki Inaguma[1], Masaki Akaogi[2] (1. Gakushuin Univ., 2. Univ. of Tokyo)

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

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

*Kazutaka Yamaguch[1], Takaaki Kawazoe[1], Toru Inoue[1], Takeshi Sakai[2] (1. Hiroshima Univ. Advanced Science, 2. Ehime Univ. Geodynamics)

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

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

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

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

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

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

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

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

*Masahiro Takano[1], Hiroyuki Kagi[1], Yuichiro Mori[1], Sho Kakizawa[2] (1. UTokyo, 2. JASRI)

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

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

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

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

高橋菜緒子*、小林大輝、鍵裕之（東大・院理）

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

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

1. はじめに

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高温高圧実験の圧力測定には、光学的手法としてルビーや$SrB_4O_7:Sm^{2+}$蛍光法が知られている。しかしながら、これらの物質は高温下で蛍光強度が低下し、水またはアルカリ性水溶液に容易に溶解するため、地殻・上部マントル流体を模擬する高温高圧実験に適用できないという問題があった。^{13}C ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素（cBN）などのラマン圧力計も提案されているが、そのラマンシフトの圧力依存性は比較的小さい。そこで Schmidt et al. (2013) [1] は、高温下で流体と反応性が低いジルコンのラマンシフトの温度及び圧力依存性を、常温で 6.6 GPa、常圧で 1000 ℃、700 ℃で 1.2 GPa まで調べ、ジルコンのSiO_4四面体構造の逆対称伸縮振動（$\nu_3(SiO_4)$; ~1008 cm^{-1}）のラマンシフト（5.8(1) cm^{-1}/GPa）が圧力計として使えることを示した。この先行研究では、高温下における$\nu_3(SiO_4)$ ラマンシフトと圧力の関係は、水の均質化温度と水の状態方程式から推定されており、その高圧条件は 1.2 GPa に限られていた。そこで本研究は、高温下におけるジルコンのラマンスペクトルの圧力依存性を最高 9 GPa まで調べ、地殻・上部マントル条件に相当する広い温度圧力領域で使えるラマン圧力計としての再構築を試みた。

2. 実験手法

高温高圧発生装置には、キュレット径 300 μm のダイヤモンドアンビルを取り付けた外熱式ダイヤモンドアンビルセル（Bassett-type HDAC-V）を用いた。水またはメタノール：エタノール = 4：1 混合液を圧力媒体とし、合成ジルコン、ルビー、金粉末をレニウムまたはイリジウムガスケットに封入した。ラマンスペクトルの測定には、532 nm レーザー、KEK Photon Factory BL-18C に設置された分光器（Princeton Instruments, SP-2750）を用いた。また金の状態方程式から圧力を計算するために、放射光 X 線を用いてその場粉末 X 線回折（XRD）測定を行った。常温での圧力はルビー蛍光法により決定し、温度はアンビル先端付近に設置した K-type 熱電対で測定した。

3. 結果と議論

メタノール：エタノール = 4：1 混合液を圧力媒体としてルビー蛍光法で測圧（Piermarini et al., 1975 [2]）を行いながら室温で最高 8.0 GPa まで加圧した結果、圧力–$\nu_3(SiO_4)$ラマンシフト関係の線形回帰から 5.57(3) cm^{-1}/GPa が得られた。この値は、先行研究 [1] で最大 6.6 GPa まで加圧した結果と一致した。また、ジルコンの SiO_4 四面体の対称伸縮（ν_1; ~974 cm^{-1}）、変角（ν_2; ~438 cm^{-1}）、変角または回転（ν_4; ~355 cm^{-1}）に由来するバンドは、それぞれ 5.06(7) cm^{-1}/GPa、1.49(3) cm^{-1}/GPa、4.32 (3) cm^{-1}/GPa を示した一方、~200 cm^{-1} に現れるバンド（ν_{200}）は–0.51(3) cm^{-1}/GPa と低波数側にシフトした。これらの結果は、ν_{200} に対するν_1、ν_3、ν_4の相対波数が圧力推定に有用であることを示す。本発表では、高温高圧その場 XRD 実験によって決定された圧力を基に、高温下でのジルコンのラマンスペクトルの圧力依存性を議論する。さらに、このジルコン圧力計を使用した水–アルカリケイ酸塩系における外熱式ダイヤモンドアンビルセル高温高圧実験への応用について報告する。

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

Keywords: zircon, Raman spectroscopy, diamond anvil cell, optical pressure scale
*Corresponding author: ntakahashi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

$MgSiO_3$ の相図

小野　重明（海洋研究開発機構）

Phase diagram in $MgSiO_3$

Shigeaki Ono* (JASTEC)

We investigated the phase transitions in $MgSiO_3$ at high pressures and high temperatures using the multi-anvil press and the synchrotron X-ray diffraction technique. The stability of each phase was determined by observing the powdered X-ray diffraction data and analyzing the recovered samples. The reaction boundaries between high-pressure clinoenstatite and wadsleyite + stishovite and between ringwoodite + stishovite and akimotoite were redetermined. Our results indicated that the triple point of ringwoodite+stishovite-wadsleyite+stishovite-akimotoite estimated in our study was at ~20 GPa and ~1700 K. The revised phase diagram reconciles discrepancies noted with previous studies regarding the phase relation in $MgSiO_3$.

上部マントルを構成している主要鉱物の一つであるパイロキシンの高温高圧条件下での振る舞いを理解することは、マントルのダイナミクスや層構造を理解する上で極めて重要であり、これまで多くの研究がおこなわれてきた。その結果、パイロキシンの相図は、おおよそ完成していると思われているが、過去の研究間での矛盾や不確かさが指摘されて、いまだに決着のついていない点がある。本研究では、$MgSiO_3$ の端成分の注目した研究を行った。$MgSiO_3$ 端成分系の相図においては、3 つの問題が未解決であると考えられている。一つは、低圧高温条件での結晶構造の不確かさである。二つ目は、高圧低温条件下で、$MgSiO_3$ 鉱物が二つの酸化物へ分解することが熱力学的考察から予言されているが、実験において十分な確認ができていないことである。三つめが本研究のターゲットである高温高圧条件下で出現する Mg_2SiO_4 相と SiO_2 相の 2 相領域の不確かさである。そこで本研究では、2 相領域を精密に決定するために、量子ビームを利用した高温高圧その場測定実験を行った。

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

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

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

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

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

この結果から、ringwoodite と stishovite の 2 相、wadsleyite と stishovite の 2 相、akimotoite1相の 3 重点を見積もることができ、その値は約 20 GPa、約 1700 K となった。この値は、過去の研究（例えば Gasparik, 1989 など）と大きく食い違う。この食い違いは、マントル中の沈み込むスラブのような比較的温度が低い条件では、出現する鉱物が大きく変わってくることを意味するため、正確な相図を知ることは、極めて重要である。

References

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

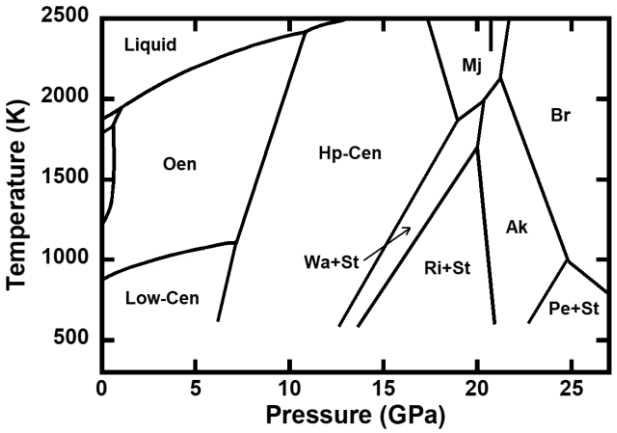


Fig. 1. Revised phase diagram in $MgSiO_3$ [4]. Abbreviations are Low-Cen, low clinoenstatite; Oen, orthoenstatite; Hp-Cen, high-pressure-clinoenstatite; Wa, wadsleyite; St, stishovite; Mj, majorite; Ri, ringwoodite; Ak, akimotoite; Br, bridgmanite; Pe, periclase.

Keywords: $MgSiO_3$, Phase diagram, High pressure
*Corresponding author: sono@jamstec.go.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

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

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

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

1. はじめに

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

2. オリビンースピネル相転移のNPL形成によるせん断不安定化と超塑性

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

3. ２段階ポストスピネル相転移と共析コロニーの粒状化による超塑性

その後のポストスピネル相転移は、低温ではRw => アキモトアイト(Ak)＋ペリクレイス(Pc) => ブリッジマナイト(Brg)+Pcの２段階で進行する。それぞれのカイネティクスをその場観察して定量化した結果、スラブ条件ではこの反応がともに核生成律速で進行し、特に後者の反応では細かいラメラ構造を呈しつつもより粗粒で単結晶的なBrg+Pc共析コロニーが形成されることがわかった。過去のアナログ実験では共析コロニーの転位クリープ変形が起こり軟化しない可能性も指摘されていたが、マントル組成Rwを用いて22-28GPa, 800-1400℃で系統的なポストスピネル変形相転移実験を行ったところ、変形により共析コロニーの粒状化が速やかに進行し、Brgの超塑性による軟化が起こることが示された。より高温で相転移するとPcの強度が支配する超塑性を示す傾向があり、そこでは動的粒成長によるPcの連結が効果的に起こっている可能性がある。

4. 下部マントルスラブの多相粒成長と超塑性変形

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

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

Keywords: olivine-spinel transformation, post-spinel transformation, deformation, synchrotron radiation
*corresponding author: kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

相平衡の定義に基づいた高温高圧相転移境界の新しい決定法

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

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

Takayuki Ishii* (HPSTAR), Artem Chanyshev (BGI), Tomoo Katsura (BGI)

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

マントル主要構成鉱物のクラペイロン勾配（例えばオリビン高圧多形のリングウッダイトのブリッジマナイト＋ペリクレースへの分解反応、ポストスピネル転移）は、マルチアンビルプレスにより決定されてきた。特に放射光 X 線を用いたその場観察法は、クラペイロン勾配を決定する最も信頼性の高い手法である。この手法で決定された勾配を用いて、マントル構造やダイナミクスが精密に議論されてきた。しかし、先行研究で決定されたクラペイロン勾配値にはばらつきがある。その主な原因として、以下の二つが挙げられる。（１）加熱中の圧力変化。高温高圧実験において、試料は、最初に室温で目的圧力まで加圧される。この際試料には、機械的圧縮により偏差応力が生じる。この応力は、加熱により緩和されるが、これにより試料の圧力は大きく減少する。また、温度保持中には、高圧セルを構成する物質の熱的軟化や試料の焼結・相転移が起こり、試料圧力が減少する。一方で、熱圧力の効果により試料の圧力は上昇する。試料圧力は、任意時間中の圧力変化の平均であるため、このような複雑な圧力変化は、試料圧力におおきな誤差を生じさせる。（２）遅い相転移反応。多くのマントル主要構成鉱物は、深さと共に再構成型相転移を起こす。この相転移は、比較的低温では必ずしも起こすらず、相転移の閾温度以上で反応が始まる。その為、目標温度に達する前に相転移が始まり、相転移温度に誤差を生じる。また、一度再結晶化すると、試料中の欠陥密度が大幅に減少し、反応性が著しく低下するため、目標温度に達する前に結晶化した相は、目標温度に達した後も準安定に残る可能性があり、相安定性の判断に影響を与える。

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

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

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

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

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

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

はじめに

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

実験

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

結果

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

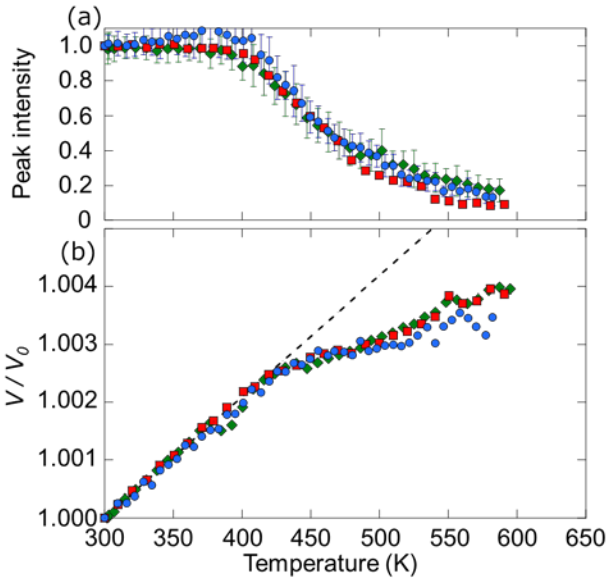


Fig. 1 (a) Bridgmanite peak intensities as a function of the temperature. (b) Relative volume (V/V_0) as a function of the temperature. The dashed line shows the thermal expansion extrapolated from the data bellow 400 K assuming a linear correlation.

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

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

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

Discoveries of hydrous minerals in diamond such as such as phase Egg and phase δ [1, 2] suggest that water is transported into the mantle transition zone and lower mantle. We studied the phase relations of MgO-Al_2O_3-H_2O system under the uppermost lower-mantle conditions and we clarified the partitioning of aluminum and hydrogen between bridgmanite and hydrous minerals such as hydrous phase δ-H solid solution and aluminous hydrous phase D. Bridgmanite coexists with hydrous D and phase δ-H at 25-28 GPa and temperature up to 1100 °C. Hydrous phase D becomes unstable and bridgmaite coexists only with hydrous phase δ-H above this temperature, while hydrous phase δ-H dehydrates up to 1400 °C in this pressure range. Aluminum is strongly partitioned to both aluminous phase D and phase δ-H resulting in alumina depletion in bridgmanite under the wet conditions. Fourier transform infrared spectroscopy indicates that bridgmanite contains undetectable water when it coexists with these hydrous phases, showing strong hydrogen partitioning into hydrous phases, such as phases D and δ-H. This strong partitioning of hydrogen in hydrous phases is consistent with the strong water partitioning into superhydrous phase B and depletion of hydrogen in bridgmanite [3]. Depletion of alumina in bridgmanite changes the phase relations in hydrated slabs, i.e., the pressures of the garnet-bridgmanite which could originate the seismic reflectors at the top of the lower mantle [4]. The post-perovskite transformation boundaries decrease under the wet conditions coexisting with these hydrous phases [5]. The shift of the phase boundary can explain also the depth of the D" layer which is shallower than the dry post-perovskite boundary in peridotite [6]. The dry nature of bridgmanite coexisting with hydrous phases suggests that bridgmanite cannot be the water reservoir at least in the upper part of the lower mantle and can result in a dry rheology of the wet lower mantle.

References

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

Key words: bridgmanite, hydrous phase δ, hydrous phase D, phase relation, lower mantle

*Corresponding author: eohtani@tohoku.ac.jp

Oral presentation

R3: High-pressure science and deep Earth’ s material

Chairperson:Takaaki Kawazoe(Hiroshima Univ.), Masayuki Nishi(Osaka Univ.)
Sun. Sep 18, 2022 9:00 AM - 12:15 PM B253 (Adv. Edu. Res. Bldg. E-2F)
[Chairperson]
Takaaki Kawazoe: R3-01 - R3-06
Masayuki Nishi: R3-07 - R3-12

10:30 AM - 10:45 AM

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

©Japan Association of Mineralogical Sciences

カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の熱膨張率の決定

糀谷浩*、郷内芽衣、稲熊宜之（学習院大理）、赤荻正樹（東大院理）

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

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

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

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

体積の熱膨張率 α が温度 T の 1 次関数（$\alpha = a+bT$）であるとし、$\ln(V/V_0) = a(T-303)+0.5\times b(T^2-303^2)$ の式を格子体積 V と温度 T のデータに最小二乗フィットすることにより、熱膨張係数は $a = 2.46(13)\times10^{-5}$ (1/K), $b = 1.2(3)\times10^{-8}$ ($1/K^2$) と決定された。ここで、V_0 は 303 K での格子体積である。図 1 に本研究で得られた α を示す。状態方程式のフィッティングにより求められた Sueda et al. (2009)の α と比較すると、本研究の方が温度依存性は小さい。また、Kojitani et al. (2013)により分光学的情報とグリューナイゼンの関係式を用いて推定された α は、約 400 K 以上の温度において本研究によるものと概ね一致しており、α の推定方法が妥当であったことを示唆する。

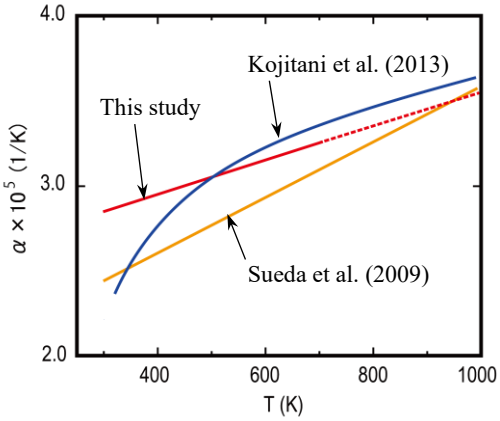


図 1. カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の熱膨張率の比較.

引用文献

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

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

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響

山口和貴*、川添貴章、井上徹（広島大・院先進理工）、境毅（愛媛大・地球深部）

Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite

Kazutaka Yamaguchi*, Takaaki Kawazoe, Toru Inoue (Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.)
Takeshi Sakai (Geodynamics Research Center, Ehime Univ.)

1. はじめに

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

2. 実験方法

出発物質にはサンカルロス産カンラン石の粉末を用いた。出発物質は酸素分圧バッファーとともに Au カプセルに封入した。高温高圧実験は、広島大学設置の川井型マルチアンビル装置 MAPLE600 を用いて行った。実験は 16.6 GPa で 1300℃と 1500℃の条件でそれぞれ 2 回行った。これらの温度圧力条件を 10 分から 30 分保持し急冷した。酸素分圧は Re-ReO_2 バッファーと Mo-MoO_2 バッファーを用いて制御した。

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

ウォズリアイトの含水量測定は FTIR を用いて行った。

Keywords: Wadsleyite, Ferric iron, Oxygen fugacity
*Corresponding author: m213373@hiroshima-u.ac.jp

3. 結果および考察

1500℃で Re-ReO_2 バッファーを用いた高酸素分圧の条件で急冷結晶が観察された。一方、Mo-MoO_2 を用いた低酸素分圧の条件では急冷結晶は観察されなかった。（図 1）

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

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

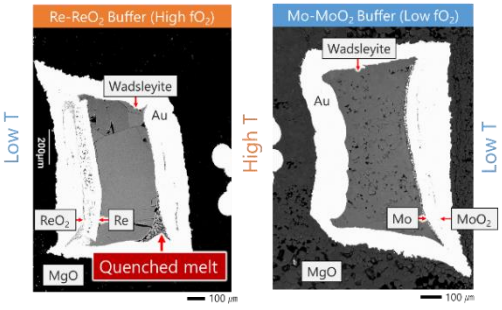


図 1　14.6 GPa、1500℃の反射電子像

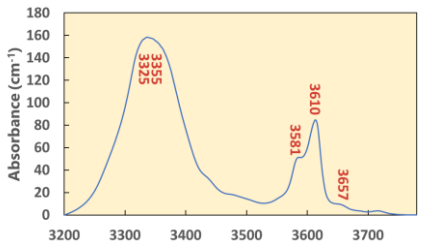


図 2　14.6 GPa、1400℃の FTIR スペクトル

Si の固溶が hcp 鉄の水素化による体積膨張へ与える効果の探索

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

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

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

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

$$\Delta v_{\mathrm{H}} = \frac{V_{\mathrm{MH}_x} - V_{\mathrm{M}}}{\mathrm{Z}x} \quad \cdots(1),$$

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

出発試料として bcc-$Fe_{0.95}Si_{0.05}$ 合金を用いた。先ず、H を含まない hcp-$Fe_{0.95}Si_{0.05}$ の *P–V–T* 測定を、SPring-8 BL04B1 で行った。hcp 相安定領域まで加圧したのちに、試料を加熱した。降温過程で 100 K 毎に hcp-$Fe_{0.95}Si_{0.05}$ の単位胞体積を測定し、そこから再度加圧をして以上の工程を繰り返した。得られた *P–V–T* 関係から、状態方程式を作成し、(1)式右辺の V_{M} を得る。

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

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

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

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

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

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

References:

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

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

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

高温高圧条件下での FeS の水素化挙動

高野将大*、鍵裕之、森悠一郎 (東大・院理)、柿澤翔 (JASRI)

Behavior of hydrogenation of FeS at HPHT condition

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

地球核には H, N, O, C, Si, S などの軽元素による密度欠損が存在すると考えられているが、その存在比は十分に制約されていない。H は高温高圧条件で親鉄性を示し、S は始原的隕石に多く含まれるため、共に核の重要な軽元素候補である。FeS には低圧側に高スピン相、高圧側に低スピン相があり、Urakawa et al. (2004)は低スピン相の状態方程式を求めた。これに基づき、Shibazaki et al. (2011)では水素源に $LiAlH_4$ を用い、FeS IV 相と FeS V 相の水素化による体積膨張を高温高圧下での X 線回折測定で観察した。一方、Iizuka-Oku et al. (2021) は Fe, S, SiO_2, $Mg(OD)_2$ の混合物を用いて中性子回折実験を行い、6.7 GPa 、1000 K で Fe の水素化は確認されたが FeS V 相は水素化が確認されず、水素源の違いにより FeS の水素化挙動が異なる可能性が示された。本研究では中性子回折実験で使用されているアンモニアボランを水素源とし、FeS の低スピン相の水素化の挙動を高温高圧下における X 線その場観察実験で観察した。

KEK PF-AR NE7 に設置されている高圧発生装置 MAX-Ⅲに DIA 型ガイドブロックを組み込み、2 段目アンビルに超硬アンビル(TEL = 4mm)を用いた MA6-8 方式で高温高圧実験を行った。図 1 に高圧セル構成を示す。出発試料は FeS(troilite)、試料容器は NaCl、ヒーターは TiB_2+BN を用いた。温度は WRe_3-WRe_{25} 熱電対を用いて測定し、圧力はカプセル外に設置した NaCl に対して Matsui et al. (2012) の状態方程式を用いて求めた。Run-1 では水素源としてアンモニアボランを用いて NaCl 水素化実験を行い、Run-2 では水素源を用いずに実験を行った。0-17 GPa 、300-1400 K の条件で X 線回折パターンを測定した。

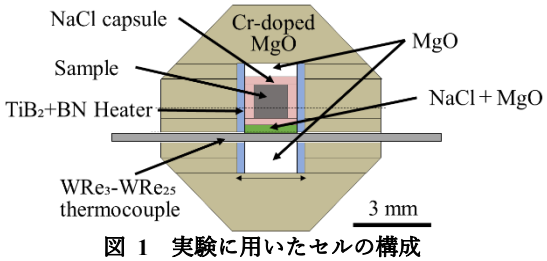


図 1　実験に用いたセルの構成

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

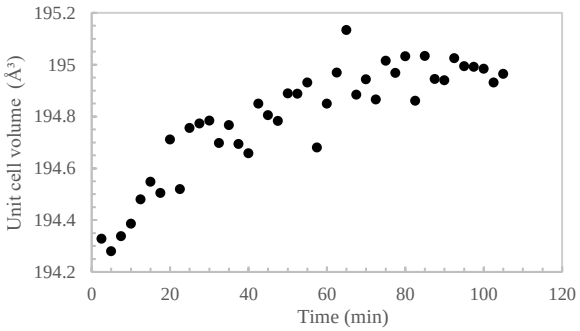


図 2　15-16 GPa、900 K での FeS Ⅳ相の単位胞体積の時間変化

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

Keywords: FeS, hydrogenation, high pressure X-ray diffraction, earth's core
***Corresponding author: kowakowayu-ko17@g.ecc.u-tokyo.ac.jp**

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

$Mn_{3-x}Fe_xO_4$ 固溶体の磁性と電気伝導度の温度と圧力変化

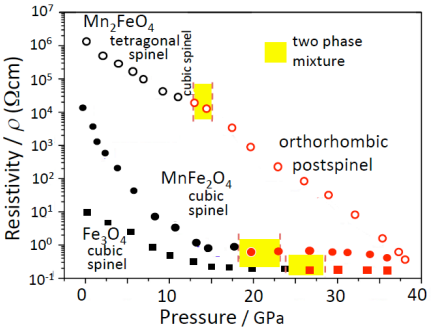
山中高光*[1,2]　Saqib Rahman[1]，服部高典[3]、小松一生[4]、平尾直久[5]、Ho-kwang Mao[1]
[1]中国高圧科学技術研究中心、[2]阪大 理、[3]JPARC 原研、[4]東大 理 地殻化学、[5]JASRI SPring-8

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

Takamitsu Yamanaka[1,2], Saqib Rahman[1], Takanori Hattori[3], Kazuki Komatsu[4], Naohisa, Hirao[5] and Ho-kwang Mao[1]

Neutron diffraction experiments have allowed precise analysis of the $Mn_{3-x}Fe_xO_4$ structure by virtue of the significant difference in coherent scattering lengths between Mn (–3.73 fm) and Fe (9.54 fm). An $Mn_{3-x}Fe_xO_4$ spinel solid solution transforms into an orthorhombic postspinel phase. X-ray Mössbauer experiments reveal the distribution of Fe^{2+} and Fe^{3+} at the tetrahedral and octahedral sites in the spinel structure. $MnFe_2O_4$ and Mn_2FeO_4 are ferrimagnetic under ambient conditions. The high-pressure postspinel polymorph is paramagnetic. Electrical conductivity shows metallization in postspinel from semiconductor under extreme conditions.

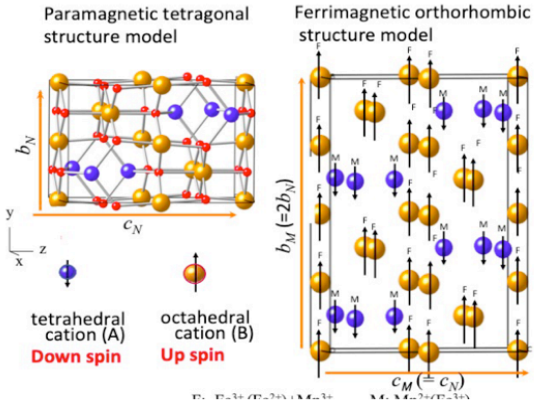
地球磁場の反転の研究のためFeイオンを含む酸化物スピネルの陽イオン分布の高圧下での研究が重要である。多くは遷移金属イオンを固溶するが，X 線原子散乱因子が極似している。$Mn_{3-x}Fe_xO_4$ 固溶体の構造解析で，X 線散乱因子は Fe(26)，Mn(25)であるが，中性子散乱振幅は Mn(-3.73 fm)と Fe (9.54 fm)で散乱能が著しく異なり，中性子回折構造研究や磁気散乱観測に非常に有意義である。JPARC PLANET で，1200℃で 40GPa 高圧までの実験を行なった。磁性と電気伝導度の圧力変化測定のために、^{57}Fe isotope をドープした $MnFe_2O_4$ と Mn_2FeO_4 スピネル試料を合成し，SPring-8 BL-10XU での高圧下での X 線 Mössbauer 実験をおこなった。スピネル固溶体は全領域で高圧相のポストスピネルに転移する。Fe^{2+}と Fe^{3+}分布を解明し、内部磁場（微細構造）の測定をした。スピネルの相はフェリ磁性で、ポストスピネル相は常磁性に転移する。



電気伝導度の圧力変化

またスピネルの電気伝導度の温度と圧力変化を測定した。スピネル相は半導体で電気伝導は六配位位置の電子の超交換ホッピングによって行われる。Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷移動を示し、従って $MnFe_2O_4$ が Mn_2FeO_4 に比して高い導電性を示す。

ポストスピネル相は加圧により半導体から金属転移することが証明出来た。また DFT と DFMT 計算を用いて Mn_2FeO_4 ポストスピネルの 26.8 GPa の電子状態が金属化している事を確認した.



$MnFe_2O_4$,スピネルのパラ磁気構造とフェリ磁気構造

$MnFe_2O_4$,スピネルのパラ磁気構造とフェリ磁気構造

Keyword: $Fe_{3-x}Fe_xO_4$ solid solution, neutron diffraction, magnetic transition, electrical conduction, high-pressure physical property

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

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

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

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

[Chairperson]
Masao Ban: S1R6-01 - S1R6-03
Tatsuhiko Kawamoto: S1R6-04 - S1R6-06
Morihisa Hamada: S1R6-08 - S1R6-10
Atsushi Kamei: S1R6-11 - S1R6-13

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

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

*Yukiyasu Tsutsumi[1], Kenichiro Tani[1] (1. Department of Geology and Paleontology, National Museum of Nature and Science)

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

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

*Masaaki Owada[1], Satoko Matsumoto[2], Atsushi Kamei[3] (1. Yamaguchi Univ. Sci., 2. Kikukawa J-high sch., 3. Shimane Univ. Sci.)

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

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

*Atsushi Kamei[1], Naoko Iioka[2], Yoshimitsu Suda[3], Kanta Naito[4] (1. Shimane Univ., 2. Nihon Chiken Co.,Ltd, 3. Nagasaki Univ., 4. Chiba Univ.)

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

[S1R6-04] Crystallization experiments of supercooled rhyolitic melt

*Tamotsu Sugawara[1], Shumpei Yoshimura[1] (1. Hokkaido Univ. Sci.)

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

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

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

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

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

*Tomoaki Matsui[1], Tsuyoshi Tateyama[1] (1. Kagoshima Univ. Educ.)

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

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

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

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

*Ikuo Okada[1], Tomoyuki Shibata[1], Masako Yoshikawa[1], Hidemi Ishibashi[2], Takeshi Sugimoto[3], Yasutaka Hayasaka[1] (1. Hiroshima Univ. , 2. Shizuoka Univ., 3. Geothermal Engineering Co., Ltd.)

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

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

*Takehiro Hirayama[1], Tomoyuki Shibata[1], Masako Yoshikawa[1], Yasutaka Hayasaka[1], KAUSHIK DAS[1], Keiji Takemura[2] (1. Hiroshima Univ. Sci., 2. Kyoto Univ.)

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

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

*Masao Ban[1], Shun Kanno[1], Motohiro Sato[1], Takumi Imura[1] (1. Yamagata University)

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

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

[Presentation award entry]

*Yuka Taniwaki[1], Kazuya Shimooka[1], Satoshi Saito[1] (1. Ehime Univ. Sci.)

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

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

[Presentation award entry]

*Kazuya Shimooka[1], Yasuhiro Ogita[2], Satoshi Saito[1] (1. Ehime Univ., 2. JAEA)

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

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

[Presentation award entry]

*Alexey Kotov[1], Satoshi Okumura[1], Kenji Shimizu[2], Isoji Miyagi[3], Masaoki Uno[1], Noriyshi Tsuchiya[1] (1. Tohoku Uni, 2. Jamstec, 3. AIST)

白亜紀花崗岩類の年代から見る九州と他地域との関係

堤　之恭・谷　健一郎（国立科博）

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

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

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

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

花崗岩類の年代は，中部九州では，南端の肥後帯で一部113 Maの貫入岩が存在するが109～108 Maに集中し，北部では106 Maに集中するが，北端の草野花崗岩は98 Maを示した．北部九州では，南部で100～95 Ma，中部では92 Maまで若くなるが，ここから一転，北部では112～108 Maと，再び古くなる．つまり九州の白亜紀花崗岩は，南（海洋側）から北（大陸側）に向かって単調に若くなるのではなく，北部九州中部を中心として大陸側と海洋側双方に向かって古くなるという年代傾向を持つ．中国・四国地方の白亜紀ー古第三紀花崗岩類は大陸側に向かって若くなる傾向を持つ（Iida et al., 2015）が，これは領家ー山陽帯が九州まで連続するならば，北部九州中部以南に限定されることを示す．一方，朝鮮半島の白亜紀花崗岩類の年代は，黄海沿岸～北朝鮮にかけて119 Ma～106 Ma，南東方向に向かうにつれて97～87 Ma，85～82 Maとなり，半島南東端にあたる慶尚盆地の花崗岩類は76～70 Maを示し，大陸側に向かって古くなる年代傾向を持つ（Kim et al., 2016）．

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

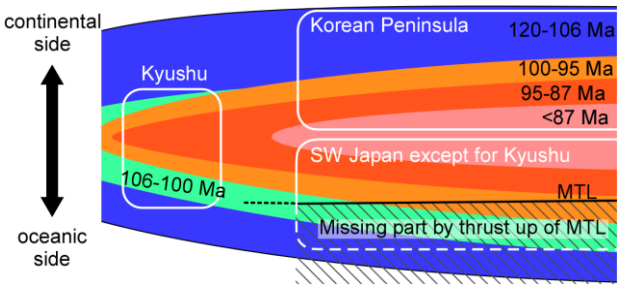


Figure. Schematic age distribution map of Cretaceous granitoids before Japan Sea formation.

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

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

*Corresponding author: ytsutsu@kahaku.go.jp

山口県下関市北西部，山陽帯津波敷閃緑岩のマグマ過程と組成的特徴

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

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

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

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

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

津波敷閃緑岩は下関市北部，津波敷海岸の南北約 1 km にわたり連続して露出し，前期白亜系脇野亜層群を貫く。閃緑岩体は場所によって粒度が変化し，全体に不均質である。しかし，異なる岩相間に貫入関係は認められない。ここでは構成鉱物種とその量比によって，閃緑岩，石英閃緑岩およびトーナル岩に区分する。閃緑岩は分布域の北部に，石英閃緑岩とトーナル岩は南部に露出する。閃緑岩は等粒状組織を示し，主に角閃石と斜長石を含み，しばしば両輝石を伴う。石英閃緑岩は輝石を欠き，黒雲母と石英を含む。トーナル岩は有色鉱物として主に黒雲母を含み色指数は 15 未満で，まれにカリ長石を伴う。全ての岩相に磁鉄鉱とチタン鉄鉱が含まれる。石英閃緑岩から分離した黒雲母の K–Ar 年代は 90 ±2 Ma を示す。ハーカー図では，一連のトレンドを示し，分化した岩石でも K_2O が 3 wt%を超えることはない。εSrI-εNdI 図（90 Ma で補正）は，また閃緑岩体内で同位体組成に違いはなく，bulk earth 付近にプロットされる。そこで，組成変化の原因を閉鎖系での分別結晶作用と考え，マスバランス計算とレイリー分別モデルで検証した。その結果，両輝石，ホルンブレンドおよび斜長石を分別することで，親マグマの閃緑岩 (SiO_2 =53 w%)からもっとも分化したトーナル岩 (SiO_2 =67 wt%)を形成できることが明らかとなった。

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

Key words: Sanyo belt, Magmatic processes, Magmaic activity, Tsubashiki diorite complex
*Corresponding author: owada@yamaguchi-u.ac.jp

隠岐島後および北部九州の黒曜石の原産地推定研究

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

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

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

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

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

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

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

北部九州の黒曜石の化学組成による原産地研究は長岡ほか（2003）に網羅的な報告がある．また隠岐と壱岐に関しては隅田ほか（2016，2018）や Suda et al.（2021）に詳細かつ総括的な報告がある．本研究ではこれらに記載された原産地に加え，幾つかの遺跡調査等も含めて 76 の黒曜石試料を得て波長分散型蛍光X線分析装置による全岩化学分析を実施した．判別法の研究には既存研究の報告データも加えて 200 試料を扱った．原産地の数は全部で 28 カ所である．

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

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

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

過冷却条件における流紋岩質メルトの結晶化実験

菅原維・吉村俊平（北海道大学）

Crystallization experiments of supercooled rhyolitic melt

Tamotsu Sugawara*, Shumpei Yoshimura (Hokkaido University)

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

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

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

結果：実験産物には結晶と気泡が形成されていた。試料表面にはクリストバル石のみの層、その内側に球顆が横一列に連なった層が形成され、どちらも加熱時間とともに厚さを増していった。一方、試料の内部のメルト内にも球顆が形成され、体積分率は時間とともに増加した。すべての球顆は斜長石とシリカ鉱物の集合体（単結晶のサイズは幅 200–500 nm，長さ 1–5 μm）で構成されていた。試料内部には気泡も形成され、気泡体積分率は時間とともに増加した。また、ガラス含水量は 24 h より長い実験では 1 wt%（100 気圧での平衡溶解度）に維持されていた。気泡体積分率は、球顆の形成によりメルトが二次沸騰すると仮定したときに期待される値にほぼ一致した。

考察：本実験では次のことが起きたと考えられる。まず、出発物質の表面から H_2O が拡散で溶解しメルトはまもなく H_2O に飽和した。同時に、試料表面ではクリストバル石の層が形成された。そのすぐ内側では球顆が形成され、層を作った。また、これとは別に試料内部にはメルト中に球顆が形成された。これらの結晶作用が進行することでメルトが二次沸騰を起こし、気泡を形成した。なぜ試料表面にクリストバル石が形成されたのか、なぜその内側に球顆の層が形成されたのか、については現在調査中である。

Keywords: crystallization, cristobalite, spherulite, secondary boiling

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

鬼界海底カルデラにおけるアカホヤ噴火以降のマグマ供給系進化

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

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

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

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

研究目的

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

試料と分析手法

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

分析結果と議論

溶岩ドーム及び西側の火口丘から採取してきた試料は，全岩の SiO_2 含有量が 68~71 wt.%の流紋岩であり，鬼界カルデラにおける「硫黄岳後期」（2200 年前以降）の流紋岩質噴出物と同じ化学的特徴を示す．一方，東側の火口丘から採取してきた試料は，同様に流紋岩ではあるが，「硫黄岳前期」（5200 年前から 3900 年前）と「硫黄岳後期」（2200 年前以降）の噴出物の化学的特徴を示すものの合計 2 種類が含まれている．東側の火口丘は，より古い山体であると考えられる．

試料をドレッジで採取した地点に関わらず，斜長石のコア部分は An_{50}~An_{70}（組成累帯構造あり），リム部分は An_{45}~An_{50} である．斜長石コアとメルト包有物の元素分配から，メルトの含水量は 1~6 重量%と見積もられる．このことは，深度 1~8 km（圧力 20~200 MPa）における複数のマグマ溜まりにおいて，水に飽和した流紋岩質メルトの結晶分化作用が進行したことを示唆する．単斜輝石の組成は $En_{42\text{-}45}Wo_{40\text{-}44}$，直方輝石の組成は $En_{65\text{-}67}Wo_3$ であり，1 気圧の圧力を仮定して Lindsley (1983)の輝石温度計に適用すると，750~1000 ℃（平均 880 ℃）という温度が見積もられる．磁鉄鉱の組成は $Mt_{70\text{-}73}Usp_{27\text{-}30}$，イルメナイトの組成は $Hm_{20\text{-}30}Ilm_{70\text{-}80}$ であり，Fe-Ti 酸化物地質温度計・酸素分圧計 (Andersen and Lindsley, 1988; Andersen *et al.*, 1991) を適用すると，810~900 ℃という温度が見積もられ，輝石温度計による見積もりと誤差の範囲で一致する．酸素雰囲気は Ni-NiO バッファーに相当し，島弧マグマとしては典型的な酸素雰囲気である．

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

Keywords: Kikai caldera, Akahoya eruption, post-caldera volcanism
*Corresponding author: mhamada@jamstec.go.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

松井智彰*・立山剛吉（鹿児島大・教育）

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

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

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

本研究の目的は，桜島から噴出する火山灰に含まれる斜長石の構造状態に基づいて物質科学的に火山活動を監視するための効率的な方法を確立することである。火山灰試料は，桜島南岳山頂火口の東北東約 5 km に位置する鹿児島市立黒神小学校で採取した。採取期間は 2020 年 12 月 17 日から約 6 ヶ月間で合計 6 試料を回収した。水洗・乾燥の後，質量を測定し，ロータップ型フルイ振とう機を使用して 62 μm 未満，62～120 μm，120～250 μm，250～500 μm，500 μm 以上の 5 つにフルイ分けして，粒径が 250～500 μm の試料について砂粒組成分析をおこなった。岩片の割合が高いが，構成比が最も高い鉱物は斜長石であり，質量比の高い 120～250 μm の試料について，磁選の後，重液（ポリタングステン酸ナトリウム水溶液）を用いて比重が大きい鉱物（輝石類等）と小さい鉱物（クリストバライト等）を取り除き，斜長石を単離した。この斜長石試料について，粉末 X 線回折装置（CuKα 線）を用いて 21°≤ 2θ ≤ 33° の範囲で測定し，構造状態を推定するために必要な回折線データを得て，Scheidegger (1973)に従って面指数 (1-11)，(-201)，(131)，(220)，(1-31)に対応する回折線の角度 (2θ) から B (= $2\theta_{(1\text{-}11)} - 2\theta_{(\text{-}201)}$) と Γ (= $2\theta_{(131)} + 2\theta_{(220)} - 2\theta_{(1\text{-}31)}$) を求めた。今回の試料採取期間では，2013 年から 2018 年までの一連の調査結果と比べて，B／Γ プロットの分布において秩序度，化学組成ともに狭い範囲に収まっていた。また，噴火回数が多かった 2 月～4 月の期間に，より秩序度が低い構造状態の斜長石を多く含む火山灰が噴出したことも確認され，斜長石の構造状態が火山活動を監視する物質科学的指標として有効であることが示された。全岩試料では 3 °≤ 2θ ≤ 70° の範囲を測定し，COD（Crystallography Open Database）とのコンピューター照合により火山灰に含まれる主な鉱物を同定した。斜長石の化学組成は EPMA を用いて分析し，組成幅が中性長石から亜灰長石まで（$Ab_{50}An_{50}$~$Ab_{10}An_{90}$）広く確認された。今回分析した斜長石結晶には組成累帯構造が普遍的に見られた。一般的に火山灰には火成活動における様々な段階における生成物が混在していることから，単離した斜長石の回折線であっても様々な化学組成や構造状態をもつ固溶体の回折線ピークが重ね合わさったものであると認識すべきである。火山灰の全岩組成は蛍光 X 線分析装置を用いて主要 10 元素（SiO_2，TiO_2，Al_2O_3，Fe_2O_3，MnO，MgO，CaO，Na_2O，K_2O，P_2O_5）について分析した結果，SiO_2成分の質量は 60（mass%）前後で，全試料で安山岩質であり，採取期間を通して経時変化などは認められず，桜島火山のマグマ供給系に大きな変化はなかったと推定された。今回の調査では，重液分離により斜長石を単離することによって，これまでより精密に構造状態を推定することが可能になった。また，噴火回数が多い期間に噴出した火山灰中の斜長石がより低い秩序度を示す傾向が確認された。今後も火山灰を構成する鉱物の構造状態に関するデータを蓄積し，地球物理学的観測データの経時変化とも照らし合わせることで，火山活動を監視する新たな視点を提供することになると期待される。

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Oral presentation

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

Chairperson: Atsushi Kamei(Shimane Univ.), Tatsuhiko Kawamoto(Shizuoka Univ.), Morihisa Hamada(JAMSTEC), Masao Banno(Yamagata Univ.)
Sun. Sep 18, 2022 9:00 AM - 12:15 PM B351 (Adv. Edu. Res. Bldg. E-3F)
[Chairperson]
Masao Ban: S1R6-01 - S1R6-03
Tatsuhiko Kawamoto: S1R6-04 - S1R6-06
Morihisa Hamada: S1R6-08 - S1R6-10
Atsushi Kamei: S1R6-11 - S1R6-13

10:30 AM - 10:45 AM

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

©Japan Association of Mineralogical Sciences

マグマ混合で生成した安山岩の端成分マグマの化学組成決定

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

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

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

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

我々は，これまでに，由布火山の安山岩中の角閃石と平衡なメルトの温度，圧力，主要元素・微量元素組成を系統的に推定した（岡田ほか 2021, 鉱物科学会）．由布火山の安山岩中の角閃石は，Leake (1968)の分類に基づくと，パーガサイト（Prg; Si = 5.8–6.2 atomic per formula unit (apfu)）とマグネシオホルンブレンド（Mhb; Si = 6.5–7.0 apfu）に分けられる．また，Prg と Mhb との平衡共存メルト（それぞれ以下，melt-Prg と melt-Mhb とする）の温度，圧力，主要元素・微量元素組成の推定結果から，主に以下の二点が明らかになった：(1) 両メルトはそれぞれ，異なる地球化学的特徴を有し，由布火山下に異なる温度・圧力条件で存在する；(2) 由布火山の安山岩マグマが生成していく過程で両メルト同士の混合が起きた．

本発表では，由布火山の安山岩マグマを生成したマグマ混合端成分の化学組成を直接的に推定した方法について報告する．マグマは，鉱物とメルトの混合物である．由布火山の安山岩に含まれる主要な斑晶鉱物のうち，An に富む斜長石，Prg，単斜輝石が苦鉄質マグマ由来，An に乏しい斜長石，Mhb，斜方輝石が珪長質マグマ由来と考えられている（太田ほか, 1990; 太田・青木, 1991）．そこで，SiO_2 量と Y 濃度の関係において，An に富む斜長石，Prg，単斜輝石，melt-Prg の混合関係から苦鉄質マグマの取り得る組成範囲を推定した．同様に，珪長質マグマの取り得る組成範囲も，An に乏しい斜長石，Mhb，斜方輝石，melt-Mhb の混合関係から推定した．この際，斜長石の Y 濃度を，斜長石‐メルト間の Y の分配係数が低い（Bindeman and Davis, 2000; Dohmen and Blundy, 2014; Padilla and Gualda, 2016 and reference therein; Iveson et al., 2018）ことから 0 と仮定した．また，単斜輝石，斜方輝石の Y 濃度は，分配係数（Bédard, 2014 and reference therein; Brophy et al., 2011; Czuppon et al., 2012）と melt-Prg，melt-Mhb の Y 濃度を組み合わせることで推定した．なお，SiO_2 量は太田ほか（1990）の報告値を用いた．一方で，マグマ混合によって生成されたマグマの化学組成は，元素‐元素の関係図上で両端成分の組成を結んだ直線的トレンドを作る．このことに基づいて，推定したマグマの取り得る組成範囲と，由布火山の安山岩全岩の SiO_2 量と Y 濃度の関係を直線近似した線が重なる領域から，苦鉄質端成分マグマと珪長質端成分マグマはそれぞれ，$SiO_2 \approx 45$ wt. %, Y ≈ 10 ppm，および，$SiO_2 \approx 68$ wt. %, Y ≈ 21 ppm であると推定した．また，推定した苦鉄質・珪長質端成分マグマの SiO_2 量を，他元素と SiO_2 の関係の直線近似式に代入することで，他元素の濃度も推定した．本研究は，これまで一意的に決定することが困難であった，マグマ混合端成分を直接的に特定したものであると考えられる．

Keyword: andesite, amphibole, magma mixing, Yufu volcano
Corresponding author: ikuo-okada@hiroshima-u.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

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

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

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

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

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

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

東北日本、吾妻山の最新マグマ噴火ユニットをもたらした浅部マグマの活性化過程

伴雅雄・菅野舜・佐藤初洋・井村匠（山形大）

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

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

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

吾妻山は東北日本火山フロントに位置する大型の成層火山である。本研究では吾妻山の最新マグマ噴火ユニット（大穴ユニット）の岩石学的研究を行い、噴出物をもたらした浅部マグマの活性化過程を解明した。大穴ユニットはブルカノ式降下火砕岩からなる。含まれる多数の火山弾は暗灰色と明灰色タイプに分類される。両者共かんらん石直方輝石単斜輝石安山岩で、全岩 SiO_2量は前者は 58-59.5%、後者は 60-63%である。SiO_2組成変化図上では全ての噴出物は直線上にプロットされる。

斑晶は組織・組成に多様性がある。輝石斑晶は、コア組成が低 Mg で外縁部に~80μm の高 Mg 帯を持つものと持たないもの、および高 Mg 単斜輝石のコアにパッチ状に高 Mg 直方輝石と低 Mg 単斜輝石を含むものが認められる。かんらん石斑晶は正累帯タイプと逆累帯タイプのものが認められる。正累帯のものはコアが Fo_{84} 程度で外縁部が Fo_{82} 程度、逆累帯のものはその逆の組成を示す。Fo_{84} 程度の部分にクロムスピネルを包有している。斜長石斑晶は、波動累帯構造にパッチ状構造が重複したコアを持つもの、蜂の巣状構造を示すコアを持つもの、均質なコアを持つものが存在する。波動累帯構造-パッチ状構造タイプの低 An、高 An 部、蜂の巣状タイプの核部、均質タイプの核部の組成は各々An_{55-65}、An_{70-90}、An_{70-90}、An_{80-90} 程度である。

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

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

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

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

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

谷脇　由華、下岡　和也、齊藤　哲(愛媛大)

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

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

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

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

結果　ジルコンのカソードルミネッセンス像観察より, ジルコンにはコア部とリム部が認められ, メルト包有物はその両者に認められた．EDS 分析から, メルト包有物は SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O, K_2O を含む花崗岩質組成を持ち，SiO_2 含有量（74.6~79.9 wt% SiO_2）はジルコンを抽出した試料の全岩化学組成（71.8 wt% SiO_2）より高い.

考察　ハーカー図において, メルト包有物の組成は岩体の全岩化学組成トレンドの SiO_2 含有量の高いところに位置する．したがって，ジルコンは結晶成長時に鉱物粒間の分化したメルトを包有物として取り込んだものと考えられるが, このことは偏光顕微鏡観察からジルコンが主成分鉱物粒間に認められることと調和的である. また圧力検討のために，メルト包有物組成をノルム Qz-Ab-Or 図に投影した. 多くのメルト包有物はおよそ 180 MPa 以下を示し，低圧を示唆する御内岩体の野外産状と調和的である. 一方で 300 MPa 以上の高い圧力を示すメルト包有物もあり, これらは Qz-Ab-Or 図を用いた圧力見積もりの前提となる石英と長石に飽和したメルトの組成を保持していない可能性が高い．そこで，メルト組成が石英と長石に飽和していたかの自己評価が可能な Rhyolite-MELTS 地質圧力計を用いた圧力検討を行った. その結果, リム部のメルト包有物から 114～80 MPa（N＝4）の圧力が得られ, その平均値と標準偏差から御内岩体の固結圧力として 91±13 MPa（深度 3.5km 程度）を見積もった．このように，ジルコンメルト包有物の組成解析により，花崗岩体の定置深度を制約できる可能性がある.

Keywords: melt inclusion, granite, zircon, emplacement depth
*Corresponding author: ytaniwaki.mi03@gmail.com

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

西南日本愛媛県梶島に分布する珪長質岩の鉱物・全岩化学組成

下岡和也(愛媛大)、小北康弘(JAEA)、齊藤哲(愛媛大)

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

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

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

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

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

2.1. 塊状岩相内部のポイキリティック組織　ポイキリティック組織は、等粒状組織を呈する塊状岩相中にパッチ状に産し、カリ長石が融食縁を示す斜長石、球状の石英、自形～半自形の黒雲母を包有する。モード組成による分類ではアダメロ岩の組成を示す。球状石英は、CL 像で粒の外形とは非調和な不定形のコアを観察できる。

3. 全岩化学組成　当地域の珪長質岩について、塊状岩相は SiO_2含有量 73.2~75.7 wt%、K_2O 含有量 3.4~5.5 wt%、塊状岩相は SiO_2含有量 72.0~72.9 wt%、K_2O 含有量 0.9~3.0 wt%の組成範囲を示し、ハーカー図上では、岩相ごとに固有の組成トレンドを示す。ジルコン飽和温度計では 770~790℃の結晶化温度が求められた。スパーダー図や REE パターン上では Sr や Eu 異常が見られない。

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

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

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

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

Keywords：Cretaceous felsic rocks, Kajishima, Southwest Japan, Mineral and whole-rock chemical composition
*Corresponding author：shimooka19961213@yahoo.co.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

Alexey Kotov* [1], Satoshi Okumura[2], Kenji Shimizu [3], Isoji Miyagi[4] Masaoki Uno [1], Noriyoshi Tsuchiya[1]
[1.] GSES, Tohoku Univ, [2]. GSS, Tohoku Univ., [3] JAMSTEC, [4] AIST

This study is aimed at establishing the petrological features of the origin of the caldera-forming magmas of the Naruko volcano, as well as estimating the amount of H_2O accumulated in the magma chamber during evolution. Naruko caldera was formed by two eruptions: the Nizaka pyroclastic flow (c. 72 ka) and the Yanagisawa pyroclastic flow (c. 45 ka). The pumice stones of both eruptions are rhyolites (K_2O 1.5-1.8 wt %). Total erupted volume around 12.5 km^3. Phenocrysts in the mineral assemblage are plagioclase, hypersthene, quartz, magnetite, and ilmenite, which are immersed in a glassy groundmass. Low-Al Mg-Hornblend occurs as phenocryst in Yanagisawa tuffs but absent in Nizaka tuff.

Volatile concentration in melt inclusion (MI) and groundmass glasses were measured using SIMS. Volatiles content in MIs from Nizaka phenocrysts of 4.3-5.9 wt % H_2O, CO_2 <18 ppm, Cl 1.1-2.0 wt %, S <30 ppm. Volatiles content in MIs from Yanagisawa phenocrysts of 4.5-5.0 wt % H_2O, CO_2 < 20 ppm, Cl 1.2-1.8 wt %, S <40 ppm. Melts from both eruptions are H_2O- saturated. Using VolitileCalc (Newman and Lowenster, 2002) we estimated minimum saturated pressure for the melts of 1-2 kbars. Using several mineralogical barometers, we estimated pressure of 1.0-3.0 kbars for both eruptions. These estimations correspond to shallow magma chamber conditions (2.5-5.5 km depth), which are consistent with geophysical studies (Okada et al., 2014; Ogawa et al., 2014).

Based on several thermometers, Nizaka magmas has been formed under 790-830 °C and oxygen fugacity of ΔNNO to ΔNNO-0.45. However, a significant heating of magmas to a level of 870°C at the early stages of formation initiated the crystallization of specific mineral assemblage of high-Ca plagioclase and High-Mg orthopyroxene and removed amphibole from its stability field. Thus, amphibole was taken out of its field of stability in early Nizaka magmas due to increasing of temperature. The subsequent drop of temperature didn't lead to the resumption of amphibole crystallization, since melts were depleted of Mg. Crystallization of the Yanagisawa magmas also occurred under the influence of heating of more primitive magmas, which is expressed in the rhythmic zoning of minerals and olivine finds, however, the range of temperature variations is narrow between 800-840 °C, in slightly more oxidized conditions (ΔNNO+0,5), which allowed the amphibole to stabilize in the last stages of magma evolution.

We applied Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012) to modelling equilibrium batch crystallization of the most primitive known rock on the Naruko volcano. The most primitive composition of the basaltic andesite xenolith (54.7 wt% SiO_2) described in (Ban et al. 2005, sample TR-4) was taken as the starting composition. Modeling shows that the crystallization of 75-80 wt % Naruko basaltic andesites to temperatures of 800-810 °C, at a pressure of 1.5-2.0 kbar, QFM+2 and initial H_2O content of 5.0 wt% H_2O successfully reproduces the composition of the Nizaka magmas with a bulk H_2O content of about 4.9-6.0 wt %. In addition to prove the relationship between primitive magmas and Naruko caldera rhyolites, this modeling also allows us to suggest that the volume of water that is accumulated in melts corresponds to only 20 wt % of all H_2O that was obtained during the generation of rhyolites, however, it is not fixed in the compositions of melts due to limited water solubility in shallow conditions.

Based on petrographic data, melt/mineral volume ratios, MELTS results and H_2O content data, we have attempted to estimate the bulk volume of H_2O accumulated in the Naruko magmas. The total amount of H_2O stored in the chamber (dissolved in the melt) is $1.15*10^9$ tons, but bulk amount of H_2O (dissolved in the melt and separated as fluid during fractional crystallization) is $5.74\text{-}10^9$ tons. Taking that the time difference between two eruptions is 27 ka, we estimated total water input into the Yanagisawa magma chamber during this time relatively to arc length. Such estimates of the accumulation time are preliminary and probably provide the minimum estimates. But mineralogical futures of the Yanagisawa tuffs allow us to suggest that it is newly formed magma during the period between the Nizaka eruption and Yanagisawa eruption (27 ka). Based on the above, the H_2O input into the upper crust is estimated at 4.82 $t/yr/m_{(arc_length)}$ based on only accumulation in melt and 29.1 $t/yr/m_{(arc_length)}$ based on bulk amount of H_2O including separated fluid. Arc length was taken based on assumption that the diameter of the magma chamber equal to the distance between caldera rims (7 km). (Kimura and Nakajima, 2014) estimated the total H_2O flux into the crust in NE Honshu subduction zone is ~13 t/y/m. Regarding this data, we conclude that one caldera-forming magma system can serve as a spot for discharge of the subduction zone by volatiles, i.e., as a place through which more H_2O is realized per unit time than on average accumulates in the island arc.

Keywords: Caldera eruptions, Water content, Water flux, Rhyolite-MELTS
***Corresponding author**: kotov.alexey.s1@dc.tohoku.ac.jp

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 Takeda[1], Hiroki Okudera[2] (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 Sugiura[1], Masanori Horie[1], Yasuko Saito[3], Takashi Endo[3], Kodai Niitsu[2] (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-Li_2O-V_2O_5 Flux

*Toshiya Abe[1] (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 Ohfuji[1], Haruki Urazoe[1] (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 $CaTiO_3$ perovskite 2

*TAKAYA NAGAI[1], NAOKI TAKAKURA[1], YOSUKE MATSUMOTO[1], YU TAGUCHI[2], XIANYU XUE[3] (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 PtP_2,$PtSb_2$,$AuSb_2$.

*Akira Yoshiasa[1], Makoto Tokuda[1], Ginga Kitahara[1], Akihiko Nakatsuka[2], Kazumasa Sugiyama[3] (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 ($Na_2AlSi_3O_8OH$): Unraveled by multi-nuclear NMR and first-principles calculation**

*Xianyu Xue[1] (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 Yamane[1], Toru Kawamata[1], Kazumasa Sugiyama[1], Eriko Ohshima[2] (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 Kagi[1], Shiho Marugata[1], Yuta Ijichi[1], Kazuki Komatsu[1], Xianyu Xue[2], Kazumasa Sugiyama[3] (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 Kyono[1], Hiroki Hasegawa[1], Satoru Okada[1] (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 Momma[1], Hiroyuki Takakura[2] (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 NORITAKE[1] (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よ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℃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砕き、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。

充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
*Crresponding author: tetsuyoshii@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。

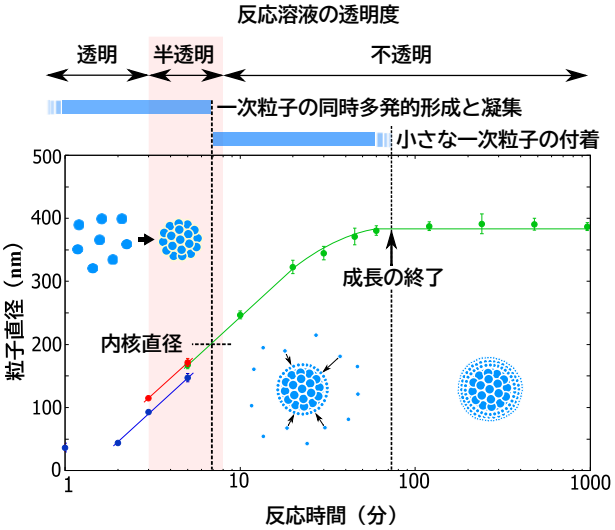


図 1. Stöber コロイドの形成過程

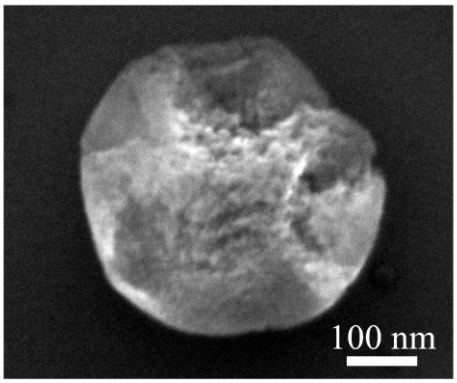


図 2. Stöber コロイドの破断面の SEM 像

無機的なシリカ―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。炭酸カルシウムの一種であるバテライトにシリカをドープすると、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プ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℃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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

$CaO-MgO-Li_2O-V_2O_5$ 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 $CaO-MgO-Li_2O-V_2O_5$ Flux

Toshiya Abe* (Yamaguchi Univ.)

シリカ結晶を目的とした $CaO-MgO-Li_2O-V_2O_5$ ($CaO=0.35$)フラックスを用いた実験を，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℃からの等速冷却実験では，900~780℃で石英(Qtz)，トリディマイト(Trid)，クリストバライト(Crist)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℃の等温加熱実験では Crist が認められた。シリカ 15wt%，840℃(Qtz 安定領域）と 900℃(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℃に較べ，900℃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℃でも追加の補足実験を行った(1000℃でも一部実施)。

シリカ 10wt%, 900℃(Trid 安定領域下)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℃)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 からも，高温の方が Trid のみへの変化が短時間で完了すること

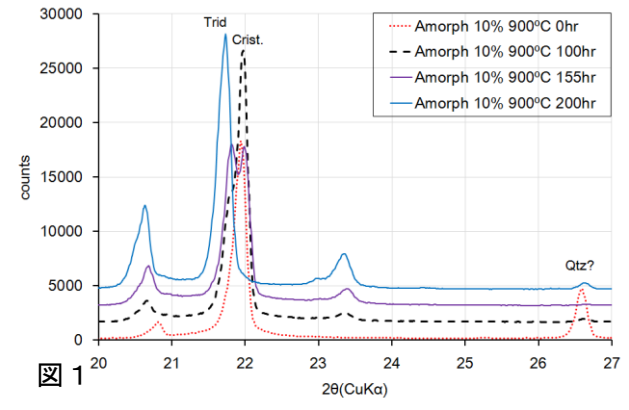


図 1

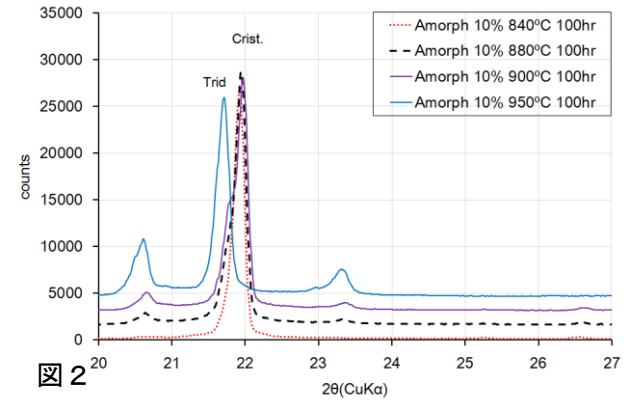


図 2

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℃, 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 ー予察報告ー

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 ºC 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，水稲用肥料として 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パ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，微粉砕した軽石試料 2 g に 5M 濃度の KOH 溶液を一定量加え，80℃で乾燥させた後，電気炉中で 800℃，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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

含 Al-$CaTiO_3$ 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 $CaTiO_3$ perovskite 2

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

Structure variations of Al-bearing $CaTiO_3$-perovskite, $Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-\delta}$, 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 ^{27}Al -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 Ti^{4+}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，$MgSiO_3$ ブリッジマイトへの Al^{3+}の固溶と，それに伴う弾性的な変化や水の固溶に興味が持たれている。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，$CaTiO_3$ ペロブスカイトへの Al^{3+}の固溶に着目し，固溶に伴う構造変化と固溶限界について検討を行ってきた。昨年度の年会においては，$0 \leq x \leq 0.25$における，$Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-\delta}$の XRD と ^{27}Al-NMR 測定の結果から，Al^{3+}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$Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-\delta}$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 ^{27}Al-NMR データが，$x = 0.1, 0.15, 0.2$の試料の ^{27}Al-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 $CaCO_3$, Al_2O_3, TiO_2 を出発試料として，合成後$Ca(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-\delta}$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℃での焼成・混合を 5～8 回繰り返した後，最終的に 1300℃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，^{27}Al-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 ^{27}Al-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，$x = 0.1$~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に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 $CaTiO_3$, morphotropic transition, XRD, ^{27}Al-NMR
*Corresponding author: nagai@sci.hokudai.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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。

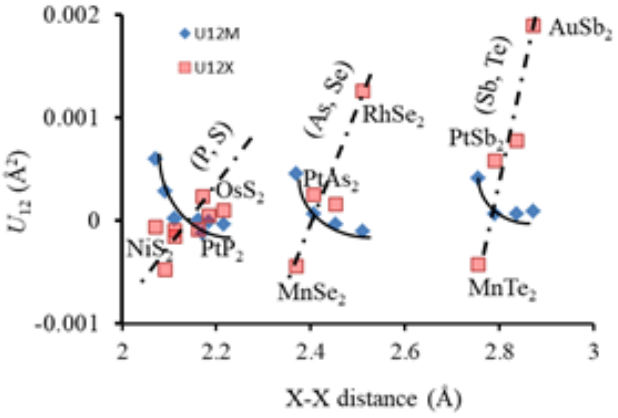


Fig. 1. Anisotropic thermal parameter U_{12} versus X–X distances in MX_2 pyrite-type compounds.

[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

©Japan Association of Mineralogical Sciences

ウッシング石($Na_2AlSi_3O_8OH$)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 ($Na_2AlSi_3O_8OH$): Unraveled by multi-nuclear NMR and first-principles calculation

Xianyu Xue* (Okayama Univ., IPM)

Introduction. Ussingite ($Na_2AlSi_3O_8OH$) 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···O2-T3 configuration, with a short hydrogen-bonding O8···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 ^{1}H, ^{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 PSlibary) was adopted.

Results & Discussion. ^{1}H-^{29}Si CPMAS NMR of ussingite revealed three main peaks near -84.2, -87.9 and -96.5 ppm, which may be attributed to Q3(1Si2Al), Q3(2Si1Al) and Q4(3Si1Al), 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 Q3(3Al), Q3(3Si) and Q4(3Si1Al)(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]. ^{1}H 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 ^{1}H 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 ^{1}H 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 ^{1}H 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 ^{1}H 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 崚*，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：$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$）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 ℃付近で，明瞭なブラッグピークを示さない santabarbarite （$Fe_3(PO_4)_2OH_3 \cdot 5H_2O$）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 ℃までの高温その場単結晶構造解析と santabarbarite（vivianite を 120, 500 ℃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（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）とリン酸水素ナトリウム（$(NH_4)_2HPO_4$）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 ℃， 22 ℃, 77 ℃および 90 ℃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 $RDF_{Fe}(r)$を得た．

結果および考察

90 ℃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 *C*2/*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（$Fe_3(PO_4)_2OH_2 \cdot 6H_2O$）[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 $RDF_{Fe}(r)$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 $RDF_{Fe}(r)$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 ℃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．

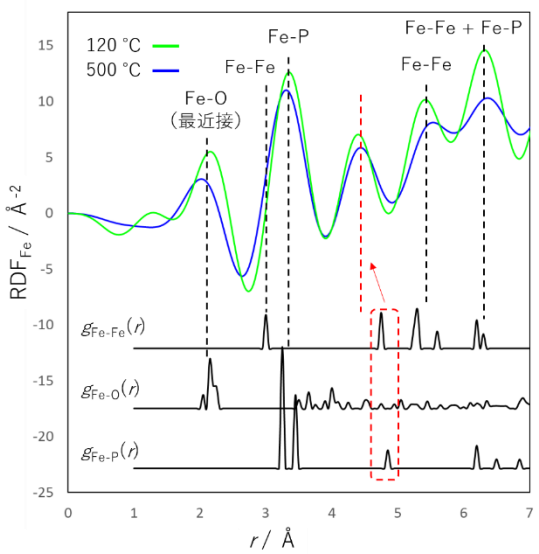


図 1. Santabarbarite の RDF と vivianite の結晶構造から計算される Fe に関する部分二体相関関数の比較

[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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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、ファーテライトの 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 を含有するカルサイトでの 113 反射の消失は室温条件で観察されており、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℃で 2 時間加熱することで Ba を結晶構造中に取り込んだカルサイトを得た。^{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。CaK 吸収端 XAFS スペクトルは KEK PF の BL-12C で測定した。低温条件での 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。

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

Portlandite $Ca(OH)_2$ 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 $Ca(OH)_2$

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 $Ca(OH)_2$ は, 炭酸塩化反応 [$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$]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℃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.

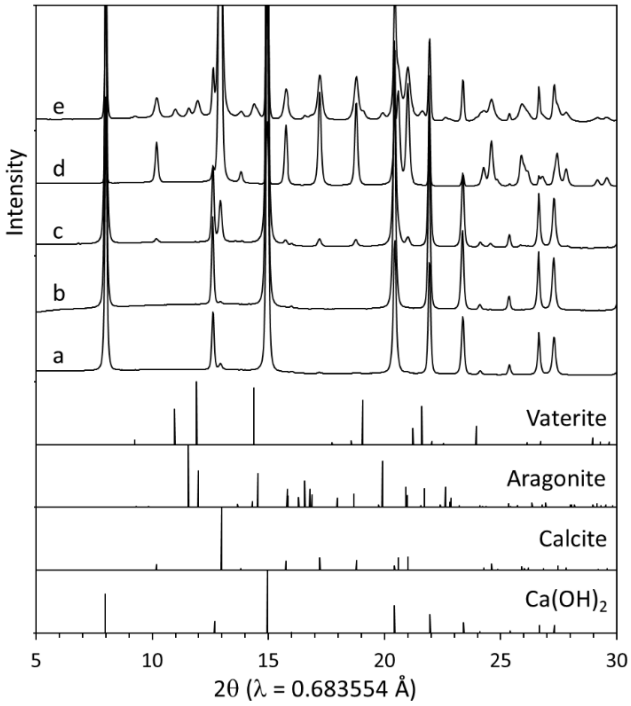


図 1. 放射光粉末 XRD パターン. (a)出発物質の portlandite および, (b) RH = 0%で 3 週間, (c) RH = 30%で 2 日間, (d) RH = 99%で 24 時間, (e) RH = 60%で 2 週間 CO_2 雰囲気に晒した portlandite.

Keywords: Carbon dioxide Capture and Storage (CCS), Portlandite, calcite, aragonite, vaterite
*Corresponding author: kyono@geol.tsukuba.ac.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 に icosahedrite ($Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$)が、2015 年には decagonite ($Al_{71}Ni_{24}Fe_5$)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 (**V**isualization for **E**lectronic and **ST**ructural **A**nalyses) 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、フェイゾン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ず、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。

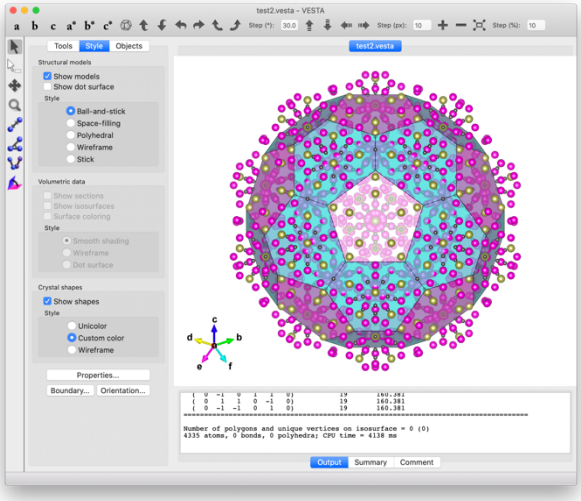


図.1: 仮想的な準結晶外形図に重ね合わせた Yb–Cd 正二十面体準結晶の原子配列。

Keywords: quasicrystal, aperiodic structure, VESTA

*k-momma@kahaku.go.jp

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 fort 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 SiO_4 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 Okuchi[1], Yuhei Umeda[1], Naotaka Tomioka[2], Yusuke Seto[3], Takeshi Yamada[4] (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 Yokoyama[1], Satoki Shintaku[3], Naoki Nishiyama[2] (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 Tsukimura[1], Kazuko Manpuku[1], Yoko Miyoshi[1], Masaya Suzuki[1], Tetsuichi Takagi[1], Shin-ichiro Wada[2] (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 Wei[1], Hiromi Konishi[1] (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 Yamazaki[1], *Jun Kawano[1], Noriaki Ozaki[2], Kyoto Miwa[3], Takaya Nagai[1] (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 Kogure[1], Masayuki Utsunomiya[2] (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 Suyama[1], Keisuke Fukushi[2], Takuma Kitajima[1] (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 Takahashi[1], Taiga Okumura[1], Takayoshi Nagaya[1], Michio Suzuki [2], Toshihiro Kogure[1] (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 Manabe[1], Hiromi Konishi[1] (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 Okumura[1], Michio Suzuki[2], Toshihiro Kogure[1] (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 Hasegawa[1], Hiromi Konishi[1] (1. Niigata Univ.)

水酸化鉱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 Umeda[1], Naotaka Tomioka[2], Yusuke Seto[3] and Takeshi Yamada[4]
([1]Kyoto Univ., [2]JAMSTEC, [3]Osaka Metro. Univ., [4]CROSS 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.

含水鉱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]。一方で含水鉱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 の性能を充分に活かすことで、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 ℃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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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の理解は基本となる。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，岩石内部を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（$\gamma$ 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。

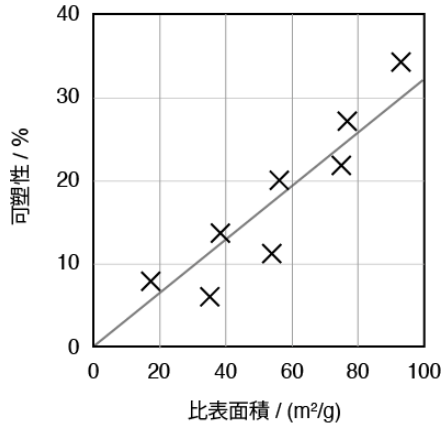
図１は粘土の可塑性は比表面積に比例していることを示している。ここでは、比表面積が非晶質ナノ粒子量に比例するかを、カオリン、ベントナイト、土壌・堆積物に分けて検討した。その結果、比表面積が非晶質ナノ粒子量に比例すること、すなわち可塑性が非晶質ナノ粒子量に比例することがわかった。

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。

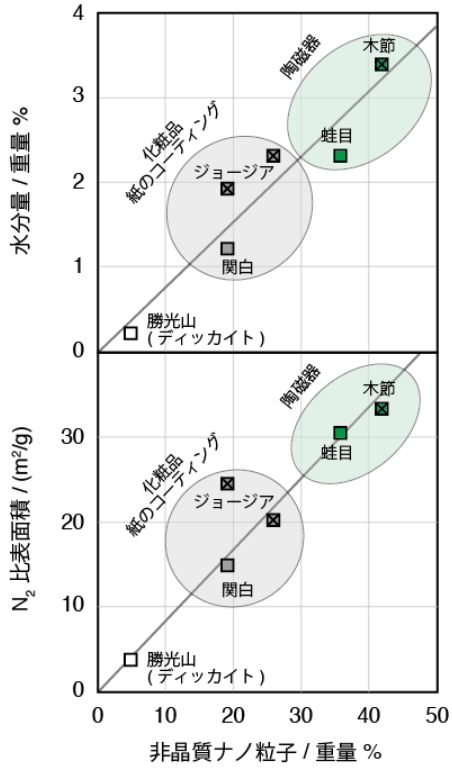
以上から、非晶質ナノ粒子が粘土の可塑性の原因となっていると言える。したがって、層状ケイ酸塩鉱物よりも、非晶質ナノ粒子を粘土鉱物と呼ぶ方が相応しいように思える。

図１　比表面積 vs.可塑性



LeFever, E. W. J. (1966) Soil plasticity dependency on surface area. Doctor of Phylosophy 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 ℃ 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 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壌中のケイ酸分子が、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℃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 1000~1300 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

©Japan Association of Mineralogical Sciences

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 Utsunomiya[2] (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 evolutional 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上に滴下し、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～0.3 μm 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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, $CaCO_3 \cdot H_2O$)、イカイト($CaCO_3 \cdot 6H_2O$)、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, $CaCO_3 \cdot 1/2H_2O$)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える。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℃で撹拌した。撹拌時間 60 分で固定し濃度変化をさせる実験、濃度を固定し撹拌時間を 20 分～数時間とした実験の 2 パターンを行った。撹拌後は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ティィ滴定を行い、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、アルカリニティ、Ca 濃度、Mg 濃度および初期 Na 濃度と初期 Cl 濃度を Geochemist Workbench（GWB）(Bethke, 1998) の REACT に入力し、スペシェーション計算を行うことで各種の活量を計算した。なお、スペシェ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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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）

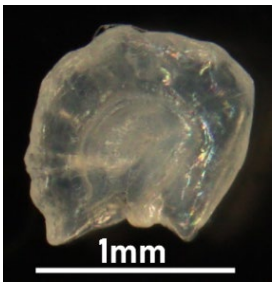
Crystallographic characteristics of vaterite in fish otolith

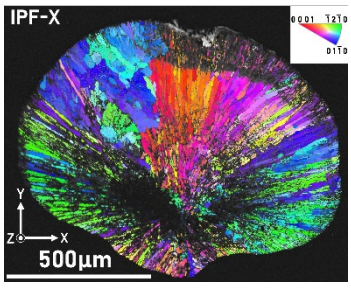
Gen Takahashi (Univ. Tokyo, Sci) *, Taiga Okumura (Univ. Tokyo, Sci), Takayoshi Nagaya (Univ. Tokyo, Sci)
Michio Suzuki (Univ. Tokyo, Agri.) and Toshihiro Kogure (Univ. Tokyo, Sci)

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 $\boldsymbol{a}_i$-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（$P63/mmc, a = 4.13, c = 8.49$ Å）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 $\boldsymbol{a}_i$ 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 $\boldsymbol{a}_i$ 軸の方向が異なった幅 10μm 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、0.5～3μm 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 $\boldsymbol{a}_i$ 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 はそれ自身が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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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ときに，875 cm^{-1} のバンドもみられ，これはリン脂質の構造 [$N(CH_3)_3$] 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 ≈ 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 時間撹拌した。$MgCl_2$，$CaCl_2$，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, *Biomineralization* 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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、バクテリア媒介による生成モデルが提案されている．これは，バクテリア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，バクテリア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バクテリア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. profundi* 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 でキャラクタリゼーションした．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．

接種したバクテリアは *Halobacillus* 属 7 種(*H. dabanensi, H. karajensis, H. kuroshimensis, H. litoralis, H. profundi*, *H. trueperi* , *H. yeomjeoni*)および *Halomonas meridiana* である．対照実験として，バクテリア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バクテリアまたはバクテリア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+}=10：50～20：100(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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 Ando[1], Hirotoshi Kotama[1], Kaushik Das[1], Dyuti Prakash Sakar[1], Gautam Ghosh[3], Naotaka Tomioka[2] (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 Matsunaga[1], Junichi Ando[1], Das Kaushik[1] (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 Okazaki[1], Kaushik Das[1], Anupam Chattopadhyay[2], Jun-ichi Ando[1], Arindam Sarkar[2] (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 Osanai[1], Nobuhiko Nakano[1], Ippei Kitano[2], Masaaki Owada[3], Vuong Bui Thi Sinh[4], Dolzodmaa Boldbaatar[1] (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 Sasidharan[1], Nakamura Yoshihiro[2], Satish-Kumar Madhusoodhan[1], Ohfuji Hiroaki[3] (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-Kumar[1] (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 Nakamura[1], Koji U Takahashi[1], Hidetoshi Hara[1] (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 Tsujimori[1], Toshiaki Komata[1], Hiroki Oka[1], Qing Chang[2], Shogo Aoki[3], Kazumasa Aoki[4] (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-Fe^{3+} distribution between Na-amphibole and Na-pyroxene in the lawsonite blueschist facies

*Wataru YABUTA[1], Takao HIRAJIMA[2] (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 Harada[1], Tatsuki Tsujimori[1], Hideko Takayanagi[1], Yasufumi Iryu[1] (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 Kudo[1], Tetsuo Kawakami[1,2], Toru Nakajima[1], Harutaka Sakai[1] (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 Suzuki[1], Tetsuo Kawakami[1], Tetsu Kogiso[2], Shuhei Sakata[3] (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う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 ℃、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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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的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 ℃ (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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 ℃ 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.

中原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℃、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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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. (Kyushgu 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-藍閃石片岩相の高圧型変成岩類と，角閃岩相～高圧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．

高圧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℃，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，部分溶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℃，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，高圧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，高圧変成岩から 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溶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溶融が進行したことが明らかになった．

高圧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溶融など，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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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., CH_4 and H_2) 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 (Beyssac 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 Archaean (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 $\delta^{13}C$ 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:

Beyssac 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

©Japan Association of Mineralogical Sciences

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 ℃から 400℃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℃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$_{\text{G-D bands}}$)は，変成温度に対して強い線形関係($R^2 = 0.94, 0.85$)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℃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 H*P* rocks in the same mélange. The δ^7Li values of amphibole (–0.2 ± 0.8‰) are significantly smaller than those of jadeite (+4.6 ± 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圧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(δ^7Li 平均値+4.6 ± 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(δ^{18}O[VSMOW]平均値 +3.8 ± 0.6‰)で特徴付けられる。Ti 含有量による温度推定は 620 ± 50°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 μg/g 程度の Li を含み、δ^7Li 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(δ^7Li 平均値–0.2 ± 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 産の高圧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($\Delta^7Li_{Omp-Gln}$)が負の値をとるが OSJ のひすい輝石と角閃石は真逆の Δ^7Li 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圧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-Fe^{3+} 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.

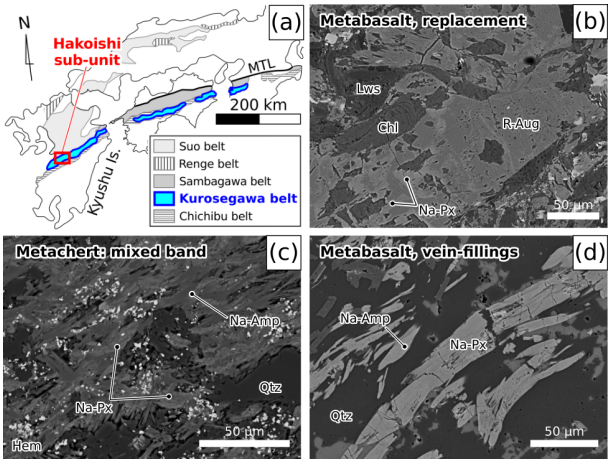


Fig. Map of the Hakoishi sub-unit and Na-Px/Na-Amp occurrences

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.

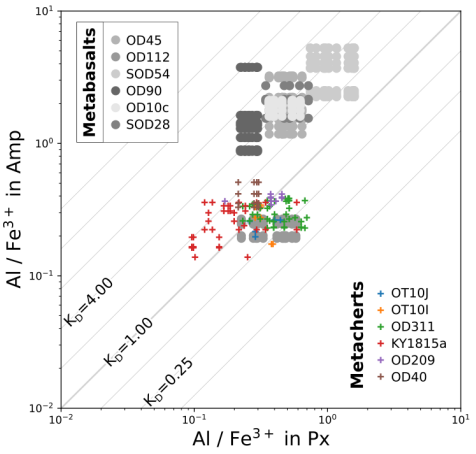


Fig. Al-Fe^{3+} distribution between Na-Px and Na-Amp

Al-Fe^{3+} 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 ~ 1 and K_D ~ 4. Like Hakoishi metamorphic rocks, K_D is closely associated with rock texture: K_D ~ 4 obtained from less deformed rocks containing relict minerals, K_D ~ 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 $\delta^{13}C$[VPDB] = –3.3 to +2.8‰, $\delta^{18}O$[SMOW] = +8.6 to +20.0‰ respectively; overall, calcite tends to show lower $\delta^{13}C$ 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 微少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 ($\delta^{13}C$ = –4.4〜+4.2‰ [VPDB]、$\delta^{18}O$ = +1.6〜+20.8‰ [VSMOW])。とりわけ、低い $\delta^{13}C$ ($\delta^{13}C$ = –4.4〜–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 $\delta^{13}C$ 低下を示す。$\delta^{18}O$ 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 ($\delta^{13}C$[‰ VPDB], $\delta^{18}O$[‰ VSMOW])の分析結果はそれぞれ、方解石が $\delta^{13}C$ = –3.3〜+2.8‰、$\delta^{18}O$ = +8.6〜+17.3‰、ドロマイトが $\delta^{13}C$ = +0.2, +0.8‰、$\delta^{18}O$ = +17.9, +20.0‰であった。方解石の $\delta^{13}C$ 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 Kawakami[1], Toru Nakajima[1,2], Harutaka Sakai[1] (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ことが必要不可欠である。

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℃, 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℃, 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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、小木曽哲（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) terrains 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_{Zrn}) in a UHT granulite.

The MI_{Zrn} is included in the cathodoluminescence-dark mantle of zircon. Applying the Ti-in-zircon geothermometer [4] to the zircon mantle yielded 710-790 ºC [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 ºC [5]. [5] interpreted that the MI_{Zrn} 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_{Zrn} using separated zircon grains, and analyzed the rehomogenized glassy MI_{Zrn} (n = 4) and primary glassy MI_{Grt} (n = 5) by SEM-EDS. The experiments were conducted at 900 ºC/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_{Zrn} analysis due to its small size (<5 μm), the glass composition was corrected by subtracting zircon component and normalized to 100 wt%. Both MI_{Grt} and MI_{Zrn} were peraluminous (ASI = 1.24-1.33 for MI_{Grt}, 1.10-1.31 for MI_{Zrn}) with high SiO_2 (76.2-77.2 wt% in MI_{Grt}, 74.1-76.5 wt% in MI_{Zrn}) and low CaO (not detected in MI_{Grt}, 0.3-0.8 wt% in MI_{Zrn}). Na_2O was high in MI_{Zrn} (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_{Zrn} (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_{Zrn} plots close to the eutectic point of 5 kbar and a_{H_2O} = 0.07 [9]. So far, neither the MI_{Grt} nor MI_{Zrn} 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_{Zrn} 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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 Naemura[1], Yushi Nishida[1], Ichiko Shimizu[2], Yuriko Horie[2], Syusuke Kinoshita[2], Takao Hirajima[2] (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 Hirajima[1], Wataru Yabuta[1], Kohta Minagawa[1], Kohichi Kataoka[1], Shusuke Kinoshita[1], kazuyuki Dohmen[1] (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 LU[1], Masaaki Owada[1], Naoki Shibata[1] (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 Kawakami[1], Tomoe Ichino[1], Keiichi Kazura[1], Shuhei Sakata[2], Kota Takatsuka[1] (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 ZoneI, transitional ZoneII, and epidote-bearing ZoneIII. 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 ℃. 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 ℃ 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下位の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℃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℃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。

隣接する神居古潭渓谷においては泥質変成岩が卓越するのとは対照的に、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℃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℃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℃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℃）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℃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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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、薮田　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 10x8km^2 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、総じて片理の発達が弱い。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)-Fe^{3+}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)-Fe^{3+}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)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、その低温高圧側 の不変点が[Ep, Hem] 、高温低圧側 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)が低圧側に、反応(3)は高圧側に射出する

Pmp + Lws + Napx = Ep + Chl + H_2O　(2)

Namp + Lws + Napx = Ep + Chl + H_2O　(3)

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.a

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 Chikujo 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500 m，南北200 m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±Crn; 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＋H_2O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+H_2O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+H_2O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，Crn, 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+Qzt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＋H_2O，And → Sil，Bt＋Sil＋Qtz → Crd＋Crd＋H_2Oが進行したと考えられる。また，AndやCrn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℃，100-270MPaで，Sil zoneは600-720℃と300-420MPaが見積もられた。地殻の密度を2.9g/cm^{3}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), 髙塚紘太(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時の上～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ー菫青石帯と、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ー圧力ー変形ー時間（*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。

ザクロ石ー菫青石帯では、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ー石英脈がザクロ石ー菫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 ℃、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、同様の紅柱石ー石英脈が褶曲を伴う変形によりレンズ状を呈する。また、紅柱石ー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。ザクロ石ー菫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、紅柱石ー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、ザクロ石ー菫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、ザクロ石ー菫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（菫青石ーカリ長石帯）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ー菫青石帯の再加熱[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ー菫青石帯では約 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 Tokumon[1], Keisuke Fukushi[2], Yasuhito Sekine[3] (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 Ishizaki[1], Yuta Shiino[2], Eiichi Takazawa[2] (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 Noji[1], Keisuke Fukushi[2], Hiroto Tokumon[1] (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 Utsunomiya[1], Kazuya Morooka[1], Kazuki Fueda[1], Shinya Yamasaki[2], Kenji Horie[3], Gareth T. W. Law[6], Bernd Grambow[5], Rodney C. Ewing[4] (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、福士 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

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

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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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

石嵜美乃*（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舘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，河川から大量の砕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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 $MgCl_2$溶液、または $CaCl_2$溶液を添加し、全量が 40 mL 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℃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℃、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^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}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、Mg^{2+}と Ca^{2+}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

@Japan Association of Mineralogical Sciences.

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 $^{134+137}$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 H_2 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、表面をダイアモンド研磨した。

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}Cs/^{137}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。

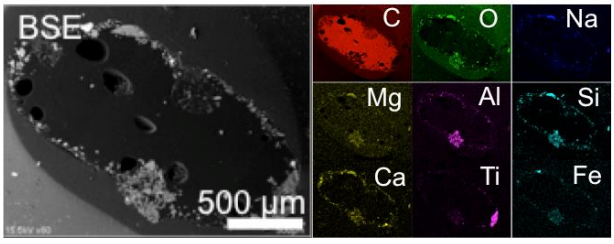


図 1. FTB26 断面の BSE 像及び元素マップ

@Japan Association of Mineralogical Sciences.