

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*糺谷 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

ポスター | S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

12:00 ~ 14:00

[S2P-01] 弾性波速度と比抵抗のジョイントモデルに基づく海洋地殻でのクラックや水質変成の変遷

*片山 郁夫¹、谷本 和優¹、赤松 祐哉² (1. 広島大学、2. 海洋研究開発機構)

12:00 ~ 14:00

[S2P-02] 愛媛県四国中央市浦山川に産するリスウェナイト及び蛇紋岩

*高垣 光¹、白勢 洋平¹ (1. 愛媛大・理)

12:00 ~ 14:00

[S2P-03] 愛媛県西部、頃時鼻超苦鉄質岩体の蛇紋岩類

「発表賞エントリー」

*城口 結衣¹、延寿 里美¹ (1. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[S2P-04] マントルウェッジ起源超苦鉄質岩中の輝石仮像組織と化学組成

*和仁 拓望¹、市山 祐司¹、森下 知晃²、田村 明弘² (1. 千葉大学、2. 金沢大学)

12:00 ~ 14:00

[S2P-05] オマーンオフィオライトと西アルプスシュナイエ・ラゴネロオフィオライト蛇紋岩の多世代の炭酸塩脈中の流体包有物が記録する熱水流体

「発表賞エントリー」

*犬飼 知宏¹、川本 竜彦¹、影田 樹哉¹、田阪 美樹¹、谷内 元²、Kenneth Koga³、Estelle Rose-Koga³、Christian Nicollet⁴、Baptiste Debret⁵、Marguerite Godard⁶ (1. 静岡大学、2. 産業技術総合研究所、3. オルレアン大学・CNRS、4. クレルモン・オーベルニュ大学・CNRS、5. パリ地球物理学研究所・CNRS、6. モンペリエ2大学・CNRS)

12:00 ~ 14:00

[S2P-06] 東南極セール・ロンダーネ山地メーニパに産する含V緑色グロッシュラーに伴う石墨の炭素同位体組成とCOH流体の起源

*河上 哲生¹、足立 達朗³、M Satish-Kumar²、東野 文子¹、宇野 正起⁴ (1. 京都大・院理、2. 新潟大・院自然、3. 九州大・院比文、4. 東北大・院環境)

ポスター | R1: 鉱物記載・分析評価 (宝石学会(日本)との共催セッション)

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

R1: 鉱物記載・分析評価 (宝石学会(日本)との共催セッション)

12:00 ~ 14:00

[R1P-01] 福島県石川地方産モナズ石の化学組成とCHIME年代

*坂野 靖行¹ (1. 産総研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-02] エジリンーオーゾイトのM1席を占めるFe³⁺のメスバウアー四極子ダブレットの強度テンソル

*篠田 圭司¹、小林 康浩² (1. 大工大・院理、2. 京大・複合研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-03] 単結晶X線回折を用いたcordieriteのSiとAlの秩序度指標の作成

*西川 千尋¹、篠田 圭司¹、瀬戸 雄介¹ (1. 大工大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R1P-04] EPMAによる斜長石中のSr濃度定量分析手法の提案

*岩橋 くるみ¹、安田 敦²、西原 歩¹ (1. 産総研、2. 地震研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-05] イラク北東部ヤシン・テペ遺跡出土の青銅腐食片の鉱物学的・化学的特徴

*黒澤 正紀¹、池端 慶¹、西山 伸一² (1. 筑波大・生命環境、2. 中部大・人間力創成)

12:00 ~ 14:00

[R1P-06] 群馬県南牧村三ツ岩岳産アメシストについて

*川崎 雅之¹ (1. つくば市)

12:00 ~ 14:00

[R1P-07] 栃木県足尾鉱山産Clarait

*丹羽 健文¹、浜根 大輔²、土井 正一¹、櫻井 浩¹、沼尾 淳 (1. 名古屋鉱物同好会、2. 東大・物性研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-08] 愛媛県梶島に産出する斑れい岩中に見られる電気石と斑れい岩ペグマタイトに関する鉱物学的研究
「発表賞エントリー」

*太田 一樹¹、下岡 和也¹、斉藤 哲¹、白勢 洋平¹ (1. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[R1P-09] 広島県能美島の花崗岩ペグマタイト産プロト鉄直閃石

*大西 政之¹、下林 典正²、浜根 大輔³、篠田 圭司⁴、延寿 里美⁵ (1. 無所属、2. 京大・院理、3. 東大・物性研、4. 阪工大・院理、5. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[R1P-10] 岩手県舟子沢鉱山および小玉川鉱山から産出するノリッシュ雲母について

*浜根 大輔¹、永島 真理子²、鈴木 保光 (1. 東大・物性研、2. 山口大・創成科学)

12:00 ~ 14:00

[R1P-11] 西オーストラリア、ピルバラ地域、クリーパービル層におけるBIF中のチャート中のベルチェリンとシャモサイト

*井口 祐輔¹、清川 昌一²、武田 侑也³、上原 誠一郎⁴ (1. 九大・院理・地惑、2. 九大・理・地惑、3. 九大・院地球社会、4. 九大・博物館)

12:00 ~ 14:00

[R1P-12] 長野県大鹿村のカンラン岩中の自然鉄を含む蛇紋石脈の微細構造

*武田 侑也¹、桑原 義博²、上原 誠一郎³ (1. 九大・地球社会、2. 九大・比文、3. 九大・博物館)

ポスター | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 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

12:00 ~ 14:00

[R2P-01] 動力学散乱理論に基づく電子顕微鏡像および電子回折パターンのシミュレーションソフトウェアの開発

*瀬戸 雄介¹、大塚 真弘² (1. 大阪公立大・院理、2. 名古屋大・未来材料・システム研)

12:00 ~ 14:00

[R2P-02] 漂着軽石を出発物質としたカリ質ケイ酸質鉱物肥料合成の試み

「発表賞エントリー」

*浦添 春記¹、大藤 弘明¹ (1. 東北大学)

12:00 ~ 14:00

[R2P-03] 低温下または高圧下X線回折によるNH₄Clの相転移その場観察*小松 一生¹、村上 喬紀¹、中野 智志²、鍵 裕之¹ (1. 東大・院理、2. 物材機構)

12:00 ~ 14:00

[R2P-04] アルカリフラックスを用いた風化花崗岩（マサ土）からのケイ酸質カリ質鉱物肥料の合成

「発表賞エントリー」

*石田 大輝¹、大藤 弘明¹ (1. 東北大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R2P-05] イソプロピルアミンを包接するシリカクラスレート自形結晶の合成とその特徴

*磯谷 舟佑¹、玉井 伸幸¹、横山 優花¹、谷 篤史¹、瀬戸 雄介² (1. 神戸大・院人間発達環境、2. 大阪公立大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R2P-06] 微細組織と包有物から探る多結晶ダイヤモンド，カーボナードの起源

「発表賞エントリー」

*種谷 渉¹、大藤 弘明¹ (1. 東北大学)

12:00 ~ 14:00

[R2P-07] vateriteのcalcite化に与えるNaとKの効果の相違

*古川 登¹、木之田 亜海¹ (1. 千葉大学理学部地球科学科)

12:00 ~ 14:00

[R2P-08] アルファリコイルトラック検出のための合成ジルコンの作成・検証

*濱田 麻希¹、長谷部 徳子² (1. 金沢大学・理工、2. 金沢大学環日本海域環境研究センター)

12:00 ~ 14:00

[R2P-09] ラマンスペクトルによるAl-Fe³⁺系緑簾石中のFe³⁺含有量の見積り*永嶋 真理子^{1,2}、Mihailova Boriana² (1. 山口大・院創成、2. Erdsystemwiss. Uni Hamburg)

ポスター | R4：地球表層・環境・生命

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

R4：地球表層・環境・生命

12:00 ~ 14:00

[R4P-01] アラゴナイトとカルサイトを含有する人工飼育サンゴの骨格組織観察

*齋 聡子¹、波利井 佐紀²、富岡 尚敬³、伊藤 元雄³ (1. 山形大・理、2. 琉大・熱生研、3. JAMSTEC・高知コア研)

12:00 ~ 14:00

[R4P-02] 陽イオンの水和状態の違いが炭酸塩鉱物形成プロセスに与える影響：非水和溶媒を用いた検討

*岩根 直¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹、永井 隆哉¹ (1. 北海道大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R4P-03] 超高感度STEMイメージング法を用いたクロシドライト石綿断面微細組織観察

大西 市朗¹、*三浦 颯人¹ (1. 日本電子(株))

ポスター | R7: 岩石・鉱物・鉱床 (資源地質学会 との共催 セッション)

12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

R7: 岩石・鉱物・鉱床 (資源地質学会 との共催 セッション)

12:00 ~ 14:00

[R7P-01] 北海道然別地域産蛍光オパール¹の蛍光スペクトルおよび蛍光寿命

*飯森 俊文¹、藤井 悠菜² (1. 室蘭工大・院工、2. 室蘭工大・工)

12:00 ~ 14:00

[R7P-02] 石川県富来鉱山生神地区の変質帯と鉱床の形成温度の推定

「発表賞エントリー」

*川崎 大樹¹、瀨田 麻希¹ (1. 金沢大学)

12:00 ~ 14:00

[R7P-03] 愛媛県八幡浜市に産出する含クロム石榴石脈

*延寿 里美¹、白勢 洋平¹、島村 洋輔 (1. 愛媛大学・理)

12:00 ~ 14:00

[R7P-04] 茨城県常陸太田市妙見山リチウムペグマタイトの成因

「発表賞エントリー」

*石寄 拓海¹ (1. 秋田大・院資源)

12:00 ~ 14:00

[R7P-05] 山口県東部、玖珂層群に胚胎する層状マンガン鉱床～荒瀬谷鉱山・倉谷鉱山

「発表賞エントリー」

*秋本 悠作¹、永島 真理子¹、大和田 正明¹ (1. 山口大・創成科学)

12:00 ~ 14:00

[R7P-06] 秋田県荷葉岳大黒溶岩に含まれている灰長石巨晶の包有物からの成因の考察

「発表賞エントリー」

*西脇 健凱¹、越後 拓也¹ (1. 秋田大学・院国際資源)

12:00 ~ 14:00

[R7P-07] 海底火山活動地域に産する玉髓の形成過程2 秋田県男鹿地域

*佐野 菜津子¹、宮本 毅²、栗林 貴弘¹、長瀬 敏郎³ (1. 東北大・院理、2. 東北大・東北アジア研セ、3. 東北大・総学博)

12:00 ~ 14:00

[R7P-08] 福徳岡ノ場の2021年噴火由来軽石に見られるクリストバライトを含む長石集合体岩片

*吉田 健太¹、沢田 輝²、丸谷 由³、松田 渉³ (1. 海洋研究開発機構、2. 富山大学、3. ネコのわくわく自然教室)

12:00 ~ 14:00

[R7P-09] 伊豆－マリアナ前弧域のマントル加水作用とマグマ形成史

*山岡 璃音¹、秋澤 紀克¹、市山 祐司²、田村 明弘³、森下 知晃³ (1. 東大、2. 千葉大、3. 金沢大)

12:00 ~ 14:00

[R7P-10] 北部マリアナトラフ、Central Grabenの最上部マントルの不均質性について—KR02-01航海から得られたかんらん岩類の(再)微細構造解析

*針金 由美子¹、田村 明弘²、仙田 量子³、森下 知晃²、山下 浩之⁴ (1. 産業技術総合研究所、2. 金沢大学、3. 九州大学、4. 神奈川県立生命の星・地球博物館)

12:00 ~ 14:00

[R7P-11] 北極圏ウラル、ライ・イズ岩体の直方輝石に富む変成カンラン岩の形成過程

*石丸 聡子¹、藺田 梨衣¹、三浦 真^{2,3}、シュメレフ ウラジミール⁴、荒井 章司³ (1. 熊大、2. GIA、3. 金沢大、4. Zavaritskii Inst. Geol. Geochem., RAS)

14:00 ~ 15:15 | 810 杉本キャンパス

総会

14:00 ~ 15:15

[E-03] 総会

[zoom] Zoom

15:30 ~ 17:00 | 810 杉本キャンパス

受賞講演

15:30 ~ 17:00

[E-04] 受賞講演

[zoom] Zoom

18:30 ~ 20:30 | 都シティ 大阪天王寺

懇親会

18:30 ~ 20:30

[E-05] 懇親会

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:

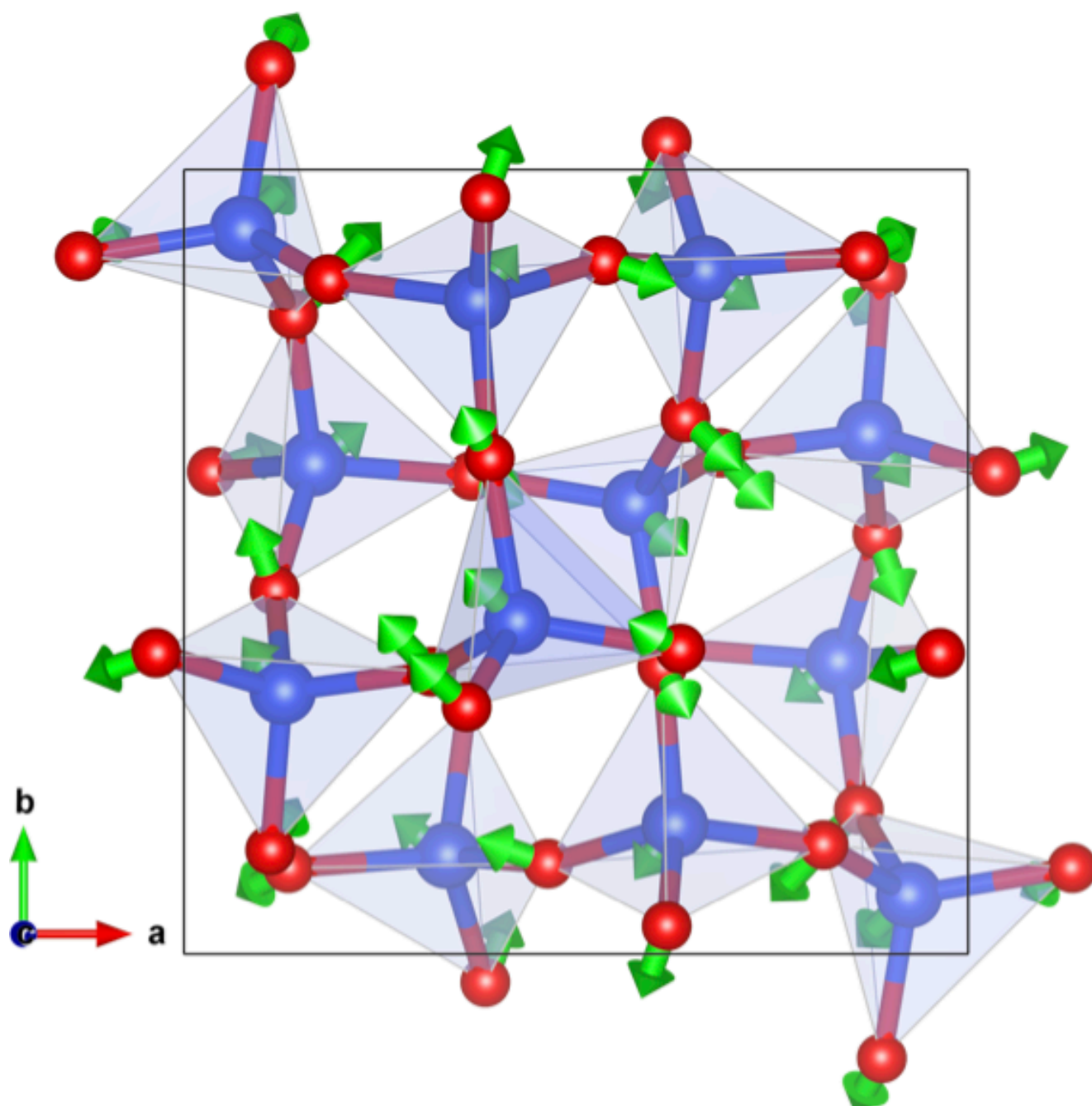
Kanzaki, M. & Xue, X. (2023) Keatite revisited, JMPS投稿予定

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

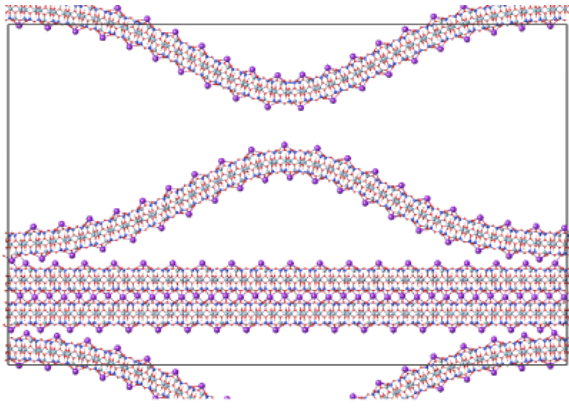


図 1 a

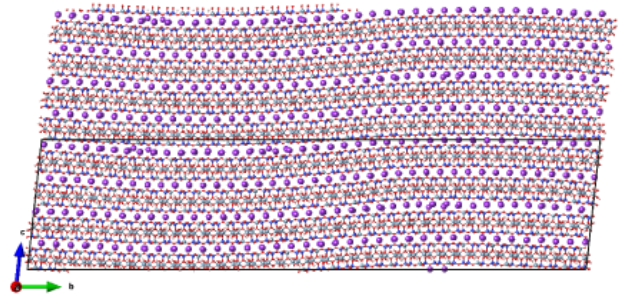


図 1 b

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

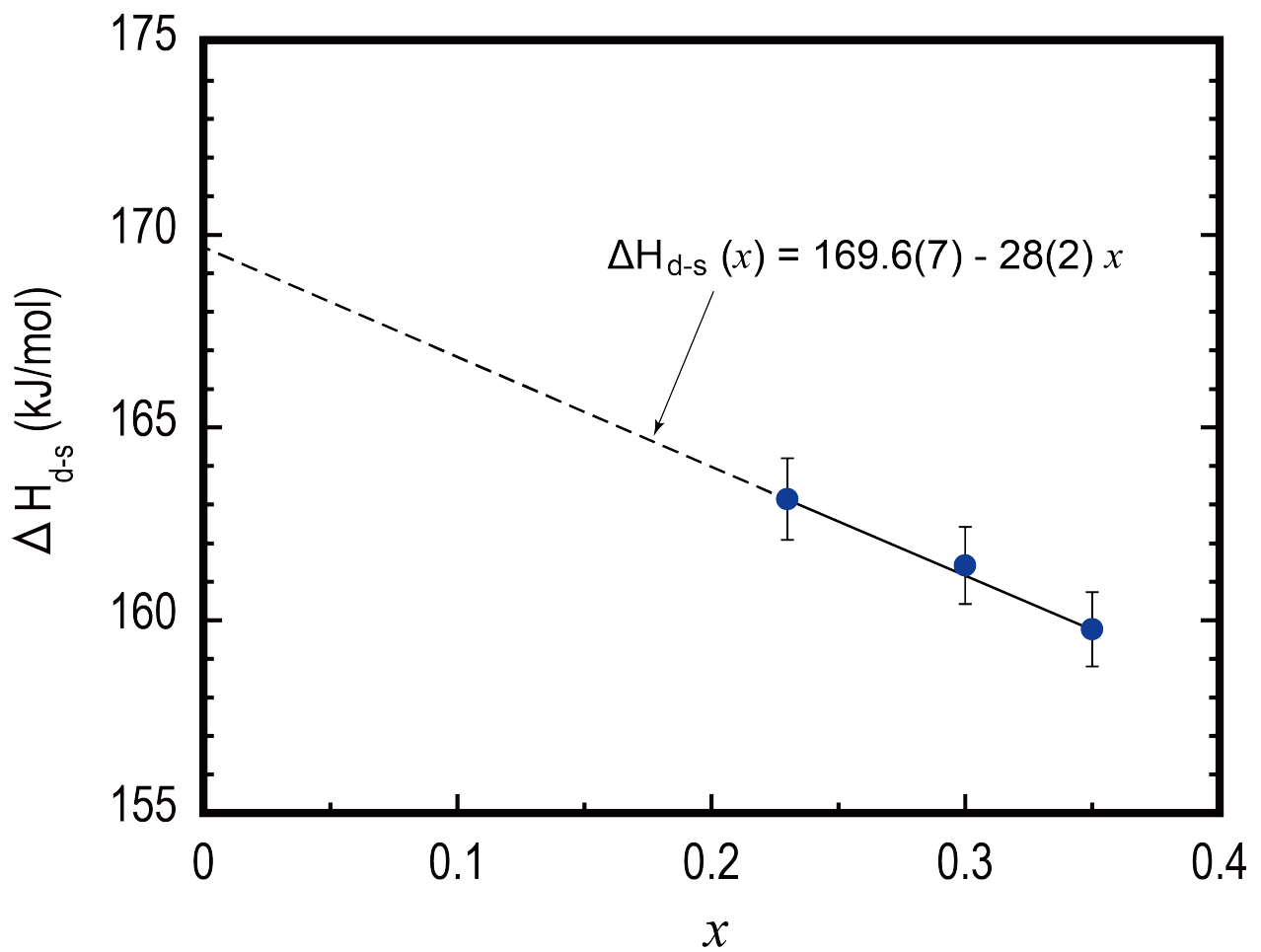


Fig. 1. MgAl₂O₄スピネルの無秩序の程度 x と落下溶解エンタルピーの関係

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

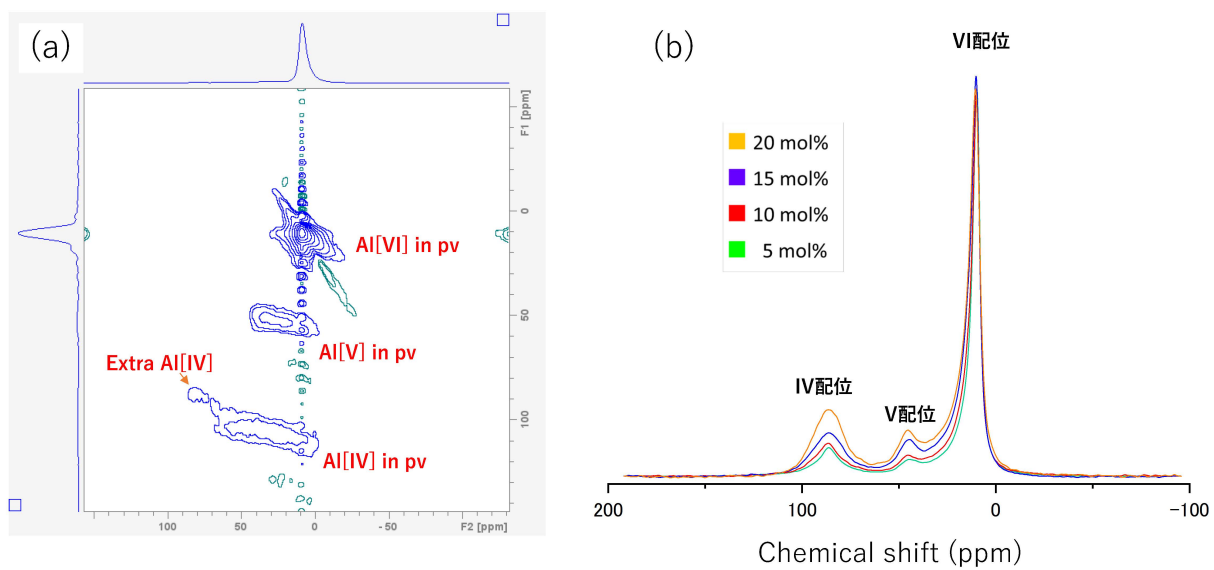


図1(a) $2\text{D-}^{27}\text{Al}$ -3QMAS NMR at $x = 0.05$ (b) Compositional variation of spinning sideband sums

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。

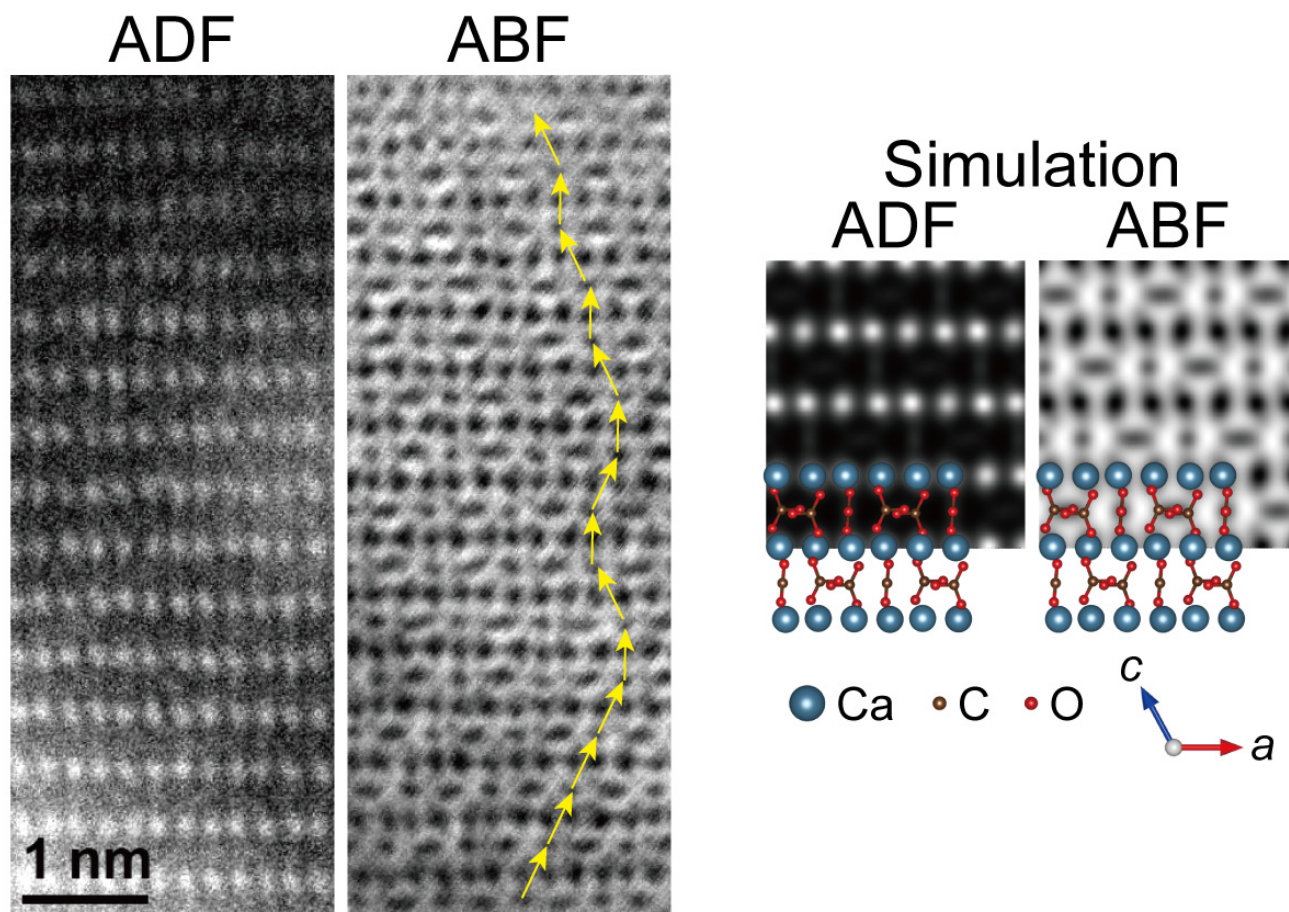
[参考文献]

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

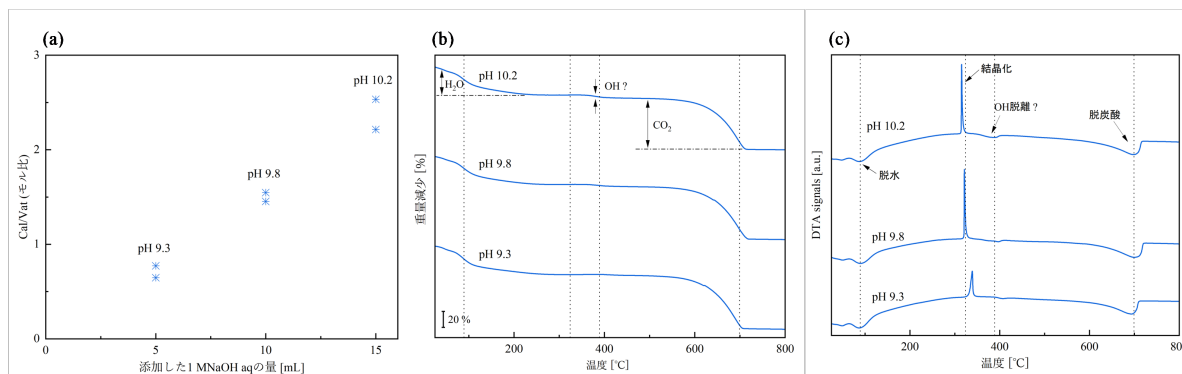


図 1. (a) NaOH aq 添加量とカルサイト/ファーテライト比 (b) TG 曲線 (c) DTA 曲線

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

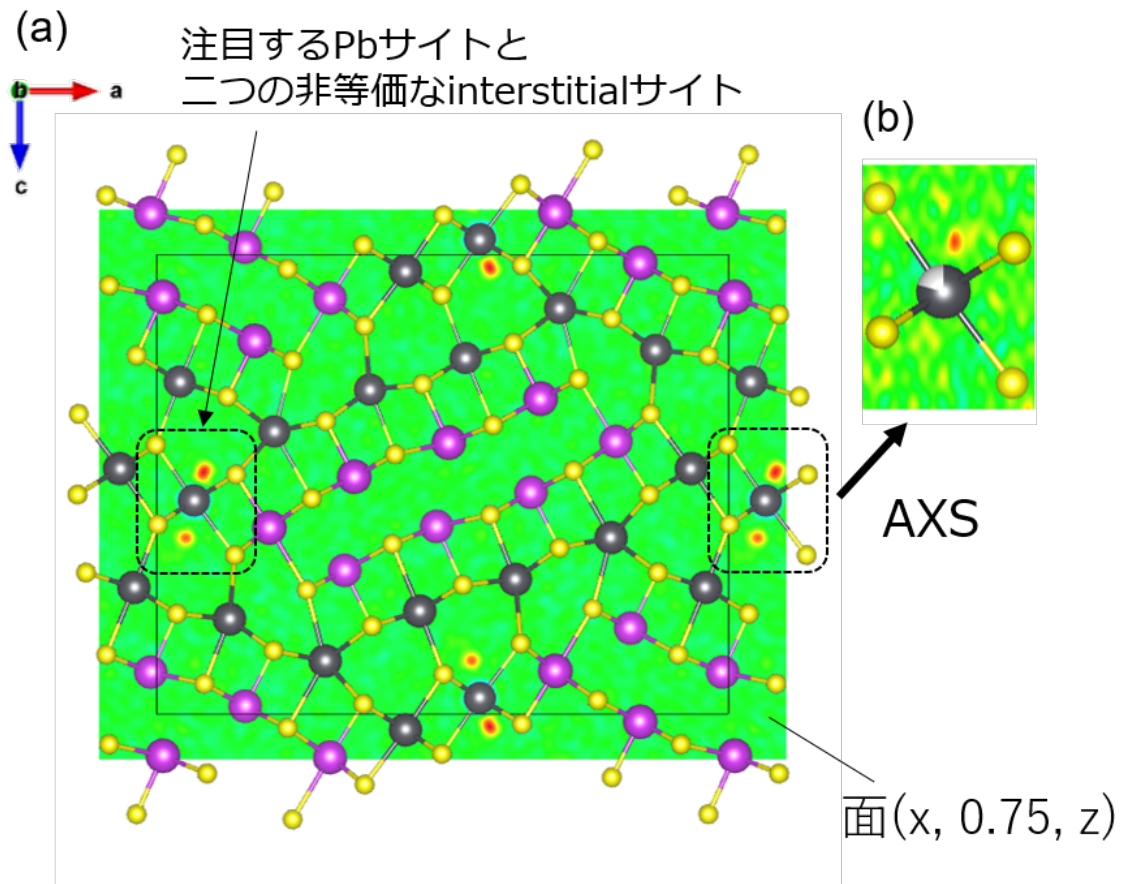


図1. (a)Cosaliteの結晶構造と注目するPbサイト
(b) AXS法で得られたPbサイト近傍のコントラストマップ

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

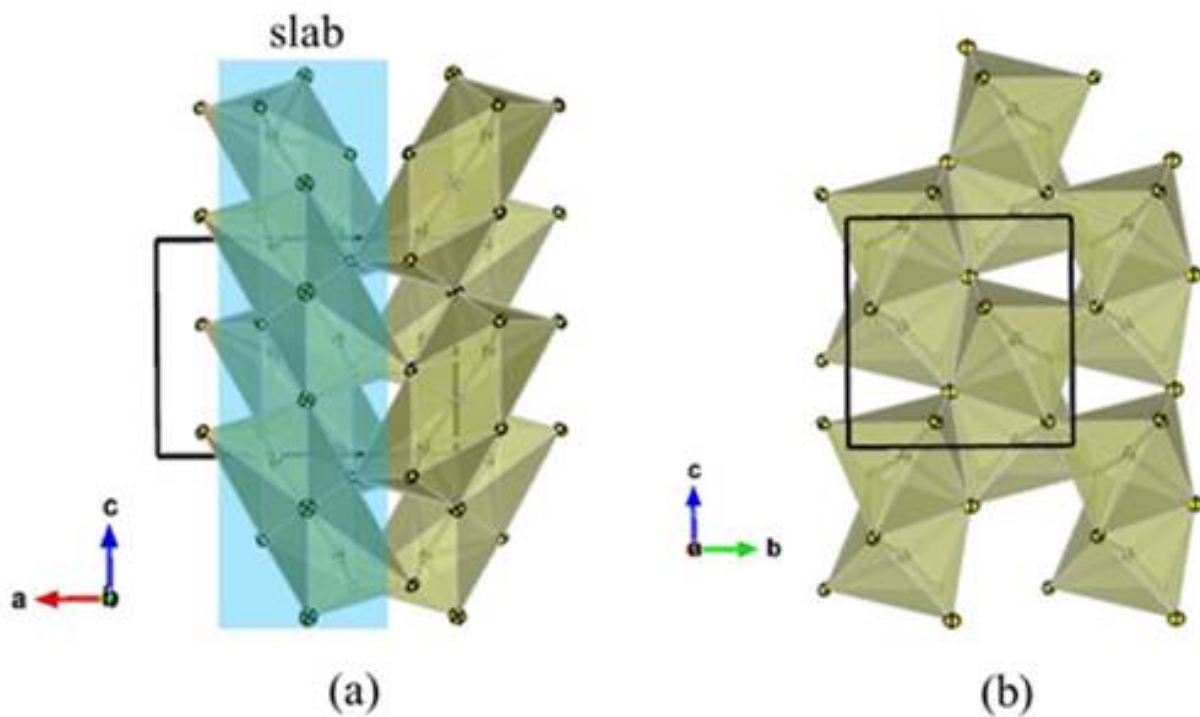


Fig. 1. Crystal structure of Ir_2S_3 view parallel to the crystallographic axes. The distorted IrS_6 octahedron forms an Ir_2S_9 unit by sharing one face with the adjacent octahedron (a). Ir_2S_9 becomes a slab parallel to (100) by sharing four edges with adjacent units (b).

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つたろう。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事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オンの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オ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。白雲母フラクシオンの粒径: 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オンのサイズは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。白雲母フラクシオンの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オ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オンのK-Ar年代を報告しており、得られた年代とフラクシオンサイズ・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のフラクシオンサイズが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と小さなフラクシオ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

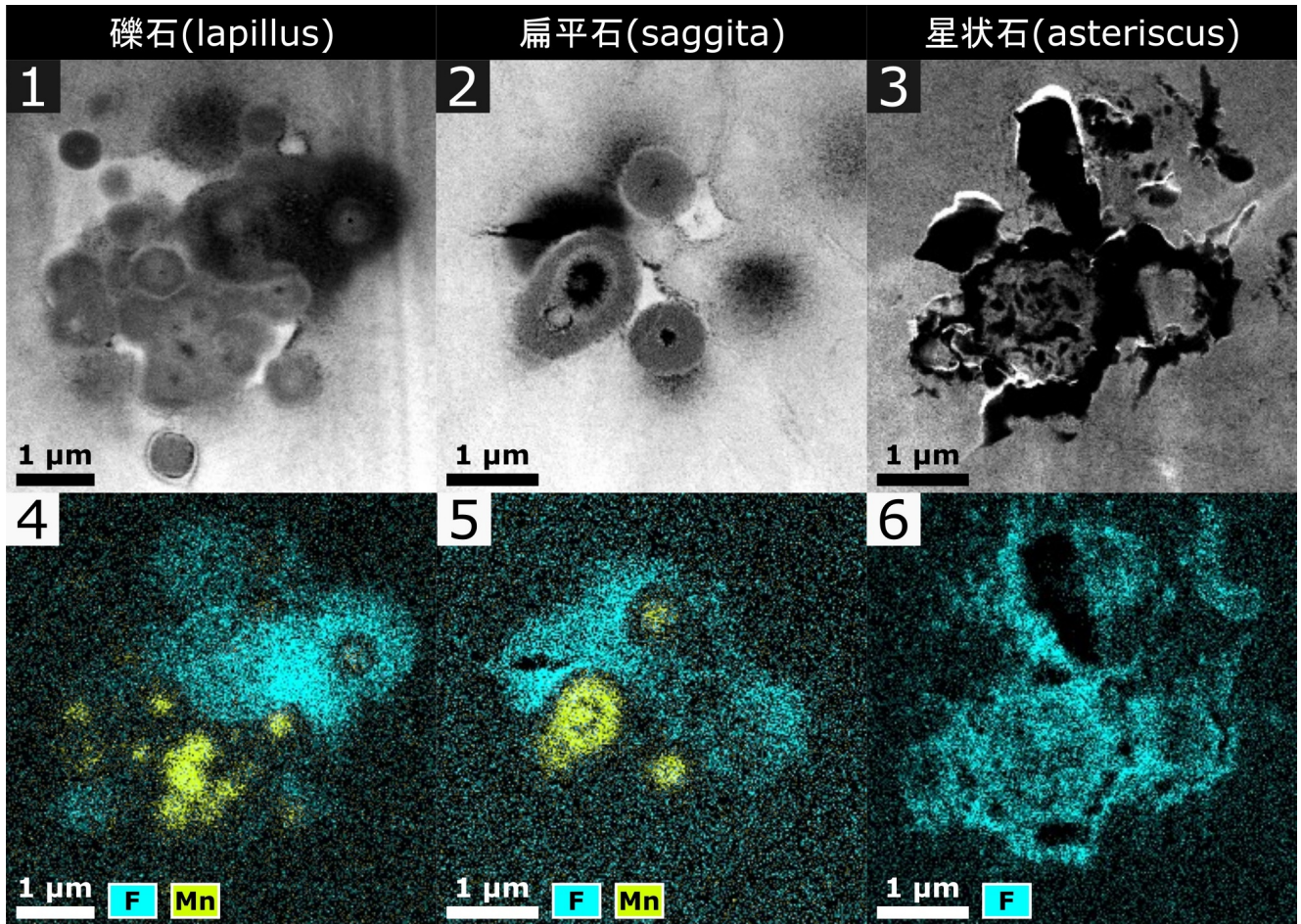


図. 各耳石の中心近傍の HAADF-STEM 像及び F と Mn の分布
 Fig. HAADF-STEM image of the center of each otolith, and the distribution of F and Mn

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

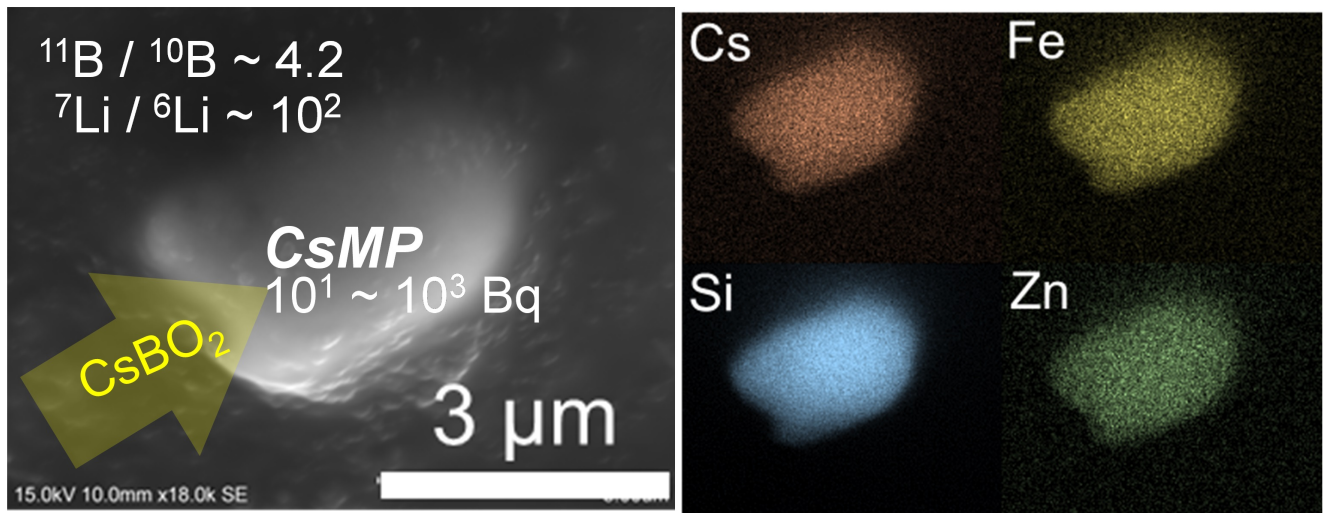
Volatilization of B₄C control rods in Fukushima Daiichi nuclear reactors during meltdown: B–Li isotopic signatures in cesium-rich microparticles

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

ポスター | S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

■ 2023年9月15日(金) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

12:00 ~ 14:00

[S2P-01] 弾性波速度と比抵抗のジョイントモデルに基づく海洋地殻でのクラックや水質変成の変遷

*片山 郁夫¹、谷本 和優¹、赤松 祐哉² (1. 広島大学、2. 海洋研究開発機構)

12:00 ~ 14:00

[S2P-02] 愛媛県四国中央市浦山川に産するリスウェナイト及び蛇紋岩

*高垣 光¹、白勢 洋平¹ (1. 愛媛大・理)

12:00 ~ 14:00

[S2P-03] 愛媛県西部、頃時鼻超苦鉄質岩体の蛇紋岩類

「発表賞エントリー」

*城口 結衣¹、延寿 里美¹ (1. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[S2P-04] マントルウェッジ起源超苦鉄質岩中の輝石仮像組織と化学組成

*和仁 拓望¹、市山 祐司¹、森下 知晃²、田村 明弘² (1. 千葉大学、2. 金沢大学)

12:00 ~ 14:00

[S2P-05] オマーンオフィオライトと西アルプスシュナイエ・ラゴネロオフィオライト蛇紋岩の多世代の炭酸塩脈中の流体包有物が記録する熱水流体

「発表賞エントリー」

*犬飼 知宏¹、川本 竜彦¹、影田 樹哉¹、田阪 美樹¹、谷内 元²、Kenneth Koga³、Estelle Rose-Koga³、Christian Nicollet⁴、Baptiste Debret⁵、Marguerite Godard⁶ (1. 静岡大学、2. 産業技術総合研究所、3. オルレア大学・CNRS、4. クレルモン・オーベルニュ大学・CNRS、5. パリ地球物理学研究所・CNRS、6. モンペリエ2大学・CNRS)

12:00 ~ 14:00

[S2P-06] 東南極セール・ロンダーネ山地メーニパに産する含V緑色グロッシュラーに伴う石墨の炭素同位体組成とCOH流体の起源

*河上 哲生¹、足立 達朗³、M Satish-Kumar²、東野 文子¹、宇野 正起⁴ (1. 京都大・院理、2. 新潟大・院自然、3. 九州大・院比文、4. 東北大・院環境)

弾性波速度と比抵抗のジョイントモデルに基づく海洋地殻でのクラックや水質変成の変遷

Crack and alteration changes in oceanic crust inferred from joint model of elastic-wave velocity and electrical resistivity

*片山 郁夫¹、谷本 和優¹、赤松 祐哉²

*Ikuo KATAYAMA¹, Kazumasa Tanimoto¹, Yuya Akamatsu²

1. 広島大学、2. 海洋研究開発機構

1. Hiroshima University, 2. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

地震波速度や電気比抵抗は岩石中のクラックの存在に敏感なのに加え、岩石の水質変成にも影響を受ける。我々のグループでは、実験室で地震波速度と電気比抵抗の同時測定を実施し、それらのジョイントモデルを弾性有効媒質理論とパーコレーション理論を組み合わせることで提案している (Akamatsu et al. 2023 JGR)。本研究では、オマーンオフィオライトの苦鉄質岩の弾性波速度と電気比抵抗の同時測定を静水圧下で200MPa (地殻深部圧力に相当) まで行い、本モデルの妥当性を検証したのでその結果を報告する。また、弾性波速度と比抵抗のジョイントモデルをHole 504Bの掘削データに適用し、海洋地殻内でのクラックの変化に加え水質変成の影響についても考察した。コスタリカ海嶺近傍で実施されたHole 504Bでは海底下1.8kmまで掘削され、深さとともに地震波速度が連続的に増加し、約1.2kmでその増加率が低下しほぼ横ばいとなる。地殻内の1.2km以浅の地震波速度が急激に増加する領域はLayer2に相当し、1.2km以深の速度変化が緩やかになった領域がLayer3に相当すると考えられている。一方、電気比抵抗はLayer2に位置する深さ0.6kmあたりから急激に増加し、1.2km以深ではほぼ一定となる。このような地震波速度と電気比抵抗の深さ変化の違いは、クラックの分布だけでは説明がつかない。地震波速度はクラックの密度や変質の程度に敏感であるのに対し、電気比抵抗はクラックの連結性に敏感な特徴を持つ。ジョイントモデルを適用すると、クラック密度は深さとともに連続的に低下するのに対し、クラックの連結性は深さ0.6kmあたりで急激に低下することが示唆される。また、地震波速度は岩石の水質変成にも影響を受けることを考慮し、モデルインバージョンからクラック密度と連結性に加え水質変成の程度を推定すると、浅部では著しく水質変成を被っているのに対し、深さ0.8kmあたりから変質の程度は急激に下がることが推察される。これはクラックの連結度が低下することで流体移動のフラックスが限定的になることと関係していると考えられる。

キーワード：地震波速度、電気比抵抗、海洋地殻

Keywords: Seismic velocity, Electrical resistivity, Oceanic crust

愛媛県四国中央市浦山川に産するリスウェナイト及び蛇紋岩

Listvenite and serpentinite from Urayama River, Shikokuchuo City, Ehime Prefecture, Japan

*高垣 光¹、白勢 洋平¹*Hikaru Takagaki¹, Yohei Shirose¹

1. 愛媛大・理

1. Ehime Univ. Sci.

【はじめに】リスウェナイトは蛇紋岩などの超苦鉄質岩及び苦鉄質岩の変質によって形成され、苦灰石や菱苦土石などの炭酸塩鉱物や石英を主とし、含クロム白雲母や硫化鉱物を伴うことを特徴とする緑色の岩石である。またリスウェナイトは剪断帯の中や近くに位置することが多い (Hall and Zhao, 1995)。日本では四国の中央構造線の活動に伴う剪断帯及び三波川帯の変成岩中から、蛇紋岩および泥質片岩が原岩と考えられるリスウェナイトなどが報告されている (皆川ほか, 2008; 白勢ほか, 2022)。本研究では愛媛県四国中央市浦山川の中央構造線の活動に伴う剪断帯より、蛇紋岩や泥質片岩が起源のリスウェナイト及び塊状の変質した蛇紋岩を見出したのでそれらの産状と鉱物学的な特徴、成因について報告する。

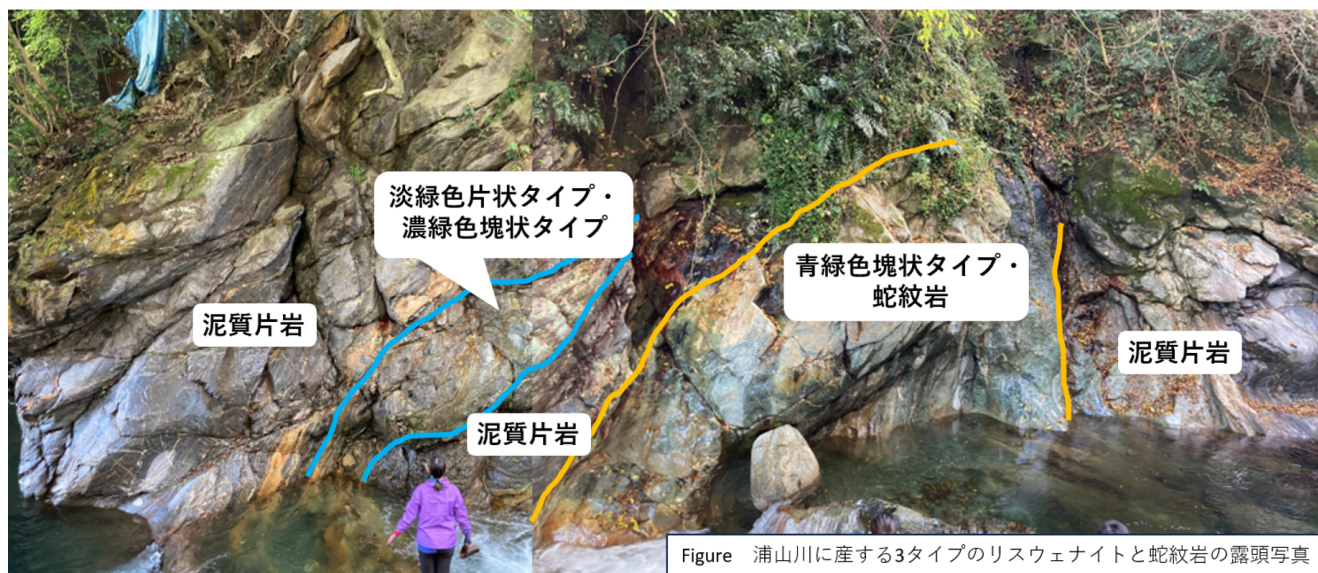
【産状・試料】中央構造線付近の浦山川には三波川変成帯に属する泥質片岩の剪断帯が分布している。剪断帯中に幅20 cm - 2 m程度の特徴の異なる3タイプの緑色の層状~塊状のリスウェナイトが共に産する。それぞれのリスウェナイトは下流から淡緑色で脆く片状、濃緑色で硬く塊状、青緑色で硬く塊状である (Figure)。いずれも緑色部には数mmの針ニッケル鉱などの硫化鉱物が含まれる。また青緑色の硬く塊状のリスウェナイトに伴って2 m程度の塊状の暗緑色の蛇紋岩が産する。【実験手法】観察、分析にはJEOL製走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-6510LV及びRIGAKU製粉末X線回折装置Ultima IVを用いた。

【結果・考察】分析の結果、3タイプのリスウェナイトはいずれも石英、菱苦土石、苦灰石を主とし、淡緑色片状リスウェナイトでは菱鉄鉱、含クロムカオリナイト、濃緑色塊状リスウェナイトではクロム鉄鉱、細粒の含クロム白雲母、青緑色塊状リスウェナイトでは菱鉄鉱、細粒の含クロムモンモリロナイトを含む。また、微量の針ニッケル鉱、ゲルスドルフ鉱、黄鉄鉱、輝コバルト鉱、チタン酸化物、ビオラル鉱が含まれる。淡緑色片状リスウェナイトは石英と菱苦土石、苦灰石による脈状の組織、濃緑色塊状リスウェナイトでは苦灰石脈、青緑色塊状リスウェナイトでは菱苦土石と苦灰石からなる炭酸塩脈が石英や菱苦土石を切るような組織が観察された。淡緑色片状リスウェナイト中の菱苦土石はコアとリムとで鉄の含有量に大きく差があり、コアでは0.09-0.12 (apfu)、リムでは0.40-0.45 (apfu) となり、リム部ではFe²⁺によるMgの置換が顕著である。淡緑色片状リスウェナイトの肉眼にて緑色が認められる部分では菱苦土石と苦灰石中に50~500 μmの含クロムカオリナイトが脈状に含まれる。濃緑色塊状リスウェナイトでは緑色部はブロック状で、細粒の石英の集合からなり、25 μm程度の含クロム白雲母が含まれる。青緑色塊状リスウェナイトは試料全体が緑色を呈しており、細粒の石英中に5 μm程度の含クロムモンモリロナイトが含まれる。塊状蛇紋岩はアンチゴライト、菱苦土石、苦灰石、石英を主とし、クロム鉄鉱、輝コバルト鉱、針ニッケル鉱、紅砒ニッケル鉱、ゲルスドルフ鉱を含む。またSEM観察の結果、アンチゴライトの化学組成は鉄を多く含み、0.26-0.31 (apfu) となる。苦灰石付近のアンチゴライト短冊状結晶は周縁部が菱苦土石に置換されていた。塊状蛇紋岩と濃緑色塊状リスウェナイトではクロム鉄鉱が含まれ、共にコアとリムとで組成差を有する。塊状蛇紋岩のクロム鉄鉱のコアではMg = 0.13-0.18, Al = 0.70-0.74, Fe³⁺ = 0.14-0.18 (apfu)、リムではMg = 0.02-0.03, Al = 0.15-0.26, Fe³⁺ = 0.71-0.78 (apfu) となる。濃緑色塊状リスウェナイトのクロム鉄鉱のコアではMg = 0.09-0.29, Al = 0.73-0.79, Fe³⁺ = 0.15-0.23 (apfu)、リムではMg = 0.02-0.03, Al = 0.15-0.26, Fe³⁺ = 0.63-0.81 (apfu) となる。リムはコアと比較するとMgとAlが少なく、Fe³⁺が多い。またリムはコアと比較すると、Tiがわずかに増加する。浦山川の3タイプのリスウェナイトはCa、COに富む流体との反応によって形成され、蛇紋岩のリスウェナイト化に伴い、Mg、Siに富む流体へと流体の組成が変化したと考えられる。クロ

ムを含む粘土鉱物の種類がいずれも異なり、変質した環境や時期が異なることが考えられる。また濃緑色塊状リスウェナイトと塊状蛇紋岩はいずれもクロム鉄鉱を含み、類似の化学組成と組織を有するため、起源を同じとする蛇紋岩が完全にリスウェナイト化したものとほとんど未変質の蛇紋岩が共に産していると考えられる。

キーワード：リスウェナイト、蛇紋岩、アンチゴライト、浦山川、クロム鉄鉱

Keywords: listvenite, serpentinite, antigorite, Urayama River, chromite



愛媛県西部、頃時鼻超苦鉄質岩体の蛇紋岩類

Serpentinites from the Udonohana ultramafic body, Western Ehime Prefecture, Japan.

*城口 結衣¹、延寿 里美¹*Yui Joguchi¹, Satomi Enju¹

1. 愛媛大・院理工

1. Ehime Univ. Sci. & Eng.

【はじめに】

蛇紋岩は超苦鉄質岩であるかんらん岩や輝岩が熱水変質をうけることで形成され、主にプレートの沈み込み帯や海嶺、海洋底に分布している。また蛇紋岩化作用に伴う反応として、蛇紋岩化過程を経験した熱水が斑レイ岩や玄武岩と反応することでロジン岩、CO流体との反応にて炭酸塩鉱物が形成される。

愛媛県八幡浜市の三瓶超苦鉄質岩体は東部の嶋山超苦鉄質岩体と西部の頃時鼻超苦鉄質岩体から構成され、島弧環境下で生成された様々な枯渇度を持つマグマから形成されたキュームレートの一部であったと考えられている(Ichihama 2015)。嶋山超苦鉄質岩体はダナイトやウェールライト、輝岩、頃時鼻超苦鉄質岩体はダナイトやウェールライト起源の蛇紋岩から構成される。頃時鼻超苦鉄質岩体は蛇紋岩化した後、400~500℃で脱水したといわれているが蛇紋岩化の過程やその多様性については明らかになっていない。本調査地域である頃時鼻海岸では頃時鼻超苦鉄質岩体と隣接する北部秩父帯の連続した露頭が見られ、蛇紋岩が広く分布している。本研究では蛇紋岩の多様性を明らかにし、それらの形成過程について考察を行う。

【研究手法】

調査地域における22地点で野外調査と観察できた岩相ごとに55サンプルの採取を行った。RIGAKU製 Ultima IVを使用して粉末X線回折実験(XRD)と、偏光顕微鏡にて組織観察を行った。また代表的な蛇紋岩の試料に関してはOxford製エネルギー分散型X線分析装置EDSを装着したJEOL製 走査型顕微鏡(SEM)JSM-6510LVを用いて分析を行った。

【結果・考察】

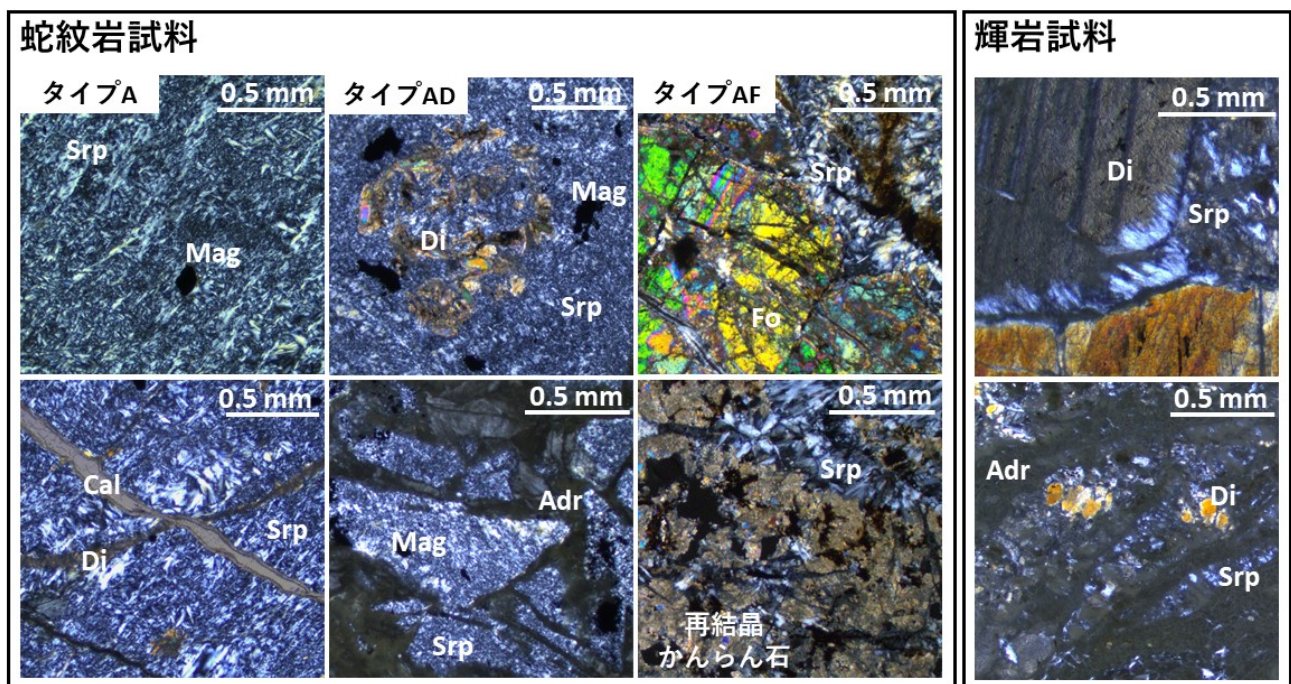
本調査地域では蛇紋岩が最も多く見られ、輝岩、ロジン岩、緑色片岩が共存している。蛇紋岩は片状と塊状のものが見られ、透輝石脈、灰鉄ザクロ石脈、炭酸塩鉱物脈、クロム鉄鉱脈を含む。輝岩は塊状~片状を呈しており、断面では粗粒な結晶の劈開が発達していた。輝岩の一部に灰鉄ザクロ石脈を含んでいた。蛇紋岩や透輝石脈は比較的全域に分布しているが、ロジン岩や緑色片岩、灰鉄ザクロ石脈は北部、輝岩、炭酸塩鉱物脈やクロム鉄鉱脈は南部で特に多く見られた。蛇紋岩試料を蛇紋石・苦土かんらん石・透輝石の含有量から3タイプに分類した。いずれのタイプでも蛇紋石のほとんどはアンチゴライトであり、一部の試料でクリノクリソタイルが見られた。タイプAは主にアンチゴライトから構成され、苦土かんらん石や透輝石を含まない。アンチゴライトは主に短冊状結晶として産し、タイプAのものが他の2タイプに比べ粗粒であった(図)。タイプADは主にアンチゴライトと少量の透輝石から構成される。透輝石は0.5mm~1.0mmの粗粒な結晶として産する。タイプADと輝岩は透輝石と蛇紋石の量比で区別しているが、両者の間には大きなギャップがあり中間的なものは見られなかった。タイプAFは主にアンチゴライトと苦土かんらん石から構成され、一部の試料は少量の透輝石を含む。苦土かんらん石は0.2mm~0.6mmの粗粒な結晶と細粒な再結晶かんらん石が見られた。本調査地域ではタイプA、タイプADは普遍的に分布しており、タイプAFは南部に分布していた。蛇紋岩はタイプごとに蛇紋石のFeの含有量や磁鉄鉱・クロム鉄鉱のコア部分のCrやAlの含有量に差が見られ、タイプAF、タイプAD、タイプAの順に蛇紋石中のFeが増加していた(0.03-0.06 *apfu*, 0.08-0.12 *apfu*, 0.22-0.28 *apfu*)。透輝石脈、炭酸塩鉱物脈は全てのタイプの蛇紋岩で観察され、灰鉄ザクロ石脈はタイプAとタイプAD、一部の輝岩、クロム鉄鉱脈はタイプAFでのみ見られた。透輝石脈と炭酸塩鉱物脈は比較的直線的な亀裂を充填するような産状を示したが、灰鉄ザクロ石脈は破碎された蛇紋岩の角礫の間を埋めるような産状であった。一部の試料

にて炭酸塩鉱物脈が透輝石脈や灰鉄ザクロ石脈を切っている様子が見られた。

タイプごとの蛇紋石の割合やその化学組成の傾向からタイプAFが最も変質の程度が弱く、タイプAとタイプADは強い変質を受けていると考えられる。タイプADと輝岩の蛇紋石の割合に大きなギャップがあることからタイプADは輝岩ではなくタイプAFのうち少量の透輝石を含むものが変質して形成された可能性が高い。これらのことから、調査地域における蛇紋岩と輝岩の原岩はダナイト～ダナイトよりのウェールライトと単斜輝石岩であり、透輝石よりも苦土かんらん石の方が優先的に蛇紋石へと変化したと考えられる。また脈の前後関係を示す組織などから、超苦鉄質岩が蛇紋岩化作用を受けたのちにCaに富む(あるいはロジン岩のようにCaの活動度が高い)流体によって透輝石脈、灰鉄ザクロ石脈が形成され、その後、COに富む流体によって炭酸塩鉱物脈が形成されたと考えられる。

キーワード：蛇紋岩、超苦鉄質岩

Keywords: serpentinite, ultramafic rocks



図：蛇紋岩と輝岩の偏光顕微鏡写真(クロスニコル)

Srp:蛇紋石 Mag:磁鉄鉱 Fo:苦土かんらん石 Di:透輝石 Adr:灰鉄ザクロ石 Cal:方解石

マントルウェッジ起源超苦鉄質岩中の輝石仮像組織と化学組成

Texture and chemical composition of pyroxene pseudomorphs in ultramafic rocks derived from mantle wedges

*和仁 拓望¹、市山 祐司¹、森下 知晃²、田村 明弘²

*Takumi Wani¹, Yuji Ichiyama¹, Tomoaki Morishita², Akihiro Tamura²

1. 千葉大学、2. 金沢大学

1. Chiba University, 2. Kanazawa University

マントルウェッジでは、スラブ起源流体の浸透とそれによる交代作用によって含水鉱物が形成され、Ca, Na, Kなどの流体移動元素がマントルウェッジ中に固定されると考えられる。含水鉱物のうち金雲母と角閃石は、アルカリ元素の貯蔵庫として、島弧のマグマ組成変化に関与するなど(Tatsumi, 1989)、沈み込み帯における元素移動・元素循環を解明する上で重要な含水鉱物である。キンバーライトに捕獲されたかんらん岩中には、メルトや流体による交代作用によって金雲母やクリヒター閃石が形成され(例えば、Aoki, 1975; Kargin et al., 2019)、幌満岩体やフィネロ岩体のようなアルプス型かんらん岩体からも、メルト/流体の交代作用によって金雲母が形成される(例えば、Zanetti et al., 1998; Arai and Takahashi, 1989)。また、早池峰・宮守オフィオライトからはメルト由来のKに富むホルンブレンドや金雲母(Ozawa, 1988)が含まれ、大江山オフィオライトのNaに富むトレモラ閃石はマントルウェッジにおけるNa, K交代作用を示唆する(町・石渡, 2010)。関東山地山中地溝帯には、黒瀬川帯相当の蛇紋岩が分布しており、古生代のマントルウェッジに由来すると考えられる(荒井・久田, 1991)。関東山地黒瀬川帯に産する蛇紋岩中には、金雲母と角閃石等で置き換えられた輝石仮像が含まれ、スラブ由来のH₂O流体による交代作用によって形成されたことが示唆される。本研究では、この黒瀬川帯蛇紋岩中の輝石の交代組織に着目し、古生代沈み込み帯マントルウェッジの交代作用について考察する。関東山地では、山中地溝帯の白亜紀堆積物の分布域に黒瀬川帯相当の小規模な超苦鉄質岩が存在する。超苦鉄質岩類はハルツバージャイト、ダナイト、単斜輝岩で、ダナイトと単斜輝岩はクロミタイト鉱床を伴って空間的に隣接して産する。いずれも様々な程度に蛇紋岩化し、蛇紋石鉱物としてアンチゴライトが卓越する。主要な変成鉱物はハルツバージャイト中の初生単斜輝石を置換するCa角閃石と初生直方輝石を置換するNaCa角閃石、金雲母、変成単斜輝石、変成かんらん石、アンチゴライトである。さらにモンチセリ石がアンチゴライトとともに初生/変成かんらん石を置き換えて形成される。輝石仮像中の金雲母とNaCa角閃石は高温蛇紋岩化に特徴的なアンチゴライト+鉄に富む変成かんらん石という鉱物組み合わせを伴うことから、500~600°C程度で後退変成作用によって形成されたと考えられる。ハルツバージャイトとダナイト中の初生かんらん石は、Mg#=0.89~0.92, NiO=0.33~0.51wt%とマントルかんらん石組成を示し、クロムスピネルのTiO₂量はハルツバージャイトで0.04~0.38 wt%, ダナイトで0.10~0.43 wt%, Cr# (=Cr/[Cr+Al])はハルツバージャイトで0.36~0.66 wt%, ダナイトで0.54~0.85 wt%を示す。輝石仮像内の鉱物のモードから計算した仮像の全体組成は初生直方輝石と比べSiO₂, MgOに乏しく、CaO, Na₂O, K₂Oに富む。ハルツバージャイト中の単斜輝石の微量元素パターンは、軽希土類元素に富み、NbやTiの負異常とCs, Rb, Baの正異常を示す。直方輝石は、Nbの負異常とCs, Pb, Srに正異常を示す微量元素パターンを示す。直方輝石仮像の微量元素パターンは直方輝石と比べ、同程度の重希土類元素濃度に対し、軽希土類元素(Laで10倍)とCs, Rb, Ba(それぞれ100倍)に著しく富む。金雲母の微量元素はフィネロかんらん岩体のメルト起源の金雲母と比べTiに著しく枯渇し、Csに富むことからH₂O流体による交代作用が示唆される。直方輝石を交代する類似の仮像組織は神居古潭帯鷹泊岩体とマリアナ弧コニカル海山に産する超苦鉄質岩からも確認される。構成鉱物はそれぞれNaCa角閃石(+金雲母)+変成単斜輝石+変成かんらん石+アンチゴライトと、NaCa角閃石+Kに富むNaCa角閃石+変成単斜輝石+タルク+アンチゴライトである。仮像鉱物のモード比から計算した仮像全体組成を比較すると、神居古潭帯は黒瀬川帯と比べCaO, K₂Oに乏しくNa₂Oに富み、コニカル海山はCaO, K₂Oに乏しい。ハルツバージャイトとダナイト中にモンチセリ石が形成されることから

黒瀬川帯の超苦鉄質岩に流入した流体は他地域と比べCa, Kに富むことが示唆される。このようなマントルウェッジ起源超苦鉄質岩中の異なる輝石の仮像鉱物は、スラブ脱水流体組成の違いに起因すると考えられる。黒瀬川帯の超苦鉄質岩には、Kに富むスラブ脱水流体が流入したと考えられ、このKに富む流体は、変堆積岩に含まれる雲母の分解反応に関連して形成された可能性がある。

キーワード：黒瀬川帯、マントルウェッジ、輝石仮像、リヒター閃石

Keywords: Kurosegawa Belt, Mantle wedge, Pyroxene pseudomorph, Richiterite

オマーンオフィオライトと西アルプスシュナイエ・ラゴネロオフィオライト蛇紋岩の多世代の炭酸塩脈中の流体包有物が記録する熱水流体

Fluid inclusions of multi-generational carbonated veins in serpentinite at Chenaillet ophiolite and Lago Nero ophiolite, Western Alps, and Oman ophiolite

*犬飼 知宏¹、川本 竜彦¹、影田 樹哉¹、田阪 美樹¹、谷内 元²、Kenneth Koga³、Estelle Rose-Koga³、Christian Nicollet⁴、Baptiste Debret⁵、Marguerite Godard⁶

*Tomohiro INUKAI¹、Tatsuhiko Kawamoto¹、Mikiya Kageta¹、Miki Tasaka¹、Hajime Taniuchi²、Kenneth Koga³、Estelle Rose-Koga³、Christian Nicollet⁴、Baptiste Debret⁵、Marguerite Godard⁶

1. 静岡大学、2. 産業技術総合研究所、3. オルレアン大学・CNRS、4. クレルモン・オーベルニュ大学・CNRS、5. パリ地球物理学研究所・CNRS、6. モンペリエ2大学・CNRS

1. Shizuoka University, 2. AIST, 3. Université Orléans, CNRS, 4. Université Clermont Auvergne, CNRS, 5. Institut de physique du globe de Paris, CNRS, 6. Université Montpellier 2, CNRS

炭酸塩鉱物は超苦鉄質岩がCOH流体と反応する際に結晶化する。そのため超苦鉄質岩は炭素の最も重要なリザーバーの一つであり、地球規模の炭素循環に大きな影響を与えている。浅部マントルウェッジの炭酸塩化はスロースリップ現象の原因とも考えられており、炭酸塩化の条件と流体の移動性は関心を集めている

(Okamoto et al., 2021)。蛇紋岩化と炭酸塩化は、海洋底熱水循環 (Kelly et al., 2001)、沈み込み帯 (Beinlich et al., 2020)、陸上での風化 (Kelemen et al., 2011) など、様々な環境で起こる。異なる環境で形成された炭酸塩化蛇紋岩 (オフィカーボネート) は、海洋リソスフェアの残骸であるオフィオライトに露出している。高速拡大海嶺で形成された海洋リソスフェアはペンローズ型の層状構造をとるが (Anonymous, 1972)、低速拡大海嶺で形成された海洋リソスフェアは斑レイ岩やマントルが海洋底に露出する海洋コアコンプレックスを形成する (Cann et al., 1997; Ohara et al., 2001)。海洋底熱水循環と沈み込み帯での超苦鉄質岩の炭酸塩化反応に違いがあるかもしれない。本講演では高速拡大海嶺で形成されたオマーンオフィオライトと低速拡大海嶺で形成された西アルプスのシュナイエオフィオライトとラゴネロオフィオライトに露出するオフィカーボネートに見られる多世代の炭酸塩脈中の流体包有物の分析結果を報告する。

オマーンオフィオライトのオフィカーボネートは炭酸塩の微量成分元素や酸素・炭素同位体比より海洋底 (Type 1)、衝上中 (Type 2)、衝上後 (Type 3) の異なる環境で形成された炭酸塩脈が蛇紋岩に貫入したと提案されている (Noël et al., 2018)。一方西アルプスのシュナイエオフィオライトのオフィカーボネートは角礫化した蛇紋岩を炭酸塩鉱物が埋める構造をしており、炭酸塩鉱物の大きな結晶や炭酸塩脈が一部の蛇紋岩の角礫中に形成されている (Lafay et al., 2017)。角礫中の炭酸塩結晶 (炭酸塩コア) と炭酸塩脈はデタッチメント断層に沿ってマントルが海洋底へ露出する過程で形成され、露出後に海洋底熱水循環によってマトリックス炭酸塩が形成されたと提案されている (Lafay et al., 2017)。ラゴネロオフィオライトのオフィカーボネートは枝状に分岐する炭酸塩脈が蛇紋岩に貫入した構造をしており、沈み込み時の変成を受けている。各炭酸塩脈中の流体包有物のマイクロサーモメトリーの結果は表、図a-lのとおりである。これらの炭酸塩脈中の流体包有物の塩濃度の結果から炭酸塩化を引き起こす流体を分類した。

(i) オマーンオフィオライトのType 1炭酸塩脈とシュナイエオフィオライトのマトリックス炭酸塩中の流体包有物は0-11 wt.% NaCl eq.の幅広い塩濃度をとる (図 a, i)。これは海水が沸騰して分離した水と水蒸気の混合を示唆しており (Kelly & Delaney, 1987)、海洋底の熱水循環によって形成されたという推定と整合的である (Noël et al., 2018; Lafay et al., 2017)。

(ii) オマーンオフィオライトのType 2炭酸塩脈中の大きなカルサイト中の流体包有物のほとんどが0-1 wt.% NaCl eq.の真水に近い塩濃度をとる (図 c)。これは天水の浸透によって形成されたと考えられる。しかし、間

を埋める微小なドロマイトに接している大きなカルサイトの中には4 wt.% NaCl eq.を超える流体包有物もあり、天水の浸透後に沈み込み帯流体が混合した可能性がある。Type 2 炭酸塩脈の微小ドロマイト中にも0-1 wt.% NaCl eq.の流体包有物と3.5 wt.% NaCl eq.を超える流体包有物が観察され(図 e)、前者は天水、後者は沈み込み帯流体由来であると考えられる。

(iii) シュナイエオフィオライトの炭酸塩コア、ラゴネロオフィオライトの枝状炭酸塩脈には4-6 wt.% NaCl eq.の塩濃度の流体包有物が見られる(図 g, k)。これは塩素を含まない蛇紋岩が海水(3.5 wt.% NaCl eq.)を吸収することによって、相対的に塩濃度が高くなった流体が炭酸塩鉱物を形成したと考えられる(Debure et al., 2019)。このプロセスは、沈み込み帯流体の多くが5 wt.% NaCl eq.を持つことと関連しているかもしれない(Kawamoto et al. 2018; Joachim-Mrosko et al., 2022)。

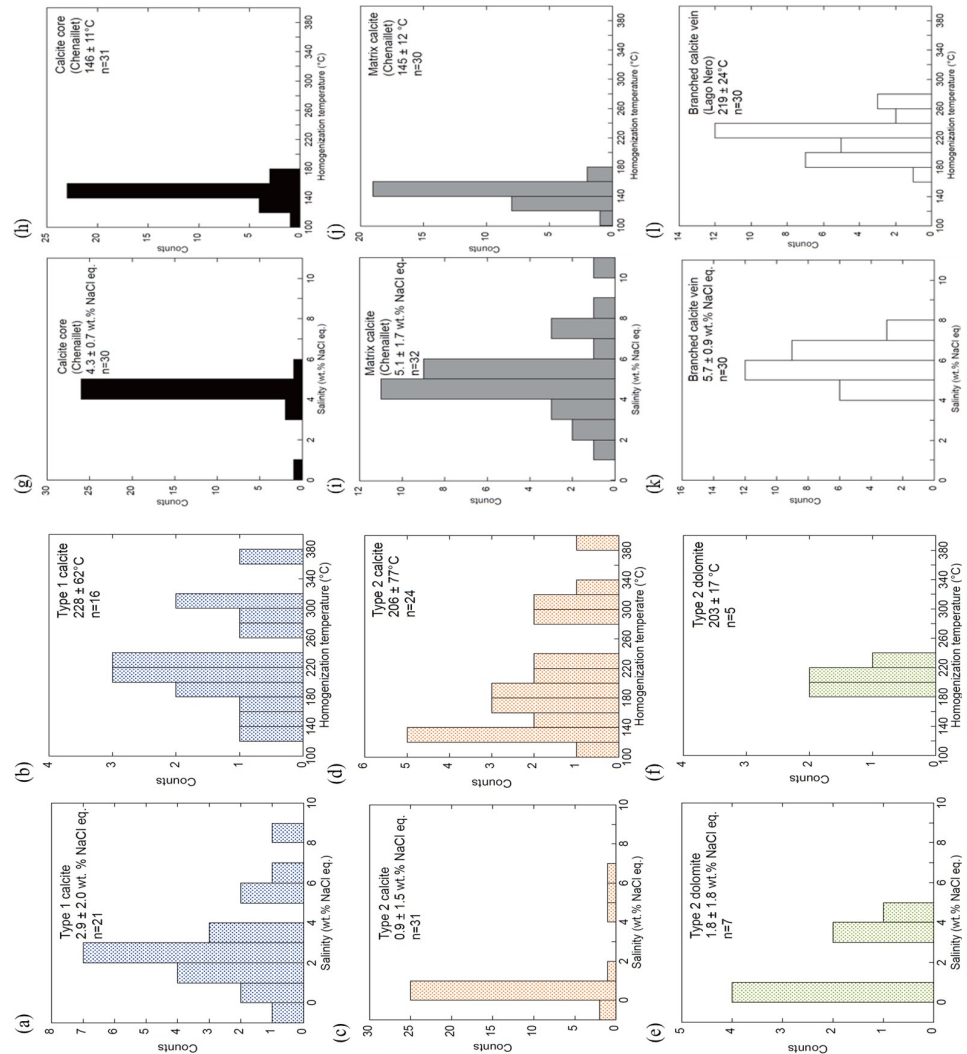
なお、オマーンオフィオライトの炭酸塩脈は10-100°Cの低温で形成されたと提案されているが(Noël et al., 2018)、流体包有物の均質化温度はそれよりも高温を示した(図 b, d, f)。そのため海洋底での熱水環境で形成されたことを提案する。

キーワード：オフィカーボネート、流体包有物、塩濃度、均質化温度、熱水流体

Keywords: ophicarbonatite, fluid inclusion, salinity, homogenization temperature, hydrothermal fluid

	Type 1 炭酸塩脈 (Oman)	Type 2 カルサイト (Oman)	Type 2 ドロマイト (Oman)	炭酸塩コア (Chenaillet)	マトリックス炭酸塩 (Chenaillet)	枝状炭酸塩脈 (Lago Nero)
塩濃度 (wt.% NaCl eq.)	2.9 ± 2.0	0.9 ± 1.5	1.8 ± 1.8	4.3 ± 0.7	5.1 ± 1.7	5.7 ± 0.9
均質化温度 (°C)	228 ± 62	206 ± 77	203 ± 17	146 ± 11	145 ± 12	219 ± 24

表：マイクログラフメトリの結果



図：マイクログラフメトリの結果

東南極セール・ロンダーネ山地メーニパに産する含V緑色グロッシュラーに伴う石墨の炭素同位体組成とCOH流体の起源

C-isotope composition of graphite associated with green V-bearing grossular and origin of COH fluid from Menipa, Sør Rondane Mountains, East Antarctica

*河上 哲生¹、足立 達朗³、M Satish-Kumar²、東野 文子¹、宇野 正起⁴

*Tetsuo KAWAKAMI¹, Tasuro Adachi³, Satish-Kumar M.², Fumiko Higashino¹, Masaoki Uno⁴

1. 京都大・院理、2. 新潟大・院自然、3. 九州大・院比文、4. 東北大・院環境

1. Kyoto Univ. Sci., 2. Niigata Univ. Sci., 3. Kyushu Univ. Soc., 4. Tohoku Univ. Env.

東南極セール・ロンダーネ山地には6.5-5.0億年前に下部地殻深度で形成された高度変成岩類や10億年前～同時代にかけての火成岩類が露出している。同地域は見かけ上、東アフリカ造山帯とクンガ造山帯が交差する場所に位置しており、 Gondwana大陸形成時のテクトニクスを理解するうえで重要な地域である。また、同山地には広く地殻流体活動が記録された岩石が分布しており、衝突帯中～下部地殻における流体活動の研究に最適な地域でもある。同山地はMain Tectonic Boundary (MTB)と名付けられた構造境界によって、NEテレーンとSWテレーンに区分され、前者を構成する変成岩類は650-530 Maの変成時に時計回りの温度-圧力-時間 ($P-T-t$) 履歴を示すのに対し、後者を構成する変成岩類は反時計回りに $P-T-t$ 履歴を示すとされてきた。Kawakami et al. (2022)はSWテレーンに属するメーニパ地域の珪線石-黒雲母-ザクロ石片麻岩から時計回りの $P-T-t$ 履歴を報告し、約600-560 Maにかけてザクロ石を形成する昇温期変成があり、約560 Maに1.0 GPa, 800 °C程度の最高変成条件を達成したことを明らかにした。また、含石墨珪線石-黒雲母片麻岩に含まれる含V緑色グロッシュラーのU-Pb年代測定から、緑色グロッシュラーが約590 Maに形成されたことを明らかにした。さらに、緑色グロッシュラーのリムに発達するシンプレクタイト

(An+V-Cpx+V-Grt+V-Ttn+V-Zoi+Qz+Ap+V-Ti-Fe oxide+Pyh+Py+Cal) 中のチタン石のU-Pb年代測定から、約550 Maに減圧に伴うザクロ石分解を経験したことを明らかにした。含石墨珪線石-黒雲母片麻岩には、稀に直径10 cmに達する緑色グロッシュラーが産し、その周囲には石英からなる殻を伴うことがある。その石英中には CO_2+CH_4 を含む流体包有物が存在している。このため、緑色グロッシュラーの粗粒化には流体活動が関与した可能性がある。また、緑色グロッシュラーの周囲の面構造に調和的なプレッシャーシャドウの形状をしているシンプレクタイトが見つかった。このことは、シンプレクタイトの形成同時ないしはその後に、Sil+Btの鉱物配列によって定義されるマトリクスの面構造が形成されたことを示す。シンプレクタイトの最外縁部は内部より粗粒であり、粗粒な石墨を伴う。この石墨のC同位体組成を測定したところ $\delta^{13}C=-24.74\pm 0.01$ であった。これは生物起源と言ってよい低い値である (e.g., Luque et al., 2012)。緑色グロッシュラー内のクラックに沿ってもシンプレクタイトが形成されており、その延長上には直線的で周囲に比して高V濃度をもつグロッシュラー部分として認識されるヒールドクラックが見られる。またヒールドクラックに沿って、方解石の包有物が見られる。従って、シンプレクタイト化時にCOH流体の流入が起きたと考えられる。クラックに沿って発達したシンプレクタイト中にも稀に石墨を産することから、減圧期に流入したCOH流体から石墨の一部が再結晶化したことがわかる。また、石墨を伴うシンプレクタイト最外縁部の粗粒化にも、同流体が寄与したと考えられる。Vの濃集には還元的な環境が必要であることから、含石墨珪線石-黒雲母片麻岩は原岩の時点から炭質物に富んでいた可能性が高い。従ってCOH流体は、含石墨珪線石-黒雲母片麻岩中の石墨と H_2O 流体が反応して生じた可能性が高い。

キーワード：大陸衝突帯、COH流体、変成作用、石墨、炭素同位体組成

Keywords: Continental collision zone, COH fluid, metamorphism, graphite, C-isotope composition

ポスター | R1: 鉱物記載・分析評価 (宝石学会(日本)との共催セッション)

■ 2023年9月15日(金) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

R1: 鉱物記載・分析評価 (宝石学会(日本)との共催セッション)

12:00 ~ 14:00

[R1P-01] 福島県石川地方産モナズ石の化学組成とCHIME年代

*坂野 靖行¹ (1. 産総研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-02] エジリンーオージャイトのM1席を占めるFe³⁺のメスバウアー四極子ダブレットの強度テンソル

*篠田 圭司¹、小林 康浩² (1. 大工大・院理、2. 京大・複合研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-03] 単結晶X線回折を用いたcordieriteのSiとAlの秩序度指標の作成

*西川 千尋¹、篠田 圭司¹、瀬戸 雄介¹ (1. 大工大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R1P-04] EPMAによる斜長石中のSr濃度定量分析手法の提案

*岩橋 くるみ¹、安田 敦²、西原 歩¹ (1. 産総研、2. 地震研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-05] イラク北東部ヤシン・テベ遺跡出土の青銅腐食片の鉱物学的・化学的特徴

*黒澤 正紀¹、池端 慶¹、西山 伸一² (1. 筑波大・生命環境、2. 中部大・人間力創成)

12:00 ~ 14:00

[R1P-06] 群馬県南牧村三ツ岩岳産アメシストについて

*川崎 雅之¹ (1. つくば市)

12:00 ~ 14:00

[R1P-07] 栃木県足尾鉱山産Claraite

*丹羽 健文¹、浜根 大輔²、土井 正一¹、櫻井 浩¹、沼尾 淳 (1. 名古屋鉱物同好会、2. 東大・物性研)

12:00 ~ 14:00

[R1P-08] 愛媛県梶島に産出する斑れい岩中に見られる電気石と斑れい岩ペグマタイトに関する鉱物学的研究

「発表賞エントリー」

*太田 一樹¹、下岡 和也¹、斉藤 哲¹、白勢 洋平¹ (1. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[R1P-09] 広島県能美島の花崗岩ペグマタイト産プロト鉄直閃石

*大西 政之¹、下林 典正²、浜根 大輔³、篠田 圭司⁴、延寿 里美⁵ (1. 無所属、2. 京大・院理、3. 東大・物性研、4. 阪工大・院理、5. 愛媛大・院理工)

12:00 ~ 14:00

[R1P-10] 岩手県舟子沢鉱山および小玉川鉱山から産出するノリッシュ雲母について

*浜根 大輔¹、永嶋 真理子²、鈴木 保光 (1. 東大・物性研、2. 山口大・創成科学)

12:00 ~ 14:00

[R1P-11] 西オーストラリア、ピルバラ地域、クリーパービル層におけるBIF中のチャート中のベルチェリンとシャモサイト

*井口 祐輔¹、清川 昌一²、武田 侑也³、上原 誠一郎⁴ (1. 九大・院理・地惑、2. 九大・理・地惑、3. 九大・院地球社会、4. 九大・博物館)

12:00 ~ 14:00

[R1P-12] 長野県大鹿村のカンラン岩中の自然鉄を含む蛇紋石脈の微細構造

*武田 侑也¹、桑原 義博²、上原 誠一郎³ (1. 九大・地球社会、2. 九大・比文、3. 九大・博物館)

福島県石川地方産モナズ石の化学組成とCHIME年代

Chemical compositions and a CHIME age of monazite from the Ishikawa district, Fukushima Prefecture, Japan

*坂野 靖行¹

*Yasuyuki BANNO¹

1. 産総研

1. AIST

I. はじめに

福島県石川地方は花崗岩ペグマタイトの鉱物産地として有名であり、各種の希土類元素(REE)鉱物を産出したことで知られている(長島・長島, 1960)。EPMAを用いたCHIME (Chemical Th-U-total Pb Isochron Method)年代測定法がSuzuki *et al.* (1991)により開発され、1990年代からREE鉱物の一種であるモナズ石が年代測定用試料として注目されるようになってきた。石川地方産モナズ石のEPMA定量分析を行ない、年代測定を試みた。本講演内容の詳細は岩石鉱物科学, **50**, 113-118に公表されている(坂野, 2021)。

II. 分析方法と結果

JEOL JXA-iHP200Fを用いて最初にREE等の定量を行ない、次にTh, U, Pb等の定量を行なった。すべての測定元素に対して各特性X線のエネルギー幅に波高分析器を設定した。

1. REE等の定量

加速電圧は15 kV, 照射電流は50 nA, ビーム径は3 μm である。標準試料と測定X線は以下の通り: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YL α), LaB_6 (LaL α), CeB_6 (CeL α), NdB_6 (NdL β), 含Pr, Dy, Er合成ガラス(PrL β , DyL α , ErL α), 含Sm, Gd合成ガラス(SmL β , GdL β), BaSO_4 (SK α), $\text{SrBaNb}_4\text{O}_{12}$ (NbL α), GaP (PK α), Fe_2SiO_4 (SiK α), CaSiO_3 (CaK α), ThO_2 (ThM α), U metal (UM β)。X線計測時間はTh・Uが100秒, 他の元素が20秒である。ピーク及びバックグラウンドは4回計測してその平均を真のX線強度とした。UM β 線に対するThの1次線の干渉については ThO_2 を用いて干渉補正係数を決定して補正を行なった。

平均組成(n = 11)は, P_2O_5 28.35, SiO_2 1.02, SO_3 0.01, ThO_2 5.08, UO_2 0.56, Y_2O_3 2.95, La_2O_3 9.27, Ce_2O_3 26.35, Pr_2O_3 3.46, Nd_2O_3 14.38, Sm_2O_3 4.44, Gd_2O_3 3.01, Dy_2O_3 1.07, Er_2O_3 0.02, Nb_2O_5 0.00, CaO 0.26, total 100.41 wt%であり, その実験式は $(\text{Ce}_{0.383}\text{Nd}_{0.204}\text{La}_{0.136}\text{Y}_{0.062}\text{Sm}_{0.061}\text{Pr}_{0.050}\text{Gd}_{0.040}\text{Dy}_{0.014}\text{Er}_{0.002}\text{Th}_{0.046}\text{U}_{0.005}\text{Ca}_{0.011})_{\Sigma 1.014}(\text{P}_{0.952}\text{Si}_{0.040})_{\Sigma 0.992}\text{O}_4$ である。

2. Th, U, Pb等の定量

加速電圧は15 kV, 照射電流は50 nA, ビーム径は3 μm である。PbとCaの標準試料は含Pb, Ca合成ガラス(PbM α , CaK α)で, その他の元素(Th, U, Y, S, Nb, Si)については前節1で述べたものを使用した。X線計測時間はPbが200秒, Th・Uが100秒, Yが80秒, 他の元素が20秒である。ピーク及びバックグラウンドは3回計測してその平均を真のX線強度とした。ZAF補正では上記測定元素は実際の測定値を使用し, Yを除くREEとPは前節1で得られたモナズ石の平均組成を与えて計算した。UM β 線に対するThの1次線の干渉については前節1の方法で補正し, PbM α 線に対するTh・Y・Nb・Sの1次線の干渉については上記4元素用標準試料を用いて各妨害線に対応する干渉補正係数を決定して補正を行なった。PbOの検出限界(2 σ)は60-62 ppmである。PbOの分析誤算(1 σ)は0.05 wt%レベルで7-8%, 0.03 wt%レベルで10-12%である。

14点の ThO_2 , UO_2 及びPbOの組成範囲はそれぞれ4.53-7.97 wt%, 0.479-0.973 wt%及び0.027-0.050 wt%である。上記データセットから計算されたCHIME年代(誤差2 σ)は 103 ± 26 Maである。MSWDは0.22である。PbO- ThO_2 *図上のアイソクロンの傾斜は 0.00432 ± 0.0011 , 切片は 0.0013 ± 0.0090 である(誤差は2 σ)。

キーワード：モナズ石、化学組成、CHIME年代測定、花崗岩ペグマタイト、石川地方

Keywords: Monazite, Chemical composition, CHIME dating, Granite pegmatite, Ishikawa district

エジリンオーグタイトのM1席を占めるFe³⁺のメスバウアー四極子ダブルレットの強度テンソル

Intensity tensor of Mössbauer quadrupole doublet for Fe³⁺ at M1 site of aegirine-augite

*篠田 圭司¹、小林 康浩²

*Keiji SHINODA¹, Yasuhiro KOBAYASHI²

1. 大工大・院理、2. 京大・複合研

1. Osaka Metro. Univ. Sci., 2. Kyoto Univ. KURNS.

輝石は典型的な多席固溶体で、結晶構造中にはM1席とM2席があることが知られている。Caを含む単斜輝石((Ca, Mg, Fe)SiO₃)ではM1席は正八面体に近い6配位席で、M2席はM1席より大きく歪んだ八配位席である。一般的にMgはM1席を、CaはM2席を占め、Fe²⁺は両席を占めるとされている。Fe³⁺はM1席を占める。メスバウアースペクトルにおいて、輝石中の鉄イオンは四極子分裂によるダブルレットピークを示す。M1席を占めるFe²⁺の四極子分裂はM2席を占めるFe²⁺の四極子分裂よりわずかに大きい。M1席とM2席にFe²⁺が分布する輝石では、四極子分裂のわずかに異なるダブルレットが重なることになる。四極子分裂ダブルレットピークは、アイソマーシフト、四極子分裂幅、半値幅、ピーク強度の4つのパラメーターで特徴づけられる。4つのパラメーターのうちピーク強度は、Zimmermann (1975)のreduced intensityの定義に従って、ダブルレットピークの全強度に対する高エネルギー側のピーク強度の割合とする。粉末試料のメスバウアースペクトルではダブルレットピークのピーク強度は0.5、つまり2本のピークの高さは等しいとみなせる。一方、薄片などの輝石単結晶試料のメスバウアースペクトルでは、2本のピークの高さは等しいとは限らず、ピーク強度はガンマ線入射方向に対する結晶方向によって変化する。顕微メスバウアー分光法には、従来の粉末試料を用いたメスバウアー分光法に比べ薄片試料の局所分析が可能になるという利点がある一方で、ピーク分離の際ダブルレットピークのパラメータが1つ増え、輝石のM1席M2席のFe²⁺ダブルレットが重なっている場合、ピーク分離が収束しないという問題が発生する。輝石単結晶薄片のメスバウアースペクトルを解析する際には、測定の輝石単結晶薄片のM席毎のダブルレットピークのピーク強度は非常に重要なパラメーターとなる。

Zimmermann (1975)は単結晶試料に対するメスバウアーダブルレットピークのピーク強度の計算方法を以下のように提案した。結晶中に直交軸を設定し、その直交軸系に対してガンマ線の入射方向を方向余弦で表すと、ピーク強度と方向余弦はテンソル(3行3列の行列)を介して一定の関係にある。Tennant et al. (2000)はZimmermannの方法を用いてMg-hedenbergiteのM1席を占めるFe²⁺の強度テンソルを求めた。Fukuyama et al. (2022)は、diopside, augite, hedenbergiteを用いてM1席を占めるFe²⁺の強度テンソルを求め、Tennant et al. (2000)の結果を合わせて強度テンソル各成分の固溶成分依存性を検討した。その結果、Caに富む輝石の場合、M1席を占めるFe²⁺の強度テンソル成分はFs成分依存性は弱い一方で、Wo成分依存性が強いと考えられることを報告した。しかし、この系以外での輝石の強度テンソルの固溶成分依存性は求められていない。Shinoda and Kobayashi (2019)はaegirineの定方位薄片を用いてaegirineのM1席を占めるFe³⁺の強度テンソルを求めた。本発表では、Ca含有のaegirine-augiteでM1席を占めるFe³⁺のメスバウアーダブルレットの強度テンソルを求め、Ca固溶成分依存性を検討したので報告する。パキスタン産のaegirine-augite単結晶の結晶方位を、背面バックラウエカメラX線回折を用いて特定しa、b、c軸に垂直な薄片を作成した。それぞれの方向の薄片についてプリセッションカメラを用いて結晶方位を定め、メスバウアースペクトルを測定した。6方向のメスバウアースペクトルから求めた強度テンソルは、aegirineのM1席のFe³⁺の強度テンソル(Shinoda and Kobayashi (2019))とaugiteのM1席のFe³⁺の強度テンソル(Fukuyama et al. (2022))と近い値を示した。年会の発表では9方向の単結晶のメスバウアースペクトルをまとめた結果を報告する予定である。

キーワード：エジリンオーグライト、メスバウアー分光法、強度テンソル

Keywords: aegirine-augite, Mössbauer spectroscopy, intensity tensor

単結晶X線回折を用いたcordieriteのSiとAlの秩序度指標の作成

Si and Al ordering indices for cordierite using single crystal X-ray diffraction

*西川 千尋¹、篠田 圭司¹、瀬戸 雄介¹

*Nishikawa Chihiro¹, Shinoda Keiji¹, Seto Yusuke¹

1. 大工大・院理

1. Osaka Metro Univ. Sci

造岩鉱物中のSiとAlの秩序配列の程度を表すSiとAlの配列秩序度は、その鉱物の熱履歴を推定する上で重要である。Cordieriteは変成岩中に産出するサイクロ珪酸鉱物で、一般的な化学組成は $(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}$ である。Cordieriteとindialiteは多形の関係にあり、SiとAlが秩序配列すると直方晶系のcordierite、無秩序配列すると六方晶系のindialiteになる。CordieriteとindialiteにおけるSiとAl配列の秩序度は、結晶化における冷却過程によって異なる、急激に冷却された場合、SiとAlの無秩序配列が低温でも保持されるためindialiteが形成される。ゆっくり冷却された場合、SiとAlが冷却過程で秩序配列しcordieriteが形成される。c軸に垂直な平面でそれぞれの六員環を比較すると、indialiteは正六角形であるがcordieriteの六員環はa軸方向に伸びた構造になっている。これはSiとAl配列の秩序度の違いによるものであり、秩序度が高いほど六員環の形は歪んでいく。Cordieriteの六員環の歪み度を測定できれば、SiとAl配列秩序度の指標となり、結晶化した地点での温度履歴の推定に役立てられる。

この歪み度を表す指標として、粉末X線回折図から測定できるdistortion-index(Δ) (Miyashiro, 1957)があるが、単結晶X線回折から測定できる歪み度の指標はない。単結晶試料から歪み度を測定できれば、粉末試料にするのが困難な岩石中の微小なcordieriteでもSiとAlの秩序度を推定できる。そこで本研究ではcordieriteの単結晶X線回折パターンから歪み度を測定することを試みた。Cordieriteは天然にも産出する典型的な鉱物であるが、indialiteは稀産鉱物で良質な単結晶の入手が困難である。cordieriteの多形であるSiとAlが無秩序配列したindialiteの単結晶X線回折パターンを測定するために、cordieriteの加熱実験によるindialiteの合成も本研究で試みた。

単結晶X線回折に用いたcordieriteはブラジル産、マダガスカル産、京都大文字山産である。まず、バックラウエカメラで結晶方位を決定し、c*軸に垂直な薄片を作成したのち、プリセッションカメラで回折パターンを得た。歪み度は、cordieriteの単位格子のa軸とb軸の比から決まるunit cell ratio(x)という指数を新たに設定し、0次ラウエゾーンの回折パターンから測定を行った。またdistortion-index(Δ)を1次ラウエゾーンから測定し、xと Δ の相関関係を求めた。xと Δ には弱い相関が見られ、distortion-indexに代わる歪み度の指標としてunit cell ratioが有効であると考えられる。しかし、プリセッションカメラで1次ラウエゾーンの回折パターンを得る際に、用いたcordierite試料すべてにおいてc*軸方向の長さが等しいと仮定している。そのため、1次ラウエゾーンから測定したdistortion-index(Δ)は有効な値ではない可能性がある。この問題点の改善方法の模索や、新たな歪み度の指標の検討を今後行っていく。

ブラジル産の単結晶試料を出発物質としてindialite合成のための加熱実験を、縦型管状炉を用いて行った。加熱条件は、雰囲気制御なしの空气中で①1400°C-20分 ②1400°C-60分であった。生成試料の同定は粉末X線回折を用いて行った。その結果どちらもindialiteの特徴的なピークが見られる一方で、mulliteのピークも一部見られた。mulliteへの分解を防ぐためには、1400°C-20分以内の加熱、あるいは1400°C以下で加熱処理を行う必要があるだろう。加熱後の回収試料は黒く変色していた。回収試料のバックラウエカメラやプリセッションカメラで撮影した回折斑点は、過熱前の回折斑点に比べ明瞭ではなくなっていた。これは結晶性の低下または結晶表面での反応生成物を示唆している。加熱後の回収試料が黒くなり透明度がなくなるのは、cordieriteに含まれる Fe^{2+} の酸化によるものと思われる。本発表では二酸化炭素と水素の混合ガスを用いた雰囲気制御下で加熱することで良質なindialiteの単結晶生成の結果を紹介する。

キーワード：堇青石、秩序-無秩序相転移、単結晶X線回折

Keywords: cordierite, order-disorder transition, single crystal X-ray diffraction

EPMAによる斜長石中のSr濃度定量分析手法の提案

Proposal of analytical method for determination of Sr concentration in plagioclase by EPMA

*岩橋 くるみ¹、安田 敦²、西原 歩¹

*Kurumi IWAHASHI¹, Atsushi Yasuda², Ayumu Nishihara¹

1. 産総研、2. 地震研

1. GSJ, AIST, 2. ERI

本発表では、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いた斜長石中のストロンチウム(Sr)の非破壊定量分析手法を提案する。

これまで、斜長石中のSr濃度分析は、主にレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法(LA-ICP-MS)やnano-SIMS等により実施されてきた。しかし、これらの手法は破壊分析であり、多くの場合、分析に使用しうるビーム径は比較的大きい(～20 μm)。そこで、非破壊であり、ビーム径をより絞ることができ、かつ簡便な分析が可能なEPMAによる分析がこれまでに提案されてきた(e.g., 氏家, 2001)。本研究では、先行研究の手法を改良・発展させ、より狭いビーム径における非破壊かつ簡便な斜長石中のSr濃度の定量分析を可能にする方法を確立した。

EPMAによる斜長石中のストロンチウム(Sr)含有量の分析に当たって、本研究では、検量線法を用いた。分析条件は、十分なカウント数が得られる条件である30kV, 50nA, ビーム径10 μmとした。分析に使用する検量線作成に際しては、Sr濃度が知られている2つの標準試料と、濃度が均質であることが先行研究(e.g., Kimura et al., 2013)により知られている天然の斜長石の3個の標準試料を使用した。

次に、得られた検量線を使った分析における分析精度の検討を実施した。この検討は、三宅島アノーサイトを用いて行った。三宅島アノーサイトは、先行研究によって均質であることが確かめられている(Arakawa et al., 1992; Kimura et al., 2013; Seino et al., 2021)。そこで、まず二つの三宅島アノーサイトについてLA-ICP-MSによる分析を行い、EPMA分析結果と比較するための基準となる値を得た。その結果、三宅島アノーサイトのSr含有量は0.034wt.%であった。この値を参考値として、EPMA分析結果と比較した。その結果、EPMAによる分析結果とLA-ICP-MSによる分析結果の差は0.0044 wt.%以下であった。この結果は、EPMA分析が信頼性の高い定量値を得られることを裏付けている。

最後に、雲仙火山1663年噴火の斜長石に対して、我々の手法を適用した。この分析では、累帯構造を有する斜長石のリム部分からコア部分にかけて、ビーム径10 μm, 分析点間の距離10 μmで分析を実施し、9点の分析点を得ることができた。得られた濃度範囲は、SrO濃度 0.065–0.0725 wt.%であった。また、本研究では、EPMAによるSr濃度定量分析の分析誤差は、0.0018 wt.%と見積もられた。このプロファイルからは、例えば共存メルトの組成と温度の変化を推定したり、拡散計算を実施することが可能である。本手法は、将来的に斜長石中のSrを利用した様々な取り組み、例えば、マグマ供給系の組成の変遷やマグマ溜りでのマグマ蓄積のタイムスケールなどの解明に広く貢献できる。

キーワード：EPMA、ストロンチウム、斜長石、定量分析

Keywords: EPMA, Strontium, Plagioclase, Quantitative analysis

イラク北東部ヤシン・テペ遺跡出土の青銅腐食片の鉱物学的・化学的特徴

Mineralogical and chemical features of tiny bronze fragments from the Yashin Tepe archaeological site, northeastern Iraq

*黒澤 正紀¹、池端 慶¹、西山 伸一²

*Masanori KUROSAWA¹, Kei Ikehata¹, Shin'ichi Nishiyama²

1. 筑波大・生命環境、2. 中部大・人間力創成

1. Univ. Tsukuba, 2. Chubu Univ.

考古学遺物としての金属器は、完成までに多くの知識・技術・組織的作業を必要とするため、組織・化学組成・同位体などの分析を通じて、多様な情報が抽出できる重要な資料となっている。非常に貴重なため、微小部分を切り出して分析されることが多いが、破壊分析は困難な場合が多い。また、多くの金属器は土中に埋没している間に腐食されるため、その影響が少ない部分を局所的に分析する必要がある。但し、サイズの小さい遺物では、腐食が進行して断片状に分解し、さらに土中に金属成分として溶け込む場合も多い。従来、そうした腐食分解物は廃棄され、研究対象とされなかったが、それらも有用な情報を持っている可能性が高い。実際、完全に腐食・溶解して土中に染み込んだ状態でも、溶存した金属成分から元の金属器の情報が得られた例がある。そのため、金属の腐食断片からも元の金属器の情報が復元できれば、従来手法では金属情報が得られない遺跡からも情報が得られる可能性があり、さらに、破壊分析を通じた詳細な解析も可能となる。そこで、今回は、イラク北東部のヤシン・テペ遺跡出土の青銅腐食片を分析し、元の青銅器の化学的特徴について解読することを試みた。

ヤシン・テペ遺跡は、イラク共和国スレイマニヤ県にある新アッシリア帝国(911 BC~609 BC)の都市遺跡である。当時の帝国の東端に位置し、規模が大きいことから当時の主要都市の一つとされている。この遺跡は、2015年から中部大学を中心とした組織により発掘調査がなされ、2017年には紀元前8~前7世紀頃の貴重な未盗掘墓が発見された。墓室内部には、土器製の棺が置かれ、その中に4体の人骨と、金製品・銀製品・ビーズ・ガラス製品・土器・多数の青銅製品が副葬されていた。今回、中部大学ヤシン・テペ考古学プロジェクトの了承とイラクのスレイマニヤ文化財局の許可を得て、棺内部の底に堆積した残渣物を調べた結果、遺骸に由来した骨片を主とする残渣物の隙間に、大きさ1 mm~数十ミクロンの微細青銅腐食片を発見した。この微細片は、副葬された青銅器の腐食片と考えられる。今回は、この微細腐食片について、SEM-EDSによる組織観察・組成分析、顕微ラマン分光法による分析、ICP-MSによる不純物分析、MC-ICP-MSによる銅の同位体分析を行った。

観察・分析の結果、この微細青銅腐食片は、表面が孔雀石等の銅炭酸塩に覆われ、その内側に少量の銅硫酸塩と微小粒状の鉛塩化物を時々挟み、中心部に錫-銅合金が存在していた。錫-銅合金には、腐食の過程で分離した微小な純銅部分がパッチ状に存在し、そのため、純銅付近の錫-銅合金の錫濃度は相対的に大きく上昇していた。また、腐食の進行によって、鉛を含む青銅から鉛が塩化物の形で分離することが分かった。つまり、錫濃度が相対的に低く、かつ鉛の分離も少ない錫-銅合金部分が、元の青銅器の化学組成に近いということが示された。そこで、腐食の少ない青銅部分を分析した結果、腐食する前の青銅製品の化学組成は、93 wt.%のCu, 6 wt.%のSn, 1 wt.%のPbと推定された。この組成は、ほぼ同時期の新アッシリア帝国中心部のNimrud遺跡から出土した青銅器の組成とほぼ同じであった。つまり、中心部から200km離れたヤシン・テペでも中心部と変わらない組成の青銅製品が副葬されており、ヤシン・テペと中央との交流や結び付きが示唆された。また、10個の微細青銅腐食片をバルクで組成分析した結果、ほぼ青銅合金と銅炭酸塩の混合物であることが確認され、その他に骨片や銀製品腐食物なども数%~60%ほど付着していることが分かった。組成的には、青銅器の成分以外に、数~18 wt.%のCa、数百~数千ppmのMg・Al・Fe・Ag・Sr・Znも検出された。Agは副葬された銀製品に由来した可能性があり、その他は骨片に由来した可能性が高い。青銅原料の不純物に由来するとされるAs, Sb, Ni, Ag, Biなどは、Agを除くとほぼ認められず、非常に純粋な銅を原料としたこ

とが示唆された。さらに、これらの銅同位体比を測定した結果、 $\delta^{65}\text{Cu}$ の値は-0.83%~0.57%であった。測定値が狭い範囲に集中するので、元の青銅器に使用された銅素材の同位体比が比較的均一なことが示唆された。測定値は、マグマ起源の初生硫化物の同位体比とされる $0\pm 1\%$ の範囲に相当するため、元の青銅製品は、鉱床深部に存在する黄銅鉱などの鉱石を原料とした可能性が高い。この値は、大規模に銅を生産したキプロス・ヨルダンなどの鉱石およびその周辺遺跡からの銅インゴット、後期青銅器時代から鉄器時代の各遺跡から得られた銅製品の値と同じで、西アジア地域全体の金属利用の潮流と調和的な青銅品であることが分かった。

キーワード：青銅器、腐食、化学分析、銅同位体、新アッシリア

Keywords: bronzeware, corrosion, chemical analysis, copper isotope, Neo Assyria

群馬県南牧村三ッ岩岳産アメシストについて

Amethyst Crystals from Mitsuiwa-mountain in Nanmoku Village, Gunma Prefecture

*川崎 雅之¹

*Masayuki KAWASAKI¹

1. つくば市

1. Tsukuba City

群馬県南牧村の三ッ岩岳から産出したアメシストについて報告する。三ッ岩岳は水晶の日本式双晶の産地として有名であるが、2013年頃、新たにアメシストの産出が明らかになった。しかし、最近まで、その産状は不明のままであった。ここでは現地調査と採集者の証言をもとに、産出鉱物とその産状を報告する。三ッ岩岳は三波川変成帯に属しており、低温高圧型の変成作用を受け、緑色片岩、結晶質石灰岩、チャートが分布している。現在、産出地の露頭は切り開かれた堀跡になっていて、その中央部に結晶質石灰岩（大理石）が露出している。その大理石と周囲の緑色片岩の間に黒い粘土で充填された脈があり、その中に大小さまざまな晶洞が20個程度あった。個々の晶洞の大きさは10～最大数十cmに達した。晶洞の外殻は微小な水晶の集合体で構成され、その内部にアメシストとインクルージョンを含む白色～緑色の水晶が形成されている。

この地で産出する鉱物は主に水晶であり、それらは大きく、次の4種類に分けられる。1) アメシスト、2) アメシスト様不透明水晶、3) インクルージョンにより白～緑色を呈する不透明水晶、4) 晶洞の外殻を構成する無色～白色の微小な水晶。

なお、水晶以外の鉱物として、黄鉄鉱（武石を含む）、方解石、褐鉄鉱が得られている。

産状から推測される形成過程は次の通りである。岩石中の空洞に微小水晶が急速に形成された後、その内側でインクルージョン含有水晶とアメシストが成長した。さらに同時期または成長後期に母岩が粘土化した。

キーワード：水晶、アメシスト、粘土脈

Keywords: Quartz, Amethyst, Clay Vein



アメシスト(写真幅13cm)



微小水晶とインクルージョン含有
水晶(写真幅7.5cm)

栃木県足尾鉱山産Claraite

Claraite from the Ashio mine, Tochigi prefecture, Japan

*丹羽 健文¹、浜根 大輔²、土井 正一¹、櫻井 浩¹、沼尾 淳

*Takefumi NIWA¹, Daisuke Nishio-Hamane², Shouichi Doi¹, Hiroshi Sakurai¹, Numao Atsushi

1. 名古屋鉱物同好会、2. 東大・物性研

1. Min. Soc. Nagoya, 2. ISSP, Univ. of Tokyo

はじめに

栃木県足尾鉱山小滝坑露頭から産した試料を調査したところ、本邦初産となるClaraiteと一致するデータが得られた。Claraiteは現在知られている鉱物の中で唯一の、砒酸基、硫酸基、炭酸基を持つ世界的にも珍しい鉱物である。足尾産Claraiteについて、その産状と観測されたデータについて紹介する。

Claraiteについて

Claraiteは、原産地であるドイツの黒い森にあるClara鉱山に因んで命名された鉱物で、当初、三斜晶系（擬六方晶系として指数付けは行われている）で、 $(\text{Cu,Zn})_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の理想化学式を持つと報告された（Walenta and Dunn 1982）。この時点では、単結晶X線回折のデータはなく、粉末X線回折の結果のみが報告されている。その後、三斜晶系に基づいた格子定数と指数付けが行われた（Walenta 1999）ほか、化学組成にAsやSを含む点が指摘されてきた。現在ではBiagioni and Orlandi (2017)によって、結晶構造が明らかにされるとともに、理想式が $(\text{Cu,Zn})_{15}(\text{AsO}_4)_2(\text{CO}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と再定義された。

足尾鉱山の鉱脈露頭について

Claraiteは栃木県日光市足尾町にある備前楯山西側の露頭から産出した。この産出地点は、沼尾ほか(2005)によって、フィリップスボーン石、ミメット鉱や葉銅鉱といった砒酸塩鉱物、プロシャン銅鉱、青鉛鉱といった硫酸塩鉱物、炭酸青針銅鉱、孔雀石といった炭酸塩鉱物の産出が報告された地点と同一である。沼尾ほか(2005)によると、現地には閃亜鉛鉱や黄銅鉱、方鉛鉱等の各種金属鉱物を含む石英脈と、それらが風化して生じた二次鉱物が、露頭やそれ由来の転石で観察されたが、露頭の崩落により鉱脈露頭部は埋もれたとある。

調査した試料について

調査した試料は、2005年ごろに同地から産し、筆者の1人の丹羽が譲り受け、入手したものである。母岩となる流紋岩に鉱脈の風化で生じた褐鉄鉱が付着し、その隙間に種々の二次鉱物を生じている。Claraiteはその1つとして産し、ターコイズブルーをした球形の集合体で、顕微鏡で観察すると薄板状の結晶集合体であり、破面では完全な劈開が確認できる。同様の産状で、葉銅鉱、プロシャン銅鉱や孔雀石等が産出する。

ラマン分光分析について

名古屋大学の Nicolet Omega XR (Thermo Scientific 社製) により、Nd-YAG レーザー ($\lambda = 532 \text{ nm}$) を用いて測定。共焦点顕微鏡 (Olympus BX51)、10倍対物レンズ (NA = 0.25) 使用した。Biagioni and Orlandi (2017)は、砒酸基、硫酸基、炭酸基に起因するスペクトルが記録されている200~1,200の範囲と、水酸基、結晶水に起因するスペクトルが記録されている3,000~4,000の範囲における、ホロタイプ標本と分析に用いられたcarrara産の標本のラマンスペクトルを報告しており、足尾産のClaraiteから得られたスペクトルは、それとよく一致している。このことから、砒酸基、硫酸基、炭酸基のいずれもが存在することが裏付けられる。

化学組成について

EDSにより定量分析を試みたが、極めて微細な結晶の集合であるため、十分な研磨ができず、完全なデータは得られなかった。しかし、検出された元素は、Cu, Zn, As, Sで、Claraiteの主要元素が過不足なく検出されている。

X線回折について

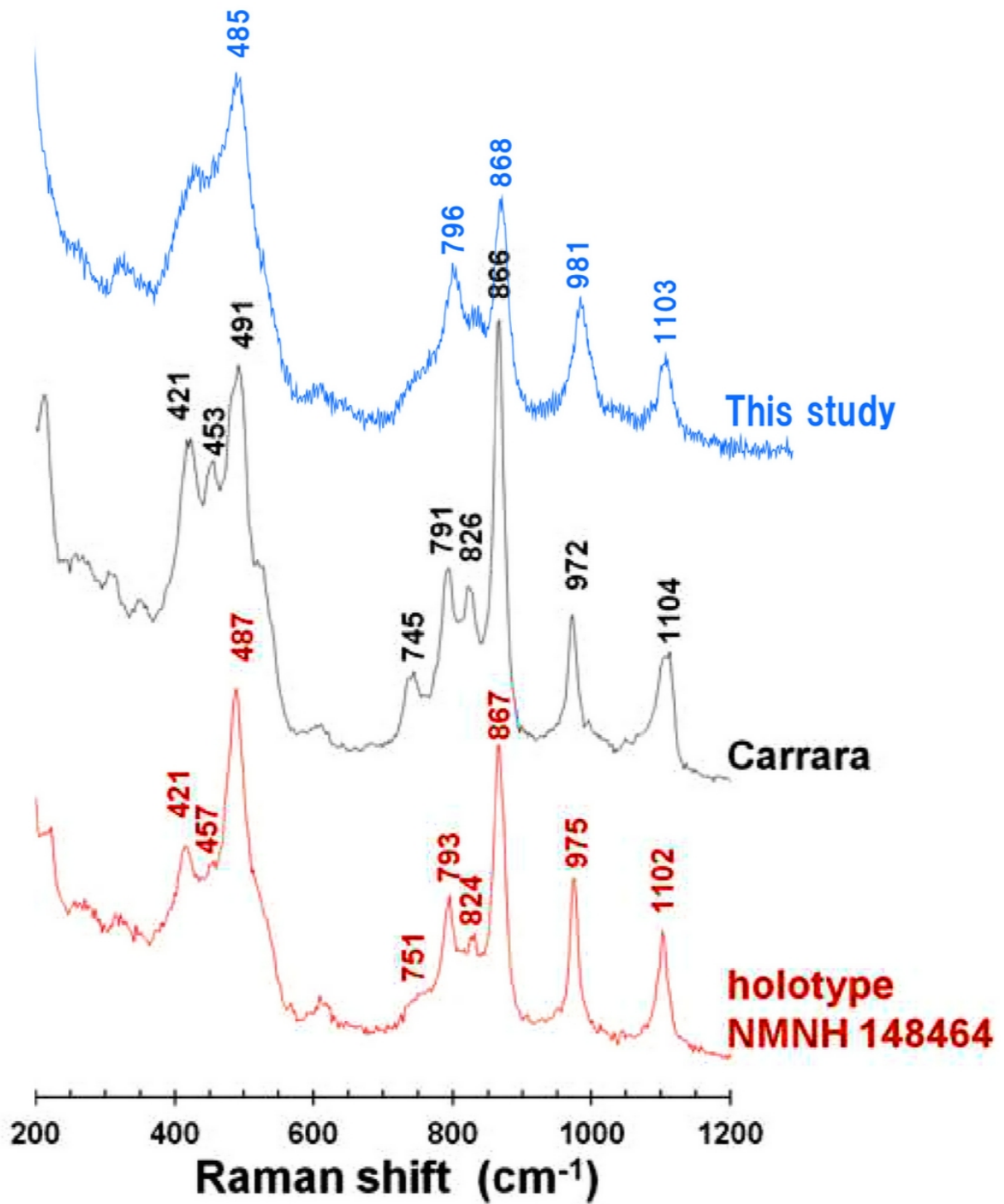
微小部XRDにより測定したため、低角側のデータは無い。Claraiteの最強線は底角側にあり、観測できなかったのは残念だが、観測できた範囲では、よく一致している。観測された値で計算した格子定数は、 $a = 10.34853 \text{ \AA}$, $b = 12.81070 \text{ \AA}$, $c = 14.74675 \text{ \AA}$, $\alpha = 113.102^\circ$, $\beta = 90.793^\circ$, $\gamma = 89.760^\circ$, $V = 1798.051 \text{ \AA}^3$ で、Biagioni and Orlandi (2017)による値 $a = 10.3343(6) \text{ \AA}$, $b = 12.8212(7) \text{ \AA}$, $c = 14.7889(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 113.196(4)^\circ$, $\beta = 90.811(4)^\circ$, $\gamma = 89.818(4)^\circ$, $V = 1800.9(2) \text{ \AA}^3$ とよく一致している。

まとめ

化学組成、X線回折のいずれのデータにも、まだ改善の余地が残されているが、現状で得られているデータはClaraiteであることを支持している。産出した露頭が埋没しているため、追加調査は困難な状況であるが、追加試料の入手をして、より精度の高いデータ取得を目指したい。

キーワード：クララ石、足尾鉱山

Keywords: Claraite, Ashio mine



愛媛県梶島に産出する斑れい岩中に見られる電気石と斑れい岩ペグマタイトに関する鉱物学的研究

Mineralogical study of tourmaline and gabbroic pegmatites in gabbro from Kajishima, Ehime Prefecture, Japan

*太田 一樹¹、下岡 和也¹、斉藤 哲¹、白勢 洋平¹

*Itsuki Ota¹, Kazuya Shimooka¹, Satoshi Saitou¹, Yohei Shirase¹

1. 愛媛大・院理工

1. Ehime Univ. Sci. and Eng.

1. はじめに

愛媛県梶島は愛媛県新居浜市の北約20 kmの瀬戸内海に位置しており、島全体が斑れい岩類からなる。梶島の斑れい岩類は5岩相に区分され、珪長質岩が斑れい岩類中や境界部に片状から塊状の岩脈として産する(堀内, 1985; 下岡ほか, 2022)。また、梶島の斑れい岩中には幅1 m以下の岩脈として粗粒なペグマタイトが産し、斑れい岩と珪長質岩脈の境界部に電気石が産する(吉村, 1940)。本発表では梶島の斑れい岩類に伴う電気石と斑れい岩ペグマタイトについて、その産状と鉱物学的特徴を報告する。

2. 産状

梶島から産する斑れい岩ペグマタイトは斑れい岩類中に脈状または、塊状に産する。脈状のものは幅7 cm程度であり、周囲の斑れい岩との境界が明瞭である。塊状のものは直径30 cm程度で、斑れい岩との境界が不明瞭である。電気石は梶島の斑れい岩類に伴い脈状・塊状に産するほか、珪長質岩脈や石英脈に伴って産する。斑れい岩類に伴い脈状に産する電気石は、幅2 cm~5 cm程度、黒色で母岩との境界部が緑色のものと白色のものがあった。緑色部の構成鉱物は緑泥石、苦土普通角閃石、石英、白色部の構成鉱物は石英、曹長石、灰長石、カリ長石、緑泥石である。斑れい岩類に伴い塊状に産する電気石は直径が5 cm程度、黒色で放射状に伸長する。珪長質岩脈に伴い塊状に産する電気石は直径2 cm程度、黒色で周縁部が緑色であった。石英脈に伴い脈状に産する電気石は幅1 cm程度、褐色を帯びた黒色であった。

3. 実験手法

組織観察及び化学分析にはEDSを装着したJEOL製走査型電子顕微鏡JSM-6510LVを使用した。

4. 結果

化学分析の結果、脈状に産する斑れい岩ペグマタイトの構成鉱物は苦土普通角閃石、灰長石、チタン鉄鉱、磁鉄鉱、緑泥石であった。また、周囲の斑れい岩の構成鉱物であるかんらん石が斑れい岩ペグマタイト中で微量に認められた。苦土普通角閃石はラメラ状及び粒状のチタン鉄鉱のインクルージョンを特徴的に含む。ラメラ状のチタン鉄鉱は苦土普通角閃石のコア部分に多く含まれ、リム部分では明瞭に減少する。また、ラメラ状のチタン鉄鉱は苦土普通角閃石中で3方向に配列しており、離溶組織と考えられる(Figure 1)。一方、粒状のチタン鉄鉱は苦土普通角閃石中に産するほか、苦土普通角閃石に包有される灰長石・かんらん石と苦土普通角閃石との粒界に沿って産する。灰長石は半自形のものが多く、辺縁部が緑泥石に変質している。かんらん石は苦土普通角閃石中に微量に包有され、結晶の大部分が緑泥石に変質している。

斑れい岩類に伴い脈状・塊状に産する電気石は鏡下でゾーニングが見られ、コア部分は薄青色、リム部分は濃青色から褐色であった。脈状に産する電気石の鏡下観察の結果、白色の周縁部では、灰長石がへき開面や辺縁部に沿って緑泥石化しており、緑色の周縁部では、苦土普通角閃石の結晶が部分的に緑泥石化していた。化学分析の結果、X席はNa、Y席はMgに富み、鉱物種はいずれも苦土電気石であった。また、塊状の電気石と脈状の電気石の組成に大きな差異は見られなかった。ゾーニングが顕著に見られる塊状の電気石のコア部分は $(\text{Na} \square \text{Ca})(\text{Mg} \text{Fe} \text{Al})\text{Al}(\text{Si} \text{O})(\text{BO})(\text{OH})$ 、リム部分は $(\text{Na} \text{Ca} \square)(\text{Mg} \text{Fe} \text{Al})\text{Al}(\text{Si} \text{O})(\text{BO})(\text{OH})$ であった。リム部分はコア部分に比べ、X席にCa、Y席にMg、Feを多く含む。

キーワード：梶島、斑れい岩、電気石、ペグマタイト、苦土普通角閃石

Keywords: Kajishima, Gabbro, Tourmalime, Pegmatite, Magnesio-hornblend

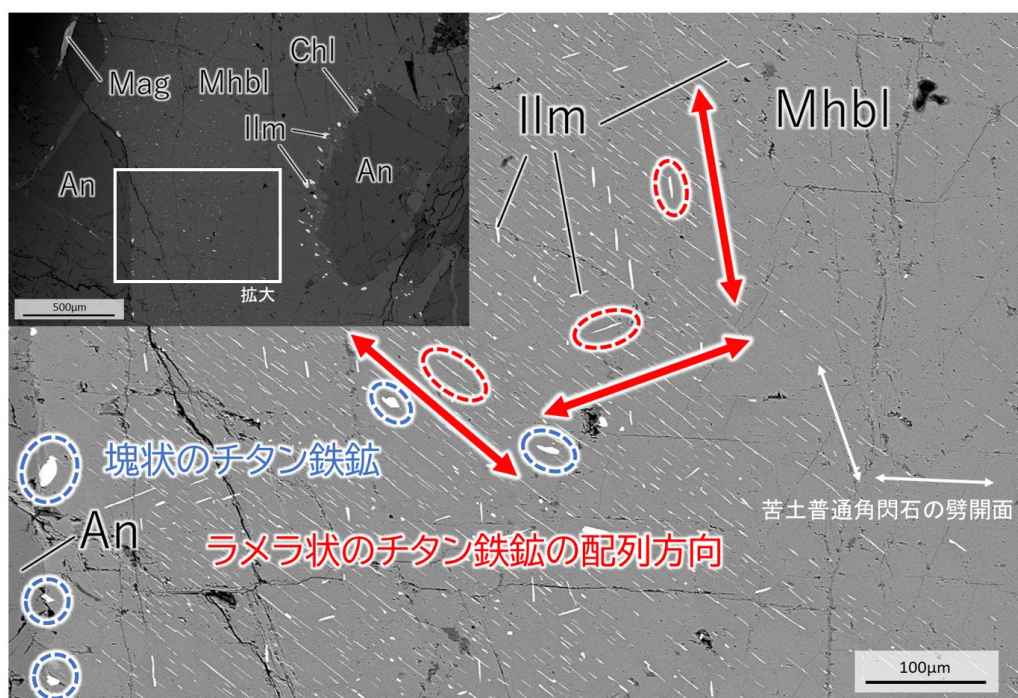


Figure 1 斑れい岩ペグマタイト中の苦土普通角閃石中のチタン鉄鉱(反射電子像)

An : 灰長石、Chl : 緑泥石、Ilm : チタン鉄鉱、Mag : 磁鉄鉱、Mhbl : 苦土普通角閃石

広島県能美島の花崗岩ペグマタイト産プロト鉄直閃石

Proto-ferro-anthophyllite in a granitic pegmatite from Nomi Island, Hiroshima Prefecture, Japan

*大西 政之¹、下林 典正²、浜根 大輔³、篠田 圭司⁴、延寿 里美⁵

*Masayuki Ohnishi¹, Norimasa Shimobayashi², Daisuke Nishio-Hamane³, Shinoda Keiji⁴, Satomi Enju⁵

1. 無所属、2. 京大・院理、3. 東大・物性研、4. 阪公大・院理、5. 愛媛大・院理工

1. Non, 2. Kyoto Univ., 3. ISSP, Univ. of Tokyo, 4. Osaka Metro. Univ., 5. Ehime Univ.

1. はじめに

プロト鉄直閃石はSueno *et al.* (1998, 2002)^{[1][2]}によって岐阜県中津川市(旧蛭川村)および米国コロラドのCheyenneの花崗岩ペグマタイトから記載された直方晶系でプロト型(空間群 $Pn\bar{m}n$)のマグネシウム-鉄-マンガン角閃石の一種で、最新の角閃石スーパーグループの命名規約^[3]による端成分組成は、 $\square\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ である。本鉱物の産出報告は少なく、原記載以外では香川県小豆島小浜、愛媛県鉢巻山および立岩のペグマタイトからの記載があるものの、鉱物学的性質は示されていない^[4]。今回、広島県能美島南東部(江田島市大柿町大君)の花崗岩ペグマタイトからプロト鉄直閃石を見出したので、その産状および鉱物学的性質を報告する。

2. 産状

本地域には、呉花崗岩と呼ばれる白亜紀後期中～粗粒黒雲母花崗岩が分布している^[5]。この中にはしばしば脈状・塊状のペグマタイトが発達しており、花崗岩側からアプライト帯-文象帯-巨晶帯-石英帯の帯状構造が認められる。プロト鉄直閃石は、このうちの巨晶帯(10 cm以上に達する粗大な石英、アルカリ長石、斜長石、黒雲母からなる)から、鉄かんらん石、磁鉄鉱、黒雲母、石英に伴い、最大長さ4 mmの針～毛状結晶の集合体をなして産出する。集合体はしばしば磁鉄鉱の粒状結晶(直径0.5 mm以下)を中心に放射状をなす。肉眼的には白～無色または淡褐色、透明、条痕は白色である。制限視野電子回折(SAED)ではプロト鉄直閃石のみとそれに鉄直閃石を伴う試料が認められたが、肉眼的に区別することはできない。

3. 鉱物学的性質

本研究における光学的データ、化学組成および粉末X線回折(XRD)の測定には、プロト鉄直閃石のみからなる試料(Fig. 1a)を用いた。浸液法による屈折率は $\alpha = 1.670(3)$ 、 $\beta = \text{n.d.}$ 、 $\gamma = 1.704(3)$ で、伸長は正、多色性は認められない。SEM-EDSによる10点の平均的な分析値(FeはすべてFeOとした)は、 Na_2O 0.32, K_2O 0.03, FeO 44.22, MgO 1.63, MnO 2.54, CaO 0.10, Al_2O_3 0.50, Cr_2O_3 0.04, SiO_2 46.65, TiO_2 0.09, $\text{H}_2\text{O}_{\text{calc}}$ 1.78, 合計97.89 wt%で、無水部分を $\text{O} = 22$ として求めた実験式は $(\square_{0.89}\text{Na}_{0.10}\text{K}_{0.01})_{1.00}(\text{Fe}_{6.24}\text{Mg}_{0.41}\text{Mn}_{0.36}\text{Ca}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{Ti}_{0.01})_{7.05}(\text{Si}_{7.90}\text{Al}_{0.10})_{8.00}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ である。SAEDではプロト型の回折パターンを示す(Fig. 1b)。ガンドルフィカメラ($\text{CuK}\alpha$)による主な粉末XRDデータ [d Å (h k l)] は、8.32 (100) 110, 3.07 (51) 231, 2.77 (45) 330, 2.51 (35) 170, 2.64 (33) 002, 2.21 (27) 142, 9.1 (25) 020, 2.10 (24) 152, 3.29 (22) 221, 1.598 (22) 551, 3.48 (20) 211, 1.517 (20) 253で、最小二乗法によって求めた格子定数は、 $a = 9.43(3)$ 、 $b = 18.13(3)$ 、 $c = 5.34(1)$ Åである。なお、本鉱物を乳鉢で粉末化すると、単斜晶系(空間群 $C/2m$)のグリユネル閃石に相転移するようである。

4. 成因

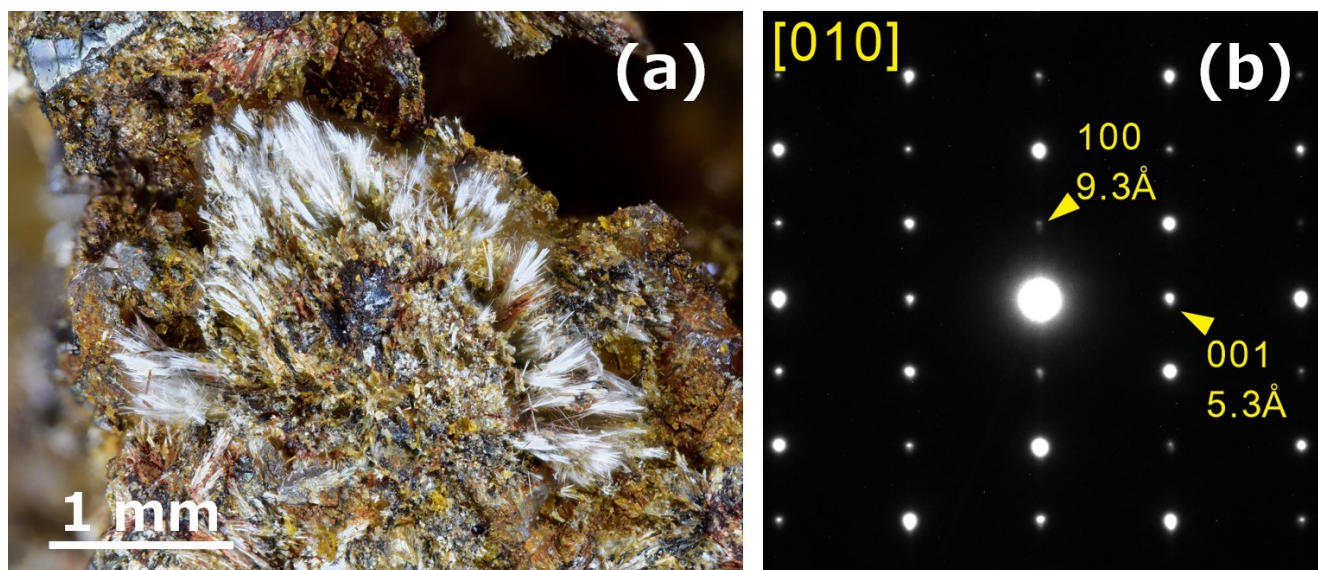
能美島産プロト鉄直閃石は、その産状から花崗岩ペグマタイト形成末期に鉄かんらん石の熱水変質によって生成したものと考えられる。

引用文献

- [1] Sueno, S. *et al.* (1998) *Phys. Chem. Miner.*, **25**, 366-377.
- [2] Sueno, S. *et al.* (2002) *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **97**, 127-136.
- [3] Hawthorne, F.C. *et al.* (2012) *Am. Mineral.*, **97**, 2031-2048.
- [4] 皆川鉄雄, 西尾大輔 (2004) 愛媛大学理学部紀要, **9・10**, 17-68.
- [5] 松浦浩久 (1997) 倉橋島及び柱島地域の地質. 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅), 地質調査所, 53p.

キーワード：プロト鉄直閃石、角閃石、花崗岩ペグマタイト、能美島、江田島

Keywords: Proto-ferro-anthophyllite, Amphibole, Granitic pegmatite, Nomi Island, Etajima



岩手県舟子沢鉱山および小玉川鉱山から産出するノリッシュ雲母について

Norrishite from Funakozawa mine and Kotamagawa mine, Iwate Prefecture, Japan

*浜根 大輔¹、永嶋 真理子²、鈴木 保光*Daisuke HAMANE¹, Mariko Nagashima², Yasumitsu Suzuki

1. 東大・物性研、2. 山口大・創成科学

1. ISSP, 2. Yamaguchi Univ.

舟子沢鉱山および小玉川鉱山は岩手県洋野町～軽米町に位置し、粘板岩やチャートに胚胎される層状マンガン鉱床であり、東方に分布する花崗岩類によって接触変成作用を受けている。舟子沢鉱山では南部石をはじめアルミノ杉石、マンガンチェルキアラ石、フェリリーキ閃石の産出が確認され、フェリリーキ閃石については小玉川鉱山からも見いだされた。これらはいずれもリチウムを主成分とする、もしくは固溶し、当該地域はリチウムの交代作用を強く被っていると考えられる。本研究では検証をさらにすすめ、舟子沢鉱山及び小玉川鉱山からリチウムを主成分とするノリッシュ雲母が多量に産出することを確認した。

ノリッシュ雲母 (norrishite: $\text{KLiMn}^{3+}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{O}_2$) は1989年にHoskins鉱山 (オーストラリア) から見いだされたリチウムを主成分とする酸化雲母であり、土壌学者Keith Norrishにちなんで命名された。その後、Wessels鉱山 (南アフリカ) やCerchiara鉱山 (イタリア) から産出が確認され、日本でも2013年に古宮鉱山 (愛媛県) から50 μm 程度であるが産出することが報告された。いずれの産地でも (アルミノ) 杉石の産出が知られており、Wessels鉱山ではノリッシュ雲母と杉石の共存が報告されている。一方で、舟子沢鉱山においてはアルミノ杉石 (alminossugilite: $\text{KNa}_2\text{Al}_2\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$) やその変質物であるSwinefordite: $\text{Ca}_{0.2}(\text{Li,Al,Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ とノリッシュ雲母の共存はいまのところ確認されていない。舟子沢鉱山及び小玉川鉱山のノリッシュ雲母の産状は共通し、粘板岩の片理と平行な薄層に褐色透明の薄板状もしくは箔状結晶で産出する。外観はいわゆる黒雲母に相当し、一般に0.5 mm以下の大きさだが、最大で2 mmとなる。ノリッシュ雲母を含む層は微細な石英を主体とし、エジリン、フェリリーキ閃石などの角閃石、およびブラウン鉱が伴われる。

後述する単結晶XRD実験からリチウムと三価マンガンの存在が明白であったため、EDSによる分析値はAl + Si = 4で規格化したのちにMサイトの不足をリチウムとみなして解析された。化学組成は $\text{K}_{1.02}(\text{Mn}^{3+}_{2.10}\text{Mg}_{0.07}\text{Ti}_{0.02}\text{Li}_{0.81})_{\Sigma 3}(\text{Al}_{0.17}\text{Si}_{3.83})_{\Sigma 4}\text{O}_{12.16}$ (舟子沢鉱山)、 $\text{K}_{1.00}(\text{Mn}^{3+}_{1.94}\text{Mg}_{0.13}\text{Ti}_{0.06}\text{Li}_{0.87})_{\Sigma 3}(\text{Al}_{0.24}\text{Si}_{3.76})_{\Sigma 4}\text{O}_{11.94}$ (小玉川鉱山) となった。

透過型電子顕微鏡による観察ではM1型ポリタイプ構造のみであったが、強い選択配向の影響で粉末X線回折では00回折しか検出できなかったため、結晶構造の検討は単結晶XRDで行われ、より包有物の少ない舟子沢産の結晶が用いられた。単結晶XRDでは空間群 $C2/m$ において $a = 5.3024(2)$, $b = 8.9520(4)$, $c = 10.0812(5)$ Å, $\beta = 98.191(4)^\circ$, $V = 473.65(3)$ Å³の格子定数が得られ、構造の精密化は $R_1 = 4.3\%$ で収束した。M1サイトはLiとMnで占有率を見積もって $\text{Li}_{0.944(4)}\text{Mn}_{0.056}$ となり、M2サイトについてはMnのみで占有率を見積もって $\text{Mn}_{0.970(3)}$ の結果となったことから、リチウムとマンガンは完全に秩序化しているとみなせる。BVS計算ではM1サイト=1.02、M2サイト=3.08、O4サイト=1.68の結果となり、M1=リチウム、M2=三価マンガン、かつ無水というノリッシュ雲母の特徴と調和的な結果が得られた。またM2サイトは三価マンガンのヤーン・テラー効果で強くひずんでおり、このことはM2サイトへほかの元素の固溶を拒む原因になると考えられる。このような特徴によりノリッシュ雲母はほかのケイ酸塩雲母とはごく限られた固溶体しか作らない可能性があり、実際に本研究やこれまで報告されたノリッシュ雲母の化学組成は常に端成分に近い。

キーワード：ノリッシュ雲母、舟子沢鉱山、小玉川鉱山

Keywords: Norrishite, Funakozawa mine, Kotamagawa mine



Norrishite from the Funakozawa mine (FOV = 3.5 cm)

西オーストラリア，ピルバラ地域，クリーバービル層におけるBIF中の チャート中のベルチェリンとシャモサイト

Berthierine and Chamosite in BIF of the Cleaverville Formation, Pilbara craton, Western Australia

*井口 祐輔¹、清川 昌一²、武田 侑也³、上原 誠一郎⁴

*Yusuke Inokuchi¹, Shoichi Kiyokawa², Yuya Takeda³, Seiichirou Uehara⁴

1. 九大・院理・地惑、2. 九大・理・地惑、3. 九大・院地球社会、4. 九大・博物館

1. Kyushu Univ. Sci., 2. Kyushu Univ. Sci., 3. Kyushu Univ. ISGS., 4. Kyushu Univ. Museum.

1. 緒言

西オーストラリア，ピルバラ海岸グリーンストーン帯中には，黒色頁岩からBIF（縞状鉄鉱層）に移り変わる31億年前の連続層（クリーバービル層：CL層）が保存良く残っている(Kiyokawa *et al.* 2002). CL層は，下位から黒色頁岩部層，BIF部層に区分され，プレーナイト・パンペリー石相の変成作用しか受けておらず，堆積時の地層状態が記録されている(Kiyokawa *et al.* 2002, Kiyokawa *et al.* 2012). 太古代BIFの形成作用については，光合成による酸化作用や異化鉄還元作用（DIR）などの鉄還元菌による2価鉄の沈殿作用など議論されている(eg. Bekker *et al.* 2014). 近年，鉄沈殿物の形成は，生物活動を伴わず，初生鉱物としてグリーンナライトとして沈殿した報告がなされてきた(Rasmussen *et al.* 2013, Rasmussen *et al.* 2023). 一般に，鉄沈殿物は後の続成作用や変成作用で形態を簡単にかえていくため，初期状態を復元することが難しい. 本研究では，31億年前において世界で最も保存状態が良いクリーバービル層中のBIF中に含まれる鉱物について，電子顕微鏡観察を行わない，どのような鉱物が含まれているかを明らかにした.

2. 方法

CL3掘削コアの岩石サンプルの薄片を作成し，肉眼及び偏光顕微鏡観察を行った. 全岩の構成鉱物はX線回折分析(Rigaku Ultima IV)で決定した. 化学組成分析及び微細構造観察はSEM(JEOL JSM-6500M), EPMA(JEOL JXA-8200), XRF(Rigaku ZSX Primus IV), ICP-MS(アジレント・テクノロジーズAgilena 7700X)を用いた. また，一部の試料に対し九州大学超顕微解析研究センターのFIB-SEM (FEI Quanta 3D 200i, HITACHI MI4000L)を用いて針状結晶を含むチャート中の石英より薄膜試料を作成し，電子顕微鏡(JEOL JEM-ARM300F2)を用いて組織観察，鉱物種の同定を行った.

3. 結果

層状チャート層は，1 cm以下の淡緑色の粘土質ラミナと白色のチャート質ラミナの互層になっている. XRDの結果から，構成鉱物はシデライトと石英，マグネタイトであった. 偏光顕微鏡およびSEM観察により粘土質ラミナは，細粒のシデライトによって構成され，続成作用により堆積当時の構造を失っていた. 一方，チャート質ラミナは，主に直径2~10 μm 石英によって構成されているが，一部自形結晶のシデライト，10~50 μm 程の板状結晶の緑泥石がみられ，シリカマトリックス中においては5 μm 以下の針状結晶が観察できた. 針状結晶を含むFIB試料は石英のほか，球状で直径約2 μm の鉄酸化物，石英中や石英の粒界に数 μm の針状結晶が観察でき，これらの針状結晶は14 \AA の底面反射の緑泥石鉱物. STEM-EDSマッピングより化学組成は $(\text{Fe}^{2+}_{3.92}, \text{Al}_{1.49}, \text{Mg}_{0.64})_{\Sigma 6.05} (\text{Si}_{2.43}, \text{Al}_{1.57})_{\Sigma 4.00} \text{O}_{10}(\text{OH})_8$ であり，鉱物種はシャモサイトであった. また，薄膜試料中の石英粒の一部に1 μm 以下の空隙が多数存在するものがある. この石英中に500 nm以下の針状結晶がいくつか見られた. これらの針状結晶は7 \AA の底面反射の蛇紋石鉱物で，STEM-EDSマッピングより化学組成は $(\text{Fe}^{2+}_{1.94}, \text{Al}_{0.73}, \text{Mg}_{0.28})_{\Sigma 2.95} (\text{Si}_{1.38}, \text{Al}_{0.62})_{\Sigma 2.00} \text{O}_5(\text{OH})_4$ であり，鉱物種はベルチェリンであった. ベルチェリンが初期堆積鉱物であるとしたら，当時の海洋に初期大陸などからのAlの供給されていた可能性が考

えられる。

4. 引用文献

Kiyokawa *et al.*, 2012, Lateral variations in the lithology and organic chemistry of a black shale sequence on the Mesoproterozoic seafloor affected by hydrothermal processes: The Dixon Island Formation of the coastal Pilbara Terrane, Western Australia. *Island Arc*, 21, 118–147

Rasmussen, B., *et al.*, 2013. Iron silicate microgranules as precursor sediments to 2.5 billion-year-old banded iron formations. *Geology*, 41, 435–438.

キーワード：縞状鉄鉱層、ベルチエリン

Keywords: Banded Iron Formation, Berthierine

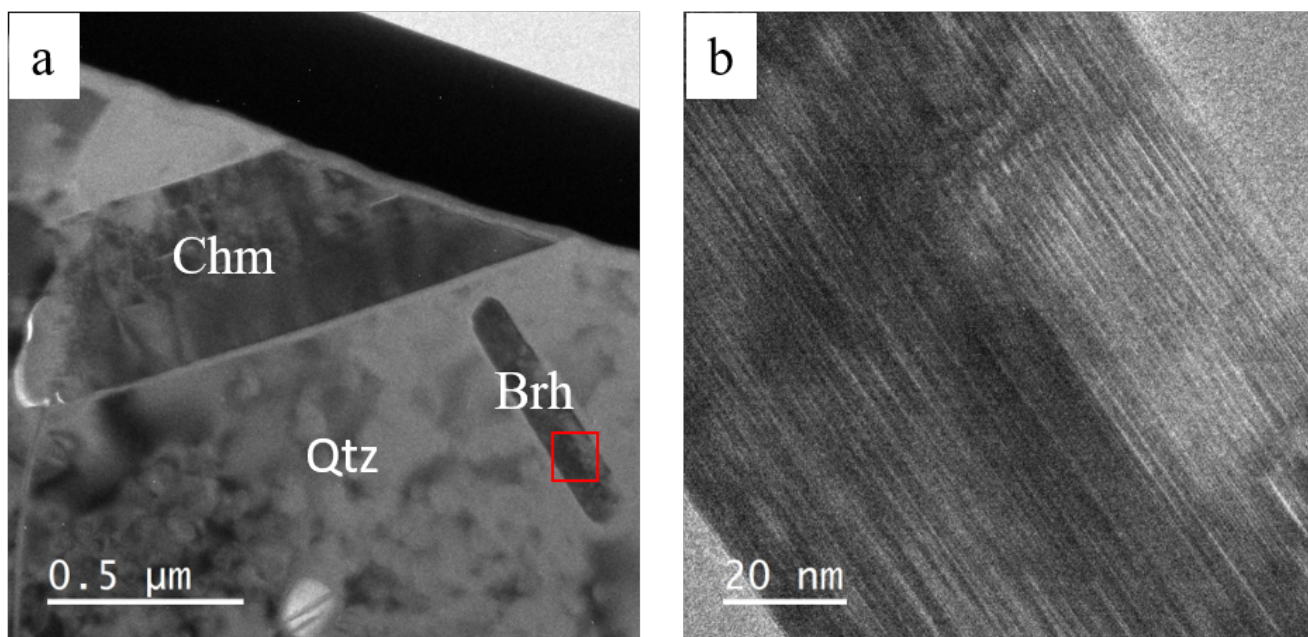


Fig. 1 (a)TEM images of chamosite and berthierine. (b) Enlarged TEM image of berthierine in the red box area of (a). Qtz: Quartz. Chm: chamosite. Brh: berthierine.

長野県大鹿村のカンラン岩中の自然鉄を含む蛇紋石脈の微細構造

Microstructure of serpentine veins containing native iron in dunite in Oshika Village, Nagano Prefecture, Japan

*武田 侑也¹、桑原 義博²、上原 誠一郎³*Yuya TAKEDA¹, Yoshihiro Kuwahara², Seiichiro Uehara³

1. 九大・地球社会、2. 九大・比文、3. 九大・博物館

1. kyushu Univ. ISGS, 2. kyushu Univ. SCS, 3. kyushu Univ. Museum

1. はじめに

蛇紋岩化作用はカンラン石と熱水から蛇紋石を生成する反応で、カンラン石中の2価鉄から磁鉄鉱を生成するため2価鉄の一部が3価鉄になる。そのときに水素が発生し、より還元的な環境が形成され、自然鉄、アウルワ鉱(NiFe-NiFe)などが形成される場合がある (Frost, 1985)。

長野県大鹿村のカンラン岩は入沢井と大河原にあり、その中の蛇紋石脈に日本で初めて蛇紋岩化作用で生じる自然鉄が報告され(岡本ら, 1981; Sakai & Kuroda, 1983), 蛇紋石脈はその前後関係から3段階あり、自然鉄は蛇紋石脈の2段階目のクリノクリソタイトとブルース石からなる脈に見られるとされた。本研究では楕円形の自然鉄を含む蛇紋石脈について微細構造観察を行った。

2. 方法

長野県大鹿村のカンラン岩体について野外調査を行い、ダナイト、ウェールライト、蛇紋岩について薄片を作成し、肉眼及び偏光・反射顕微鏡観察を行った。全岩及び蛇紋石脈の構成鉱物はX線回折分析(Rigaku Ultima IV, Rigaku RINT RAPID II)で決定した。化学組成分析、微細組織観察にはSEM (JEOL JSM-7001F) 及びFE-EPMA(JEOL JXA-8530F)を用いた。また、九州大学超顕微研究センターのFIB-SEM(FEI Quanta 3D 200i, HITACHI MI4000L)を用いて薄膜試料を作成し、電子顕微鏡(JEOL JEM-ARM300F2)で組織観察及び化学組成の測定を行った。

3. 結果

カンラン岩は主にカンラン石、クロム鉄鉱で構成され、その中に幅数cm~数10 μ mの直線的な蛇紋石脈がある。脈は4方向あり、薄片による観察により脈の前後関係から蛇紋石脈I, II, III, IVとした。蛇紋石脈は主にリザーダイト、多角柱状蛇紋石、ブルース石、磁鉄鉱、自然鉄、アウルワ鉱で構成される。脈中の蛇紋石とブルース石の化学組成をSEM-EDSで測定し、 $\#Mg=Mg/(Mg+Fe)$ を求めた結果、蛇紋石脈I, IIの蛇紋石は $\#Mg=0.94$ ブルース石は $\#Mg=0.66\sim 0.79$ であり、蛇紋石脈III, IVの蛇紋石は $\#Mg=0.96$ 、ブルース石は $\#Mg=0.77\sim 0.86$ であった。

自然鉄は蛇紋石脈III及びIVに存在する。蛇紋石脈IIIは10 μ m~100 μ m、薄片の肉眼観察では灰緑色で、偏光顕微鏡では無色透明に見える。脈の中心にブルース石に富む部分があり、脈とカンラン石の境界には長さ数 μ mから20 μ mの針状の変質部が蛇紋石脈からカンラン石結晶内部に向かって見られた。自然鉄は楕円形を呈していて、脈に沿って楕円の長軸が脈に対して垂直になるように並び、脈の縁や中心には微小な結晶のアウルワ鉱が観察された。

TEMによる観察で、針状変質部はリザーダイトとブルース石で構成され、カンラン石との境界は蛇紋石で中心にはブルース石が存在していた。針状変質部に近い蛇紋石中には長径3.5 μ mの自然鉄も確認され、Niに富む粒子も確認でき、Niに富む部分の化学組成はNiFeのアウルワ鉱であった。また、蛇紋石脈は、カンラン石に近い場所は多角柱状蛇紋石で構成され、一部クリソタイトを含む。脈の中心に近くなるとリザーダイトとブルース石で構成されていた。STEM-EDSマッピングの結果から蛇紋石、ブルース石の化学組成を求めた。針状変質部の蛇紋石の $\#Mg$ は0.94でブルース石の $\#Mg$ は0.83であった。また、脈中のリザーダイトの $\#Mg$ は0.96、多角柱状蛇紋石+クリソタイトの $\#Mg$ は0.97で、ブルース石の $\#Mg$ は0.87であった。

過去の研究で本産地のカンラン岩の蛇紋岩化は3段階としていたが今回の観察から、蛇紋岩化作用は大き

く2回あったと考えられる。また、自然鉄を含む蛇紋石脈はクリノクリソタイトとブルース石で構成されたとしたが、実際はリザーダイトと多角柱状蛇紋石、ブルース石であった。また、ブルース石の組成は針状変質部よりも蛇紋石脈の方が鉄に乏しく、自然鉄の生成に関連する可能性がある。

4. 参考文献

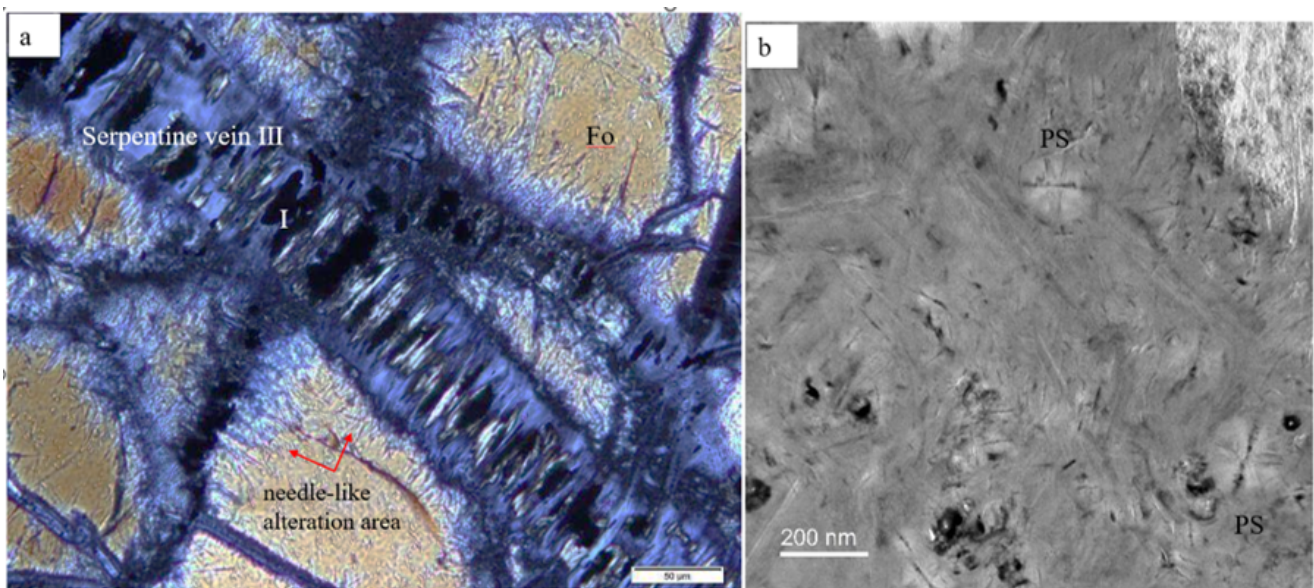
Frost, B.R. (1985) On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentinite, *J. Petrol.*, 26, 31-63.

岡本 正也, 井上 善嗣, 黒田 吉益, (1981)長野県大河原付近のかんらん岩より自然鉄の発見, *地質学雑誌*, 87, 597-599.

Sakai, R. and Kuroda, Y. (1983) Native iron and the associated minerals from the ultramafic masses in the Sanbagawa belt, central Japan, *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* 78, 467-478.

キーワード：蛇紋石、自然鉄

Keywords: serpentine, native iron



Photographs of serpentine vein including native iron.

(a) Polarized optical microscope image of serpentine vein and needle-like alteration area.

(b) Bright field TEM images of polygonal serpentine.

I: iron. Fo: forsterite. PS: polygonal serpentine.

ポスター | 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) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 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

12:00 ~ 14:00

[R2P-01] 動力学散乱理論に基づく電子顕微鏡像および電子回折パターンのシミュレーションソフトウェアの開発

*瀬戸 雄介¹、大塚 真弘² (1. 大阪公立大・院理、2. 名古屋大・未来材料・システム研)

12:00 ~ 14:00

[R2P-02] 漂着軽石を出発物質としたカリ質ケイ酸質鉱物肥料合成の試み
「発表賞エントリー」

*浦添 春記¹、大藤 弘明¹ (1. 東北大学)

12:00 ~ 14:00

[R2P-03] 低温下または高圧下X線回折によるNH₄Clの相転移その場観察

*小松 一生¹、村上 喬紀¹、中野 智志²、鍵 裕之¹ (1. 東大・院理、2. 物材機構)

12:00 ~ 14:00

[R2P-04] アルカリフラックスを用いた風化花崗岩（マサ土）からのケイ酸質カリ質鉱物肥料の合成
「発表賞エントリー」

*石田 大輝¹、大藤 弘明¹ (1. 東北大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R2P-05] イソプロピルアミンを包接するシリカクラスレート自形結晶の合成とその特徴

*磯谷 舟佑¹、玉井 伸幸¹、横山 優花¹、谷 篤史¹、瀬戸 雄介² (1. 神戸大・院人間発達環境、2. 大阪公立大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R2P-06] 微細組織と包有物から探る多結晶ダイヤモンド，カーボナードの起源
「発表賞エントリー」

*種谷 渉¹、大藤 弘明¹ (1. 東北大学)

12:00 ~ 14:00

[R2P-07] vateriteのcalcite化に与えるNaとKの効果の相違

*古川 登¹、木之田 亜海¹ (1. 千葉大学理学部地球科学科)

12:00 ~ 14:00

[R2P-08] アルファリコイルトラック検出のための合成ジルコンの作成・検証

*濱田 麻希¹、長谷部 徳子² (1. 金沢大学・理工、2. 金沢大学環日本海域環境研究センター)

12:00 ~ 14:00

[R2P-09] ラマンスペクトルによるAl-Fe³⁺系緑簾石中のFe³⁺含有量の見積り

*永蔭 真理子^{1,2}、Mihailova Boriana² (1. 山口大・院創成、2. Erdsystemwiss. Uni Hamburg)

動力学散乱理論に基づく電子顕微鏡像および電子回折パターンのシミュレーションソフトウェアの開発

Development of simulation software for electron microscope images and electron diffraction patterns based on dynamical scattering theory

*瀬戸 雄介¹、大塚 真弘²

*Yusuke SETO¹, Masahiro OHTSUKA²

1. 大阪公立大・院理、2. 名古屋大・未来材料・システム研

1. Osaka Metropolitan Univ. Sci., 2. Nagoya Univ. IMASS.

透過電子顕微鏡(TEM)法は、ナノメートルスケールでの結晶相同定・構造解析・方位解析の強力なツールとして普及しており、鉱物学を含む多くの物質科学分野において必須の分析手法である。近年、電子銃の高輝度化や高感度CMOSカメラの普及に伴って高速かつ定量的な回折強度の取得が可能となり、その重要性はますます高くなっている。一方、TEMによって得られるデータの解釈には空間群や逆空間の理解が必要となり、初学者にとってはやや敷居の高い面もある。また電子回折やTEM像は、多重散乱の効果や電磁レンズの収差によって変調されるため、定量的なデータ解析を行うためには精密なシミュレーションが不可欠となる。このような背景を踏まえ、著者らはオープンソースの結晶学ソフトウェアReciProを長年開発している (Seto & Ohtsuka, 2022)。本発表では最近のReciProの概要、主要な計算アルゴリズム、および将来展望を紹介する。

ReciProは、結晶データベースの探索、結晶構造とゴニオメーターの可視化、ステレオネット投影、回折パターンとTEM像のシミュレーション、回折スポットの指数付けといった機能を提供するソフトウェアである。ReciProは標準表記の空間群 (230種) に加えて軸交換を考慮した空間群 (530種) の対称操作情報を内蔵しており、任意の結晶構造をソフトウェア上で再現できる。またインストールファイルの中にAmerican Mineralogist Crystal Database (AMCSD) (Downs & Hall-Wallace, 2003) を同梱しており、オフライン環境でも2万以上の鉱物構造モデルを利用できる。結晶の回転状態は全ての機能 (3D結晶構造、ステレオネット、単結晶回折など) で同期されており、いずれかの機能上で結晶を回転させると他の機能に即座に反映される。

主要な機能の一つとして、単結晶回折のシミュレーション機能がある。入射波としてX線、電子、中性子が選択できる。X線および中性子線源については、運動学的散乱近似 (1次の摂動論) に基づいて計算を行う。すなわち回折強度は、単純に結晶構造因子の振幅の2乗と励起誤差から推定される。電子ビームについては、ブロッホ波法 (Bethe, 1928) に基づいて動力学的效果を計算する。この手法では、結晶中の電子の状態を波動方程式とブロッホの定理で記述し、周期ポテンシャル場で存在可能な電子波 (ブロッホ波) を求め、さらに試料界面で入射/出射波となめらかに繋げることによって回折波の振幅を計算する。ReciProでは制限視野電子回折 (SAED)、歳差電子回折 (PED)、収束ビーム電子回折 ((LA)-CBED) の動力学的效果シミュレーションをサポートしている。CBEDでは収束電子線を多数の平面波の重ね合わせとして表現する。なお、ブロッホ波法は一般に計算コストが高いという問題があるが、アルゴリズムの工夫とCPUの並列化により、実用上問題ないレベルの計算速度を実現できている。

さらに、ReciProは高分解能TEM (HRTEM) 像および走査TEM (STEM) 像の計算にも対応している。前者 (HRTEM) は、対物レンズの球面収差やデフォーカスによる収差、電子ビームの部分的な時空間的コヒーレンス、動的散乱効果による試料の厚みの変化などによって変調される効果を考慮し、任意の倍率/解像度でシミュレーションを行う。後者 (STEM) では、CBED同様に入射する収束電子を多数の平面波として表現する。さらにフォノン励起に伴う熱散漫散乱 (TDS) によって非弾性散乱する効果を、散乱角依存性を考慮して積分計算することで、環状検出器を利用したSTEM像 (たとえばSTEM-HAADFなど) のシミュレーションに対応している。

ReciProは、MITライセンスのもとで配布されている

(<https://github.com/seto77/ReciPro/releases/latest/>)完全なフリー・ソフトウェアであり、Microsoft Windows 7以降とMicrosoft .NET Desktop 7.0ランタイム上で動作する。すべてのソースコードと詳細なドキュメントは、上記のGitHubリポジトリで公開されている。

参考文献:

Downs, R. T. & Hall-Wallace, M. (2003). *American Mineralogist* 88: 247-250.

Seto, Y. & Ohtsuka, M. (2022) *Journal of Applied Crystallography* 55: 397-410.

キーワード：電子回折、透過電子顕微鏡、動力学的散乱理論、高角環状暗視野像、コンピュータシミュレーション

Keywords: Electron diffraction, Transmission electron microscopy, Dynamical scattering theory, HAADF, Computer simulation

漂着軽石を出発物質としたカリ質ケイ酸質鉱物肥料合成の試み

Synthesize of potassium silicate mineral fertilizer from drifted pumice

*浦添 春記¹、大藤 弘明¹

*Haruki Urazoe¹, Hiroaki Ohfuji¹

1. 東北大学

1. Tohoku University

2021年8月に発生した福徳岡ノ場の海底火山噴火により、南西諸島を中心に日本の海岸各地には、大量の軽石が漂着し、船舶の航行や漁業、観光業などに大きな被害をもたらしたことは記憶に新しい。漂着軽石はコンクリートの材料、テトラポットの製造、水はけを良くする土壌改良剤や、鉱山跡地への埋め戻しに使うなど、その扱いには苦慮していた。

本研究ではそれらの漂着軽石の有効な活用法の一つとして、カリ質ケイ酸質鉱物肥料の合成を試みた。カリ質珪酸質鉱物肥料「けい酸加里」は水稻用肥料として、40年にわたり製造、販売、利用されている、土壌中へK、Siを供給する肥料である。「けい酸加里」は、火力発電の副産物として生じる石炭灰（フライアッシュ）を原料とし、KOHやMg(OH)₂などの添加物を加え、1000℃超えの高温で焼成して製造されている。漂着軽石はフライアッシュとよく似た（SiとAlを主成分とした）全岩組成を有し、全体的にガラス質であることから、「けい酸加里」と同等の性質をもつ鉱物肥料の合成は可能であると予想される。そこで本研究では、漂着軽石を出発物質としたカリ質珪酸質鉱物肥料の合成を試みた。

漂着軽石は蒸留水で洗浄し、乾燥後、鉄乳鉢及びメノウ乳鉢を用いて粉末にした。XRF分析で求めた軽石の全岩化学組成をもとに、市販の「けい酸加里」に近い組成になるようにKOH溶液（5 M）、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂の各試薬を添加し、磁性るつぼに入れ、130℃で予備乾燥を行った後、電気炉中で加熱合成を行った。加熱温度は800℃、900℃、1000℃、1100℃、加熱時間は2時間を基準とした。また、加熱時間の違いによる生成物の変化を見るために、加熱温度1100℃で加熱時間を5分、1時間、12時間とした実験も行った。加熱後、電気炉ごと徐冷して試料を回収した。回収試料の評価、化学組成の分析には、粉末XRD及びSEM-EDSを用いた。

XRD測定の結果、800℃、900℃からの回収試料からはカリオフィライト（理想組成KAISiO₄）とマグネサイトのピークが検出された。前者は市販の「けい酸加里」の主要構成相であり、軽石を出発原料に用いた場合でもKOHとの反応によりカリオフィライトが生じることを確認できた。一方、マグネサイトは試薬として加えたMg(OH)₂と空気中のCO₂との反応によって生じたものと推測される。一方、1000℃以上からの回収試料では、カリオフィライトに加え多形であるカルシライト、及び製品の「けい酸加里」の第二相を構成するオケルマナイトのピークが認められた。1100℃で加熱時間を変えた実験では、加熱時間の増加に伴いカルシライトとオケルマナイトのピークが高くなり、相対的にカリオフィライトのピークは低くなった。先行研究（Dimitrijevic and Dondurt, 1994）においても加熱温度の上昇もしくは加熱時間の増加に応じてカルシライトが増加していくことから、カリオフィライトは準安定相として生成されていると考えられる。

SEM-EDSによる試料断面の観察の結果、800℃～900℃からの試料は空隙に富み、出発物質の火山ガラスの粒子形状がほぼ保たれていたが、1000℃以上からの回収試料では各粒子が連結・癒着し、空隙が減少している様子が確認された。断面においてKAISiO₄相（カリオフィライト/カルシライト）の粒子形状は不明瞭で全体として塊状であるのに対して、オケルマナイトは単柱状の自形結晶としてKAISiO₄相の基質中に析出していた。900℃からの回収試料では、軽石由来の火山ガラス粒子の周縁からKとAlが拡散してきているような組成帯が観察され、オリジナルの粒子形状を残していることを踏まえても、KAISiO₄相およびオケルマナイトの生成は、固相反応によって進行すると考えられる。

本研究の結果、漂着軽石を原料として1100℃で、2時間程度加熱することにより、製品の「けい酸加里」とほぼ同等なカリ質ケイ酸質鉱物肥料の合成が可能であることが分かった。近年では小笠原諸島やトンガ

の例にみられるように、海底火山の爆発的噴火により大量の軽石が発生し、沿岸域に漂着することは今後も繰り返される可能性が高い。邪魔者扱いされ、処理に困る漂着軽石であるが、水稲用の鉱物肥料への転換はその有効活用の1つとなり得るだろう。

キーワード：漂着軽石、カリ質ケイ酸質鉱物肥料、カリオフィライト、カルシライト、オケルマナイト

Keywords: drifted pumice, potassium silicate mineral fertilizer, kaliophilite, kalsilite, akermanite

低温下または高圧下X線回折によるNH₄Clの相転移その場観察In-situ observation using x-ray diffraction for phase transitions of NH₄Cl under low-temperature or high-pressure*小松 一生¹、村上 喬紀¹、中野 智志²、鍵 裕之¹*Kazuki Komatsu¹, Takanori Murakami¹, Satoshi Nakano², Hiroyuki Kagi¹

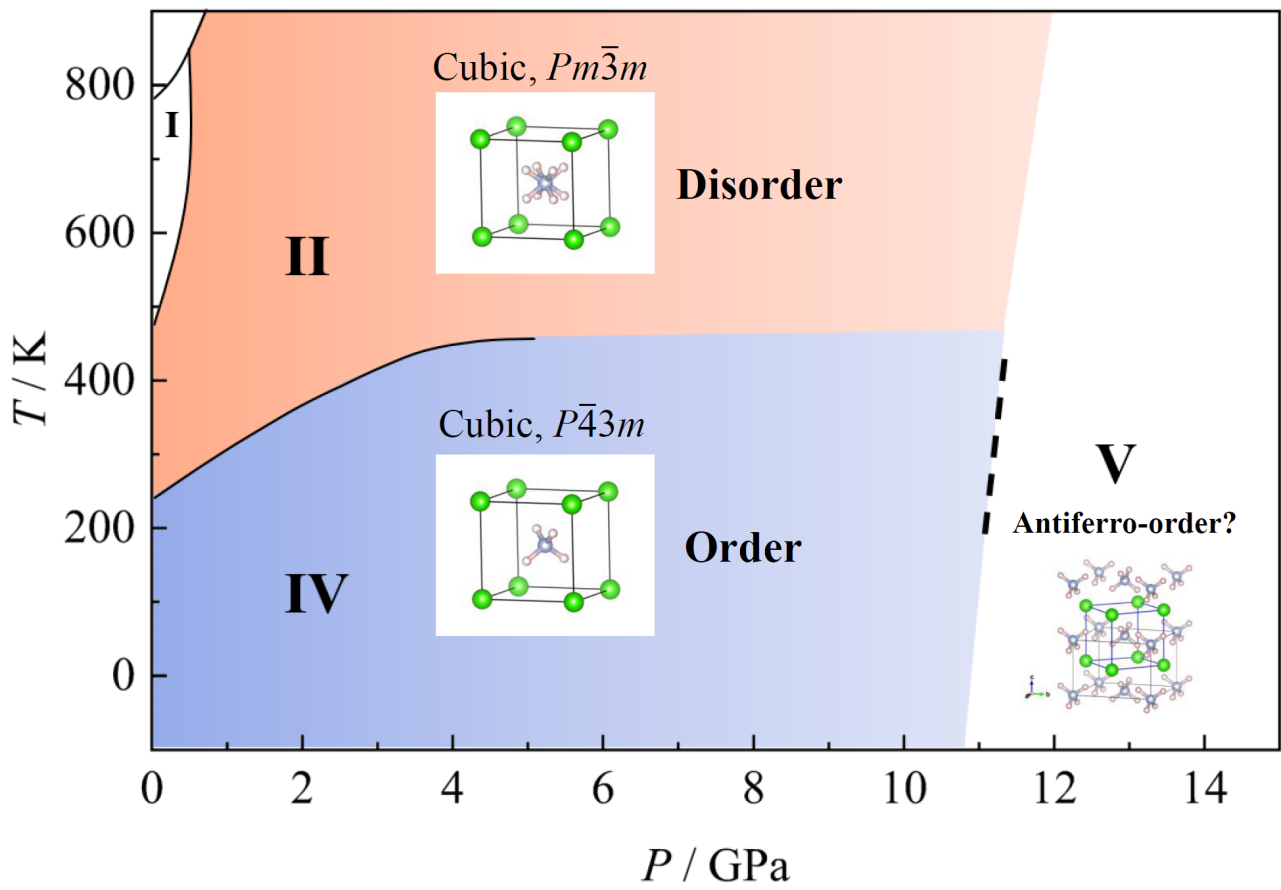
1. 東大・院理、2. 物材機構

1. Sci. UTokyo, 2. NIMS

ハロゲン化アンモニウム(NH₄X; X = Cl, Br, I)は一般に単純なCsCl型構造を持ち、アンモニウムイオンの配向に関する秩序-無秩序転移を起こす。NH₄Clは常温ではCsCl型構造(空間群 *Pm-3m*)を持ち、これはII相と呼ばれ、アンモニウムイオンは2つの可能な配向の間で無秩序構造をとる。II相を常圧で243Kまで冷却すると、IV相(空間群 *P-43m*)に変化し、アンモニウムイオンは秩序構造をとる(図1)。室温では、II-IV相転移は約1 GPaで起こり、さらに圧縮すると、IV相は約11 GPa以上でV相に転移する[1]。NH₄ClのV相の構造はラマン分光法[1]やエネルギー分散型XRD[2]からNH₄IのV相の結晶構造との類似[3]が示唆されている。しかし、V相の結晶構造はいまだ回折法によっては決定されていない。本研究では、NH₄Clの低温あるいは高圧下でのX線回折実験を行い、II-IV遷移とIV-V遷移の体積変化を調べるとともに、V相の結晶構造の解析を試みた。X線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーBL-18Cにて単色X線($\lambda = 0.6192$ Å)を用いて行った。2次元フラットパネル検出器で得られた回折パターンは、IPAnalyzerとPDIndexerを用いて1次元回折プロファイルに変換した[4]。II-IV転移については、室温での高圧実験を常圧から約3 GPaまで連続的に行った。ベローズを用い、0.5 MPaから2.5 MPaまで0.01 MPa/minの速度でヘリウムガス圧力によりDACの荷重を精密に制御した。圧力伝達媒体にはDaphne 7575オイルを使用した。得られた回折パターンから、NH₄Clの単位胞体積の圧力依存性と温度依存性を調べたところ、室温高圧下でのII-IV転移に伴う体積変化は極めて微小であるのに対し、常圧低温下での体積変化はX線回折でもはっきりと観察することができた。一方、V相の構造決定実験では、圧力媒体としてヘリウムを用いた。V相の安定領域である15.4 GPaで得られた回折パターンをNH₄IのV相と同形の構造モデルを用いてリートベルト解析したところ、比較的良い一致を示すことが明らかになった。

[1] Heyns, *J. Phys. Chem. Solids*, **1980**, 41, 769-776 [2] Schulte and Holzapfel, *High Press. Research*, **1990**, 4, 321-323 [3] Huang et al., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 40336-40340 [4] Seto et al., *Rev. High Press. Sci. Technol.*, **2010**, 20, 269-276

キーワード : NH₄Cl、X線回折、低温、高圧Keywords: NH₄Cl, X-ray diffraction, Low temperature, High pressure



アルカリフラックスを用いた風化花崗岩（マサ土）からのケイ酸質カリ質鉱物肥料の合成

Synthetic of potassium silicate minerals from a weathered granite with alkaline fluxes

*石田 大輝¹、大藤 弘明¹

*Hiroki Ishida¹, Hiroaki Ohfuji¹

1. 東北大・院理

1. Tohoku Univ. Sci.

はじめに

カリウムは、植物の成長において欠かすことができない重要な元素で、窒素（N）やリン（P）と合わせて植物の三大必須栄養素である。一方、自然界に存在するカリウムの大半はカリ長石や黒雲母などの造岩鉱物に含まれる不溶性形態であり、そのまま肥料として用いることは難しい。資源としては可溶性の塩化カリウムが採掘されているが、その産出はカナダやロシアなどごく一部の国に限られている。よって、日本を含めた多くの国では、それらの産出国から輸入することでカリウム需要を満たしている。昨今、世界情勢の不安定化によってカリウム価格が高騰し、農業用肥料としてのカリウムの安定確保が重要な課題となっている。水稲用の緩効性カリ肥料として、石炭火力発電で生じるフライアッシュ（石炭灰）を原料として製造される「けい酸加里」が知られている。けい酸加里はフライアッシュにカリウムやアルミニウム、マグネシウム分を添加し、約1100°Cで焼成して製造されている。カリウムに加えてケイ酸を多く含むため、組織内に非晶質シリカ（プラントオパール）を蓄積するイネの栽培にとって「けい酸加里」は重要な肥料である。「けい酸加里」の原料のフライアッシュは石英、ムライトおよびガラス質で構成されSiOとAlOに富むバルク組成を持っている。本研究では、フライアッシュの代替として比較的バルク組成の似た風化花崗岩（マサ土）を用いたケイ酸質カリ質鉱物肥料の合成を試みた。将来的には、風化花崗岩中のカリ長石や雲母類に含まれるカリウムの利用を検討したいが、まずは生成相や生成プロセスを理解するため、カリウムを添加した系における実験を行った。

出発物質と手法

出発原料として愛媛県松山市北条産のマサ土（領家花崗岩の風化物）を用いた。光学顕微鏡観察やSEM-EDS, XRF分析を行いマサ土の含有鉱物やバルク組成を調べた。合成実験には磁製るつぼを用い、粉末にしたマサ土試料2 gに5M濃度のKOH溶液およびAl(OH), Ca(OH), Mg(OH)粉末試薬を規定量加え、爪楊枝を使って攪拌した後130°Cで乾燥させ、その後、電気炉中で800-1100°Cで10-720分の加熱を行った。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微細組織観察、化学分析を行った。

結果と考察

出発試料として用いたマサ土は主に石英、斜長石、カリ長石、黒雲母から構成され、黒雲母は部分的にパーミキュライト化が進行していた。XRFによるバルク組成分析から70.8 wt.%のSiOと14.7 wt.%のAlO, 3.6 wt.%のK Oが含まれていることが分かった。実験回収試料のXRDの結果、800°Cで120分間焼成したものでは原料であるマサ土の構成鉱物である石英や長石が多く残っていたが、リューサイト（KAISiO）と製品の「けい酸加里」の主要構成相であるカリオフィライト（KAISiO₄）が少量生成されていた。900°Cで120分間焼成したものでは800°Cよりは反応が進んでいたものの石英のピークが残留していた。1000~1100°Cで120分間焼成したものでは出発物質は全て反応し、主にカリオフィライト、リューサイト、オケルマナイト（CaMgSiO）で構成されていたが、カリオフィライトの生成量はより高温条件で多く、また、同じ焼成温度では、加熱時間を長くするほど多くなる傾向が見られた。次に、回収試料の断面をSEM-EDSで観察した結果、焼成温度の上昇に伴い、石英や長石粒子の周縁からK, Alが拡散し、固相のまま出発粒子を交代してゆく様子が観察された。元素ごとに拡散速度に差がありKは拡散が速く、Alは遅く、カリオフィライトの生成はAlの拡散速度に律速されていることが分

かった。XRDの結果を合わせて考えると、[OH1] 反応初期には拡散速度の速いKが先行して石英、長石粒子内部に浸透し、非晶質相が形成される。その後、Alが拡散してくると、非晶質領域はまずSiOに富むリューサイトが結晶化し、K、Alの拡散が十分に進行した領域ではリューサイトよりもSiOに乏しいカリオフィライトが生成されたと推測される。焼成温度が1000°C、1100°Cと上昇するにつれて出発物質の鉱物粒子の境界は不明瞭になり、(多孔質ではあるが)全体として塊状の組織へと変化していく様子が確認された。

以上より、出発物質に風化花崗岩を用いた場合でも、1000°C程度の加熱による固相反応の結果「けい酸加里」と同等のカリ質ケイ酸質鉱物肥料が合成できることが分かった。

キーワード：風化花崗岩、カリ質ケイ酸質肥料、カリオフィライト、オケルマナイト

Keywords: weathered granite, potassic silicic fertilizer, kaliophilite, åkermanite

イソプロピルアミンを包接するシリカクラスレート自形結晶の合成とその特徴

Synthesis and characterization of euhedral silica clathrate with isopropylamine

*磯谷 舟佑¹、玉井 伸幸¹、横山 優花¹、谷 篤史¹、瀬戸 雄介²

*Shusuke Isogai¹, Nobuyuki Tamai¹, Yuka Yokoyama¹, Atsushi Tani¹, Yusuke Seto²

1. 神戸大・院人間発達環境、2. 大阪公立大・院理

1. Kobe Univ. Human Dev. Environ., 2. Osaka Metropolitan Univ. Sci.

シリカクラスレートは、二酸化ケイ素 (SiO_2) がホストとしてかご状構造を形成し、かごの中に入っているガス分子をゲスト分子として包接する化合物である。ゲスト分子のサイズにより、構造の異なるメラノフロジャイト、千葉石、房総石などの鉱物に分類される。

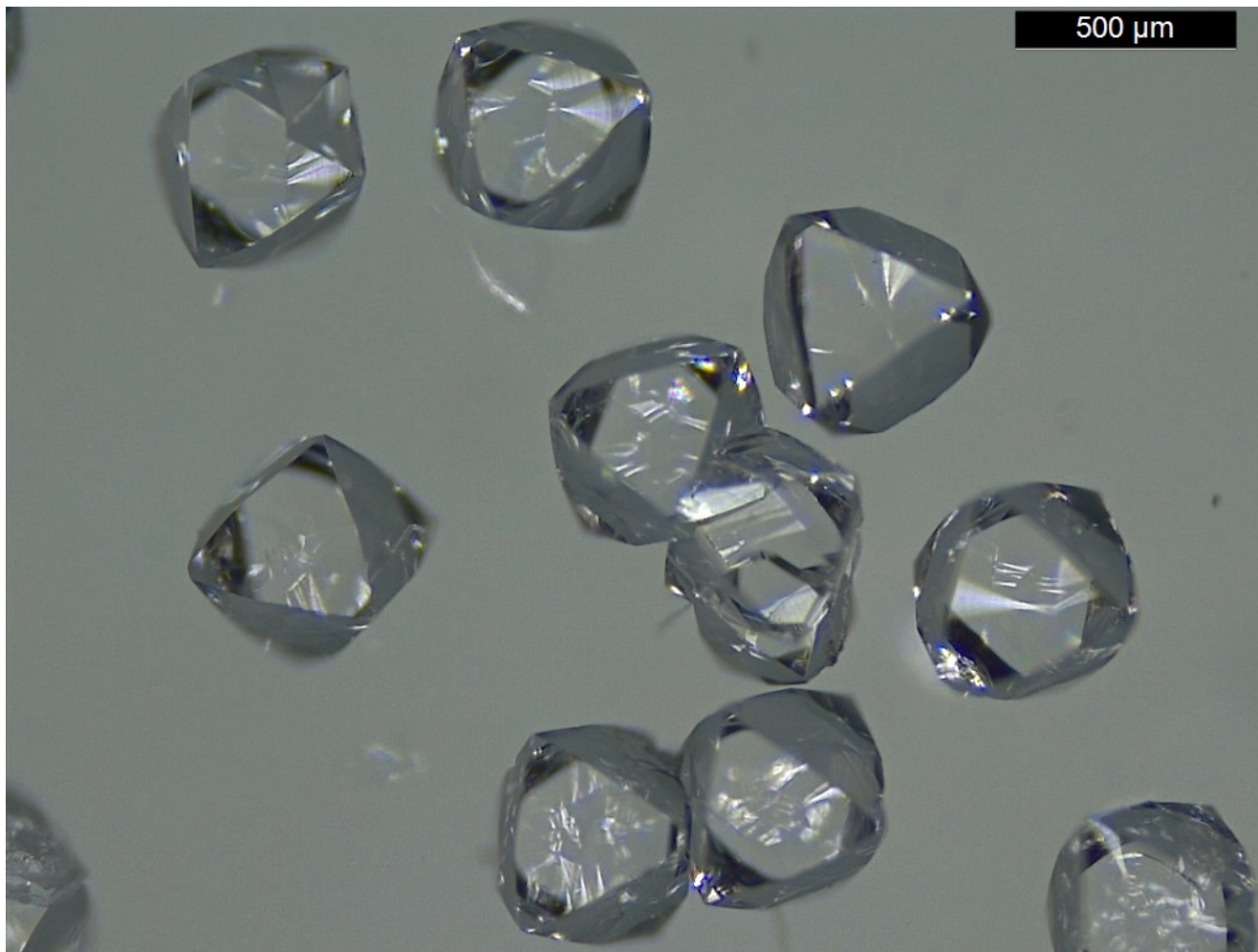
千葉石は、千葉県南房総市荒川の海洋堆積層群の石英脈から発見された鉱物であり、十二面体と十六面体のかごが組み合わさって、メタン、エタン、プロパンやイソブタンといった炭化水素ガスを包接する構造を持つ[1]。この産地の千葉石は堆積岩層の形成後に生成したと考えられているが、正確な生成年代についてはよく分かっていない。我々は、この千葉石を電子スピン共鳴法 (ESR) により観察し *tert*-ブチルラジカルなどの有機ラジカル種が天然の状態に残存していることが明らかにした。さらにこれらの有機ラジカル種が年代とともに増加していくことを想定し、年代測定が可能かについて検討を行ったところ、有機ラジカル種とゲスト分子の間で水素引抜反応が起こることが示唆された[2]。すなわち、ESR年代測定に必要な総被曝線量の評価には千葉石構造におけるラジカル種の挙動を調べる必要があり、そのためには組成を制御した千葉石が必要となる。以上の背景を踏まえ、本研究では、実験室で良質の千葉石を合成し、その鉱物学的特徴を明らかにすることを目的とした。

まず、一種類の炭化水素分子を包接する千葉石の合成を試みたが、炭化水素ガスの水への溶解度が低いこともあり、試料合成は困難であった。そのためイソブタンのメチル基がアミノ基となったイソプロピルアミンに着目し、これを包接した千葉石と同様の構造をもつ結晶を次のように合成した。まず、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) と水を混合し、加水分解させてオルトケイ酸溶液を作製した。これにイソプロピルアミン水溶液を10:3の体積比で混ぜ、テフロン内筒耐圧容器に入れて180 °Cで約1.5か月静置した。回収した溶液には、Fig. 1に示すような直径500 μm 程度の八面体構造の自形結晶の生成が確認された。これらの生成物の粉末X線回折測定を行ったところ、千葉石と同様の結晶構造を持つことが分かった。また、ラマン分光測定により結晶中にイソプロピルアミンが含まれていることが確認された。発表では、薄片観察の結果に加え、光学特性、発達した成長面の面指数、単結晶X線回折、および γ 線照射により生成するラジカル種についても報告する。

[1] K. Momma *et al.* (2011) *Nature Comm.*, 2, 199 [2] S. Isogai *et al.*, (2023) *Radiat. Phys. Chem.* in review

キーワード：シリカクラスレート、千葉石、合成

Keywords: Silica clathrate, chibaite, synthesis



微細組織と包有物から探る多結晶ダイヤモンド，カーボナードの起源

Searching for clues to the origin of carbonado, an enigmatic polycrystalline diamond through analysis of nano-inclusions

*種谷 渉¹、大藤 弘明¹

*Wataru Taneya¹, Hiroaki Ohfuji¹

1. 東北大学

1. Tohoku University

<はじめに>

カーボナードは多結晶ダイヤモンドの一つで、灰色から黒色を呈し、多孔質かつ塊状で不規則な形態を示す。通常のマントル起源のダイヤモンドと異なり、炭素同位体組成が極めて低い (-25~30 ‰) (Haggerty, 2014)、産出地がブラジルと中央アフリカ共和国の漂砂鉱床に限定されている、形成年代が極めて限定的である(2.6~3.5Ga) (Sano et al., 2002)など、特異な特徴を多く有しており、カーボナードの起源と成因については未だよく分かっていない。本研究では、カーボナードの起源と形成環境の手がかりを見つけるために、ブラジル産と中央アフリカ共和国産カーボナードの微細組織と初生包有物に特に着目し、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたナノメートルスケールでの記載・分析を行った。

<試料と分析方法>

本研究には、アフリカ産 (4つ) とブラジル産 (3つ) の試料を用い、FE-SEM (JEOL, JSM-7001F) と TEM (JEOL, JEM-2100F) で観察を行った。試料には内部の組織・包有物を観察するための基礎加工として、厚さ数ミリになるようレーザーで切断した後、JEOLクロスセクションポリッシャを使用したArイオンミリング法と機械研磨法による仕上げを観察面に施し、試料帯電防止のため5 nm厚のオスmium蒸着を行った。さらに、TEMによる観察をする際には、FIB (Thermo Fisher Sci., SiosおよびScios2) を使用して試料から厚さ100nm以下の薄膜を作製した。

<結果と考察>

SEMによる断面観察の結果、カーボナードは径2~50 μm の不定形のダイヤモンド粒子で構成され、それらの粒界のほとんどは直線的ではなくジグザグ状で、径1 μm 程度の空隙が普遍的に観察された。それらの空隙の壁面を詳しく観察すると、幾何学的な関係から {111} や {100} に相当するファセットとして解釈することができ、空隙が (半) 負晶状の産状を示すことから流体で満たされていた可能性が高いといえる。これらの空隙を伴う粒界を跨ぐようにFIBで薄膜を切り出しTEMで観察したところ、そのような空隙の内部に析出相が含まれ、また1 μm 以下の微細な空隙 (負晶) がダイヤモンド粒子の内部にも含まれ、同様の析出相が含まれることがわかった。析出相のほとんどは数百nm以下で、STEM-EDSによる組成分析からSiO₂、K-Alケイ酸塩、Caリン酸塩、Fe酸化物であることが確認できた。制限視野電子線回折によりK-Alケイ酸塩は、Microclineの逆格子パターンで最もよく説明され、SiO₂相はたいていの場合非晶質であった。これらのダイヤモンド粒内や粒界に含まれる負晶は、ダイヤモンドの結晶成長中に捕捉された初生包有物と考えられ、カーボナードが流体に飽和した系で形成されたことを示唆するものである。負晶の内部に観察された複数の析出物は、捕獲流体から析出した娘結晶であると考えられる。析出物としてSiO₂やMicroclineが含まれるということは、カーボナードがマントルの比較的浅い部分で花崗岩質の地殻物質やC-H-O流体の相互作用の結果、形成されたことを示しているのかもしれない。

キーワード：カーボナード、マイクロクリン、ダイヤモンド、TEM

Keywords: Carbonado, microcline, diamond, TEM

vateriteのcalcite化に与えるNaとKの効果の相違

Differences in the effects of Na and K on the calcitization of vaterite.

*古川 登¹、木之田 亜海¹

*Noboru FURUKAWA¹, Ami Kinoda¹

1. 千葉大学理学部地球科学科

1. Chiba University

炭酸カルシウムの多形の一つであるvateriteの合成方法に、 CaCl_2 の溶液に炭酸塩の水溶液を混合する方法がある。このとき、炭酸塩として K_2CO_3 を用いた場合と Na_2CO_3 を用いた場合では、生成されたvateriteの性質に差異はないものとして扱われている。発表者らは、 K_2CO_3 の溶液を使用してvateriteを作成したが、 Na_2CO_3 を使用して作成したvaterite(松田 他, 1968)よりも短時間でcalcite化が進んだ。このことから合成したvateriteを K_2CO_3 および Na_2CO_3 の溶液中で反応させ、calcite化の速度を実験的に観察したところ、Kはcalcite化を促進、Naは抑制する可能性があることを見いだした。しかし、生成物の回収時に乾燥温度が高すぎた(60°C)ため、乾燥中にcalcite化が進んでいたこと、vateriteの合成条件の違異による結晶形態の違いがカルサイト化の速度に影響を与えている可能性があることなどから、vateriteの合成方法を松田 他, (1968)の方法に統一して、再検討を行った。出発物質のvateriteは、攪拌した30°Cの3.0M/L CaCl_2 溶液20mLに、同温度の1.0M/L K_2CO_3 溶液もしくは1M/L Na_2CO_3 溶液180mLを混合し、230rpmのスターラーで15分間攪拌後、ろ過し回収した。0.5mLのマイクロチューブに、これらのvateriteと溶液を入れ、30°Cの恒温槽に設置し48時間後まで定期的に回収し、XRDでcalcite化した量を求めた。溶液は超純水、及び0.1, 0.25, 0.5M/Lの K_2CO_3 もしくは Na_2CO_3 溶液を用いた。、vateriteからcalciteへの変化量は、Rao (1973)の方法を用いて求めた。 Na_2CO_3 溶液で生成したvaterite (以下Vtr(Na))と K_2CO_3 溶液で生成したvaterite (以下Vtr(K))では、超純水で反応させた結果、Vtr(K)のほうがVtr(Na)よりも早くcalciteになる傾向を示し、予想とは逆の結果となった。一方、反応させた溶液による違いは、Naを含む溶液は、溶液の濃度が増加すると、カルサイト化の速度が低下する傾向を示したのに対し、溶液中のK濃度が増加するとcalcite化する速度が増加する傾向を示した。vateriteのcalcite化は水溶液中でvateriteが溶解しcalciteが沈殿する溶解沈殿反応と考えられている。水溶液中では、 K^+ イオンは構造破壊型イオンなのに対し、 Na^+ イオンは構造形成型イオンという違いがあり(上平, 1998)、このような、溶液中での振る舞いの違いがcalcite化の速度に影響しているのかもしれない。これらの結果は、これまでのvateriteに関する研究において、出発物質にNaを使用した場合とKを使用した場合の結果を単純に比較することはできないことを示している。

キーワード：バテライト、方解石化、ナトリウム、カリウム

Keywords: vaterite, calcitization, sodium, potassium

アルファリコイルトラック検出のための合成ジルコンの作成・検証

Synthesis and validation of zircon for detection of alpha recoil tracks

*濱田 麻希¹、長谷部 徳子²

*Maki HAMADA¹, Noriko Hasebe²

1. 金沢大学・理工、2. 金沢大学環日本海域環境研究センター

1. Kanazawa University, 2. Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

アルファリコイルトラック (ART) は、鉱物中のUやThなどの重原子がアルファ壊変する際に、元の原子核が反跳することで形成する傷で年代を決定するために用いられる。またARTがジルコン中に多く形成することで、古い時代のジルコンのメタミクト化が起こると考えられている。ジルコンは物理的にも化学的にも強く、風化の影響を受けにくいいため、ARTやフィッシュントラックを保存できるという利点がある。しかしこれまでにジルコン中のARTを観測した例がなく、ARTがどのように見えるのかは誰も知らない。したがって本研究では、ARTを持たない合成ジルコンに人工的にARTを発生させ、原子間力顕微鏡下でどのように見えるか検証するため、均質なジルコンの合成およびその特徴を調査するための研磨およびエッチングを行った。今回の実験でジルコン中のARTを認定する方法を確立できれば、将来的に多様な原子核やイオンの衝突による構造の認定にも道を拓き、宇宙からの粒子線の検出など、年代測定以外の分野にも応用ができるため、均質・かつ欠陥のない合成ジルコンの作成法の確立は重要だと考える。ジルコンはフラックス法で合成をした。Shinno (1987)と同様に ZrO_2 、 MoO_3 、 Li_2MoO_4 、および Li_2SiO_3 を84:10:3:3 molの割合で混合した出発物質を、1270°Cで2時間加熱し、その後10°C/minで900°Cまで冷却した。この温度条件で形成したジルコンは多くが両錐、または柱状の自形結晶であり、大きさは36 - 296 μmである。大きい自形結晶は包有物を含む。合成された結晶の1/3程度は、成長線がよく見える薄い透明の結晶であった。化学組成分析の結果、こちらもジルコンであると明らかになった。化学組成が同じであり、成長線がよく見えるため、この結晶はジルコンの骸晶であると考えられる。生成した合成ジルコン中の骸晶の割合を減らし、均質な自形結晶を作成するため、900度まで5°C/minで温度を下げて合成を行った。結晶の大きさは37 - 375 μmであり、結晶の外形は両錐及び柱状、針状である。ゆっくり冷却を行ったためできた結晶は大きくなったが、骸晶の割合は初めに作成したものよりも多く、半分程度が骸晶であった。一見自形に見える結晶も裏側が骸晶であることが多い。合成ジルコンのうち、比較的均質な柱状の7粒子の表面を研磨し、その後、230°CのNaOH:KOH = 1:1の溶液で13時間エッチングを行った。観察面には研磨による傷のほかに、それに垂直な短い傷がいくつか観察された。特に粒子の最表層は不均質なエッチングによる構造が現れた。結晶内部の短い傷は研磨の際についた傷か、結晶中の線欠陥であると考えられる。この傷がART発生に影響を及ぼさないかを検討するため、ARTの観察時と同等の研磨・エッチング条件で試料を調整し、原子間力顕微鏡を用いて観察を行う。

キーワード：合成ジルコン、アルファリコイルトラック、フラックス法

Keywords: synthetic zircon, alpha recoil tracks, flux method

ラマンスペクトルによるAl-Fe³⁺系緑簾石中のFe³⁺含有量の見積りRaman spectra for estimation of the Fe³⁺ content in
clinozoisite-epidote series*永嶋 真理子^{1,2}、Mihailova Boriana²*Mariko NAGASHIMA^{1,2}, Boriana Mihailova²

1. 山口大・院創成、2. Erdsystemwiss. Uni Hamburg

1. Yamaguchi Univ. Sci., 2. Univ. Hamburg

本研究では15試料の天然Al-Fe³⁺系緑簾石[Ca₂(Al, Fe³⁺)₃Si₃O₁₂(OH)] 33分析点から得られた化学分析値およびラマンスペクトルに基づいて、Al-Fe³⁺系緑簾石中のFe³⁺含有量とラマンピークの間を提案する。各鉱物粒の化学組成と組成変化をEPMAで検討し、ラマンスペクトル取得に適した分析点を選定した。選定された分析点から得られた緑簾石のFe³⁺含有量は0.22-1.13 Fe apfu (atoms per formula unit)である。ラマンスペクトルは格子振動に由来するピークが出現する15-1215 cm⁻¹とOH伸縮振動に由来するピークが出現する3215-3615 cm⁻¹の範囲で取得された。OH伸縮振動に由来するピークは赤外分光スペクトルの場合と同様、緑簾石中のFe³⁺含有量の増加に伴い高波長側にシフトするため、その関係からOHに由来するピークはFe³⁺の見積りに適しているように考えられるが、本ピークは結晶方位による強度変化が著しく、さらに重複した複数のピークが存在するため、Fe³⁺含有量の見積りに本ピークを使用することは避けるべきである。一方、格子振動に由来するピークはFe³⁺含有量の増加に伴い全体に低波長側にシフトする。特に250, 570, 600, 1090 cm⁻¹付近で見られる4つのピークは、Fe³⁺含有量の変化に伴ってピーク位置が直線的に変化する。これらのうち6配位席MO₆に由来する250cm⁻¹付近のピークは結晶方位に強い依存性を示し、通常、隣接したピークとの重複も観察されるため、得られたスペクトルで本ピークが十分な強度を持ち、且つ隣接したピークからよく分離している場合を除き、Fe³⁺含有量の見積りに使用することは難しい。一方、Si₂O₇振動モードに由来する他の3つのピーク(570, 600, 1090 cm⁻¹)は結晶方位による強度変化がみられるものの、いずれも周囲のピークからよく分離される傾向がある。特に570 cm⁻¹付近のピークは最も半価幅が狭く(< 10 cm⁻¹)、独立したピークとしての認識が容易である。したがって、570 cm⁻¹付近のピークのピーク位置とFe³⁺含有量から得られた関係式 $w_{570} = 577.1(3) - 12.7(4)x$ ($R^2 = 0.97$, 分析点数 = 33)を用いて見積もったFe³⁺含有量 x (apfu)は最も信頼性が高いと結論付けられる。見積もられた x の誤差は±0.04 apfuである。さらに600 cm⁻¹および1090 cm⁻¹付近のピークから得られた次の関係式 $w_{600} = 611.6(2) - 13.8(4)x$ ($R^2 = 0.98$), $w_{1090} = 1098.8(3) - 13.5(5)x$ ($R^2 = 0.96$)を相補的に用いることで、より正確な緑簾石のFe³⁺含有量の見積りにつながるだろう。

キーワード：ラマン分光、緑簾石、クリノゾイサイト、鉄含有量

Keywords: Raman spectroscopy, Epidote, Clinozoisite, Fe content

ポスター | R4：地球表層・環境・生命

■ 2023年9月15日(金) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

R4：地球表層・環境・生命

12:00 ~ 14:00

[R4P-01] アラゴナイトとカルサイトを含有する人工飼育サンゴの骨格組織観察

*甕 聡子¹、波利井 佐紀²、富岡 尚敬³、伊藤 元雄³ (1. 山形大・理、2. 琉大・熱生研、3. JAMSTEC・高知コア研)

12:00 ~ 14:00

[R4P-02] 陽イオンの水和状態の違いが炭酸塩鉱物形成プロセスに与える影響：非水和溶媒を用いた検討

*岩根 直¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹、永井 隆哉¹ (1. 北海道大・院理)

12:00 ~ 14:00

[R4P-03] 超高感度STEMイメージング法を用いたクロシドライト石綿断面微細組織観察

大西 市朗¹、*三浦 颯人¹ (1. 日本電子株)

アラゴナイトとカルサイトを含有する人工飼育サンゴの骨格組織観察

Texture observation for the skeletons consisting of aragonite and calcite of culturing scleractinian corals

*甕 聡子¹、波利井 佐紀²、富岡 尚敬³、伊藤 元雄³

*Satoko MOTAI¹, Saki Harii², Naotaka Tomioka³, Motoo Ito³

1. 山形大・理、2. 琉大・熱生研、3. JAMSTEC・高知コア研

1. Yamagata University, 2. Univ. of Ryukyus, 3. KOCHI, JAMSTEC

造礁性サンゴは主に熱帯・亜熱帯の浅海で体内の褐虫藻と共生する動物であり、炭酸カルシウム (CaCO_3) で構成される外骨格を持つ。これまで造礁性サンゴ骨格はアラゴナイトの多結晶集合体であると考えられてきた。しかし、近年になって、低温海域の南極海に生息し褐虫藻を持たない種や、海水の元素組成比が現在と異なる白亜紀に、カルサイトが骨格構成鉱物のサンゴがいることが報告されている (Stolarski et al., 2007; Stolarski et al., 2021)。本研究では、造礁性サンゴの石灰化における多形選択の過程および骨格形成過程について検証するため、カルサイトの析出しやすい環境下でサンゴを飼育し、骨格の微細組織観察を行った。カルサイトを形成させるため、共生藻から隔離した造礁サンゴ幼生 (*Acropora* sp.) をカルサイトが析出しやすいとされるMg/Caモル比2.0以下の海水中で保持した。その後、ペプチド試薬 (Hym-248) の添加により稚ポリプへと変態を促し石灰化を開始させ、1~2週間飼育した。生体部は次亜塩素酸ナトリウムで除去した。得られた骨格は6回対称のセプタで形成されるコラライトと底盤を持つ典型的な造礁サンゴ骨格構造を有することを、光学顕微鏡下で確認した。骨格は樹脂包埋し、その成長方向に平行な断面を研磨した。高知コア研究所に設置されている分析走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) で骨格中の元素マッピングと、ラマン顕微鏡 (RAMANtouch, Nanophoton, Osaka) による分析から、骨格のMgに乏しい領域にはアラゴナイト、Mgに富む領域にはカルサイトが分布すること確認された。集束イオンビームで骨格底盤とセプタの下部に位置するアラゴナイト-カルサイト両領域を含む薄膜を作成し、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。SEM-EDSによる元素マッピングとRaman分析により、サンゴ骨格の下部にあたる底盤に集中してカルサイトが分布し、上部にアラゴナイトが分布することが示された。このことから、石灰化の初期にカルサイトが析出するような環境が続き、その後アラゴナイトのみを析出するような環境に変化したと考えられる。TEM-EDSによる元素マッピングにて、Mgに富む領域とMgに乏しい領域を確認した。制限視野電子線回折像による鉱物相同定では、Mgに富む領域にカルサイト粒子、Mgに乏しい領域にアラゴナイト粒子が存在することが確かめた。組織観察から骨格底盤下部で粒径100 nm程度の粒状、底盤上部にあたるセプタ下部では数 μm の粒径の粒状や針状の結晶が骨格を構成していることが示された。粒界には10 nm程度の空隙がみられる場合がある。細粒部と粗粒部の境界は、Mgの濃度境界と一致しない。よって、結晶粒径と鉱物相の変化には関連性がないと考えられる。共生藻を有するサンゴ骨格の観察から、底盤とセプタで骨格の形成方法が異なることが示唆されている (Sugiura et al., 2021)。そのため、粒径の変化は底盤とセプタという骨格構造の違いに起因している可能性がある。ただし、本研究の観察試料は共生藻が排除されたサンゴ骨格であり、今後共生藻の影響を加味して検討する必要がある。Stolarski et al., 2007, *Science*, 318, 92-94. Stolarski et al., 2021, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 118, e2013316117. Sugiura et al., 2021, *CrystEngComm*, 20, 3693-3700

キーワード：造礁性サンゴ、バイオミネラリゼーション、アラゴナイト、カルサイト

Keywords: reef-building coral, biomineralization, aragonite, calcite

陽イオンの水和状態の違いが炭酸塩鉱物形成プロセスに与える影響：非水和溶媒を用いた検討

Formation process of carbonate minerals in nonaqueous solvents

*岩根 直¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹、永井 隆哉¹

*Naoki Iwane¹, Jun Kawano¹, Ayako Shinozaki¹, Takaya Nagai¹

1. 北海道大・院理

1. Hokkaido Univ. Sci

はじめに

炭酸塩鉱物はCO₂のリザーバーとして有用であり、その形成メカニズムについては古くから研究が行われてきた。近年、非晶質炭酸カルシウム（ACC）を前駆物質とする結晶の形成過程が注目を集め、数多くの研究が行われた結果、その形成過程は、従来想像されてきたよりも多様であることが明らかになっている。このような形成プロセスを決定づける大きな要因は、陽イオンの水和状態の違いであると考えられる。特に溶存Mgイオンは、ACCの安定性や、最終的に形成する結晶相に、大きな影響を与えることが知られているが、溶液中で強い水和殻を形成しており、その水和状態の違いが、炭酸カルシウムの形成プロセスに大きな影響を与える可能性がある。

そこで私たちは、誘電率や双極子モーメントが水と比較的近いホルムアミド(HCNH₂)を、水と一定の割合で混合した非水和溶媒を用いることで、陽イオンの水和状態をコントロールすることを試みた。その条件下でMg-Ca-CO₃系の合成実験を行い、形成相やそれらの相転移の様子を確認することで、Mgイオンの水和が炭酸塩形成プロセスに与える影響について考察した。さらに、Mgイオンは、その脱水和のしにくさから、固相には取り込まれにくいことが知られてきたことから、水和状態をコントロールすることによる生成物への取り込み量の変化もあわせて検討する。

手法

本研究では、溶媒として水とホルムアミドを混合したものをを用いた。このとき溶媒中のホルムアミドが体積比で0,10,25%となるように調整した。それらを用いて、CaCl₂・2H₂OとMgCl₂・6H₂Oをそれぞれ10mM含む溶液と、Na₂CO₃を20mM含む溶液を50mLずつ作成し、混合することで炭酸塩を合成した。混合後は密閉し、25°Cに設定したインキュベーター内で溶液を攪拌した。混合直後、1時間、2時間、24時間後に実験溶液をろ過することで析出物を回収し、デシケーター内で1日乾燥した。その後、粉末X線回折装置により回収試料の相の同定を行うとともに、SEM-EDSを用いて形態観察及び組成分析を行った。

結果と考察

いずれの実験においても溶液混合直後に白濁が生じた。回収した析出物について粉末X線回折実験を行った結果、これらは非晶質相であることが明らかになった。EDSを用いて定性分析を行ったところ、これらはある程度のMgを含むACCであることが確認された。溶媒として水のみを用いた実験では、1時間後に回収された析出物は大部分が同様の非晶質であった。しかし、2時間経過後に回収された析出物はほとんどがモノハイドロカルサイトの結晶となっており、溶媒媒介転移が起こったことが示唆された。それに対して、溶媒として10%ホルムアミドを混合した溶液を用いた実験では、1時間経過後の析出物はほぼすべてモノハイドロカルサイトであった。水溶液中におけるACCの安定性には、溶存するMgイオンが寄与しているとの報告もあることから、本研究の結果は、非水和溶媒を用いたことによるMgイオンの水和状態の違いが、ACCの安定性に影響を及ぼしたものと考えられる。

一方、25%ホルムアミドを混合した溶液を用いた実験においては、混合直後にはACCであった析出物が1時間後にはMgを約10%含有しているカルサイトとなっていたことが、X線回折ピーク位置の解析から確認された。この結果は、水和状態の違いがACCから転移する結晶相にも影響を与えている可能性を示唆している。さらに非水和溶媒の割合を変えた環境で実験を行うことにより、Mgイオンの水和の影響を、定量化して解

析することができるようになると期待できる。

キーワード：炭酸塩鉱物、水和、非晶質炭酸カルシウム

Keywords: Carbonate minerals, Hydration, Amorphous calcium carbonate

超高感度STEMイメージング法を用いたクロシドライト石綿断面微細組織観察

Observations of nano-texture for crocidolite asbestos by using an ultra-highly sensitive STEM imaging method.

大西 市朗¹、*三浦 颯人¹

Ichiro Ohnishi¹, *Hayato Miura¹

1. 日本電子(株)

1. JEOL Ltd.

はじめに：角閃石系石綿の一つであるクロシドライト石綿は、微細化しやすく、吸引力が高いことから、6種類の石綿の中でも人体への毒性が最も高いと考えられている。クロシドライト石綿の微細化に関しては、これまで多くの研究がなされている。Ahn and Buseck(1991)[1]は、高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)法を用いてクロシドライト石綿断面の観察を行い、クロシドライト石綿が多結晶の微繊維の集まりであり、微繊維内外に多くの積層不整や層状ケイ酸塩などが存在することを明らかにし、多結晶粒界や積層不整に沿って繊維が微細化する可能性を示唆した。しかしながら、微細化のメカニズムを明らかにするためには、積層不整などのより詳細な観察が必要である。近年急速に発達した高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)法や環状明視野STEM(ABF-STEM)法を用いたクロシドライト石綿断面の原子分解能観察も試みられてはいる(例えば、[2, 3])ものの、微繊維内外の積層不整や層状ケイ酸塩は電子線に非常に弱く、詳細な構造解析には至っていない。最近、超高感度STEMイメージング法の一つとして、最適明視野STEM(OBF-STEM)法が開発された[4]。OBF-STEM法は、従来のABF-STEM法と比較して約2桁程度高い感度で像観察ができることから、従来ではSN比が低く観察が困難だった低電子線照射条件においても、高コントラストでの試料観察が可能となり、電子線敏感材料であるゼオライトや有機金属錯体の原子分解能観察が実現されるようになった。本研究では、OBF-STEM法を用いて、クロシドライト石綿の微細組織観察を試みた。**実験方法：**試料はケープ産クロシドライト石綿を用いた。石綿繊維をエポキシ樹脂に包埋後、日本電子製イオンミリング装置・イオンスライサを用いて断面薄膜試料を作製した。OBF-STEM観察には、8分割STEM検出器を搭載した300kV収差補正S/TEM・JEM-ARM300F2を用いた。OBF-STEM観察時の加速電圧は300kV、プローブ電流は4pAである。**結果&考察：**図1はクロシドライト石綿断面の原子分解能OBF-STEM観察結果である。クロシドライト石綿の微繊維の隙間にはしばしば層状ケイ酸塩が観察され、クロシドライトと層状ケイ酸塩は特定の結晶学的方位関係を有して接合している。OBF-STEM観察により、クロシドライトおよび層状ケイ酸塩のシリコンや鉄の原子サイトのみならず、ナトリウムや酸素といった軽元素の原子サイトまで明瞭に可視化されており、クロシドライトと層状ケイ酸塩は(010)面にて、酸素とナトリウムを共有して接合していることが明らかとなった。また、層状ケイ酸塩の層間には明瞭な原子の存在を示すコントラストが認められないことから、存在する層状ケイ酸塩が層間にイオンを含まないタルク様の層状ケイ酸塩であることが示唆された。HRTEMを用いた先行研究[1]では、タルクではなく、層間にアルカリイオンを内包する雲母の存在が示唆されており、これらの違いは石綿の産地の違いによる層状ケイ酸塩の形成条件の違いを反映しているのかもしれない。以上のように、OBF-STEM法はクロシドライト石綿中に存在する層状ケイ酸塩鉱物などの電子線損傷を受けやすい構造の観察に有効であることが分かった。OBF-STEM法を用いることで、石綿の内部構造を詳細に調べることが可能となり、今後、微細化のメカニズムを解明する手掛かりが得られると期待できる。**引用文献：**[1] J.H. Ahn & P.R. Buseck (1991) *Am. Min.*, **76**, 1467-1478, [2] 大西 & 西岡(2010) 日本鉱物科学会2010年年会講演要旨集R5-03, [3] I. Ohnishi (2022) *JEOL News*, **57**, 1, 23-27, [4] Ooe et al. (2021) *Ultramicroscopy* **220**, 113133.

キーワード：石綿、クロシドライト、走査透過電子顕微鏡法、最適明視野走査透過電子顕微鏡法

Keywords: asbestos, crocidolite, scanning transmission electron microscopy, optimum bright-field STEM

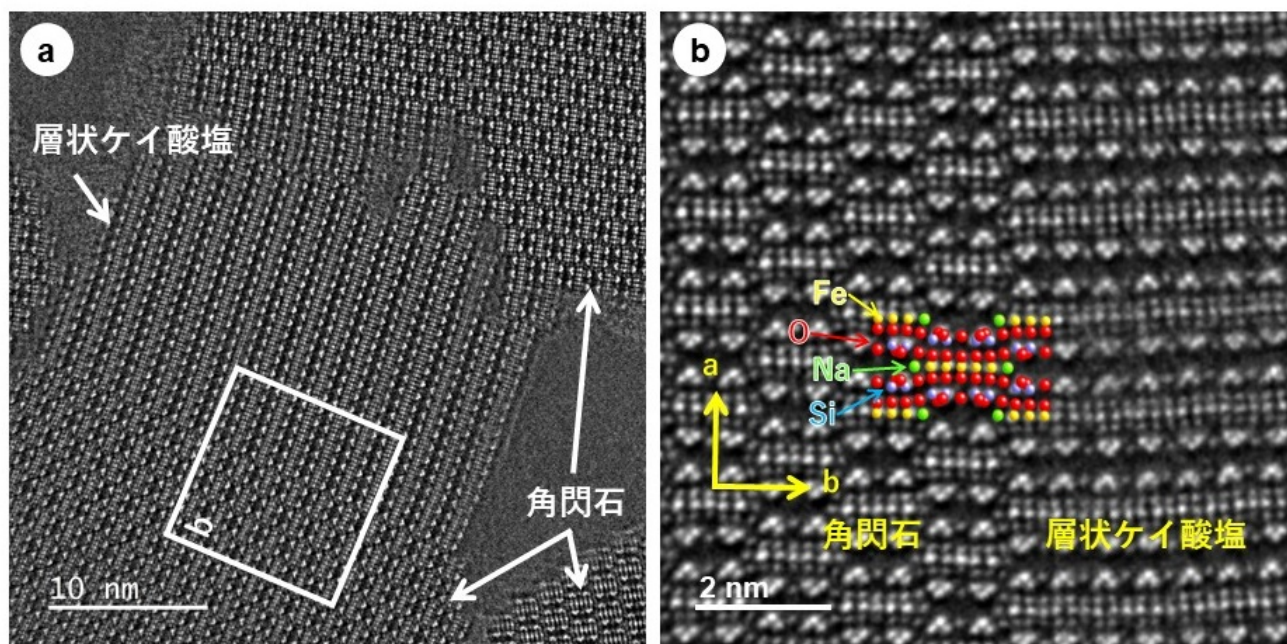


図1(a)クロシドライト石綿中の層状ケイ酸塩OBF-STEM像。
(b)角閃石と層状ケイ酸塩の界面の原子分解能OBF-STEM像

ポスター | R7: 岩石・鉱物・鉱床 (資源地質学会との共催セッション)

■ 2023年9月15日(金) 12:00 ~ 14:00 | 83G,H,J 杉本キャンパス

R7: 岩石・鉱物・鉱床 (資源地質学会との共催セッション)

12:00 ~ 14:00

[R7P-01] 北海道然別地域産蛍光オパール¹の蛍光スペクトルおよび蛍光寿命

*飯森 俊文¹、藤井 悠菜² (1. 室蘭工大・院工、2. 室蘭工大・工)

12:00 ~ 14:00

[R7P-02] 石川県富来鉱山生神地区の変質帯と鉱床の形成温度の推定

「発表賞エントリー」

*川崎 大樹¹、濱田 麻希¹ (1. 金沢大学)

12:00 ~ 14:00

[R7P-03] 愛媛県八幡浜市に産出する含クロム石榴石脈

*延寿 里美¹、白勢 洋平¹、島村 洋輔 (1. 愛媛大学・理)

12:00 ~ 14:00

[R7P-04] 茨城県常陸太田市妙見山リチウムペグマタイトの成因

「発表賞エントリー」

*石寄 拓海¹ (1. 秋田大・院資源)

12:00 ~ 14:00

[R7P-05] 山口県東部、玖珂層群に胚胎する層状マンガン鉱床～荒瀬谷鉱山・倉谷鉱山

「発表賞エントリー」

*秋本 悠作¹、永島 真理子¹、大和田 正明¹ (1. 山口大・創成科学)

12:00 ~ 14:00

[R7P-06] 秋田県荷葉岳大黒溶岩に含まれている灰長石巨晶の包有物からの成因の考察

「発表賞エントリー」

*西脇 健凱¹、越後 拓也¹ (1. 秋田大学・院国際資源)

12:00 ~ 14:00

[R7P-07] 海底火山活動地域に産する玉髓の形成過程2 秋田県男鹿地域

*佐野 菜津子¹、宮本 毅²、栗林 貴弘¹、長瀬 敏郎³ (1. 東北大・院理、2. 東北大・東北アジア研セ、3. 東北大・総学博)

12:00 ~ 14:00

[R7P-08] 福徳岡ノ場の2021年噴火由来軽石に見られるクリストバライトを含む長石集合体岩片

*吉田 健太¹、沢田 輝²、丸谷 由³、松田 渉³ (1. 海洋研究開発機構、2. 富山大学、3. ネコのわくわく自然教室)

12:00 ~ 14:00

[R7P-09] 伊豆－マリアナ前弧域のマントル加水作用とマグマ形成史

*山岡 璃音¹、秋澤 紀克¹、市山 祐司²、田村 明弘³、森下 知晃³ (1. 東大、2. 千葉大、3. 金沢大)

12:00 ~ 14:00

[R7P-10] 北部マリアナトラフ、Central Grabenの最上部マントルの不均質性について－KR02-01航海から得られたかんらん岩類の(再)微細構造解析

*針金 由美子¹、田村 明弘²、仙田 量子³、森下 知晃²、山下 浩之⁴ (1. 産業技術総合研究所、2. 金沢大学、3. 九州大学、4. 神奈川県立生命の星・地球博物館)

12:00 ~ 14:00

[R7P-11] 北極圏ウラル，ライ・イズ岩体の直方輝石に富む変成カンラン岩の形成過程

*石丸 聡子¹、 藺田 梨衣¹、 三浦 真^{2,3}、 シュメレフ ウラジミール⁴、 荒井 章司³ (1. 熊大、 2. GIA、 3. 金沢大、 4. Zavaritskii Inst. Geol. Geochem., RAS)

北海道然別地域産蛍光オパール¹の蛍光スペクトルおよび蛍光寿命

Fluorescence spectra and fluorescence lifetime of photoluminescent opal coming from Sikaribetu area

*飯森 俊文¹、藤井 悠菜²*Toshifumi Iimori¹, Yuna Fujii²

1. 室蘭工大・院工、2. 室蘭工大・工

1. Muroran Tech. Eng., 2. Muroran Tech.

北海道然別地域で産出されるオパールは、紫外線を照射すると多彩な蛍光色を示すことが知られている。この蛍光オパールについてこれまでにいくつかの調査が行われ、オパールの元素組成と蛍光色との関係についての研究などが報告されてきた。しかし、蛍光オパールの蛍光の起源については不明であった。我々のグループでは、蛍光オパールがなぜ蛍光を示すのか明らかにすることを旨とし、2020年から研究に取り組んできた。本研究では、蛍光オパールの蛍光特性のキャラクタリゼーションについて報告する。

蛍光オパールを乳鉢で粉碎し、粉末状の試料を作成して蛍光スペクトルを測定した。サンプルとして用いた蛍光オパールは、黄色やオレンジ色など様々な色の蛍光を示していた。オレンジ色に発光する部分を選別して粉碎し蛍光スペクトルを測定したところ500から700 nmにかけてブロードな蛍光バンドが確認された。蛍光スペクトルの極大は約600 nmに見られた。蛍光励起スペクトルを測定したところ358, 410, 475 nmにピークが見られた。これは有機分子に特有の振動構造であると考えられる。蛍光寿命を測定したところ、3成分の蛍光減衰曲線でフィッティングできた。平均蛍光寿命 ($\langle \tau \rangle$) は試料によって変化が見られたが、約8 nsであった。蛍光オパールの黄色い蛍光を示す部分を選別して測定したところ、蛍光スペクトルの極大波長は543 nm、蛍光励起スペクトルは約408, 355 nmに極大を示し、 $\langle \tau \rangle = 9$ nsであった。

オレンジ色に発光する部分を粉碎してエタノールを加えると、蛍光が青白く変化することを見いだした。そこでエタノールを添加したオパールをろ過し、粉末とろ液に分離した。ろ液は紫外光照射により青白い蛍光を示した。メタノール、アセトン、トルエン、ヘキサンを用いても同様の蛍光を示したが、蛍光スペクトルの形状に変化が見られた。したがってオパールには有機溶媒に溶解しやすい蛍光物質が含まれていることが明らかになった。エタノール抽出物は400-600 nmの範囲に蛍光スペクトルを示し、422および446 nmに鋭いピークを示した。蛍光励起スペクトルを測定したところ、404および383 nmにピーク、418-420 nmにショルダーバンドが見られた。鋭いピークは有機分子に特有の振動構造であると考えられる。また励起波長が変化すると蛍光スペクトルの形状も変化した。ヘキサンで抽出した試料の蛍光および蛍光励起スペクトルは、エタノールの場合と同様の特徴を示した。トルエンで抽出した試料は409 nmに比較的強い蛍光励起ピークを示し、420 nmにショルダーバンドを示した。蛍光寿命を測定したところ2成分で蛍光減衰曲線をフィッティングでき、 $\langle \tau \rangle$ はおよそ8 nsであった。また抽出に用いる溶媒によって蛍光寿命は少し変化した。

以上の結果を総括すると、次のことが明らかになった：

- (1) 蛍光オパールの蛍光物質は有機分子であることが強く示唆される
- (2) 少なくとも2種類の蛍光分子が存在する
- (3) 溶媒によって抽出物の組成が変化する

2023年に、田中らにより新鉱物である「北海道石」が発見された。北海道石は、ベンゾ[g,h,i]ペリレンを構成成分とする鉱物であり、紫外線を照射すると黄色～黄緑色の蛍光を示すことが知られている。また鹿追町で産出する鉱物には、北海道石とともに、コロネンを構成成分とする鉱物カルパチア石が含まれているとされている。過去の文献 (Aihara et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. (1970)) によると、ベンゾペリレンの吸収スペクトル (溶媒ヘキサン) は405 nmに弱いピーク、383 nmに強いピークを示す。またコロネン (溶媒ベンゼン) は428, 419 nmに弱いピーク、410 nmに強いピークを示す。蛍光オパールへのヘキサン抽出物の蛍光励起スペクトルは、ベンゾペリレンの吸収スペクトルと波長はほぼ一致するが、383 nmのピークの大きさが文献と比べ

て弱い原因は不明である。トルエン抽出物は409 nmに蛍光励起ピークを示し、コロネンの吸収スペクトルと一致した。またヘキサン中コロネンは8.0 nsの単一指数関数の蛍光寿命を示すとされており(Davenport et al., Biophys. J. (1996)), 本研究で得られた $\langle\tau\rangle$ と近い。したがってオレンジ色の蛍光を示すオパールにはコロネンが含まれていると考えて矛盾しない。ベンゾペリレンやコロネンなどの多環式芳香族化合物分子は、パイスタッキングの構造によって発光色が変わる可能性がある。講演では、分子結晶中の特異的な会合状態が蛍光オパールの蛍光色の起源になっている可能性等も議論する予定である。

キーワード：オパール、北海道石、蛍光有機分子

Keywords: Opal, Hokkaidoite, Fluorescent organic molecules

石川県富来鉱山生神地区の変質帯と鉱床の形成温度の推定

The alteration zone and estimation of formation temperature of the deposit in Urukami area, Togi gold silver deposit in Ishikawa Prefecture.

*川崎 大樹¹、濱田 麻希¹

*Taiju Kawasaki¹, Maki Hamada¹

1. 金沢大学

1. Kanazawa University

富来鉱山は石川県羽咋郡志賀町に位置する浅熱水金銀鉱脈鉱床である。富来鉱山の周辺には新第三紀中新世穴水累層群輝石安山岩が分布する。先行研究ではエレクトラム、フィシェー鉱、ウィッテンボガード鉱、セレンに富むピアース鉱、 Ag_2S - Ag_2Se 固溶体鉱物、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱、 α -ブラス、自然ビスマス、錫石および自然銅の産出について報告しており、これらの鉱物組み合わせから低硫化鉱床およびセレンタイプに分類されると報告している (Hamada et al. 2022)。しかし分類された鉱床タイプでは角銀鉱、濃紅銀鉱、淡紅銀鉱および四面銅鉱などが報告されているため、富来鉱山からも産出する可能性がある。これらの鉱石鉱物を形成する鉱液は、形成時に周囲の岩石に変質を引き起こし、鉱液の性質や鉱液との距離に対応する変質帯を形成する。そのため、変質帯を調査することにより鉱床を形成した鉱液の性質を解明できる可能性があるが、富来鉱山においては鉱液について検討がされていない。本研究では富来鉱山の形成に関わった鉱液の性質を解明するため、生神地区に分布する変質帯、産出する鉱石鉱物および鉱床の形成温度を決定する。試料は東郷三番坑内および東郷三番坑周辺で、それぞれ15試料および23試料を採取した。すべての試料を水簸した後に粉末X線回折測定を行い、試料中に含まれる粘土鉱物を同定した。東郷三番坑内では坑道入口から緑泥石/モンモリロナイト混合層鉱物 (38、45、49、66、70、71、75.5 m)、モンモリロナイト (33、60、86.5、92、95 m)、イライト/モンモリロナイト混合層鉱物 (66、70 m) が分布していることが明らかになった。東郷三番坑周辺では、三番坑入口周辺の約100 mの範囲にイライトおよびモンモリロナイト、川沿いおよび三番坑入口周辺の約300 mの範囲にイライト/モンモリロナイト混合層鉱物および緑泥石が分布する。東郷三番坑入口より200 m以北ではカオリナイト、緑泥石およびイライトが試料中に含まれていたが、イライトのポリタイプが続成変質の初期段階にみられる $1M_0$ であったことから、この地点で確認したカオリナイト、緑泥石およびイライトは続成変質作用により形成した粘土鉱物であると考えられる。また、富来鉱山周辺に分布している安山岩中で斜長石が雲母類、直方輝石が雲母類および緑泥石に変質している。以上の結果をまとめると、東郷三番坑内では主に緑泥石/モンモリロナイト混合層鉱物帯およびモンモリロナイト帯、坑道入口より100 mの範囲にはイライト・モンモリロナイト帯、さらにその周囲300 mの範囲にイライト/モンモリロナイト混合層鉱物帯およびプロピライト帯が分布していると考えられる。東郷三番坑坑道内では、入口より46 mおよび52 mには赤褐色に汚濁した石英脈中がみられる。石英脈中にエレクトラム、 Ag_2S - Ag_2Se 固溶体鉱物、角銀鉱、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱、青銅が鉱石鉱物として産出する。脈石鉱物は石英、氷長石、方解石である。東郷三番坑の鉱脈の形成温度を、エレクトラム-閃亜鉛鉱温度計 (Barton and Toulmin, 1966; Shikazono, 1985) を用いて算出した。この式を利用するにあたり、二つの仮定を設定した。一つは、本研究で産出を認めた Ag_2S - Ag_2Se 固溶体鉱物は輝銀鉱であるという仮定である。もう一つは、富来鉱山ではエレクトラム、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱および輝銀鉱は一つの集合体として産出していないが、鉱脈中の狭い範囲での産出が認められたため、同時期に形成したとする仮定である。得られた富来鉱山の鉱床形成温度は171-215°Cである。低硫化鉱床は150-250°Cの中性の天水主体の鉱液により形成されることが報告されている (White and Hedequist, 1995)。この温度とエレクトラム-閃亜鉛鉱温度計を用いて求めた東郷三番坑の鉱脈の形成温度は一致している。さらに、東郷三番坑内で緑泥石/スメクタイト混合層鉱物およびモンモリロナイト、東郷三番坑周辺でイライト/モンモリロナイト混

合層鉱物といった中性の鉱液により形成される粘土鉱物が多く存在することとは低硫化鉱床の鉱液の性質と一致している。したがって、本研究で明らかとなった鉱床の形成温度および変質帯を形成した鉱液の性質に基づいても低硫化鉱床に分類することができる。

キーワード：富来金銀鉱脈型鉱床、熱水変質、形成温度、低硫化鉱床、セレントタイプ

Keywords: Togi gold-silver vein-type deposit, hydrothermal alteration, formation temperature, low-sulfidation type, Se-type

愛媛県八幡浜市に産出する含クロム石榴石脈

Cr-bearing garnet veins in Yawatahama City, Ehime Prefecture, Japan

*延寿 里美¹、白勢 洋平¹、島村 洋輔

*Satomi ENJU¹, Yohei Shirose¹, Yosuke Shimamura

1. 愛媛大学・理

1. Ehime Univ. Sci.

1.はじめに

石榴石グループの中でも灰礬石榴石、灰鉄石榴石、灰クロム石榴石はウグランダイトと呼ばれ固溶体を形成する。その中でもCrを含有するものは比較的めずらしく、Crの供給源となるクロム鉄鉱とともにクロミタイト、蛇紋岩、輝岩、ロジン岩などに産する(小林, 1986)。多くは脈状や塊状であり、下部地殻や沈み込み帯における熱水変質により形成されるといわれている(Arai et al. 2020; Zhang et al. 2021)。本研究地である愛媛県八幡浜市において、クロム鉄鉱を伴わず鏡肌を有する特徴的な含クロム石榴石脈が確認されたため報告する。

2.地質背景・研究手法

調査地は愛媛県八幡浜市の沿岸部であり、三波川帯中の角閃岩や角閃石岩等から構成される川舞岩体(石本, 1973)に位置する。野外調査を行い、採取した試料に対し粉末X線回折装置RIGAKU製Ultima IVやエネルギー分散型X線分析装置を装着した走査型電子顕微鏡 JEOL製JSM-6510LVを用いて分析を行った。

3.結果と考察

含Cr石榴石脈を含む輝岩岩体は10×2 mほどで周囲の角閃石岩の片状構造に沿ってレンズ状の産状をとっていた。石榴石脈は角閃石岩との境界付近の輝岩中に分布していた。輝岩は粗粒な透輝石と少量の斜長石、そして粒間や脈に産するクリノクロア石、アクチノライトから構成される。試料採集の際に脈に沿って割れるため、石榴石脈のほとんどは輝岩試料の表面に平坦な脈として産する。灰クロム石榴石に似た濃い緑色を示し、厚さは10-100 μmで、試料表面側は直線的で鏡肌もみられ、輝岩側は湾曲し粗粒な粒子間に伸びた不明瞭な境界を有する。一部の試料では表面の脈に平行な脈が試料内部でも見られ、二本の脈の間は破碎帯が形成されていた。試料内部の脈は両側で湾曲した不明瞭な境界を示す。破碎帯は粗粒部と鉱物種が類似する一方で、アクチノライトの量が多いことや透輝石中のCr量が粗粒部よりも少ないという違いが見られた。分析した石榴石のほとんどが灰礬石榴石であり、Al、Fe、Crを同程度含有していた(Grs_{36-42} , And_{28-44} , Uv_{20-34})。

本産地の石榴石脈の形成には輝岩の変形過程が大きくかかわっていると考えられる。まず、輝岩が変形を受け破碎帯が形成される。その際、熱水によって破碎帯中の岩片の隙間や粗粒部の脈においてアクチノライトが形成される。その後、再び変形が起き破碎帯と粗粒部の境界にて石榴石脈や鏡肌が形成されるというモデルが想定される。石榴石脈や輝岩にはクロム鉄鉱が見られなかったため代わりのCr供給源を考える必要があるが、透輝石中の微量のCr (0.3-0.5 wt%)が関与しているのかもしれない。また、本産地の石榴石はAl、Fe、Crをほぼ同量含む中間的な組成をとるのも特徴的である。蛇紋岩中の石榴石は灰クロム石榴石と灰鉄石榴石の間の組成、輝岩中の石榴石は灰クロム石榴石と灰礬石榴石の間の組成をとることが多い(Kobayashi, 1986; Arai et al., 2020)。ロジン岩中のものでは灰鉄石榴石から中間的な組成がみられた(Zhang et al., 2021)。本産地の組成の傾向は透輝石のFe含有量が大きい(Mg# = 80-82)ことや周辺に分布している蛇紋岩の小岩体の影響が考えられる。

キーワード：含クロム石榴石、輝岩

Keywords: Cr-bearing garnet, pyroxenite

茨城県常陸太田市妙見山リチウムペグマタイトの成因

Genesis of Lithium Pegmatites from Myokenzan, Ibaraki Prefecture, Japan

*石寄 拓海¹

*Takumi Ishizaki¹

1. 秋田大・院資源

1. Akita Univ.

1.はじめに 茨城県常陸太田市に位置する妙見山リチウムペグマタイトは、日本有数のリチウムペグマタイトであり、鉱物組み合わせからLCTペグマタイトに分類される(櫻井ほか, 1977)。本ペグマタイトに産する鉱物記載は多くの研究者によってなされている(櫻井ほか 1977; Matsubara, et al. 1995)。また、本ペグマタイトの周辺には前期白亜紀に貫入した含ザクロ石両雲母花崗岩をはじめとする花崗岩類が複数分布している。この含ザクロ石両雲母花崗岩を形成した花崗岩質マグマの結晶分化によって本ペグマタイトが生成したと推定されているが(石原, 2010), 確証は得られていない。今回, 妙見山周辺の岩相分布や産状の記載, 本ペグマタイトの構成鉱物の記載, 花崗岩類及び変成岩類の微量元素組成分析, 花崗岩類におけるザクロ石-黒雲母温度計による花崗岩類の形成温度の推定を行うことで, ペグマタイトの起源となった花崗岩質マグマの検討を行った。

2.研究手法 妙見山リチウムペグマタイト周辺の地表踏査を行い, 岩相及び産状の記載を行った。薄片観察とXRF分析結果に基づき岩石種を決定し, SEM-EDSにより鉱物化学組成を決定した。花崗岩類の形成温度の推定はHodges and Spear (1982)のザクロ石-黒雲母温度計を用いて行った。**3.岩相分布** 妙見山周辺には砂質片麻岩, 輝石角閃石石英斑れい岩~斑れい岩, 黒雲母角閃石トータル岩~石英閃緑岩及び角閃石トータル岩, 角閃石黒雲母花崗岩及び黒雲母花崗岩, 含ザクロ石白雲母黒雲母花崗岩といった多様な岩相が分布する。**4.ペグマタイトの構成鉱物** 本ペグマタイトは構成鉱物によって, Type I: 石英, 長石, 白雲母, リチウム鉱物 Type II: 石英, 長石, 白雲母 Type III: 石英, 長石, 白雲母, 黒雲母 Type IV: 石英, 長石, 黒雲母 の4種類に分けられる。Type I~IVペグマタイトはザクロ石を一部伴う。**5.全岩化学元素組成** 化学組成の分析結果から, 花崗岩類のアルミナ飽和度を求めたところ, $ASI \geq 1.1$ の岩石は含柘榴石白雲母黒雲母花崗岩のみで黒雲母花崗岩, 角閃石黒雲母花崗岩は $ASI \leq 1.1$ を示した。Li濃度は角閃石黒雲母花崗岩で96ppmと最も高く, 次いで砂質片麻岩, 含柘榴石白雲母黒雲母花崗岩であった。**6. ザクロ石-黒雲母温度計** 温度計の結果から, 本ペグマタイトはリチウム鉱物の産出する最も分化の進んだペグマタイトに近づくに従ってザクロ石-黒雲母温度計で見積もられた固結温度が低くなる傾向にあることがわかった。**7.考察** 鉱物記載から, 本ペグマタイトの構成鉱物が黒雲母を主体とするType IVから白雲母を主体とするType Iに変化したことが判明した。また, 温度計の結果はType IVからType Iに近づくに従って花崗岩質マグマの固結温度が低下したことを示す。このことから本ペグマタイトはType IVからType Iにかけて結晶分化作用が進んだと考えられる。リチウムの分配係数は白雲母より黒雲母の方が高く, 白雲母に対しては不適合元素だが, 黒雲母に対しては適合元素となる。本研究で調べた含ザクロ石白雲母黒雲母花崗岩はリチウム濃度が低いが, 白雲母の結晶分化作用によって残余メルトにリチウムが濃集したためと考えられる。以上の結果は, 含ザクロ石白雲母黒雲母花崗岩が妙見山リチウムペグマタイトの関係火成岩であることを示している。

キーワード: 妙見山リチウムペグマタイト、結晶分化作用、ザクロ石-黒雲母温度計

Keywords: Myokenzan Li-pegmatite, crystallization differentiation, garnet-biotite geothermometer

山口県東部，玖珂層群に胚胎する層状マンガン鉱床～荒瀬谷鉱山・倉谷鉱山

Stratiform manganese ore deposits in the Kuga group, eastern Yamaguchi Prefecture: The Arasedani and Kuratani mines

*秋本 悠作¹、永嶋 真理子¹、大和田 正明¹

*Yusaku AKIMOTO¹, Mariko NAGASHIMA¹, Masaaki OWADA¹

1. 山口大・創成科学

1. Yamaguchi Univ. Sci

日本の層状マンガン鉱床は、海底のマンガン団塊やマンガンクラストを含む珪質堆積物が沈み込み帯の付加プロセスで変成作用を受けることで形成されると考えられており、その成因に基づいて、付加プロセスによる低温高压型接触変成作用のみを被った鉱床、その後花崗岩類による接触変成作用を受けた鉱床、緑色岩や赤色チャートに伴う鉱床に大別される (Nakagawa et al., 2011)。山口県東部の玖珂層群には、複数の層状マンガン鉱床が胚胎することが知られている。それらは、構成鉱物に基づき炭酸マンガン鉱型、珪酸マンガン鉱型、酸化マンガン鉱型に区分され、初生的に形成された炭酸マンガン鉱型鉱床が、後期白亜紀の火成活動に伴う花崗岩類の接触変成作用によって珪酸マンガン鉱型に変化すると述べられている (宮本, 1953)。上述した Nakagawa et al. (2011) の議論によれば、付加プロセスによる低温高压型変成作用で炭酸マンガン鉱型を形成したのち、白亜紀貫入岩によって、珪酸マンガン鉱型鉱床を形成したと考えられる。鉱床の形成年代が不明なため、現時点ではこれ以上の議論はできないが、玖珂層群では層状チャートに伴って多数のマンガン鉱床が胚胎されている。特に、岩国市に分布する土生花崗閃緑岩の周囲には、岩体から距離に応じて複数のマンガン鉱床が分布している。そのため、宮本 (1953) で提唱された変成温度と鉱床の種類の間関係を解明するのに適しており、層状マンガン鉱床の形成過程の理解に貢献できる。本研究は、土生花崗閃緑岩周辺の層状チャート中に胚胎するマンガン鉱床 (炭酸マンガン鉱型荒瀬谷鉱山、珪酸マンガン鉱型倉谷鉱山) の形成過程や条件について検討する。玖珂層群はジュラ紀の付加体で、主に泥質岩や砂質岩から構成され、少量のチャート、石灰岩ブロック、緑色岩から構成される。形成年代は古い順からユニット IIIa1a1 に区分される (高見ほか, 1993)。本地域の層状マンガン鉱床はユニット I に分布し、20万分の1 シームレス地質図 (AIST, 2022) によれば、荒瀬谷鉱山と倉谷鉱山は同じチャート層に胚胎している。これらのマンガン鉱床は上述した土生花崗閃緑岩 (東西約 5km, 南北約 4km) の周囲に位置する。土生花崗閃緑岩は、主に角閃石を含む優黒質相と角閃石を含まない優白質相の2つの岩相から構成され、優白質相の構造的上位に後から上昇してきた優黒質相のマグマが定置し、両岩相の境界部ではマグマ混交が起こったと考えられる (秋本ほか, 2022)。荒瀬谷鉱山産の鉱石は主に菱マンガン鉱とバラ輝石から構成される鉱石、ハウスマン鉱、アレガニー石、菱マンガン鉱から構成される鉱石に分類される。本鉱床の菱マンガン鉱 $[(Mn_{0.77-0.85}Ca_{0.10-0.21}Fe_{0.00-0.03}Mg_{0.01-0.03})CO_3]$ は鉄に乏しく、バラ輝石の組成は $(Mn_{4.17-4.25}Ca_{0.14-0.63}Fe_{0.10-0.47}Mg_{0.01-0.08})Si_5O_{15}$ と表される。鉱石鉱物は主に自形～半自形のリンネ鉱などの含Co硫化鉱物から構成され、少量の黄銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱を含む。倉谷鉱山産鉱石の主要構成鉱物はざくろ石とバラ輝石で、これらの粒間を菱マンガン鉱が充填する。ざくろ石ではスペサルティン成分が卓越し $(Sps_{78.7-83.8}Alm_{7.0-14.0}Grs_{4.7-7.7}Adr_{1.3-1.6}Prp_{0.3-1.1})$, Mn ⇄ Fe 置換がみられる。バラ輝石 $[(Mn_{2.70-3.55}Ca_{0.75}Fe_{0.45-1.25}Mg_{0.20})Si_5O_{15}]$ および菱マンガン鉱 $[(Mn_{0.62-0.81}Ca_{0.12-0.30}Fe_{0.05-0.10}Mg_{0.01-0.05})CO_3]$ は、荒瀬谷鉱山の鉱石中に見られるものに比べて鉄に富む傾向がある。主要鉱石鉱物は半自形の輝コバルト鉱・ゲルスドルフ鉱などの含Co, Ni 鉱物で、磁硫鉄鉱、黄鉄鉱、黄銅鉱がそれらの粒間を充填する。珪酸マンガン鉱型倉谷鉱山と炭酸マンガン鉱型荒瀬谷鉱山の鉱石を構成する主要マンガン鉱物の組み合わせの違いや鉄含有量に代表される化学的な特徴の違いは、土生花崗閃緑岩の接触変成作用やそれに由来する熱水に起因すると推定される。一方、主要鉱石鉱物としてコバルトに富む相を含むことは両鉱山共通の特徴であり、起源物質に由来する可能性が示唆

され、このことは層状マンガン鉱床の起源物質とされるマンガン団塊やマンガングラストにCoが比較的多く含まれる(例えば、臼井ほか, 1994)ことによって支持される。

キーワード：玖珂層群、マンガン鉱床

Keywords: Kuga group, manganese deposit

秋田県荷葉岳大黒溶岩に含まれている灰長石巨晶の包有物からの成因の考察

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

*西脇 健凱¹、越後 拓也¹

*Takeyoshi NISHIWAKI¹, Takuya Echigo¹

1. 秋田大学・院国際資源

1. Akita Univ. IRS.

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とかんらん石を包有していることが観察できた。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 # (86%-93%) な部分があり、(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。大黒溶岩上部に産出する灰長石巨晶では縁辺部に幅 100 μm 程度の波状累帯構造が見られたが、大黒溶岩下部に産出する灰長石巨晶には波状累帯構造は見られなかった。また、EPMA の元素マッピング画像では灰長石斑晶内部の Na・Ca 元素濃度に明確な濃淡が見られた。上記 (3) 合体型斜長石の高 An # 領域と灰長石巨晶に近い Cps を示したことは、これらの斜長石が似た環境で成長したことを示唆する。

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、マグマだまりに新鮮なマグマが複数回注入されると、波状累帯構造を持つ斜長石が生成することが知られている (Shcherbakov et al. 2010)。また、メルト中で周期的な温度変化が起きると結晶が大きく成長することから (Mills and Glazner 2011, 2013)、荷葉岳火山のマグマだまりでは、新鮮なマグマが地下深部から複数回注入されることによって、灰長石の成長が促進されたと考えられる。EPMA マッピングの結果より、灰長石巨晶コア部分と (3) 合体型斜長石の高 An # 領域が似た環境で成長したと考えられ、周期的に温度が変化するマグマだまりの中でそのような高 An # 結晶が種結晶となることで著しく粗大な結晶が成長したと結論づけた。

キーワード：灰長石、荷葉岳、EPMA、化学的ゾーニング、結晶成長

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

海底火山活動地域に産する玉髓の形成過程2 秋田県男鹿地域

Formation process of chalcedony at subaqueous volcanism 2 Oga region, Japan

*佐野 菜津子¹、宮本 毅²、栗林 貴弘¹、長瀬 敏郎³

*Natsuko Sano¹, Tsuyoshi Miyamoto², Takahiro Kuribayashi¹, Toshiro Nagase³

1. 東北大・院理、2. 東北大・東北アジア研セ、3. 東北大・総学博

1. Tohoku Univ. Sci., 2. Tohoku Univ. CNEAS, 3. Tohoku Univ. Museum

【はじめに】

玉髓に関する多くの研究は組織を鉱物学的に解析した研究であり地質過程には焦点を当てておらず、玉髓を形成した溶液の起源について触れていないか、触れていたとしても地下から上昇した溶液を想定している場合が多い(例えば、清水・青木, 2001)。この場合、玉髓を形成した溶液は海水を起源とする溶液が地下を循環し上昇してきたと考えられている(宮地ほか, 2003;青木ほか, 2017)。佐野(2022, 卒論)は宮城県奥松島地域に産する玉髓について調査した。調査の結果、奥松島では海水が火砕流堆積物で熱せられることで生じる溶液から玉髓が形成したとすることも可能であるとしたが、実際には地下から上昇した溶液でも説明可能であり、玉髓を形成したシリカ成分の起源を特定できなかった。その原因は、溶液の流入時期を特定できず、火山噴火に伴って形成されたかどうかを確定できなかったことが原因であると考えられる。そこで本研究では、玉髓を形成した溶液の起源、特にシリカ成分の起源を明らかにすることを目的とする。

【手法】

玉髓を形成した溶液の流入が海底火山噴火に伴っていると考えられる秋田県男鹿地域を調査地域に選んだ。地質過程を明らかにするために地質調査を行い、試料を採取した。採取した試料は偏光顕微鏡による薄片観察、EPMA分析、蛍光X線分析(XRF)、粉末X線回折(XRD)、ラマン分光分析をし、鉱物同定や全岩化学組成を決定した。

【結果】

調査露頭は、男鹿半島加茂青砂地域の南東~北西方向に約100 mの海岸線に露出する流紋岩質溶岩からなる。南東から北西に向かって赤褐色を示す結晶質な流紋岩と黒色の黒曜岩が分布する。流紋岩と黒曜岩は石基の結晶化度に違いがあるが斑晶鉱物組み合わせや全岩化学組成は同じである。黒曜岩は南東から北西に向かって塊状からブロック状に変化し、ブロック状の産状を示す部分にはブロック同士の境界に細粒な基質が存在する。流紋岩と黒曜岩の両方にクラックが存在するが、玉髓は黒曜岩のクラックにのみ脈状に分布し、流紋岩中のクラックには存在しない。また、黒曜岩のクラックにはセラドン石を含む緑色の岩脈もあり、セラドン石を含む岩脈と玉髓脈の分布は概ね一致する。露頭上では両者の形成の前後関係は特定できないが、明瞭な境界を持つ。

薄片観察の結果から、黒曜岩は斑晶として斜長石と黒雲母を含み、石基は真珠状組織を示す。セラドン石を含む岩脈では二つの岩相が観察される。一つは黒曜岩と同様の真珠状組織のクラックに細粒なセラドン石が充填した組織である。もう一方は黒曜岩のガラスが存在するものの、ガラスの多くが細粒な斜プチロル沸石や顕微鏡下では同定できない極細粒な結晶に置き換わり真珠状組織が認められない組織であり、結晶の間を細粒なセラドン石が埋める。また、白色を示す岩脈もあり、セラドン石を含む岩脈のうち細粒な斜プチロル沸石が組織の大部分を占めるものと類似した組織を示すが、セラドン石が存在しない。玉髓脈とセラドン石を含む岩脈との境界には細粒な斜プチロル沸石が存在する。

XRDの結果では、黒曜岩では明瞭なピークが認められないのに対し、セラドン石を含む岩脈には斜プチロル沸石に加え、顕微鏡下では同定できない石英のピークが認められる。XRFの結果では、セラドン石を含む岩脈のうち細粒な斜プチロル沸石が組織の大部分を占めるものは、黒曜岩や真珠状組織を示すセラドン石を含む岩脈に比べてSiO₂の量が約3%多く、SrやK₂Oといった海水に含まれる元素も多く含まれる。

【考察】

調査露頭に存在する流紋岩と黒曜岩は石基の結晶化度に違いがあるが斑晶鉱物組み合わせや全岩化学組成が同じであることから、この流紋岩と黒曜岩は一連の溶岩であると考えられる。黒曜岩は露頭上で南東から北西に向かって塊状からブロック状に変化し、ブロック状の産状を示す部分にはブロック同士の境界に細粒な基質が存在することからハイアロクラスタイトの構造であるとみられる。黒曜岩は海水で急冷された溶岩表面部分にあたり、結晶質な流紋岩はゆっくりと冷却された溶岩内部に相当すると考えられる。玉髄やセラドン石を含む岩脈が溶岩内部に認められないことは、玉髄やセラドン石を含む岩脈が形成された際に、溶岩内部がクラックを生じていない状態であったことを示唆する。つまり玉髄やセラドン石を含む岩脈の形成時期は水中に噴出した溶岩の内部が固結するまでの短期間に制約される。玉髄やセラドン石を含む岩脈は火山噴火に伴ってできたと考えられ、玉髄を形成した溶液はハイアロクラスタイトに取り込まれた海水が熱せられて生じた可能性がある。海水が溶液の起源であるとした場合、溶液が関与してできたセラドン石を含む岩脈に、海水中に多く含まれるSrやK₂Oが多いことも整合的である。

キーワード：玉髄、海底火山活動、ハイアロクラスタイト、セラドン石

Keywords: Chalcedony, Subaqueous volcanism, Hyaloclastite, Celadonite

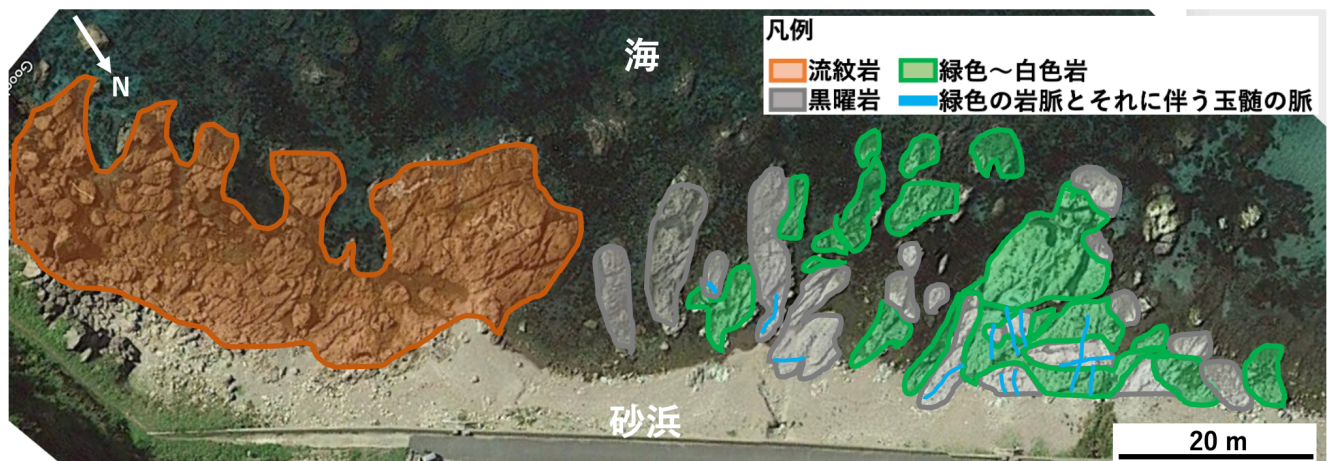


図. 男鹿地域の露頭の全体図

福徳岡ノ場の2021年噴火由来軽石に見られるクリストバライトを含む長石集合体岩片

The occurrence of feldspar-dominated cristobalite-bearing clast found in a drift pumice of the 2021 eruption of Fukutoku-Oka-no-Ba

*吉田 健太¹、沢田 輝²、丸谷 由³、松田 渉³

*Kenta Yoshida¹, Hikaru Sawada², Yu Maruya³, Wataru Matsuda³

1. 海洋研究開発機構、2. 富山大学、3. ネコのわくわく自然教室

1. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), 2. University of Toyama, 3. Necono-Wakuwaku Nature School

小笠原弧の海底火山「福徳岡ノ場」で2021年8月に起きた爆発的な噴火では、多量の軽石が放出されるとともに、大規模な軽石漂流現象が起き、2021年10月の奄美・沖縄地域への漂着を皮切りに、日本列島各地の海岸およびフィリピンや台湾、タイへと軽石の漂着が見られた[1,2]。漂着した軽石はSiO₂=62%, Na₂O+K₂O=8-10%程度で様な粗面岩組成をしていたが、その色や組織は明るい灰色のものから黒色のものまで多様であった [1]。黒色の軽石には高Mgカンラン石 (Fo~90%) 等の初生的な苦鉄質マグマに由来する成分が見られるとともに、磁鉄鉱や黒雲母のナノ結晶が観察され、福徳岡ノ場の粗面岩マグマだまりに苦鉄質のマグマが一部貫入し、水の供給とマグマの酸化を引き起こすことでナノ結晶の晶出とその後の噴火を引き起こしたモデルが提案されている[1,3]。

福徳岡ノ場からの漂着軽石の中には、稀に異質な岩片を取り込んでいるものがある。これまでに苦鉄質岩の特徴を持つもの (高Mgカンラン石やディオプサイドを含む) が[1]で記載がされており、福徳岡ノ場のマグマ供給系と噴火活動に初生的な苦鉄質マグマが関与したことを強く示す証拠となった。本研究では福徳岡ノ場噴火由来の軽石から、新たにアルカリ長石を主成分とする特異な岩片を発見したので、その産状を報告する。

岩片は、茶色と黒色の軽石の複合岩塊の中に、黒色軽石部分に包含される形で産し、大きさは1cm程度で角ばっており、やや暗い灰色をしている。斑晶鉱物として最大で2mmに達する斜長石 (An30程度) を含み、石基は細粒のアルカリ長石から成る。石基のアルカリ長石は空隙や細粒な斜長石の周辺でKに乏しくNa, Caに富む傾向が見られるが、比較的大きな (2mm) 斜長石の周辺ではこの特徴は見られない。岩片断面の1辺にNaに乏しい外殻が見られ、その殻に向けて石基Mgの減少が見られる非対称な不均質性が見られる。

不透明鉱物として鉄硫化物を含み、細粒のルチルおよびアナテースから成るチタン鉱物濃集部も観察された。石基には、多くの場合空隙を伴う形で、クリストバライトの結晶が最大0.1mm程度の大きさで見られる。このクリストバライトは、カソードルミネセンス観察では放射状の組織が見られるとともに、化学組成として0.4%程度のAl₂O₃と0.2%程度のNa₂Oを含む。福徳岡ノ場では、近海のドレッジで得られた軽石試料からも、ガラス質石基の空隙中に晶出するクリストバライトが報告されており、噴火活動が収まっている活動静穏期に火道内で火山ガスとガラスが反応した結果生成したものだと考えられている[4]。本試料のクリストバライトはガラスではなく結晶化した石基鉱物に伴われている点で産状が異なる。

アルカリ長石の化学組成は、空隙周辺でのCa量増加トレンドがCa-Na-Kの三成分図上で850°C程度のソルバスと準平行に並び、これは福徳岡ノ場のマグマだまりで推定される温度 (約930°C) [1] よりやや低い。

以上の観察から、この岩片は噴火に際して破砕した岩石の一部が、噴出するマグマに取り込まれたものであると考えられる。岩片は元々火道を閉塞する岩石の一部で、比較的深部の850°C程度の高温度で、火道閉塞物が火山ガスと反応することで、斜長石の分解とクリストバライトの晶出が起きた可能性が高い。

[1] <https://doi.org/10.1111/iar.12441>

[2] <https://doi.org/10.2343/geochemj.GJ22011>

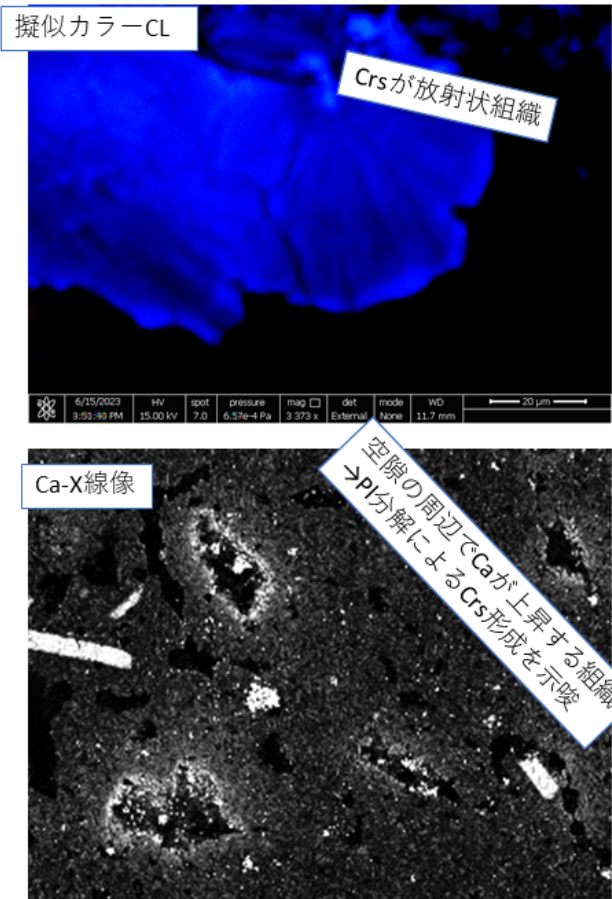
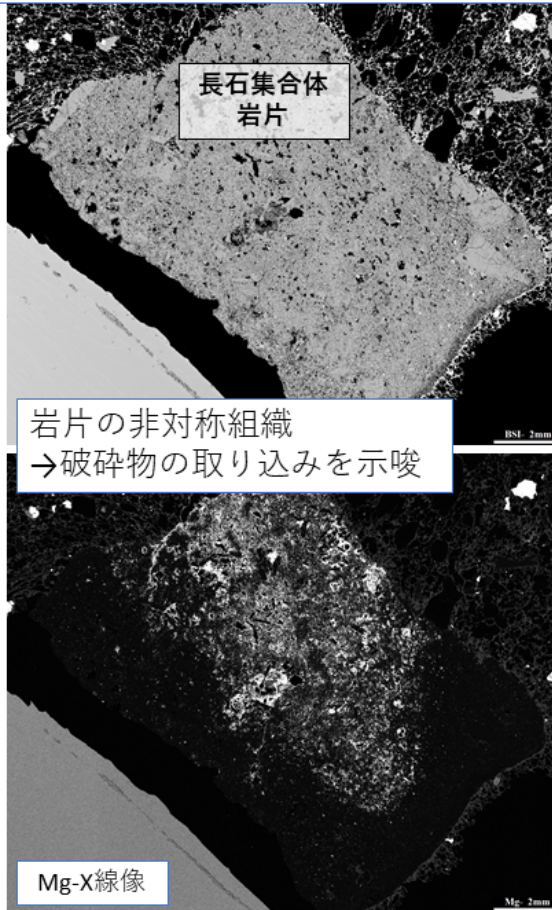
[3] <https://doi.org/10.1038/s41598-023-34301-w>

[4] <https://doi.org/10.31223/X5P06W>

キーワード：福徳岡ノ場、クリストバライト、漂着軽石

Keywords: Fukutoku-Oka-no-Ba, Cristobalite, drift pumice

福徳岡ノ場の2021年噴火由来軽石に見られるクリストバライトを含む長石集合体岩片



伊豆－マリアナ前弧域のマントル加水作用とマグマ形成史

Hydration of the mantle and magma genesis in the Izu-Mariana fore-arc region.

*山岡 璃音¹、秋澤 紀克¹、市山 祐司²、田村 明弘³、森下 知晃³

*Rion Yamaoka¹, Norikatsu Akizawa¹, Yuji Ichiyama², Akihiro Tamura³, Tomoaki Morishita³

1. 東大、2. 千葉大、3. 金沢大

1. University of Tokyo, 2. Chiba university, 3. Kanazawa university

沈み込み帯では、巨大地震や島弧火成活動が生じるなど、地球上で最も活動的なテクトニックセッティングである。また、海洋リソフェアが地球内部に沈み込む場として汎地球規模の物質循環が進行しており、地球の進化に重要な役割を果たしている。伊豆－マリアナ前弧域に分布する蛇紋岩海山や海溝陸側斜面では、沈み込み帯マントル由来の物質を採取できるため、沈み込み帯マントルに記録された物質循環を理解する上で格好の研究対象である。本研究では、前弧域のマントルの加水作用とそれに伴うマグマ活動を総合的に理解するために、伊豆－マリアナ海溝陸側斜面に露出する地殻起源の岩石と上部マントルかんらん岩を用いて、岩石記載と地球化学的解析を実施した。本研究で用いられた試料は、海洋研究開発機構(JAMSTEC)が保有している潜水船で採取された小笠原海溝、南マリアナ海溝、ヤップ海溝の海溝陸側斜面からの試料と、大気海洋研究所所有のマリアナ海溝陸側斜面から白鳳丸で採取された大気海洋研究所所有の安山岩とポニナイトである。3つの海溝から採取されたかんらん岩は、様々な程度に蛇紋岩化したハルツバージャイトとダナイトで、形成されている蛇紋石は低温で安定なリザーダイト/クリソタイルである。南マリアナ海溝のかんらん岩は針状～繊維状の角閃石に富む(組成としてはパーガス閃石、エデン閃石、マグネシオホルンブレンド、トレモラ閃石、カミングトン閃石)。一方で、ヤップ海溝のかんらん岩は角閃石を含まず、単斜輝石を含むことで特徴づけられる。かんらん岩に含まれるクロムスピネルのCr#(= $Cr/(Cr+Al)$ 原子比)は南マリアナ海溝で最も高く

(0.62～0.95)、直方輝石の重希土類元素濃度が枯渇した特徴を示すことから、南マリアナ海溝のかんらん岩は他の地域のものよりも枯渇していることを示す。角閃石の微量元素組成は、鉱物種によらずBaやSrに富む一方で、トレモラ閃石のリム部とカミングトン閃石はCsやRbに富む。角閃石を対象とした地質温度計からは、 Al_2O_3 に富むCa角閃石(パーガス閃石、エデン閃石、マグネシオホルンブレンド)が780～930℃で形成され、トレモラ閃石が710～840℃で形成されたと見積もられる。前者は後者よりもアルカリ元素に富み、より深部で形成した可能性が示唆される。トレモラ閃石はカミングトン閃石に囲まれており、カミングトン閃石形成後にタルクが形成されていることから、角閃石は温度冷却過程に伴う加水作用によって形成されたことが推察される。本研究では、角閃石を作る流体の特徴を明らかにするとともに、マグマ活動への示唆を議論する。現在、全岩主要元素組成及び微量元素組成分析を実施しており、それらの結果を合わせて議論を展開する。

キーワード：沈み込み帯、加水作用、前弧域マグマ生成過程、かんらん岩、角閃石

Keywords: Subduction zone, hydration, fore-arc magma genesis, peridotite, amphibole

北部マリアナトラフ、Central Grabenの最上部マンタルの不均質性について—KR02-01航海から得られたかんらん岩類の（再）微細構造解析

Heterogeneity of the uppermost mantle below the Central Graben, Northern Mariana Trough - ReMicrostructural analysis of peridotites from KR02-01 cruise

*針金 由美子¹、田村 明弘²、仙田 量子³、森下 知晃²、山下 浩之⁴

*Yumiko HARIGANE¹, Akihiro Hasebe Tamura², Ryoko Senda³, Tomoaki Morishita², Hiroyuki Yamashita⁴

1. 産業技術総合研究所、2. 金沢大学、3. 九州大学、4. 神奈川県立生命の星・地球博物館

1. Geological Survey of Japan, AIST, 2. Kanazawa University, 3. Kyusyu University, 4. Kanawaga Prefectural Museum of Natural History

背弧海盆や中央海嶺などの海底拡大系において、マンタルや海洋地殻物質がどのような特徴を持つのか、どのような過程を経て形成するか、それらの物質がどのように分布するのかは、水平方向・垂直方向・時間スケールで未だに不明な点が多い。近年では北極海や南西インド洋の超低速拡大系でマンタル物質の不均質性 (Liu et al., 2008; Seyler et al., 2003など) が報告されている。

マリアナトラフにおいても、南北で地殻物質の厚さが変化していることから、メルト供給に影響するマンタル物質の不均質性の可能性が指摘されている (Kitada et al., 2006)。マリアナトラフはマリアナ海溝の西側に発達した現在も活動中の背弧海盆であり、トラフ軸の南北で地球物理学的特徴やマグマの組成が異なっている (Martinez et al., 1995など)。北部マリアナトラフ、北緯19度40分-21度周辺は、2つの非常に深い地溝がありCentral Grabenと呼ばれる (Yamazaki et al., 2003)。ここは非常に高いマンタルブーゲー異常値をもつこと、マンタル物質が多く露出することから、マグマに枯渇した領域であり、非マグマ性の拡大が生じたと考えられている (Martinez et al., 1995; Ohara et al., 2002; Yamazaki et al., 2003)。

本研究では背弧の拡大軸下のマンタル不均質性について議論するために、2002年1月にJAMSTEC深海調査研究船「かいらい」による調査航海KR02-01にて採取されたかんらん岩類の微細構造解析を行った。タイトルに（再）とつけたのは、Ohara et al. (2002)(1991_Tunes 7航海とYK96-13_leg2航海)と千葉ほか (2007, 2008)、千葉・新井田(2009) (KR02-01航海) で、ある程度の岩石学的検討が行われたためである。本研究はこれらを考慮しつつ、マンタル物質の不均質性に着目して、新たに分析・解析を行った。KR02-01航海では、Central Graben Southのドレッジにより、かんらん岩類、はんれい岩類、トータル岩類、および角閃岩が採取されている (有馬・増田, 2005)。本研究ではCentral Graben Southにおける東側斜面2地点のドレッジにより採取されたかんらん岩試料(35個)について、微細構造、主要・微量化学組成と同位体組成の分析・解析を行った。

微細構造：かんらん岩試料はほとんどが蛇紋岩化作用を受けており、かんらん石は蛇紋石となっていた。かんらん岩はハルツバーガイトとダナイトからなる。肉眼観察と偏光顕微鏡観察から、かんらん岩の微細構造を4つに分類した：(a) 丸みを帯びた粗粒～中粒な輝石を持つプロトグラニューラー組織。(b) 輝石のポーフィロクラストと細粒基質部で構成されたポーフィロクラスト状組織。(c) スピネルの伸長構造をもつマイロナイト様組織。(d) 細粒化したスピネルをもつ細粒化組織。ハルツバーガイトは(a-b)の特徴、ダナイトは(c-d)の特徴をそれぞれ持つ。またこれらは優白質岩脈、角閃石や輝石に富んだ岩脈、はんれい岩脈の貫入を受けている。細粒化組織を持つダナイトに関しては、スピネルの周囲に変質した斜長石が観察された。産総研のSEM-EBSDを用いてかんらん岩試料の結晶方位の測定を試みた。ただし蛇紋岩化作用に加え、粗粒の輝石が多いことから集中度の判定に使えるデータが少なく、結晶方位パターンが特定できなかった。

主要・微量化学組成：かんらん岩を構成する鉱物の主要および微量元素化学組成を産総研のEPMAと金沢大

学のLA-ICP-MSを用いて分析した。スピネルの主要元素組成はCr#が0.29から0.55を示し、先行研究結果よりも幅広いCr#を示した。単斜輝石と直方輝石の微量元素組成は軽希土類元素に乏しい左下がりのパターンを示すが、角閃石や輝石に富んだ岩脈、はんれい岩脈が貫入したかんらん岩は軽希土類元素に富むパターンを示した。

同位体組成：Os（オスミウム）同位体比はJAMSTECのTIMS（TRITON:ThermoFisher Scientific）により、白金族元素（PGEs）組成は九州大学のAgilent4500で分析した。ほとんどのかんらん岩試料において、PGEsパターンは全体的にフラットであること、またOs同位体比は典型的なマンツルの値を示した。

講演ではこれらの詳細な観察・分析の結果を説明するとともに、後に貫入してきた岩脈によるかんらん岩の改変やダナイトーハルツバーガイトの成因などについて議論し、マリアナトラフにおけるマンツル物質の不均質性について評価する。

キーワード：かんらん岩、背弧海盆、マリアナトラフ、マンツル不均質性、セントラルグラベン
Keywords: Peridotite, Backarc basin, Mariana Trough, Mantle heterogeneity, Central Graben

北極圏ウラル，ライ・イズ岩体の直方輝石に富む変成カンラン岩の形成過程

Possible deserpentinized origin of orthopyroxene-rich metaperidotite in the Ray-Iz peridotite massif, Polar Ural

*石丸 聡子¹、藺田 梨衣¹、三浦 真^{2,3}、シュメレフ ウラジミール⁴、荒井 章司³

*Satoko ISHIMARU¹, Rie SONODA¹, Makoto MIURA^{2,3}, Vladimir R. SHMELEV⁴, Shoji ARAI³

1. 熊大、2. GIA、3. 金沢大、4. Zavaritskii Inst. Geol. Geochem., RAS

1. Kumamoto Univ., 2. GIA, 3. Kanazawa Univ., 4. Zavaritskii Inst. Geol. Geochem., RAS

北極圏，ウラル地域に露出するライ・イズ岩体は，ボイカー岩体，シムキョウ岩体と共に一連のオフィオライト帯を構成する超苦鉄質岩体である。ライ・イズ岩体は主にレールゾライト～ハルツバージャイト，ハルツバージャイト～ダナイトで構成されており，中央部に変成カンラン岩が帯状に存在する（例えば，Shmelev, 2011）。また，大規模なクロマイト鉱床（Central Chromite Deposit）を伴うダナイトが存在し（例えば，Shmelev, 2011），クロマイト鉱床からダイヤモンドや高圧を示唆する鉱物の産出が報告されている（Yang et al., 2015）。また，スラブ由来流体との反応により形成されたと考えられるコランダムを含む珪長質脈が観察されるなど（Glodny et al., 2003; Ishimaru et al., 2015; Meng et al., 2018），様々な交代作用を被っている。

ライ・イズ岩体中央部の変成カンラン岩帯中に，放射状の直方輝石集合体を含む変成カンラン岩が観察される。この岩石は，CO₂に富む流体とカンラン岩の反応によって形成されたサグバンダイト（直方輝石-炭酸塩岩）として記載されていたが（Shmelev et al., 2014），実際に採集した試料を観察すると，炭酸塩鉱物（マグネサイト）のモードは低く（< 5 vol.%），緑泥石や滑石，角閃石などの含水鉱物，蛇紋石を含むハルツバージャイトであった。また，カンラン石などの珪酸塩鉱物中には多量の磁鉄鉱の包有物が観察された。放射状の集合体を形成している直方輝石だけではなく，全ての直方輝石が低いCaO, Al₂O₃, Cr₂O₃含有量を示す（いずれも<0.15 wt.%）。直方輝石の組織と化学組成は，脱蛇紋岩化作用によって形成された変成カンラン岩の特徴と類似している。本発表では，この変成カンラン岩の形成過程について検討をおこなう。

Glodny et al. (2003) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4535-4371.

Glodny et al. (2004) *Geological Society of London, Memoirs*, 30, 87-105.

Ishimaru et al., (2015) *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 110, 76-81.

Meng et al. (2018) *Lithos*, 302-314.

Sharma et al. (1995) *Earth and Planetary Science Letters*, 135, 191-114.

Shmelev (2011) *Petrology*, 19, 618-640. Shmelev et al. (2014) 12th International Platinum Symposium, Yaketerinburg, Field Trip Guidebook, IGG UB RAS, 44p.

Yang et al. (2015) *Gondwana Research*, 27, 459-485.

キーワード：直方輝石、脱蛇紋岩化、磁鉄鉱包有物、ライ・イズカンラン岩体

Keywords: Orthopyroxene, Deserpentinization, magnetite inclusion, Ray-Iz peridotite massif

■ 2023年9月15日(金) 14:00 ~ 15:15 | ■ 810 杉本キャンパス
総会

14:00 ~ 15:15

[E-03] 総会

[zoom] Zoom

総会

総会

2023年9月15日(金) 14:00 ~ 15:15 810 (杉本キャンパス)

14:00 ~ 15:15

[E-03]総会

総会

総会

2023年9月15日(金) 14:00 ~ 15:15 810 (杉本キャンパス)

[zoom]Zoom

Zoomはこちら

■ 2023年9月15日(金) 15:30 ~ 17:00 | ■ 810 杉本キャンパス
■ 受賞講演

15:30 ~ 17:00

[E-04] 受賞講演

[zoom] Zoom

受賞講演

受賞講演

2023年9月15日(金) 15:30 ~ 17:00 810 (杉本キャンパス)

15:30 ~ 17:00

[E-04]受賞講演

受賞講演

受賞講演

2023年9月15日(金) 15:30 ~ 17:00 810 (杉本キャンパス)

[zoom]Zoom

Zoomはこちら

■ 2023年9月15日(金) 18:30 ~ 20:30 | 壱都シティ 大阪天王寺
懇親会

18:30 ~ 20:30

[E-05] 懇親会

懇親会

懇親会

2023年9月15日(金) 18:30 ~ 20:30 都シティ 大阪天王寺

18:30 ~ 20:30

[E-05]懇親会