

2023年9月15日(金)

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

9:00 ~ 12:00 | 820 杉本キャンパス

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長:小松 一生、山根 峻(東北大学)、永島 真理子

9:00 ~ 9:15

[R2-01] キータイト(SiO_2)における低温・高圧相転移の可能性*神崎 正美¹ (1. 岡大・惑星研)

9:15 ~ 9:30

[R2-02] 層状ケイ酸塩鉱物のリプロケーションによる変形メカニズム：分子動力学計算による検討

*佐久間 博¹、末原 茂¹、田村 堅志¹ (1. 物質・材料研究機構)

9:30 ~ 9:45

[R2-03] 珪酸塩ガラス・液体中に於ける混合アルカリ効果の再考

*則竹 史哉¹、内藤 奏一郎¹ (1. 山梨大学)

9:45 ~ 10:00

[R2-04] ホウ酸塩鉱物を構成する基本構成単位の構造多様性と安定性

西保 亘¹、*興野 純¹ (1. 筑波大学・生命環境)

10:00 ~ 10:15

[R2-05] インハウス単結晶X線回折測定装置を用いた固体地球構成物質の結晶構造決定

「発表賞エントリー」

*米谷 珠萌¹、新名 良介¹、石井 貴之²、与座 健治³ (1. 明治大・院理工、2. 岡山大学惑星物質研究所、3. ブルカーージャパン株式会社)

10:15 ~ 10:30

[2Lecture-101-11-6add] 休憩

10:30 ~ 10:45

[R2-06] 熱量測定を用いた MgAl_2O_4 スピネルの陽イオン無秩序に関する研究*梶谷 浩¹、松木 龍志¹、大平 格¹ (1. 学習院大・理)

10:45 ~ 11:00

[R2-07] 含Al-CaTiO₃ペロブスカイトにおけるAlの局所構造のNMRによる研究*永井 隆哉¹、薛 献宇² (1. 北大・院理、2. 岡山大・惑星研)

11:00 ~ 11:15

[R2-08] ABF/ADF-STEMにより推定されるvateriteの結晶構造

*奥村 大河¹、高橋 玄¹、小暮 敏博¹ (1. 東大・院理)

11:15 ~ 11:30

[R2-09] 合成時のpHが非晶質炭酸カルシウムの結晶化挙動に与える影響

*森田 千歩¹、村岡 賢佑¹、小林 大輝¹、鍵 裕之¹ (1. 東大・院理)

11:30 ~ 11:45

[R2-10] X線異常散乱法によるコサラ鉱中のAg, Cuの存在形態の解明

*山根 峻¹、三河内 岳²、杉本 邦久³、小澤 徹⁴、杉山 和正¹ (1. 東北大・金研、2. 東大・総研博、3. 近畿大・理工、4. 東大・院理)

11:45 ~ 12:00

[R2-11] マントル鉱物 Ir_2S_3 kashiniteと Rh_2S_3 bowieiteの合成と単結晶構造解析*吉朝 朗¹、徳田 誠¹、北原 銀河¹、石丸 聡子¹、中塚 晃彦²、杉山 和正³ (1. 熊本大学、2. 山口大学、3. 東北大学)

[zoom] Zoom

口頭講演 | R8：変成岩とテクトニクス

9:00 ~ 12:00 | 821 杉本キャンパス

R8：変成岩とテクトニクス

座長:遠藤 俊祐(島根大学)、東野 文子(京都大学)

9:00 ~ 9:15

[R8-01] 四国中央部三波川帯の泥質片岩に産するフェンジャイトの微量元素・ストロンチウム同位体地球化学
「発表賞エントリー」

*原田 浩伸¹、辻森 樹¹、ファインマン モリーン²、青木 一勝³、板谷 徹丸⁴ (1. 東北大、2. ペンシルベニア州立大、3. 岡山理大、4. 地球年代学ネットワーク)

9:15 ~ 9:30

[R8-02] 北上山地宮古地域の接触変成大理石に産する変成かんらん石中の含メタン流体包有物

*原田 浩伸¹、辻森 樹¹ (1. 東北大)

9:30 ~ 9:45

[R8-03] **Amphibolite-Granulite facies metamorphism at the base of island arcs: Clues from Calaton Hill, Tablas island, Philippines**

*Gabriel Theophilus V. VALERA¹, Andrew Exequiel S. Tabilog¹, John Kenneth B. Badillo¹, Betchaida D. Payot¹ (1. Univ. of the Philippines)

9:45 ~ 10:00

[R8-04] **Brittle fracturing during the closure of the Maizuru back-arc basin**

*Larissa NGOMBI MAVOUNGOU¹, Kaushik DAS^{1,2}, Dyuti Prakash SARKAR^{1,2}, Jun-ichi ANDO^{1,2}, Yasutaka HAYASAKA^{1,2} (1. Hiroshima Univ., 2. HiPeR, Hiroshima)

10:00 ~ 10:15

[R8-05] **Elucidation of slip characteristics in shallow crustal faults from deformation experiments on sandstone gouges within Himalayan Main Frontal Thrust**

*Dyuti Prakash SARKAR^{1,2}, Takehiro Hirose^{2,3} (1. Hiroshima University, 2. HiPeR, 3. KCC JAMSTEC)

10:15 ~ 10:30

[R8-06] 石英ラマン圧力計のデータの取り扱い

*額 頼 佑衣¹ (1. 名古屋大・院環境)

10:30 ~ 10:45

[2Lecture-201-11-7add] 休憩

10:45 ~ 11:00

[R8-07] 四国西部三波川帯の変成斑れい岩：沈み込む海洋地殻の深部付加における役割

*遠藤 俊祐¹、栗原 那知¹、田口 知樹² (1. 島根大学、2. 早稲田大学)

11:00 ~ 11:15

[R8-08] **An approach to understand the mode of formation of titanite microtube texture in Tumbiana formation stromatolite, Pilbara Craton, western Australia**

*Kiran SASIDHARAN¹, Yoshihiro Nakamura², Satish-Kumar Madhusoodhan¹, Ohfuji Hiroaki³ (1. Niigata University, 2. Geological Survey of Japan, AIST, 3. Tohoku University)

11:15 ~ 11:30

[R8-09] ドラマイラ岩体南部、超高压白色片岩中の藍晶石が包有するコース石の形態と残留応力について

*武田 菜実¹、辻森 樹^{1,2}、川本 竜彦³、板谷 徹丸⁴ (1. 東北大・院理、2. 東北大・CNEAS、3. 静岡大・理・地球科学、4. NPO法人地球年代学ネットワーク)

11:30 ~ 11:45

[R8-10] ローソン石青色片岩の白雲母K-Ar年代の評価：
神居古潭帯・幌加内地域と黒瀬川帯・箱石ユニットの例

*平島 崇男¹、苗村 康輔² (1. 京都大学、2. 岩手大学・教育)

11:45 ~ 12:00

[R8-11] Precipitation of graphite in continental crust from CO₂-rich fluids: Evidence from fluid inclusions, Raman spectroscopy and carbon stable isotopes

*Madhusoodhan SATISH-KUMAR¹, Sasidharan KIRAN¹, Kana UMETSU¹, Sanjeewa MALAVIARACHCHI² (1. Niigata University, 2. University of Peradeniya)

[zoom] Zoom

口頭講演 | R4：地球表層・環境・生命

9:00 ~ 11:30 | 822 杉本キャンパス

R4：地球表層・環境・生命

座長:宇都宮 聡(九州大学)、横山 正(広島大学)、川野 潤(北海道大学)

9:00 ~ 9:15

[R4-01] 広島花崗岩のボーリングコア解析：浸透率・間隙率の深さ変化と風化速度への含意

*横山 正¹、吉田 淳樹³、海堀 正博²、片山 郁夫¹、谷本 和優¹ (1. 広島大・院先進理工、2. 広島大・防災減災センター、3. 京都大・院)

9:15 ~ 9:30

[R4-02] 火星のヘマタイト・ゲーサイト問題：塩溶液中におけるフェリハイドライトから結晶性鉄酸化物への変質挙動

*深谷 創¹、福士 圭介²、高橋 嘉夫³ (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大)

9:30 ~ 9:45

[R4-03] 地球表層環境における鉄酸化物のバンド構造の検討

*井上 紗綾子¹、樽谷 直紀² (1. 愛媛大学・GRC、2. 広島大学・院先進理工)

9:45 ~ 10:00

[R4-04] スメクタイト層間陽イオン交換選択係数の測定と分光学的キャラクタリゼーション

*野路 陽平¹、福士 圭介²、長 勇一郎^{3,2}、田畑 陽久³ (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大)

10:00 ~ 10:15

[2Lecture-301-09-5add] 休憩

10:15 ~ 10:30

[R4-05] ゲル中で形成する炭酸カルシウム多形の形成過程：形成場のpH可視化による解析

松本 信二¹、*川野 潤¹、三木 康誠¹、豊福 高志²、長井 裕季子²、永井 隆哉¹ (1. 北大・院理、2. JAMSTEC)

10:30 ~ 10:45

[R4-06] 魚類耳石の中心近傍に見られる特異な構造と化学組成

「発表賞エントリー」

*高橋 玄¹、奥村 大河¹、鈴木 道生²、小暮 敏博¹ (1. 東京大・院理、2. 東京大・院農)

10:45 ~ 11:00

[R4-07] 石灰華上を覆うバイオマットの変色物質と要因の解明

~バイオマット中の鉱物晶出と酸化~

*鈴木 未希¹、立岩 実久²、江島 輝美³、山崎 陽生⁴、南澤 比佳理⁵、堀田 将臣⁵、濱田 麻希⁶ (1. 信州大・院理、2. 信州大・理、3. 信州大・理、産総研、4. 信州大・院理、産総研、5. 信州大・工、6. 金沢大)

11:00 ~ 11:15

[R4-08] モノハイドロカルサイトの変質過程におけるU(VI)の取り込み

*森田 祐未¹、福士 圭介²、高橋 嘉夫³ (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大)

11:15 ~ 11:30

[R4-09] 福島第一原発由来CsMPのB同位体が示す制御棒の揮発

笛田 和希¹、大貫 敏彦⁷、山崎 信哉²、堀江 憲路³、竹原 真美³、Law Gareth⁶、Grambow Bernd⁵、Ewing Rodney⁴、*宇都宮 聡¹ (1. 九州大学、2. 筑波大、3. 極地研、4. Stanford Univ.、5. Univ. Nantes、6. Univ. Helsinki、7. 東工大)

[zoom] Zoom

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

■ 2023年9月15日(金) 9:00 ~ 12:00 | 820 杉本キャンパス

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長:小松 一生、山根 峻(東北大学)、永瀧 真理子

9:00 ~ 9:15

[R2-01] キータイト(SiO_2)における低温・高圧相転移の可能性

*神崎 正美¹ (1. 岡大・惑星研)

9:15 ~ 9:30

[R2-02] 層状ケイ酸塩鉱物のリプロケーションによる変形メカニズム：分子動力学計算による検討

*佐久間 博¹、末原 茂¹、田村 堅志¹ (1. 物質・材料研究機構)

9:30 ~ 9:45

[R2-03] 珪酸塩ガラス・液体中に於ける混合アルカリ効果の再考

*則竹 史哉¹、内藤 奏一郎¹ (1. 山梨大学)

9:45 ~ 10:00

[R2-04] ホウ酸塩鉱物を構成する基本構成単位の構造多様性と安定性

西保 亘¹、*興野 純¹ (1. 筑波大学・生命環境)

10:00 ~ 10:15

[R2-05] インハウス単結晶X線回折測定装置を用いた固体地球構成物質の結晶構造決定

「発表賞エントリー」

*米谷 珠萌¹、新名 良介¹、石井 貴之²、与座 健治³ (1. 明治大・院理工、2. 岡山大学惑星物質研究所、3. ブルカージャパン株式会社)

10:15 ~ 10:30

[2Lecture-101-11-6add] 休憩

10:30 ~ 10:45

[R2-06] 熱量測定を用いた MgAl_2O_4 スピネルの陽イオン無秩序に関する研究

*梶谷 浩¹、松木 龍志¹、大平 格¹ (1. 学習院大・理)

10:45 ~ 11:00

[R2-07] 含Al-CaTiO₃ペロブスカイトにおけるAlの局所構造のNMRによる研究

*永井 隆哉¹、薛 献宇² (1. 北大・院理、2. 岡山大・惑星研)

11:00 ~ 11:15

[R2-08] ABF/ADF-STEMにより推定されるvateriteの結晶構造

*奥村 大河¹、高橋 玄¹、小暮 敏博¹ (1. 東大・院理)

11:15 ~ 11:30

[R2-09] 合成時のpHが非晶質炭酸カルシウムの結晶化挙動に与える影響

*森田 千歩¹、村岡 賢佑¹、小林 大輝¹、鍵 裕之¹ (1. 東大・院理)

11:30 ~ 11:45

[R2-10] X線異常散乱法によるコサラ鉱中のAg, Cuの存在形態の解明

*山根 峻¹、三河内 岳²、杉本 邦久³、小澤 徹⁴、杉山 和正¹ (1. 東北大・金研、2. 東大・総研博、3. 近畿大・理工、4. 東大・院理)

11:45 ~ 12:00

[R2-11] マントル鉱物 Ir_2S_3 kashiniteと Rh_2S_3 bowieiteの合成と単結晶構造解析

*吉朝 朗¹、徳田 誠¹、北原 銀河¹、石丸 聡子¹、中塚 晃彦²、杉山 和正³ (1. 熊本大学、2. 山口大学、3. 東北大学)

[zoom] Zoom

キータイト(SiO_2)における低温・高圧相転移の可能性

Prediction of low-temperature and high-pressure phase transition in keatite (SiO_2)

*神崎 正美¹

*Masami KANZAKI¹

1. 岡大・惑星研

1. Okayama Univ.

キータイト(keatite)は天然では稀な SiO_2 の多形であり、安定領域を持たない。なお、キータイトは正式な鉱物名ではないが、60年以上に渡ってこの名称が広く使われており、ここでもその名称を使用する。密度的にはクリストバライトと石英の間に位置する。Keat(1954)が最初に報告したように、非晶質シリカを出発物質にした水熱合成でキータイトは比較的簡単に合成できる。最近、Kanzaki & Xue (2023)はSiと水を出発物質とした水熱実験でキータイトを合成して、結晶構造の精密化を行い、そのラマンと²⁹Si MAS NMRスペクトルを初めて報告している。キータイトは室温から250 °Cまでは負の体積熱膨張率を示す(Keat, 1954)。それを活かして、キータイトとbeta-スポジューメン($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)の固溶体を90%程度結晶化させたガラスが耐熱材料として実用化されている。低圧シリカ多形の多くは温度誘起相転移を持ち、低温相から高温相への転移で体積熱膨張率が大きく下がり、高温石英のように負の熱膨張率を示すものまである。一方、キータイトでは相転移は今のところ知られておらず、室温でも負の熱膨張率を示し、他の多形とは振る舞いが異なるように見える。これを説明するために以下の仮説を立てた。「キータイトの転移は室温以下にあり、室温のキータイトは高温石英のような高温相である」。この仮説を検証するために、DFT計算や古典的MD計算を実施した。

DFTP振動計算にはQuantum Espressoのphコードを使った。pbesol-PAWポテンシャルを使っている。古典的MD計算にはMXDORTOとLAMMPSを使い、4x4x4または5x5x5のスーパーセルで、常行ら(1989)、Vashishtaら(1997)、 Tersoff型(Muneyuki et al., 2007)のポテンシャルを試した。

まず常圧0 KでのDFPT計算(Quantum Espresso)を使った振動モード計算を行った。その結果、21 cm^{-1} 付近にラマン活性な B_1 モードが見つかり(図を参照)、少し圧力をかけると0 cm^{-1} 以下の振動数になった。これはこのソフトモードの変位に対して構造が不安定化することを示している。そこでソフトモードの変位方向に原子を移動させて構造最適化させたところ、元々の正方晶のキータイト構造($P4_32_12$ or $P4_12_12$)から少し歪んだ直方晶格子($P2_12_12_1$)へと変化した。この直方晶相は体積がより小さく、エンタルピーから0.4 GPa以上で安定となることが分かった。したがってこの相がキータイトの高圧相と予想された。一方、常圧低温でこの相が安定することが考えられるため、古典的なMD計算(常圧)を実施した。その結果、高温側ではa/b軸比の時間平均が1であるが、低温にすると1からずれた値で落ち着くことが分かった。また、高温において時間平均したa/b軸比が1であっても、その時間発展を見るとa, b軸の長さが時間と共に逆位相で揺らいており、温度が下がるほどその揺らぎは長周期となる。つまり、2つの等価な直方晶構造の間を時間空間的に揺れ動いており、正方晶相のキータイトは時間空間平均として実現していると考えられる。同様なモデルは高温石英の構造を説明するために提案されており、キータイトにおける負の熱膨張率は高温相である故に発現していると思われる。なお、使ったポテンシャルによっては負の熱膨張率の再現はできないが、低温相の存在はどのポテンシャルでも生じた。最初に立てた仮説は計算からは支持された。シリカ相で室温においても構造に大きな揺らぎがあり得ることは興味深い。

しかし、現在まで低温における直方晶相は実験では確認できていない。あいちシンクロトロン光センターで-100 °Cにおける粉末X線回折測定を実施したが(Kanzaki and Xue, 2023)、この温度では正方晶相のままであった。しかし、体積膨張率が室温以下で正に転じていることがこの測定から分かった。ただ転移点が-100 °C以下に存在する可能性は残り、さらに実験を続ける予定である。また、負の熱膨張率の起源についても調べたいと考えている。

Reference:

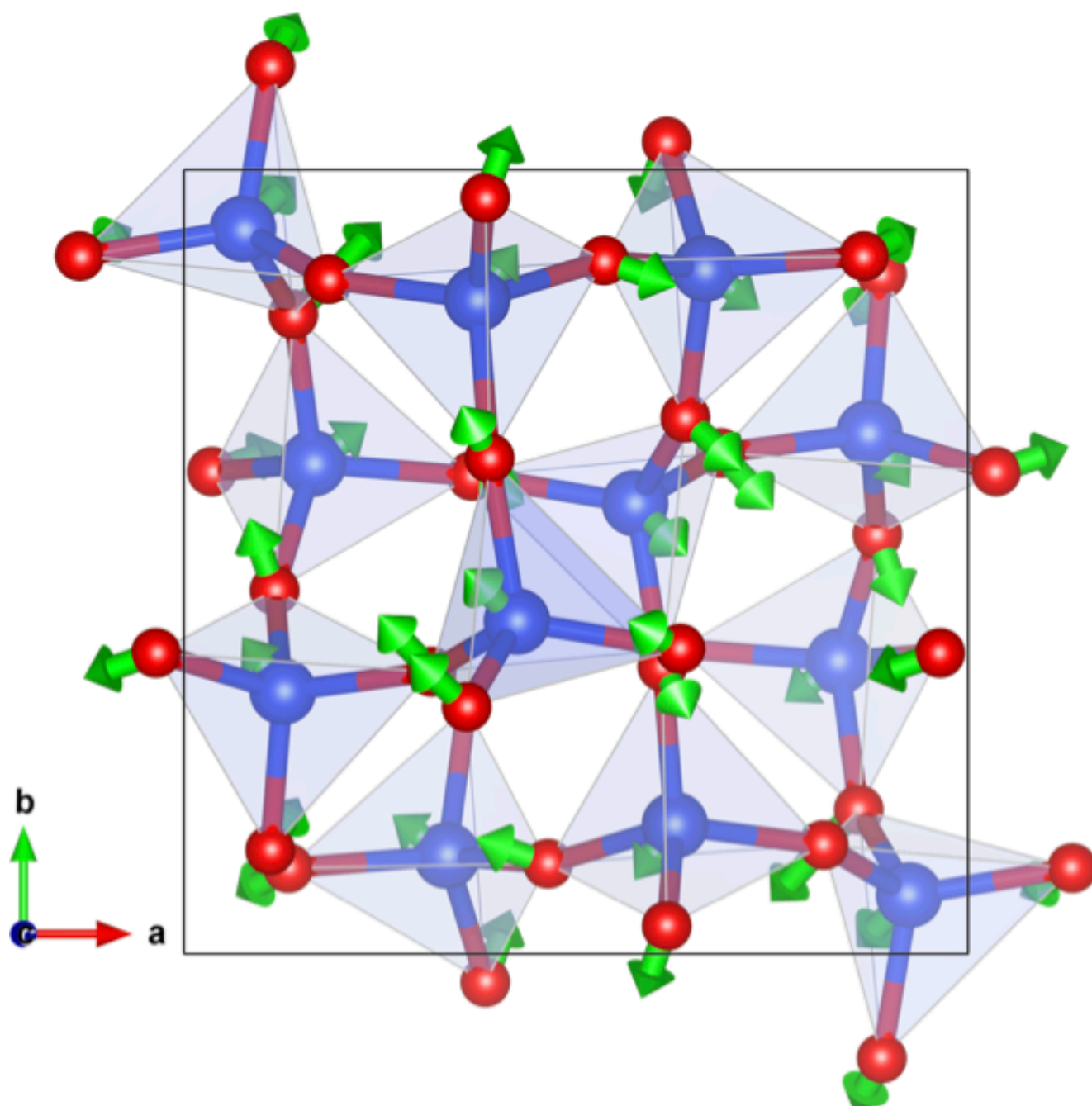
Kanzaki, M. & Xue, X. (2023) Keatite revisited, JMPS投稿予定

Keat, P.P. (1954) Science, 120, 328-330

Munetoh, S. et al. (2007) Comp Mat Sci, 39, 334-339

キーワード：キータイト、SiO₂、相転移、負の熱膨張率、分子動力学

Keywords: keatite, SiO₂, phase transition, negative thermal expansion coefficient, molecular dynamics



**B_1 soft mode displacement
of tetragonal keatite (SiO₂)**

層状ケイ酸塩鉱物のリプロケーションによる変形メカニズム：分子動力学計算による検討

Deformation mechanism of layered silicate minerals by repplocations

*佐久間 博¹、末原 茂¹、田村 堅志¹

*Hiroshi SAKUMA¹, Shigeru Suehara¹, Kenji Tamura¹

1. 物質・材料研究機構

1. National Institute for Materials Science

層状ケイ酸塩鉱物は層状であるため、結晶の方向に依存して、圧縮やせん断に対して異方的に変形する。これらの変形において、転位が重要と考えられているが、層状ケイ酸塩鉱物の底面に垂直方向の歪による変形メカニズムについて議論が続いている。また底面と平行方向の変形については、せん断速度の温度依存性について特異な性質を示しその原因が解明されていない。

そこで層状結晶について提案された新しいタイプの転位とされるリプロケーション (Rippllocations) (Kushima *et al.*, 2015) に着目する。黒雲母の層と垂直方向の歪に対する変形については、リプロケーションの役割がTEM観察から考察されている (Aslin *et al.*, 2019)。本研究では層と平行方向のせん断歪に対する変形について、白雲母を研究対象とし、歪速度・温度を変化させた場合に白雲母の底面と平行方向のせん断応力がリプロケーションの有無でどう変化するかを明らかとする。

研究方法としては分子動力学 (MD) 計算を採用し、変形時のリプロケーションの挙動を観察する。力場はSakuma and Kawamura (2011)のモデルに加えて四面体Alのパラメータを調整したモデルを使用した。まずリプロケーションの構造モデルを作製した。なるべく小さな周期構造を持つ構造モデルを作ることを目指したが、リプロケーションによる曲げの曲率半径が小さすぎると不安定な構造となり構造モデルが壊れる。本研究ではいくつか検討した中で、*b*軸方向に0.95倍の長さに圧縮した際に生成するリプロケーション構造モデル (図1a) を計算に使用した。図の作製にはVESTA (Momma and Izumi, 2011) を用いた。

このモデルを常温常圧に持って行くと、リプロケーションの山型構造が構造緩和される (図1b)。結晶表面では大きな山型の構造が安定でも、結晶内部では層間距離の小さい構造が安定だった。上下の層でカリウムイオンの安定化する六員環の位置が合わない部分では、カリウムイオンの位置に乱れが発生した。この構造モデルで圧力 6 GPa, 温度 300-873 Kにおける格子定数をMD計算から導出し、変形前の初期構造に使用した。圧力を6 GPaとしたのは、摩擦試験時の真実接触点における圧力に近い状態を再現するためである。

せん断変形の計算は、セルにせん断歪を与えることで実現し、その際に発生する応力からせん断応力を求めた。この計算結果・リプロケーションの特徴について報告する。

参考文献

Aslin *et al.*, *Nat. Comm.*, 2019, **10**, 686.

Kushima *et al.*, *Nano Letters*, 2015, **15**, 1302-1308.

Momma and Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1272-1276.

Sakuma and Kawamura, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, **75**, 63-81.

キーワード：リプロケーション、白雲母、分子動力学、せん断

Keywords: Rippllocations, Muscovite, Molecular dynamics, Shear

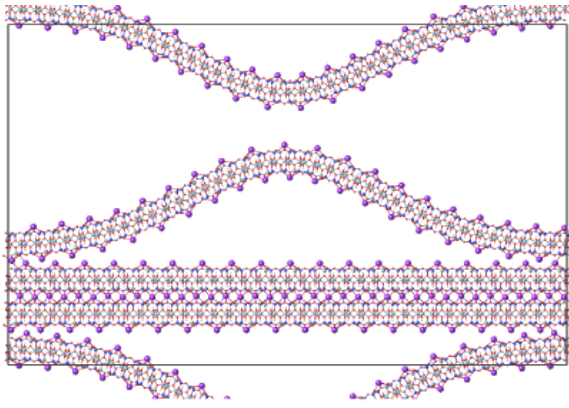


図 1 a

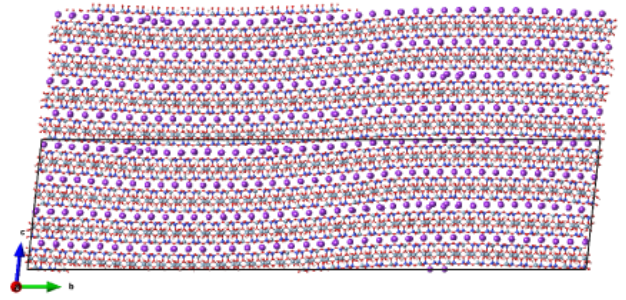


図 1 b

珪酸塩ガラス・液体中に於ける混合アルカリ効果の再考

Revisiting the mechanism of mixed alkali effect in silicate glass/liquid

*則竹 史哉¹、内藤 奏一郎¹

*Fumiya NORITAKE¹, Soichiro Naito¹

1. 山梨大学

1. University of Yamanashi

珪酸塩液体及びガラスは二酸化珪素とその他の酸化物で構成され、 SiO_4 四面体が頂点共有したネットワーク、及びそれを所々切断するネットワーク修飾子の二要素でその構造の特徴を表すことができる。ネットワーク修飾子は主にアルカリとアルカリ土類金属イオンであり、ガラスおよび液体中にアルカリおよびアルカリ土類金属が複数含まれる場合、混合アルカリ効果という物性異常が現れる。混合アルカリ効果は二つの異常がある、一つはアルカリイオンの拡散係数が低下すること、もう一つは粘性が低下することである (Day, 1976, *J. Non-Cryst. Sol.*)。古くから知られている物性異常でこれまで多くの研究がなされてきており、分子動力学法を用いた研究によるとアルカリイオンの拡散係数の低下はお互いの拡散経路を阻害しあうことによって起こるとされている (Habasaki et al., 1995, *J. Non-Cryst. Sol.*)。しかしながら、その経路に関する統計的解析がなされておらず、例えば van Hove 関数の Distinct-Part から異種のアルカリ元素同士による拡散の阻害が確認されたとしても同種同士の経路が接続していれば拡散係数の低下は起きないはずである。粘性の低下については、Wilkinson ら (2019, *J. Phys. Chem. B*) は後述の機構で説明できるとしている。異なるイオン半径、電荷をもつアルカリおよびアルカリ土類金属の周囲のシロキサン結合は異なった架橋角を好む。もし単一のアルカリ元素だけ存在していれば、架橋に対する歪みは発生しないが異種のアルカリ元素が存在する場合は架橋に対する歪みが発生しそれがガラス移転温度の低下につながるとしている。本研究では他研究より粒子数および実時間を大きく取った分子動力学シミュレーションによって混合アルカリ効果の機構について再考した。アルカリの混合によるアルカリイオンの拡散係数の低下の解析については van Hove 関数の Distinct-Part の解析に加え、経路の解析にはドローネー分割に基づくシンプレックス解析 (Noritake, 2017, *J. Non-Cryst. Sol.*) を用いた。粘性の低下についてはアルカリの混合による架橋角の変化というジオメトリーの変化ではなくトポロジーの変化を明らかにするために、 Q^n_{ijkl} 解析とリングスペクトル解析を開発しそれを適応した (Noritake & Naito, 2023, *J. Non-Cryst. Sol.*)。計算した系は $3[(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O}]\text{SiO}_2$ 系で、ユニットセル内の粒子は 9996、原子間ポテンシャルは Pedone ら (2006, *J. Phys. Chem. B*) の二体間ポテンシャルを用いた。酸素シンプレックス解析の結果、単一のアルカリだけが存在している場合、アルカリ元素を内包する酸素シンプレックスのうち 9 割以上が接続し拡散経路を形成している。しかしながらアルカリの添加によって半数から八割程度がサブクラスタへと分解してしまう。そのため、異種のアルカリ同士で拡散阻害によって拡散係数が低下する。シミュレーションで得られた応力の時間発展から線形応答理論を用いて計算された粘性は $x = 0.25$ に極小値を持つ。しかしながら、トポロジーの変化は線形で、またその配置エントロピー変化も粘性率に対して非常に小さかった。

キーワード：珪酸塩液体、珪酸塩ガラス、分子動力学シミュレーション、混合アルカリ効果

Keywords: Silicate Liquid, Silicate Glass, Molecular Dynamics Simulation, Mixed Alkali Effect

ホウ酸塩鉱物を構成する基本構成単位の構造多様性と安定性

Structural variability and stability of FBUs in borate minerals

西保 亘¹、*興野 純¹

Nishiyasu Wataru¹, *Atsushi KYONO¹

1. 筑波大学・生命環境

1. University of Tsukuba

【はじめに】 Grew et al. (2017)は、ホウ素鉱物の多様性は地質学的な時間と共に増加し、高温変成作用を伴う超大陸集合時に加速されることを提唱した。本研究では、ホウ酸塩鉱物の構造の多様性と安定性を明らかにするために、ホウ砂(Borax) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程で出現する脱水相および無水相、さらにホウ酸塩鉱物を構成する基本構成単位(Fundamental Building Units, FBU)の全エネルギーを量子化学計算によって求め、FBUの構造安定性とホウ酸塩鉱物の頻出頻度の関係を調べた。

【実験方法】 出発物質には、ホウ砂(富士フィルム和光純薬)を用いた。はじめに、粉末化したホウ砂を白金るつぼに入れ、その後電気炉にセットし、30°Cから750°Cまでの温度範囲の各温度で1時間加熱した。電気炉から取り出した試料は、デシケーターに入れXRD測定まで保管した。XRD測定は、KEK-PFのBL8Bで実施した。各試料はリンデンマンガラスキャピラリーに入れ、X線照射時間5分で測定した。量子化学計算は、Gaussian16Wプログラムを用いてホウ酸塩鉱物のFBUの全エネルギーを求めた。ホウ酸塩鉱物の結晶データ(CIF)は、American Mineralogist Crystal Structure Databaseに登録されているものを用いた。

【結果と考察】 ホウ砂の熱分解は、30°Cで脱水相のチンカルコナイト $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が現れ160°Cで分解した。その後、600°Cで無水相の $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が結晶化し、650°Cで $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に変化した。ホウ砂のFBUは、2つの3員環からなり、それぞれが BO_3 三角形と2つの BO_4 四面体から構成されている。これらの3員環は2つの BO_4 四面体を共有するので、FBUは $\langle \Delta 2 \square \rangle = \langle \Delta 2 \square \rangle$ で表される(=は両方の環に共通な2つの多面体を示す)。脱水相のチンカルコナイトは、ホウ砂と同じFBUを持つ。一方、無水相の $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のFBUは、1つの BO_3 三角形と2つの BO_4 四面体からなる3員環と2つの BO_3 三角形と1つの BO_4 四面体からなる3員環が BO_4 四面体を共有した2重環である $\langle \Delta 2 \square \rangle - \langle 2 \Delta \square \rangle$ からなる。 $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は、 $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と同じ $\langle \Delta 2 \square \rangle - \langle 2 \Delta \square \rangle$ と、2つの BO_3 三角形と1つの BO_4 四面体からなる3員環である $\langle 2 \Delta \square \rangle$ の2種類のFBUからなる。したがって、ホウ砂の熱分解で出現する脱水相、無水相には、ホウ砂のFBUの一部に共通する $\langle \Delta 2 \square \rangle$ がそれぞれの構造内に残っていることが特徴である。代表的なホウ酸塩鉱物のFBUの全エネルギーを比較した。最も広く産出するホウ酸塩鉱物には、ホウ砂、コレマナイト $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、ウレキサイト $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、カーナイト $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が知られている。コレマナイトのFBUは、1つの BO_3 三角形と2つの BO_4 四面体からなる3員環を含む $\langle \Delta 2 \square \rangle$ である。ウレキサイトとカーナイトのFBUは、 $\langle \Delta 2 \square \rangle - \langle 2 \square \rangle$ である。ホウ砂、コレマナイト、ユーレキサイト、カーナイトのFBUには $\langle \Delta 2 \square \rangle$ が共通しており、それぞれの全エネルギーは、ホウ酸塩鉱物の中では比較的低い値を示した。したがって、FBUの構造安定性は、ホウ酸塩鉱物の産出頻度とほぼ一致していた。また、Burns et al. (1995)は、ホウ酸塩鉱物における様々なFBU形状を調べ、3員環の出現頻度には、 $\langle \Delta 2 \square \rangle \gg \langle 2 \Delta \square \rangle \gg \langle 3 \square \rangle \gg \langle 3 \Delta \rangle$ の順位があることを示した。また、 $\langle \Delta 2 \square \rangle$ がホウ酸塩のFBUとして最も好まれた構造であると結論づけた。Burns et al. (1995)の結果は、本研究の量子化学計算結果ともよく一致する。また、 $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のFBUの全エネルギーは、ホウ砂と比較すると明らかに高い値となっていた。このことは、無水の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相が5種類の多形を持ち、大きなエネルギーを必要とせずに容易にFBU形状を変化させる事実を裏付けているかもしれない。本研究の結果は、高温で脱水すると BO_3 三角形と BO_4 四面体の接続様式が容易に再構築できるようになることから、Grew et al. (2017)が提案した、高温変成作用を伴う超大陸集合時に、ホウ素鉱物の多様性が加速されることは、ホウ酸塩鉱物のFBUの構造変化の特徴ともよく一致している。

キーワード：ホウ酸塩鉱物、ホウ砂、構造多様性、基本構成単位、量子化学計算

Keywords: Borate minerals, Borax, Structural variability, Fundamental Building Units, Quantum chemical calculation

インハウス単結晶X線回折測定装置を用いた固体地球構成物質の結晶構造決定

Determination of the crystal structure of Earth's constituent materials using in-house single-crystal X-ray diffraction measurements

*米谷 珠萌¹、新名 良介¹、石井 貴之²、与座 健治³

*Shuhou MAITANI¹, Ryosuke Sinmyo¹, Takayuki Ishii², Kenji Yoza³

1. 明治大・院理工、2. 岡山大学惑星物質研究所、3. ブルカージャパン株式会社

1. Meiji University, 2. Institute for Planetary Materials, Okayama University, 3. Bruker Japan

固体地球内部の物理・化学的性質を理解する上で、地球構成物質の結晶構造は欠かすことのできない基礎的な情報である。X線回折測定(XRD)は結晶構造の決定に広く用いられている手法であるが、なかでも単結晶XRDは結晶構造を精密決定する上で大変有力な手法である。固体地球科学分野の研究においても高圧力実験回収試料、ダイヤモンド包有物試料、隕石中衝撃脈中試料に対し単結晶XRD測定を行うことで、数多くの発見がなされている。従来のインハウス測定装置では比較的大きい結晶を用いる必要があったが、近年の技術的な進歩の結果、粒径数10 mmの微小単結晶試料で測定が行われるようになってきている。今回私たちはX線回折測定装置(Bruker, D8 Venture)を用い、高圧力実験回収試料と、高圧力下その場単結晶XRD測定をインハウスで行った。ImS3.0マイクロフォーカス線源とコンフォーカル多層膜ミラー(HELIOS Optic)を用いることでX線を高効率で集光し、低加速電圧でも微小試料に対し良いシグナルを得ることができる。陽極ターゲットはダイヤモンドアンビルセル(DAC)内の酸化物試料測定に適したMoを用いた。検出器は二次元検出器(PHOTON III)を用い、測定後のデータ処理には統合解析ソフトウェアAPEX4を用いた。結晶構造精密化にはAPEX4に組み込まれたSHELXLを用いた。高圧力実験の回収試料測定では、マルチアンビルセルを用い合成されたFeとAlを含むbridgmaniteと、高温高圧下で安定な酸化鉄 Fe_5O_6 を測定した。回収試料内の粒径数10 mmスケールの微小単結晶試料を測定することができ、結晶構造精密化も $R \sim 0.02$ まで達成することができた。高圧力下その場測定では ZrSiO_4 ジルコンを測定した。高圧力発生にはBoehler-Almaxタイプの開口角が広いDACを用いた。R値が比較的大きいものの、高圧力下測定で結晶構造精密化を行うことができた。決定した結晶構造データを用い、bridgmaniteと Fe_5O_6 に関して、原子間距離からbond valence sum法により電荷を計算した。 Fe_5O_6 中のFeは、 FeO_6 三角柱プリズムサイトではほぼ+2であり、 FeO_6 八面体サイトでは+2と+3の間であった。この結果は、 FeO_6 八面体サイトで形成される連続鎖が高圧酸化鉄の電気伝導性を支配するとした先行研究と整合的であった。高圧力下单結晶XRDの結果から、DAC試料内の静水圧性や、試料の精密な位置決めによってデータの質が大きく左右されることが示された。インハウス装置は放射光施設における測定と比べて時間の制限がないため、多数の試料を測定する必要がある場合に効果を発揮すると考えられる。高圧力実験回収試料に限らず、地質学的試料や隕石試料の分析などの測定に際し、放射光施設と補完的に用いることで固体地球科学研究の進展に寄与することができると期待される。

キーワード：単結晶X線回折測定

Keywords: single-crystal X-ray diffraction measurements

口頭講演

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長:小松 一生、山根 峻(東北大学)、永嵩 真理子

2023年9月15日(金) 09:00 ~ 12:00 820 (杉本キャンパス)

10:15 ~ 10:30

[2Lecture-101-11-6add]休憩

熱量測定を用いたMgAl₂O₄スピネルの陽イオン無秩序に関する研究

Calorimetric study of cation disordering in MgAl₂O₄ spinel

*糀谷 浩¹、松木 龍志¹、大平 格¹

*Hiroshi KOJITANI¹, Ryuji MATSUKI¹, Itaru OHIRA¹

1. 学習院大・理

1. Gakushuin Univ. Sci.

スピネル型酸化物AB₂O₄において、四面体型と八面体型の陽イオンサイト間で陽イオンAとBの交換反応： $(A)^{tet} + [B]^{oct} \rightleftharpoons (B)^{tet} + [A]^{oct}$ を考え、四面体サイトを占めるBイオンのモル分率をxとしたとき、一般的な化学式は(A_{1-x}B_x)[B_{2-x}A_x]O₄と表される。xは無秩序の程度と呼ばれる。この交換反応において、完全秩序化状態のx=0とある無秩序状態xとのギブスエネルギー差 ΔG_D が最も大きな負の値（極小値）となるところが平衡状態であることから、 $d\Delta G_D/dx = d\Delta H_D/dx - T(d\Delta S_D/dx) = 0$ よりxとTの関係式：

$$RT\ln[x^2/(1-x)(2-x)] = -\Delta H_D/dx \quad (1)$$

が導かれる。 ΔH_D および ΔS_D は、無秩序化のエンタルピーとエントロピーである。そして、 ΔS_D は実質的に完全ランダムを仮定した配置のエントロピーに等しいとしている。スピネル型構造の名前の由来でもあるMgAl₂O₄スピネルにおいては、地質温度計としての有用性からx-T関係を明らかにする試みが多く、研究者によってなされてきた。しかしながら、室温下のNMR測定や単結晶X線回折測定でxが決定されているものの、xが凍結されている温度は不明であった（例えばMillard et al., 1991; Andreozzi et al., 2000）。また、高温その場NMR測定によるx-T関係の直接決定（Maekawa et al., 1997）もあるが、データのばらつきが大きい。したがって、MgAl₂O₄スピネルについてのx-T関係は未だに明確にはなっていない。本研究では、xが既知なMgAl₂O₄試料について落下溶解熱測定を行うことにより ΔH_D を決定し、式(1)よりx-T関係を制約することを試みた。

MgO : Al₂O₃ = 1 : 1（モル比）の混合物をペレットにし、1773 Kで14時間加熱してMgAl₂O₄スピネルを合成した。それを973 Kで600時間、1373 Kで47時間、または1973 Kで17時間アニール後、急冷した3種類の試料を準備した。それぞれについてリートベルト解析により酸素の原子座標パラメータuを決定し、Andreozzi and Princivalle (2002)によるx-u関係からxの値を求めた。落下溶解熱測定にはカルペー型高温微量熱量計を用いた。978 Kの熱量計内に置かれたホウ酸鉛（2PbO·B₂O₃）溶媒に熱量計の外からペレット状に固めた約3 mgの試料を落下させ、室温から978 Kまでの熱含量と溶解エンタルピーの和である落下溶解エンタルピー（ ΔH_{d-s} ）を測定した。なお、試料の溶解促進のためにArガスを使った泡により溶媒を攪拌させた。

リートベルト解析の結果から得られたuより、973、1373、または1973 Kの各温度でアニールした試料のxは、それぞれ0.23、0.30、0.35と決定された。また、落下溶解熱測定を行った結果をFig. 1に示す。973、1373、または1973 Kでアニールした試料の ΔH_{d-s} は、それぞれ163.1±1.1、161.4±1.0、159.8±1.0 kJ/molと測定された。xの増加に伴い ΔH_{d-s} はほぼ直線的に減少する傾向が見られる。x=0の時に完全に秩序化されたMgAl₂O₄スピネルを基準とすると、xの無秩序の程度を持つ試料は ΔH_D だけより高いエネルギー準位にあるため、 ΔH_{d-s} はその分小さくすると解釈できる。このことを式で表すと

$$\Delta H_{d-s}(x) = \Delta H_{d-s}(x=0) - \Delta H_D(x) \quad (2)$$

となる。また、 ΔH_{d-s} とxの直線関係（つまり $\Delta H_D = \alpha x$ ）を仮定し、 $\Delta H_{d-s}(x=0)$ と α を変数として式(2)を最小二乗フィットすると、 $\Delta H_{d-s}(x=0) = 169.6(7)$ kJ/mol、 $\alpha = 28(2)$ kJ/molが得られる。よって、熱量測定から ΔH_D を決定する手法により、x-T関係は $RT\ln[x^2/(1-x)(2-x)] = -28$ と求められた。この式を用いて、熱測定試料のアニール温度である978、1373、1973 Kについてxを計算すると、それぞれ0.21(2)、0.32(2)、0.41(2)となる。1400 K付近まではxはアニール温度の状態ではほぼ凍結されているが、それ以上の温度では急冷時にxの低下が起こっていることが示唆される。このことはAndreozzi and Princivalle (2002)により示されたMgAl₂O₄スピネルの陽イオン無秩序のカイネティクスと調和的である。

キーワード：MgAl₂O₄、スピネル、落下溶解熱測定、陽イオン無秩序

Keywords: MgAl₂O₄, spinel, drop-solution calorimetry, cation disorder

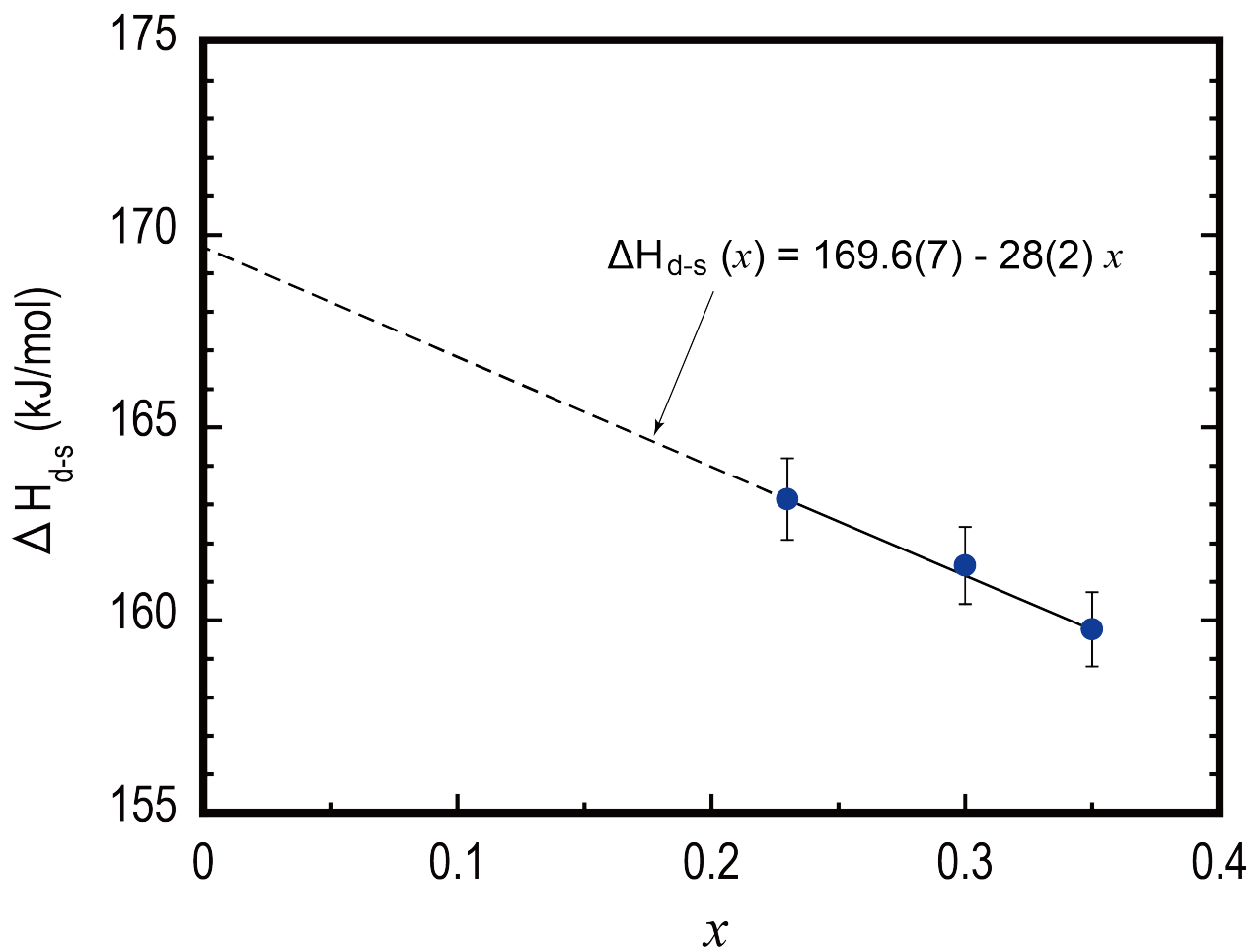


Fig. 1. MgAl₂O₄スピネルの無秩序の程度 x と落下溶解エンタルピーの関係

含Al-CaTiO₃ペロブスカイトにおけるAlの局所構造のNMRによる研究

NMR study on Al local structures in Al-bearing CaTiO₃ perovsskite

*永井 隆哉¹、薛 献宇²

*Takaya NAGAI¹, Xianyu XUE²

1. 北大・院理、2. 岡山大・惑星研

1. Hokkaido Univ. Sci., 2. Okayama Univ. IPM

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4価陽イオンであるTi⁴⁺のみを3価陽イオンで置換する形の固溶メカニズムは、電荷補償のために酸素欠陥の生成を伴う必要があることから、材料分野において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も、MgSiO₃ブリッジマイトのSi⁴⁺をAl³⁺で置換する固溶メカニズムは、弾性的性質や水の固溶に関連する可能性があるとして注目されている。本研究ではCaTiO₃ペロブスカイトへのAl³⁺の固溶について、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ており、大気圧下においてはCa(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-δ}の0<x<0.25の組成範囲の固溶が認められ、Al³⁺の固溶に伴い格子体積は単調に減少し、固溶限界に近い0.21<x<0.25の組成範囲において直方晶系→正方晶系→立方晶系のモルフोटロピックな構造変化を示すことを本学会の過去の年会において報告してきた。また、構造中に導入される酸素欠陥の分布に関する知見を得るため、Alの局所構造を知る手法として有用な²⁷Alに対するNMR測定を行い、予察的な結果としてAlの局所構造は主にVI配位で、一部IV配位やV配位も存在することを報告した。本発表では、2次元の²⁷Al-3QMAS-NMR測定の結果を含め、含Al-CaTiO₃ペロブスカイトにおけるAlの局所構造のさらに詳細な議論を行う。

実験手法

合成後のCa(Ti_{1-x}Al_x)O_{3-δ}において、0<x<0.25の範囲のいくつかの組成の生成物が得られるよう、CaCO₃、Al₂O₃、TiO₂の試薬を出発試料として秤量、混合し、1000~1300°Cでの焼成・混合を5~8回繰り返した後、最終的に1300°Cで約50時間焼成し、急冷回収した。回収試料は、XRD測定及びSEM-EDSにより生成相の同定と化学組成の定量分析を行った後、²⁷Al-NMR測定を岡山大学惑星物質研究所との共同利用研究で行った。

結果

1例として、x=0.05の2次元の²⁷Al-3QMAS-NMR測定の結果を図1(a)に示す。NMR測定が微量なAlにも敏感なプローブであるため、XRD測定及びSEM-EDSでは、目的の含Al-CaTiO₃ペロブスカイト以外の相が認められないにも関わらず、共存相に含まれるのIV配位Alからのシグナルと考えられるピークが観察された。それゆえ、スピニングサイドバンドの積算パターンの化学シフト80 ppm付近にあるIV配位Alのピーク（図1(b)）には、特にAl固溶量が少ないときは、そのピーク強度に対する含Al-CaTiO₃ペロブスカイト相からの比較的幅の広いピークに重畳した共存相に含まれるAlからの幅の狭いピークの寄与が無視できないことに留意して解釈を加えることが必要である。

キーワード：含Al-CaTiO₃ペロブスカイト、Alの局所構造、NMR

Keywords: Al-bearing CaTiO₃ perovsskite, Al local structures, NMR

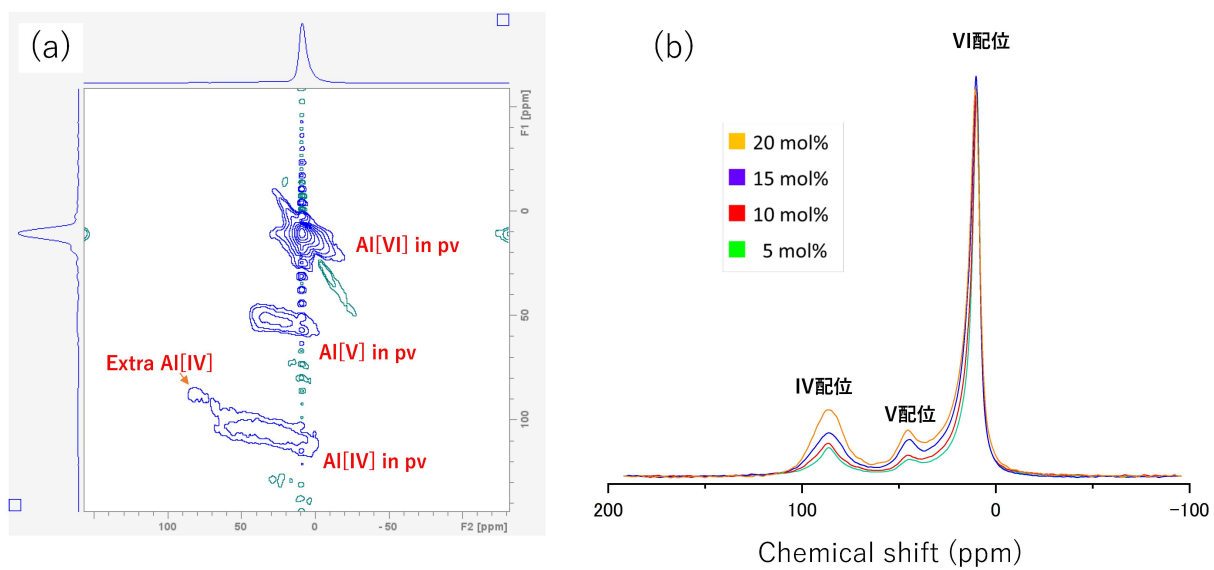


図1(a) 2D- ^{27}Al -3QMAS NMR at $x = 0.05$ (b) Compositional variation of spinning sideband sums

ABF/ADF-STEMにより推定されるvateriteの結晶構造

Crystal structure of vaterite proposed by ABF/ADF-STEM

*奥村 大河¹、高橋 玄¹、小暮 敏博¹

*Taiga OKUMURA¹, Gen TAKAHASHI¹, Toshihiro KOGURE¹

1. 東大・院理

1. UTokyo Sci.

無水の炭酸カルシウム (CaCO_3) 結晶にはcalcite, aragonite, vateriteの3種類の多形が存在する。その中でもvateriteは他の多形と比べて溶解度が高く、地球表層環境で産出することは稀である。またvateriteは単結晶X線構造解析に適した良質な単結晶を合成することが難しく、その結晶構造は完全には解明されていない。これまでに様々なモデルが提案されてきたが、Caイオンが六方の副格子を形成することや、炭酸イオンの三角形平面がその6回回転軸と平行に配向することは広く受け入れられている。現在は主に炭酸イオンの位置や配列、積層構造が議論されているため、Caイオンだけでなく炭酸イオンの位置も原子レベルで把握する必要がある。そこで本研究では、球面収差補正装置付属の走査透過電子顕微鏡を用いた環状明視野法 (annular bright-field-scanning transmission electron microscopy, ABF-STEM) によって炭酸イオンを可視化し、vateriteの結晶構造およびその積層構造を明らかにすることを目指した。環状暗視野法 (annular dark-field-STEM, ADF-STEM) では原子番号の大きな原子、すなわちCaイオンのみが観察されるが、ABF-STEMでは炭酸イオンのような軽い原子も同時に可視化することができる。

一部のバイオミネラルはvateriteで構成されることが知られており、本研究では金魚 (*Carassius auratus*) の耳石の一つである星状石を試料として用いた。まず金魚の星状石を粉末X線回折により測定すると、これまで報告されたvateriteと同様なパターンが得られ、主要なピークはKamhi (1963)で平均構造から提案された六方晶系 $P6_3/mmc$ ($a = 4.13 \text{ \AA}$, $c = 8.49 \text{ \AA}$) の副格子モデルで説明できた。しかし、一部の弱いピークはこのモデルでは再現できず、炭酸イオンの規則的な配列によってさらに大きな単位胞になっていることが考えられた。集束イオンビーム試料加工装置により薄膜試料を作製して透過電子顕微鏡で観察すると、上記モデルの $\langle 210 \rangle$ 入射で得られた電子回折パターンでは c^* 軸方向にストリークが見られた。また高分解能観察により積層不整が高密度で導入されていることが確認された。この入射方位でADF/ABF-STEMによる観察を行うと

(図)、そのコントラストはMugnaioli et al. (2012)で提案された2層構造の単斜晶系 $C2/c$ ($a = 12.17 \text{ \AA}$, $b = 7.12 \text{ \AA}$, $c = 9.47 \text{ \AA}$, $\beta = 118.37^\circ$) のモデルで説明できた。すなわち、Caイオンの原子面の間に存在する炭酸イオンはその三角形平面が入射電子線に対して平行または $\pm 60^\circ$ 傾いているものが層内で交互に配列しており、その配列が層ごとにずれて積層不整が生じていた。この積層不整は、Caイオン原子面における $\pm 60^\circ$ または 180° の回転によって生じると考えられる。さらに図のABF像では層間での炭酸イオンの位置のずれを矢印で示しているが、右ずれと左ずれの連続や、ずれない層の連続は観察されなかった。これは $\pm 60^\circ$, 180° の回転のすべてが常に許されているわけではなく、 $+60^\circ$ と -60° の連続や、 180° の連続は制限されていることが示唆される。電子回折パターンにおいて、 $h \neq 3n$ のスポットが本来の逆格子の位置から c^* 軸方向にずれることがわかっているが、これも上記のような回転の制約が反映された結果と考えられる。

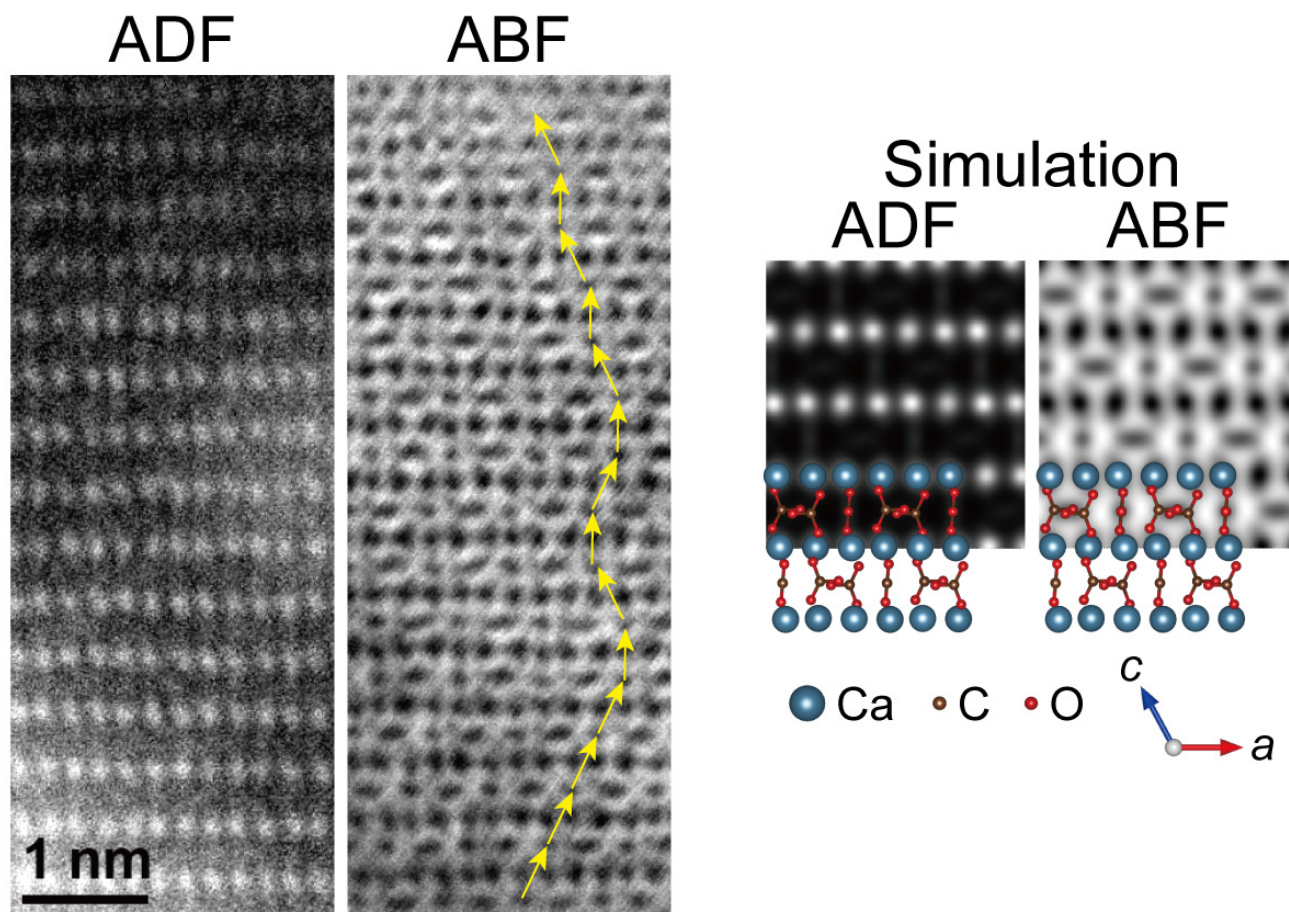
[参考文献]

Kamhi (1963) *Acta Crystallogr.* 16, 770–772.

Mugnaioli et al. (2012) *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 7041–7045.

キーワード : vaterite, ABF-STEM, 結晶構造, 炭酸カルシウム, 積層不整

Keywords: vaterite, ABF-STEM, crystal structure, calcium carbonate, stacking fault



- (左) vaterite の ADF/ABF-STEM 像。黄色の矢印は入射電子線と平行な三角形平面を持つ炭酸イオンの位置のずれを示す。ただし画像下方に向かって Ca の位置が少しずつ右にずれているのは試料ドリフトによる。
- (右) Mugnaioli et al. (2012) で提案されたモデルの b 軸入射における ADF/ABF-STEM 像のシミュレーション。

合成時のpHが非晶質炭酸カルシウムの結晶化挙動に与える影響

Effect of solution pH at synthesis on the crystallization behavior of amorphous calcium carbonate

*森田 千歩¹、村岡 賢佑¹、小林 大輝¹、鍵 裕之¹

*Chiho Morita¹, Kensuke Muraoka¹, Hiroki Kobayashi¹, Hiroyuki Kagi¹

1. 東大・院理

1. Tokyo Univ. Sci.

代表的なバイオミネラルである炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、ファーテライトと呼ばれる3つの多形が存在する。さらに、組成式 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1.5$) で表される非晶質炭酸カルシウム

(Amorphous Calcium Carbonate: ACC) も存在し、高温や高圧、高湿度条件で容易に炭酸カルシウムに結晶化する。ACCは生体内で結晶多形の前駆体として存在しており、高湿度環境でのACCの結晶化挙動の観察は、バイオミネラリゼーションの機構解明に貢献しうる。本研究ではACCを高湿度条件に曝して生成する結晶多形の種類や量比を制御する1つの要因として、合成時の溶液のpHを考慮した。

ACC試料は、氷冷された0.1 M塩化カルシウム水溶液10 mLと0.1 M炭酸ナトリウム水溶液10 mLを混合し、懸濁液を0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引濾過したのち10 mLのアセトンで2回洗浄し、得られた濾過物を真空デシケーターで1日乾燥することで得た。なお、混合溶液のpHは炭酸ナトリウム水溶液に1 M水酸化ナトリウム水溶液を加えることで調節し、3種類の溶液 (9.3, 9.8, 10.2) から試料を合成した。高湿度条件での結晶化実験は、3 Lビーカー内にACC試料、温湿度計、約30 mLの水を入れた50 mLビーカーを入れ、ラップで蓋をし、30 $^{\circ}\text{C}$ に保ったインキュベーター内に2時間静置することで行った。なお、この時3 Lビーカー内の湿度は約90%に保たれていた。得られた試料の多形や量比は粉末X線回折 (XRD) パターンを測定して求めた。また、高エネルギー加速器研究機構Photon FactoryのBL-18Cにて時間分解X線回折を測定し、高湿度条件での結晶化の様子をその場観察した。ACCおよび結晶化後の粒子形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。合成したACCの含水量は、常温から800 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の熱分析 (TG-DTA) を用いて求めた。また全反射測定 (ATR) 法により、合成したACC及び結晶化後の試料の赤外スペクトルを取得した。

合成したACC試料 ($\text{CaCO}_3 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$) のXRDパターンには結晶由来のシャープなピークが見られなかったことから、湿潤条件下での結晶化実験に用いた試料はACC単相であることが確かめられた。時間分解X線回折の結果から、高湿度条件下でのACCの結晶化は約2時間で完結していることが確認された。XRDパターンから、結晶化により晶出した多形はカルサイトとファーテライトであることがわかった。図1にリートベルト解析により求めた2つの多形の量比と合成時に加えたNaOHの量との関係を示す。NaOHの添加量が増え、溶液中のpHが上がるとともに、カルサイト/ファーテライト比が直線的に増加することが明らかになった。またSEMで得た二次電子像の観察結果から、ACCは直径50 ~ 100 nm程度の小球状で、合成時のpHの差異による変化は特に見受けられなかった。結晶化後の試料には、一辺100 ~ 200 nm程度の菱形状の結晶および直径100 nm程度の球状結晶がいずれの試料にも観察された。これはそれぞれカルサイト、ファーテライトであると考えられるが、pHの高い条件で合成した試料の方が菱形状の結晶をより含み、XRDパターンから得られた多形量比の結果と調和的であった。

TG-DTAの結果から、各ACC試料は330 $^{\circ}\text{C}$ 付近で結晶化していたが、その後400 $^{\circ}\text{C}$ 付近に重量減少と弱い吸熱ピークが見られ、またその重量減少量は合成時のpHの上昇に伴い増加することが分かった。これは炭酸カルシウム中に存在するOHイオンの脱離で説明できる可能性があり、合成時のpHの上昇がACCの組成を変化させることが示唆された。これは湿潤条件下で、結晶化後の多形がカルサイトに偏りやすくなる要因である可能性がある。

今後の展望として、NaOH水溶液ではなくアンモニア水など他の塩基性溶液や塩酸など酸性溶液によるpH変

化についても検討し、より広いpHの範囲で結晶化後の多形の変化を検証したいと考えている。

キーワード：非晶質炭酸カルシウム、カルサイト、ファーテライト

Keywords: Amorphous calcium carbonate, Calcite, Vaterite

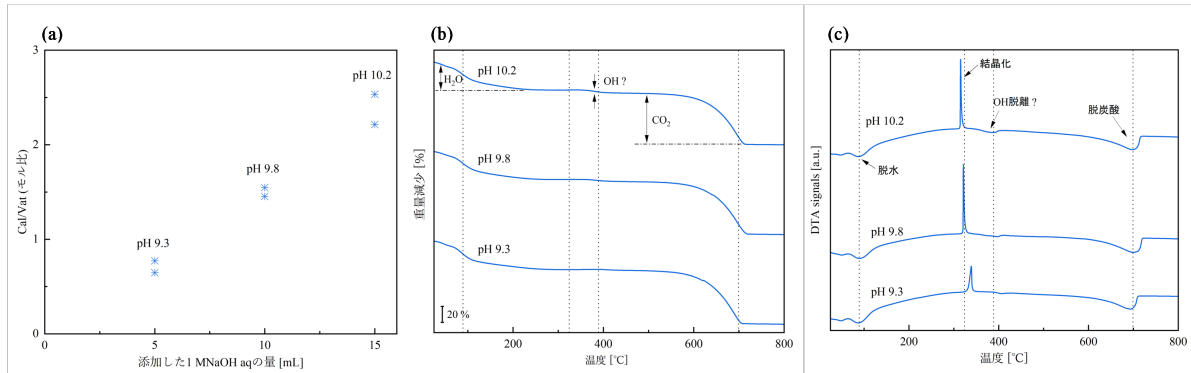


図 1. (a) NaOH aq 添加量とカルサイト/ファーテライト比 (b) TG 曲線 (c) DTA 曲線

X線異常散乱法によるコサラ鉱中のAg, Cuの存在形態の解明

Ordered Distribution of Ag and Cu in cosalite studied by Anomalous X-ray Scattering

*山根 峻¹、三河内 岳²、杉本 邦久³、小澤 徹⁴、杉山 和正¹

*Ryo YAMANE¹, Takashi Mikouchi², Kunihisa Sugimoto³, Toru Ozawa⁴, Kazumasa Sugiyama¹

1. 東北大・金研、2. 東大・総研博、3. 近畿大・理工、4. 東大・院理

1. Tohoku Univ. IMR, 2. Univ. of Tokyo UMUT, 3. KINDAI Univ., 4. Univ. of Tokyo Sci.

研究の背景

Pb - Bi系の硫塩鉱物cosalite ($\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$) には、微量の Ag^+ と Cu^+ が含まれている[1,2]. 先行研究ではPb欠損サイト近傍に、AgおよびCuが分布可能な二種類の非等価なinterstitialサイトが存在することが報告され、組成式 $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow 2(\text{Ag}^+, \text{Cu}^+)$ で表される構造変化がこれらの微量元素の存在によって生じていることが示唆されている[1,2]. これらのサイト間における元素選択的配列に関して構造的な議論は進んでいるが、直接的な証拠はこれまで得られていない. 本研究ではAgの空間分布を単結晶X線異常散乱 (AXS) 法を用いて特定し、実験的にAgとCuのinterstitialサイトにおける分布の議論を進展させる.

実験方法

Cosaliteの単結晶試料は、東京大学総合研究博物館の提供を受けて、栃木県足尾産の試料を用いた. 予め、研究室の単結晶X線回折装置、Synergy-S (Mo $K\alpha$) を用いて、良質な単結晶試料を選んだ後、SPring-8 BL02B1においてAg K 吸収端 (25514 eV) -120および -5 eVのエネルギーを用いて単結晶X線異常散乱測定を行った. 測定した回折点の強度抽出はCrysAlis Pro (Rigaku Oxford Diffraction)を用いた. 構造解析は、SHELXL (GUI: WinGX) を用いて行った. 化学組成分析は電子線マイクロアナライザー (EPMA) により行った.

結果および考察

EPMAの分析により、本試料の化学組成は $\text{Pb}_{1.85}(\text{Ag}_{0.09}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.07})_{\Sigma 0.21}\text{Bi}_{2.01}\text{S}_{4.91}$ と求めた. Biはほぼcosaliteの理想組成通りの値であるのに対し、Pbはその値が理想組成と比べ小さく、Pbに代わり微量の金属元素が構造中に含まれていると考えられる. Mo $K\alpha$ -X線源を用いた予備的な単結晶構造解析の結果、図1(a)に示すPbサイト近傍で組成式 $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow 2(\text{Ag}^+, \text{Cu}^+)$ で表される構造変化を示す残差が確認された. このPbサイト近傍の構造について、図1(b)に、Ag K 吸収端 -120および -5 eVのエネルギーで取得したデータをもとに求めたコントラストマップを示す. このコントラストマップは、非等価な二つのinterstitialサイトのうち、一つにAgが濃集することを直接的に示し、Cuはもう一方の置換サイトに濃集することを示している. 二つのサイトにはそれぞれ3つのSが配位しており、中心元素からの平均距離はAgの濃集が確認されたサイトが2.39 Å, Cuの濃集するサイトは2.33 Åである. これまでこの構造的な特徴から、二つのinterstitialサイトにおけるAgの分布の偏りが予想されていたが[1,2], 今回の実験および解析で初めてその直接的な証拠を得ることに成功した.

参考文献

[1] Topa, D. and Makovicky, E., Can. Mineral. 48, 1081-1107 (2010).

[2] Kovač, S., et al., Can. Mineral. 57, 647-662 (2019).

キーワード：コサラ鉱、X線異常散乱、硫塩鉱物

Keywords: cosalite, Anomalous X-ray scattering, Sulfosalts mineral

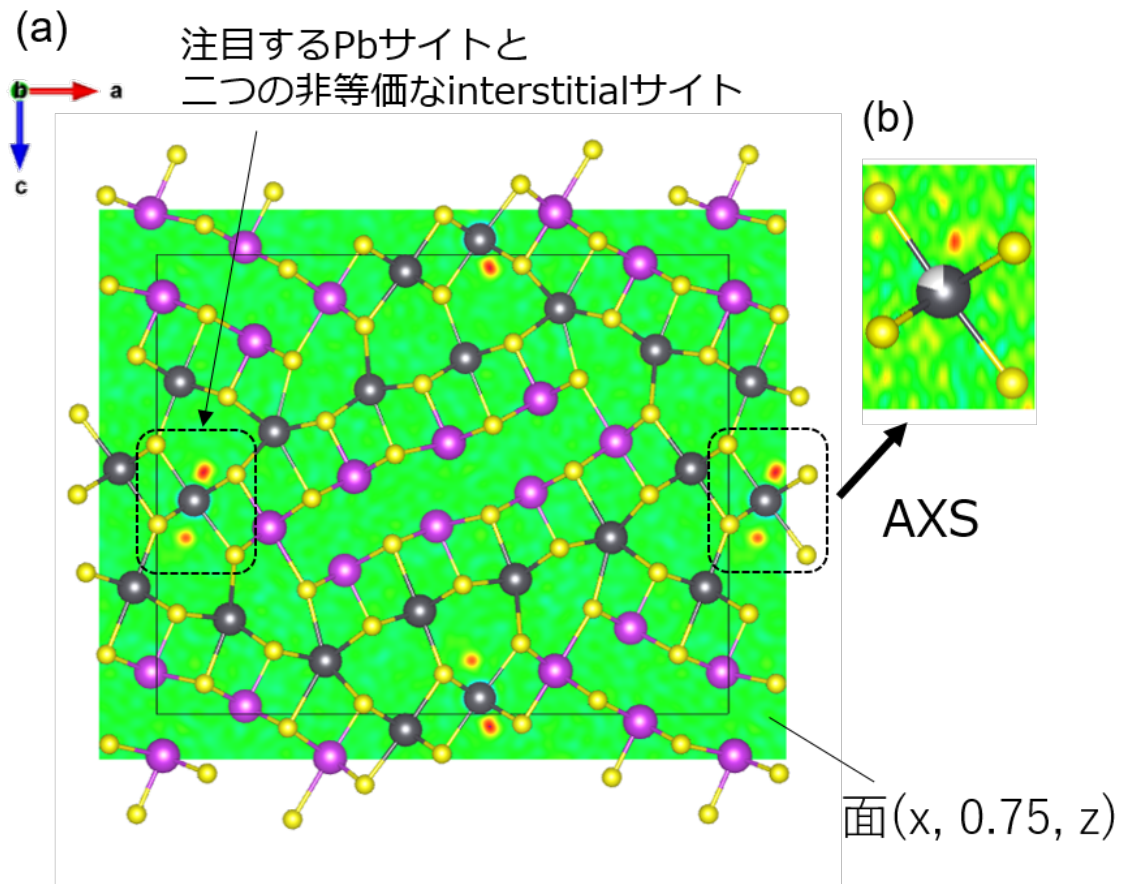


図1. (a)Cosaliteの結晶構造と注目するPbサイト
(b) AXS法で得られたPbサイト近傍のコントラストマップ

マントル鉱物 Ir_2S_3 kashiniteと Rh_2S_3 bowieiteの合成と単結晶構造解析Syntheses and single crystal structure analyses of Ir_2S_3 kashinite and Rh_2S_3 bowieite

*吉朝 朗¹、徳田 誠¹、北原 銀河¹、石丸 聡子¹、中塚 晃彦²、杉山 和正³

*Akira YOSHIASA¹, Makoto Tokuda¹, Ginga Kitahara¹, Satoko Ishimaru¹, Akihiko Nakatsuka², Kazumasa Sugiyama³

1. 熊本大学、2. 山口大学、3. 東北大学

1. Kumamoto University, 2. Yamaguchi University, 3. Tohoku University

Ir_2S_3 kashinite- Rh_2S_3 bowieiteは連続固溶体を形成し、アクセサリ鉱物としてマントル岩に広く産出する。Lauriteなどの白金族鉱物はマントル岩の分類に役立つが、各鉱物の結晶学的詳細については知られていないことが多い (Arai et al. 1999, Zaccarini et al., 2016)。 Rh_2S_3 の構造はParthe et al. (1967)により解析されているが Ir_2S_3 の報告は無い。これらは Rh_2O_3 の高圧相と同構造である。単結晶構造解析ではDebye-Waller因子からDebye温度 θ_D を見積もることができる。Debye温度は硬度や融点に関連した物質の固有値である。

Ir_2S_3 kashiniteと Rh_2S_3 bowieiteの端成分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[1]。kashiniteとbowieiteはいずれも化学組成は単純であるが、複雑な結晶構造を有している(図1)。歪んだ陽イオン八面体は、隣接する八面体と1つの面を共有して M_2S_9 ユニットを形成する。 M_2S_9 は隣接するユニットと4つのエッジを共有することで(100)に平行なスラブを形作る。精密構造解析により得られたDebye-Waller因子から、Debye温度 θ_D を決定した。中央海嶺下のマグマだまりの底部で形成されたマントル岩に由来した(Osanai et al. 2014)熊本県弘川産 kashinite-bowieite固溶体についてDebye温度を基に議論する。

キーワード : Ir_2S_3 kashinite、 Rh_2S_3 bowieite、単結晶構造解析、Debye 温度、マントル構成鉱物

Keywords: Ir_2S_3 kashinite, Rh_2S_3 bowieite, single crystal diffraction, Debye temperature,, Mantle constituent mineral

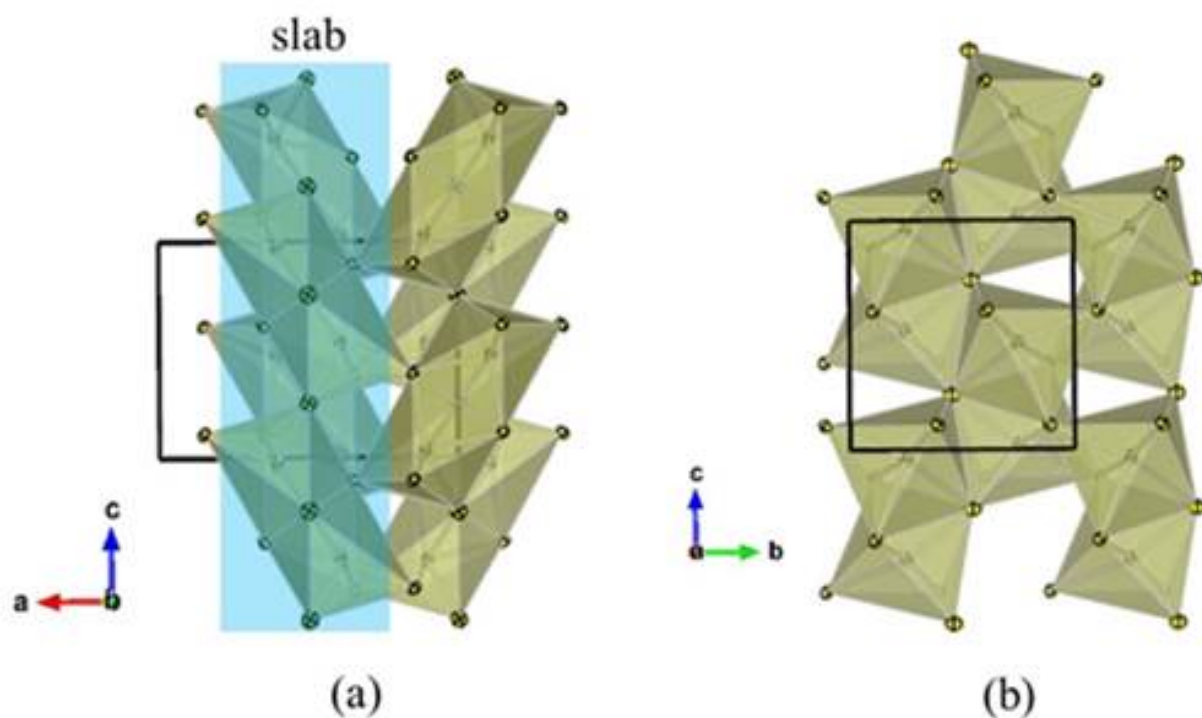


Fig. 1. Crystal structure of Ir_2S_3 view parallel to the crystallographic axes. The distorted IrS_6 octahedron forms an Ir_2S_9 unit by sharing one face with the adjacent octahedron (a). Ir_2S_9 becomes a slab parallel to (100) by sharing four edges with adjacent units (b).

口頭講演

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長:小松 一生、山根 峻(東北大学)、永嶋 真理子

2023年9月15日(金) 09:00 ~ 12:00 820 (杉本キャンパス)

[zoom]Zoom

Zoomはこちら

口頭講演 | R8：変成岩とテクトニクス

■ 2023年9月15日(金) 9:00 ~ 12:00 | 会 821 杉本キャンパス

R8：変成岩とテクトニクス

座長:遠藤 俊祐(島根大学)、東野 文子(京都大学)

9:00 ~ 9:15

[R8-01] 四国中央部三波川帯の泥質片岩に産するフェンジャイトの微量元素・ストロンチウム同位体地球化学

「発表賞エントリー」

*原田 浩伸¹、辻森 樹¹、ファインマン モリーン²、青木 一勝³、板谷 徹丸⁴ (1. 東北大、2. ペンシルベニア州立大、3. 岡山理大、4. 地球年代学ネットワーク)

9:15 ~ 9:30

[R8-02] 北上山地宮古地域の接触変成大理石に産する変成かんらん石中の含メタン流体包有物

*原田 浩伸¹、辻森 樹¹ (1. 東北大)

9:30 ~ 9:45

[R8-03] **Amphibolite-Granulite facies metamorphism at the base of island arcs: Clues from Calaton Hill, Tablas island, Philippines***Gabriel Theophilus V. VALERA¹, Andrew Exequiel S. Tabilog¹, John Kenneth B. Badillo¹, Betchaida D. Payot¹ (1. Univ. of the Philippines)

9:45 ~ 10:00

[R8-04] **Brittle fracturing during the closure of the Maizuru back-arc basin***Larissa NGOMBI MAVOUNGOU¹, Kaushik DAS^{1,2}, Dyuti Prakash SARKAR^{1,2}, Jun-ichi ANDO^{1,2}, Yasutaka HAYASAKA^{1,2} (1. Hiroshima Univ., 2. HiPeR, Hiroshima)

10:00 ~ 10:15

[R8-05] **Elucidation of slip characteristics in shallow crustal faults from deformation experiments on sandstone gouges within Himalayan Main Frontal Thrust***Dyuti Prakash SARKAR^{1,2}, Takehiro Hirose^{2,3} (1. Hiroshima University, 2. HiPeR, 3. KCC JAMSTEC)

10:15 ~ 10:30

[R8-06] 石英ラマン圧力計のデータの取り扱い

*瀬戸 佑衣¹ (1. 名古屋大・院環境)

10:30 ~ 10:45

[2Lecture-201-11-7add] 休憩

10:45 ~ 11:00

[R8-07] 四国西部三波川帯の変成斑れい岩：沈み込む海洋地殻の深部付加における役割

*遠藤 俊祐¹、栗原 那知¹、田口 知樹² (1. 島根大学、2. 早稲田大学)

11:00 ~ 11:15

[R8-08] **An approach to understand the mode of formation of titanite microtube texture in Tumbiana formation stromatolite, Pilbara Craton, western Australia***Kiran SASIDHARAN¹, Yoshihiro Nakamura², Satish-Kumar Madhusoodhan¹, Ohfuji Hiroaki³ (1. Niigata University, 2. Geological Survey of Japan, AIST, 3. Tohoku University)

11:15 ~ 11:30

[R8-09] ドラマイラ岩体南部、超高压白色片岩中の藍晶石が包有するコース石の形態と残留応力について

*武田 菜実¹、辻森 樹^{1,2}、川本 竜彦³、板谷 徹丸⁴ (1. 東北大・院理、2. 東北大・CNEAS、3. 静岡大・理・地球科学、4. NPO法人地球年代学ネットワーク)

11:30 ~ 11:45

[R8-10] ローソン石青色片岩の白雲母K-Ar年代の評価:
神居古潭帯・幌加内地域と黒瀬川帯・箱石ユニットの例

*平島 崇男¹、苗村 康輔² (1. 京都大学、2. 岩手大学・教育)

11:45 ~ 12:00

[R8-11] Precipitation of graphite in continental crust from CO₂-rich fluids: Evidence from fluid inclusions, Raman spectroscopy and carbon stable isotopes

*Madhusoodhan SATISH-KUMAR¹, Sasidharan KIRAN¹, Kana UMETSU¹, Sanjeewa MALAVIARACHCHI² (1. Niigata University, 2. University of Peradeniya)

[zoom] Zoom

四国中央部三波川帯の泥質片岩に産するフェンジャイトの微量元素・ストロンチウム同位体地球化学

Trace elements and strontium isotope geochemistry of phengite in pelitic schists from the Sambagawa Belt, central Shikoku

*原田 浩伸¹、辻森 樹¹、ファインマン モリーン²、青木 一勝³、板谷 徹丸⁴

*Hironobu Harada¹, Tatsuki Tsujimori¹, Maureen Feineman², Kazumasa Aoki³, Tetsumaru Itaya⁴

1. 東北大、2. ペンシルベニア州立大、3. 岡山理大、4. 地球年代学ネットワーク

1. Tohoku Univ., 2. Penn State, 3. Okayama Univ. Sci., 4. jGnet

フェンジャイト質白色雲母（フェンジャイト）は、高圧・超高压変成岩において幅広い温度圧力条件かつ変成堆積岩から変成玄武岩までの様々な岩相に普遍的に産する主要な含水変成鉱物である。フェンジャイトには、Li、B、N、Rb、Cs、Baなどの流体活動に敏感な元素が高濃度で分配される。そのため、変成脱水反応、流体-岩石相互作用、後退変成作用など、流体が関与する物質移動の定量化に適しており、K-Ar系の年代測定や地質圧力計だけでなく、強力な地球化学的トレーサーになりうる鉱物である。

オロジエンに露出した高圧変成地帯から過去の沈み込みスラブ流体の特徴を明らかにするために、我々は四国中央部三波川帯（汗見川-銅山川ルート）で採取され、Itaya and Takasugi (1988) によってK-Ar年代測定が行われたフェンジャイト計84試料について包括的な地球化学の解析を行ってきた。本講演では現在までに得られているSr同位体比及び微量元素組成について報告する。泥質片岩13試料のSr同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は0.70955-0.71836（年代補正なし）の幅をもつ。緑泥石帯からアルバイト-黒雲母帯までの泥質片岩22試料のフェンジャイト局所微量元素組成分析の結果、変成度及びSr同位体比との間に明瞭な相関はみられず、見かけのK-Ar年代 (Itaya and Takasugi, 1988)、酸素・水素同位体組成とも明瞭な相関を示さない。

北米カタリナ島の変成堆積岩に含まれるフェンジャイトではRb/Cs比が変成度の上昇に伴って高くなる傾向が示されており (Bebout et al., 2007)、これは水流体-フェンジャイト間においてRbに比較してCsが流体に分配されやすく (Melzer and Wunder, 2000)、脱水反応の進行とともにCsが流体へ選択的に分配されるためと考えられている。しかし、三波川帯の泥質片岩のフェンジャイトでは変成度上昇に伴ったRb/Cs比の上昇はみられない。また、測定したフェンジャイトのRb/Cs比は10-60 (5点を除くと10-30) で、これは沈み込む堆積物 (Plank, 2014) や四万十帯の堆積岩 (Hasegawa et al., 2019; Honda et al., 2011; Ishikawa and Ujiie, 2019) と同程度である。フェンジャイトのRb/Cs比は全岩のRb/Cs比を反映することが知られており (Bebout et al., 2007)、三波川帯の泥質片岩が少なくとも一部の微量元素組成については原岩の特徴を保持している可能性、あるいは後退変成作用の際に堆積物由来の流体と相互作用を起こし微量元素組成について均質になるようなプロセスを経た可能性を示唆する。

引用文献

Bebout et al., 2007. *Chem. Geol.* 239, 284-304. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.10.016>

Hasegawa et al., 2019. *Prog. Earth Planet. Sci.* 6, 36. <https://doi.org/10.1186/s40645-019-0281-2>

Honda et al., 2011. *Geophys. Res. Lett.* 38, L06310. <https://doi.org/10.1029/2011GL046722>

Ishikawa & Ujiie, 2019. *Geology* 47, 343–346. <https://doi.org/10.1130/G45889.1>

Itaya and Takasugi, 1988. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100, 281–290.
<https://doi.org/10.1007/BF00379739>

Melzer & Wunder, 2000. *Geology* 28, 583–586.
[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<583:IBARCF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<583:IBARCF>2.0.CO;2)

Plank, 2014. *Treatise on Geochemistry 2nd Edition*, 4.17, 607–29. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00319-3>

キーワード：フェンジャイト、三波川帯、微量元素、ストロンチウム同位体比、上昇したスラブ
Keywords: phengite, Sambagawa Belt, trace element, strontium isotope ratio, exhumed slab

北上山地宮古地域の接触変成大理石に産する変成かんらん石中の含メタン流体包有物

Methane-bearing olivine-hosted fluid inclusions in a contact metamorphosed dolomitic marble from the Miyako area, Kitakami Mountains

*原田 浩伸¹、辻森 樹¹

*Hironobu Harada¹, Tatsuki Tsujimori¹

1. 東北大

1. Tohoku Univ.

変成炭酸塩岩は地球史を通して造山帯に普遍的に産出し、地殻における炭素の主要なホストであることに加えて地殻でのCO₂（及び含CO₂流体）挙動の理解において最適な岩石である（Cook-Kollars et al., 2015; Harada et al., 2021; Satish-Kumar et al., 2010など）。変成炭酸塩岩はその全岩化学組成、変成温度圧力条件、流体組成などにより多様な鉱物組み合わせを示すが、ドロマイト質大理石は炭酸塩鉱物として方解石とドロマイトの両者を含むような変成炭酸塩岩で、しばしば変成かんらん石を含む鉱物組み合わせを生じる。マグネシウムに富む炭酸塩堆積物の接触変成作用でも同様に変成かんらん石を含むようなドロマイト質大理石が形成される。本講演では、接触変成作用を被った炭酸塩堆積物から地質情報を抽出する試みとして、岩手県宮古市上根市の接触変成地域に産するドロマイト質大理石の変成かんらん石に着目し、かんらん石にホストされる流体包有物から得た新知見について紹介する。

岩手県宮古市周辺において、ジュラ紀付加体である北部北上帯（葛巻-釜石帯）は白亜紀前期の宮古花崗岩類の貫入による接触変成作用を被っており、上根市（かみねいち）ではマグネシウムに富んだ炭酸塩堆積物に対する接触変成作用により形成したドロマイト質大理石の岩体が複数みられる。ドロマイト質大理石の変成温度は、鉱物組み合わせ及び方解石-ドロマイト地質温度計から、500-550°Cと見積もられている（石山ほか, 1998）。本研究で着目した上根市の試料は方解石、ドロマイト、かんらん石から構成され、少量のトレモラ閃石、金雲母を含む。かんらん石は一部が蛇紋石化しており、リザダイト・クリソタイル蛇紋石に伴って微細な磁鉄鉱が産する。かんらん石にホストされる初生的な流体包有物 (<10 μm) に対して顕微ラマン分光分析を行ったところ、メタンが確認された。メタンを含む流体包有物はリザダイト蛇紋石を含む。包有物中におけるメタンと蛇紋石の共存から、トラップした流体とホストかんらん石の相互作用による包有物内での蛇紋石化及び、それにより生じた還元的な流体によるメタンの生成が示唆される。かんらん石にホストされる流体包有物内での蛇紋石化に伴うメタン生成は海洋底や造山帯の苦鉄質・超苦鉄質岩に含まれるかんらん石で広く確認されるようになりつつある（Grozeva et al., 2020; Klein et al., 2019; Zhang et al., 2021, 2022）。さらに、飛騨帯の広域変成作用を受けたドロマイト質大理石のかんらん石でも同様のメタン生成が示唆され、かんらん石を含む岩相における流体包有物内での蛇紋石化に伴う無機的なメタン生成の普遍性を支持する。

引用文献

Cook-Kollars et al., 2014. *Chem. Geol.* 386, 31-48. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.013>

Grozeva et al., 2020. *Philos. Trans. Royal. Soc. A* 378, 20180431.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0431>

Harada et al., 2021. *Isl. Arc* 30, e12389. <https://doi.org/10.1111/iar.12389>

石山大三ほか, 1998. 資源地質 48, 61–76. <https://doi.org/10.11456/shigenchishitsu1992.48.61>

Klein et al., 2019. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 116, 17666–17672.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1907871116>

Satish-Kumar et al., 2010. *Lithos* 114, 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.08.010>

Zhang et al., 2021. *Geochim. Cosmochim. Acta* 296, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.12.016>

Zhang et al., 2022. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 127, e2022JB024508.
<https://doi.org/10.1029/2022JB024508>

キーワード：ドロマイト質大理石、かんらん石、流体包有物、メタン、接触変成作用

Keywords: dolomitic marble, olivine, fluid inclusion, methane, contact metamorphism

Amphibolite-Granulite facies metamorphism at the base of island arcs: Clues from Calaton Hill, Tablas island, Philippines

*Gabriel Theophilus V. VALERA¹, Andrew Exequiel S. Tabilog¹, John Kenneth B. Badillo¹,
Betchaida D. Payot¹

1. Univ. of the Philippines

The Philippine island arc system preserve records of multiple orogenic events throughout its history. In particular, the rifting and drifting of the Palawan-Mindoro Microcontinental block from mainland Asia and its subsequent collision with the Philippine Mobile Belt likely caused the exhumation of oceanic lithosphere fragments in western Philippines and the regional metamorphism in the area. Uncertainties still abound however on the exact location of this arc-continent collision zone and its timing relative to other tectonic events in the region (e.g. arc magmatism, opening of the South China Sea Basin). Detailed estimation of the pressure-temperature-deformation-time (P - T - D - t) history of the different metamorphic units in the region which are required in order to link these metamorphic rocks with each other and to the PMB-PCB collision are also lacking. In Tablas island of the Romblon Island Group, earlier studies identified at least two distinct stages of metamorphism: a prevalent greenschist to amphibolite facies event recorded in most Romblon metamorphic rocks, and a higher T amphibolite-granulite facies metamorphism preserved in the southeast section of the island in Calaton Hill. In this work, we present new field and petrological data from exposures in and around Calaton Hill. Calaton Hill is mainly composed of gabbros and pyroxenite-hornblendites thought to represent the base of an ancient arc. Samples from the area revealed both unmetamorphosed, i.e. with cumulate texture, and highly foliated gabbroic-ultramafic lithologies. The lithologies comprise varying amounts of olivine, clino- and orthopyroxenes, plagioclase and hornblende with the metamorphosed variety only exhibiting grain size reduction and foliation. The surrounding paraschists in Calaton Hill meanwhile are composed of aluminosilicates, biotite, quartz, and alkali feldspar. These assemblages suggest high T metamorphism in SE Tablas island.

Keywords: Calaton Hill, Tablas, Romblon Metamorphic rocks, Amphibolite and granulite facies

Brittle fracturing during the closure of the Maizuru back-arc basin

*Larissa NGOMBI MAVOUNGOU¹, Kaushik DAS^{1,2}, Dyuti Prakash SARKAR^{1,2}, Jun-ichi ANDO^{1,2}, Yasutaka HAYASAKA^{1,2}

1. Hiroshima Univ., 2. HiPeR, Hiroshima

The Maizuru basin is a Permian paleo back-arc basin that opened during Early Permian with the deposition of a massive mudstone-dominated cover, the Maizuru Group lying on the Yakuno ophiolitic rocks that constitute the basement of the basin. During the Permo-Triassic boundary, the Maizuru back-arc basin closed with the deposition of the breccia-dominated Tonoshiki Formation. This closure occurred in a tectonically active environment generating two pulses of debris flow events and the formation of two types of the Tonoshiki breccia. Field investigation and microscopic observations revealed the presence of an intensive fracture network in the Tonoshiki breccia. A considerable amount of calcite veins is present in the breccia. The fracture analysis conducted on the Tonoshiki breccia allowed a tentative reconstruction of the paleostress. The results showed a general NW-SE compression, which is supported on a microscopic scale by the presence of stylolites in a sample of a quartz-rich block showing similar compression direction. The microstructural analysis of calcite veins revealed the presence of three different types of twins, Type I, Type II, and Type III, with Type II being the most dominant twin pattern. In the quartz-rich block, mostly cataclastic deformation is observed, with an extensive network of calcite veins. Some quartz grains are highly strained and show undulose extinction, which indicates high temperature and high stress conditions. This extensive fracturing that probably occurred as a result of the closure of the Maizuru back-arc basin, affected not only the Tonoshiki Formation, which is the topmost unit of the basin, but also the underlying units, namely, the Maizuru Group and the Yakuno ophiolitic basement rocks.

Keywords: Maizuru back-arc basin closure, Tonoshiki breccia, Fracture, Vein, Paleostress

Elucidation of slip characteristics in shallow crustal faults from deformation experiments on sandstone gouges within Himalayan Main Frontal Thrust

*Dyuti Prakash SARKAR^{1,2}, Takehiro Hirose^{2,3}

1. Hiroshima University, 2. HiPeR, 3. KCC JAMSTEC

Faults are structural discontinuities within the rock that range from few centimeters to kilometer-scale, in response to the stress buildup and their eventual release within the rock. The stress release can be instantaneous as is the case of earthquakes or it can be at infinitesimally small rates over the geological timescale that is also called aseismic creep. Therefore, elucidating the deformation mechanisms affecting the development of earthquakes or aseismic creep within rock bodies are a prerequisite in understanding the fault rheology and dynamics. This research focusses on the understanding the controls of constituent mineralogy on the active deformation mechanism and earthquake generation in Himalayas. The mean convergence rate of Himalaya is considered to be ~ 15 mm/year leading to stress accumulation along crustal-scale Main Himalayan Thrust. However, only few stress release events represented by greater than M5+ magnitude earthquakes in the Himalayan region have been observed. Hence, elucidating the constraints leading to the disparity in stress accumulation and stress release, is crucial to understand the stress accommodation mechanism and seismicity in the Himalayas. The current active subduction boundary is marked by Main Frontal Thrust separating the sub-Himalayas and the Gangetic alluvial plains. The rock types within the Main Frontal Thrust sheet show two primary types of sandstone protoliths, and three gouge types exhibiting cataclastic to foliated microstructural features. In this study, we have performed rotary-shear velocity step experiments on the powdered samples of the sandstone, as well as the gouge rocks, within the Main Frontal Thrust to determine their frictional properties at slow (10-200 μ m/s; creep) to fast (1.5 m/s; seismic) velocity under 10 MPa effective normal stress condition. We discuss these results and their implications on seismic nucleation in Himalayan Main Frontal Thrust.

Keywords: Main Frontal Thrust, Main Himalayan Thrust, Rotary Shear experiments, seismic nucleation

石英ラマン圧力計のデータの取り扱い

Handling of the data obtained by quartz Raman barometry

*瀨瀬 佑衣¹

*Yui KOUKETSU¹

1. 名古屋大・院環境

1. Nagoya Univ. Env.

石英ラマン圧力計とは、ざくろ石などのホスト鉱物中に含まれる微小な石英包有物をラマン分光分析し、そのピークシフトから残留圧力を計測することで、ホスト鉱物中に石英が取り込まれた変成条件を制約する手法である。石英ラマン圧力計は、何点かのデータを取得した上で、最高残留圧力値を保持する石英をピーク条件で取り込まれたと解釈し、変成条件の制約に用いられてきた。しかし、実際には石英包有物の残留圧力は幅広い値を取り、最高値以外にも様々な情報を含んでいる可能性がある。そこで、本研究ではこれまで著者が取得してきた残留圧力データを基にして、測定データの取り扱い方法について検証を行った。Franciscan帯の Jenner Beachで採取されたエクロジヤイトに含まれるざくろ石中の石英包有物は、0.15–0.70 GPaの残留圧力値を示し、ヒストグラムを作成すると、0.51 GPaを平均値とする正規分布を示した。一方で、石英が含まれている領域をざくろ石のcore, mantle, rimに分けると、残留圧力値の平均値は、0.43 GPa, 0.54 GPa, 0.58 GPaとcoreからrimに向かって上昇することが明らかになった。この結果は、すべてのデータを統合して平均値や最高値で議論するだけでなく、ざくろ石の累帯構造と対応づけることで、progradeの成長経路が明らかになる可能性を示唆している。一方、三波川帯の権現地域で採取された石英エクロジヤイトは、ヒストグラムを作成すると複数のピークを示すため、様々なタイミングでの変成条件が複合的に反映されているのではないかと考えられる。最も高い0.7 GPaのピークは石英エクロジヤイトのピーク変成条件に相当すると考えられる。一方で、低圧側の0.4–0.6 GPaの範囲の残留圧力のピークは、累進変成作用時にざくろ石が成長したタイミング、もしくはエクロジヤイト相変成作用後の緑簾石–角閃岩相での再加熱時の変成条件を反映している可能性が示唆される。これらのデータから、ざくろ石中の石英の残留圧力は様々な変成条件を反映しているため、石英ラマン圧力計を用いる際は、岩石の変成履歴を考慮した上でどの値を変成条件の制約に用いるか慎重に検討する必要があると言える。

キーワード：石英ラマン圧力計、残留圧力、石英、ざくろ石

Keywords: Quartz Raman barometry, Residual pressure, Quartz, Garnet

口頭講演

R8：変成岩とテクトニクス

座長:遠藤 俊祐(島根大学)、東野 文子(京都大学)

2023年9月15日(金) 09:00 ~ 12:00 821 (杉本キャンパス)

10:30 ~ 10:45

[2Lecture-201-11-7add]休憩

四国西部三波川帯の変成斑れい岩：沈み込む海洋地殻の深部付加における役割

Metagabbro from the Sanbagawa belt in western Shikoku, and its roles in deep underplating of subducting oceanic crust

*遠藤 俊祐¹、栗原 那知¹、田口 知樹²

*Shunsuke ENDO¹, Nachi Kurihara¹, Tomoki Taguchi²

1. 島根大学、2. 早稲田大学

1. Shimane University, 2. Waseda University

四国三波川帯の主要部を占める白滝ユニットは、側方連続性の極めて良い中央海嶺玄武岩（MORB）起源の苦鉄質片岩（キースラーガーを伴う）の厚層を含むことにより特徴づけられる。沈み込んだ海洋地殻が20 km以深で大規模に付加するプロセス（Endo et al. 2018）は、深部での海洋地殻の剪断破壊を意味し、それは thermo-mechanicalモデリングの結果（Menant et al. 2019）や現世の沈み込み帯の地球物理学的観測情報（Kimura et al. 2010）との比較されるべき重要な地質情報である。桜樹屈曲以西の四国西部では、特にこの苦鉄質片岩層が厚いため、このプロセスの検討に適している。四国西部では、苦鉄質片岩は、変成斑れい岩を伴っている。我々は愛媛県東温市の滑川地域で鮮緑色の含クロム白雲母を含み緑れん石・ゾイサイトに富む優白質岩を見出し、それを「石灰珪質片岩」として報告したが（栗原・遠藤2021）、これは四国西部で記載されている変成斑れい岩（例えば、坂野ほか2010）や「粗粒な変塩基性岩」（仲田ほか2019）と同一岩相であり、その分布の最東端にあたる。Kawaguchi et al.(2022)は大洲地域でこの変成斑れい岩の火成ジルコン U-Pb年代（139-135 Ma）を報告した。この年代はMORB起源の苦鉄質片岩の原岩年代（155-144 Ma：Nozaki et al.2013）より明らかに若い。Kawaguchi et al.(2022)は、ジルコンの微量元素判別図と変成斑れい岩に高圧型変成作用の痕跡がないことにもとづいて、三波川変成岩の上昇期に沈み込み帯上盤から取り込まれたものと解釈した。しかし、栗原・遠藤(2021)は変成斑れい岩からローソン石⇒パンペリー石⇒緑れん石・ゾイサイトの変化を示す組織を報告しており、周囲の結晶片岩と沈み込み変成履歴を共有していたことは明白である。変成斑れい岩は、MORB起源の苦鉄質片岩に密接に伴われ、残留クロムスピネル組成もMORB領域に収まるが、上記のジルコン年代は変成斑れい岩の原岩が苦鉄質片岩と同源ではないことを示す。すなわち139-135 Maに海洋域で斑れい岩がMORBに貫入したと考えられる。それはKawaguchi et al. (2022)がもう一つの可能性として挙げた海洋性島弧の存在を示すものかもしれないが、今回は火成活動場の問題には立ち入らない。三波川変成岩は上昇期に高歪みの延性変形を受けており、変成斑れい岩も例外ではない。変成斑れい岩は、緑れん石集合体と基質部のレオロジーコントラストにより、眼球状片麻岩のような組織をもつLSテクトナイトとなっている（仲田ほか2019）。海洋地殻の剪断破壊を伴う付加時の構造は、この上昇期変形のオーバープリントにより保存されていないが、地質図スケールの岩相境界は有効な情報である。滑川地域での詳細なマッピングにより、変成斑れい岩はMORB起源の苦鉄質片岩の厚層の下底に沿って薄く広範に分布していることが明らかになった。このことは海洋地殻の深部付加プロセスにおいて変成斑れい岩が破壊核形成に寄与した可能性を示唆する。滑川地域で観察する限り、変成斑れい岩の原岩は優白質で斜長岩（CAS系）に近いものであり、沈み込みと吸水によりローソン石を主とする岩石がいったん形成されたと考えられる。ローソン石は現在は方解石の包有物としてのみ残存している。一方、苦鉄質片岩はFe₂O₃に富み緑れん石安定領域が拡大するため、三波川変成作用でローソン石は形成されなかったであろう。変成斑れい岩の320°C前後でのローソン石（+パンペリー石）脱水に伴う流体圧上昇が海洋地殻の弱化・破壊を引き起こしたと考えられる。また、一部の変成斑れい岩には、大量の炭質物が含まれる。この炭質物は、隣接する泥質片岩（炭質物ラマン温度計で400°C程度）に含まれるものより、著しく結晶化度が高い。これは、組成の異なるCHO流体の混合（CH₄ + CO₂ = 2H₂O + 2C）が起こり、流体から結晶化度の高い炭質物が沈殿したことを示す可能性が高い。その流

体の起源のひとつはローソン石分解に伴うものと考えられる。

文献

坂野ほか（2010）大洲地域の地質（5万分の1地質図幅）。

Endo et al. (2018) *Island Arc* 27, e12261.

Kawaguchi et al.(2022) *Geoscience Journal* 26, 37-54.

Kimura et al. (2010) *Science* 329, 210-212.

栗原・遠藤（2021）地質学会講演要旨

Menant et al. (2019) *Scientific Reports* 9, 9714.

仲田ほか（2019）地質雑125, 447-452.

Nozaki et al. (2013) *Scientific Reports* 3, 1889.

キーワード：三波川帯、変成斑れい岩

Keywords: Sanbagawa belt, metagabbro

An approach to understand the mode of formation of titanite microtube texture in Tumbiana formation stromatolite, Pilbara Craton, western Australia

*Kiran SASIDHARAN¹, Yoshihiro Nakamura², Satish-Kumar Madhusoodhan¹, Ohfuji Hiroaki³

1. Niigata University, 2. Geological Survey of Japan, AIST, 3. Tohoku University

Titanite filled microtubes protruding from healed fractures have been observed in metamorphosed basaltic glass as old as 3.5 Ga (Banerjee et al., 2006). Their rooting in fractures, morphological similarities with modern microtubes, and the in-situ detection of carbonaceous linings were suggested to support a biogenic origin. These titanite microtubes are considered evidence of early life thriving in the oceanic crust during the Archean. However, such titanite microtubes were re-investigated by Lepot et al. (2011) on a pyroclastic tuff in the Tumbiana formation (2.72 Ga) and suggested an abiotic origin by observing the structure, chemistry, and their root zone. In this study, with the help of detailed petrography, mineral chemistry, and EBSD, five morphological types of titanite were observed without any root zone in a stromatolite segment in the Tumbiana Formation, where two types were always associated with carbonaceous material. Raman spectra of these carbonaceous materials correspond to 300 °C. The Fe/Al ratio of titanites shows an off-trend to common titanite composition compared to the global occurrences (Kowallis et al., 2022). The EBSD data suggests that the titanites have not been subjected to any deformation and titanites with microtubular texture show an aggregation of grains with distinct crystal orientation. However, coarser irregular titanites have low-angle boundaries with preferred crystal orientation. In addition, the $\delta^{13}\text{C}$ value of the carbonaceous material (bulk) in the stromatolite is highly depleted (−39.6 to −47.3 ‰). The possible reasons for the origin of different types of titanites and if any signature for microbial activity is preserved will be discussed in the presentation.

Keywords: Titanite microtubes, Mineral chemistry, EBSD, Stromatolites, Pilbara craton

ドラマイラ岩体南部、超高压白色片岩中の藍晶石が包有するコース石の形態と残留応力について

Morphology and residual elastic stress of coesite within kyanite from the UHP whiteschist of the Southern Dora-Maira Massif

*武田 菜実¹、辻森 樹^{1,2}、川本 竜彦³、板谷 徹丸⁴

*Nami Takeda¹, Tatsuki Tsujimori^{1,2}, Tatsuhiko Kawamoto³, Tetsumaru Itaya⁴

1. 東北大・院理、2. 東北大・CNEAS、3. 静岡大・理・地球科学、4. NPO法人地球年代学ネットワーク

1. Tohoku Univ. Sci, 2. Tohoku Univ. CNEAS, 3. Shizuoka Univ. Sci, 4. jGnet

変成岩の構成鉱物に保有された鉱物（鉱物包有物）は、そのホスト鉱物との間の熱膨張率、体積弾性率の差により生じた残留応力を保持することが知られている。例えば、ざくろ石に包有された石英の残留応力の大きさはラマンスペクトルのピークのずれ（ラマンシフト）によっても観察され、地質圧力計としてよく利用される。しかしながら、石英の高圧相であるコース石包有物については、超高压変成作用を被ったか否かの認定のための記載が主目的で、ラマンスペクトルに着目した研究はほとんど行われてこなかった。本研究は、オロジェンに露出した超高压変成岩のなかで粗粒なコース石とその仮像がマトリクスに最も良く残存することで知られるドラマイラ岩体の白色片岩中のコース石包有物に着目した。系統的にコース石包有物を解析するため、粉碎した白色片岩試料からパイロプざくろ石（~400粒）、藍晶石（88粒）、ジルコン（40粒）、ルチル（~400粒）を分離し、それらに包有されたコース石約120個について、ラマンシフトの特徴と傾向を調べた。本講演ではコース石包有物のラマンシフトとホスト鉱物の残留応力の異方性など、いくつかの新知見を紹介し、超高压変成岩のコース石包有物に着目した研究の可能性について展望する。

観察したコース石包有物のラマンシフトはそのホスト鉱物によって異なる。とりわけ、藍晶石に包有されたコース石（大きさ4-58 μm ）において、Si-O-Si対称伸縮振動に起因する $\sim 521\text{ cm}^{-1}$ のピークが残留圧力に依存したシフトを示し、その最大値は 524.4 cm^{-1} であった。なお、 $\sim 176\text{ cm}^{-1}$ のピークも大きくシフトし、その程度から1.74 GPaの最大の残留応力が推定された。藍晶石中のコース石は結晶の表面（研磨面）付近であっても高い残留応力を保持し、その観察事実は既存の報告（Zhong et al., 2020）と矛盾する。コース石包有物は、そのリムに厚さ $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の石英シェルをもつものも存在する。これら一連の観察事実は藍晶石の残留応力保持能力の高さを示すものである。藍晶石中のコース石包有物は、円形、擬六方晶、不定形の3つの形状に分類され、それらのうち擬六方晶と不定形の包有物は円形のものよりも高いラマンシフトを示す。さらに、ラマンマッピングにより擬六方晶コース石を包有した藍晶石にのみ残留応力の異方性が確認された。

一般に、包有物の形状の違いと包有物内外に記録された残留応力は、包有後のホスト-包有物相互作用の過程を記録している。我々の観察は、円形のコース石は擬六方晶のコース石や不定形のコース石に比べて表面エネルギーが低く、包有後の形状変化を経験した可能性を示唆する。また、シリカ鉱物包有物の形状変化は残留応力の喪失につながるものが先行研究で知られており、形状によるラマンシフトの傾向の違いは形状変化の影響を示している可能性が高い。このように、コース石のラマンシフトに加え、包有後の形状変化と残留応力の減衰のプロセスを追うことで、超高压変成岩が上昇してくる過程の包有物-ホスト鉱物間の相互作用の定量的な理解が進むかもしれない。

キーワード：コース石、ラマン分光法、超高压変成作用、白色片岩

Keywords: coesite, Raman spectroscopy, UHP metamorphism, whiteschist

ローソン石青色片岩の白雲母K-Ar年代の評価: 神居古潭帯・幌加内地域と黒瀬川帯・箱石ユニットの例

On the evaluation of the phengite K-Ar age of the Lawsonite blueschist: Examples from the Horokanai area in the Kamuikotan Belt and the Hakoishi-unit in the Kurosegawa Belt.

*平島 崇男¹、苗村 康輔²

*Takao HIRAJIMA¹, Kosuke Naemura²

1. 京都大学、2. 岩手大学・教育

1. Kyoto University, 2. Iwate University

変成岩中の白雲母類を用いたK-Ar年代測定は、これまでに日本各地の変成帯で実施され、日本の地帯構造発達史の理解に大きく貢献してきた (e.g., Itaya & Takasugi, 1988, CMP; Tsujimori & Itaya, 1999, Island Arc; Nuong et al. 2008, Geol. Mag.)。その一方で、同一露頭で採取した白雲母の年代値が測定誤差を優位に超える例がしばしば散見されるため、白雲母類のK-Ar年代値を解釈する際には、測定に用いた白雲母の評価 (例えば、変成白雲母が形成された後の組成改変・変質・変形の有無、過剰アルゴンの付加、砕屑性、等) が必要であると指摘されている (e.g., Itaya et al. 2011, JAES)。更に、最近、Lu, Shimizu & Itaya, (2022; Minerals) は、年代測定に用いた絹雲母・イライトのフラクションのK含有量の多寡にかかわらず、同一露頭から採取したフラクションの粒子径が小さくなると、年代が若くなる傾向を指摘した(0.5~4 μmで10~30Ma)。我々は、北海道・神居古潭帯・幌加内地域で、ローソン石・緑簾石・パンペリー石を含む青色片岩 (Ttriple-point blueschist) 4 試料の白雲母K-Ar年代を蒜山地質年代学研究所で測定した結果、123~127Maと105~109Maに2クラスター化した。この結果を考察するために、白雲母の化学組成、緑泥石化の強弱、分離試料の粒径等を検討した。化学組成: 白雲母の化学組成は4試料ともSi=3.4~3.6 apfu (O=11)であったため、青色片岩相相当の変成作用で形成されたものであることを確認した。その反面、123~127Maの年代を示した白雲母は比較的粗粒 (最大約1 mm幅)、かつ、緑泥石化は比較的稀であり、その組成はSi-Al図上で白雲母-セラドナイを結ぶ線上にプロットされた。それに対して、105~109 Maの年代を示した白雲母は、細粒 (<数十 μm) で緑泥石化が顕著であった。更に、Si-Al図上でSi=3.5~3.6 apfuの組成を示す粒子は白雲母-セラドナイを結ぶ線上にプロットされるが、Si<3.5 apfu以下の白雲母は白雲母-セラドナイを結ぶ線から低Si低Al側に外れ、緑泥石との混相が示唆された。白雲母フラクションの粒径: 上記のような白雲母の産状を考慮して、年代測定に用いた白雲母フラクションのサイズは123~127Maの年代を示した試料は50~120 μm、105~109Maの年代を示した試料は0.2~2 μmで調整した。白雲母フラクションのK(wt%) {各年代につき、2つの試料の値を示した}: 123~127Ma 年代: 4.65/ 4.22 105~109Ma 年代: 1.80/2.71 以上のよう、105~109Maを示した白雲母フラクションは白雲母の純度も低く、かつ、粒径も小さかった。これら2つの要素は白雲母K-Ar年代の若返りを示唆するものとされている。では、どちらの要素がより強く若返りに寄与しているのだろうか? Sato et al. (2014, JMPS) は、九州・黒瀬川帯のローソン石青色片岩地域から採集した2試料の変成泥質片岩から分離した3つの白雲母フラクションのK-Ar年代を報告しており、得られた年代とフラクションサイズ・K(wt%)は以下のとおりである: OD28: 299Ma, 50-100 μm, 5.32 wt% OD113: 280Ma, 50-75 μm, 1.22 wt% OD113: 245Ma, 0.5-2 μm, 2.14 wt% Sato et al. (2014) が年代測定を実施した変成泥質片岩には、ローソン石、アルカリ角閃石、アルカリ輝石が含まれており、白雲母の化学組成は、OD28では3.55~3.64 apfu (O=11)、OD113ではSi=3.35~3.72 apfuであった。OD28の白雲母は無色で緑泥石化は稀であったが、OD113のSi<3.62 apfuの白雲母は淡い茶色を呈し、緑泥石化の進行が認められた。OD113のフラクションサイズが50~75 μmのK含有量は非常に低く、緑泥石の分離が不十分であったとみなし、0.5~2 μmと小さなフラクションサイズで調整した結果、白雲母の純度は約75%上昇した

ものの、35Maも若い年代値が得られた。以上のように、Sato et al. (2014) やLu et al. (2022) の結果から、白雲母年代の若返りにはフラクシオンサイズが大きな影響を与えていると考え、引き続き検証中である。

キーワード：白雲母K-Ar年代、ローソン石青色片岩、年代若返りの理由、幌加内地域、箱石サブ・ユニット
Keywords: Phengite K-Ar age, Lawsonite blueschist, Reasons for age rejuvenation, Horokanai area, Hakoishi sub-unit

Precipitation of graphite in continental crust from CO₂-rich fluids: Evidence from fluid inclusions, Raman spectroscopy and carbon stable isotopes

*Madhusoodhan SATISH-KUMAR¹, Sasidharan KIRAN¹, Kana UMETSU¹, Sanjeewa MALAVIARACHCHI²

1. Niigata University, 2. University of Peradeniya

Carbon, the fourth most abundant element in the solar system, is a key element that controls life, environment and resources. Carbon isotope geochemistry is a widely applied tool for understanding the movement of carbon through different reservoirs in the Earth. Here we present the results of a detailed study on fluid inclusions and Raman spectroscopy of graphite-bearing fluid inclusions and combine them with carbon isotopic composition in a vein-type graphite occurrence at Kahatagaha mine in Sri Lanka. Graphite occurs in a variety of lithological units in the basement rocks of Sri Lanka (Binu-Lal et al., 2003), however the most spectacular occurrence in Sri Lanka is the vein-type graphite (Touret et al., 2018; Touzain et al., 2010), which is well known for its high purity, high crystallinity, and large reserves. Graphite vein and associated rocks from the Kahatagaha mine were reexamined. Irrespective of various morphological varieties of graphite crystals, the carbon isotope composition of graphite showed only small variation, with an average value of $\delta^{13}\text{C} = -6.79 \pm 0.42\%$ (n=28). All fluid inclusions preserved in quartz pods embedded in graphite vein are pure CO₂, H₂O-CO₂ and H₂O-graphite inclusions. Raman spectroscopy of primary fluid inclusions suggested that the fluid from which the vein-type graphite was precipitated is enriched in CO₂, and the absence of CH₄ indicates no mixing of fluids has occurred. The temperature of graphite precipitation was estimated to be around 500 °C. A comprehensive analysis of carbon isotopic composition and fluid inclusion studies helped to understand the precipitation mechanism of graphite from fluids (e.g. Satish-Kumar, 2005; Touzain et al., 2010) and vein graphite formation in the continental crust.

References: Binu-Lal, S.S., et al. 2003. *Chemical Geology* 197, 253 –270; Satish-Kumar, M., 2005, *Geochimical et Cosmochimica Acta*, 69, 3841-3856; Touret, J.L.R., et al. *Chemical Geology*, 508, 167-181; Touzain, P., et al., 2010. *Canadian Mineralogist* 48, 1373-1384.

Keywords: Graphite, Fluid inclusions, Carbon isotopes, Raman spectra

口頭講演

R8：変成岩とテクトニクス

座長:遠藤 俊祐(島根大学)、東野 文子(京都大学)

2023年9月15日(金) 09:00 ~ 12:00 821 (杉本キャンパス)

[zoom]Zoom

Zoomはこちら

口頭講演 | R4：地球表層・環境・生命

■ 2023年9月15日(金) 9:00～11:30 | 822 杉本キャンパス

R4：地球表層・環境・生命

座長:宇都宮 聡(九州大学)、横山 正(広島大学)、川野 潤(北海道大学)

9:00～9:15

[R4-01] 広島花崗岩のボーリングコア解析：浸透率・間隙率の深さ変化と風化速度への含意

*横山 正¹、吉田 淳樹³、海堀 正博²、片山 郁夫¹、谷本 和優¹ (1. 広島大・院先進理工、2. 広島大・防災減災センター、3. 京都大・院)

9:15～9:30

[R4-02] 火星のヘマタイト・ゲーサイト問題：塩溶液中におけるフェリハイドライトから結晶性鉄酸化物への変質挙動

*深谷 創¹、福士 圭介²、高橋 嘉夫³ (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大)

9:30～9:45

[R4-03] 地球表層環境における鉄酸化物のバンド構造の検討

*井上 紗綾子¹、樽谷 直紀² (1. 愛媛大学・GRC、2. 広島大学・院先進理工)

9:45～10:00

[R4-04] スメクタイト層間陽イオン交換選択係数の測定と分光学的キャラクタリゼーション

*野路 陽平¹、福士 圭介²、長 勇一郎^{3,2}、田畑 陽久³ (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大)

10:00～10:15

[2Lecture-301-09-5add] 休憩

10:15～10:30

[R4-05] ゲル中で形成する炭酸カルシウム多形の形成過程：形成場のpH可視化による解析

松本 信二¹、*川野 潤¹、三木 康誠¹、豊福 高志²、長井 裕季子²、永井 隆哉¹ (1. 北大・院理、2. JAMSTEC)

10:30～10:45

[R4-06] 魚類耳石の中心近傍に見られる特異な構造と化学組成

「発表賞エントリー」

*高橋 玄¹、奥村 大河¹、鈴木 道生²、小暮 敏博¹ (1. 東京大・院理、2. 東京大・院農)

10:45～11:00

[R4-07] 石灰華上を覆うバイオマットの変色物質と要因の解明

～バイオマット中の鉱物晶出と酸化～

*鈴木 未希¹、立岩 実久²、江島 輝美³、山崎 陽生⁴、南澤 比佳理⁵、堀田 将臣⁵、濱田 麻希⁶ (1. 信州大・院理、2. 信州大・理、3. 信州大・理、産総研、4. 信州大・院理、産総研、5. 信州大・工、6. 金沢大)

11:00～11:15

[R4-08] モノハイドロカルサイトの変質過程におけるU(VI)の取り込み

*森田 祐未¹、福士 圭介²、高橋 嘉夫³ (1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大)

11:15～11:30

[R4-09] 福島第一原発由来CsMPのB同位体が示す制御棒の揮発

*笹田 和希¹、大貫 敏彦⁷、山崎 信哉²、堀江 憲路³、竹原 真美³、Law Gareth⁶、Grambow Bernd⁵、Ewing Rodney⁴、*宇都宮 聡¹ (1. 九州大学、2. 筑波大、3. 極地研、4. Stanford Univ.、5. Univ. Nantes、6. Univ. Helsinki、7. 東工大)

[zoom] Zoom

広島花崗岩のボーリングコア解析：浸透率・間隙率の深さ変化と風化速度への含意

Borehole core analysis of Hiroshima Granite: Depth variation of permeability and porosity and implications for weathering rates

*横山 正¹、吉田 淳樹³、海堀 正博²、片山 郁夫¹、谷本 和優¹

*Tadashi YOKOYAMA¹, Atsuki Yoshida³, Masahiro Kaibori², Ikuo Katayama¹, Kazumasa Tanimoto¹

1. 広島大・院先進理工、2. 広島大・防災減災センター、3. 京都大・院

1. Hiroshima Univ. Adv. Sci. Eng., 2. Hiroshima Univ. Resilience Research Center, 3. Kyoto Univ.

中国地方には、花崗岩とその風化物が広く分布する。花崗岩の風化の進行に伴い、初生鉱物が溶解すると共に鉱物粒子同士の結合が分離し、間隙率や浸透率（水の流れやすさ）が増大する。本研究では、東広島市のがら山において地表から20 mの深さまで掘削された花崗岩ボーリングコアを対象として、硬度・間隙率・浸透率の深さ変化を調べ、得られた結果の含意を風化の速度論的観点から考察した。

ボーリングコアの観察から、母岩の風化とは直接関係ない堆積物の可能性がある地表付近を除いて、深さ2.5-10 mの部分に注目して分析を行った。まず、リバウンド式硬さ計で深さ約10 cmおきに硬度を測定した。その結果、深さ約5 mより浅い部分の硬度は概ね測定下限以下であり、最も風化が進んだ状態と見なされた。約5-8 mでは、深さの増大と共に、全体として硬度が上昇し風化程度が低下した。約8 mより深い部分の硬度は高い値でほぼ一定であり、未風化状態と見なされた。

硬度の測定結果を基に、風化程度が異なる5箇所（深さ2.8, 5.2, 6.2, 7.6, 9.3 m）を選び、間隙率 ϕ （外部に開いた間隙）と浸透率 k を測定した。 ϕ の値は、 $\phi = (\text{水飽和重量} - \text{乾燥重量}) / \text{水の密度} / \text{試料体積}$ で算出した。 k の値は、 k が小さい場合は透水試験で、 k が大きい場合は透気試験で測定した。5箇所の測定点では、 ϕ 共に深部ほど低下した。また、硬度- ϕ 、硬度- k にはある程度よい相関がみられた。

岩石の風化は、構成鉱物から溶出した元素が、間隙水の流れ（移流）と水中の拡散で移動することにより進行する。移流と拡散の大小関係を示す値としてペクレ数 P_e が用いられる^[1]。 $P_e = UL/D_a$ であり（ U ：平均流速、 L ：代表長さ、 D_a ：みかけの拡散係数）、 $P_e > 1$ では移流が支配的、 $P_e < 1$ では拡散が支配的になる。 U はダルシー流速/ ϕ に相当し、 $U = (k\rho g / \mu \phi)i$ で求まる（ ρ ：水の密度、 g ：重力加速度、 μ ：水の粘度、 i ：動水勾配）。 D_a の値は、従来報告されている有効拡散係数 $D_e (= D_a \phi)$ と ϕ の関係式^[2]から推定できる。

連続的な深さ変化が得られている硬度の測定結果と、硬度と ϕ 、 k の相関式に基づき、 ϕ 、 k 、 D_a についても連続的な深さ変化を評価した。さらに、それらの値を用いて、 P_e の深さ変化を見積もった。 L や i の値により P_e の値は変わるものの、一例として $L = 1$ mm、 $i = 0.1 - 1$ とすると、最も風化が進んだ状態に相当する深さ約5 mより浅部では、概ね $P_e > 1$ の部分が卓越し、風化速度は主に移流で支配されると考えられる。一方、深さ約6.5 mより深部では、割れ目近傍を除くと概ね $P_e < 1$ の部分が卓越し、風化速度は主に拡散で支配されると考えられる。

[1] Lasaga A.C. (1998) Kinetic theory in the earth sciences. Princeton University Press, pp. 811.

[2] Nishiyama K., Nakashima S., Tada R., and Uchida T. (1990) Diffusion of an ion in rock pore water and its relation to pore characteristics. Mining Geology, 40(5), 323-336.

キーワード：花崗岩、浸透率、間隙率、拡散、風化速度

Keywords: Granite, Permeability, Porosity, Diffusion, Weathering rate

火星のヘマタイト・ゲーサイト問題：塩溶液中におけるフェリハイドライトから結晶性鉄酸化物への変質挙動

Hematite-Goethite Problem on Mars: Transformation of Ferrihydrite to Crystalline Fe Oxides in Salt Solutions

*深谷 創¹、福士 圭介²、高橋 嘉夫³

*So Fukaya¹, Keisuke Fukushi², Yoshio Takahashi³

1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大

1. Kanazawa Univ. Sci., 2. Kanazawa Univ., 3. The University of Tokyo

火星にはかつて液体の水が存在したことが火星探査から明らかになっており、NASA火星探査車オポチュニティーやキュリオシティによる詳細な観測から、水の作用によって生成した鉄酸化物が火星表層には大量に存在することが認められている。水中に溶存したFe(III)の加水分解で形成される鉄酸化物としてフェリハイドライトがあり、それを前駆体とした結晶性生成物がヘマタイトとゲーサイトである。ヘマタイトとゲーサイトは、両者の持つ熱力学的安定性が類似しているため、共に形成されることが多く、競争的な関係にあることが知られている(Cornell and Schwertmann, 2003, John Wiley & Sons)。フェリハイドライトがヘマタイトとゲーサイトのどちらに転移するかは水質条件によって主に制御されており、pHが中性もしくは強酸性のときにヘマタイトが優勢となり、それ以外の酸性もしくはアルカリ性ではゲーサイトが優勢である(Schwertmann and Murad, 1983, Clays and Clay Minerals)。Fukushi et al., (2022, GCA)では、ゲールクレーターでの最後の湿潤イベントにおける水のpHを3-5と推定している。このpH条件ではゲーサイトが優勢であるはずだが、ゲールクレーターの堆積物からゲーサイトはほとんど見つかっていない。フェリハイドライトの変質挙動に影響を与える水質因子として塩濃度（イオン強度）があげられる (Torrent and Guzman, 1982, Clay Minerals)。しかし、pHとイオン強度を共に制御した条件におけるフェリハイドライトの変質挙動はこれまで研究されていない。そこで本研究では、火星ゲールクレーター堆積物においてゲーサイトが認められていない原因を明らかにすることを目的として、pHとイオン強度を変化させた系における、フェリハイドライトの変質挙動を検討した。

フェリハイドライトはFeCl₃溶液にNaOH溶液を加えて合成し、遠心洗浄によりフェリハイドライト懸濁液の脱塩を行った。懸濁液を4バッチに等しく分け、3つのバッチには、イオン強度が0.01, 0.1および1となるようにそれぞれNaClを加え、もう1つのバッチは塩を加えない条件とした。各イオン強度の懸濁液を3本のボトルに分け、pHが4, 6, 8となるように、HCl溶液もしくはNaOH溶液を用いて調整した。これらの懸濁液を振盪させながら、70°Cで10日間反応させた。同様に、MgCl₂を添加した条件も行った。10日間反応後、固相を遠心洗浄し、凍結乾燥させた。乾燥後、粉末状にした固相に対し、粉末X線回折分析(XRD)とX線吸収分光分析(XAFS)を行い、フェリハイドライトの変質挙動を調べた。

XRDよりヘマタイトは、pHが中性付近でイオン強度によらず優勢であることが認められた。また、中性pH条件では、NaCl溶液よりもMgCl₂溶液において、ヘマタイトが顕著に優勢となる結果が得られた。これは、2価の陽イオンによってヘマタイト形成が促進されることを示唆している。一方、酸性条件では、イオン強度が低いとゲーサイトが優勢であったが、イオン強度の増加とともにヘマタイトの割合が増加した。XAFSによる結果は、XRDによって得られた結果と調和的であった。これらの結果は、酸性条件でもイオン強度が高いためにゲーサイト形成が抑制されることを示唆しており、ゲールクレーターの堆積物にゲーサイトがほぼ見つかっておらず、ヘマタイトばかり認められていることを説明できるかもしれない。さらに、ゲーサイトが形成される水質条件は限定的であり、ゲールクレーターでゲーサイトが見つかった場合、それは過去の水質復元の一助となる可能性が示唆される。

キーワード：火星、ヘマタイト、ゲーサイト

Keywords: Mars, Hematite, Goethite

地球表層環境における鉄酸化物のバンド構造の検討

Band structure of Fe oxides in the Earth surface

*井上 紗綾子¹、樽谷 直紀²

*Sayako INOUE¹, Naoki Tarutani²

1. 愛媛大学・GRC, 2. 広島大学・院先進理工

1. Ehime Univ. GRC, 2. Hiroshima Univ. Adv. Sci. Eng,

ナノスケールの鉄酸化物鉱物は河川や土壤中に広く産する。これらの鉱物表面への溶存物質の濃集は水環境中での溶存物質の循環と深く関係している。さらに鉄酸化物鉱物は半導体としての性質を持つことから、溶存遷移元素の酸化還元反応を促進する特性を持つことが実験的に示されている。鉄酸化物の半導体としての性質と水環境中での触媒としての効果の関係については、概念的な理解に止まっており、鉄酸化物鉱物のバンド構造評価と鉱物表面での酸化還元反応の評価を合わせて行うことで、水環境中での鉄酸化物鉱物の役割のより厳密な理解が可能になると期待される。本発表では、地球表層環境で一般的にみられる鉄酸化物鉱物である赤鉄鉱(α -Fe₂O₃)と針鉄鉱(α -FeOOH)のバンド構造の測定を行い、地球表層環境での鉄酸化物の特性を理解するのに最適な測定方法の検討を行う。また、鉄酸化物バンド構造が水中における酸化還元反応に与える影響を、マンガン酸化反応を例に議論する。測定には合成赤鉄鉱と針鉄鉱を使用した。赤鉄鉱については、平均粒径7 nmと38 nmを持つ2種類の試料を用いた。光学的バンドギャップの測定は紫外可視分光法(UV-Vis)により行い、同一の試料について、分散液を乾燥した粉体の拡散反射法による測定と分散液の透過法による測定を行った。分散液の濃度は100 mg/L, 50 mg/L, 20 mg/Lで測定した。また同様の鉄酸化物について、マンガン酸化実験のために、反応容器中で20 mgの鉄酸化物とpH 7.5・濃度1 mMのMn²⁺水溶液50mLを2週間混合した。粉体の拡散反射法測定により得られたバンドギャップは、1.96 eV (平均粒径7 nm 赤鉄鉱)、1.97 eV (平均粒径38nm 赤鉄鉱)、2.27 eV (針鉄鉱)であった。測定結果は先行研究で報告されている赤鉄鉱と針鉄鉱のバルク結晶のバンドギャップと調和的な値である。赤鉄鉱について、粒径とバンドギャップの相関はみられなかった。同様の試料を水中で測定した結果、粉体の状態での測定結果に比べてバンドギャップが大きく算定された。Chernyshova et al. (2011)では、本研究と同様の方法で合成された赤鉄鉱のバンドギャップを分散液を用いたUV-Vis測定にて決定し、粒径が小さくなるにつれてバンドギャップが拡大化することを報告している。本研究においても、分散液での測定結果をChernyshova et al. (2011)と同様の方法で算定すると7 nm赤鉄鉱のバンドギャップの方が38nm赤鉄鉱のバンドギャップよりも大きくなり、先行研究の結果と調和的な傾向が見られた。一方で、分散液の測定では、分散液の濃度やTaucプロットの変曲点の選択がバンドギャップの算定結果に大きな影響を与えることが確認でき、鉄酸化物の電子構造を踏まえて最適な測定方法の慎重な検討が必要と考えられる。真空中と水中での測定結果の違いは、バンドギャップと表面構造の関係を示唆しており、地球表層における鉄酸化物鉱物の電気化学的特性の理解のためには、地球表層に近い環境で測定を行う必要がある。発表では、測定により得られた赤鉄鉱、針鉄鉱のバンド構造とマンガン酸化実験の結果を比較し、鉄酸化物の半導体としての特性がマンガン酸化物の生成に与える影響について議論する。

キーワード：鉄酸化物鉱物、バンド構造、酸化還元反応

Keywords: Fe oxide minerals, band structure, Redox reaction

スメクタイト層間陽イオン交換選択係数の測定と分光学的キャラクターゼーション

Measurement of Exchange Selectivity Coefficients of Interlayer Cations in Smectites and their Raman Spectroscopic Characterization

*野路 陽平¹、福士 圭介²、長 勇一郎^{3,2}、田畑 陽久³

*Yohei NOJI¹, Keisuke Fukushi², Yuichiro Cho^{3,2}, HaHaruhisa Tabata³

1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大

1. Kanazawa Univ. Sci., 2. Kanazawa Univ., 3. Tokyo 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(Wordsworth, 2016, Annual Review)。NASAの火星探査車パーサヴィアランスは、かつての湖であったジェゼロクレーターを探索している。ジェゼロクレーターには、湖成堆積物としてスメクタイト族のサポナ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)。溶液中でサポナ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、サポナ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)。サポナイトの層間陽イオン組成を水質に変換するためには、様々なイオン種のサポナイト層間への入りやすさを表す数値である選択係数を求める必要がある。特定のイオン種における選択係数から、サポナイトが接触していた水中のイオン濃度が推定できる。スメクタイトの陽イオン交換選択係数は古くから測定されているが、その多くは大陸地殻表層に存在するモンモリロナイトのものであり、火星など太陽系天体で水質変成作用によって生成したサポナイトではほとんど測定例がない。そこで本研究ではサポナイトによる陽イオン選択係数を実験的に求め、これまで報告されているスメクタイトの選択係数と比較することを目的とした。実験はオーストラリア産サポナイト、山形県月布産のモンモリロナイトであるクニピア-Fを使用した。イオン交換実験に先立ち層間陽イオンが完全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、溶液中のK, Mg²⁺, Ca²⁺濃度が順に4-26 mM程度になるように、KCl溶液、またはMgCl溶液、またはCaClを添加し、その後、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°Cの温度条件下で、24時間インキュベーター内でミックスローターにより攪拌し、反応させ、遠心分離機にて固相と液相に分離した。さらに、液相をろ過したものをICP-OESにてNa, K, Mg²⁺, Ca²⁺の濃度測定を行い、測定した陽イオン濃度からNa⁺-K⁺, Na⁺-Mg²⁺, Na⁺-Ca²⁺選択係数を求めた。固相は凍結乾燥をして、ラマン分光測定を行う。実験の結果、さまざまな層間陽イオン組成条件におけるモンモリロナイトのNa⁺-K⁺選択係数、Na⁺-Mg²⁺選択係数、Na⁺-Ca²⁺選択係数が見積もられた。モンモリロナイトのNa⁺-K⁺選択係数は層間陽イオンの割合によって大きく変化しなかったが、Na⁺-Mg²⁺選択係数とNa⁺-Ca²⁺選択係数は層間陽イオンとしてNaの含有率が増大に伴って選択係数の値が小さくなるという似た挙動を示した。Na⁺-Mg²⁺選択係数の方がNa⁺-Ca²⁺選択係数より少し低いという結果になった。発表ではサポナイトの各陽イオン選択係数の測定結果とモンモリロナイトとの違いを報告する予定である。また、Mars2020の探査車パーサヴィアランスは遠隔でのラマン分光測定を行う装置を搭載しており、含水鉱物に対して詳細な分析を行うはずである(Wiens et al., 2021)。パーサヴィアランスの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、本研究では、実験室で作成した層間陽イオン種が既知なスメクタイトをパーサヴィアランス搭載のラマン分光装置を模擬した時間ゲートラマン分光法により測定する。ラマン分光測定を行い、吸収率の増減や、ピーク位置のシフトについて分析することによって、今後パーサヴィアランスが火星で測定したスメクタイトのラマン分光測定の結果から、火星のスメクタイトの層間陽イオン組成を決定しうる可能性について検討する。

キーワード：スメクタイト

Keywords: Smectite

口頭講演

R4：地球表層・環境・生命

座長:宇都宮 聡(九州大学)、横山 正(広島大学)、川野 潤(北海道大学)

2023年9月15日(金) 09:00 ~ 11:30 822 (杉本キャンパス)

10:00 ~ 10:15

[2Lecture-301-09-5add]休憩

ゲル中で形成する炭酸カルシウム多形の形成過程：形成場のpH可視化による解析

Analysis of the formation process of calcium carbonate polymorphs in gels with the pH visualization technique

松本 信二¹、*川野 潤¹、三木 康誠¹、豊福 高志²、長井 裕季子²、永井 隆哉¹

Matsumoto Shinji¹, *Jun KAWANO¹, Kousei Miki¹, Takashi Toyofuku², Yukiko Nagai², Takaya Nagai¹

1. 北大・院理、2. JAMSTEC

1. Hokkaido Univ. Sci., 2. JAMSTEC

はじめに

炭酸カルシウムCaCO₃は生体硬組織を構成する主要な鉱物であり、その形成メカニズムを解明するために数多くの研究が行われてきた。そのためのCaCO₃合成手法の一つとして、ゲルの両側からイオンを拡散させ、会合部で結晶を形成させるゲル内二重拡散法が古くから行われてきたが、生体環境を模した手法として近年再び注目されるようになった。本手法においては、ゲル中の場所と時間によって、さまざまな多形や形態の異なる結晶が形成することが知られてきたが、形成場の環境を直接知ることができないために、それらの形成メカニズムの検討は限定的にならざるを得なかった。私達のグループでは近年、蛍光プローブを用いた可視化手法を適用することで、ゲル内のCaCO₃形成場のpHを可視化し、それと結び付けて形成プロセスを検討する試みを行ってきた。本研究においては、さまざまな濃度のゲルを用いることで、イオンの拡散速度が異なる条件でのpH変化を可視化し、形成する多形や形態への影響を考察した。

実験手法

pHの可視化は、試薬HPTS(8-hydroxyprrene-1,3,6-trisulfonic acid)を用いて行った。この試薬を含むpHが既知の溶液に紫外線を照射し、得られる蛍光強度を測定して校正曲線を作成した。HPTSを含んだ2 cm幅の寒天ゲルの両側から0.3 MのCaCl₂・2H₂O及びNaHCO₃溶液を拡散させ、10分間隔で蛍光像を撮影し、校正曲線に従って定量化することにより、pHの時間変化を示す連続画像を得た。ゲルの濃度は0.5、1、3 wt%とし、拡散速度の違いによる影響を検討した。結晶形成過程の観察およびpHの可視化には、様々な位置で形成する結晶を捉えるために自動ステージを搭載した蛍光顕微鏡を用いたほか、レーザー共焦点顕微鏡により形成する結晶近傍の詳細な観察を行った。また形成した結晶に関して、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて形態の観察を行うとともに、ラマン分光分析により結晶相の同定を行った。

結果と考察

0.5 wt% 寒天ゲルの両側からCaCl₂・2H₂O及びNaHCO₃溶液をそれぞれ拡散させると、NaHCO₃側からpHが上昇していくが、中心からややNaHCO₃よりの場所で菱面体のカルサイトの結晶化が始まると、その場のpHが急激に低下するのが確認された。それよりやや遅れて、CO₃²⁻リザーバー側のpHが高く保たれた場所でダンベル形のアラゴナイトが形成したが、結晶化開始後も急激なpH低下は見られなかった。これは、この場所でのアラゴナイト形成が、CO₃イオンが豊富に存在する環境にCaイオンが遅れて到達したことにより起こったことを示している。1 wt% 寒天ゲルを用いた実験においても、カルサイトの形態がより複雑になった以外は、0.5 wt%寒天ゲルの場合と同様の形成プロセスが観察された。より濃度の高い3 wt% 寒天ゲルを用いた実験では、pH変化が他の2つと比較してゆっくりと進行したほか、結晶化の開始も他の2つより遅かったが、菱面体が多数複合化した球状のカルサイトとダンベル型のアラゴナイトの結晶化がほぼ同時に進行した。ただしこの場合においても、アラゴナイトの形成場所では、結晶化開始後もpHが高い状態が続いており、この傾向はカルサイトの形成環境とは異なる。このようなpH変化と結晶形成時期との関係から、Ca²⁺とCO₃²⁻の過飽和度に対する寄与の違いが、多形の形成に影響を及ぼしていると考えられる。

さらに、いずれのゲル濃度の実験においても、個々の結晶近傍の詳細な観察により、カルサイトが成長する際には、形態によらず、その近傍のpHが周囲の平均的なpHより0.1~0.2程度低くなることが観察された。その一方で、アラゴナイトの成長場ではこの傾向は観察されなかった。この傾向の違いが、多形の性質によるものであるかどうかは不明であるが、結晶化前後のpH変化や成長時の局所的なpH分布の違いが、異なる多形の形成に影響を与えている可能性がある。今後pHだけでなく、 Ca^{2+} 濃度などの定量化を行うことにより、より詳細な多形・形態の形成メカニズムの解明につながると考えられる。

キーワード：炭酸カルシウム、pH、可視化

Keywords: calcium carbonate, pH, visualization

魚類耳石の中心近傍に見られる特異な構造と化学組成

Unique structures and chemical compositions found around the center of fish otoliths

*高橋 玄¹、奥村 大河¹、鈴木 道生²、小暮 敏博¹

*Gen Takahashi¹, Taiga Okumura¹, Michio Suzuki², Toshihiro Kogure¹

1. 東京大・院理、2. 東京大・院農

1. Univ. Tokyo Sci., 2. Univ. Tokyo Agri.

魚類の内耳中に形成される耳石は塊状の炭酸カルシウム (CaCO₃) でできており、体の傾き、加速度、音などを検知するセンサーとして使われる。一般的な硬骨魚類には礫石、扁平石、星状石と呼ばれる3種類の耳石があり、礫石と扁平石はaragonite、星状石はvateriteでできているが、これらの多形をどのように作り分けているかはわかっていない。本研究では魚類耳石における多形選択機構を解明するため、稚魚における形成初期の各耳石を採取し、結晶成長の起点となる耳石の中心近傍の構造や化学組成を主に透過電子顕微鏡によって明らかにした。試料として金魚(*Carassius auratus*)の稚魚から直径20~50 μm程度の礫石、扁平石、星状石を採取し、集束イオンビーム装置によってその中心部を含む薄膜を作製し、透過電子顕微鏡によって観察した。その結果、礫石と扁平石の中心部では、複数の球状の物質が凝集した構造が見られた(図1、2)。制限視野電子回折ではこれらの球状の物質からは単結晶のcalciteで説明できるパターンが得られた。そしてその周囲から微細なaragonite結晶が放射状に成長していた。これに対して星状石の中心は密度の低い物質(おそらく有機物)と複雑に入り組んだほぼ単結晶のvateriteが見られ(図3)、その周囲に成長する結晶はこれと概ね同じ方位を持つvateriteのモザイク結晶となっていた。また、走査透過電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型X線検出器によってこれらの耳石中心部の元素分布を調べた。C、O、Ca以外に礫石と扁平石では、球状の物質にMnが、その周囲にFが局在していた(図4、5)。一方で、星状石の中心付近ではMnは殆ど検出されず、Fのみが局在していた(図6)。このように耳石の中心近傍の構造や化学組成はaragoniteの礫石・扁平石とvateriteの星状石で全く異なっており、これらの多形の選択は結晶の起点となる物質の違いに起因する可能性が考えられる。

キーワード : バイオミネラリゼーション、炭酸カルシウム、vaterite、結晶多形、TEM

Keywords: biomineralization, calcium carbonate, vaterite, polymorph, TEM

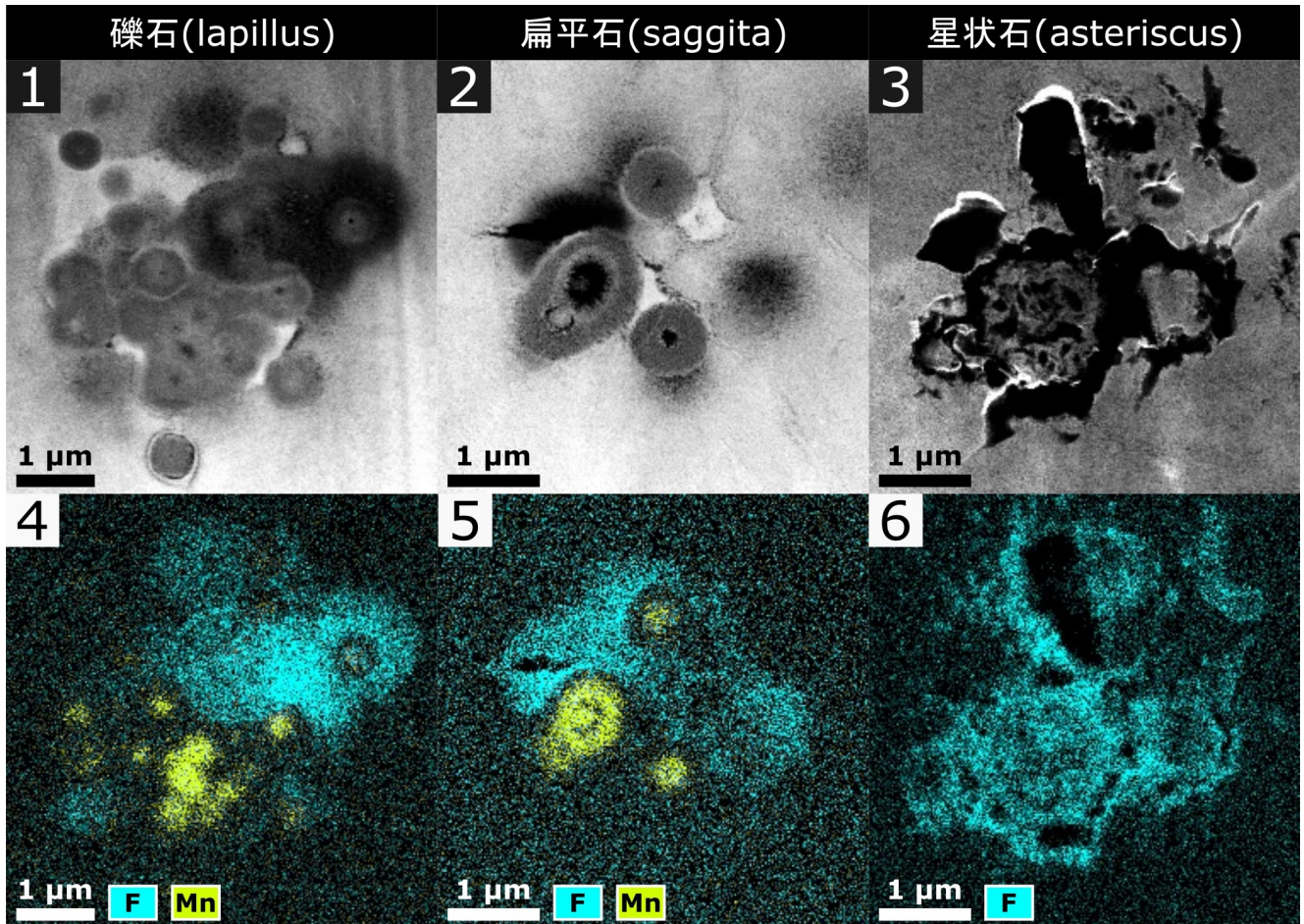


図. 各耳石の中心近傍の HAADF-STEM 像及び F と Mn の分布
 Fig. HAADF-STEM image of the center of each otolith, and the distribution of F and Mn

石灰華上を覆うバイオマツトの変色物質と要因の解明

～バイオマツト中の鉱物晶出と酸化～

The color change materials and cause of the coloring of the microbial mats on the surface of the calcareous sinter and the color change materials

～Mineral crystallization and oxidation in microbial mats～

*鈴木 未希¹、立岩 実久²、江島 輝美³、山崎 陽生⁴、南澤 比佳理⁵、堀田 将臣⁵、濱田 麻希⁶

*Miki Suzuki¹, Miku Tatuiwa², Terumi Ejima³, Haruki Yamazaki⁴, Hikari Minamisawa⁵, Masaomi Horita⁵, Maki Hamada⁶

1. 信州大・院理、2. 信州大・理、3. 信州大・理、産総研、4. 信州大・院理、産総研、5. 信州大・工、6. 金沢大

1. Shinshu Univ. Sci., 2. Shinshu Univ. Sci., 3. Shinshu Univ. Sci., GSJ, AIST, 4. Shinshu Univ. Sci., GSJ, AIST, 5. Shinshu Univ. Eng., 6. Kanazawa Univ.

【はじめに】

長野県安曇白骨温泉湧出地点周辺に分布する石灰華は、表面が透明のバイオマツトに覆われており、採取から時間が経過すると、紫色、赤紫色および水色に表面が変色する。石灰華の表面が着色したバイオマツトで覆われている例はあるが、緑色から黒色などが多い（伊藤他、2002）。バイオマツトの着色要因については、白色、茶色および緑色について考察されており、その色の違いは、バイオマツトを構成する微生物の種類、クロロフィルおよび微生物が作り出す硫黄、水酸化鉄、方解石などの生体鉱物を反映していると報告されている（大野他、2000）。しかし、本研究対象のような鮮やかな色や、透明のバイオマツトに採取後に色がつく要因については報告例がなく、メカニズムも解明されていない。以上より、本研究対象であるバイオマツトの変色物質と要因を明らかにすることは、着色要因である生体鉱物の形成メカニズムについて解明することにつながる。本研究対象である石灰華上のバイオマツトを形成したバクテリアは、細胞の表面が典型的な陰イオンの性質をもつため、可用性の金属イオンを、生体鉱物として多量に吸着する能力もつ（田崎、1991）。そのため、バクテリアの生体鉱物形成メカニズムを解明することは、可用性のイオンの固定メカニズムの解明につながり、自然環境における元素循環を理解する上で重要である。

【目的】

本研究では、変色の経過観察、電界放出型電子線マイクロアナライザ（FE-EPMA）による有色部の組成分析および透過型電子顕微鏡（TEM）像観察と局所での組成分析を行うことで、変色物質の特定と、変色要因の解明を目的として研究を行った。

【結果】

本研究対象である変色した石灰華本体は白色から灰色を呈し、表面のバイオマツトの一部が紫色、水色および赤紫色を呈している。各色の境界は不明瞭で、漸的に変色している。実体顕微鏡観察下では、石灰華の粒状結晶の上に短径5 μm以下の繊維状の色のついたバイオマツトが絡みついている様子が観察される。採取直後の石灰華を空気中と真空中に分けて保存し、経過観察を行った。採取直後の石灰華の表面に透明のバイオマツトが観察される。空気中に保存した石灰華は約1ヶ月後に変色が始まり、バイオマツトの色が徐々に濃くなっていく。透明のまま変色しないバイオマツトも観察される。真空中に保存した石灰華は、空気中に保存した石灰華に比べて変色が遅く、約半年後に変色が始まる。

FE-EPMAを用いて、紫色、赤紫色、および水色のバイオマツトの観察及び組成分析を行った。観察では、各色の形態的特徴に差異は無く、繊維状物質の中心に筒状の空洞が見られた。定性分析では、各色共通で石灰華（CaCO₃）の構成元素であるCaの他に、N、P、SおよびClが検出された。また、各色の遷移金属元素の種類お

よび強度比に違いが見られた。紫色および赤紫色のバイオマットはFeおよびMnを含み、両者はFeの強度比が異なる。水色のバイオマットはFe, Mnに加えTiを微量に含む。

変色しなかった透明のバイオマットおよび変色した紫色のバイオマットから走査電子顕微鏡搭載集束イオンビーム加工装置（FIB-SEM）を用いて薄膜を切り出し、TEM像観察およびEDS分析による組成分析を行った。どちらのバイオマットも、主にC, N, O, SおよびClからなる有機物のマトリックスの中に、全体に散在する直径10 nm程度の微粒子が確認された。微粒子に構造は確認できなかった。透明のバイオマットの微粒子はSiおよびOにより構成され、一方紫色のバイオマットの微粒子はFeおよびPにより構成される。

【考察】

FE-EPMAの結果、バイオマットの色ごとに含まれる遷移金属元素の種類と強度比が異なることから、変色には遷移金属元素が関わる可能性が高い。TEMによる局所分析の結果、紫色のバイオマット中の微粒子の構成元素としてFeが検出された。この結果からバイオマットの変色物質は微粒子であると考察される。上記に加え、真空中に保存した試料では変色が遅かったことから、変色は遷移金属元素であるFeの酸化によるものである可能性が高いと考えた。FeとPを構成元素し、2価鉄が3価鉄に変化することで、色が透明から藍色～青緑色に変化する生体鉱物として、藍鉄鉱（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）が知られており、本研究で確認した紫色のバイオマット中に存在するFeとPからなる微粒子は藍鉄鉱である可能性が考えられる。

キーワード：バイオマット、藍鉄鉱、白骨温泉

Keywords: biomats, vivianite, shirahone hot spring

モノハイドロカルサイトの変質過程におけるU(VI)の取り込み

U(VI) uptake during transformation of monohydrocalcite

*森田 祐未¹、福士 圭介²、高橋 嘉夫³

*Yumi Morita¹, Keisuke Fukushi², Yoshio Takahashi³

1. 金沢大・院自然、2. 金沢大、3. 東京大

1. Kanazawa Univ. Sci, 2. Kanazawa Univ., 3. The University of Tokyo

ウラン(U(VI))はpHとCO分圧の変化により様々な化学形態をとり、低pH条件では陽イオン、高pH条件では陰イオンとしての挙動を示すという特徴がある。環境中に溶出する微量元素の濃度は鉱物表面への吸着によって制御され、吸着は主に鉱物表面の電荷に依存している。低pH条件では鉱物表面が正に帯電するため陰イオンが吸着し、高pH条件では表面が負に帯電するため陽イオンが吸着し易い傾向がある。有害とされる重金属元素は、一般的に比較的広範囲のpH条件で主に陽イオンとして存在し、溶液のpHを高く保つことで除去されている。一方で、U(VI)はpHが高くなることにより、化学種が陰イオンの形態へと変化する。したがって、高pH条件では負に帯電した鉱物表面とU(VI)の溶存種が反発し、環境中へのU(VI)の溶出が懸念される。

モノハイドロカルサイト(MHC; $\text{CaCO} \cdot \text{HO}$)は、天然に存在する含水炭酸カルシウムである。MHCはカルサイトやアラゴナイトに対して準安定相であり、その不安定性から微量元素に対する反応性が高いことが指摘されている(Fukushi et al., 2011)。また、MHCは溶解と再沈殿によって安定相へと変質する(Munemoto and Fukushi, 2008)。このような変質過程において、MHCは表面電荷特性に依らず構造内にヒ素や鉛などの微量元素を取り込むことができる(Munemoto et al., 2014; Fukushi et al., 2016)。以上の性質により、MHCを溶液中に添加することにより自発的に有害元素の除去が進むため、MHCは高pH条件においてU(VI)の効果的な除去材料となることが期待される。

本研究では、MHCの懸濁液にU(VI)溶液を添加した系における鉱物組成とU(VI)濃度の時間変化を観察する取り込み実験を行い、変質する鉱物相の違いによるU(VI)の取り込み挙動の変化や取り込みメカニズムについて検討した。実験に用いたMHCは実験室で合成した。取り込み実験では、U(VI)濃度 $5 \mu\text{M}$ 、イオン強度 0.01 M 、固液比 1 g/L の初期反応溶液をそれぞれ 50 ml 調製した。この一連の実験に加え、Mg濃度 1 mM となるように $\text{MgCl} \cdot 6\text{HO}$ 溶液を添加し、その他同様の溶液条件となるように実験を行った。

各反応時間のMHCの変質挙動とU(VI)の取り込み量を観察した結果、溶液中のMgの有無により、MHCが変質した際のU(VI)の除去率に有意な差が認められた。溶液中にMgを含む場合、MHCはアラゴナイトに変質し、U(VI)の除去率は上昇した。一方、Mgを含まない場合、MHCはカルサイトに変質し、U(VI)の除去率は低下した。このことから、アラゴナイトの生成はU(VI)を溶液から効果的に除去し、カルサイトの生成はU(VI)の除去に寄与しないことが示唆された。

本実験のpH条件(pH $8.2 \sim 9.0$)では $[\text{UO}(\text{CO})]$ が主要なU(VI)の溶存種であった。反応後の固体試料のX線吸収微細構造(XAFS)から、アラゴナイトの構造内に取り込まれたU(VI)は $[\text{UO}(\text{CO})]$ の赤道配位を維持しながら取り込まれていることが示唆された。一方、カルサイトの構造はU(VI)溶存種の配位環境を変化させる必要があることが報告されている(Reeder et al., 2000)。このことから、アラゴナイトへのU(VI)の取り込みは、溶存種との構造の類似性が寄与していると考えられる。したがって、アラゴナイト中のU(VI)は構造的に安定であるため、溶液中のU(VI)を効果的に除去していると推察される。

キーワード：モノハイドロカルサイト、ウラン、共沈

Keywords: monohydrocalcite, uranium, coprecipitation

福島第一原発由来CsMPのB同位体が示す制御棒の揮発

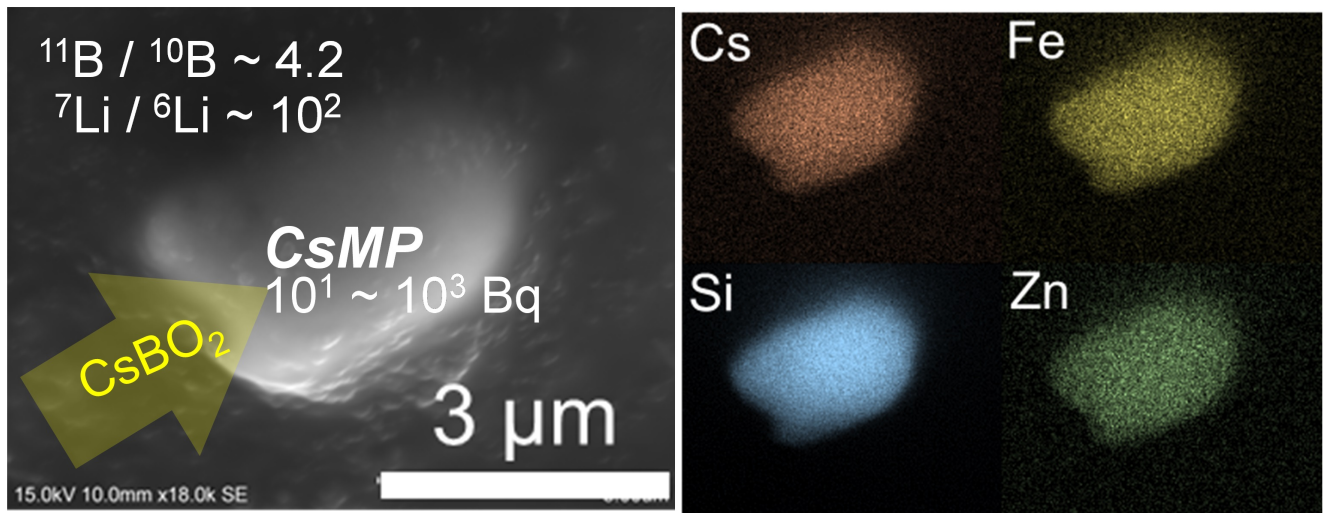
Volatilization of B₄C control rods in Fukushima Daiichi nuclear reactors during meltdown: B–Li isotopic signatures in cesium-rich microparticles

笛田 和希¹、大貫 敏彦⁷、山崎 信哉²、堀江 憲路³、竹原 真美³、Law Gareth⁶、Grambow Bernd⁵、Ewing Rodney⁴、*宇都宮 聡¹
Kazuki Fueda¹, Toshihiko Ohnuki⁷, Shinya Yamasaki², Kenji Horie³, Mami Takehara³, Gareth Law⁶, Bernd Grambow⁵, Rodney C. Ewing⁴, *Satoshi UTSUNOMIYA¹

1. 九州大学、2. 筑波大、3. 極地研、4. Stanford Univ.、5. Univ. Nantes、6. Univ. Helsinki、7. 東工大
1. Kyushu University, 2. Tsukuba Univ., 3. NIPR, 4. Stanford Univ., 5. Univ. Nantes, 6. Univ. Helsinki, 7. TITECH

2011年、福島第一原発炉内には、中性子を吸収して核分裂反応を制御していた制御棒（炭化ホウ素（B₄C）で構成される）も燃料デブリ中に残存し、核分裂の連鎖反応を防ぐ重要な要因になっている。一方でメルトダウン時には揮発したSiとCsが凝縮して原子炉内で大量のCsMPが生成し、環境中に放出された。本研究は4つのCsMPに含まれるホウ素同位体、¹⁰Bと¹¹B、リチウム同位体、⁶Liと⁷Liを初めて定量することに成功し、¹⁰⁺¹¹Bは1518~6733 mg kg⁻¹、⁷Liは11.99~1213 mg kg⁻¹含まれることを示した。CsMP中の¹¹B/¹⁰B同位体比は4.15~4.21と分析され、天然存在比4.05よりも高くなった。また⁷Li/⁶Li同位体比も213~406と分析され、天然存在比12.5より高い。これはメルトダウン以前にB₄C制御棒の中で¹⁰B(n, α)⁷Li核反応が起きていた証拠であり、ケイ素やセシウムが揮発、凝縮してCsMPが生成する時にB₄C制御棒から揮発していたホウ素とリチウムが同時に取り込まれたことを示している。その時、BよりもLiの方がより揮発して取り込まれたことも分かった。また、熱力学計算コードより、揮発したホウ素の主要な化学形態がCsBO₂であることも示唆された。一方でCsMPのホウ素含有量に基づき、CsMPの飛散量 (>3×10¹²個) から原発から外部に放出されたホウ素量を計算すると0.024 g程度、放射性核種を大量に含んだ2011年3月14~16日頃に放出された大気流（プルーム2と3）のほとんどがCsMPだったと仮定しても放出されたホウ素量は62 gと計算される。これから、原子炉内にはB₄Cが十分な量残留していることが分かるが、揮発したホウ素は原子炉内部、周辺で容易に凝縮、沈積する性質があるため、デブリ内部と周囲における不均一なホウ素分布に注意しながらデブリの取り出し方法を選定し、安全に遂行する必要があるだろう。

キーワード：福島第一原発、高濃度Cs含有微粒子、ボロン同位体、制御棒、二次イオン質量分析計
Keywords: Fukushima Daiichi, Cesium-rich microparticles (CsMPs), Boron isotope, Control rod, Secondary ion mass spectrometry



口頭講演

R4：地球表層・環境・生命

座長:宇都宮 聡(九州大学)、横山 正(広島大学)、川野 潤(北海道大学)

2023年9月15日(金) 09:00 ~ 11:30 822 (杉本キャンパス)

[zoom]Zoom

Zoomはこちら