

2024年9月14日(土)

口頭講演 | R6：深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

9:00 ~ 12:00 | ESホール 東山キャンパス

R6：深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

座長:川本 竜彦(静岡大学)、湯口 貴史(熊本大学)、亀井 淳志(島根大学)

9:00 ~ 9:15

[R6-01] マントルウェッジを上昇するスラブ由来流体の化学組成変化と島弧初生マグマの起源：水流体とメルト間の微量成分元素分配からの制約

*谷内 元¹、川本 竜彦²、中谷 貴之¹、石塚 治¹、鈴木 敏弘¹、東宮 昭彦¹ (1. 産総研・地調、2. 静岡大・理)

9:15 ~ 9:30

[R6-02] 試料作りから切り開く新たな地殻・マントル物性研究

「招待講演」

*小泉 早苗¹ (1. 東京大学)

9:30 ~ 9:45

[R6-03] The use of contact metamorphism to identify plutons associated with major contemporaneous eruption and estimate magma flux

*Simon R WALLIS¹, Ken Yamaoka², Akira Miyake³, Catherine Annen⁴ (1. The University of Tokyo, 2. AIST, 3. Aichi University of Education, 4. Institute of Geophysics, Czech Academy of Sciences)

9:45 ~ 10:00

[R6-04] 北上山地，久喜花崗岩体の岩石学的研究と年代学的研究：大陸地殻浅部におけるマグマの貫入・定置プロセス

*鈴木 哲士¹、湯口 貴史²、石黒 啓斗¹、遠藤 京香¹、加藤 あすか¹、横山 公祐¹、小北 康弘³、横山 立憲³、坂田 周平⁴、大野 剛⁵、笹尾 英嗣³ (1. 山形大学、2. 熊本大学、3. 原子力機構、4. 東大地震研、5. 学習院大学)

10:00 ~ 10:15

[R6-05] 山口県西部・鳳凰山地域の花崗岩類のジルコンU-Pb年代

*堤 之恭¹、谷 健一郎¹ (1. 国立科学博物館)

10:15 ~ 10:30

[R6-06] 山陰帯島根県東部に分布する花崗岩類の形成温度圧力条件見積もり

*中橋 甲斐¹、齊藤 哲¹ (1. 愛媛大学大学院理工学研究科地球科学分野)

10:30 ~ 10:45

[R6-07] 白亜紀北部九州バソリスのマグマ形成過程-Cumulateからのアプローチ-

*江島 圭祐¹、大和田 正明¹、亀井 淳志² (1. 山口大学創成科学、2. 島根大学)

10:45 ~ 11:00

[R6-08] 西南日本における白亜紀フレアアップの発生要因

*山岡 健¹、諸星 暁之²、佐藤 大介¹、三國 和音¹ (1. 産総研、2. 東大・院理)

11:00 ~ 11:15

[3Lecture-101-11-9add] 休憩

11:15 ~ 11:30

[R6-09] 西南日本弧東九州姫島火山群第四紀流紋岩中に含まれるザクロ石の成因

*平山 剛大^{1,2}、柴田 知之²、芳川 雅子² (1. 東京大学・理学研究科、2. 広島大・先進理工)

11:30 ~ 11:45

[R6-10] 九州地方南部に分布する前期更新世安山岩類のK-Ar年代と化学組成

*山田 来樹¹、丹羽 正和¹、梅田 浩司²、八木 公史³、藤原 泰誠³、岡田 郁生³、木田 福香¹ (1. 日本原子力研究開発機構、2. 弘前大学、3. 蒜山地質年代学研究所)

11:45 ~ 12:00

[R6-11] 斜長石のSr拡散を用いた深成岩体の熱史究明：マグマフラックス推定と大規模な噴火を伴って形成した深成岩体の特定

「発表賞エントリー」

*諸星 暁之¹、ウォリス サイモン¹ (1. 東大・院理)

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 | ES024 東山キャンパス

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長: 則竹 史哉、永嵩 真理子、徳田 誠(熊本大学)

9:00 ~ 9:20

[R2-01] 配位水の脱水によって生じる含水鉱物の物性・構造の変化

「招待講演」

*山根 峻¹ (1. 東北大学)

9:20 ~ 9:35

[R2-02] Priceite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程における相変化

*興野 純¹、山口 航佑¹、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹ (1. 筑波大学・生命環境系)

9:35 ~ 9:50

[R2-03] Alを含むorthoenstatiteにおける水の溶解機構：NMR測定と第一原理計算による解明

*薛 献宇¹、神崎 正美¹、Yin Rongzhang² (1. 岡山大学、2. 北京大学)

9:50 ~ 10:05

[R2-04] フッ素アパタイト中の水素拡散における研磨状態の影響評価と拡散メカニズムの推定

「発表賞エントリー」

*吉元 史¹、坂口 勲²、伊藤 正一¹ (1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構)

10:05 ~ 10:20

[R2-05] 低圧 H_2 - H_2O 雰囲気下におけるフォルステライト蒸発の速度論

「発表賞エントリー」

*稲田 葉里¹、橘 省吾¹ (1. 東京大学)

10:20 ~ 10:30

[3Lecture-201-11-6add] 休憩

10:30 ~ 10:45

[R2-06] 下部四万十層群佐伯亜層砂岩中に産するフランボイダルゲーサイトの成因

*大藤 弘明¹、小西 星良¹、山本 啓司² (1. 東北大学・院理、2. 鹿児島大学・理)

10:45 ~ 11:00

[R2-07] ウルトランライトの結晶化前駆現象：火山ガラス中に見られる液相不混和

*無盡 真弓¹、松本 恵子²、三宅 亮³、伊神 洋平³、中村 美千彦¹、横尾 亮彦³、吉本 充宏⁴ (1. 東北大学、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学、4. 山梨県富士山科学研究所)

11:00 ~ 11:15

[R2-08] 熱量測定による MgAl_2O_4 スピネルの陽イオン無秩序エンタルピーの制約

*梶谷 浩¹、松木 龍志¹、西村 祐太¹、大平 格¹ (1. 学習院大学)

11:15 ~ 11:30

[R2-09] ペロブスカイト型 SrTiO_3 への Na^+ と K^+ の固溶について

北井 亮吾²、*永井 隆哉¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹ (1. 北大・院理、2. 北大・理)

11:30 ~ 11:45

[R2-10] ペロブスカイト構造を有する $(\text{Li}, \text{La})\text{TiO}_3$ のLi電導度測定値とSIMS測定中のLi移動の整合性に関する研究

*坂口 勲¹、大西 剛¹ (1. 物質・材料研究機構)

11:45 ~ 12:00

[R2-11] Fe-Ti-O 相の高圧構造転移機構

*山中 高光^{1,2}、服部 高典³、毛 河光¹ (1. 中国高圧科学技術研究中心、2. 大阪大学大学院理学研究科、3. 日本原子力研究所)

口頭講演 | R5：地球外物質

9:00 ~ 12:00 | ES025 東山キャンパス

R5：地球外物質

座長:松本 恵(東北大学)、山本 大貴(九州大学)、瀬戸 雄介(大阪公立大学)、松本 徹(京都大学)

9:00 ~ 9:15

[R5-01] 非晶質ケイ酸塩の凝縮実験と分光分析から制約されるAGB星周ダストの化学組成の多様性

「発表賞エントリー」

*榎本 華子¹、瀧川 晶¹、茅原 弘毅²、小池 千代枝² (1. 東大・地惑、2. 大阪産業大)

9:15 ~ 9:30

[R5-02] 炭素質コンドライトDOM 08006中のプレソーラー酸化物から探る星周ダストの形成過程

「発表賞エントリー」

*橋爪 宏幸¹、瀧川 晶¹ (1. 東京大・院地惑)

9:30 ~ 9:45

[R5-03] 原始惑星系円盤を運動するダストの不可逆化学反応の進行

*石崎 梨理¹、橘 省吾¹ (1. 東大・地惑)

9:45 ~ 10:00

[R5-04] 蒸発-結晶化実験によるタイプB CAI形成における昇温過程での蒸発の影響の評価

「発表賞エントリー」

*鶴岡 靖朗¹、橘 省吾¹ (1. 東大・院理)

10:00 ~ 10:20

[R5-05] 揮発性物質を含んだ微惑星の衝突によるコンドリュールの形成

「招待講演」

*城野 信一¹ (1. 名古屋大・環境学)

10:20 ~ 10:35

[3Lecture-301-10-6add] 休憩

10:35 ~ 10:55

[R5-06] コンドラール構成鉱物の化学組成から制約する真のコンドラール形成期間

「招待講演」

*福田 航平¹、木多 紀子²、木村 眞³ (1. 阪大・院理、2. ウィスコンシン大、3. 国立極地研究所)

10:55 ~ 11:10

[R5-07] 放射状輝石コンドリュールの形成プロセス：浮遊させたメルトの結晶化実験に基づく制約

「発表賞エントリー」

*渡邊 華奈¹、中村 智樹¹、森田 朋代¹ (1. 東北大・院理)

11:10 ~ 11:25

[R5-08] ポイキリティック・シャーゴツタイト火星隕石の岩石組織・鉱物組成多様性から読み解く母岩体層状構造の推定

「発表賞エントリー」

*山崎 奏次郎¹、山口 亮²、三河内 岳³ (1. 東大・院理、2. 国立極地研、3. 東大・総研博)

11:25 ~ 11:40

[R5-09] 火星隕石Asuka 12325のTi-Crに富むスピネルの高圧相転移

*竹之内 惇志¹、伊神 洋平²、三河内 岳³、三宅 亮²、山口 亮⁴ (1. 京大・総研博、2. 京大・院理、3. 東大・総研博、4. 極地研)

11:40 ~ 11:55

[R5-10] シリカ鉱物を用いたメソシデライトの熱史推定

*大野 遼¹、竹之内 惇志²、三河内 岳³、山口 亮⁴、杉浦 直治⁵、三宅 亮¹ (1. 京大・理、2. 京大博、3. 東大博、4. 極地研、5. 千葉工大)

口頭講演 | R6：深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

14:00～15:00 | ESホール 東山キャンパス

R6：深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

座長:星出 隆志(秋田大学)

14:00～14:20

[R6-12] 超苦鉄質岩中のジルコニウム鉱物

「招待講演」

*沢田 輝^{1,2}、大柳 良介^{3,2} (1. 富山大学、2. 海洋研究開発機構、3. 国土館大学)

14:20～14:35

[R6-13] ジルコン中メルト包有物を用いた花崗岩質マグマ固結過程の物理条件解析

*谷脇 由華¹、齊藤 哲² (1. (株) シアテック、2. 愛媛大・院理)

14:35～14:50

[R6-14] 石英の結晶化温度の正確な決定のためのTiO₂活動度の導出*小北 康弘¹、加藤 丈典²、湯口 貴史³ (1. 山形大学、2. 名古屋大学、3. 熊本大学)

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

14:00～15:30 | ES024 東山キャンパス

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

14:00～14:30

[R2-12] 黄鉄鉱型化合物の構造安定化と陰イオンの化学結合性

「招待講演」

*吉朝 朗¹、徳田 誠¹、北原 銀河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)

14:30～14:45

[R2-13] カルシウムホウ酸塩鉱物のFundamental Building Blocks (基本構造単位) の形成条件の解明

「発表賞エントリー」

*山口 航佑¹、興野 純²、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹ (1. 筑波大・院生命環境、2. 筑波大・生命環境系)

14:45～15:00

[R2-14] 木村石とロッカ石の結晶構造

*宮脇 律郎¹、門馬 綱一¹ (1. 国立科学博物館)

15:00～15:15

[R2-15] Keatite結晶中における酸素の熱振動について

*則竹 史哉¹ (1. 山梨大・院総合)

15:15～15:30

[R2-16] 動力学的理論に基づく電子後方散乱回折のシミュレーション手法の開発と鉱物学への応用

*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)

口頭講演 | R5：地球外物質

14:00 ~ 15:30 | ES025 東山キャンパス

R5：地球外物質

座長:松本 恵(東北大学)、山本 大貴(九州大学)、瀬戸 雄介(大阪公立大学)、松本 徹(京都大学)

14:00 ~ 14:15

[R5-11] たんぽぽ計画によってISSに搭載されたシリカエアロゲルに捕獲されたマイクロメテオロイドの鉱物学的特徴

*野口 高明¹、三宅 亮¹、藪田 ひかる²、癸生川 陽子³、菅 大暉⁴、田端 誠⁵、奥平 恭子⁶、山岸 明彦⁷、矢野 創⁸ (1. 京都大学・院理、2. 広島大学・院先進理工、3. 東京工業大学・院理、4. 高輝度光科学研究センター、5. 千葉大学・院理、6. 会津大学・コンピュータ理工、7. 東京薬科大・生命科学、8. 宇宙航空研究開発機構)

14:15 ~ 14:30

[R5-12] ナトリウムに富むリュウグウ粒子のSTXM分析

*松本 徹¹、野口 高明¹、荒木 暢²、湯澤 勇人²、三宅 亮¹ (1. 京都大学、2. 分子科学研究所)

14:30 ~ 14:45

[R5-13] 小惑星リュウグウ試料およびCIコンドライトに見られる非晶質 含水・含ナトリウム マグネシウム・リン酸塩の重要性

*三河内 岳¹、吉田 英人²、林 悟²、増田 みなみ²、鍵 裕之²、杉山 和正³、中村 智樹⁴、ゾレンスキー マイケル⁵ (1. 東大・総研博、2. 東大・理、3. 東北大・金研、4. 東北大・理、5. NASAジョンソン宇宙センター)

14:45 ~ 15:00

[R5-14] 小惑星リュウグウ試料の岩相分類と水質変成度の関連について

*増田 みなみ¹、三河内 岳²、吉田 英人¹、中村 智樹³、ゾレンスキー マイケル⁴ (1. 東大・理、2. 東大・総研博、3. 東北大・理、4. NASAジョンソン宇宙センター)

15:00 ~ 15:15

[R5-15] リュウグウサンプル中のGEMS様非晶質ケイ酸塩を含む始原的岩相

*松本 恵¹、土山 明^{2,3}、安武 正展⁴、中村 智樹¹ (1. 東北大学、2. 立命館大学、3. 広州地球科学研究所、4. JASRI/SPRing-8)

15:15 ~ 15:30

[R5-16] GEMS模擬粒子を用いた水質変成実験

*土山 明^{1,2}、延寿 里美³、海洋 璿、丁兴¹、王 园园⁴、何 昭露¹、杜 静¹、李 珊¹、席 佳鑫¹、林 一¹、邱 健¹、井村 悠登⁵ (1. 広州地球科学研究所、2. 立命館大学、3. 愛媛大・院理、4. 東大・院理、5. 京大・院理)

口頭講演 | R6：深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

■ 2024年9月14日(土) 9:00 ~ 12:00 | 会場 ESホール 東山キャンパス

R6：深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

座長:川本 竜彦(静岡大学)、湯口 貴史(熊本大学)、亀井 淳志(島根大学)

9:00 ~ 9:15

[R6-01] マントルウェッジを上昇するスラブ由来流体の化学組成変化と島弧初生マグマの起源：水流体とメルト間の微量成分元素分配からの制約

*谷内 元¹、川本 竜彦²、中谷 貴之¹、石塚 治¹、鈴木 敏弘¹、東宮 昭彦¹ (1. 産総研・地調、2. 静岡大・理)

9:15 ~ 9:30

[R6-02] 試料作りから切り開く新たな地殻・マントル物性研究

「招待講演」

*小泉 早苗¹ (1. 東京大学)

9:30 ~ 9:45

[R6-03] The use of contact metamorphism to identify plutons associated with major contemporaneous eruption and estimate magma flux

*Simon R WALLIS¹, Ken Yamaoka², Akira Miyake³, Catherine Annen⁴ (1. The University of Tokyo, 2. AIST, 3. Aichi University of Education, 4. Institute of Geophysics, Czech Academy of Sciences)

9:45 ~ 10:00

[R6-04] 北上山地、久喜花崗岩体の岩石学的研究と年代学的研究：大陸地殻浅部におけるマグマの貫入・定置プロセス

*鈴木 哲士¹、湯口 貴史²、石黒 啓斗¹、遠藤 京香¹、加藤 あすか¹、横山 公祐¹、小北 康弘³、横山 立憲³、坂田 周平⁴、大野 剛⁵、笹尾 英嗣³ (1. 山形大学、2. 熊本大学、3. 原子力機構、4. 東大地震研、5. 学習院大学)

10:00 ~ 10:15

[R6-05] 山口県西部・鳳凰山地域の花崗岩類のジルコンU-Pb年代

*堤 之恭¹、谷 健一郎¹ (1. 国立科学博物館)

10:15 ~ 10:30

[R6-06] 山陰帯島根県東部に分布する花崗岩類の形成温度圧力条件見積もり

*中橋 甲斐¹、齊藤 哲¹ (1. 愛媛大学大学院理工学研究科地球科学分野)

10:30 ~ 10:45

[R6-07] 白亜紀北部九州バソリスのマグマ形成過程-Cumulateからのアプローチ-

*江島 圭祐¹、大和田 正明¹、亀井 淳志² (1. 山口大学創成科学、2. 島根大学)

10:45 ~ 11:00

[R6-08] 西南日本における白亜紀フレアアップの発生要因

*山岡 健¹、諸星 暁之²、佐藤 大介¹、三國 和音¹ (1. 産総研、2. 東大・院理)

11:00 ~ 11:15

[3Lecture-101-11-9add] 休憩

11:15 ~ 11:30

[R6-09] 西南日本弧東九州姫島火山群第四紀流紋岩中に含まれるザク口石の成因

*平山 剛大^{1,2}、柴田 知之²、芳川 雅子² (1. 東京大学・理学研究科、2. 広島大・先進理工)

11:30 ~ 11:45

[R6-10] 九州地方南部に分布する前期更新世安山岩類のK-Ar年代と化学組成

*山田 来樹¹、丹羽 正和¹、梅田 浩司²、八木 公史³、藤原 泰誠³、岡田 郁生³、木田 福香¹ (1. 日本原子力研究開発機構、2. 弘前大学、3. 蒜山地質年代学研究所)

11:45 ~ 12:00

[R6-11] 斜長石のSr拡散を用いた深成岩体の熱史究明：マグマフラックス推定と大規模な噴火を伴って形成した深成岩体の特定

[「発表賞エントリー」](#)

*諸星 暁之¹、ウォリス サイモン¹ (1. 東大・院理)

マントルウェッジを上昇するスラブ由来流体の化学組成変化と島弧初生マグマの起源：水流体とメルト間の微量成分元素分配からの制約

Compositional evolution of slab-derived fluids during ascent and origin of subduction-zone primary magmas: Implications from trace-element partition between hydrous melts and Cl-free or Cl-rich aqueous fluids

*谷内 元¹、川本 竜彦²、中谷 貴之¹、石塚 治¹、鈴木 敏弘¹、東宮 昭彦¹

*Hajime TANIUCHI¹, Tatsuhiko KAWAMOTO², Takayuki NAKATANI¹, Osamu ISHIZUKA¹, Toshihiro SUZUKI¹, Akihiko Tomiya¹

1. 産総研・地調、2. 静岡大・理

1. GSJ, AIST, 2. Shizuoka Univ.

スラブから放出された超臨界流体はマントルウェッジ中を上昇する過程で水流体とメルトの2相に分離する。分離後の水流体は更なる上昇中に過飽和となったメルト成分を放出する。また、メルトも過飽和となった水流体を放出する。これらのプロセスでは、水流体とメルト間での元素分配が起こることで、スラブ由来流体の化学組成が変化する。本研究は、この化学組成変化を明らかにするため、産業技術総合研究所に設置された内熱式ガス圧装置、炎光光度計、誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた実験を行い、26元素に関して、Clを含まない水流体とメルト、及びClに富む水流体とメルト間における分配係数 ($D^{\text{fluid/melt}}$) を、温度1100°C、圧力0.3 GPa または0.7 GPaの条件で決定した。

Thを除く High-field strength elements (HFSE: Nb, Zr)は、水流体の塩分濃度および圧力に関係なく、水流体にはほとんど分配されない。これとは対照的に、その他の元素の分配係数は水流体の塩分濃度に強く影響を受ける。Large-ion lithophile elements (LILE: K, Cs, Ba, Rb, Sr, Pb)とUの $D^{\text{fluid/melt}}$ は水流体の塩分量の増大とともに大きくなる一方、Rare-earth elements (REE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)とThの $D^{\text{fluid/melt}}$ は水流体の塩分量の増大とともに逆に小さくなる。

上述の実験結果は、Clを含む塩水であると考えられているスラブ由来流体起源の水流体はマントルウェッジを上昇する間に、メルト成分を分別することによってLILEとUに富み、REEとThに乏しい化学組成へと変化するを示す。つまりスラブ由来流体起源の水流体は、上昇の過程でLILEとUに富みHFSE、REE、そしてThに乏しいという島弧玄武岩の基本的な化学的特徴と合致する組成へ進化する。火山フロントからの水平距離においては、より浅部まで上昇することで、よりメルト成分を分離した水流体のフラックス溶融で生成される前弧側初生玄武岩が、より深部でメルト成分をほとんど分離していない水流体あるいは超臨界流体のフラックス溶融によって生成される背弧側初生玄武岩に比べ、高いLILE/HFSE比やLILE/REE比を示すという特徴も説明する。以上のことから、我々は、スラブ由来流体からのメルト成分の分離とその程度が、島弧初生玄武岩の地球化学的特徴とその島弧横断方向変化を決定づけるひとつの要因であると提案する。

また、単一の火山あるいは火山地域に着目すると、スラブからの流体の放出深度が大きいためにスラブ流体がメルト成分に富んでいると予想される千島弧背弧の利尻火山では、2種類の玄武岩質マグマが存在する。これらは、それぞれ超臨界流体とそれから分離した水流体成分がマントルかんらん岩をフラックス溶融することで生成したと考えられる(Taniuchi et al., 2021, *J. Petrol.*)。一方、スラブ温度が高いためにスラブ流体がメルト成分に富むと予想されるカスケード弧のMt. Shasta, Crater Lake, Lassen Peak (Mullen et al., 2017, *Chem. Geol.*)などの各火山においても、放射性同位体比からみると同一の起源物質から、2種類の初生マグマ (High-alumina olivine tholeiiteとCalc-alkaline basalt) が生成している。このような単一火山における2種類の初生玄武岩も、超臨界流体の分離とそれ以降の元素分配によって異なる微量成分元素の特徴を有す

る水流体とメルトが、それぞれマントルかんらん岩と反応することで生成した可能性を議論する。

キーワード：初生マグマ、スラブ由来流体、分配係数、高圧高温実験

Keywords: Primary magma, Slab-derived fluid, Partition coefficient, High-pressure and high-temperature experiment

試料作りから切り開く新たな地殻・マントル物性研究

New crust and mantle physical properties research from the development of rock synthesis methods

*小泉 早苗¹

*Sanae Koizumi¹

1. 東京大学

1. The University of Tokyo

地殻・マントル物性を明らかにするためには実験的研究が欠かせない。実験的研究の試料にはこれまで種々の岩石（鉱物多結晶体）試料が各研究室で独自に合成され使用されてきたが、異なる研究グループで用いられる試料（の化学組成、微細構造、製法）由来の物性値の混乱の問題があった。この混乱は、実際に地球物理学観測の結果（例えば、マントル地震波速度や粘性率構造、電気伝導度）を解釈する上で議論を引き起こしてきた。我々の研究グループでは、この問題を解消するために地殻・マントル物性の高精度測定のための試料合成法の開発から物性測定まで一貫して行っている。試料合成に関しては最上部マントルの主要構成鉱物であるカンラン石の多結晶体合成法の開発から取り組み、非常に緻密でかつ $<1\ \mu\text{m}$ の小さい結晶粒から成る実験用鉱物多結晶体の合成に成功している（Koizumi et al. 2010）。合成した高品質な鉱物多結晶体は我々のグループだけではなく、これまでに我々の研究室を含めて5つの研究グループにより、カンラン石多結晶体の粒成長、クリープ、電気伝導度および原子拡散実験が同一試料に対して行われ、それらの素過程の共通性、化学効果、温度・圧力依存性が高精度で明らかになっている。これらの結果は、従来の研究室毎に異なった物性値の理解や上部マントルの高精度のレオロジー解明にもつながっている。試料は、微細構造の均質性、緻密性だけでなく化学組成の安定性や制御性、試料寸法や形状、微構造の自由度の高さおよび合成コストの低さに優れている。試料の汎用性・拡張性の高さを活用し、既存手法では不可能であった物性測定を可能にすることを目的として、新規の試料開発を継続して行っている（例えばKoizumi et al. 2016, Koizumi et al. 2020）。近年ではカンラン石以外の鉱物種である輝石（Ghosh et al. 2021）、灰長石（Fukuda et al. 2022, Yabe et al. 2023）多結晶体による成果も得られている。講演ではこれまで開発した試料とその試料を用いた様々な地球内部物性測定の結果を概説するとともに、現在取り組んでいる天然由来原料を用いた試料合成についても紹介する。

キーワード：カンラン石、マントル、地殻、試料合成

Keywords: Olivine, Mantle, Crust, Sample synthesis

The use of contact metamorphism to identify plutons associated with major contemporaneous eruption and estimate magma flux

*Simon R WALLIS¹, Ken Yamaoka², Akira Miyake³, Catherine Annen⁴

1. The University of Tokyo, 2. AIST, 3. Aichi University of Education, 4. Institute of Geophysics, Czech Academy of Sciences

Magmatic flux is an important factor controlling the heat and material transport in the continental crust; it is also thought to be a major control on the potential for any magma to erupt, and duration of eruption and time scale between major events. Plutons are a clear record of magma input into the earth's crust and volume estimates combined with geochronological studies have been used to estimate past magma flux rates. However, areas suitable for such studies are limited and this approach cannot assess possible loss of magma through associated volcanic eruption. Contact metamorphic aureoles developed around plutons record the thermal effects of magma input into the crust and their study provides a potential way to use the geological record to estimate ancient magma flux rates even if material has been lost from the system by eruption.

A compilation of aureoles surrounding silicic plutons around the world shows that there is a wide variation in normalized thicknesses. Comparison with thermal modelling shows some aureoles are compatible with rapid input of the entire volume of magma recorded in the pluton whereas other aureoles are very narrow and imply slow rates of magma input. There are also numerous examples of aureoles broader than can be explained easily by either instantaneous intrusion models or incremental growth of plutons. Such broad aureoles may be explained by 1) unusually high crustal temperatures just before intrusion and 2) the contribution of magma that has subsequently been lost from the pluton system due to eruption.

The Shinshiro tonalite and the Busetsu granite are two plutons formed in the same Hongusan area and have similar zircon U-Pb ages. Although the Busetsu granite has a larger volume, it is associated with a much narrower aureole than the Shinshiro tonalite. Because the intrusions formed at the same time in the same area, the difference in aureole widths cannot be explained by contrasting background crustal temperatures. Thermal modeling shows that only eruptive loss of magma can adequately account for the characteristics of the Shinshiro tonalite aureole. Combining petrological studies of metamorphic aureoles with thermal modeling can identify plutons that developed in association with major volcanic eruptions and constrain ancient magma flux.

Keywords: Magma flux, Pluton, Contact metamorphism

北上山地，久喜花崗岩体の岩石学的研究と年代学的研究：大陸地殻浅部におけるマグマの貫入・定置プロセス

Petrography and geochronology of the Kuki granite, Kitakami Mountains, northeastern Japan: Shallow crustal intrusion and emplacement processes of granitic magma

*鈴木 哲士¹、湯口 貴史²、石黒 啓斗¹、遠藤 京香¹、加藤 あすか¹、横山 公祐¹、小北 康弘³、横山 立憲³、坂田 周平⁴、大野 剛⁵、笹尾 英嗣³

*Satoshi SUZUKI¹, Takashi YUGUCHI², Keito ISHIGURO¹, Kyoka ENDO¹, Asuka KATO¹, Kosuke YOKOYAMA¹, Yasuhiro OGITA³, Tatsunori YOKOYAMA³, Shuhei SAKATA⁴, Takeshi OHNO⁵, Eiji SASAO³

1. 山形大学、2. 熊本大学、3. 原子力機構、4. 東大地震研、5. 学習院大学

1. Yamagata University, 2. Kumamoto University, 3. Japan Atomic Energy Agency, 4. University of Tokyo, 5. Gakushuin University

島弧-海溝系の沈み込み帯で生じるカルクアルカリ～シヨシヨナイト質マグマ（非アダカイト質マグマ）の形成は、大陸地殻の発達・進化に大きく寄与する（例えば、Gill, 1981; 巽, 2004）。さらに、島弧-海溝系の沈み込み帯では、若い海洋地殻の沈み込みの部分熔融により生じるアダカイト質マグマの産出も報告される（Martin, 1986; Defant and Drummond, 1990）。また、島弧-海溝系の沈み込み帯において、「フレアアップ（Paterson and Ducea, 2015）」と呼ばれるマグマの生成量が爆発的に増加する時期が知られており、フレアアップ期には、マグマの上昇や貫入・定置プロセスに関連し、大陸地殻の大規模な発達・進化が生じる。そのため、島弧-海溝系のフレアアップ期におけるアダカイト質マグマ・非アダカイト質マグマの貫入・定置プロセスを把握することは、大陸地殻の発達・進化を理解する上で重要なピースとなる。

島弧-海溝系の沈み込み帯のマグマ活動のダイナミクスを評価する上で、北上山地の深成岩体は、マグマの生成量が增大する白亜紀「フレアアップ期（Pastor-Galán et al., 2021）」、「アダカイト質マグマ」と「非アダカイト質マグマ（カルクアルカリ～シヨシヨナイト質マグマ）」（土谷ほか, 2015）の特徴を併せ持つため、最適な研究対象と言える。北上山地の深成岩体の産状として、非アダカイト質マグマ単独で形成されるカルクアルカリ～シヨシヨナイト質深成岩類と、アダカイト質岩の周囲に非アダカイト質岩が分布する累帯深成岩体に分類される（土谷ほか, 2015）。本研究では、非アダカイト質マグマの一例として北部北上山地の久喜花崗岩体の貫入・定置プロセスを解明することで、フレアアップ期の大陸地殻浅部への大量のマグマ供給に由来する大陸地殻の発達・進化の理解の第一歩と位置付ける。

本研究では、久喜花崗岩体に対し、岩石学的研究と年代学的研究を実施したため、大陸地殻浅部におけるマグマのマグマ溜りプロセス（冷却過程、分別結晶作用など）について議論する。岩石学的研究ではホルンブレンドの化学組成から結晶化温度と圧力を導出し、マグマの温度-圧力（ P - T ）履歴が明らかとなった（図1a）。ここで、圧力は深度に読み替えることができるため、久喜花崗岩体の P - T 履歴からは、マグマの冷却（800℃から730℃へ）と深度の変化に相関が認められないことがわかる。また、その導出された圧力から深度約9-10 kmにマグマが定置したと解釈できた。年代学的研究として、ジルコンのU-Pb年代、Ti濃度、Th/U比の同時測定から、（1）マグマが固化するまでの時間-温度（ t - T ）履歴、（2）ジルコンの結晶化温度とTh/U比の関係からマグマの分別結晶作用について考察した。ジルコンの t - T 履歴は、マグマ溜りが約125 Maにおいて約900℃から700℃まで冷却したことを示唆する（図1b）。ジルコンのTh/U比の変化については、マグマ溜りの温度低下に対する分別結晶作用の評価に有用であることが知られる（Schofield, 2010; Kirkland et al., 2015; Pineda et al., 2022）。この変化はUよりもThを取り込みやすい鉱物、例えばトーライトの結晶化に伴う分別に起因しており、ジルコンと共結晶化することでジルコン中のTh/U比の低下につながる

と理解されている (Pineda et al., 2022) . 久喜花崗岩体では鏡下観察からジルコンと接触 (共存) 関係にあるトーライトが確認されており, ジルコンとトーライトは共結晶化していたことが示唆される. ジルコンの Th/U比と温度変化の関係では, 800 °C以上でジルコンの結晶化温度の低下に対するTh/U比の減少が大きいことから, 800 °C以上でマグマ溜り内での鉱物の分別結晶作用が活発であったと解釈できる (図1c) . つまり, 約125 Maにおいて, 久喜花崗岩体を形成したマグマ溜りは, 比較的活発な分別結晶作用 (ホルンブレンドやジルコンの晶出) を生じながら深度約9-10 kmに温度800 °Cで定置しその後, 比較的穏やかな分別結晶作用を生じつつ冷却し, 約700 °Cにおいてホルンブレンドとジルコンの結晶化が終了したと結論した.

キーワード: フレアアップ、非ダカイト質マグマ、分別結晶作用、P-T履歴、t-T履歴

Keywords: Flare-up, Non-adakitic magma, Fractional crystallization, P-T history, t-T history

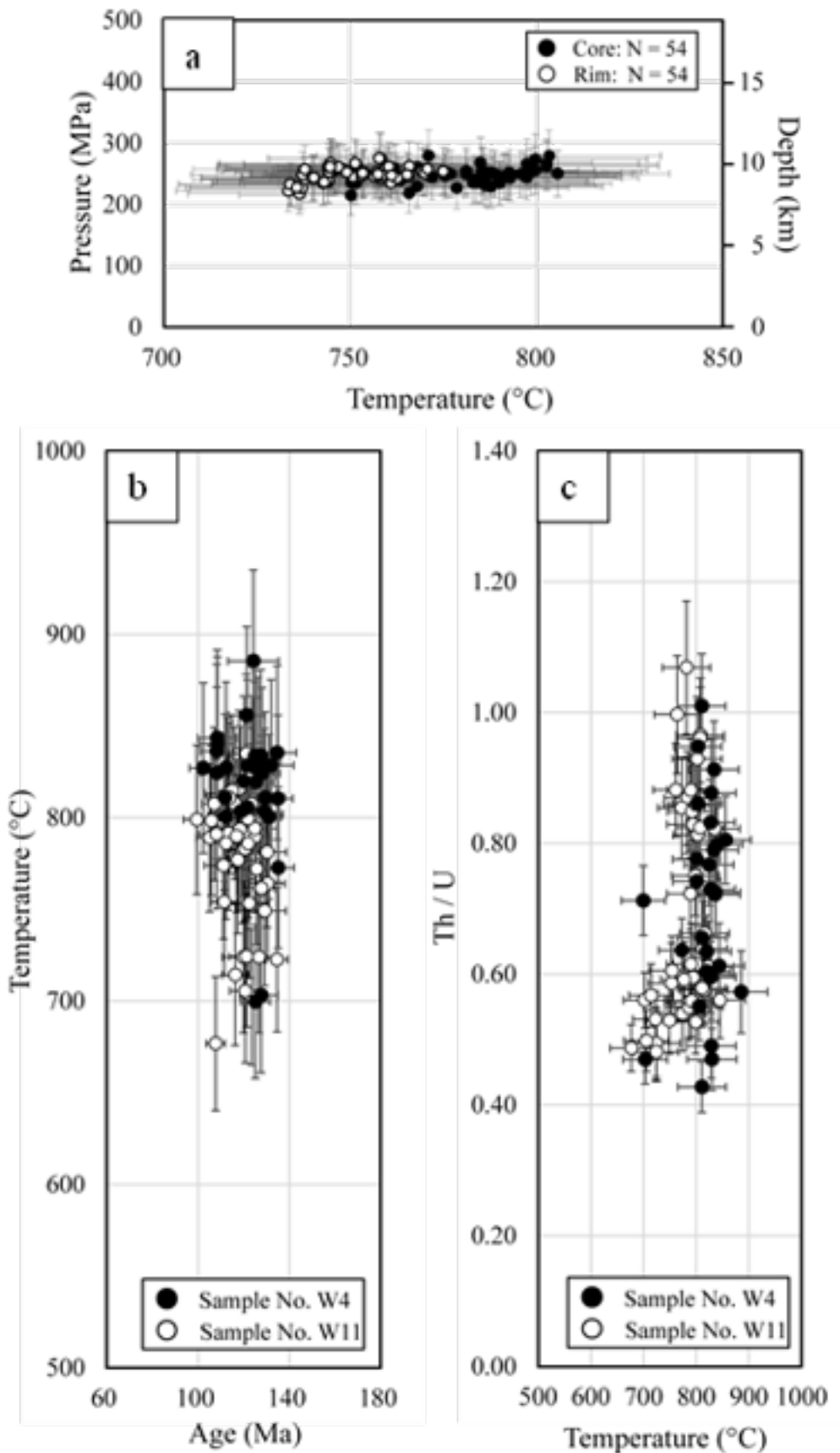


図1 久喜花崗岩体のホルンブレンドから導出した温度と圧力（深度）の関係 (a). ジルコン U-Pb 年代・Ti 濃度・Th/U 比の同時測定による t - T 履歴 (b) と Th/U 比と温度の関係 (c).

山口県西部・鳳翔山地域の花崗岩類のジルコンU-Pb年代

Zircon U-Pb dating of granitoids in the Hobenzan area, western Yamaguchi Prefecture, southwest Japan

*堤之恭¹、谷健一郎¹*Yukiyasu TSUTSUMI¹, Kenichiro TANI¹

1. 国立科学博物館

1. National Museum of Nature and Science

白亜紀から古第三紀は、東アジアの火成活動が活発な時期であった。その痕跡は西南日本内帯に花崗岩類として残されており、北から山陰帯、山陽帯、領家帯の3つの花崗岩区に分けられる(石原, 1973; 金谷・石原, 1973)。伝統的年代の解釈によると、これらの年代は西に向かって古くなる傾向があり、白亜紀に海嶺の沈み込みが西から東に移動した結果と考えられた(Nakajima, 1994)。一方で、中国地方東部の花崗岩類のジルコン年代は、海洋側に向かって古くなる傾向が見えている(Iida et al., 2015)。また、中部-北部九州の白亜紀花崗岩のジルコン年代は、中心から大陸側と海洋側双方に向かって古くなる傾向があり、これらはそれぞれ朝鮮半島西部および中国・四国地方に対応し、九州は双方の特徴を併せ持つ「端」と解釈された(堤・谷, 2023)。

中国地方東部と九州の花崗岩類のジルコン年代は豊富であるが、その間に位置する山口県・広島県の、特に山陽帯のジルコン年代はまだ報告が少ない。東アジアにおける白亜紀火成活動を検証する上で、この空白を埋めることは重要である。その第一歩として、本研究では鳳翔山地域の花崗岩類のジルコンU-Pb年代の測定を行った。鳳翔山岩体は中心部が花崗岩、周縁部が花崗閃緑岩からなり(松浦ほか, 2007)、山陽帯に位置するが、磁鉄鉱系列の組成を持つものもある(石原ほか, 1979)。Rb-Sr全岩年代は102 Maを示し(Shibata & Ishihara, 1979)、これは西南日本の白亜紀花崗岩が「西に向かって古くなる説」の根拠の一つでもあった。

鳳翔山岩体の花崗閃緑岩試料4点は 95.4 ± 0.7 Ma, 96.3 ± 1.0 Ma, 96.3 ± 0.8 Ma, および 96.2 ± 0.6 Maを、花崗岩試料2点は 93.9 ± 0.7 Ma および 90.2 ± 0.8 Maを、近傍の矢櫃山の花崗閃緑斑岩試料1点は 97.1 ± 0.7 Maを示した。各々の誤差は95%信頼区間を示す。これらの年代は、北部九州の香春岩体・嘉穂岩体および早良岩体に対応する(堤・谷, 2022) 一方、中国地方東部に93 Maを超える花崗岩類のジルコン年代の報告はない(Iida et al., 2015)。西南日本の花崗岩の東西連続性の検証には、さらなるデータ蓄積が必要である。

Iida et al. (2015) *Island Arc* **24**, 205-220.; 石原 (1973) *鉱山地質* **23**, 1332.; 石原ほか (1979) *地雑* **85**, 47-50.; 金谷・石原 (1973) *岩鉱* **68**, 211-224.; 松浦ほか (2007) 20万分の1図幅.; Nakajima (1994) *Lithos* **33**, 51-66.; Shibata & Ishihara, (1979) *Geochemical J.* **13**, 113-119.; 堤・谷 (2022) *地質学会要旨* **129**, T6-O-5.; 堤・谷 (2023) *地質学会要旨* **130**, S1-O-2.

キーワード：西南日本、山陽帯、白亜紀、花崗岩類、ジルコンU-Pb年代

Keywords: SW Japan, San-yo Province, Cretaceous, granitoid, zircon U-Pb age

山陰帯島根県東部に分布する花崗岩類の形成温度圧力条件見積もり

Estimation of temperature and pressure conditions of granitoids in the eastern part of Shimane Prefecture, San'in Belt.

*中橋 甲斐¹、齊藤 哲¹*Kai Nakahashi¹, Satoshi SAITO¹

1. 愛媛大学大学院理工学研究科地球科学分野

1. Ehime University Graduate School of Science and Engineering, Earth Science Division

はじめに 西南日本内帯に分布する山陰帯花崗岩類は、磁鉄鉱系列に分類される(例えばIshihara, 1977など)。Kawakatsu and Yamaguchi (1986)は、山陰帯花崗岩類に含まれる角閃石のゾーニングから、磁鉄鉱が二次的な晶出鉱物であり、マグマの固結末期におきた脱水により生成された熱水流体によるFe-Ti酸化物の再平衡で晶出したものと指摘している。またこの熱水変質作用により斜長石や黒雲母の変質も確認される(Takagi et al., 2010)。このため、主成分鉱物の化学組成を用いた地質温度圧力計による山陰帯花崗岩類の形成温度圧力条件の推定について、その報告は限られている。一方で近年、マグマの高温高压平衡実験データに基づいた角閃石単相温度圧力計が提案されている(Ridolfi and Renzulli, 2012; Putirka, 2016など)。角閃石単相温度圧力計は経験的温度圧力計であり、適用の際に共存相の平衡状態を仮定する必要がなく、さらに一つの分析点から独立した結果が得られる(石橋ほか, 2021)。そのため本研究は、山陰帯花崗岩類の形成環境を推定することを目的として、島根県木次～竹崎地域の花崗岩類について、岩石記載と角閃石単相地質温度圧力計を用いた温度圧力条件の解析をおこなった。

研究手法 本研究は大東岩体、小木石英閃緑岩、阿毘縁岩体を対象に行った。これらの岩体については、火成活動についての議論が既になされている(薬師寺ほか, 2012; 岩田ほか, 2013; 野口ほか, 2021)。各岩体から試料を採集し、薄片の作成、観察をおこなった。形成温度圧力の検討は、Ridolfi and Renzulli (2012)による角閃石単相圧力計、Putirka (2016)による角閃石単相温度計を用いた。角閃石の組成分析は愛媛大学理学部設置のSEM-EDSを用いた。

結果・考察 本研究で検討した全ての岩体の試料について、角閃石は内部の褐色部とそれを覆う緑色部に分けられた。褐色部は累帯構造やパッチ状組織を呈している。また褐色部の縁辺や緑色部は磁鉄鉱を包有する。角閃石の化学組成は褐色部から緑色部にかけて^[A](Na+Ca)、Fe/(Fe+Mg)、Al^Tが減少する。さらに角閃石は、Hawthorn et al. (2012)による角閃石の分類において、主にマグネシオホルンブレンドに分類された。本研究では、角閃石の褐色部がマグマから晶出した際の組成を保持しているものと考え、褐色部の化学組成を用いて角閃石単相温度圧力計を適用した。その温度圧力見積もりの結果は、大東岩体で78~169 MPa, 761~804 °C (n=4)、小木石英閃緑岩で98~147 MPa, 747~794 °C (n=6)、阿毘縁岩体で158~235 MPa, 763~830 °C (n=8)であった。これらの温度圧力見積もり結果はH₂Oに飽和した花崗岩質からトータル岩質マグマのソリダス曲線(Piwinskii and Wyllie, 1970)にそれぞれ調和的である。また、先行研究の全岩化学組成分析結果を用いて、ジルコン飽和温度計(Watson and Harrison, 1983)を適用すると、大東岩体で736~786 °C、小木石英閃緑岩で640~753 °C、阿毘縁岩体で759~791 °Cを示し本研究の温度見積もりの結果と調和的である。さらに大東岩体については、溶結凝灰岩に貫入している産状が認められる(野口ほか, 2021)。このことは大東岩体が地殻浅所で形成されたことを示唆しており、本研究の圧力見積もりと調和的である。

引用文献 Hawthorn (2012), *Am Mineral*, 97, 2031-2048, Ishihara (1977), *Min Geol*, 27, 293-305; 石橋ほか (2021), *火山*, 66, 2, 119-129; 岩田ほか (2013), *地質雑*, 119, 3, 190-204; Kawakatsu and Yamaguchi (1986), *GCA*, 51, 535-540; 野口ほか (2021), *地質雑*, 127, 8, 461-478; Piwinskii and Wyllie (1970), *J Geol*, 78, 52-76; Putirka (2016), *Am Mineral*, 101, 841-858; Ridolfi and Renzulli (2012), *CMP*, 163, 877-895; Takagi et al. (2010), *JMPS*, 105, 194-214; Watson and Harrison

(1983), *EPSL*, 64, 295-304; 葉師寺ほか (2012), *地質雑*, 118, 1, 20-38

キーワード：花崗岩類、角閃石単相地質圧力計、山陰帯花崗岩類

Keywords: granitoids, Amphibole only geothermobarometer, San-in granitoids

白亜紀北部九州バソリスのマグマ形成過程-Cumulateからのアプローチ-

Primary magma of Cretaceous Northern Kyushu batholith: New approach from Cumulus rocks

*江島 圭祐¹、大和田 正明¹、亀井 淳志²*Keisuke ESHIMA¹, Masaaki OWADA¹, Atsushi KAMEI²

1. 山口大学創成科学、2. 島根大学

1. Yamaguchi Univ. Sci., 2. Shimane Univ.

【はじめに】北東アジア大陸縁辺部にはイザナギプレートの沈み込みに関連するジュラ紀から白亜紀の火成岩類が広く発達し、火成活動やテクトニクスの研究が精力的に行われている (Kim et al., 2016, *Lithos* 262, 88-106; Yu et al., 2021, *Int. Geol. Rev.*, 1881920)。日本列島に産する火成岩類も大陸側 (北東中国, 韓半島) の火成岩類と同様にイザナギプレートのユーラシア大陸への沈み込み (200-50Ma) に関連することは明確であり (Seton et al., 2015, *Geophys. Res. Lett.* 42, 1732-1740), 日本国土の約30%は花崗岩を代表とする深成岩類が占めている。そして、日本各地にはバソリスと呼ばれる面積100km²以上の大規模な花崗岩複合岩体が露出しており、島弧地殻の主たる部分を構成する。また、日本国土に露出する花崗岩類の約80%は50-130Ma (主に白亜紀から古第三紀) に活動年代が集中している。このような大陸規模の周期的な大規模火成活動はMagmatic flare-upsと呼ばれ、大量の珪長質マグマの発生機構や地殻成長過程の変遷を考える上で非常に重要な火成活動イベントである (Ducea, 2001, *GSA Today*, 11, 4-10)。そこで、本発表では白亜紀北部九州バソリスを対象にマグマ発生機構を含めた包括的な火成活動の解明を目指し、バソリスを構成する花崗岩質岩の本源マグマの形成過程・生成機構を議論する。また、本源マグマの検討には白亜紀北部九州バソリスに付随する北多久苦鉄質複合岩体の集積岩類を使用する。初生的なマグマから晶出・集積した集積鉱物を利用し、初生マグマの特徴を追求することは、同時期の火山岩類の露出が非常に少ない (つまり、火山岩類からメルト組成の検討が難しい) 北部九州バソリスにおける最善の手法であると考えている。【北多久苦鉄質複合岩体の地質概要】北多久苦鉄質複合岩体が露出する佐賀県多久市天山周辺の地質は、角閃岩と蛇紋岩を母岩とし、それを貫く北多久苦鉄質複合岩体と深江花崗岩および北多久苦鉄質複合岩体を貫く珪長質岩脈と斑状細粒閃緑岩岩脈から構成される。北多久苦鉄質複合岩体は主に斑れい岩類からなり、集積岩相と非集積岩相に分類され、互いに明瞭な境界を持たず、複雑な産状を示す。【親マグマの性質】北多久苦鉄質複合岩体中で最も未分化組成に近い岩石のCpxの組成から平衡メルト組成を計算した。その結果、算出された液組成はSanukitic高Mg安山岩質のマグマに類似する組成を示すことが明らかとなった。また、その初生マグマが共存したマントルかんらん岩の組成はCr#>0.8が推定される。さらに、白亜紀北部九州バソリスに点在するSanukitic高Mg安山岩マグマ由来の岩石 (高Mg閃緑岩) と比較しても類似の組成的特徴を持つ。つまり、このことは、Sanukitic高Mg安山岩マグマが白亜紀北部九州の広範囲で実質的に活動したことを示唆している。【北部九州バソリスの形成テクトニクス】北多久苦鉄質岩体に産するミグマタイトの産状からは、苦鉄質マグマを熱源とした角閃岩の部分溶融現象が考えられる。微量元素を用いたモデル計算の結果から角閃岩の部分溶融メルトとSanukitic高Mg安山岩マグマを混合することによって北多久苦鉄質複合岩体周辺に産する花崗岩質マグマの多様性を説明することができる。そして、Sanukitic高Mg安山岩質マグマの北部九州での空間的な広がりや北部九州花崗岩バソリス構成岩体のモデル計算から、白亜紀北部九州バソリスを構成する花崗岩類の一部は、北多久苦鉄質複合岩体の親マグマであるSanukitic高Mg安山岩マグマとそれを熱源とした部分溶融によって形成したanatecticメルトとの混合により形成可能である。また、Sanukitic高Mg安山岩マグマも一般に同化作用や分化作用により高Mg閃緑岩や他の苦鉄質マグマとして上昇している。よって、白亜紀北部九州バソリスの火成活動の熱源はSanukitic高Mg安山岩を代表としたマグマであった可能性が高い。また、江島 (2021, 地質学雑誌127, 605-619) では北部九州から山口県西部に広く露出する関門層群の堆積時に花崗岩質マグマがほぼ同時期に貫入する産状を報告しており、北部九州バソリス火成活動もスラブロールバックによ

る引張応力場でのイベントであると予想される。つまり、本研究で検討したバソリス火成活動・形成テクトニクスは、同様のプレートモーションに属する白亜紀北東アジア大陸縁辺部のバソリス火成活動、熱源および複雑な地殻成熟過程に新たな知見を与える。

キーワード：白亜紀北部九州バソリス、北多久苦鉄質複合岩体、集積岩、本源マグマ、Sanukitic高Mg安山岩
Keywords: Cretaceous Northern Kyushu Batholith, Kita-taku mafic complex, Cumulate, Primary magma, Sanukitic HMA

西南日本における白亜紀フレアアップの発生要因

Origin of the Cretaceous ignimbrite flare-up in SW Japan

*山岡 健¹、諸星 暁之²、佐藤 大介¹、三國 和音¹

*Ken Yamaoka¹, Tokiyuki Morohoshi², Daisuke Sato¹, Kazuto Mikuni¹

1. 産総研、2. 東大・院理

1. AIST, 2. Univ. Tokyo. Sci.

時間・空間的に大規模なカルデラ形成噴火が集結するフレアアップは地球表層環境や社会に甚大な影響を与える現象であるため、過去の事例から関連するマグマ活動のタイムスケールやその原因を特定することは重要な課題のひとつである (Paterson & Ducea, 2015)。フレアアップの原因について、一般的には島弧地殻に付加される玄武岩質マグマフラックスの増加が関連する可能性が高いことが指摘されているが、その背景となるテクトニクスは依然として大きな不確かさがある。本研究では、テクトニクスに関して理解が進んでいる日本と朝鮮半島を含むユーラシア大陸東縁部の130–30 Maの火成活動に着目し、主に火成活動の年代と全岩Sr・Nd同位体比に関する蓄積データのコンパイルに基づいてマグマの化学的特徴の時空間変化と広域的なテクトニクスとの関係性、および大規模カルデラ発生との関係性を検討した。

網羅的なデータコンパイルの結果、火成活動年代分布の特徴として、日本と朝鮮半島では~130–60 Maにそれぞれ独立した火成弧が存在し、両者ともに日本海側に向かって100 kmスケールで活動場が移動する履歴が明らかになった。2つの火成弧は50 Maごろには移動を終了する。また、同位体組成については日本と朝鮮半島を通じてマグマの化学組成に関わらずSr・Nd同位体比に明瞭なギャップを(Sr1, εNd(t))=(0.706, -4)付近に伴うことから、2つのグループに区分できることが明らかになった。よりエンリッチしたデータ群をグループ1、枯渇したデータ群をグループ2とすると、日本では100–60 Ma、朝鮮半島では130–70 Maにグループ1が卓越し、それ以外ではグループ2が卓越する傾向が認められる。また、グループ1は全体として日本より朝鮮半島の方がエンリッチした値を示す傾向にあるとともに、日本ではグループ1の中でもより後期の80–60 Maによりエンリッチした値が集中しており、エンリッチしたマグマソースが~130 Maに朝鮮半島の北西部から南東部を通過して100 Ma以降に日本に到達したのち、60 Maごろに全域的に枯渇したマグマソースに切り替わる空間的变化を示す。150–140 Maは日本より2000 kmほど大陸側で海洋プレートの水平沈み込みとその崩壊に伴う海側への火成弧移動が推定されており (Wu et al. 2019)、その移動トレンドは朝鮮半島南東部まで追うことができる。またそれらの火成活動ではエンリッチした同位体組成が卓越し、北中国地塊を構成していた大陸リソスフェアや地殻物質の関与が指摘されている。一方で130–60 Maごろはイザナギプレート的高速沈み込み、60–50 Ma以降は太平洋プレートの沈み込みが推定されており (Wu et al. 2024)、グループ2の組成は海洋プレートの沈み込みに伴う一般的な (外的な不均質物質の寄与のない) 島弧型の火成活動で説明できると思われる。したがって、日本で認められる80–60 Maにピークをもつ100–60 Maでのエンリッチしたマグマソースの卓越は北中国地塊を構成していた大陸リソスフェアの崩壊に由来していると考えることができ、80–60 Maにもっともその影響が高かったと言える。日本での濃飛流紋岩や湖東流紋岩をはじめとする世界的な規模のカルデラ形成はこの時期に集中的に発生しており (Sato et al., 2016)、マグマ組成がエンリッチしている時期と大規模カルデラ形成期はよい一致を示す。大陸リソスフェアの崩壊は下部地殻への活発なアセノスフェアの流入を伴うために地殻をより効果的に加熱することができ、加えて当時のイザナギプレートは年間20 cm近い高速の沈み込みによって多量の水が沈み込み帯内部に持ち込まれていたと考えられるため、大規模なカルデラ噴火を引き起こすために地殻浅部に必要な高いマグマ生成量と地温勾配を達成することができたと考えることができる。以上から、日本における白亜紀のフレアアップ現象は、大局的には通常の沈み込み火成活動と大陸リソスフェアの崩壊の足し合わせによって達成された可能性が高いと結論づけられる。

【引用文献】

Peterson SR et al. (2015) doi: 10.2113/gselements.11.2.91; Sato D. et al. (2016)
doi:10.1016/j.jvolgeores.2015.11.014; Wu F.-Y. et al. (2019)
doi:10.1146/annurev-earth-053018060342; Wu J. et al. (2024) doi: DOI: 10.2138/gselements.20.2.103.

キーワード：白亜紀、フレアアップ、同位体比、マグマ、西南日本

Keywords: Cretaceous, flare-up, isotope ratio, magma, southwest Japan

口頭講演

R6：深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

座長:川本 竜彦(静岡大学)、湯口 貴史(熊本大学)、亀井 淳志(島根大学)

2024年9月14日(土) 09:00 ~ 12:00 ESホール (東山キャンパス)

11:00 ~ 11:15

[3Lecture-101-11-9add]休憩

西南日本弧東九州姫島火山群第四紀流紋岩中に含まれるザクロ石の成因

The genesis of garnet in the Quaternary rhyolite of Hime-shima volcanic group, EEast Kyushu, Southwest Japan Arc.

*平山 剛大^{1,2}、柴田 知之²、芳川 雅子²*Takehiro HIRAYAMA^{1,2}, Tomoyuki SHIBATA², Masako YOSHIKAWA²

1. 東京大学・理学研究科、2. 広島大・先進理工

1. Tokyo University, 2. Hiroshima University

一般に、火成岩中にザクロ石が存在することは希で、火山岩ではメタアルミナスな安山岩やパーアルミナスなデイサイト・流紋岩などから少数報告されている(e.g., Bach et al., 2012; Kawabata & Takafuji, 2005). 日本では奈良県・大阪府の二上山, 香川県の雨滝山の安山岩そして熊野酸性火成岩類等からザクロ石の含有が報告されている(Miyashiro, 1955). 西南日本弧第四紀火山フロント沿いの九州東部の国東半島沖に位置する姫島火山群(Hime-shima Volcanic Group; HVG)は、デイサイトと流紋岩の溶岩からなる7つの単成火山から構成されている(e.g., Itoh, 1990). HVGの流紋岩から斑晶状のザクロ石が報告されている(Miyashiro, 1955; Itoh, 1990). このザクロ石についてMiyashiro (1955)は斑晶か外来結晶かの判断は困難であるとしたが、Itoh (1990)はこのザクロ石が自形であることから斑晶であると主張した. Miyashiro (1955)はザクロ石が泥質変成岩由来の外来結晶であっても、マグマの化学組成や物理的条件次第では、流紋岩マグマ中に安定に存在しうることを指摘している. 姫島のデイサイトは高いSr/Y比と低いY濃度を示し、これをShibata et al (2014)は沈み込むスラブの部分熔融で説明した. しかし、HVGの流紋岩中のザクロ石が斑晶ならデイサイトの地球化学的特徴をザクロ石の結晶分化作用で説明できるかもしれない. そこで我々は、HVGの流紋岩中のザクロ石の記載岩石学的・地球化学的研究を行った.

我々の観察によるHVGの流紋岩の重要な記載岩石学的特徴は、斑晶状のザクロ石が半自形(城山溶岩)から他形(達磨山溶岩)を呈することであり、このことはHVGのザクロ石は自形であるというItoh (1990)の報告とは異なる. さらに、城山溶岩中の一部のザクロ石が、斜長石の集斑中で珪線石、ジルコンと共存することも記載岩石学的に重要であると考えられる. ザクロ石、斜長石、珪線石、ジルコンは全て自形性に乏しく半自形から他形を示す. ザクロ石と並び、珪線石も火成岩中に存在することは希で、その起源は泥質変成岩からの外来結晶である可能性が指摘されている(Caffe et al., 2012; Kawabata & Takafuji, 2005). 一方、姫島のデイサイト溶岩中からはザクロ石-黒雲母-珪線石-ジルコンという鉱物組み合わせを持つ泥質変成岩が捕獲岩として報告されている(Hirayama et al., 2022). このことから、城山溶岩中の鉱物は、泥質変成岩が流紋岩マグマ中に取り込まれ熔融したときの溶け残りでザクロ石が外来結晶であると考えても不自然ではない. 次にザクロ石の主成分元素組成について検討する. Harangi et al (2001)は、M-, I-, S-タイプのマグマや泥質変成岩等に含まれるザクロ石の主成分元素組成を調べ、ザクロ石のCaOとMnO濃度の関係が、それぞれのマグマや岩石で異なることを示した. そこで、本研究では流紋岩中に観察されるザクロ石の主成分元素組成を分析し、火成岩や変成岩中で晶出したとされるザクロ石が示す組成との比較を行い、その起源について解析した. HVGの流紋岩中のザクロ石のCaO濃度は0.5–1.2 wt%でMnO濃度は5.6–6.9 wt%であった. この組成範囲はHarangi et al. (2001)が示したM-, I-, S-タイプのマグマ中のザクロ石が示す範囲ではなく、泥質変成岩中で再結晶したザクロ石が示す組成(CaO < 3.2 wt%, MnO = 0.3–8.0 wt%)と調和的である. HVGの流紋岩中のザクロ石は、この組成範囲のうちMnO濃度が高い領域にプロットされる. このことと、上述の記載岩石学的特徴は、HVGの流紋岩中のザクロ石は泥質変成岩起源の外来結晶であることを強く示唆する.

キーワード：ザクロ石、流紋岩、外来結晶、姫島火山群

Keywords: Garnet, Rhyolite, Xenocryst, Hime-shima volcanic group

九州地方南部に分布する前期更新世安山岩類のK-Ar年代と化学組成

K-Ar ages and geochemical compositions of Early Pleistocene andesites from southern Kyushu, Japan

*山田 来樹¹、丹羽 正和¹、梅田 浩司²、八木 公史³、藤原 泰誠³、岡田 郁生³、木田 福香¹

*Raiki YAMADA¹, Masakazu Niwa¹, Koji Umeda², Koshi Yagi³, Taisei Fujiwara³, Ikuo Okada³, Fukuka Kida¹

1. 日本原子力研究開発機構、2. 弘前大学、3. 蒜山地質年代学研究所

1. Japan Atomic Energy Agency, 2. Hirosaki University, 3. Hiruzen Institute for Geology and Geochronology

現在の日本列島では、千島弧～東北日本弧～伊豆・小笠原弧に至る領域と、中国地方～九州・琉球弧に至る領域で島弧火山活動が起きている。このうち東北日本弧では、前弧側から背弧側の火山へ向かって K_2O 量が増大するなど化学組成分帯が見出されている¹。東北日本弧の火山分布や化学組成分帯に関しては、海洋地殻の脱水分解やマンツルの熱状態の不均質性などによって様々な説明が試みられてきた¹⁻³。これに対して九州・琉球弧⁴は、火山フロントは見られるものの、阿蘇火山や始良火山といった大規模カルデラの存在や、豊肥火山地域での噴出量の大きい火山活動、背弧域でのアルカリ玄武岩の活動など⁵、東北日本弧とは異なる様相の火山活動が起きている。このような地域差を明らかにする目的で、本研究では化学組成によるマグマ成因の推定を行っている。本発表では、九州地方南部の火山フロントに位置する前期更新世安山岩類に対してK-Ar年代測定と全岩主要・微量元素組成分析を行った結果を報告し、その火山活動やマグマ成因に関して若干の考察をする。

本研究では、鹿児島県曾於市の高の峯、宮崎県都城市の長尾山および小林市橘八重から試料を採取した。高の峯と長尾山は古い火山体の名残と思われる地形的高まりが認められるものの、橘八重では安山岩の分布は局所的で火山地形も保存されていない。各地域についてそれぞれ2試料ずつ石基のK-Ar年代測定を行ったところ、高の峯からは 1.29 ± 0.05 Maと 1.21 ± 0.05 Maの、長尾山からは 1.80 ± 0.06 Maと 1.65 ± 0.08 Maの年代値が得られた。橘八重については、非放射性起源の⁴⁰Arの割合が非常に高かったため有効な年代値を得られなかったと考えられるものの、火山体を残していないなどの理由から他の安山岩類と同時期に活動したものと推定される。大規模火砕流堆積物を除いて、これらの安山岩類よりも前弧側に第四紀の火山岩は露出していないことから、これらの安山岩類は前期更新世の火山フロントを形成していた火山の噴出物であると考えられる。

全岩化学組成の結果から、高の峯は玄武岩質安山岩、長尾山と橘八重は安山岩⁶であることが分かった。これらはいずれも非アルカリ系列⁷かつ中間カリウム系列⁸の安山岩類である。しかし、高の峯と橘八重のMg# (~50)とCr量 (<100 ppm)は高くない一方で、長尾山のMg#とCr量はそれぞれ~60と>250 ppmに達するなど、地域ごとの化学組成差も認められる。始原的マンツル⁹で規格化した微量元素パターンではいずれの安山岩類もNbの負異常を示すものの、高の峯と長尾山は非常に高いY量 (>50 ppm)をもつ。以上のことから、これらの安山岩類は沈み込み帯の特徴を持ちつつも、特異なメカニズムで生成された苦鉄質～中間質マグマに由来すると考えられる。したがって、九州・琉球弧では、東北日本弧で示されているような火成活動モデル¹⁻³が単純には成立しないことを示唆する。これらの理由については、フィリピン海プレートの運動や沖縄トラフの拡大なども考慮して議論する必要があるだろう。

本報告には、経済産業省資源エネルギー庁委託事業「令和6年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業（地質環境長期安定性総合評価技術開発）（JPJ007597）」の成果の一部を使用している。

引用文献

¹Shuto et al. (2015): *Jour. Petrol.*, 56, 2257-2294.

²Tatsumi (1986): *Geophys. Res. Lett.*, 13, 717-720.

³Tamura et al. (2002): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 197, 105-116.

- ⁴Moreno et al. (2016): *The Geology of Japan*. pp. 522, The Geological Society of London, London.
- ⁵Mahony et al. (2011): *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 123, 2201–2223.
- ⁶LeMaitre et al. (2002): *A classification of igneous rocks and glossary of terms*, second edition. pp. 236, Blackwell, Oxford.
- ⁷Miyashiro (1978): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66, 91–104.
- ⁸Peccerillo and Taylor (1976): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 58, 63–81.
- ⁹Sun and McDonough (1989): *Geol. Soc., London, Special Pub.*, 42, 313–345.

キーワード：九州、前期更新世、火山フロント、安山岩

Keywords: Kyushu, Early Pleistocene, Volcanic front, Andesite

斜長石のSr拡散を用いた深成岩体の熱史究明：マグマフラックス推定と大規模な噴火を伴って形成した深成岩体の特定

Thermal history of pluton formation from Sr diffusion in plagioclase: implications for magma flux estimation and identification of plutons associated with major eruptions

*諸星 暁之¹、ウォリス サイモン¹

*Tokiyuki Morohoshi¹, Simon Richard Wallis¹

1. 東大・院理

1. The University of Tokyo

深成岩体形成時のマグマ供給は、岩体のもととなるマグマ貫入領域の内部状態を決定づける。特にマグマフラックスや貫入継続時間は貫入領域の内部温度に強く影響し、メルト割合やメルト維持時間など、噴火可能性に関わる重要なファクターである。マグマ供給の内部温度への影響を利用すれば、深成岩体に残された温度履歴記録を用いて、マグマ供給時のフラックスや貫入継続時間について情報を得られることが期待される。火成岩で用いられる温度履歴記録に結晶中の元素拡散がある。火山岩では噴火準備期間の長さ推定に使われる一方、深成岩体ではほとんど報告例がない。特に大陸地殻成長を考えるうえで重要な、地殻中部～上部で形成される珪長質深成岩体では、数百万年スケールの形成期間が多くみられ、斜長石中のSrやMg、カリ長石中のSrなど一般的な鉱物・元素の組み合わせでは拡散が進行して感度を失うと考えられてきた。しかしながら近年の研究で、珪長質深成岩体は一般的に断片的 (piecemeal) なマグマ供給によって成長することが明らかになった。断片的マグマ供給では短期間のパルス状昇温を除きソリダス以下の温度が維持され、拡散が進行しないために温度履歴に対する感度の維持が期待される。本研究では拡散が深成岩体の有効な温度履歴記録となる可能性に着目し、数値的に利用可能性を検証した。対象鉱物には斜長石を、拡散元素には斜長石に高濃度で含まれ、拡散の特性により拡散の効果を高感度に検知できるSrを選択した。断片的マグマ供給による岩体形成を想定して拡散モデリングを行ったところ、斜長石のSr拡散は温度履歴に十分な感度をもつことが明らかになった。これをもとに、斜長石のSr拡散を用いたマグマ供給様式制約を天然に適用した。

愛知県三河地方の新城トータル岩・武節花崗岩は同年代・同深度に隣接して形成されたが、武節岩体は数百メートル、新城岩体は数キロメートルの接触変成帯を伴う。Yamaoka et al. (2023) は、熱モデルを用いて接触変成帯の温度構造を満たすマグマ供給過程を推定し、武節岩体では貫入したマグマの熱量で説明可能な一方、新城岩体は現存するマグマ量では熱量が不足し、200万年程度の継続的なマグマの供給と噴火が必要であることを示した。岩体の内部温度構造に着目すると、噴火を伴わない岩体形成では母岩からの冷却により、縁辺部は急冷されるが中心部では高温が長期間維持される。一方噴火を伴う長期貫入では、初期に貫入して主に岩体縁辺部に残された岩相は長く高温状態を維持する一方、晩期に貫入した岩相は初期の貫入部と比較して短時間で冷却されることが想定される。この仮説に則れば、岩体の噴火への関与の有無が、岩体内部と縁辺部の温度履歴の逆転として観察できると考えられる。本研究ではこのモデルを斜長石中のSr拡散による温度履歴記録を用いて検証するため、両岩体の中心部及び縁辺部試料でSr拡散量を比較した。

分析の結果、武節岩体では中心部で有意な拡散が見られた一方、縁辺部では拡散がほぼ進行していない。また新城岩体では縁辺部の周辺岩相領域で拡散が進行する一方、中心部の主岩相では拡散が弱いことを示すプロファイルが観測された。武節岩体の結果は、岩体内部で高温による拡散が進行する反面、縁辺部では冷却により進行しなかったと解釈できる。一方継続的な貫入と噴火を経験した新城岩体で観測された、主岩相で弱く周辺岩相の一部で強い拡散は、周辺岩相の一部が活動初期に貫入し、継続的な貫入の後に主岩相が貫入したことを示唆する。この結果は、マグマ排出と大規模噴火を伴う深成岩体形成では、噴火を伴わない岩体と反対に、晩期に貫入した岩体中心部ほど短時間で冷却されたとしたモデルを支持する。また噴火に関連した岩体の

検知に際して、斜長石中のSr拡散分析が新たな手法として有用であることを示唆する。

斜長石のSrプロファイルに記録された温度履歴を明らかにすることでフラックス推定も可能となる。この新手法を武節岩体で適用し、熱モデルと組み合わせて岩体形成時のフラックスを推定した。フラックスは $1.6\sim 1.7\times 10^{-3}$ [km³/yr]と推定され、新城岩体の 1.5×10^{-3} [km³/yr] (Yamaoka et al., 2023) と同程度である。噴火に関与した新城岩体と関与しない武節岩体で同様のフラックスが推定されたことは、フラックスが噴火可能性に与える影響が限定的であることを示唆する。一方マグマ貫入期間は武節岩体で13万年程度に対して新城岩体では200万年程度と推定され、貫入継続時間が重要なパラメータとなる可能性を示す。

参考

K. Yamaoka, S. R. Wallis, A. Miyake, C. Annen, *Geology* 51 (12), 1173-1177 (2023)

キーワード：深成岩体形成、化学拡散、マグマフラックス、領家深成岩類

Keywords: pluton formation, chemical diffusion, magma flux, Ryoke plutonic rocks

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

■ 2024年9月14日(土) 9:00 ~ 12:00 | 会場 ES024 東山キャンパス
R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物
座長: 則竹 史哉、永嶋 真理子、徳田 誠(熊本大学)

9:00 ~ 9:20

[R2-01] 配位水の脱水によって生じる含水鉱物の物性・構造の変化

「招待講演」

*山根 峻¹ (1. 東北大学)

9:20 ~ 9:35

[R2-02] Priceite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程における相変化

*興野 純¹、山口 航佑¹、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹ (1. 筑波大学・生命環境系)

9:35 ~ 9:50

[R2-03] Alを含むorthoenstatiteにおける水の溶解機構：NMR測定と第一原理計算による解明

*薛 献宇¹、神崎 正美¹、Yin Rongzhang² (1. 岡山大学、2. 北京大学)

9:50 ~ 10:05

[R2-04] フッ素アパタイト中の水素拡散における研磨状態の影響評価と拡散メカニズムの推定

「発表賞エントリー」

*吉元 史¹、坂口 勲²、伊藤 正一¹ (1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構)

10:05 ~ 10:20

[R2-05] 低圧 H_2 - H_2O 雰囲気下におけるフォルステライト蒸発の速度論

「発表賞エントリー」

*稲田 栞里¹、橘 省吾¹ (1. 東京大学)

10:20 ~ 10:30

[3Lecture-201-11-6add] 休憩

10:30 ~ 10:45

[R2-06] 下部四万十層群佐伯亜層砂岩中に産するフランボイダルゲーサイトの成因

*大藤 弘明¹、小西 星良¹、山本 啓司² (1. 東北大・院理、2. 鹿児島大・理)

10:45 ~ 11:00

[R2-07] ウルトラナノライトの結晶化前駆現象：火山ガラス中に見られる液相不混和

*無盡 真弓¹、松本 恵子²、三宅 亮³、伊神 洋平³、中村 美千彦¹、横尾 亮彦³、吉本 充宏⁴ (1. 東北大学、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学、4. 山梨県富士山科学研究所)

11:00 ~ 11:15

[R2-08] 熱量測定による MgAl_2O_4 スピネルの陽イオン無秩序エンタルピーの制約

*梶谷 浩¹、松木 龍志¹、西村 祐太¹、大平 格¹ (1. 学習院大学)

11:15 ~ 11:30

[R2-09] ペロブスカイト型 SrTiO_3 への Na^+ と K^+ の固溶について

北井 亮吾²、*永井 隆哉¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹ (1. 北大・院理、2. 北大・理)

11:30 ~ 11:45

[R2-10] ペロブスカイト構造を有する(Li,La)TiO₃のLi電導度測定値とSIMS測定中のLi移動の整合性に関する研究

*坂口 勲¹、大西 剛¹ (1. 物質・材料研究機構)

11:45 ~ 12:00

[R2-11] Fe-Ti-O 相の高圧構造転移機構

*山中 高光^{1,2}、服部 高典³、毛 河光¹ (1. 中国高圧科学技術研究中心、2. 大阪大学大学院理学研究科、3. 日本原子力研究所)

配位水の脱水によって生じる含水鉱物の物性・構造の変化

Changes of physical and structural properties of hydrous minerals induced by dehydration of coordinated water molecules

*山根 峻¹

*Ryo YAMANE¹

1. 東北大学

1. Tohoku University

最近、含水鉄(II)リン酸塩鉱物であるビビアナイト($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)に120°C程の低温加熱を施すことで、ビビアナイトがカチオンの電気化学的な挿入脱離に適した化学状態・構造に変化することが報告された[1]。この報告は、ビビアナイトの蓄電池正極材への応用を期待させる。

この低温加熱においてビビアナイトの2価の鉄は、鉄に配位する水分子の脱プロトンを伴って3価に酸化されるが、母構造はある程度(単位胞の相関程度)保持される。この低温加熱試料は常温常圧で放置しても復水が生じることはない。私は、[1]の研究から、含水鉱物の脱水を意図的に途中で中断し、それを常温常圧で取り出すことにより得られる、母物質とも、完全に脱水した(もしくは分解)生成物ともまた違った物性・構造、そしてそれに起因する機能性を持った物質群に着目している。中でも私は、配位水を含む物質に関心を持っている。配位水は、構造中の水としてよく注目されるゼオライト的な水よりも、骨格構造とより強く相互作用している。そのため配位水は、低温加熱において、ビビアナイトで見られたような骨格構造の化学状態を変えてしまうような反応にも関与しうるからである。

ここでは、母構造に対して脱水途中であり、次の条件を満たす状態を部分脱水生成物と呼ぶ：①構造中に配位水を含むこと②加熱、真空引きなどの操作を経て脱水させ、常温・常圧条件で放置したとき、例えば復水などで、母構造の含水量に戻らない状態。例えば、胆礬($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)は高校化学でも登場するような含水鉱物であるが、次の脱水過程を経る[2]： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4$ 。3, 1水和物は部分的に脱水された状態であるが放置しておく、5水和物への復水が生じるため[2]、ここで想定する部分脱水生成物ではない。一方で例えばビビアナイトは低温加熱によりサンタバーバライトに変化し、120°Cでは $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ という化学組成で表される[1]。復水しないので、部分脱水生成物である。私の知る限り、部分脱水生成物の多くは加熱による脱水だと200°C程度までの低温加熱で得られ、X線回折パターンにおいて母構造と比べ、顕著にブロードなブラッグピークを示すか、明瞭なブラッグピークを示さない、構造にランダムネスを抱えた状態である。そしてさらに脱水が進む、もしくは完全に脱水し終わると、再び結晶性の高い構造を有する相が出現する。

これらのことから、低温加熱では母物質の構造からの大規模な再編成が起きず、部分脱水生成物は脱水による欠陥を内包したポーラスな構造的特徴を有するのではないかと考えている。

発表では、部分脱水生成物を考えるに至ったビビアナイトの電気化学・構造研究に関して概説し、部分脱水によってビビアナイトが獲得する物性(機能性)や構造的特徴について議論し、他の含水鉱物の部分脱水生成物についても現状わかっていることやビビアナイトの部分脱水生成物との類似点・相違点などを議論したい。

[1] Yamane, R. et al., PCCP. 25, 31346-31351 (2023)[2] Ferhcaud, C. et al., IMPRES. 073 (2013)

キーワード：含水鉱物、脱水、ビビアナイト、配位水

Keywords: hydrous mineral, dehydration, vivianite, coordinated water molecule

Priceite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程における相変化

Phase change of priceite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ during thermal decomposition

*興野 純¹、山口 航佑¹、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹

*Atsushi KYONO¹, Kosuke Yamaguchi¹, Satoru Okada¹, Hiroki Hasegawa¹

1. 筑波大学・生命環境系

1. Life & Environmental Sciences, University of Tsukuba

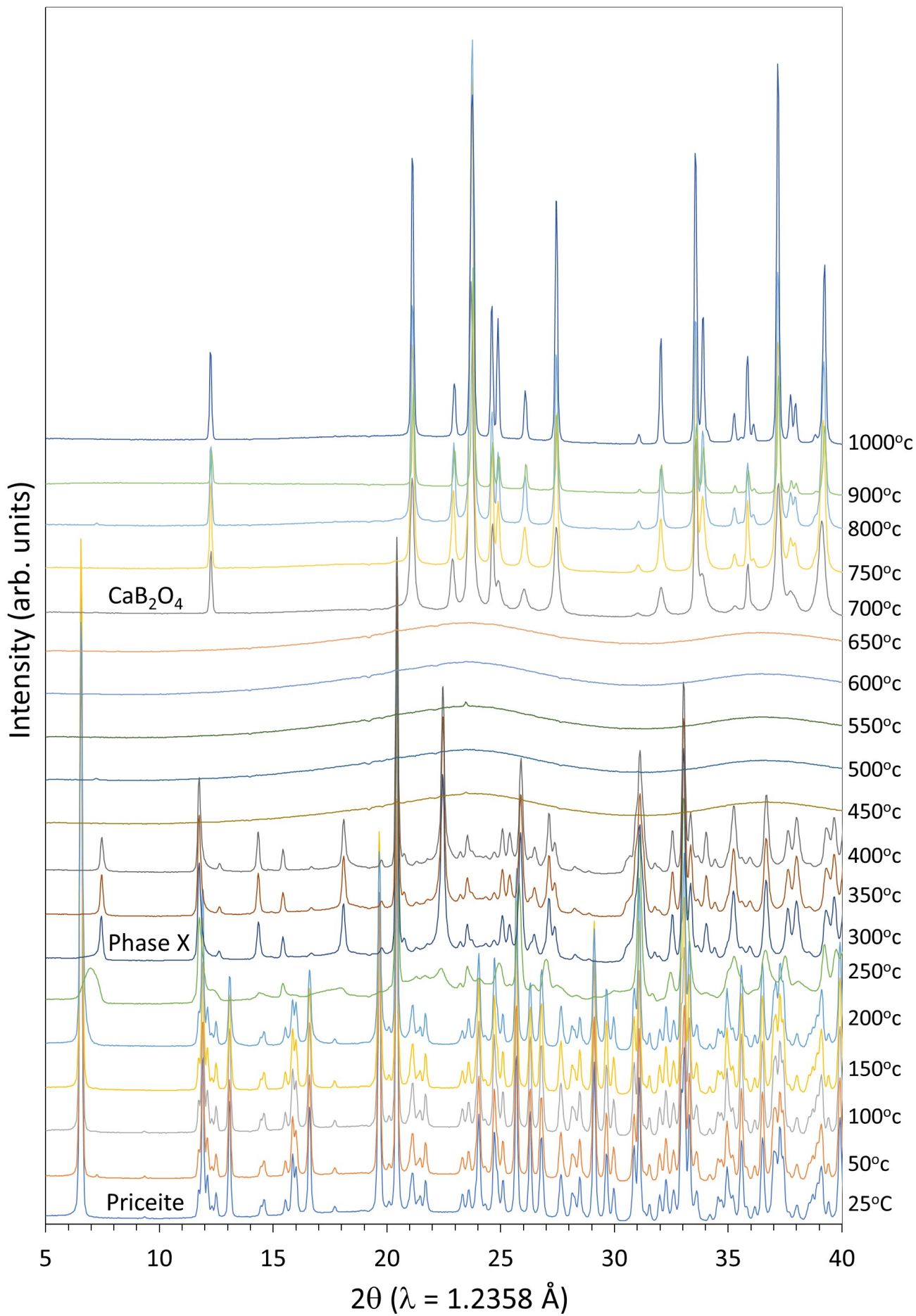
【はじめに】Cl炭素質コンドライトのホウ素濃度は0.78 ppmと僅かであり(Shearer & Simon, 2017), 地球のMORBのホウ素濃度も1 ppm以下と非常に少ない(Wunder et al., 2005). しかし, ホウ素は水に可溶であるため, MORBから海洋に到達すると徐々に海水に溶出し, 海水のホウ素濃度は4.5 ppmまで上昇する(Wunder et al., 2005). その後, 海洋堆積物や含水鉱物に取り込まれ大陸地殻まで運ばれると, 大陸地殻のホウ素濃度はさらに17 ppmに達する(Rudnick & Gao, 2014). インコンパティブル元素であるホウ素は, マグマ中ではメルトに濃集するため, 花崗岩質ペグマタイト中でのホウ素濃度は200 ppm以上に上昇する(Stiling et al., 2006; Simmons et al., 2016). その後, 花崗岩質ペグマタイトが地表で風化すると地表水に溶け出し, 最終的に盆地に濃集し, 大規模な非海洋性蒸発岩ホウ素鉱床を形成している(Helvaci & Palmer, 2017). ホウ酸塩鉱物は, これまでに299種類が報告されている(IMA Database). 近年, 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の衝突時に加速することが提唱され(Grew et al., 2017), ホウ素鉱物の多様性メカニズムが注目されている(Kyono & Yamaguchi, 2024, AM in press). Priceite $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は, 蒸発岩鉱床(Helvaci & Alonso, 2000)や熱水鉱床(Palache et al., 1951)など様々な地域から産出し, 日本からも岡山県布賀鉱山から報告されている(Kobayashi et al., 2017, JMPS). Priceiteは合成も容易である(Sun et al., 2011). しかしながら, priceiteの熱分解に伴う相変化は明らかになっていない. そこで, 本研究では, priceiteの熱分解に伴う相変化を, 熱分析, X線回折実験によって明らかにした.

【実験方法】カルフォルニア州Death Valley産のpriceiteと合成priceiteを実験に用いた. 合成priceiteは, 塩化カルシウム, ホウ酸, 水酸化ナトリウムをMilli-Q水に加え攪拌し, 150°Cで6時間加熱して合成した. 熱重量-示差熱分析(TG-DTA)は, 50°Cから1000°Cまでを昇温速度10°C/minで測定した. 高温ex-situ放射光X線回折実験の試料は, 粉末にしたpriceiteを白金のつぼに入れ50°Cから1000°Cの温度範囲をそれぞれ1時間大気下で加熱し作成した. 放射光粉末XRD測定は, KEK-PF BL8Bで行った.

【結果と考察】TG-DTAの結果, priceiteは120°Cから重量減少を開始し, 360°C付近までに1.0 H_2O 分の脱水が起きた $[\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5]$. その後, 連続的に重量が減少し, 430°Cから580°Cの間にすべての脱水酸基した $[\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{9.5}]$. 高温ex-situ X線回折の結果, priceiteは200°Cまでpriceiteの回折パターンを維持し, 250°Cから結晶相Xに変化した. その後, 400°Cまでは結晶相Xを示し, 450°Cで完全に非晶質化した. その後, 700°Cから CaB_2O_4 の回折パターンが出現し1000°Cまで継続した. Priceiteのホウ酸塩の基本構造単位(Fundamental building blocks; FBBs)は, Burns et al. (1995)の表記法に従うと $\langle 3\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$ と表記される. これは3つの4配位のホウ酸(\Box)の環状構造($\langle 3\Box \rangle$)と, 一つの3配位のホウ酸(Δ)と二つの4配位のホウ酸($2\Box$)の環状構造($\langle \Delta 2\Box \rangle$)が, 一つのホウ酸を共有し二量体($\langle 3\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$)を構成している. このpriceiteが120°Cから脱水を開始し, 250°Cまではpriceiteの構造を維持するが, その後, 1.0 H_2O 分の脱水が起こり, 結晶相Xに変化している. 続いて, 結晶相Xの1.0 OH基分の脱水酸基が起こると非晶質相に変化している. そして, 580°Cでは無水の非晶質相($\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{9.5}$)になるが, 700°Cで $\text{CaB}_2\text{O}_4 + 1/2\text{B}_2\text{O}_3$ に分解して CaB_2O_4 が結晶化している. CaB_2O_4 のホウ酸塩のFBBは, $\Delta - \Delta - \Delta$ と表記され, これは3配位のホウ酸(Δ)の鎖状構造である. Priceiteと CaB_2O_4 のFBBを比べると共通する構造単位はない. したがって, 結晶相X, 非晶質相を経て CaB_2O_4 になるまでに, priceiteの $\langle 3\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$ のFBBは完全に再構成されると考えられる.

キーワード：Priceite、ホウ酸塩鉱物、熱分解、放射光X線回折

Keywords: Priceite, Borate mineral, Thermal decomposition, Synchrotron X-ray Diffraction



Alを含むorthoestatiteにおける水の溶解機構：NMR測定と第一原理計算による解明

The incorporation mechanisms of water in aluminous orthoestatite clarified via comprehensive NMR measurements and first-principles calculations

*薛 献宇¹、神崎 正美¹、Yin Rongzhang²

*Xianyu XUE¹, Masami Kanzaki¹, Rongzhang Yin²

1. 岡山大学、2. 北京大学

1. Okayama University, 2. Peking University

Alを含むorthoestatiteにおける水の溶解機構について、1.5 GPa and 900Cで合成した4～8 wt% Al₂O₃を含む、含水aluminous orthoestatiteにおける1次元および2次元¹H、²⁹Si、²⁷Al NMR測定、および第一原理計算により、明らかにした。従来仮定されていたH+AlによるSiまたは2Mgのcoupled substitutionよりも、Al近傍のM2欠陥に存在する(2H)_{M2}欠陥の方が重要であることが判明した。後者はAlとの相互作用により、2Hのうちの一つのプロトンは、水素結合距離が長くなり、¹H化学シフトが小さくなり、OH伸縮振動周波数が大きくなることわかった（図参照）。他のAlを含むマントル鉱物においても、H+AlによるSiまたは2Mgのcoupled substitutionがよく仮定されるが、検証する必要があるであろう。なお、本第一原理計算により、これまで報告された、よりAl₂O₃含有量の少ないorthoestatiteや、天然輝石の赤外スペクトルの解釈にも制約を与えることができた。

キーワード：直方輝石、水、アルミニウム、核磁気共鳴、第一原理計算

Keywords: orthopyroxene, water, aluminum, NMR, first-principles calculation

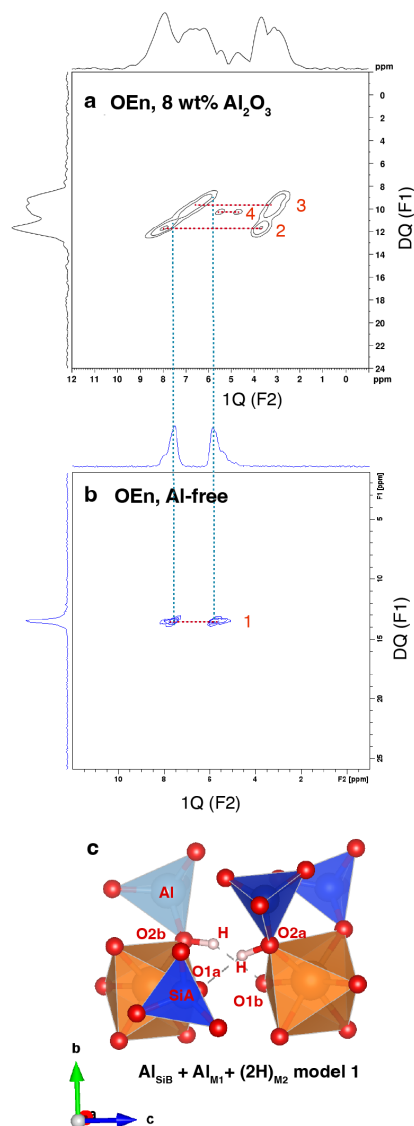


Figure. ^1H double-quantum (DQ)-single quantum (1Q) correlation MAS NMR spectrum for hydrous aluminous OEn with 8 wt% Al_2O_3 synthesized at 1.5 GPa and 900°C (a), compared with that for a hydrous MgSiO_3 OEn synthesized at 7 GPa and 1200°C (b). The horizontal dashed lines connect the observed proton pairs (labelled pair 1 to 4). Vertical lines are guides for the proton pair 1. Also shown in (c) is an example of energetically favorable 2H in an M_2 vacancy ($(2\text{H})_{\text{M}_2}$) model for aluminous OEn from first-principles calculation. The $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}_{2\text{b}}\text{-H}\cdots\text{O}_{1\text{b}}$ linkage yields smaller ^1H chemical shift and higher OH stretching frequency than $(2\text{H})_{\text{M}_2}$ defects in Al-free OEn.

フッ素アパタイト中の水素拡散における研磨状態の影響評価と拡散メカニズムの推定

Evaluation of the influence of polishing condition on hydrogen diffusion in fluorapatite and estimation of the diffusion mechanism

*吉元 史¹、坂口 勲²、伊藤 正一¹

*Chikashi Yoshimoto¹, Isao Sakaguchi², Shoichi Itoh¹

1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構
1. Kyoto University, 2. NIMS

含水鉱物の水素同位体組成は地球などの太陽系天体における水の起源・進化を評価するための指標として利用されてきた。アパタイトは構造中にヒドロキシ基として水素を含んでおり、太陽系のさまざまな惑星天体に遍在している。アパタイトは他の含水鉱物に比べて変成・変質に強いいため水素同位体組成を測定する対象として有用である。しかし、アパタイト中の水素同位体組成は拡散現象によって形成時の組成から変化し得るにも拘らず、拡散が起きていない仮定のもとアパタイト水素同位体組成が測定されてきた。したがって、太陽系天体の水の起源・進化を制約するには、実験により拡散係数を求め、アパタイト中の水素同位体組成変化を評価する必要がある。先行研究のHigashi et al. (2017)では、²H₂Oを拡散源としてフッ素アパタイトのフロー型の拡散実験を行い、二次イオン質量分析計 (SIMS) による深さ方向分析によってc軸に平行な方向の拡散プロファイルを取得し、500 °C、600 °C、700 °Cにおける拡散係数を求めた。先行研究では拡散プロファイルの表面付近でのみのフィッティングから拡散係数を求めている。このことから研磨による傷や結晶の持つ欠陥等を通して早く拡散し(高速拡散)、格子拡散の拡散係数を得られていないことが考えられる。つまり、格子拡散と高速拡散の加重平均となり、自己拡散係数を正確に推定できていない可能性があった。そこで本研究では、先行研究での研磨よりさらに粒度の低い振動研磨法で実験試料の最終研磨を行い、アパタイト表面での損傷を軽減することを試みた。550 °C、600 °C、650 °C、700 °Cの各温度で²H₂Oを拡散源としたc軸方向の実験により得られた試料に対してSIMSを用いて深さ方向の拡散プロファイルを取得した。フィックの第二法則に基づいたフィッティングでは、すべての条件で表面のみならずよくあうフィッティング結果がえられ、550-700°Cでの拡散係数の温度依存性は以下のように得られた。

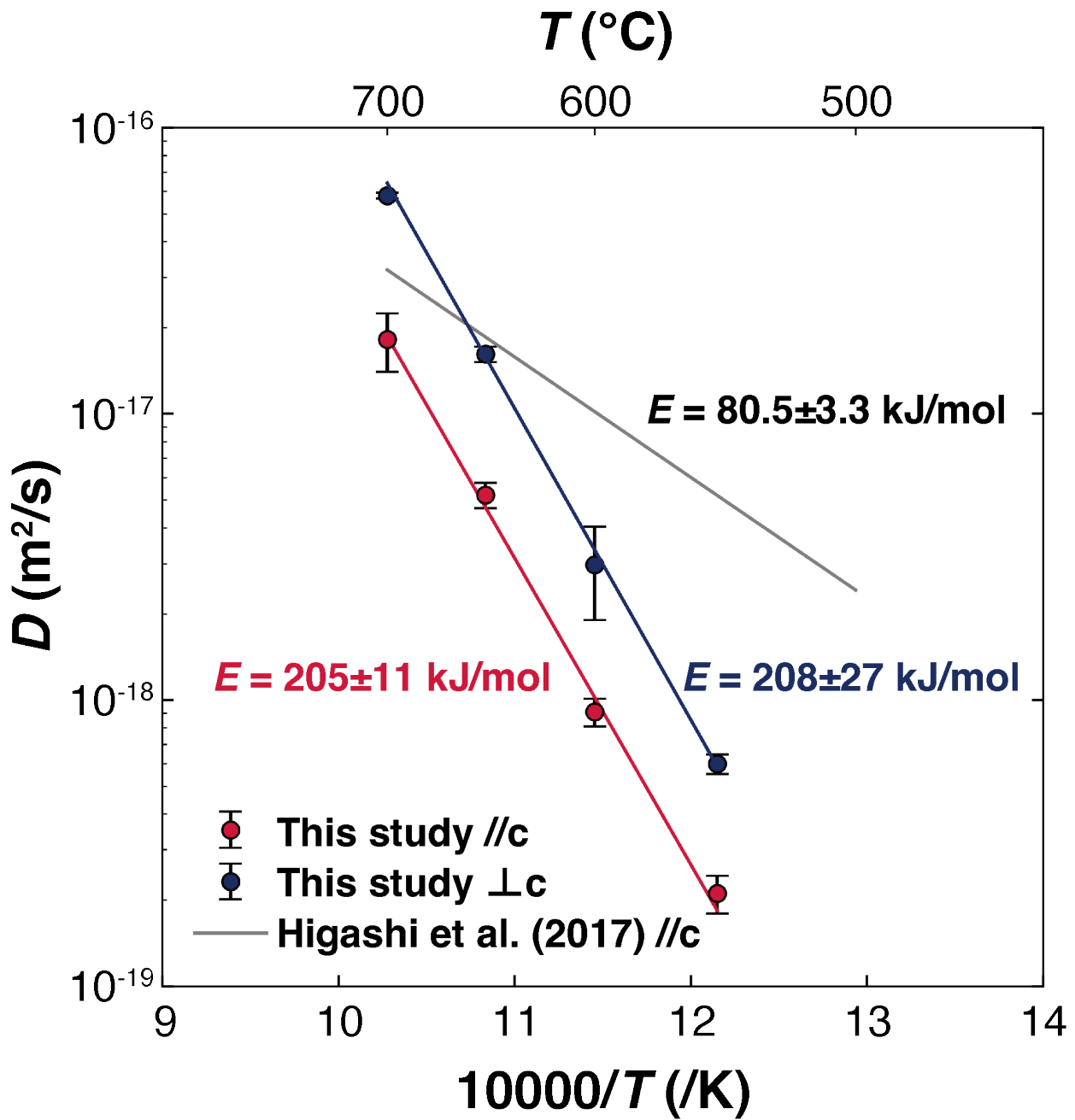
$$D=1.89 \times 10^{-6} \exp(-(205 \pm 11 [\text{kJ/mol}])/RT) [\text{m}^2/\text{s}]$$

これは、Higashi et al. (2017) によって報告された高速拡散の影響が減少していることを示している。これらの拡散係数は、格子拡散によるアパタイト中の水素自己拡散係数であり、代わりに採用されるべきである。また、拡散の活性化エネルギーはwet条件下での酸素拡散(Farver and Giletti, 1989)と一致したことから、アパタイト中では酸素と同様のメカニズムで水素が拡散することが示唆された。さらに、より詳細な拡散メカニズムの議論および、拡散係数の天然への適用のためにc軸方向に加えてc軸に垂直な方向の拡散係数の取得c軸鉛直方向の実験を試みたが、フィッティングの合う領域は表面付近のみであった。確度の良い拡散係数を得るため、700 °Cでのwet flowによるプレアニールを行い、更なる転位の除去を試みた。フィッティングはよく合い、さらにプレアニールを行っていない実験結果とアレニウスプロット上で一直線上に乗る結果となった。これら全てのデータによる拡散係数の温度依存性は以下。 $D=9.77 \times 10^{-6} \exp(-(208 \pm 27 \text{kJ/mol})/RT) [\text{m}^2/\text{s}]$

活性化エネルギーはc軸方向のものと誤差の範囲で一致し、拡散係数はおよそ3倍であった。また、活性化エネルギーが一致するため、同様のOHを拡散種とする拡散が起きており、拡散係数の違いは幾何学的な距離によるものであることを提案する。

キーワード：アパタイト、水素、拡散、SIMS

Keywords: apatite, hydrogen, diffusion, Secondary Ion Mass Spectrometry



低圧H₂-H₂O雰囲気下におけるフォルステライト蒸発の速度論Evaporation kinetics of forsterite in low-pressure H₂-H₂O atmosphere*稲田 菜里¹、橘 省吾¹*Shiori Inada¹, Shogo Tachibana¹

1. 東京大学

1. The University of Tokyo

背景: 初期太陽系の高温・低圧環境における鉱物の蒸発（昇華）は、揮発性に依存した元素分別を通じて、惑星材料物質の化学進化に寄与する。この過程で重要となる鉱物の多くは、ケイ酸塩や酸化物などのイオン性～共有結合性化合物であり、氷などの分子性結晶とは異なり複数の気体分子種に分解しながら蒸発する。このような分解性の蒸発は、化学反応を伴う固-気相転移として理解でき、非平衡条件で進行する場合には、相界面の反応ダイナミクスが速度を決定づけると考えられる。Inada et al. (2024) [1] では、真空下の実験で定量された分解性蒸発速度が、結晶表面を構成する原子間の結合解離により説明されることが示された。一方、初期太陽系への応用の観点では、蒸発場に存在するガスの影響を考慮する必要がある。先行研究では、初期太陽系環境を模擬した低圧 (0.1-10 Pa) H₂雰囲気下で、初期太陽系の代表的ケイ酸塩鉱物であるフォルステライト (Mg₂SiO₄) の蒸発実験が行われ、蒸発速度がH₂圧力の1/2乗に比例して増加することが明らかにされた [2,3]。この実験結果は、蒸発を律速する表面反応にH₂が関与することを示唆するが、その具体的なメカニズムは不明である。

本研究では、雰囲気が蒸発に及ぼす影響についてより一般的な理解を得るため、第二の気体成分としてH₂Oを加えた1 PaのH₂-H₂O雰囲気下でフォルステライトの蒸発実験を実施する。初期太陽系の主要ガス成分の一つであるH₂Oは、ケイ酸塩表面と化学的に強く相互作用するため、蒸発速度に影響する可能性が高い。本研究では、雰囲気のH₂O/H₂分圧比と蒸発速度との関係に特に着目し、反応メカニズムの理解を目指した速度論的解析を行う。

手法: フォルステライト単結晶試料を1350-1600 Kの炉で3-48時間加熱し、加熱前後の重量変化から蒸発量を調べた。試料の加熱中、H₂-H₂O混合ガスを導入しながら炉を排気することにより、全圧を1 Paに維持した。ガス組成は、H₂とH₂Oの流量をそれぞれ制御することによりP_{H₂O}/P_{H₂} = 0-0.015で変化させ、四重極質量分析を用いて測定した。

結果・議論: 実験を行った全ての温度で、H₂O存在下での蒸発速度が純粋なH₂中と比べて低下することが確認された。この効果は低温ほど顕著であった。さらに、蒸発速度低下がみられる条件において、蒸発速度とP_{H₂}/P_{H₂O}が比例に近い関係を示すことが明らかとなった (Fig. 1)。この関係から定義した速度定数のアレニウスプロットにより、H₂-H₂O雰囲気下での蒸発の活性化エネルギー~440 kJ mol⁻¹が得られた。この値は、H₂中の活性化エネルギー~330 kJ mol⁻¹よりも大きく、H₂O存在下で活性化エネルギーが増加することが示された。

これらの実験結果は、フォルステライト蒸発にH₂とH₂Oの両者が関与し、H₂の蒸発促進効果をH₂Oが抑制することを示す。このことから、H₂-H₂O雰囲気下でのフォルステライト蒸発は、H₂・H₂O・蒸発サイトの三体衝突を必要とする結晶表面と気体分子の直接反応 (Eley-Rideal機構) ではなく、表面吸着種を経由した反応 (Langmuir-Hinshelwood機構) であることが推測される。H₂による蒸発促進は、解離吸着が誘発する金属カチオンの還元 [4] と表面OH生成により説明できるが、H₂O解離吸着は後者の逆過程であり [5]、蒸発抑制の原因となっている可能性がある。また、本実験で得られた蒸発速度とP_{H₂}/P_{H₂O}の比例関係は、平衡蒸気圧のP_{H₂}・P_{H₂O}依存性と一致する。このことは、非化学平衡下の蒸発が、熱平衡的な状態分布のもとで進行することを示唆している。

本実験では、H₂O/H₂が太陽系平均6×10⁻⁴の数倍となる条件で、蒸発抑制が確認された。このようなH₂

O濃集は、初期太陽系において、氷ダストのスノーライン内側への降着・昇華により実現した可能性がある[6]。このことは、始原的隕石中の高温構成物質をはじめとする惑星材料物質の蒸発速度が、蒸発場の H_2O 濃集度に左右された可能性を示唆する。

[1] Inada et al. (2024) JCP 160, 154710. [2] Tsuchiyama et al. (1998) Mineral. J. 20, 113. [3] Takigawa et al. (2009) ApJ 97, L97. [4] Goumans et al. (2009) MNRAS 393, 1403. [5] Langel and Prinnello (1995) JCP 103, 3240. [6] Booth et al. (2017) MNRAS 469, 3994.

キーワード：フォルステライト、蒸発、速度論

Keywords: forsterite, evaporation, kinetics

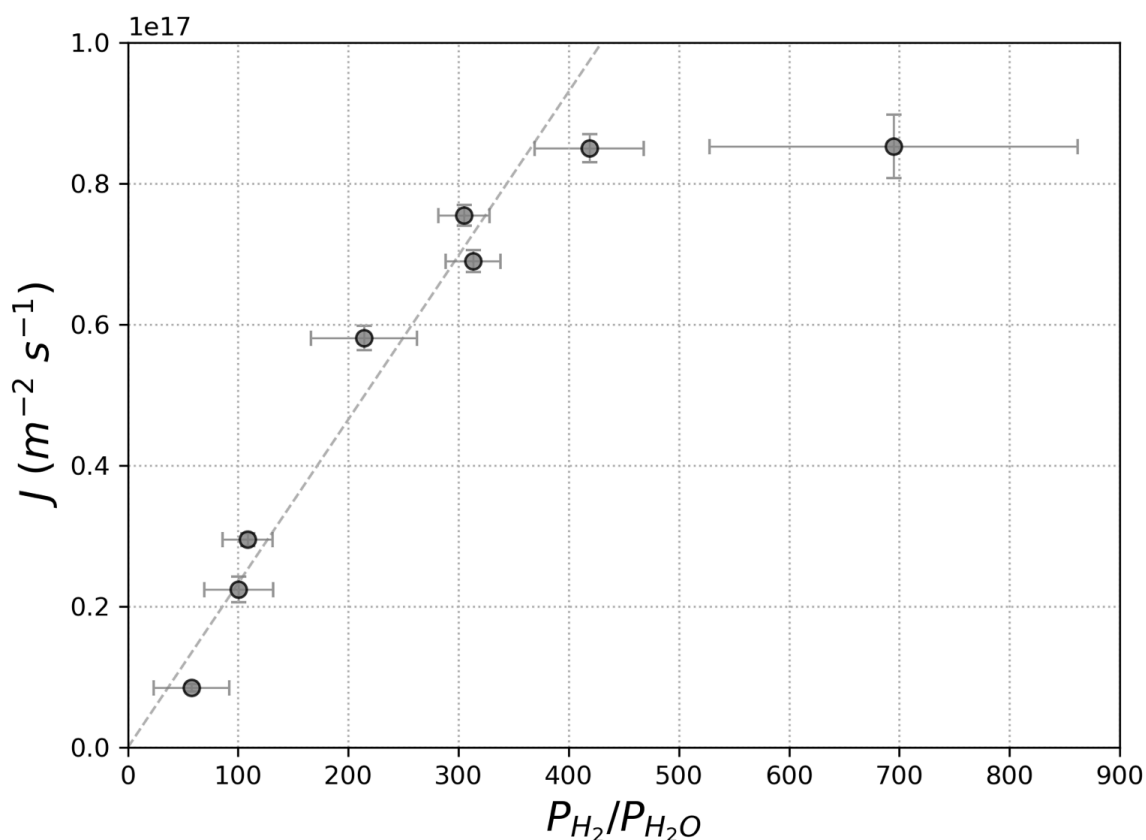


Fig. 1. 単位面積あたりの蒸発速度 J ($m^{-2} s^{-1}$) と雰囲気ガス組成 P_{H_2}/P_{H_2O} の関係 (全圧 1 Pa, 温度 1400 K) .

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:則竹 史哉、永嶋 真理子、徳田 誠(熊本大学)

2024年9月14日(土) 09:00 ~ 12:00 ES024 (東山キャンパス)

10:20 ~ 10:30

[3Lecture-201-11-6add]休憩

下部四万十層群佐伯亜層砂岩中に産するフランボイダルゲーサイトの成因

Origine of framboidal goethite in sandstone in the Saiki Subgroup of the Lower Shimanto Group

*大藤 弘明¹、小西 星良¹、山本 啓司²*Hiroaki OHFUJI¹, Seira Konishi¹, Hiroshi Yamamoto²

1. 東北大・院理、2. 鹿児島大・理

1. Tohoku Univ. Sci, 2. Kagoshima Univ. Sci

はじめに

木苺状のフランボイダル組織は、顕微的なパイライトにおいてごく普遍的に見られるユニークな結晶化組織である。フランボイダルパイライトは、堆積岩中および現世堆積物中に広く産出し、そのサイズ分布は生成時の周囲の酸化還元環境の指標としても使われている。一方、例はそう多くはないが、ヘマタイトやゲーサイトなどの酸化、水酸化鉄からまりフランボイダル集合体も報告されている。それらはフランボイダルパイライトの仮像であると考えられているが、鉱物学的に詳細に調べられてはいない。一部の炭素質コンドライト隕石中にはフランボイダルマグネタイトが含まれ、それらは水熱反応により直接自生したと考えられているが、地表においても同様にパイライト以外の酸化鉄でもフランボイド状組織が形成されるかどうかは興味のあるところである。

本研究では、鹿児島県西部に分布する四万十層群佐伯亜層の砂岩中に含まれる酸化鉄よりなるフランボイダル集合体（江上ほか、2021）に着目し、微細組織と局所化学組成を調べ、その成因を検討した。

研究手法

本研究では、江上ほか（2021）で研究に使用された鹿児島県西部北薩地域西目地区に分布する下部四万十層群佐伯亜層群相当層より採取した、暗色球状粒子を多数含む砂岩試料を使用した。砂岩試料をエポキシ樹脂中に包埋して機械研磨したブロック試料と薄片試料をSEM-EDSで観察し、フランボイダル粒子の砂岩中での産状や組織の特徴と周辺領域を含めた化学組成分布を調べた。また一部のフランボイダル粒子からは集束イオンビームを用いて薄膜を切り出し、TEM（STEM-EDS）による微細組織観察と電子線回折による鉱物相の同定を行った。

結果と考察

観察の結果、フランボイダル粒子は砂岩中の局所に濃集して分布し、しばしばクラスター（ポリフランボイド）を形成していた。その周辺部には、変質によって生じた粘土鉱物が共存しており、石英、長石などの碎屑物の一部の交代変質や溶解の痕跡が普遍的に認められたが、パイライトや硫酸塩鉱物など硫黄を含む鉱物は一切認められなかった。フランボイダル粒子は後述するTEM観察（電子線回折）の結果、江上らが報告していたヘマタイトではなく、ゲーサイトで構成されることが分かった。フランボイダル粒子の多くは、構成マイクロクリスタルの粒間が充填されて境界が不明瞭になっており（infilled framboids）、EDS分析の結果、それらの粒間にはSiやAlの局所濃集が観察され、変質粘土がフランボイド内部にも生じていることが分かった。

FIBを用いてフランボイダル粒子から切り出した薄膜のTEM観察では、マイクロクリスタルの内部および外部に同心円状の組織が観察され、それらが数十nmほどの微細なゲーサイトのナノクリスタルの層と粘土鉱物およびアモルファスシリカを主体とする層より構成されることが分かった。ゲーサイトの結晶はマイクロクリスタルの界面から内側へ向かって伸長成長しており、おそらく前駆体のパイライトのマイクロクリスタルを交代して形成されたことが明らかとなった。またマイクロクリスタルの界面より外側に向かって伸長成長したゲーサイトの被覆層も観察され、これがオリジナルのマイクロクリスタル粒間を埋めた結果、infilled組織が形成されたと推測された。以上の観察結果より、フランボイダルゲーサイトは、続成過程で地層中の間隙に生じ

たフランボイダルパイライトが酸化を受けてゲーサイト化した仮像であると結論付けられる。

キーワード：フランボイダルゲーサイト、フランボイダルパイライト、粘土鉱物、変質作用

Keywords: Framboida goethite, Framboidal pyrite, Clay mineral, Alteration

ウルトラナノライトの結晶化前駆現象：火山ガラス中に見られる液相不混和

Precursor phenomenon of ultrananolite crystallization: liquid immiscibility in the volcanic glass

*無盡 真弓¹、松本 恵子²、三宅 亮³、伊神 洋平³、中村 美千彦¹、横尾 亮彦³、吉本 充宏⁴

*Mayumi Mujin¹, Keiko Matsumoto², Akira Miyake³, Yohei Igami³, Michihiko Nakamura¹, Akihiko Yokoo³, Mitsuhiro Yoshimoto⁴

1. 東北大学、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学、4. 山梨県富士山科学研究所

1. Tohoku University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 3. Kyoto University, 4. Mount Fuji Research Institute, Yamanashi Prefectural Government

近年、高数密度で晶出する30nmより小さいナノ結晶が安山岩質の火山岩の岩片中に見つかり [1]，石基中のマイクロライト，ナノライトとは区別をしてウルトラナノライトと定義がされた [2]．マグマだまり内での冷却により晶出する斑晶とは異なり，石基中のマイクロライトの結晶化の駆動力は，マグマが火道を上昇する際に減圧脱水し，鉱物のリキダス温度が上昇することで，実効的な過冷却が生じることによるものだと考えられ，1990年代以降，記載的な研究とともに減圧結晶化実験も精力的に進められた．つまり，火山岩中の結晶化の駆動力としては，温度が低下することによる「冷却」と「減圧脱水」による2種類が主に考えられている．ウルトラナノライトも同じ枠組みで考えられる結晶化なのかどうか，結晶化メカニズムはよくわかっていない．

高数密度のナノ結晶の結晶化メカニズムに関して，ソフトマターの分野において，亜リン酸トリフェニルという液相転移をする物質を使った実験的な研究で，一度スピノーダル温度付近に条件をおいた後に結晶化温度で保持すると，核形成頻度が増大したという論文が報告された [3]．古くから特に玄武岩の溶岩において，液相不混和の存在は知られている [4]．最近，海底溶岩中にナノスケールの液相不混和が観察され，そこにナノ結晶が生じているという論文が報告された [5]．しかし，火山岩中のナノ結晶と液相不混和の関係性について報告された論文は，この論文のみで事例が少なく，普遍性や結晶化メカニズムとの関係についてはよくわかっていない．液相不混和がよく観察される溶岩は，一般的には冷却速度が遅く，液相不混和と冷却の効果を区別することは難しい．そこで本研究では冷却速度が速いと考えられる火砕物を対象に，ウルトラナノライトの結晶化と液相不混和との関係について調べた．火砕物は，富士山の宝永噴火のスコリア32粒子，三宅島の新鼻新山のスコリア6粒，阿蘇山の2014年11月27日と12月10日のスコリア3粒子を用いた．電解放出型-走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて全体をよく観察した上で，ラマン分光分析および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて，結晶とガラスの有無を確かめた．

富士山のスコリアの中には，マイクロライトが高結晶度で晶出し，その粒間にパイノーダル型で分解したと考えられる液滴が存在するものもあったが，多くのスコリアは，マイクロライトが低～中結晶度でガラス部分が残っていた．以下ではマイクロライトが低～中結晶度のスコリアの観察，分析結果をまとめる．FE-SEMの反射電子像において，斜長石マイクロライトと石基の界面で，輝度の高い膜や50nmより小さな斑点をよく観察することができた．これらは輝石との界面では見られなかった．STEM-EDS (走査透過電子顕微鏡に装着したエネルギー分散型X線分析装置) を用いた分析より，輝度の高い膜や斑点は比較的Feに富むものであることがわかった．阿蘇のスコリアの斜長石の周囲の斑点は，三宅島や富士山のそれよりも大きかった．阿蘇ではラマン分光分析やTEMを用いた分析でナノ結晶の晶出が確認されず，これらの膜や斑点は組成の異なるガラスであることがわかった．一方で，富士山や三宅島の場合，ナノ結晶が晶出している領域もみられ，Fe-richな層から晶出しているように見えた．

斜長石周囲で見られたこと，斜長石から遠くなるにつれて斑点が小さく見えにくくなることから，膜や斑

点は、Honourら [6] が提案したものと同様に、斜長石の組成境界層で生じた液相不混和によるものだと考えられる。この場合、実験的に考えられている液相不混和がおこる温度よりも高温で液相不混和が生じる可能性があることが示唆されている。ナノ結晶の晶出は、Fe-richな層が構造や組成的に結晶を作りやすいためだと考えられ、液相不混和がウルトラナノライトの結晶化の前駆現象であった可能性がある。液相不混和がおこることで、想定される過冷却度よりも小さい過冷却度でウルトラナノライトの結晶化が生じている可能性がある。一方で、阿蘇のように、スピノーダル分解型の液相不混和の波長が大きくても、ナノ結晶が晶出しない場合もあった。ウルトラナノライトの結晶化には液相不混和に加えて結晶化を引き起こすきっかけが必要だと考えられる。

参考文献

[1] Mujin and Nakamura, (2014) *Geology*, [2] Mujin et al., (2017) *Am. Mineral.*, [3] Kurita and Tanaka (2019) *PNAS*, [4] Fujii et al., (1980) *Jour. Geol. Soc. Japan*, [5] Thivet et al (2023) *Commun. Earth & Environ.*, [6] Honour, V. et al., (2019) *Nat. Commun.*

キーワード：液相不混和、ウルトラナノライト、ナノ結晶、火山ガラス

Keywords: liquid immiscibility, ultrananolite, nanocrystal, volcanic glass

熱量測定によるMgAl₂O₄スピネルの陽イオン無秩序エンタルピーの制約

Calorimetric constraint of cation disordering enthalpy in MgAl₂O₄ spinel

*梶谷 浩¹、松木 龍志¹、西村 祐太¹、大平 格¹

*Hiroshi KOJITANI¹, Ryuji Matsuki¹, Yuta Nishimura¹, Itaru Ohira¹

1. 学習院大学

1. Gakushuin University

スピネル型酸化物AB₂O₄において、温度の上昇に伴って四面体型と八面体型の陽イオンサイトで陽イオンAとBの交換の割合が大きくなるのが一般的に知られている。その陽イオンサイト間における交換反応は(A)^{tet} + [B]^{oct} (B)^{tet} + [A]^{oct}と表される。四面体サイトを占めるBイオンのモル分率をxとしたときの化学組成式は、(A_{1-x}B_x)[B_{2-x}A_x]O₄となる。xは無秩序の程度と呼ばれ、x=0のとき正スピネル構造、x=1のとき逆スピネル構造となる。この交換反応において、x=0の時の完全な正スピネル構造と、あるxの値を持つスピネル構造とのギブスエネルギー差が無秩序化のギブスエネルギー $\Delta G_D = \Delta H_D - T\Delta S_D$ である。ここで、 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。なお、 ΔS_D は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する。この ΔG_D が最小となるところで熱力学的に平衡となることから、 $d\Delta G_D/dx = d\Delta H_D/dx - T(d\Delta S_D/dx) = 0$ よりxとTの関係式：

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

が導かれる。これまでNMR測定や単結晶X線回折測定を用いて式(1)のxとTの関係を決定する研究がなされてきたが、測定試料のxが凍結された温度が不確実であったり、高温NMRではデータのばらつきが大きかったりしたため、未だに十分に制約がなされていない。本研究では、それらの研究とは異なり、式(1)中の ΔH_D を落下溶解熱量測定から決定することによりx-T関係を熱力学的に求める手法を採る。昨年度はx=0.23、0.30、0.35の3つのxにおいて測定データを報告した。 ΔH_D のx依存性をモデル化するためには、より広範囲にわたる様々なxでのデータを取得する必要がある。そこで、本研究では、さらに落下溶解熱測定により3つのデータを追加し、 ΔH_D のx依存性のモデル化について検討を行った。

合成MgAl₂O₄スピネルについて、873K、1173 K、または1473 Kで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小熱量計を用いた。ペレット状に固めた約3 mgの試料を、室温の熱量計の外から978 Kの熱量計内に置かれたホウ酸鉛(2PbO·B₂O₃)溶媒に落下させ、落下溶解エンタルピー(ΔH_{d-s})を測定した。

873、1173、または1473 Kの各温度でアニールした試料のxは、リートベルト解析の結果から得られたuより、それぞれ0.20、0.23、0.32と決定された。落下溶解熱測定による ΔH_{d-s} は、163.39±2.29 (x=0.20)、162.66±2.52 (x=0.23)、160.63±0.99 (x=0.32) kJ/molであった。落下溶解熱測定の結果を昨年の報告値と併せてFig. 1に示す。測定誤差を考慮すると、xの変化に伴い ΔH_{d-s} はほぼ直線的に変化することがより明確になった。このことから、 ΔH_D をxの一次関数：

$$\Delta H_D = \Delta H_{int} \quad x \quad (2)$$

とすると、無秩序化の程度がxのスピネルの落下溶解エンタルピーは

$$\Delta H_{d-s}(x) = \Delta H_{d-s}(0) - \Delta H_{int} \quad x \quad (3)$$

と表せる。ここで、 ΔH_{int} は1 molの完全なMgAl₂O₄正スピネルを完全なAl(Mg,Al)O₄逆スピネルにするために必要となるエンタルピーである。測定データに式(3)を用いて重み付けを適用した最小二乗フィットを行うと、 $\Delta H_{d-s}(x=0) = 169.0(2.9)$ kJ/mol、 $\Delta H_{int} = 25.9(9.8)$ kJ/molが得られる。また、O'Neill and Navrotsky (1983)では、理論的に ΔH_D をxの2次式

$$\Delta H_D(x) = \alpha x + \beta x^2 \quad (4)$$

のモデルで取り扱うことができるとしている。ここで、 α と β は係数である。敢えてこのモデルを適用して

$$\Delta H_{d-s}(x) = \Delta H_{d-s}(0) - (\alpha x + \beta x^2) \quad (5)$$

で最小二乗フィットを行うと、 $\Delta H_{d-s}(0) = 169.0(2.9)$ kJ/mol、 $\alpha = 25.9(9.8)$ kJ/mol、 $\beta = -0.02(2.3)$ kJ/molが得られる。O'Neill and Navrotsky (1983)によると $\alpha \approx -\beta$ とされているが、本研究の熱量測定からは β は α に比べてかなり小さな値となることが制約された。したがって、従来のスピネル型化合物の無秩序化のエンタルピー ΔH_D の熱力学モデルには、再考の余地がある。

キーワード：スピネル、陽イオン無秩序、熱量測定、無秩序化エンタルピー、熱力学

Keywords: spinel, cation disorder, calorimetry, enthalpy of disordering, thermodynamics

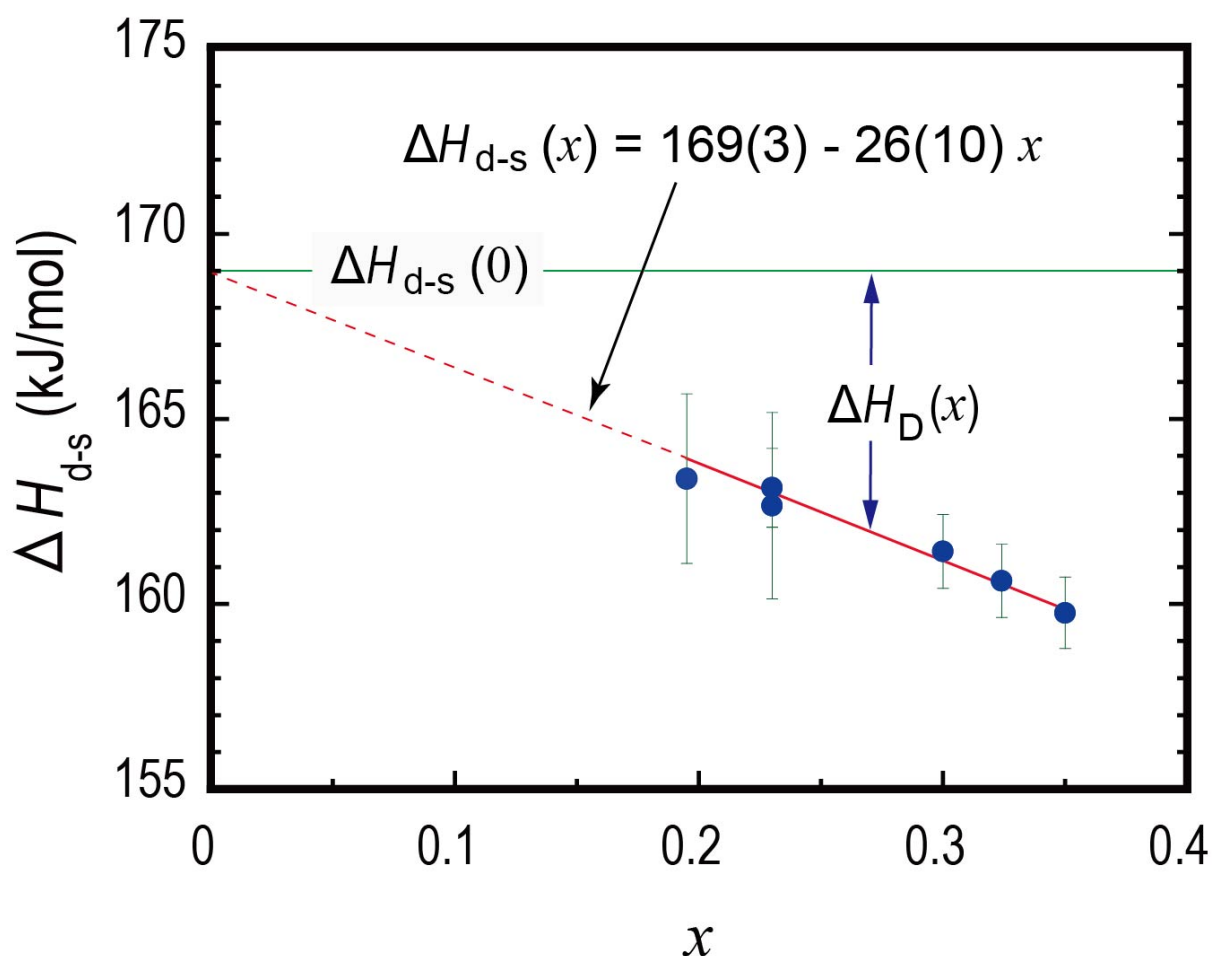


Fig. 1. 様々な陽イオン無秩序化の程度を持つ MgAl₂O₄ スピネルの落下溶解エンタルピー測定結果

ペロブスカイト型SrTiO₃へのNa⁺とK⁺の固溶についてSolid solubilities of Na⁺ and K⁺ in perovskite type SrTiO₃北井 亮吾²、*永井 隆哉¹、川野 潤¹、篠崎 彩子¹Ryogo KITAI², *Takaya NAGAI¹, Jun KAWANO¹, Ayako Shinozaki¹

1. 北大・院理、2. 北大・理

1. Hokkaido Univ. Faculty SCi., 2. Hokkaido Univ. School SCi.

ABO₃で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物結晶は、多様なイオンの固溶に寛容であることが知られている。そのチタン酸塩A²⁺Ti⁴⁺O₃の場合の固溶メカニズムとしては、A²⁺やTi⁴⁺を他の2価や4価の陽イオンでそれぞれ置換するものだけでなく、結晶全体の電荷を中性に保つように、2個のA²⁺を1価と3価の陽イオンでカップル置換したり（例：2Sr²⁺→Na⁺+La³⁺）、A²⁺とTi⁴⁺をそれぞれ3価の陽イオンで置換したり（例：Ca²⁺+Ti⁴⁺→La³⁺+Al³⁺、1価と5価の陽イオンでカップル置換する（例：Ca²⁺+Ti⁴⁺→Na⁺+Nb⁵⁺）ものなど多くが知られている。その他にも、Ti⁴⁺を3価の陽イオンで置換すると同時に電荷補償のために酸素欠陥を導入するメカニズムもあり、私たちの研究室ではTi⁴⁺→Al³⁺の置換に伴う構造変化やAl³⁺の局所構造を調べてきた。ところで、酸素欠陥を導入するメカニズムは、A²⁺を1価の陽イオンだけで置換した場合にも成立しそうであるがそのような研究例を見つけれられていない。そこで本研究では、立方晶系のペロブスカイト構造を持つSrTiO₃への、Na⁺とK⁺の固溶について調べた合成実験の結果を報告する。なお、Shannon(1976)によるとNa⁺とK⁺の6配位におけるイオン半径はTi⁴⁺よりはるかに大きく、12配位のイオン半径はSr²⁺と近いことから、Na⁺とK⁺はSr²⁺のみを置換すると仮定した。

合成実験の出発物質はSrCO₃、アナターゼ型TiO₂、Na₂CO₃またはK₂CO₃の粉末試薬を用い、焼成後のバルク組成がSr_{1-x}Na_xTiO_{3-0.5x}またはSr_{1-x}K_xTiO_{3-0.5x} (x=0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50) として各試薬を秤量し、アルミナ乳鉢と乳棒を用いて十分に混合した。なお、Na₂CO₃については3 wt%過剰に秤量、混合した。その後、WC製のペレタイザーでペレット化し、高温炉で、室温から45 °C/hで1050 °Cまで昇温し、48時間焼成した後、炉外に迅速に取り出して急冷、回収した。回収試料は粉末X線回折装置を用いX線回折パターンを測定し、生成相の同定、ペロブスカイト構造相の格子定数の精密化などを行った。

バルク組成がSr_{1-x}Na_xTiO_{3-0.5x}のX線回折パターンについては、xが0~0.1においては立方晶系のペロブスカイト構造相として説明可能なピーク以外は出現していないが、x=0.2と0.5については、Na₂Ti₆O₁₃、Na₂Ti₃O₇などと同定可能なピークが共存した。バルク組成がSr_{1-x}K_xTiO_{3-0.5x}のX線回折パターンについては、xが0~0.1においては立方晶系のペロブスカイト構造相として説明可能なピーク以外は出現していないが、x=0.2と0.5については、K₂Ti₆O₁₃と同定可能なピークが共存した。立方晶系のペロブスカイト構造相として説明可能な相の格子定数の変化は、バルク組成がSr_{1-x}Na_xTiO_{3-0.5x}については、xが0~0.1においては約0.001 Å減少し、Sr_{1-x}K_xTiO_{3-0.5x}については、xが0~0.1においては約0.001 Å増加した。しかしいずれもx=0.2と0.5において生成した立方晶系のペロブスカイト構造相として説明可能な相の格子定数はx=0.1のときの値とほぼ変化がない。格子定数の減少と増加の傾向は、Na⁺とK⁺のSr²⁺に対するイオン半径の大小関係から説明可能で、Na⁺とK⁺いずれもSrTiO₃へSr²⁺を置換し、酸素欠陥を生成する形で10 mol%程度まで固溶することがわかった。

キーワード：ペロブスカイト構造、SrTiO₃、ナトリウム、カリウム、酸素欠陥Keywords: perovskite structure, SrTiO₃, Na, K, oxygen vacancy

ペロブスカイト構造を有する(Li,La)TiO₃のLi電導度測定値とSIMS測定中のLi移動の整合性に関する研究

Study on the consistency of Li conductivity measurements of (Li,La)TiO₃ with perovskite structure and Li migration during SIMS measurements

*坂口 勲¹、大西 剛¹

*Isao SAKAGUCHI¹, Tsuyoshi Onishi¹

1. 物質・材料研究機構

1. National Institute for Materials Science

「緒言」カーボンニュートラルで温暖化を抑制する方向に社会が動き出し、この流れを受けてリチウム2次電池、水素燃料電池他の研究が推進されている。リチウム2次電池の中でも車載に向けた全固体Li電池の開発はカーボンニュートラルの達成、電気自動車の安全性に重要と位置付けられ、活発な研究・開発が行われている。全固体リチウム電池を構成する電解質では多くの酸化物が提案されている。ここではその中でもペロブスカイト構造を有する酸化物である(Li,La)TiO₃を取り上げる。この物質のLi電導度は粒子内のバルク電導度が大きく 1×10^{-3} S/cmに達する、一方で結晶粒界ではLi電導度が小さく(1×10^{-4} S/cm)、粒界での電導度の改善が課題となっている。このような室温で物質内を移動するLiを分析するには軽元素分析に有利な2次イオン質量分析法が考えられるが、イオンをサンプル表面に照射するために、照射による表面電荷の蓄積によりLiが移動してしまう。通常はサンプル冷却のような機構は必要である。今回、表面電荷の蓄積を利用したLi電池電解質に関して2次イオン質量分析法を応用する新しい手法を試した。その得られた分析結果と電氣的評価を合わせて紹介する。

「実験」

(Li,La)TiO₃ (以下、LLT) は東邦チタニウム社から板、ディスク、粉末等を購入でき、今回は標準サンプルとして板状を利用した。これに対する比較試料は新たに合成した。サンプル合成はLLT粉末(豊島製作所)と酸化ランタン(La₂O₃ 高純度科学)を用いて合成した。La₂O₃の使用に際して、粉末を1000 °Cで3時間加熱し、水成分を取り除いた。使用したLLT粉末はLiリッチの組成((La_{0.57},Li_{0.29})TiO₃)でCubic構造である。これにLa₂O₃を添加し、目的のLi電導度になるように合成した。分析はNIMS設置のSIMS (CAMECA, IMS-4f)を利用し、酸素負イオンを1次イオンに、正の2次イオンを検出した。照射した1次イオンの電流量は2-3 nA程度あり、400x400 μm領域を走査した。

「結果と議論」

図1に購入したLLTの分析結果を示す。図1(a)は1次イオン照射直後のLiの2次イオンイメージで、Liは全体的に均一な強度が得られた。図1(b)は1次イオンを連続照射した後のLiの2次イオンイメージである。Liの強度には明らかな不均一性が見られるようになった。このディスクは数百μmの巨大粒子の隙間を数十μmの粒子が埋める構造である、これを考えると図1(b)のLi強度分布はディスク内の微細構造を反映している。分析中に1次イオン、酸素負イオン、を照射すると、照射領域はマイナスになる、Liはプラスイオンであり、その電荷を補償するようにLiが移動すると考えられる。Liが高強度に変化した領域は巨大粒子であり、Li電導度が 1×10^{-3} S/cmに達している領域である。1次イオンの電流密度が小さいために、表面に移動してきたLiは酸素と反応しLiO_xを生成していると考えられる。また、Li強度が小さい領域は数十μmの粒子が多い領域であり、粒界の寄与が大きくなる。粒界のLi電導度は 6×10^{-4} S/cmであるために、ディスク内のLiの移動量が少ないために、このようなLi強度の不均一が生成されたと考えられる。

「まとめ」Li電池の電解質のような物質では室温でLiが物質内を移動する。このため、2次イオン質量分析法のような手法では評価が難しい。今回の研究で、1次イオン照射で表面の電荷状態を変化させることでLiを移動

させられることが明らかとなり、その移動経路が電氣的測定で分かる移動経路と同じであることが分かった。この手法を最適化することにより、結晶方位や粒界の詳細な評価が可能となると期待している。

キーワード：ペロブスカイト構造

Keywords: Perovskite structure

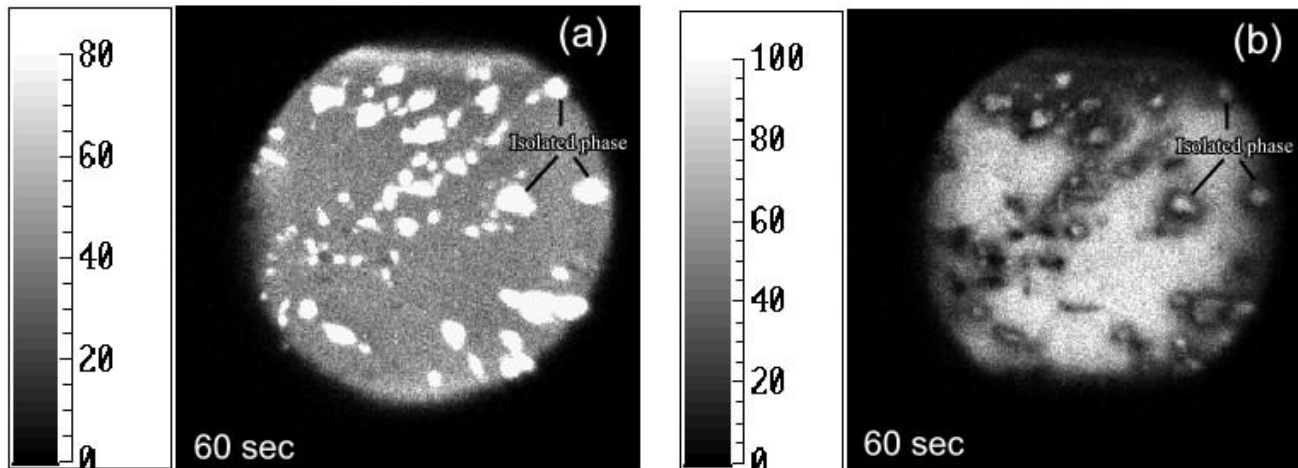


Fig. 1. Li images obtained by SIMS. (a) is the first image by O- irradiation. (b) is the image obtained after about 1.5 hours.

Fe-Ti-O 相の高圧構造転移機構

Structure transition mechanism under high pressure of Fe-Ti-O system phases

*山中 高光^{1,2}、服部 高典³、毛 河光¹

*Takamitsu YAMANAKA^{1,2}, Takanori Hattori³, Ho-kwang Mao¹

1. 中国高圧科学技術研究中心、2. 大阪大学大学院理学研究科、3. 日本原子力研究所

1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, 2. Graduate School of Science Osaka University, 3. J-PARC

緒言 珪酸鉱物に含まれる酸化鉱物や硫化鉱物のフェリ磁性を示す多くの磁性鉱物は、古地磁気の研究や、プレートテクトニクスなどの地球物理の研究対象にされて来た。とくにFe-Ti-O系の研究は、Ishikawa et al. (1971), Akimoto et al. (1957)がなされ、また高圧下の相平衡実験もYamanaka et al. (2013), Akaogi et al. (2016)が行った。ulvöspinel-magnetite series ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$), ilmenite-hematite series ($\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), pseudobrookite series ($\text{Fe}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_5$) は地球物質として、広く分布している。近年極端条件下での誘電体、半導体、金属などの構造物性について温度、圧力に即応した物性変化の研究、電子状態の格子力学的な効果、格子振動、原子間の電子密度、電子状態の変化の研究がなされて来た。それぞれ高圧転移で Fe_2TiO_4 (cubic spinel→tetragonal spinel→hp-spinel→postspinel), FeTiO_3 (ilmenite→perovskite→ CaIrO_3 型) に準安定構造である急冷構造の LiNbO_3 型、また Fe_2TiO_5 (pseudobrookite)は(Fe_2O_3 と TiO_2 に分解)が報告されている。

実験 Fe-Ti-O 相は陽イオン間の圧力効果の変化を、DACを用いて、それぞれの試料についてJ-PARCでの高圧中性子回折で陽イオン分布解析を行った。正確なFe, Tiの原子位置の、圧力依存を解析した。X線の原子散乱因子はFe(26) Ti(22)で散乱能に差がないが、中性子散乱断面積はFe(9.54fm)とTi(-3.30fm)で大きな差があり解析精度が著しく向上する。パルス中性子源を用いてParis-Edinburgh pressを利用して28 GPaまで高圧回折実験を行った。

解析結果 1.上記の物質の結晶構造は酸素原子の秩序配列で構成され、形成される陽イオンの site symmetryが構築される。酸素原子による4、5、6、7、8配位などのサイトができる。2.物質の状態の圧縮率、ヤング率、剛性率、体積弾性率、状態方程式 (EOS) などがある。3次のBirch-Murnaghan状態方程式の式を用いて等温過程での、unit cellや構成する幾つかの陽イオン、さらに空孔サイトの高圧での熱力学的な圧力効果を明らかにした。スピネル構造の酸素原子の四面体 (-43m) と八面体 (-3m) と空隙サイトが構築される。しかし陽イオンは前者の1/8, 後者の1/2の位置に秩序分布しており、残りは空隙である。3.大部分の空隙サイトは単位胞体積の60%以上である。空隙サイトの存在確率が圧力と共に変化する。 Fe_2TiO_4 , FeTiO_3 , Fe_2TiO_5 の高圧多形はいずれも2つの異なる陽イオンサイト Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} が存在し、加圧にともなう圧縮率が異なる。単位胞の体積弾性率は最も多い空隙サイトに起因していることが明らかになった。4. FeO_6 と TiO_6 八面体の圧縮率の違いはd-p-p 結合の電子密度分布の圧力変化が異なる。 Fe^{2+} ($3d^6$)の方が Ti^{4+} ($3d^0$)よりも電子状態分布の圧力変化が大きい。固溶体の磁性は、主としてFeイオンの分布が担っている。5. X線エミッション (XES) 実験から加圧にともなう、high spin状態にあるFeの電子状態が low spin状態や intermediate spin状態に移行する。Fe-O原子間距離が収縮し、圧縮率がまず事が明らかになった。

Akimoto S J. Geomagnetism and Geoelectricity **8**, 1-14 (1954) Ishikawa Y and Syono Y Phys. Rev. Lett **26**, 1335 (1971) Yamanaka T, Kyono A, Nakamoto Y, Meng Y, Kharlamova S, Struzhkin VV, Mao HK Am Miner **98**:736-744 (2013) Akaogi, M.; Abe, K.; Yusa, H.; Ishii, T.; Tajima, T.; Kojitani, H.; Mori, D.; Inaguma, Y. (2016). Physics and Chemistry of Minerals, **66**, (2016)

キーワード：ウルヴォスピネル、イルメナイト、擬ブルッカイト

Keywords: ulvöspinel, ilmenite, pseudobrookite

口頭講演 | R5：地球外物質

■ 2024年9月14日(土) 9:00 ~ 12:00 | 会場 ES025 東山キャンパス

R5：地球外物質

座長:松本 恵(東北大学)、山本 大貴(九州大学)、瀬戸 雄介(大阪公立大学)、松本 徹(京都大学)

9:00 ~ 9:15

[R5-01] 非晶質ケイ酸塩の凝縮実験と分光分析から制約されるAGB星周ダストの化学組成の多様性

「発表賞エントリー」

*榎本 華子¹、瀧川 晶¹、茅原 弘毅²、小池 千代枝² (1. 東大・地惑、2. 大阪産業大)

9:15 ~ 9:30

[R5-02] 炭素質コンドライトDOM 08006中のプレソーラー酸化物から探る星周ダストの形成過程

「発表賞エントリー」

*橋爪 宏幸¹、瀧川 晶¹ (1. 東京大・院地惑)

9:30 ~ 9:45

[R5-03] 原始惑星系円盤を運動するダストの不可逆化学反応の進行

*石崎 梨理¹、橘 省吾¹ (1. 東大・地惑)

9:45 ~ 10:00

[R5-04] 蒸発-結晶化実験によるタイプB CAI形成における昇温過程での蒸発の影響の評価

「発表賞エントリー」

*鶴岡 靖朗¹、橘 省吾¹ (1. 東大・院理)

10:00 ~ 10:20

[R5-05] 揮発性物質を含んだ微惑星の衝突によるコンドリュールの形成

「招待講演」

*城野 信一¹ (1. 名古屋大・環境学)

10:20 ~ 10:35

[3Lecture-301-10-6add] 休憩

10:35 ~ 10:55

[R5-06] コンドルール構成鉱物の化学組成から制約する真のコンドルール形成期間

「招待講演」

*福田 航平¹、木多 紀子²、木村 眞³ (1. 阪大・院理、2. ウィスコンシン大、3. 国立極地研究所)

10:55 ~ 11:10

[R5-07] 放射状輝石コンドリュールの形成プロセス：浮遊させたメルトの結晶化実験に基づく制約

「発表賞エントリー」

*渡邊 華奈¹、中村 智樹¹、森田 朋代¹ (1. 東北大・院理)

11:10 ~ 11:25

[R5-08] ポイキリティック・シャーゴッタイト火星隕石の岩石組織・鉱物組成多様性から読み解く母岩体層状構造の推定

「発表賞エントリー」

*山崎 奏次郎¹、山口 亮²、三河内 岳³ (1. 東大・院理、2. 国立極地研、3. 東大・総研博)

11:25 ~ 11:40

[R5-09] 火星隕石Asuka 12325のTi-Crに富むスピネルの高圧相転移

*竹之内 惇志¹、伊神 洋平²、三河内 岳³、三宅 亮²、山口 亮⁴ (1. 京大・総博、2. 京大・院理、3. 東大・総研博、4. 極地研)

11:40 ~ 11:55

[R5-10] シリカ鉱物を用いたメソシデライトの熱史推定

*大野 遼¹、竹之内 惇志²、三河内 岳³、山口 亮⁴、杉浦 直治⁵、三宅 亮¹ (1. 京大・理、2. 京大博、3. 東大博、4. 極地研、5. 千葉工大)

11:55 ~ 12:00

調整

非晶質ケイ酸塩の凝縮実験と分光分析から制約されるAGB星周ダストの化学組成の多様性

Revealing Chemical Compositional Variety of Amorphous Silicate Dust around AGB Stars by Condensation Experiment and Spectroscopic Analysis

*榎本 華子¹、瀧川 晶¹、茅原 弘毅²、小池 千代枝²

*Hanako Enomoto¹, Aki Takigawa¹, Hiroki Chihara², Chiyoeko Koike²

1. 東大・地惑、2. 大阪産業大

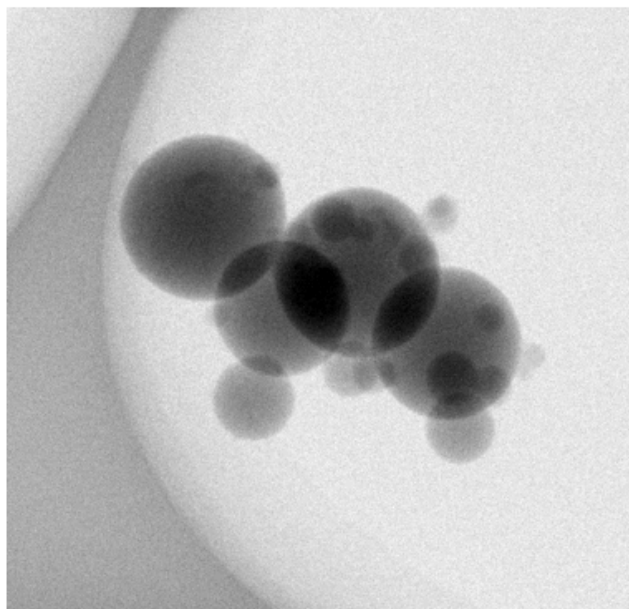
1. UTokyo, 2. Osaka Sangyo univ.

進化末期の中小質量星である漸近巨星分枝 (AGB) 星は、先太陽系から生き残ったプレソーラー粒子の主な起源である。AGB星起源のプレソーラーケイ酸塩は、 $(\text{Mg}+\text{Fe})/\text{Si}$ の値に幅があることや(Floss & Haenecour, 2016), Alに富む非晶質ケイ酸塩の存在が明らかになっている(Nguyen et al., 2016)。一方、酸素に富む AGB星の観測スペクトルは10, 18 μm に非晶質ケイ酸塩ダストに由来するピークを示す。ピークの位置や幅が星ごとに異なることから、星周ダストの化学組成も多様であることが示唆される。しかし、非晶質ケイ酸塩の具体的な化学組成の制約は困難で、星周ダストとプレソーラー粒子の性質がどのように対応するのかは、十分に議論されていない。従来、AGB星周ダストは、複数の観測データと鉱物の実験室データから合成された光学定数が与えられた「アストロノミカルシリケート」で広く解釈されてきた (Draine&Lee, 1984; Ossenkopf et al., 1992)。しかし、アストロノミカルシリケートは、化学組成や構造が想定されていない架空の物質であり、ダストの形成条件や過程を議論できない。また、実験によって様々なダスト模擬物質が合成されてきたが (Dorschner, et al., 1995, Jäger et al., 2003, Mutschke et al., 1998), アストロノミカルシリケートに代わり観測を解釈できる物質は提示されていない。これはダストの模擬物質として使われる非晶質ケイ酸塩の多くが Mg-Si-Fe系の化学量論的組成で合成され、ダストの化学組成制約に利用できる光学定数が限られているためである。そこで、本研究は、Mg-Al-Si, Mg-Ca-Al-Si系で系統的な凝縮実験を行い、ダスト模擬物質の光学定数を決定した。誘導熱プラズマ装置 (JEOL TP-40020NPS; Kim et al., 2021) を用い、出発物質の組成を系統的に変化させたダスト凝縮実験を行った。生成物の結晶相をXRD (Rigaku RINT-2100), バルク組成をEPMA (JEOL JXA-8530F), 粒子ごとの組成と構造をSTEM (JEOL JEM-2800) で分析し、KBr媒質に分散させた生成物の吸光度を測定した (JASCO FT/IR-4200)。一部の生成物について、生成物を圧密したペレットで反射率を測定した (Thermo Nicolet 6700)。生成物の光学定数は、反射率から決定した高波数での誘電率を用いて、吸収スペクトルをローレンツ振動子モデルでフィッティングすることによって求めた。また、決定した光学定数を用い、KBr媒質の影響のない、すなわち真空中での生成物の吸収スペクトルを、球状粒子を仮定し直径0.1-10 μm のサイズ範囲で算出した。生成物は主に球状の非晶質ナノ粒子 (10-150 nm) であり、バルク化学組成は出発物質からわずかに変化していたが、出発物質が完全に蒸発しなかったためである。Mg-Al-Si系では、Al/Siが0.07から0.53までの非晶質ケイ酸塩が生成した。Mg-Ca-Al-Si系では、 $(\text{Mg}+\text{Ca})/\text{Si}^{-1}$ のもとで0から1のCa/Mg比を持つ生成物、 $(\text{Mg}+\text{Ca})/\text{Si}^{-2}$ のもとでCa/Mg \sim 0.2, 0.5の生成物が得られた。ケイ酸塩の吸収ピークには、次のような組成依存性が見られた。Al/Siが0.07から0.53に増加すると、10 μm ピークは9.4から9.6 μm に移動した。Ca/Mgが0から1に増加すると、10 μm ピークは9.4から9.7 μm へ、18 μm ピークは17.7から19.1 μm へ移動した。 $(\text{Mg}+\text{Ca})/\text{Si}^{-1}$ から 2^{-} へ変化すると、10 μm ピークは長波長へ、18 μm ピークは短波長へ系統的に変化した。最もケイ酸塩に富むグループのAGB星であるTY DraとIK Tauのダストスペクトルと、実験生成物の吸収スペクトルの計算結果を比較した。TY Draは1.5 μm サイズのCIコンドライト的組成 ($\text{Mg}_{0.89}\text{Al}_{0.07}\text{Si}$) の非晶質ケイ酸塩で、IK Tauは $< 1 \mu\text{m}$ サイズのAlに富む非晶質ケイ酸塩 ($\text{Mg}_{0.93}\text{Al}_{0.53}\text{Si}$) で最もよく再現された。本研究により、アストロノミカルシリケートで解釈できなかった、星ごとに異なるダストの化

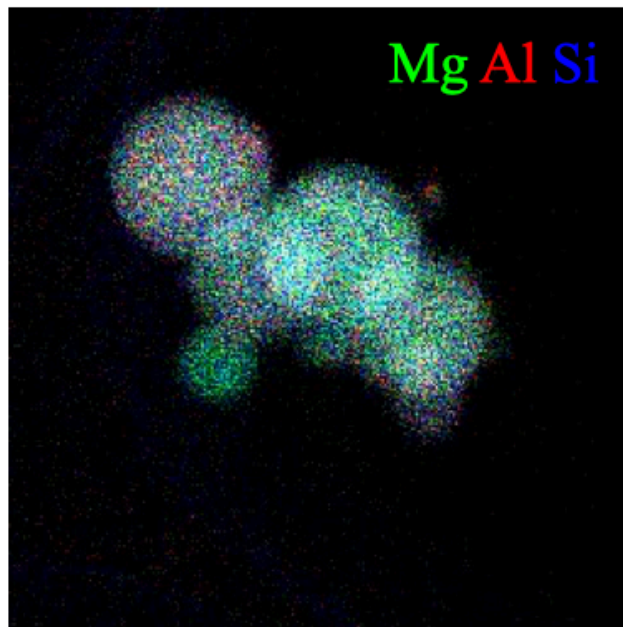
学組成が制約された。しかし、最もケイ酸塩に富むと分類されるAGB星にもAlに富むダストが存在することは、プレソラーケイ酸塩の多くがAlに乏しいことと矛盾する。これは、従来知られていない、星周低温領域でのSiに富むダスト形成過程がある可能性を示す。

キーワード：星周ダスト、非晶質ケイ酸塩、プレソラー粒子、実験、分光

Keywords: circumstellar dust, amorphous silicate, presolar grain, experiment, spectroscopy



200 nm



200 nm

実験で生成した非晶質ナノ粒子のSTEM-BF像(左)と
STEM-EDS元素マップ(右)

炭素質コンドライトDOM 08006中のプレソーラー酸化物から探る星周ダストの形成過程

Formation process of circumstellar dust studied from presolar oxides in carbonaceous chondrite DOM 08006.

*橋爪 宏幸¹、瀧川 晶¹

*Hiroyuki Hashizume¹, Aki Takigawa¹

1. 東京大・院地惑

1. UTokyo EPSS

プレソーラー粒子は隕石や惑星間塵、彗星の塵などで稀に見つかる非常に大きな同位体比異常を持つ粒子で、太陽系形成以前の星周ダストの生き残りとして推定されている[1]。プレソーラー酸化物/珪酸塩の主な起源天体は酸素に富むAGB星で、その星周には天体観測から結晶質アルミナ、スピネルに加え、非晶質珪酸塩や非晶質/遷移アルミナも多く存在すると考えられている[2]。酸処理残渣の分析で同定された酸化物の多くは結晶質コランダムやスピネルである。酸処理残渣のプレソーラースピネル粒子は、化学量論的なスピネルに加え、多様なAl/Mg比の粒子が存在する[3]。プレソーラー粒子の結晶構造や組織は、星周ダスト形成場の条件や変化を記録している可能性があるが、酸処理法では、結晶構造によってはAlに富む酸化物でも溶解してしまうため、一部のプレソーラー酸化物を見逃してしまう可能性がある。一方、隕石薄片のその場同位体分析により求められた隕石マトリクス中のプレソーラー粒子の存在度は、珪酸塩の数百ppmに対し酸化物は数十ppmと低いため、結晶構造などが調べられた酸化物の数はいまだに数個しかない[4]。本研究では、星周でのダスト形成過程およびその後の変成過程の解明のため、その場分析で酸素同位体異常を持つAlに富むプレソーラー酸化物を同定し、透過型電子顕微鏡(TEM)分析により結晶構造や組成を決定した。炭素質コンドライトDOM 08006(CO3.00)薄片のマトリクスのサブミクロンサイズのAlに富む粒子を含む領域をSEM-EDS (HITACHI HT-SU6600, JAXA ISAS)の元素MAPを用いて抽出し、CAMECA NanoSIMS50(東京大学AORI)/50L(東京大学農学部)を用いて同位体測定をおこなった。1辺10 μ mの領域にCs+ビーム(~0.9 pA)を照射して二次イオン(16O, 17O, 18O, 12C2, 12C13C, 28Si, 27Al16O)および二次電子像を同時に取得した。酸素同位体比(17O/16Oまたは18O/16O)を計算し、太陽系物質と有意に異なる(ポアソン分布での4 σ 以上)ものをプレソーラー粒子とした。このうちいくつかを集束イオンビーム(FIB)法により約200 nmの厚さに切り出し(FEI Versa3D Dualbeam, 東京大学)、TEM (JEOL JEM-2800, 東京大学)で電子回折像とEDSマップを取得し、結晶構造と化学組成を分析した。マトリクス中の太陽系組成のAlに富む酸化物粒子についてもFIB-TEM分析をおこなった。マトリクス領域7500 μ m²の分析により、プレソーラー酸化物4個、プレソーラー珪酸塩20個を同定した(Extreme Group 1が1個、Group 1が18個、Group 3が2個、Group 4が3個)。Alに富む粒子を含む領域に限って同位体分析を行うことで、従来より5倍程度効率よくプレソーラー酸化物が発見できることがわかった。このうち、低中質量のAGB星や赤色巨星を起源とすると考えられているGroup 1に分類される粒子のFIB-TEM分析を実施した。分析したプレソーラー酸化物は2個で、1つは非化学量論的スピネル(Mg/Al=0.1-0.4)の結晶であり、ガスから直接凝縮したか、星周でコランダムまたは欠陥スピネル構造を持つ遷移アルミナとして凝縮したのちMg, Oガスと反応して形成したと考えられる。もう1つはAlに富む粒子と珪酸塩の混合粒子で、今回は珪酸塩の領域のみ切り出すことができた。切り出した粒子は(Fe+Mg)/Si \approx 1.25の非化学量論的な非晶質珪酸塩と推定された。さらに2個のプレソーラー珪酸塩をTEM分析した結果、いずれも非晶質珪酸塩であった。これらの珪酸塩は、星周で直接非晶質なものとして凝縮したか、あるいはより結晶性が高い状態で凝縮したが宇宙線などの影響により非晶質化して形成したと考えられる。発表ではこれらの粒子に加え、他のGroupに分類されるプレソーラー粒子についても詳細な微細構造分析をおこなった結果を紹介する。(参考文献)[1] Nittler, L. R. and Ciesla, F. (2016) *ARAA* **54**, 53. [2] Takigawa, A., et al. (2019) *ApJL* **878**, L7. [3] Zinner, E., et al. (2005) *GCA* **69**, 4149. [4] Zega, T. J., et al.

(2019) *M&PS* 55, 1207.

キーワード：プレソーラー粒子、隕石、スピネル、星周ダスト、酸化物
Keywords: Presolar grains, meteorite, spinel, circumstellar dust, oxides

原始惑星系円盤を運動するダストの不可逆化学反応の進行

Progress of irreversible chemical reactions on dust moving in a protoplanetary disk

*石崎 梨理¹、橘 省吾¹

*Lily Ishizaki¹, Shogo Tachibana¹

1. 東大・地惑

1. UT EPS

背景

原始太陽系円盤でダストが経験した化学反応は、現在の太陽系天体の化学的性質の決定に重要な役割を果たしたと考えられる。原始太陽系円盤で進行したと考えられる化学反応の実験的研究は多数なされてきた。例えばYamamoto et al. (2018)では非晶質フォルステライト(Mg_2SiO_4)と円盤環境を模擬した低圧 H_2O ガス間の酸素同位体交換速度を決定し、典型的な円盤寿命と比較することで、現在の太陽系天体の酸素同位体組成を達成するには、材料となった非晶質ケイ酸塩ダストが ~ 500 K以上の高温環境で円盤 H_2O ガスと酸素同位体交換をおこなう必要があると示した。しかし、実際の円盤ではダストの運動によって温度や圧力などが刻々と変化するため、原始太陽系円盤でのダストの化学反応進行を理解するにはダストのダイナミクスを考慮する必要がある。本研究では、原始惑星系円盤内を運動するダストが経験する仮想的な不可逆化学反応の進行を調べた。

手法

原始惑星系円盤内をガスとよく馴染んで運動するダスト粒子を追跡する3Dモンテカルロシミュレーションをおこなった(Ciesla 2010; 2011; Okamoto & Ida 2022)。円盤モデルとして、ガス密度に比例する粘性加熱(α 粘性モデル; Shakura & Sunyaev 1973)を熱源とする鉛直・動径温度構造を持つ定常降着円盤を採用した。ダストの吸光度は $2.5 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、主星質量は太陽質量 M_\odot で一定とした。乱流粘性係数 α は 10^{-2} 、 10^{-3} 、質量降着率 M_g は 10^{-6} 、 10^{-7} 、 $10^{-8} M_\odot/\text{yr}$ とし、計6通りの円盤で計算をおこなった。各パラメータセットに対してダスト粒子1万個をスノーライン中心面で放出し、ダストの温度履歴に基づいてJMA式(Johnson & Mehl 1973; Avrami 1973)で表される仮想不可逆反応の進行を調べた。スノーラインにおいて反応進行度 $X=0$ でシミュレーションを開始し、JMA式を微分して得られた微小反応進行度 δX を積算することで反応進行を計算した。広範な化学反応を調べるため、活性化エネルギー E_a は20-1000 kJ/mol、前指数因子 ν (/s)の自然対数は10-60、アブラミ指数 n は0.5-4の範囲とし、 ~ 200 -1500 Kの温度範囲で進行する反応を計算した。全反応が完了した(X が0.99を超えた)時点で計算を打ち切り、最大 10^6 年間計算した。

結果・議論

全ての円盤パラメータに対し、全ての反応がそれぞれ固有の狭い温度帯で進行・完了することがわかった。反応進行度 X が特定の値(0.8, 0.9, 0.99)を超える以前に経験した最高経験温度のヒストグラムは対数正規分布によってよくフィッティングされ、この最大値および分散を「反応ライン温度(T_{react})」およびその「幅」と定義した。反応タイムスケールと拡散移動タイムスケールを比較することで、これら2つの「反応ライン」パラメータを半解析的に予測できる式の開発に成功した(Ishizaki et al. 2023)。不可逆反応が実際に円盤で完了する際の反応タイムスケール t_{eff} も「反応ライン」予測式から得られる。 t_{eff} は中心星からのある距離におけるダストの降着タイムスケールとほぼ等しくなる反応タイムスケールに相当する。 t_{eff} は円盤・反応パラメータの双方に依存し、本研究で扱ったパラメータ範囲では ~ 0.005 -266年となる。円盤パラメータを固定した場合、 t_{eff} は反応パラメータに依って最大4桁程度の範囲に収まる(例： $\alpha=10^{-3}$ 、 $M_g=10^{-7} M_\odot/\text{yr}$ で ~ 0.1 -160年)。

t_{eff} は前指数因子に負、アブラミ指数に正の相関をもち、活性化エネルギーに対しては負の相関(例： $\alpha=10^{-3}$

、 $M_g=10^{-7}M_{\odot}/\text{yr}$ 、 $\ln(\nu [/\text{s}])=30$ 、 $n=1$ のとき $E_a=500 \text{ kJ/mol}$ で ~ 2.6 年、 $E_a=100 \text{ kJ/mol}$ で ~ 32 年)をもつ。850 kJ/mol程度の大きな活性化エネルギーをもつ非晶質エンスタタイト(MgSiO_3)の結晶化(Kobayashi et al. in prep; $\ln(\nu [/\text{s}])=81.0$ 、 $n=1.5$)では、 t_{eff} は円盤パラメータに依って22日から2年となる。一方、活性化エネルギーが414 kJ/mol程度の非晶質フォルステライトの結晶化(Yamamoto & Tachibana 2018; $\ln(\nu [/\text{s}])=40.2$ 、 $n=1.5$)では、 t_{eff} は73日から8年となる。この t_{eff} の違いは、活性化エネルギーが大きな反応では低温での反応進行がほぼなく、十分高温領域に到達してから効果的に反応進行することで説明できる。これら非晶質ケイ酸塩の結晶化の例では、 t_{eff} は実験室で実現可能な反応時間も含み、室内実験で得た結果をそのまま円盤に応用できる円盤条件が存在しうることを示唆する。

キーワード：原始惑星系円盤、原始太陽系円盤、ダスト、モンテカルロシミュレーション

Keywords: protoplanetary disk, protosolar disk, dust, Monte Carlo simulation

蒸発-結晶化実験によるタイプB CAI形成における昇温過程での蒸発の影響の評価

Experimental study of the effect of evaporation during temperature rise on type B CAI formation

*鶴岡 靖朗¹、橘 省吾¹

*Yasuaki Tsuruoka¹, Shogo Tachibana¹

1. 東大・院理

1. UTokyo Sci.

隕石中の難揮発性包有物 (CAI) は、太陽系で形成された最古の物質であり、原始太陽系円盤の初期進化の過程が記録されている。タイプB CAIは円盤ガス中で熔融と結晶化を経験し、その際にMgとSiが蒸発したと考えられている [1-4]。タイプB CAIは、その組織から、メリライト (ゲーレナイト ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)-オケルマナイト ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)) のマンテル構造を持つタイプB1とそれを持たないタイプB2の2つに分類される [e.g., 5]。低圧の水素ガス中でのCAIメルトの蒸発-結晶化実験 [6] により、水素ガス圧が1 Pa以上の場合、水素により蒸発が促進され、メルトの表面付近がMgとSiに枯渇することで、タイプB1 CAIに類似したメリライトマンテルが形成されることが示された。しかし、先行研究 [6] は、最高温度からの冷却過程の蒸発に注目しており、昇温過程で起こりうる蒸発については考慮していない。タイプB CAIの加熱メカニズムは判明しておらず、昇温と冷却のタイムスケールが同程度だった場合 [e.g., 7], 昇温時の蒸発がCAIの組成や組織に影響した可能性がある。本研究では、CAIメルトの蒸発-結晶化実験を行い、昇温時の蒸発によるメリライトマンテル形成への影響について議論した。

太陽系元素存在度からの平衡凝縮トレンド上のCAI χ 組成 [8] のメルトの蒸発-結晶化実験を、真空炉 [4, 6] を用いて行った。ガラスとスピネルからなる出発物質を、水素ガス圧1, 10 Pa下で、1100°Cから最高温度1420°Cまで20°C hr⁻¹で昇温し、1420°Cで1時間加熱した後、1100°Cまで20°C hr⁻¹で冷却した。昇温時の蒸発の効果を見るため、最高温度に達した直後に急冷した試料も作成した。また、先行研究 [6] と同様に、最高温度に達してから水素ガスを導入し、1時間加熱した後、20°C hr⁻¹で冷却した試料も作成した。実験前後に試料の重量を測定し、蒸発量を決定した。走査電子顕微鏡 (SEM) と付属のエネルギー分散型X線分光法 (EDS) 装置を用いて、試料断面の組織観察と鉱物元素分析を行った。

水素ガス圧10 Pa下では、昇温時の水素ガスの有無に関わらず、メリライトマンテルが形成された。しかし、昇温時から水素を導入した試料の方がマンテルの組成変化が緩やかであった (図1)。また、昇温時から水素を導入した試料の方が水素にさらされる時間が長いにも関わらず、最高温度に達してから水素を導入した試料と蒸発量が同程度であった。最高温度に達した直後に急冷した試料には、樹枝状メリライトとガラスのほか、表面全体を覆っていないものの表面付近にÅk ~ 10 mol% のメリライト結晶も見られた。水素ガス圧1 Pa下では、最高温度に達してから水素を導入した試料は、メリライトが部分的に表面を覆う一方 [6], 昇温時から水素を導入した試料ではメリライトマンテルが形成された。

最高温度に達した直後に急冷した試料のÅk ~ 10 mol% のメリライトは、CAI χ 組成メルトからの析出が予測されない組成であり、昇温中のMgとSiの蒸発に伴うメルト組成変化が影響したと考えられる。昇温中のメルト組成変化や結晶成長は、メリライトの析出を促進し、マンテルの組成ゾーニングの違いや、水素ガス圧1 Pa下でのマンテル形成に寄与したと予想される。また、早期のマンテル形成はメルトからの蒸発を妨げたと考えられる。

今回、昇温中の蒸発がメルトの組成変化やメリライト結晶成長を引き起こし、メリライトマンテル形成に影響することを明らかにした。今後は、条件を系統的に変化させた実験を行い、メリライトマンテル形成に対する昇温中の蒸発の効果を理解し、加熱イベントの制約も含め、原始太陽系円盤でのCAI形成過程の解明を目指す。

す。

[1] Grossman, L. et al. (2000) *GCA* 64, 2879. [2] Richter, F. M. et al. (2002) *GCA* 66, 521. [3] Richter, F. M. et al. (2007) *GCA* 71, 5544. [4] Mendybaev, R. A. et al. (2021) *GCA* 292, 557. [5] Wark, D. A. & Lovering, J. F. (1982) *GCA* 46, 2581. [6] Kamibayashi, M. et al. (2021) *ApJ* 923, L12. [7] McNally, C. P. et al. (2014) *ApJ* 791, 62. [8] Grossman, L. et al. (2002) *GCA* 66, 145.

キーワード：難揮発性包有物、溶融、蒸発、結晶成長、原始太陽系円盤

Keywords: CAIs, melting, evaporation, crystal growth, protosolar disk

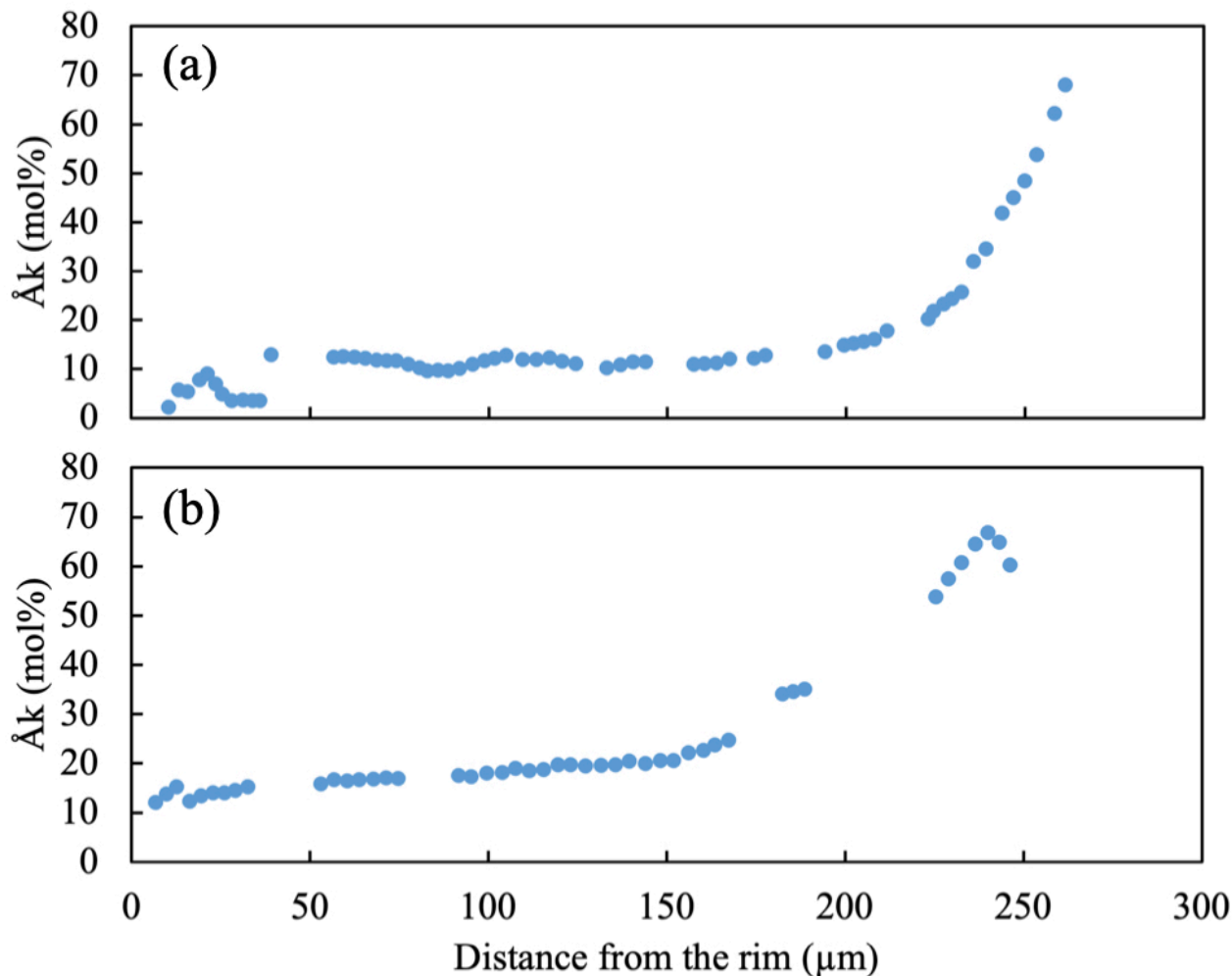


図1. メリライトマンタルの組成ゾーニング. 最高温度からの冷却過程のみ水素を導入した試料 (a) では, 組成がほぼ一定の部分が見られる一方, 昇温時から水素を導入した試料 (b) では, 試料中心に向かって緩やかにオケルマナイト (Åk) 成分の割合が上昇している.

揮発性物質を含んだ微惑星の衝突によるコンドリュールの形成

Chondrule formation by collisions of planetesimals containing volatiles

*城野 信一¹

*Sin-iti Sirono¹

1. 名古屋大・環境学

1. Navoya Univ.

地球に落下してくる隕石の8割を「普通コンドライト」と呼ばれる種類が占めています。その体積の8割を「コンドリュール」と呼ばれる直径0.1-1mm程度の球体が占めます。年代を計測すると太陽系で最初の固体(CAI)が凝縮してから1-3百万年であることから、太陽系形成時に何らかの加熱イベントが発生し岩石が融解した上、何らかのメカニズムで細粒化した後に隕石母天体に落下、その後に熱変性および水質変性を受けて隕石になったものと考えられています。コンドリュールの組織から冷却速度が推定されており、10-1000 K/hrと見積もられています。第二次世界大戦直後から研究がされていますが未だに形成メカニズムが明らかになっていません。そのため、隕石中に残されている様々な記録の解釈ができていないのが現状です。形成メカニズムが明らかになれば膨大な隕石データから惑星形成過程に関する情報を取り出せるようになります。

これまでに提案されてきた形成メカニズムの中でも有力なものは「衝撃波加熱モデル」と「微惑星衝突モデル」です。前者においては、原始太陽系円盤に浮かぶダストアグリゲイトが衝撃波を通過することでガスとの摩擦によって加熱されます。後者では、惑星形成過程で必然的に発生する微惑星の相互衝突によって微惑星を溶融します。しかし両方には問題点があります。衝撃波が弱いとダストアグリゲイトは加熱されず、強くと蒸発してしまうため、衝撃波加熱モデルではコンドリュールを生成するパラメータ空間が狭いです。一方で微惑星の衝突においては、かなり高速の衝突速度が必要でありまた溶融したメルトをmmサイズまで分裂させるのが困難でした。

木星が形成されると、木星の巨大な質量によって周囲の微惑星の運動が励起されます。その結果として微惑星は高速衝突します。高速衝突した微惑星は岩石が溶融する程度まで温度が上昇します。水や有機物といった揮発性物質が微惑星に含まれていれば、温度上昇に伴って揮発性物質が急速に膨張し、岩石メルトが細かいサイズまで分裂することが可能です。ガスは膨張にエネルギーを使うため温度が低下します。ガスと接触しているメルトから熱がガスに移ることでメルトの温度も低下します。ここから冷却速度が決定されます。このプロセスの数値シミュレーションを行いました。その結果、コンドリュールのサイズは0.4-1.8mm、冷却速度は30-18,000 K/hrとなり、観測されているデータをよく説明することがわかりました。

普通コンドライト隕石は鉄の量と酸化還元度の違いでH, L, LLと分類されています。微惑星に含まれる揮発性物質が水の場合と有機物の場合とで酸化還元度が異なるため、コンドライト隕石の酸化還元度の多様性も揮発性成分の違いで説明できます。また、放射性物質の壊変によって微惑星内部が高温になっていることも考えられます。この場合金属鉄の一部は微惑星の中心へ移動してコアを形成し、衝突に関与する表面付近の鉄の量は少なくなります。これによって鉄の量の多様性も説明できます。コンドリュールの別の特徴として、KやNaといった揮発性物質が残されていること、また同位体分別を起こしていない、という点が上げられます。これらの特徴を満たすためには、コンドリュールの空間的密度が原始太陽系円盤における値よりもかなり高い必要があると言われてきました。衝突で形成されたコンドリュールの空間的密度およびガスの密度は非常に高いため、これらの特徴も自動的に満たすことができます。

キーワード：コンドリュール、微惑星、衝突
Keywords: chondrule, planetesimal, collision

口頭講演

R5：地球外物質

座長:松本 恵(東北大学)、山本 大貴(九州大学)、瀬戸 雄介(大阪公立大学)、松本 徹(京都大学)

2024年9月14日(土) 09:00 ~ 12:00 ES025 (東山キャンパス)

10:20 ~ 10:35

[3Lecture-301-10-6add]休憩

コンドルール構成鉱物の化学組成から制約する真のコンドルール形成期間

Constraining the true timescale of chondrule formation through chondrule mineral chemistry

*福田 航平¹、木多 紀子²、木村 眞³

*Kohei Fukuda¹, Noriko T Kita², Makoto Kimura³

1. 阪大・院理、2. ウィスコンシン大、3. 国立極地研究所

1. Osaka Univ. Sci., 2. UW-Madison, 3. NIPR

²⁶Alは半減期約70万年で²⁶Mgに壊変する短寿命放射性核種であり、コンドルールの形成年代決定に広く用いられている [1]。斜長石はAl/Mg比が比較的高く (²⁷Al/²⁴Mg ~25-2,000程度)、コンドルールのAl-Mg年代測定を行う上で重要な鉱物である。しかし、斜長石の化学組成・同位体比はカンラン石や輝石に比べて母天体上での二次的な熱変成作用に敏感なため、Al-Mg年代測定結果を解釈する上で変成作用の影響評価が重要となる。本研究では、コンドルールが経験した熱変成の程度を推定することを目的とし、熱変成度の異なるCVコンドライトに含まれるコンドルール中カンラン石・輝石・斜長石の元素分析を行った。将来的に、本研究結果と高精度Al-Mg年代測定法を組み合わせることで、変成による影響を取り除いた真のコンドルール形成期間を決定することを主たる目的とする。

8つのCVコンドライト [Allende (CV3.6), MIL 07002 (CV3.7), MIL 07671 (CV3.7), MIL 15381 (CV3.6), NWA 6991 (CV3), NWA 5028 (CV3), Leoville (CV3.1-3.4), RBT 04143 (CV3.6)]中に見つかった51個のコンドルールを分析した。元素分析にはウィスコンシン大学設置のCAMECA社製SX-Five FE EPMAを使用した。

カンラン石・輝石のMg# (= Mg/[Mg + Fe] molar %)の比較を行った。カンラン石は輝石に比べてFe-Mg相互拡散速度が大きいと、熱変成度の高い隕石中のコンドルールに含まれるカンラン石のMg#は、輝石に比べて低い傾向にある [2]。つまり、カンラン石と輝石のMg#を比較することで、個々のコンドルールが被った熱変成度を評価することができる。熱変成度の低いコンドライト中のコンドルールに含まれるカンラン石・輝石のMg#は互いに良い一致を示した。このことは、両鉱物が化学的に均一なメルトから晶出したことを示唆する。しかし、NWA 5028を除き、他7つのCVコンドライト中コンドルールにおけるカンラン石・輝石のMg#は一部非平衡であり、かつカンラン石のMg#は輝石に比べて系統的に低いことが確認された。熱変成度の高いコンドライト(CV3.6-3.7)中のコンドルールは、熱変成度の比較的低いLeoville (CV3.1-3.4) に比べて高い非平衡度を示した。このことから、カンラン石・輝石のMg#の非平衡度合いは、母天体上における熱変成の影響を反映していると解釈した。

斜長石のMgO量、An# (= [Ca]/ [Na + K + Ca] molar %)、シリカ過剰 ([Si₄O₈])の度合いを評価することで、斜長石の変成度の推定を試みた。シリカ過剰は月玄武岩の斜長石に見出されており [3]、斜長石が高温条件下 (1200-1500度, 1気圧下) で結晶化することでシリカ過剰が顕著になることが実験的に示されている [4]。したがって、コンドルール中の斜長石に記録されたシリカ過剰は、コンドルール形成時の高温段階の情報を斜長石がそのまま保持している証拠となり得る [5]。NWA 5028およびRBT 04143の一部のコンドルールを除き、ほとんどのコンドルールはシリカ過剰を示さなかった。NWA 5028はサブタイプの分類がなされていないものの、当初CR2に分類された隕石であり、CVコンドライトの中でも変成度の低いサンプルである。RBT 04143は角礫岩であり、一部熱変成度の低いクラストの存在が明らかとなっている [6]。本研究の結果も、RBT 04143には熱変成を免れた始原的なコンドルールが含まれていることを示唆しており、今後これらのコンドルールに対しAl-Mg年代測定を実施することでCVコンドライトに含まれるコンドルールの形成期間を制約できると期待される。NWA 5028およびRBT 04143以外のCVコンドライト中のコンドルールはシリカ過剰を示さなかったため、コンドルール形成時に記録されたシリカ過剰は、母天体上での熱変成によって失われたと解釈できる。このことは、カンラン石・輝石間に見られたMg#非平衡度と熱変成度の関係とも整合的である。

参考文献: [1] Kita et al. (2000) GCA 64, 3913-3922. [2] Kiumura and Ikeda (1997) Antarct. Meteorites 8, 123-138. [3] Dymek et al. (1975) LPSC 6th, 49-77. [4] Longhi & Hays (1979) Am. J. Sci. 279, 876-890. [5] Tenner et al. (2019) GCA 260, 133-160. [6] Ishida et al. (2012) Polar Sci. 6, 252-262.

キーワード：コンドルール、Al-Mg年代、斜長石、シリカ過剰

Keywords: chondrule, Al-Mg chronology, plagioclase, excess Si

放射状輝石コンドリュールの形成プロセス：浮遊させたメルトの結晶化実験に基づく制約

Reproduction Experiments of Radial Pyroxene Chondrules Using a Gas-jet Levitation System under Reducing Conditions

*渡邊 華奈¹、中村 智樹¹、森田 朋代¹

*Kana Watanabe¹, Tomoki Nakamura¹, Tomoyo Morita¹

1. 東北大・院理

1. Tohoku Univ. Sci.

【目的】

コンドリュールは隕石中に含まれる数 μm ～数 cm の球状粒子である(図1(a))。この粒子は主にかんらん石や輝石等のケイ酸塩結晶と、その隙間のメソスタシスガラス・鉄ニッケル合金や鉄硫化物から成り、特有の結晶形態を示す。コンドリュールは、原始太陽系星雲中で前駆物質が加熱され、熔融・冷却を経て形成された。コンドリュールの結晶形態・化学/同位体組成等は形成時の何らかの条件を反映しているが(e.g., Jones, 2012)、それら条件は未解明である。本研究では、輝石が放射状に伸長したコンドリュール(Radial Pyroxene (RP))の浮遊結晶化実験を行った。実験でRPコンドリュールの結晶形態および結晶とガラスの化学組成を再現し、形成時の条件を制約することを目指した。

【手法】

本研究ではガスジェット浮遊装置を用いた。この装置では、出発物質をArガス又はAr-H₂ガスで浮遊させ、CO₂レーザーを照射して加熱・冷却を行う。酸化還元度を制御したチャンバーを用い、原始太陽系星雲中と同等の酸素フガシテ下(Villeneuve et al., 2015)で実験を行った。まず浮遊状態の出発物質を約1900°C程度で全熔融させ、冷却した。冷却途中の任意の温度でseedingを行いメルトを結晶化させた。Seedingとは、星雲中のダストを想定した粉末をメルトに衝突させる操作である(Nagashima et al., 2008)。その後seedingした温度で一定時間(6～7200秒間)温度保持し、急冷した。出発物質には、天然RPコンドリュールの主要元素の酸化物粉末(Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaO, FeO)を混合させ、平均的な天然物のバルク組成(Dodd, 1978; Lux et al., 1981; Nagahara, 1981)となるよう調合したものをを用いた。

さらに、計31個の実験合成試料と計14個の天然RPコンドリュールについて、FE-SEM/EDS、FE-EPMA/WDSによる観察・分析を行った。使用したコンドライト隕石(H3.2, LL3.2, CO3.0)は国立極地研究所からの提供を受けた。

【結果】

浮遊状態のメルトにseed粉末が接触すると、接触点から即座に結晶が成長した。実験合成試料には、試料表面上の数点から放射状に伸長した低カルシウム輝石が確認された(図1(b))。この放射状輝石は、天然のRPコンドリュールの典型的な特徴(Gooding & Keil, 1981)と一致していた。また結晶化後の温度保持時間が500秒以上と長い試料にのみ、メソスタシスガラス中に金属鉄の粒子が見られ、天然RPコンドリュールにも類似した鉄ニッケル合金の粒子や鉄硫化物の粒子が確認された(図1(c), (d))。輝石結晶とメソスタシスガラス間の鉄分配係数 D_{Fe} ($D_{\text{Fe}} = \text{Fe mol}\%_{\text{pyroxene}} / \text{Fe mol}\%_{\text{mesostasis}}$)について、天然RPコンドリュールの D_{Fe} の平均は2.7と非常に高く、メソスタシスガラスよりも結晶の方がはるかに鉄に富んでいた。それに対し実験試料では、結晶化後の温度保持時間が150秒以下と短い時、低い D_{Fe} を示した(平均0.4)。一方で温度保持時間が1000秒以上と長い場合 D_{Fe} は1に近付き、いくつかの実験試料では1を超えていた。本結果から、結晶化後の温度保持時間が長い試料が、天然のRPコンドリュールに近い D_{Fe} を示すことが確認された。

【考察】

本結果は、温度保持時間が長い実験試料と天然RPコンドリュールが同じ条件を経たことを示している。温度保持時間が長い実験試料のメソスタシスガラスには、金属鉄の粒子が晶出しており、これら粒子は温度保持時間が短い試料中には確認されなかった。出発物質中の鉄はFeOとして存在するため、この結果は結晶成長後に残液中(固化後メソスタシスガラスになる)に溶けたFeOが還元され、金属鉄となって晶出したことを示している。残液中のFeOが還元され金属鉄中に取り込まれると、残液中のFeOが取り除かれFeO濃度が低下する。その結果輝石結晶に対して残液中のFeO濃度が低くなり、 D_{Fe} が高くなったと考えられる。天然RPコンドリュールの形成時にも同様の反応が起こった可能性がある。天然RPコンドリュールのメソスタシスガラス中には鉄ニッケル合金の粒子・鉄硫化物の粒子が確認されることから、輝石結晶の成長後に残液中に溶けたFeOが還元または硫化されて残液中からFeOが取り除かれ、高い D_{Fe} を示すと考えられる。これはRPコンドリュールの D_{Fe} が、コンドリュール形成時の酸化還元度・冷却速度を制約する指標となることを示す成果である。なお本成果はWatanabe et al. (2024), *The Astrophysical Journal*で発表済みである。

キーワード：コンドリュール、輝石、浮遊実験、分配係数、還元反応

Keywords: chondrule, pyroxene, levitation experiment, partition coefficients, reduction reaction

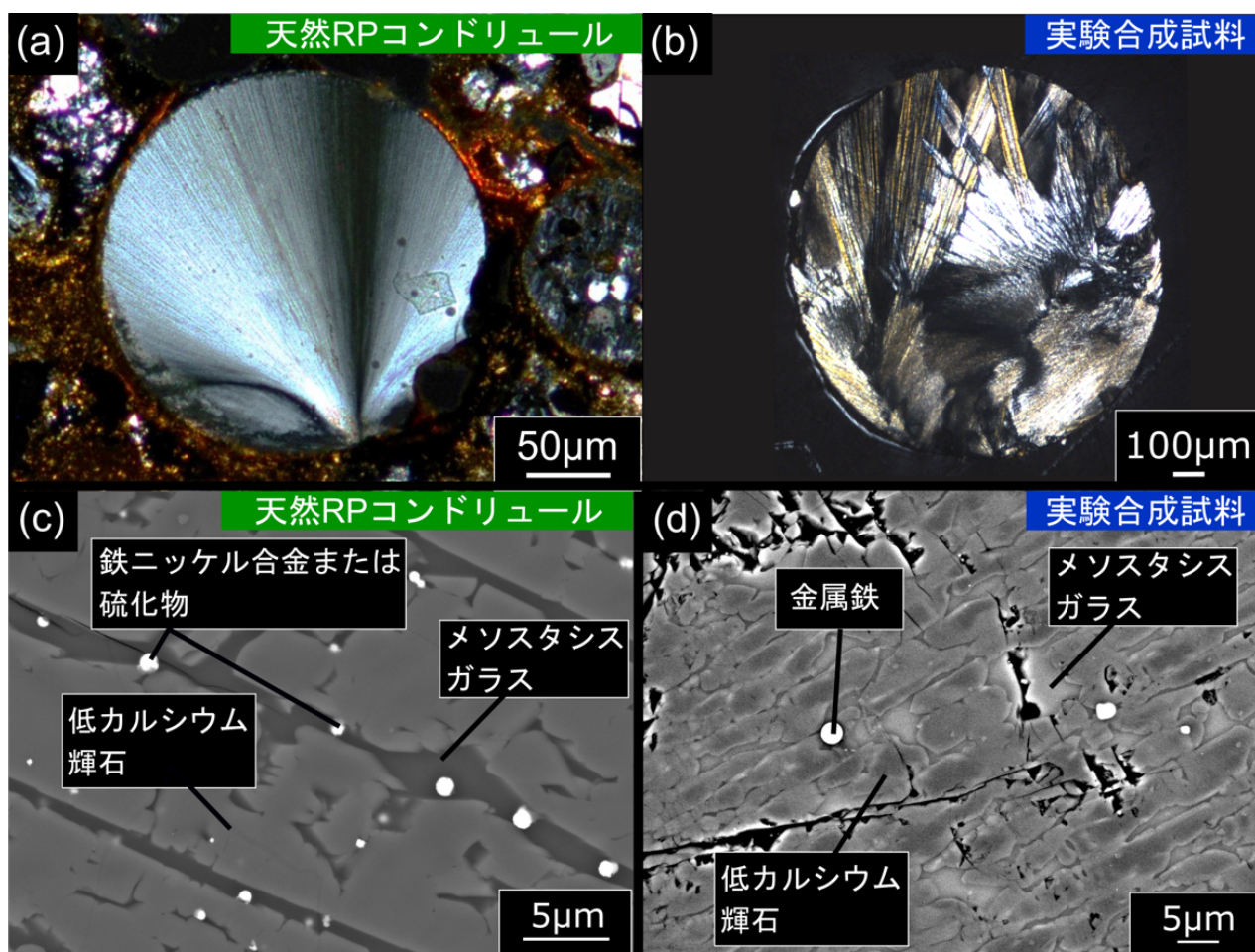


図1. 天然RPコンドリュールと実験合成試料の比較。(a)-(b)偏光顕微鏡による観察像(クロスニコル像)、(c)-(d)SEM-BSE像。(d)の実験合成試料は1536°Cで3600秒間温度保持した。

ポイキリティック・シャーゴットイト火星隕石の岩石組織・鉱物組成多様性から読み解く母岩体層状構造の推定

Stratigraphy of poikilitic shergottite parent body(ies) as deduced from their textural and mineral compositional diversities

*山崎 奏次郎¹、山口 亮²、三河内 岳³

*Sojiro Yamazaki¹, Akira Yamaguchi², Takashi Mikouchi³

1. 東大・院理、2. 国立極地研、3. 東大・総研博

1. Fac. Sci., Univ. Tokyo, 2. Natl. Inst. Polar Res., 3. Univ. Museum, Univ. Tokyo

はじめに：シャーゴットイトは岩石学的特徴から、カンラン石フィリック、玄武岩質、ポイキリティックの3タイプに分類され、それぞれ異なる分化度のマグマ、もしくは結晶化過程を経て形成されたと考えられている(e.g., Udry+ 2020)。これらの中で、ポイキリティック・シャーゴットイト(P-She)は、数mmサイズの輝石オイコクリストが、小さなカンラン石チャダクリストを取り囲む特徴的なポイキリティック組織を示す。輝石オイコクリストはコアが低Ca輝石で、ピジョン輝石を経て普通輝石のリム部分からなり、最初に深部マグマ溜まりで形成され、最終的にこれらを含むマグマが地表付近に上昇・貫入し、固化することでP-Sheが形成されたと考えられている(e.g., Rahib+ 2019)。しかし、地表付近でのマグマ最終結晶化過程についてはあまり議論されていない。本研究では、近年、南極やサハラ砂漠で数多くのP-Sheが発見され、岩石学・地球化学的な多様性が明らかになってきていることから、これらP-Sheの岩石組織・鉱物組成を分析・比較することで、火星地殻内に普遍的に存在していると考えられるP-She母岩体の最終結晶化過程に制約を与えることを試みた。

試料及び分析手法：本研究では、4個のenriched P-She (RBT 04261, NWA 4468, NWA 13227, NWA 14127)、5個のintermediate P-She (NWA 12241, NWA 13250, NWA 13366, NWA 13369, ALH 77005)、現在唯一のdepleted P-SheであるAsuka 12325の薄片試料について、EPMA (JEOL JXA-8900L, JXA-8200)で元素マップの取得及び鉱物組成の分析を行なった。各鉱物相のモード組成と、非ポイキリティック組織中のカンラン石の結晶サイズ分布(CSD)分析については、取得した元素マップからImage Jを用いて解析した。

結果：合計9つのP-Sheの分析の結果、輝石の鉱物組成については試料間に大きな差は見られず、コア部分が $En_{69\pm 8}Wo_{12\pm 7}$ 、リム部分は $En_{51\pm 5}Wo_{35\pm 5}$ 程度であった。マスケリナイト(斜長石衝撃変成ガラス)についても、 $Ab_{35}Or_1-Ab_{55}Or_5$ と類似した組成を示すものが多かったが、NWA 14127は $Ab_{35}Or_1-Ab_{45}Or_{10}$ とKに富むトレンドを示した。マスケリナイトは、ポイキリティック組織の外側の非ポイキリティック組織にのみ存在するが、そのモード組成は、斜長石が結晶化後期に晶出することから、マグマ最終結晶化時の他の鉱物の集積度合いを反映していると考えられる。試料の浅部貫入時の冷却速度については、輝石オイコクリストのオーザイトリムに見られるTi拡散プロファイルから、輝石温度計より初期温度を1200℃として冷却速度を見積もった(Cherniak 2012)。その結果、NWA 12241など、冷却速度が約0.17℃/年、CSD分析によるマグマの滞留時間が約120日と、比較的ゆっくり冷却されたと考えられる試料ほどカンラン石組成幅が Fo_{62-70} と狭く、一方でNWA 13227やNWA 14127など冷却速度が約1℃/年、マグマの滞留時間が約40日と比較的速く冷却されたとされる試料については Fo_{40-70} とカンラン石の組成幅が広がっていた。また、マグマの冷却速度と非ポイキリティック組織中のマスケリナイトのモード組成には負の相関が見られた。P-Sheの貫入マグマ岩体の熟進化を、ポイキリティック組織の輝石組成から初期温度を1200℃、固化温度を1000℃とし、熱拡散方程式を用いて見積もった結果、約500mの母岩体サイズが得られた。

考察と結論：冷却速度が比較的遅いと考えられるNWA 12241については、非ポイキリティック組織でのカンラン石の結晶サイズが比較的大きく、Mg-Fe組成幅も狭いことから、深部マグマ溜まりから地表付近に貫入したマグマが、岩体の中心付近で他の鉱物を集積させながらゆっくり冷却されて形成されたと考えられる。一方で、冷却速度が比較的速いと推定されるNWA 14127やNWA 13227については、カンラン石の結晶サイズが

比較的小さく、組成幅も広いことから、貫入マグマが貫入岩体の岩壁に近い部分で集積が進む前に急冷されて固化した可能性がある。以上のように、本研究から、P-Sheの岩石組織・鉱物組成に多様性を与える要因は、同一貫入岩体内での冷却速度及び、集積深度の違いであることが示唆され、ポイキリティック組織を含む、同様の層状構造を持つP-She母岩体が、火星地殻内に普遍的に存在している可能性があることが明らかになった。

キーワード：ポイキリティック シャーゴツタイト、カンラン石、輝石、貫入、冷却速度

Keywords: Poikilitic shergottite, Olivine, Pyroxene, Intrusion, Cooling rate

火星隕石Asuka 12325のTi-Crに富むスピネルの高圧相転移

High pressure phase transition of Ti-Cr-rich spinel in Asuka 12325 Martian meteorite

*竹之内 惇志¹、伊神 洋平²、三河内 岳³、三宅 亮²、山口 亮⁴

*Atsushi TAKENOUCHI¹, Yohei Igami², Takashi Mikouchi³, Akira Miyake², Akira Yamaguchi⁴

1. 京大・総博、2. 京大・院理、3. 東大・総研博、4. 極地研

1. The Kyoto Univ. Museum, 2. Kyoto Univ. Sci., 3. The Univ. Museum, The Univ. of Tokyo, 4. NIPR

高圧相の研究は隕石の衝撃変成の理解や地球深部の状態を探る上で重要である。隕石ではこれまで様々な鉱物の高圧相が発見されているが、本研究ではTiやCrに富むスピネルであるクロマイト-ウルボスピネル固溶体の相転移に着目する。クロマイトには約16~18 GPa以上で高圧相が2種類存在し、約1300 °C以上の高温側ではxieite (空間群Cmcm)、それ以下ではchenmingite (空間群Pnma) が安定である (Ma et al. 2019)。ウルボスピネルは4~16 GPaではFeTiO₃とFeOに分解するが、それ以上の高圧ではtschaunerite (空間群Cmcm) になることが知られている (Ma et al. 2021)。いずれも火星隕石中の衝撃溶融領域の近くで発見・記載された典型的な高温高圧鉱物である。近年、火星隕石Asuka 12325 (A 12325) を観察していたところ、TiとCrに富むスピネル中に、イルメナイトの離溶とは異なる、高圧相転移と見られるラメラ状の構造が見られた (Takenouchi et al. 2023)。今回はその詳細な観察と相同定を行い、TiとCrに富むスピネルの高圧相転移条件について報告する。

観察した試料は国立極地研究所より貸与されたA 12325の薄片と厚片1枚ずつを用いた。走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察と電子後方散乱回折 (EBSD) 分析は国立極地研究所のSEM (JEOL JSM-7100F) を用いた。また、元素組成分析では国立極地研究所の電子プローブマイクロアナライザー (EPMA, JXA-8200) を用いた。鉄の価数測定のために高エネルギー加速器研究機構BL-4Aにて放射光X線吸収端近傍構造 (SR-XANES) 分析を行った。集束イオンビーム (FIB) による切り出しと透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察には、京都大学大学院理学研究科のFIB-SEM (Helios NanoLab G3 CX) とTEM (JEM-2100F) を用いた。

EPMAによる組成分析では、A 12325中のスピネルはCr₂O₃量が18~57 wt%、TiO₂が1~18 wt%と幅広い組成を示した。各分析点では化学量論数が酸素24に対して0.5ほどずれていたため、FeOの一部をFe₂O₃に置き換えることで化学量論数を合わせる操作を行った。その結果、最もTiに富むスピネルにおいて約8 wt%ほどのFe₂O₃が含まれる計算となり、その平均的な組成は(Mg_{0.18}Fe²⁺_{0.80}Mn_{0.02})_{Σ1}(Cr_{0.66}Al_{0.21}Fe²⁺_{0.45}Fe³⁺_{0.22}Ti_{0.46})_{Σ2}O₄であった。観察したスピネルは命名規則に従うとすべてTiに富むクロマイトであった。XANESによる鉄の価数測定では、今のところ有意な三価鉄は検出できていないが、配位数の差による強度変化も考慮した詳細な解析が必要と考えられる。SEM観察では、Tiに富むクロマイトにのみラメラ状の構造が見られた。ラメラは衝撃溶融脈の分布とは関連せず、脈から離れた場所でも広く観察された。EBSD分析によると、ラメラ部はクロマイトとは異なりchenmingiteに近い菊池パターンを示した。FIBで切り出してTEMで観察したところ、明瞭なラメラ状の組織が確認され、その回折像は消滅則を考慮するとやはりchenmingiteで指数付けされた。ラメラは特定の結晶方位に沿って形成しており、(111)_{chr}//(1-11)_{chen}等の方位関係が見られた。ラメラの内部は結晶方位の概ね揃った細粒な粒子の集合であったが、一部の回折スポットの強度が弱くなる雁行脈状の領域がラメラ内部に存在していた。

A 12325はこれまでの研究で、衝撃圧力が17-22 GPa程度と推定されている。その場合、溶融脈から離れた場所での上昇温度はおおよそ250 °Cに満たない。つまり、今回のTiに富むchenmingiteは17-22 GPa、250 °C以下という条件で相転移していた。従来chenmingiteへの相転移は速度論的な制約で衝撃溶融脈から数マイクロン離れた高温領域 (~1350 °C) でのみ見つけていたが、Tiが入ることで相転移が容易に起こせる可能性が示唆された。

通常高圧鉱物から見積もられる衝撃圧力は下限値のみである。今回のTiに富むchenmingiteは、相転移の

速度論的な制約が弱く、よりピーク圧力に近い衝撃変成条件を反映できる可能性がある。また、衝撃溶融脈の様な局所的な組織がなくても衝撃圧を見積もることが可能なため、試料の少ない火星隕石の衝撃変成度を見積もる指標として非常に有用である。よりTiに富む場合（Crに富むウルボスピネル）でも同様の高圧相転移が見られるかは今のところ不明だが、今後化学組成と高圧相転移条件の関係を明らかにしていく。

キーワード：クロマイト、火星隕石、衝撃変成作用、高圧相転移

Keywords: Chromite, Martian meteorite, shock metamorphism, high-pressure phase transition

シリカ鉱物を用いたメソシデライトの熱史推定

Estimation of thermal history using silica minerals in mesosiderites

*大野 遼¹、竹之内 惇志²、三河内 岳³、山口 亮⁴、杉浦 直治⁵、三宅 亮¹

*Haruka OONO¹, Atsushi Takenouchi², Takashi Mikouchi³, Akira Yamaguchi⁴, Naoji Sugiura⁵, Akira Miyake¹

1. 京大・理、2. 京大博、3. 東大博、4. 極地研、5. 千葉工大

1. Kyoto Univ., 2. Museum of Kyoto Univ., 3. Museum of Univ. Tokyo, 4. NiPR, 5. Chiba Int. Tech.

はじめに：我々はこれまでシリカ鉱物が隕石の特に400°C以下の低温での冷却速度を見積もる上で有用である可能性を示した(Ono+ 2021)。例えば、シリカ鉱物はメルトから最初にクリストバライト (Crs) として晶出した場合、冷却の過程で、その冷却速度の違いにより、石英やトリディマイトに相転移すると示唆した。この場合、石英に相転移するよりもトリディマイトに相転移するほうが遅い冷却速度を経験していることを示し、その時のトリディマイトは、400°C以下における冷却速度の違いによって擬直方晶系トリディマイト (PO) と単斜晶系トリディマイト (MC) に分けられるとしている。しかし、POやMCに相転移する際に期待される冷却速度は $\sim 10\sim 4$ °C/yrと非常に遅いため、実験での定量的な推定は困難である。そこで本研究では、シリカ鉱物に加え、メソシデライトは、これらに加えて、800-1000°C程度での冷却速度を推定可能な輝石も含まれている。そのため、Fe-Niメタルと輝石が示す冷却速度と存在するシリカ鉱物の相や形態を比較することで、ユークライトと同様にメソシデライトの熱史を推定することができると考えた。結果：今回は3つの試料 (ALH-77219 (1B)、NWA 2924 (3A)、Asuka- (A) 881154 (1A)) の観察および分析を行なった。それぞれの試料に含まれているシリカ鉱物をSEM (JEOL JSM-7100; JSM-7001F) で観察し、相同定は顕微ラマン分光計 (JASCO NRS-1000) を用いて行なった。メソシデライトは鉱物学および再結晶化度合いによって、それぞれA~Cおよび1~4のサブタイプに分類されており (Hewins, 1984; 1988)、各試料のサブタイプは上述括弧内に示している。全ての試料に共通してMC中にラメラ状のPOが存在していた。その他に、NWA 2924ではCrsが存在しており、“Fish-scale”と呼ばれる割れ目が顕著に見られ、稀にPOと共存していた。A 881154では、石英がMCおよびラメラ状POと共存していたが、MCは単体でも存在していた。考察：今回の結果では、再結晶化度合いが高いタイプ3に分類したNWA 2924にCrsが見られ、タイプ1の両試料にはCrsは存在せず、MCとPOが見られた。メソシデライトは形成過程が複雑であるため、その分類においても形成過程の複雑さが反映されていると指摘されている (Zachen, 2024)。本研究の結果においても、分類の複雑さが現れていると考えられ、再結晶化度合いとシリカ鉱物の組み合わせについては、慎重に議論すべきである。また、NWA 2924中にCrsとPOが共存している様子が確認された。これは、Crsが部分的にトリディマイトに相転移した結果であると考えられる。同じ組み合わせのシリカ相は、UngroupedのエコンドライトであるErg Chech 002 (EC002) 隕石中でも報告されており、その冷却速度は輝石の離溶ラメラを用いて $\sim 1000\sim 1200$ °Cにおいて $3\sim 3$ °C/day程度と推定されている (e.g., Barrat et al. 2021)。このことから、NWA 2924はEC002と同様に $3\sim 3$ °C/day程度の冷却速度を経験したと考えられる。一方で、NWA 2924にはPOラメラを持つMCも見つかっており、これは集積岩ユークライトのMoamaで類似したものが見つかっている(Ono+ 2019)。Moamaは輝石の離溶ラメラから冷却速度が $\sim 800\sim 900$ °Cにおいて $10\sim 4$ °C/yr程度と見積もられており、先のCrsとPOの組み合わせよりも非常に遅い冷却を経験したことになる。以上のことから、NWA2924は母天体の表層付近と深部の物質が混合した隕石であると考えられる。先行研究では、メソシデライトは母天体上で一度破砕された物質が、地殻物質と混合して形成されたと報告されており(Haba+ 2019)、NWA2924ではそれと矛盾しない熱履歴が推測された。まとめ：本研究では、今後は、定量的な見積もりを行うため、輝石の離溶ラメラや化学的ゾーニングおよびFe-Niメタルから冷却速度を推定していく予定である。また、再結晶化度合いとシリカ鉱物の組み合わせにおいても、これまでの分類と比較しながら慎重に検討して議論を行っていきたいと考えている。

キーワード：メソシデライト、シリカ鉱物、トリディマイト、クリストバライト、隕石

Keywords: Mesosiderite, Silica minerals, Tridymite, Cristobalite, Meteorites

口頭講演 | R6：深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

■ 2024年9月14日(土) 14:00 ~ 15:00 | 会場 ESホール 東山キャンパス

R6：深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

座長:星出 隆志(秋田大学)

14:00 ~ 14:20

[R6-12] 超苦鉄質岩中のジルコニウム鉱物

「招待講演」

*沢田 輝^{1,2}、大柳 良介^{3,2} (1. 富山大学、2. 海洋研究開発機構、3. 国土館大学)

14:20 ~ 14:35

[R6-13] ジルコン中メルト包有物を用いた花崗岩質マグマ固結過程の物理条件解析

*谷脇 由華¹、齊藤 哲² (1. (株) シアテック、2. 愛媛大・院理)

14:35 ~ 14:50

[R6-14] 石英の結晶化温度の正確な決定のためのTiO₂活動度の導出

*小北 康弘¹、加藤 丈典²、湯口 貴史³ (1. 山形大学、2. 名古屋大学、3. 熊本大学)

14:50 ~ 15:00

調整

超苦鉄質岩中のジルコニウム鉱物

Zirconium minerals in ultramafic rocks

*沢田 輝^{1,2}、大柳 良介^{3,2}

*Hikaru Sawada^{1,2}, Ryosuke Oyanagi^{3,2}

1. 富山大学、2. 海洋研究開発機構、3. 国土館大学

1. University of Toyama, 2. JAMSTEC, 3. Kokushikan University

ジルコニウムは代表的な液相濃集元素の1つであり、超苦鉄質岩の中では各種鉱物中の微量成分として含まれるに過ぎず、ジルコンなどの鉱物種を成しての産出は多くの場合において珪長質の岩石に限られる。しかし、ここ10年ほどの間に様々な構造場のかんらん岩や蛇紋岩、クロミタイトなど超苦鉄質岩からジルコンやバデレアイトの報告が相次いでいる。それらの共生関係は、苦土カンラン石±ジルコン±バデレアイトやアンチゴライト±ジルコン±バデレアイトといった様々なパターンが報告されている。本発表では、発表者らが近年報告した事例も含めて、超苦鉄質岩中のジルコニウム鉱物の産出についてレビューし、それらを活用した研究の展望に付いて議論する。超苦鉄質岩中のジルコニウム鉱物は火成起源、変質起源、さらにそれらが変成や変質を被ったものの3通りに分類できる。火成起源ものは主に沈積岩体で生じ、局所的なマグマ分化やマグマ混合によって晶出したと考えられる。変質起源のものは超苦鉄質岩そのものの中ではなくロディン岩やヒスイ輝石岩など蛇紋岩化作用に伴って生じる変質岩の中で流体から晶出するものが多い。ただし、これらの変質岩はミリメートル以下の細脈として超苦鉄質岩の中に生じたり、二次的な変形で超苦鉄質岩と機械的に混合することもあるため、あたかも超苦鉄質岩の中で直接晶出したかのように見えるものも存在する。最後に、火成起源や変質起源のジルコニウム鉱物がさらに変成・変質作用を被ることがある。Xiang et al. (2022)は超苦鉄質岩の主要構成鉱物とジルコニウム鉱物の間の熱力学的安定関係を計算した。その結果、シリカ活動度などの条件にも依存するが、おおよそ500~1200℃あたりの温度領域では苦土カンラン石+ジルコンが共存し、それ以上の温度では頑火輝石+バデレアイトに変化し、逆に400-500℃以下で蛇紋岩化作用が進むとアンチゴライト+バデレアイトに変化しうることを示している。実際、天然試料においてもこのようなジルコニウム鉱物の変成過程を捉えている例が見られる。ジルコニウム鉱物は閉鎖温度が高く風化や変質に耐えるためウラン鉛年代測定に用いられる鉱物であるという印象が強いが、超苦鉄質岩の中においてはその限りではない。逆に、超苦鉄質岩の中におけるジルコニウム鉱物は、その年代測定や微量成分分析によって変質作用の時期と組成の詳細を明らかにするためのツールとしての活用が期待できる。

Xiang, H. et al. (2022). *Sci. China Earth Sci.*, 1-17.

キーワード：蛇紋岩、かんらん岩、ジルコン、バデレアイト

Keywords: Serpentinite, Peridotite, Zircon, Baddeleyite

ジルコン中メルト包有物を用いた花崗岩質マグマ固結過程の物理条件解析

Estimation of physical conditions during granitic magma crystallization process using melt inclusions in zircon

*谷脇 由華¹、齊藤 哲²

*Yuka TANIWAKI¹, Satoshi SAITO²

1. (株)シアテック、2. 愛媛大・院理

1. Ciatec., Co LTD, 2. Ehime Univ.

1.はじめに 花崗岩質マグマの物理条件は、造山帯の構造発達史から個々の花崗岩体のマグマ過程まで、広い範囲にわたる地質現象の理解に欠かせない基本情報である。花崗岩体に記録された物理条件の解析には、角閃石を用いた地質温度圧力計が広く用いられているが、角閃石を含まない花崗岩類には適用できない問題がある。そこでTaniwaki et al. (2023)では、花崗岩類に普遍的に含まれる鉱物であるジルコン中のメルト包有物組成を用いた物理条件の解析方法を提案した。本研究では、角閃石を含む花崗岩体である甲斐駒ヶ岳岩体と角閃石を含まない花崗岩体である御内岩体を対象に、高温高压実験によって均質化したメルト包有物の組成を用いた物理条件の解析を行った。さらに、甲斐駒ヶ岳岩体については、既報の角閃石地質温度圧力計の結果と比較・検討した。

2.実験試料・実験手法 伊豆衝突帯花崗岩類の1つである甲斐駒ヶ岳岩体と、西南日本外帯酸性岩類の1つである御内岩体の2つの新第三紀花崗岩質岩体を対象とし、ジルコン中メルト包有物を用いた物理解析をおこなった。Watanabe et al. (2020) は甲斐駒ヶ岳岩体内の8試料について角閃石Ti温度計 (Femenias et al., 2006) および角閃石Al圧力計 (Mutch et al., 2016)を適用し、花崗岩質メルトの含水ソリダス曲線に近い温度圧力条件を示す3試料を岩体固結時の圧力 (240~220 MPa) を記録したものと解釈し、岩体の定置深度を約9~8 kmと見積もった。なお、この定置深度はSueoka et al. (2017) によって報告された熱年代学的手法から見積もられた甲斐駒ヶ岳岩体分布域である赤石山脈北部の地殻削剥量と整合的である。一方、Taniwaki et al. (2023) は御内岩体について、ジルコン中メルト包有物の組成を用いて114~80 MPaの固結圧力を見積もった。この圧力見積もり値は岩体で見られる比較的低下を示唆する野外産状とも調和的である。それぞれの岩体から採集した岩石試料からジルコンを分離し、内部構造をSEM-EDSで観察したところ、微細な石英・長石類と空隙を含む不定形の多相包有物が認められた。本研究では、Taniwaki et al. (2023) にしたがって、実験圧力を0.3 GPa、実験温度を甲斐駒ヶ岳岩体の試料は780℃、御内岩体の試料は840℃と設定してメルト包有物の均質化実験を行った。

3.結果 どちらの岩体もメルト包有物は花崗岩質の組成を持ち、実験試料の全岩化学組成よりSiO₂含有量が高い。ハーカー図上では、メルト包有物の組成は岩体の全岩化学組成に比べてSiO₂含有量の高いところに位置する。

4.考察 メルト組成を用いた最新の地質温度圧力計であるMagMaTaB地質温度圧力計(Weber and Blundy, 2024)を適用して温度圧力条件を検討したところ、甲斐駒ヶ岳岩体のメルト包有物組成から734~702℃、303~185 MPa (±110~130 MPa)の温度圧力が見積もられた。このうち、温度条件は既報の角閃石温度圧力計の結果と調和的だが、圧力値はやや低い。薄片観察から、角閃石は自形~半自形でマグマの固結過程の初期から結晶化していたものと考えられる。一方で、ジルコンは一部に角閃石の周縁部に包有されているものがあるが、多くは黒雲母の周縁部に包有されるものや、主成分鉱物の粒間にみとめられる。さらに、ジルコンのメルト包有物はSiO₂含有量が高いことから、マグマ固結直前の粒間の残液がジルコン結晶成長時に取り込まれたと考えられる。したがって、当試料についての角閃石圧力計との圧力の不一致は、上昇するマグマ中の角閃石とジルコンの結晶化時期の違いを反映したものと解釈することができる。さらに、御内岩体についても同様にMagMaTaB地質温度圧力計による温度圧力見積もりを行った。その結果、785~733℃、235~92 MPaと、甲斐駒ヶ岳岩体と比較して高温・低下を示す値が得られた。この温度圧力条件の差は、2岩体のマグ

マの冷却・固結過程の違いを反映していると考えられるが、どちらの岩体においても温度と圧力に負の相関が認められる。本研究によりジルコン中メルト包有物から新たに得られた温度圧力条件は、花崗岩質マグマ上昇過程におけるマグマの再加熱の記録と解釈することができる。

キーワード：メルト包有物、花崗岩、ジルコン、物理条件

Keywords: melt inclusion, granite, zircon, physical conditions

石英の結晶化温度の正確な決定のためのTiO₂活動度の導出

Estimation of TiO₂ activity for accurate determination of quartz crystallization temperature

*小北 康弘¹、加藤 丈典²、湯口 貴史³

*Yasuhiro OGITA¹, Takenori Kato², Takashi Yuguchi³

1. 山形大学、2. 名古屋大学、3. 熊本大学

1. Yamagata Univ., 2. Nagoya Univ., 3. Kumamoto Univ.

珪長質マグマの地殻への貫入から定置、固化の間に生じるマグマ溜りプロセスは、マグマ中で結晶化する初生鉱物の結晶成長の履歴として記録される。初生鉱物のうち、石英は珪長質岩に普遍的に含まれる鉱物であり、そのカソードルミネッセンス（以下、CL）パターンやチタン（以下、Ti）濃度等の微量元素組成に基づき、石英の結晶成長プロセスが論じられている（例えば、Yuguchi et al., 2020, J. Asian Earth Sci.）。石英中のTi濃度は結晶化温度を反映し、その関係はTitaniQ温度計（Wark and Watson, 2006, CMP）として定式化されている。TitaniQ温度計を用いて結晶化温度を導出するためには、石英中のTi濃度の他、メルト中のTiO₂活動度の設定が必要である。TiO₂活動度は、石英と共生するTi含有鉱物の種類により仮定する方法（Schiller and Finger, 2019, CMP）や、熱力学計算プログラムrhyolite-MELTS（Gualda et al., 2012, J. Petrology）を用いる方法（Ghiorso and Gualda, 2013, CMP）により仮定され議論が行われるが、岩石学的な観察と整合した仮定となっている必要がある。そこで本研究では、TiO₂活動度を適切に決定して石英の結晶化温度を得るために、石英とジルコンが包有関係にあるサンプルを用いてTiO₂活動度の決定を試みた。また、この手法で得た石英の結晶化温度に基づき、深成岩体形成時のマグマ溜りプロセスに制約を与えることを目的として、遠野複合深成岩体（以下、遠野岩体）を例とした検討を実施した。

試料は、東北日本の北上山地中央部の遠野岩体に産出する岩石試料を用いた。遠野岩体の中心部はアダカイト質岩からなる累帯深成岩体であり、その周囲に分布するカルクアルカリ花崗岩とのマグマの起源や貫入時期の相違について議論されている（Tsuchiya et al., 2007, JVGR）。遠野岩体の岩石サンプルから薄片を作製し、山形大学の走査型電子顕微鏡（JEOL JSM-IT100A + Gatan mini CL）を用いて石英のCL像に基づく結晶成長様式の観察を行った。その観察結果に基づいて、名古屋大学宇宙地球環境研究所のEPMA（JEOL JXA-733）を用いて石英中のTi濃度の定量分析を行った。ジルコンのTi濃度は、日本原子力研究開発機構・電力中央研究所（2023）のデータを用いた。

TiO₂活動度を導出するために、次の2つの条件を検討した。(1) 石英は深成岩体の中で900°C程度からソリダス付近の温度条件まで晶出する鉱物である（例えば、Sasaki et al., 2022, 地調研究資料集）。このうち、ソリダス付近で晶出した石英では、[岩体のソリダス温度] ≤ [石英の結晶化温度]であることが必要となる（Fonseca Teixeira et al., 2023, Geology）。(2) ジルコンを包有する石英に着目すると、晶出順序はジルコン、石英の順であることから、温度条件は[石英の結晶化温度] ≤ [ジルコンの結晶化温度]であることが必要となる。本研究で得た石英のCL像およびTi濃度から、これら2つの条件を検討し、TiO₂活動度の取り得る値を制約する。また、石英の結晶化温度を各サンプルで比較することにより、遠野岩体のマグマ溜りプロセスについて論じる。

キーワード：石英、カソードルミネッセンスパターン、Ti濃度、TiO₂活動度、遠野複合深成岩体

Keywords: Quartz, Cathodoluminescence pattern, Ti concentration, TiO₂ activity, Tono Plutonic Complex

口頭講演 | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

■ 2024年9月14日(土) 14:00 ~ 15:30 | 会場 ES024 東山キャンパス

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

14:00 ~ 14:30

[R2-12] 黄鉄鉱型化合物の構造安定化と陰イオンの化学結合性

「招待講演」

*吉朝 朗¹、徳田 誠¹、北原 銀河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)

14:30 ~ 14:45

[R2-13] カルシウムホウ酸塩鉱物のFundamental Building Blocks (基本構造単位) の形成条件の
解明

「発表賞エントリー」

*山口 航佑¹、興野 純²、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹ (1. 筑波大・院生命環境、2. 筑波大・生命環境系)

14:45 ~ 15:00

[R2-14] 木村石とロッカ石の結晶構造

*宮脇 律郎¹、門馬 綱一¹ (1. 国立科学博物館)

15:00 ~ 15:15

[R2-15] Keatite結晶中における酸素の熱振動について

*則竹 史哉¹ (1. 山梨大・院総合)

15:15 ~ 15:30

[R2-16] 動力学的理論に基づく電子後方散乱回折のシミュレーション手法の開発と鉱物学への応
用

*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)

黄鉄鉱型化合物の構造安定化と陰イオンの化学結合性

Structural stabilization of pyrite-type compounds and chemical bonds of anions.

*吉朝 朗¹、徳田 誠¹、北原 銀河¹、中塚 晃彦²、杉山 和正³

*Akira YOSHIASA¹, Makoto Tokuda¹, Ginga Kitahara¹, 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

FeS₂黄鉄鉱は、天然に広く産出する代表的な硫化物で、硬度6.5で鉄よりも硬い。MnS₂ハウエル鉱は、硬度4で脆い。黄鉄鉱型化合物の遷移金属は多くが低スピン状態で、Mn系の化合物など高スピン状態の例は少なく、エネルギーの高い低スピン状態を多くが取っている。鉄・金・白金族遷移金属のニクトゲン(第15族元素)およびカルコゲン(第16族元素)化合物の多くが黄鉄鉱型をとる。黄鉄鉱型化合物は、多様な物性を有し、席対称性の高さ起因した系統的でユニークな結合距離やスピン状態変化が観測される[1-3]。単結晶構造解析では結晶構造の詳細に加え、Debye-Waller因子から各サイトのDebye温度 θ_D 等の原子の動的挙動を観測することができる[1-3]。Debye温度は硬度や融点に関連した物質の固有値である。今回、黄鉄鉱型化合物の物性に関わる陰イオンの役割についての総合報告を行う。

多様な黄鉄鉱型鉱物や化合物の単結晶精密構造解析を行った[1-3]。Debye-Waller因子から、黄鉄鉱型化合物のDebye温度 θ_D を見積もり、原子間距離を指標に比較した。ニクトゲンとカルコゲンを問わず黄鉄鉱型化合物には大きな規則性があることが判明した[1-3]。黄鉄鉱型構造での陰イオン間距離(X-X距離)は、周期律表のニクトゲンとカルコゲンの同じ周期の元素(S:P、Se:As、Te:Sb)で、ほぼ同じ原子間距離になっている。白金族鉱物はマントル岩に多く産出する。RuS₂ (laurite)やOsS₂ (erlichmanite)がクロムスピネル中に自形で産出することが知られ、主要マントルケイ酸塩鉱物粒子の結晶形成核の役割も果たす。lauriteの融点は1500°Cを超える。図1にM-SとS-S距離の組成変化を示している。奇妙なことにM-S距離はほとんど変化せず一定であるのに対し、S-S距離は0.1Åも変化している。RuS₂とOsS₂のDebye温度 θ_D 値は、それぞれ661Kと688Kであった。Os_{1-x}Ru_xRh_ySb₂固溶体の θ_D 値(580-523K)はRh置換により著しく低下している。M-X距離やX-X距離の変化の規則性から読み取れる構造の安定機構について議論する。

キーワード : AuSb₂、RuS₂、pyrite-type compounds、single crystal diffraction、Debye temperature

Keywords: AuSb₂, RuS₂, pyrite-type compounds, single crystal diffraction, Debye temperature

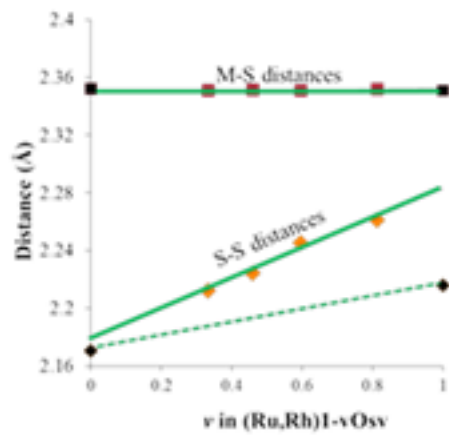


Fig. 1. Compositional dependences in M-S and S-S bonding distances with respect to Os content in the erlichmanite - laurite solid solutions ($Os_{1-x-y}Ru_xRh_yS_2$) ($y=0.07-0.10$)[3].

カルシウムホウ酸塩鉱物のFundamental Building Blocks（基本構造単位）の形成条件の解明

Formation of Fundamental Building Blocks Composed of Calcium Borate Minerals

*山口 航佑¹、興野 純²、岡田 慧¹、長谷川 拓紀¹

*Kosuke Yamaguchi¹, Atsushi Kyono², Satoru Okada¹, Hiroki Hasegawa¹

1. 筑波大・院生命環境、2. 筑波大・生命環境系

1. Univ of Tsukuba. Grad. Sch. of Life and Env., Sci, 2. Univ of Tsukuba. Life and Environmental Science

ホウ酸塩鉱物は、結晶構造内で3配位と4配位のホウ酸[BO_x(OH)_y; x + y = 3 or 4]が結合して基本構造単位(Fundamental building blocks; FBBs)を構成している。このホウ酸の組み合わせからなるFBBがきわめて多様である。例えば、主要ホウ酸塩鉱物には、colemanite CaB₃O₄(OH)₃·5H₂O, ulexite NaCaB₅O₆(OH)₆·5H₂O, kernite Na₂B₄O₆(OH)₂·3H₂O, borax Na₂B₄O₅(OH)₄·8H₂Oがある。Burns et al. (1995)の表記法に従うと、colemaniteのFBBは<△2□>と表記され、これは一つの3配位のホウ酸(△)と二つの4配位のホウ酸(2□)の環状構造(<△2□>)から構成されていることを表す。UlexiteのFBBは<△2□>-<△2□>と表記され、これは二つの<△2□>環が一つのホウ酸を共有した二量体(<△2□>-<△2□>)から構成されている。KerniteのFBBは<△2□>-<△2□>-<△2□>と表記され、<△2□>環が一つのホウ酸を共有して一方向に伸びた鎖状構造(<△2□>-<△2□>-<△2□>)を構成している。さらにboraxのFBBは<△2□>=<△2□>と表記され、二つの<△2□>環が二つのホウ酸を共有したクラスターを構成している。このように多様なFBBを持つホウ酸塩鉱物であるが、ホウ酸塩鉱物のFBBがどのような条件で形成され、どのように重合し、結果としてどのようなホウ酸塩鉱物が晶出するのかその詳細は明らかになっていない。そこで、本研究では、出発物質としてH₃BO₃, NaOH, CaCl₂を用いた水熱合成実験を実施し、生成物の分析・解析、およびそのフィードバックサイクルを通して、ホウ酸塩鉱物の生成環境を実験室で明らかにし、ホウ酸塩鉱物のFBBの形成条件を検討した。本研究の水熱合成実験の結果、gowerite CaB₆O₈(OH)₄·3H₂O; FBB = <△2□>-<2△□>,△, priceite Ca₂B₅O₇(OH)₅·H₂O; FBB = <△2□>-<3□>, nobleite CaB₆O₉(OH)₂·3H₂O; FBB = [Φ]<△2□>|<△2□>|<△2□>|の三相が生成された。Goweriteは加熱温度120℃および150℃で、反応時間12hで得られた。Priceiteは、加熱温度150℃で反応時間を12hから48hに増加されることで得られた。したがって、長時間の加熱ではgoweriteは溶解再沈殿してpriceiteが生成される可能性が高い。また、priceiteは、加熱温度を150℃から180~240℃に上昇させ、反応時間12hに短縮させることでも得られ、pHを上昇(≒pH14)させることによっても得られた。一方、加熱温度210℃で反応時間48h加熱後、その後自然放冷し室温で15日間保持すると、nobleiteが得られた。したがってpriceiteが溶解再沈殿するとnobleiteが生成される。Gowerite, priceite, nobleiteの三相のFBBは<△2□>環が共通している。Goweriteは短時間の反応で生成されたことから、<△2□>環は反応初期に形成されている。Goweriteは長時間の加熱で溶解するが、溶液中で<△2□>環は維持され、priceiteが沈殿するときに<△2□>環がpriceiteのFBBとして取り込まれていると考えられる。さらに、priceiteは長時間室温で溶液中に静置すると溶解するが、このとき溶液中で<△2□>環は維持され、nobleiteとして沈殿するときに<△2□>環がnobleiteのFBBとして取り込まれていると考えられる。ホウ酸塩鉱物は、温度、反応時間、pH、陽イオン濃度に応じて最適な結晶構造を構築するが、そのFBBは、前後の安定な相の間でFBBの一部(特に<△2□>環)を継承することが明らかになった。本研究によって、生成環境の変化に応じて晶出するホウ酸塩鉱物も、FBBの一部が継承されることが確認できたことは、自然界に存在するホウ酸塩鉱物から過去の晶出環境を明らかにできる可能性が示唆され、古環境推定にホウ酸塩鉱物が利用可能であることが示唆される。

キーワード：水熱合成実験、溶解再沈殿、gowerite、priceite、nobleite

Keywords: hydrothermal method, dissolution-reprecipitation, gowerite, priceite, nobleite

木村石とロッカ石の結晶構造

Crystal structures of kimuraite-(Y) and lokkaite-(Y)

*宮脇 律郎¹、門馬 綱一¹

*Ritsuro Miyawaki¹, Koichi Momma¹

1. 国立科学博物館

1. National Museum of Nature and Science

木村石[kimuraite-(Y) $\text{CaY}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]¹⁾とロッカ石²⁾[lokkaite-(Y) $\text{CaY}_4(\text{CO}_3)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]¹⁾は希土類元素とカルシウムの含水炭酸塩鉱物で、その結晶格子からカルシウム層がテンゲル石[tengerite-(Y) $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$]に見られる波板状構造の希土類層と積層している類縁の鉱物と推察されている³⁾。木村石の原記載論文では結晶構造は報告されず、プリセッションカメラや四軸自動回折計による単結晶X線回折データの消滅則から直方晶系の $Imm2$ 、 $Immm$ 、 $I222$ または $I2_12_12_1$ の空間群が示されたに留まる。その後、湾曲型2次元検出器による単結晶X線回折データを用い、ラセミ体双晶モデルを導入し空間群 $I2cb$ で基本構造を決定し、同時に、ロッカ石についても空間群 $C2bm$ で基本構造を決定した⁴⁾。R値はそれぞれ0.0389と0.0858と収斂したが、いくつかの回折線で、消滅則との矛盾など実測強度と構造モデルからの計算強度に不一致が見られるという問題が残った。

今回、微弱ながらも消滅則に反して回折強度を示す反射を特に考慮し、空間群を見直しながら結晶構造を再検討した。消滅則から、木村石の空間群は直方晶系では原記載のとおり $Imm2$ 、 $Immm$ 、 $I222$ または $I2_12_12_1$ となる。これらの空間群は、ミラー面、2回軸、2回らせん軸のどれかが3方向いずれにも存在するという高い対称性を持つ。このため、構造モデルの構築には大きな制約が生じる。そこで、メロヘドラル双晶に加え、複数の構造モデルが高い対称性に統計分布した平均構造も考慮して、特にカルシウム原子の配置に留意しながらモデル構築と精密化を進めた。その結果消滅則との矛盾なく空間群 $I222$ で、 $I2cb$ での解析結果と同じ基調の結晶構造モデルを得た。

一方、ロッカ石の原記載論文²⁾では消滅則に基づき、空間群に $C222$ 、 $Cmm2$ 、 $Cmmm$ 、 $Cm2m$ が示されている。これらの空間群も高い対称性により構造モデルの構築に大きく制約する。木村石と同様に双晶モデルと平均構造を考慮してモデル構築と精密化を進めた。直方晶系 $C222$ で、消滅則との矛盾なく、 $C2bm$ の基本構造を基調とする構造モデルが得られたが、精密化を進めるには複雑な平均構造を解かなければならない壁に当たった。そこで、平均構造の基となる構造を探るため、単斜晶系の空間群 Cm で解析を試み、精密化を進めた。

木村石とロッカ石の結晶構造は、平坦なカルシウム層と波板状の希土類層の2層から構成されている(図)。木村石とロッカ石の波板状の希土類層はどちらもテンゲル石の希土類層と同じ構造で、いずれの希土類元素の席も9つの酸素原子に配位されている。希土類元素の配位多面体は炭酸イオンを介して頂点の酸素原子を共有し連なっている。一方、カルシウム原子は平坦なカルシウム層の中央に位置するが、直上と直下の波板状の希土類層との相対位置に変位がある。この変位は、カルシウム近傍でカルシウムに配位する酸素や炭素の位置に影響していると思われる。

Nagashima *et al.* (1986) *Am. Mineral.*, **71**, 1023-1033.

Perttunen (1971) *Geol. Soc. Finland Bull.*, **43**, 67-72.

Miyawaki *et al.* (1993) *Am. Mineral.*, **78**, 425-432.

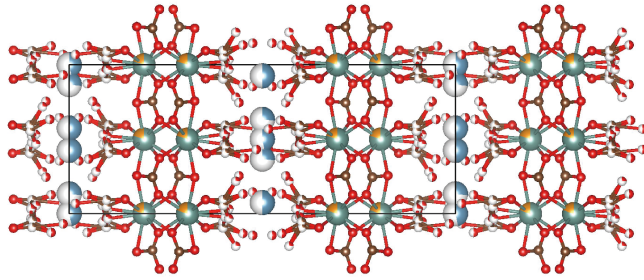
Miyawaki *et al.* (2014) *IMA2014 abstract*, MC-3, 328.

キーワード：木村石、ロッカ石、結晶構造

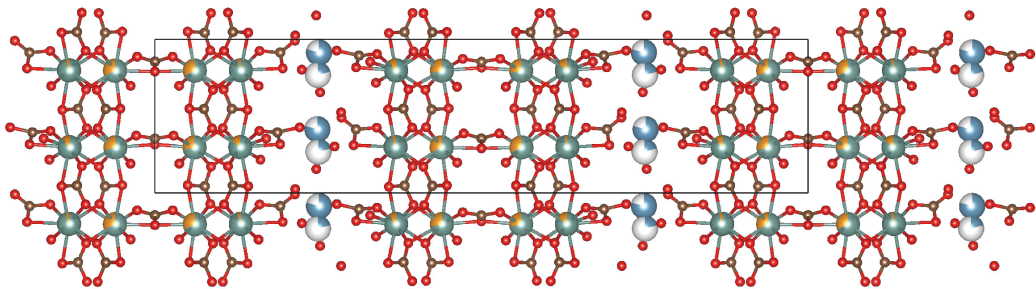
Keywords: kimuraite-(Y), lokkaite-(Y), crystal structure

Kimuraite-(Y)

$a = 9.2673(7)$
 $b = 24.0435(2)$
 $c = 6.0537(2)$

**Lokkaite-(Y)**

$a = 9.242(4)$
 $b = 39.328(18)$
 $c = 6.110(2)$

**Tengerite-(Y)**

$a = 9.157(2)$
 $b = 15.114(6)$
 $c = 6.078(4)$

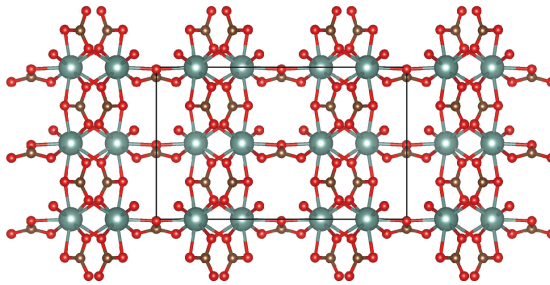


図 木村石、ロッカ石、テンゲル石の結晶構造

Keatite結晶中における酸素の熱振動について

Thermal Vibration of Oxygen atoms in Keatite Crystal

*則竹 史哉¹

*Fumiya NORITAKE¹

1. 山梨大・院総合

1. University of Yamanashi

Keatiteは合成によって得られた二酸化珪素多形のひとつで、1954年にKeatによって合成された(Keat, 1954, Science)。天然では柘榴石輝岩から発見された(Hill et al., 2013, Am. Min.)。SiO₄四面体が頂点共有して作るネットワーク構造は、Spodumeneの高温多形のSiO₄/AlO₄四面体フレームワークと同様で、固溶体を形成する。Noritake and Naito (2023, J. Non-Cryst. Sol.)に基づく分類法では五員環を主としその他に六・七・八員環が存在するネットワーク構造とされ、結晶構造中に奇数員環が見られる変わった結晶構造である。Keatiteは負の体積熱膨張率を持っており、上述の固溶体は耐熱材料として利用されている。疎な多形を除くと、同様に負の熱膨張率を示すのはQuartz(Kihara, 2001, Phys. Chem. Min.)やCristobalite(Yamahara et al., 2001, J. Non-Cryst. Sol.)の高温相である。そのため神崎(2023, 鉱物科学会年会)はKeatiteが常温ですでに高温相であると指摘している。Huang and Kieffer (2005, Phys. Rev. Lett.)はQuartzとCristobaliteの高温相が負の熱膨張率を持つ原因として、Si-O-Si面の方向の不安定さにあるとしている。本研究では、分子動力学法を用いてKeatite中に於ける酸素の熱振動について解析し、それを基に負の熱膨張率の原因について議論する。分子動力学法のプログラムはMXDORTOを用いた(Sakuma and Kawamura, 2009, Geochim. Cosmochim. Acta)。まず初めに筆者は、二体ポテンシャルモデルであるBKS(van Beest et al., 1991, Phys. Rev. Lett.)、PMMCS(Pedone et al., 2006, J. Phys. Chem. B)、それから三体ポテンシャルも含むFG(Feuston and Garofalini, 1988, J. Chem. Phys.)、およびMGFF(Mahadevan et al., 2019, J. Phys. Chem. B)での計算を行い、それぞれのモデルに於いて格子定数の温度依存性を調べた。ユニットセル内の原子数は10,000を多少超える程度で、運動方程式の積分時間は1.0 fsとした。このうち、Keatiteに於いて負の熱膨張率を示したのはFGモデルだけであった。また、Keatらが報告しているように、温度の上昇に伴ってa, b軸方向には膨張しc軸方向に収縮した。FGモデルでの計算で得られた軌跡を用いて酸素の熱振動について解析を行った。振動方向をそれぞれの架橋について平均Si-O-Si平面に垂直な成分、平均Si-Siベクトルに平行な成分、そしてその二つと直交する成分に分解した。その結果、Si-Siベクトルに平行な成分の熱振動はその他の二つの成分に比べて顕著に小さいことが分かった。そのため、過去のQuartzおよびCristobaliteについての研究で指摘されているようにSi-O-Si面の方向の不安定さがKeatiteでも負の熱膨張率の原因になっていると考えられる。Keatiteの低温・高温転移および、Quartz/Cristobaliteとの比較については現在検討中である。

キーワード：キータイト、負の熱膨張、分子動力学シミュレーション

Keywords: Keatite, Negative Thermal Expansion, Molecular Dynamics Simulation

動力学的理論に基づく電子後方散乱回折のシミュレーション手法の開発と 鉱物学への応用

Development of a simulation method for electron back-scattered diffraction based on dynamical theory and its application to mineralogy

*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. Sci. IMaSS.

岩石を構成する結晶の形状や大きさ・各結晶相の空間分布・結晶方位分布などの要素は、岩石全体の物性（弾性定数、電気・熱伝導度、粘性など）を支配しており、地震波速度の異方性やレオロジー特性などの理解に欠かせない情報である。現在、結晶の種類や方位を解析する最も強力な手法はSEM-EBSD法である。この手法は、試料調製が比較的容易であることや少ない時間で大きな試料領域を分析できることから、岩石試料、セラミックス材料、金属材料の評価に重要な役割を果たしている。ただし、リファレンスとなるEBSDシミュレーションが不正確な場合には、当然ながら正確な指数付けを行うことが出来ない。特に地質試料の指数付けは難しい場合が多く、例えば断層岩を構成する主要鉱物の一つである蛇紋石の指数付け成功率は高々70%程度であり[1]、滑石に至っては成功率10-20%程度に留まっている[2]。もしこれらの鉱物について、指数付けに成功しやすい結晶方位と失敗しやすい結晶方位があるとすれば、偏った解析バイアスがかかってしまうことになり、当然その結果から導かれる岩石学的解釈も誤ったものとなる。EBSDシミュレーションの不正確さは、現在普及している解析ソフトウェアの多くが運動学的近似（1次摂動論）に基づいて計算していることに起因する。実際の電子回折では電子が複数回散乱される過程を考慮する必要があり、この効果（動力学的回折）によって、バンドの強度が変化するだけでなく、バンドの位置や湾曲度が有意に変化する。このような問題のため、公表されたEBSD解析の結果のほとんどは人間の判断に基づいた「データの修正・補正」が少なからず施されており、必ずしも客観性は保証されていない現状がある。

本研究では、正確に後方散乱電子回折現象を取り扱うために、ブロッホ波法に基づく動力学的回折計算を行った。この方法は結晶中の電子波を、波動方程式とブロッホの定理で記述し、試料界面での入射波あるいは散乱波と試料内のブロッホ波とをなめらかに繋げることで、散乱波（回折波）の振幅を得る方法である。ブロッホ波の導出は固有値問題に帰着し、これを解くことが最大の計算コストとなるが、一旦固有値を求めてしまえば任意の厚みの試料についての散乱振幅を即座に求めることが出来るという利点がある。本研究では、方位空間を細かく（100万~1000万）分割し、それらの固有値・固有ベクトルを求めることで、任意の深さ/方位からの回折強度を計算した。また電子の侵入深さはモンテカルロシミュレーションで算出した。最近発表者らはブロッホ波法に基づく電子回折シミュレーションを高速に実施するアルゴリズムを発表しており、本研究はその手法の直接的な応用である[3]。実際に、Corundum (Al₂O₃), Magnetite (Fe₃O₄), Copper (Cu)のEBSDの実測パターンと、著者らが計算したパターンを示す。運動学的シミュレーションではバンドの幾何学的配置のみが再現されるが、動力学シミュレーションではバンドの内側と外側の明暗コントラストや、複数のバンド重なった部分（晶帯軸）の明るさなどが良く再現されている様子が分かる。今後は吸収の効果や散乱強度の方位依存性を組み込んでさらに正確な計算を行う予定である。[1] Nagaya, Wallis, Seto, et al. *Journal of Structural Geology* 95, 127-141, 2017. [2] Nagaya, Okamoto, Oyanagi, Seto, et al. *American Mineralogist* 105, 873-893, 2020. [3] Seto & Ohtsuka. *Journal of Applied Crystallography* 55, 397-410, 2022.

キーワード：後方散乱電子回折、ブロッホ波、動力学理論

Keywords: Electron back-scattered diffraction, Bloch wave, Dynamical theory

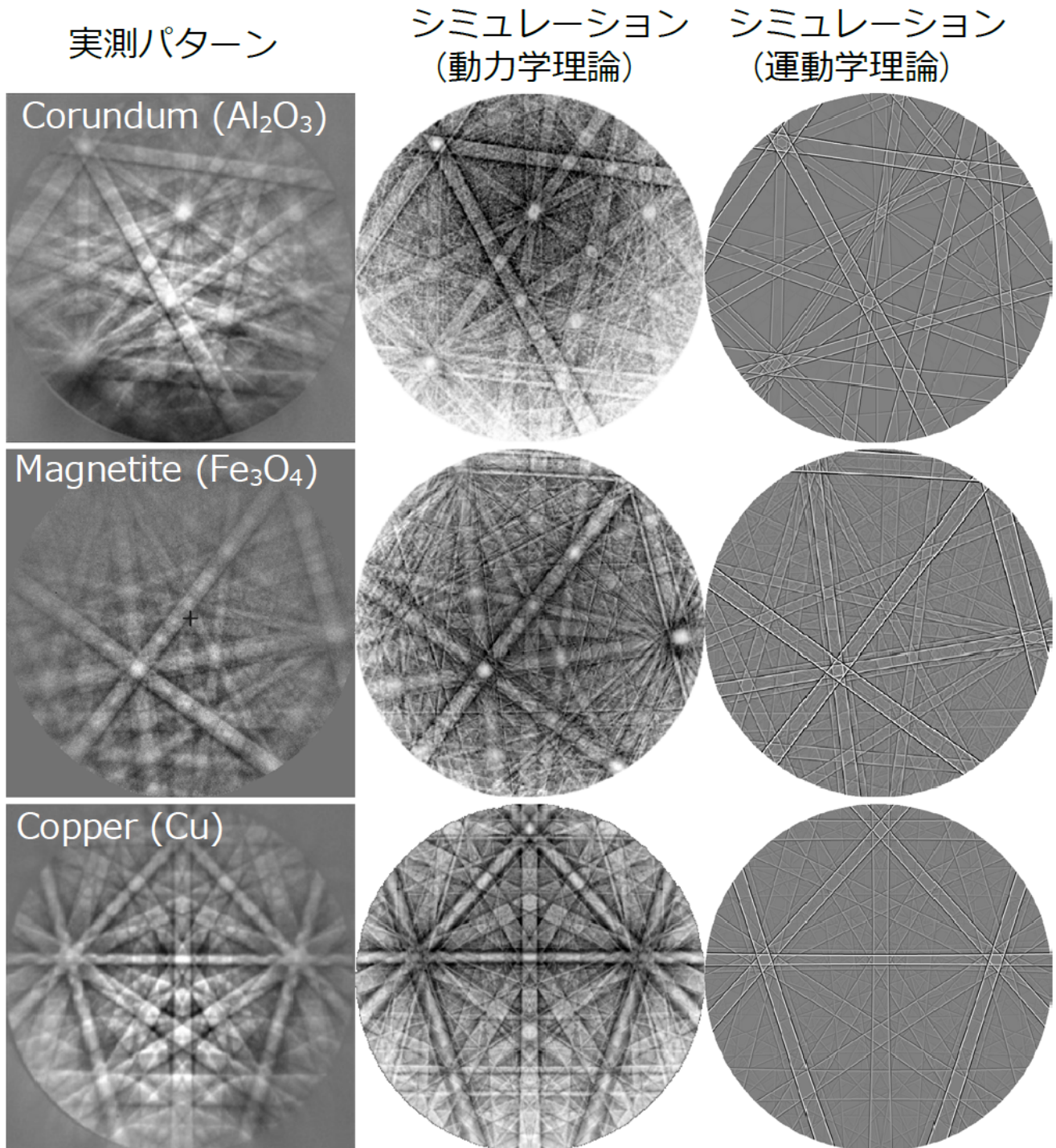


図. 実測のEBSDパターンと発表者らのシミュレーション結果との比較

口頭講演 | R5：地球外物質

■ 2024年9月14日(土) 14:00 ~ 15:30 | 会場 ES025 東山キャンパス

R5：地球外物質

座長:松本 恵(東北大学)、山本 大貴(九州大学)、瀬戸 雄介(大阪公立大学)、松本 徹(京都大学)

14:00 ~ 14:15

[R5-11] たんぽぽ計画によってISSに搭載されたシリカエアロゲルに捕獲されたマイクロメテオロイドの鉱物学的特徴

*野口 高明¹、三宅 亮¹、藪田 ひかる²、癸生川 陽子³、菅 大暉⁴、田端 誠⁵、奥平 恭子⁶、山岸 明彦⁷、矢野 創⁸
(1. 京都大学・院理、2. 広島大学・院先進理工、3. 東京工業大学・院理、4. 高輝度光科学研究センター、5. 千葉大学・院理、6. 会津大学・コンピュータ理工、7. 東京薬科大・生命科学、8. 宇宙航空研究開発機構)

14:15 ~ 14:30

[R5-12] ナトリウムに富むリュウグウ粒子のSTXM分析

*松本 徹¹、野口 高明¹、荒木 暢²、湯澤 勇人²、三宅 亮¹ (1. 京都大学、2. 分子科学研究所)

14:30 ~ 14:45

[R5-13] 小惑星リュウグウ試料およびCIコンドライトに見られる非晶質 含水・含ナトリウム マグネシウム・リン酸塩の重要性

*三河内 岳¹、吉田 英人²、林 悟²、増田 みなみ²、鍵 裕之²、杉山 和正³、中村 智樹⁴、ゾレンスキー マイケル⁵
(1. 東大・総研博、2. 東大・理、3. 東北大・金研、4. 東北大・理、5. NASAジョンソン宇宙センター)

14:45 ~ 15:00

[R5-14] 小惑星リュウグウ試料の岩相分類と水質変成度の関連について

*増田 みなみ¹、三河内 岳²、吉田 英人¹、中村 智樹³、ゾレンスキー マイケル⁴ (1. 東大・理、2. 東大・総研博、3. 東北大・理、4. NASAジョンソン宇宙センター)

15:00 ~ 15:15

[R5-15] リュウグウサンプル中のGEMS様非晶質ケイ酸塩を含む始原的岩相

*松本 恵¹、土山 明^{2,3}、安武 正展⁴、中村 智樹¹ (1. 東北大学、2. 立命館大学、3. 広州地球科学研究所、4. JASRI/SPring-8)

15:15 ~ 15:30

[R5-16] GEMS模擬粒子を用いた水質変成実験

*土山 明^{1,2}、延寿 里美³、 海洋、 琦、丁兴¹、王 园园⁴、何 昭露¹、杜 静¹、李 珊¹、席 佳鑫¹、林 1、 邱 健¹、井村 悠登⁵ (1. 広州地球科学研究所、2. 立命館大学、3. 愛媛大・院理、4. 東大・院理、5. 京大・院理)

たんぽぽ計画によってISSに搭載されたシリカエアロゲルに捕獲されたマイクロメテオロイドの鉱物学的特徴

Mineralogy of micrometeoroids captured in silica aerogel aboard the ISS by the Dandelion Project

*野口 高明¹、三宅 亮¹、藪田 ひかる²、癸生川 陽子³、菅 大暉⁴、田端 誠⁵、奥平 恭子⁶、山岸 明彦⁷、矢野 創⁸

*Takaaki NOGUCHI¹, Akira MIYAKE¹, Hikaru Yabuta², Yoko Kebukawa³, Daiki Suga⁴, Makoto Tabata⁵, Kyoko Okudaira⁶, Akihiko Yamagishi⁷, Hajime Yano⁸

1. 京都大学・院理、2. 広島大学・院先進理工、3. 東京工業大学・院理、4. 高輝度光科学研究センター、5. 千葉大学・院理、6. 会津大学・コンピュータ理工、7. 東京薬科大・生命科学、8. 宇宙航空研究開発機構

1. Kyoto University, 2. Hiroshima University, 3. Tokyo Institute of Technology, 4. JASRI, 5. Chiba University, 6. University of Aizu, 7. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences, 8. JAXA

はじめに：地球低軌道には2~4万t/yのメテオロイド（惑星間空間を移動している天然の固体物質）が到達している[1]。一方、南極宇宙塵からの推算降下率は3~5kt/yであり[2]、大部分のメテオロイドは大気圏突入時に蒸発すると推定される。このため、大気圏突入前のメテオロイド研究は重要である。メテオロイドは、回収可能人工衛星表面の衝突痕残留物[3, 4]、宇宙空間に曝露したシリカエアロゲル中の捕獲粒子[5, 6]として捕集できる。本発表では、JAXAが2015-2019年に国際宇宙ステーション（ISS）の日本実験棟「きぼう」船外プラットフォームで実施した「たんぽぽ」計画のうち、2016~2017年に反地球面で曝露した超低密度シリカエアロゲルから抽出したメテオロイドについて報告する。

試料と実験方法：メテオロイド超高速衝突時に形成された細長い穴（衝突トラック）を含むエアロゲルをJAXA/ISASの初期分析設備の高清浄環境にて同定、計測、抽出した（試料ID: SD2A0000T）。この衝突トラックは全長約8mmで、球根状部分から直線状トラックが2本伸び、終端に残留粒子が捕獲されていた。九大にてスライドガラス2枚で本試料を挟み圧縮し、終端粒子がエアロゲル表面に現れる直前まで超音波切削し、金板に圧入した。終端粒子からは、（走査）透過電子顕微鏡（S）TEM観察および走査透過X線顕微鏡を使ったX線吸収端微細構造（STXM-XANES）分析試料を、京大のThermo Fisher Helios NanoLab G3 CX集束イオンビーム装置で切り出した。（S）TEMは九大のThermo Fisher Tecnai G2-F20を用いた。STXM-XANES分析はKEK-PFのBL-13で行った。

結果と議論：SD2A0000Tの終端粒子1と2（TP1と2）の大きさはそれぞれ、約 $10 \times 6 \times 5 \mu\text{m}$ 、約 $6 \times 5 \times 3 \mu\text{m}$ であった。TP1と2共にエアロゲルへの侵入方向は丸くなっており、背後側に溶融発泡した粒子由来物質とエアロゲルの混合物が存在していた。共に低Ca単斜輝石の単結晶であり、それぞれ $\text{En}_{88.4 \pm 0.4}$ と $\text{En}_{89.2 \pm 1.8}$ 、CaとAlは検出限界以下、0.1-0.2 wt.% Cr_2O_3 であった。STXM-XANES分析では、低Ca単斜輝石に特徴的なO-, Mg-, Fe-XANESスペクトルが得られた。ISS船外曝露した別のエアロゲルから終端粒子を回収分析した先行研究では、終端粒子中のオリビンと低Ca単斜輝石はFeに富んでいた（ Fo_{64-84} , Wo_{3-4} , En_{84-86} ）[6]。[6]の試料では3酸素同位体比が測定されており、 $\Delta^{17}\text{O}$ ($=0.52 \times \delta^{18}\text{O} - \delta^{17}\text{O}$)が $-2.6 \sim 0$ で、CRコンドライトのタイプII（オリビンや低Ca単斜輝石が $<90 \text{ Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}) \times 100$ ）コンドルールやWild 2彗星のコンドルール様物体に類似していた[7, 8]。本研究と[6]だけでなく、過去の地球低軌道での捕獲メテオロイドのオリビンと低Ca単斜輝石もFeに富む[3 : Fo_{66-83} ; 4 : Fo_{56-71} , En_{63-71} ; 5 : Fo_{29-77}]。81P/Wild2彗星から回収されたコンドルール様物体ではタイプI ($\geq 90 \text{ Mg\#}$) に比べてタイプIIの比率が高い[9]。試料数はまだ限られるとはいえ、本結果及び先行研究を総合すると、地球低軌道から回収されたメテオロイドでもタイプII類似物質の割合が高いと推定

される。黄道光ダストの軌道計算から、地球軌道付近のメテオロイドの9割以上が木星族彗星起源と推定されている[10]。今後、たんぽぽで捕集したメテオロイドの酸素同位体測定を行うことで、上述の理論的推定に物質科学的な裏付けが与えられると期待される。

引用：[1] Love & Brownlee 1994. *Science* 262, 550. [2] Rojas+ 2021. *EPSL* 560, 116794. [3] Rietmeijer & Blandford 1988. *JGR* 93, 11943. [4] Zolensky+ 1994. In: *Analysis of Interplanetary Dust*, 291. [5] Hörz+ 2000. *Icarus* 147, 559. [6] Noguchi+ 2011. *EPSL* 309, 198. [7] Nakamura+ 2008. *Science* 321, 1664. [8] Tenner+ 2018. In: *Chondrules*, Chap. 8. [9] Gainsforth et al. (2015) *MAPS* 50, 976. [10] Nesvorný+ 2010. *ApJ* 713, 816.

キーワード：マイクロメテオロイド、たんぽぽ計画、国際宇宙ステーション、輝石

Keywords: micrometeoroid, TANPOPO mission, International Space Station, pyroxene

ナトリウムに富むリュウグウ粒子のSTXM分析

STEM analysis of sodium-rich grains recovered from asteroid Ryugu

*松本 徹¹、野口 高明¹、荒木 暢²、湯澤 勇人²、三宅 亮¹

*Toru MATSUMOTO¹, Takaaki Noguchi¹, Toru Araki², Hayato Yuzawa², Akira Miyake¹

1. 京都大学、2. 分子科学研究所

1. Kyoto University, 2. UVSOR

はじめに：C型小惑星リュウグウの試料は粘土鉱物など水質変成物が主成分である。これらは、リュウグウの母天体において、氷と無水鉱物、そして有機物が化学反応すること（水質変成）によって形成された [e.g., 1,2]。リュウグウの試料には、ナトリウムに富む岩相が見つかったが[2,3]、詳細な記載は行われていなかった。一方で、著者らはこれまでにリュウグウの試料に地球外物質で観察例がないナトリウム炭酸塩を報告した[4]。ナトリウム炭酸塩は母天体が冷却された段階での0度以下の低温の水環境で形成したと考察された。リュウグウにおける水質変成はこれまで40度程度の温水環境が想定されていたが、従来知られているよりも更に低温領域での小惑星内部の水環境の痕跡が試料に残されている可能性がある。本研究ではナトリウム炭酸塩が含有する化合物種を調べることで、リュウグウの低温水に溶け込んだ物質を理解することを目的とした。

実験：本研究では、国際公募分析によって配布されたC室から回収されたリュウグウ粒子(C0071)を試料として用いた。粒子をインジウムに固定し、走査型電子顕微鏡を用いた粒子表面の元素マッピングを行った。そして分析対象とする領域から、集束イオンビーム加工装置を使い、厚さ約150nm、10x5 μ mの面積をもつ切片を切り出した。この切片に対して、分子科学研究所に設置された走査型透過X線顕微鏡(STXM)を用いて、X線吸収端近傍構造分析(XANES)を行った。STXM測定では、大気暴露で試料輸送を行った。測定は炭素のK吸収端(C-XANES)、窒素のK吸収端(N-XANES)、硫黄のL吸収端(S-XANES)の領域で行った。

結果と議論：粒子C0071は長径約1.5mmの大きさで、その表面に見られたナトリウムに富む部分から切片を取り出した。粒子の表面の約1 μ mの深さあたりまでのC-XANESスペクトルでは炭酸塩(290.4eV)のピークが見られ、これは炭酸塩鉱物に対応すると推定される。SEM観察によってNaの濃集が確認されていることからNa炭酸塩である可能性がある。炭酸塩の強いピークが見られた領域から取得したS-XANESでは、170eV付近、182eV付近にピークが見られ、この特徴は硫酸塩化合物に類似する[5]。加えて、炭酸塩の強いピークが見られた領域のN-XANESスペクトルにおいては、401eV付近と405eV付近にピークが現れた。この組み合わせは硝酸塩化合物に類似している[6]。リュウグウ試料には地球上での変質の産物であるカルシウム硫酸塩が報告されている[7]。しかし、本試料は窒素置換で継続的に保管されており、大気暴露された時間はおよそ2分程度であることから、地球での風化・変質の影響は非常に少ないと考えられる。そのため硫酸塩のシグナルはリュウグウ試料に元々含まれていた物質に由来すると推定される。先行研究のリュウグウ試料の熱水抽出実験によって、硫酸イオンと硝酸イオンが報告されている[8]。本分析で確認されたピークが硫酸塩・硝酸塩化合物に対応するならば、これらは、水への可溶性の高い成分としてリュウグウの母天体を流れた水に溶け込んでおり、炭酸塩鉱物とともに沈殿した物質であると推測される。今後、切片に含まれる鉱物の詳細を明らかにするため、透過型電子顕微鏡によって切片を観察する予定である。

引用：[1] Yokoyama et al. 2022 Science 379 7850 [2] Nakamura et al. 2022 Science 379: 8671 [3] Yamaguchi et al, 2023 Nature Astronomy 7:398-405 [4] 松本, 他, 2024 JpGU abstract#PPS08-02 [5] Sarret et al. 1999 Geochimica et Cosmochimica Acta 63 22 3737-3779 [6] Leinweber et al. 2007 Journal of Synchrotron Radiation 14.6 500-511 [7] Imae et al. 2024 Meteorite and Planetary Science. doi: org/10.1111/maps.14178 [8] Yoshimura et al. 2023 Nature Communications 14:5284

キーワード：リュウグウ

Keywords: Ryugu

小惑星リュウグウ試料およびCIコンドライトに見られる非晶質 含水・含ナトリウム マグネシウム・リン酸塩の重要性

Important occurrence of amorphous hydrated Na-bearing Mg phosphate in Asteroid Ryugu samples and CI chondrites

*三河内 岳¹、吉田 英人²、林 悟²、増田 みなみ²、鍵 裕之²、杉山 和正³、中村 智樹⁴、ゾレンスキー マイケル⁵

*Takashi MIKOUCHI¹, Hideto Yoshida², Satoru Hayashi², Minami Masuda², Hiroyuki Kagi², Kazumasa Sugiyama³, Tomoki Nakamura⁴, Michael Zolensky⁵

1. 東大・総研博、2. 東大・理、3. 東北大・金研、4. 東北大・理、5. NASAジョンソン宇宙センター

1. Univ. Museum, Univ. of Tokyo, 2. Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, 3. Inst. Mat. Res., Tohoku Univ., 4. Fac. of Sci., Tohoku Univ., 5. NASA-JSC

はじめに：JAXA小惑星探査機「はやぶさ2」が持ち帰った小惑星リュウグウ試料が、鉱物学的・化学的にCIコンドライトとほぼ同じであるという発見は、初期太陽系におけるCIコンドライトの重要性を再認識させた。リュウグウ試料やCIコンドライトなどの「CIコンドライト的試料」は、母天体で強い水質変成を受け、Mg-Fe層状ケイ酸塩や炭酸塩・磁鉄鉱・磁硫鉄鉱などの変質鉱物から成る。これらの鉱物は、水質変成の度合いに応じて、存在量や化学組成が異なることが議論されているが、本研究では、微量しか存在しないものの、その存在の重要性が示唆されるMgリン酸塩についてリュウグウ試料とCIコンドライトの両方において詳細な分析を行ったので、その結果を報告する。

試料と分析手法：リュウグウ試料とCIコンドライト（OrgueilとIvuna）の研磨片を東京大学のFE-EPMA（JEOL JXA-8530F）で分析した。Mgリン酸塩については、東京大学地殻化学研究施設で顕微ラマン分光を行った。Orgueil切片中のMgリン酸塩については、0.1 mm以下の粒子を研磨片より分離して、XRDでの分析も行った（東北大Rigaku XtaLAB Synergy-S）。

結果と考察：リュウグウ試料では、Mgリン酸塩の粒子は最大で0.15 x 0.1 mmの不定形で、0.4 x 0.3 mmに達するクラスターを形成しているものも見られたが、多くの場合は、0.1 mm以下の微小な粒子として少量のみ存在していた（全体での存在量は0.1 vol%以下で、C0040-01のみMgリン酸塩が約10 vol%）。Mgリン酸塩の特徴的な組織は、劈開状の割れ目で、時には2方向に沿って発達するが、ランダムな方向を持つ細い割れ目も存在した。Mgリン酸塩のEPMA分析でのトータルは通常60-70 wt%であったが、まれに80 wt%を超える粒子も存在した（最大90 wt%：31 MgO、2 Na₂O、54 P₂O₅, wt%）。割れ目が顕著であるほどトータルが低くなる傾向が見られ、元のMgリン酸塩からの水和（脱水?）の程度が様々であることが示唆された。

CIコンドライトでは、Ivuna、Orgueilともに、リュウグウ試料とサイズ、組織、化学組成がよく似たMgリン酸塩を少量ながらも見出すことができた。ただし、地球風化の影響を明瞭に受けており、CI中のMgリン酸塩では、P₂O₅とNa₂Oの含有量が減少するにつれて、SO₃（～24 wt%）、MnO（～7 wt%）、Niを多く含む傾向が見られた。SとNiの供給源は明らかにFe-Ni硫化物で、Mnは炭酸塩またはイルメナイトからと考えられる。CI中のMgリン酸塩には小さなピット状の穴が見られ、地球での風化によって元素の溶脱が起きたことを支持していた。

CIコンドライト的試料はミリ～サブミリスケールで角レキ化しているが、角レキ岩片の一部には、水質変成の程度が低いものがあり、少量のカンラン石などが残存している。そこで、Mgリン酸塩の存在と水質変成との関連を議論するために、どのような岩片にMgリン酸塩が存在するかを解析した。その結果、リュウグウ試料では、Mgリン酸塩は水質変成度の低い岩片にのみ存在していることが明らかになった。このような岩片で

は、Mgリン酸塩は、水／岩石比がまだ低い時に、流体から析出する最初のリン酸塩相と考えられ、Fe-Niリン化合物と共存することから、低酸素雰囲気中で形成したことが示唆された。CIコンドライトのMgリン酸塩も同様の産状であり、カンラン石が存在するあまり水質変成を受けていない岩片に伴っていた。

顕微ラマン分光では、蛍光の影響が強く明確なラマン信号は得られなかったが、ごく弱いラマンピークが見られるMgリン酸塩粒子が存在した。しかし、Orgueilから分離したMgリン酸塩は、XRD分析では非晶質であった。

結論：このように、CIコンドライト的物質の水質変成度の低い岩片には、Mgリン酸塩が少量ながらも普遍的に含まれることが明らかになった。最近、同様のMgリン酸塩はNASA OSIRIS-RExがサンプルリターンした小惑星ベンヌ試料中にも豊富に含まれることが明らかになっている。ベンヌ試料にはカンラン石を含む水質変成度の低い岩片が多いことから、Mgリン酸塩と水質変成の関係は、我々の結果と一致する。これらのMgリン酸塩は、トータルが低いことから含水と考えられ、Naを最大5 wt%近く含むこと、さらに非晶質であることから、正確には「非晶質 含水・含ナトリウム マグネシウム・リン酸塩」である。このようなMgリン酸塩は、これまで認識されていなかった初期太陽系の重要な水のキャリアであり、より多くのCIコンドライト的物質でのMgリン酸塩の搜索、分析が必要と言える。

キーワード：Mgリン酸塩、小惑星リュウグウ、CIコンドライト、水質変成、小惑星ベンヌ

Keywords: Mg phosphate, Asteroid Ryugu, CI chondrites, Aqueous alteration, Asteroid Bennu

小惑星リュウグウ試料の岩相分類と水質変成度の関連について

On the relationship between lithological classification and degree of aqueous alteration in Asteroid Ryugu samples

*増田 みなみ¹、三河内 岳²、吉田 英人¹、中村 智樹³、ゾレンスキー マイケル⁴

*Minami Masuda¹, Takashi Mikouchi², Hideto Yoshida¹, Tomoki Nakamura³, Michael Zolensky⁴

1. 東大・理、2. 東大・総研博、3. 東北大・理、4. NASAジョンソン宇宙センター

1. Univ. Tokyo, Sci., 2. Univ. Tokyo, Univ. Museum, 3. Tohoku Univ., Sci., 4. NASA-JSC

はじめに

「はやぶさ2」小惑星探査機によって地球に持ち帰られた小惑星リュウグウの試料は、太陽系初期の物質進化を理解する上で貴重な情報源となっている。リュウグウはC型小惑星に分類され、太陽系でも最も始原的な物質の一つとされているCIコンドライトとの鉱物学的・化学的類似性が指摘されている。リュウグウ試料、CIコンドライトともに、岩石学的・鉱物学的には不均質な隕石で、角礫化した岩片で構成されることが特徴である。主な構成鉱物として、層状ケイ酸塩、マグネタイト、磁硫鉄鉱、炭酸塩、リン酸塩、カンラン石などが挙げられる。

リュウグウ母天体は、太陽系の外側の低温領域（約-200℃以下）で形成されたと考えられており、水と二酸化炭素が氷として存在していた可能性が示唆されている。その後、放射性元素の崩壊熱により氷が融解し、天体内部で水-岩石反応が進行した。この過程で、天体内部は強く含水化される一方、表層は比較的弱い含水化を受けたと推測される。さらに、大規模衝突により分裂された小さな岩片が再集積することで現在のリュウグウが形成されたと考えられており、これが角礫化岩片で構成される現在の姿につながっている。

これまでにリュウグウ試料の鉱物組合せに注目した岩相分類が行われているが、本研究では、各岩相の割合を正確に見積もり、さらに水質変成度との関連に注目することで、リュウグウ母天体における水質変成プロセスの解明を目指した。

試料と分析手法

「はやぶさ2」が採取したチャンパーA（表層物質）とチャンパーC（地下物質を含む）の合23枚のリュウグウ試料研磨片を対象に、FE-EPMA（東大・理・地惑のJEOL JXA-8530F）によるBEI観察と元素マッピングを行った。観察された鉱物組み合わせに基づき、これまでに試料を6つの主要な岩相（I~VI）と「その他」に分類が行われているが（Mikouchi T.+2022）、各岩相の存在度を元素マップを対象としてAdobe Photoshopで解析した。

結果と考察

分析を行った試料の総面積は46.57 mm²であった。リュウグウ試料全体では、水質変成度の弱い岩相II（23%）、水質変成度の強い岩相III（41%）、IV（18%）が多く観察され、最も水質変成の進んでいない岩相I（0.1%）は非常に稀であった。これは、リュウグウ母天体が中程度からそれ以上に進んだ水質変成を経験した角礫を多く含むことを示している。研磨片のサイズと岩相の関係については、4-5 mm程度の研磨片では複数の岩相が混在する一方、1-2 mm程度の研磨片では単一の主要岩相が観察される傾向が見られた。この結果は、リュウグウを構成する角礫化岩片が主に数mm程度のサイズを主体として存在することを示唆している。

チャンパーAとチャンパーCの試料を比較すると、チャンパーAの試料は岩相III（50%）、IV（30%）が多く、チャンパーCの試料は岩相II（36%）が多い傾向が見られた。また、粗粒の炭酸塩が特徴の岩相V（7.2%）がチャンパーCの研磨片ではほとんど見られなかったことから、岩相Vは岩相IIと共存することが少ないことが推測される。

これらの結果は、リュウグウ母天体内部での不均一な水-岩石反応の痕跡を示していると考えられ、天体内部での水/岩石比の違いによる不均一な水質変成の進行を反映していると考えられる（Nakamura T.+

2022)。岩片は水/岩石比を基準とすると、水の割合が少ない環境（水/岩石 < 0.2 ）でできた物質と、水の割合が高い環境（ $0.2 < \text{水/岩石} < 0.9$ ）でできた物質の大きく2種類に分けることができる。前者は天体の表層付近の冷えやすく氷が溶けにくかった環境でできた物質、後者は天体内部の水が豊富な環境でできた物質と推測される。

結論

リュウグウ試料の岩相存在度と水質変成度の関連性から、リュウグウ母天体内部での不均一な水-岩石反応の痕跡が明らかになった。この結果は、C型小惑星の形成・進化過程や、太陽系初期の物質進化を理解する上で重要な知見を提供する。

現在のリュウグウには、リュウグウ母天体の表層と内部の物質が混在しており、これらの岩片を構成する鉱物の多様性は、水との化学反応の際の条件の違いで説明できる。本研究の結果は、リュウグウが地球上で発見される隕石と異なり、地球上での風化を受けていない貴重な試料であることを改めて示している。

今後の課題として、各岩相内のより詳細な鉱物モード組成分析や、CIコンドライトとの定量的比較が挙げられる。特に、CIコンドライトの代表であるOrgueilやIvunaに対しても同様の岩相分け、鉱物モード組成分析を行う必要がある。これらの研究を通じて、リュウグウ母天体における水質変成プロセスのより詳細な理解が期待される。

キーワード：小惑星リュウグウ、CIコンドライト、水質変成、角礫化

Keywords: Asteroid Ryugu, CI chondrite, aqueous alteration, brecciation

リュウグウサンプル中のGEMS様非晶質ケイ酸塩を含む始原的岩相

Highly primitive clasts with GEMS-like grains in Ryugu C0002 sample

*松本 恵¹、土山 明^{2,3}、安武 正展⁴、中村 智樹¹

*Megumi MATSUMOTO¹, Akira Tsuchiyama^{2,3}, Masahiro Yasutake⁴, Tomoki Nakamura¹

1. 東北大学、2. 立命館大学、3. 広州地球科学研究所、4. JASRI/SPRing-8

1. Tohoku Univ., 2. Ritsumeikan Univ., 3. GIG, 4. JASRI/SPRing-8

小惑星リュウグウは木星以遠の太陽系遠方で形成した微惑星に起源をもつラブルパイル小惑星である^[1]。探査機はやぶさ2が持ち帰ったリュウグウ粒子は、主にMgに富む層状ケイ酸塩、Fe-Ni硫化物、マグネタイト、炭酸塩、アパタイトからなり、水質変成度の高いClコンドライトに類似した化学的・岩石鉱物学的特徴をもつことが分かっている^[1,2]。このうち初期分析が行われたC0002粒子中の岩片Fragment 4, 5は、彗星塵中のGEMS (glass with embedded metal and sulfide)^[3]に似た特徴をもつ非晶質ケイ酸塩粒子を含み、これまで分析されたリュウグウサンプルの中で最も始原的な岩片と考えられている^[1]。これらの岩片はリュウグウ母天体の材料となった太陽系遠方の始原物質を明らかにする上で重要な試料である。本研究ではFragment 4, 5の鉱物学的特徴を明らかにするため、放射光X線ナノCT (XnCT)、透過型電子顕微鏡 (STEM-EDS) による分析を行った。

本研究ではC0002粒子の研磨片C0002-Plate5^[1]から集束イオンビーム (FIB) を用いて切り出したFragment 4, 5のブロックサンプル (それぞれ25 μm , 15 μm の立方体) をDET-SIXM法によるXnCT分析^[4]に用いた (実効的な空間分解能は約200 nm/pix)。またこれらのブロックサンプルからFIBを用いて超薄切片を切り出しSTEM-EDS分析に用いた。

XnCTおよびSTEM-EDS分析からFragment 4, 5はよく似た特徴をもち、主にGEMS様非晶質ケイ酸塩 (~100-500 nm) からなる細粒多孔質なマトリクス中に細粒 (最大数 μm 程度) なMgに富むカンラン石と輝石、ピロータイト、マグネタイト、カルサイト、有機物を含むことが分かった。また直径数 μm -10 μm の球状の低結晶質ケイ酸塩粒子も複数含まれていた。カンラン石、輝石は板状、ウィスカー状、不定形など様々な形状をもつ。ピロータイトは不定形の細粒粒子として含まれており、リュウグウの主要な岩相に含まれる六角板状粒子^[1]は観察されなかった。マグネタイトはフランボイド状の粒子またはその集合体として主にクラックに沿って形成しており、カルサイトは球状の形状をもつ。球状の低結晶質ケイ酸塩粒子はピロータイト粒子からなるリムをもち、内部にクラックを含むものも見られた。

GEMS様非晶質ケイ酸塩はピロータイト、ペントランダイトのナノ粒子をインクルージョンとして含む。主要元素 (Si, Fe, Mg) 組成は彗星塵中のGEMS粒子に比べてやや均質で組織的、化学的な特徴は始原的炭素質コンドライトに含まれるGEMS様非晶質ケイ酸塩^[5]に類似している。またGEMS様非晶質ケイ酸塩は縁から低結晶質の含水層状ケイ酸塩に交代しており、弱い水質変成を受けていることが分かった。カンラン石、輝石の輪郭は明瞭で含水層状ケイ酸塩に交代している様子は見られないことから、水質変成の程度は主要なリュウグウ岩相に比べて非常に低いと考えられる。球状の低結晶質ケイ酸塩粒子は全体が低結晶質の含水層状ケイ酸塩に交代していることから、交代変成を受ける前の前駆物質は非晶のケイ酸塩であったと考えられる。そのような球形状の非晶質ケイ酸塩粒子は、これまで隕石、宇宙塵サンプル中には報告されておらず、リュウグウサンプルに特有の構成物である可能性がある。

[1] Nakamura et al. (2022) *Science*. [2] Yokoyama et al. (2022) *Science*. [3] Keller and Messenger et al. (2011) *Geochim. Cosmochim. Acta*. [4] Tsuchiyama et al. (2024) *Geochim. Cosmochim. Acta*. [5] Leroux et al. (2015) *Geochim. Cosmochim. Acta*.

キーワード：小惑星リュウグウ、GEMS、水質変成

Keywords: asteroid (162173) Ryugu, GEMS, Aqueous alteration

GEMS模擬粒子を用いた水質変成実験

Aqueous alteration experiments using GEMS simulant particles

*土山明^{1,2}、延寿里美³、海洋¹、琦¹、丁¹、王⁴、何昭露¹、杜静¹、李珊¹、席佳鑫¹、林¹、邱健¹、井村悠登⁵

*Akira TSUCHIYAMA^{1,2}, Satomi Enju³, Haiyang Xian¹, Mingqi Sun¹, Ding Xing¹, Yuanyuan Wang⁴, Zhaolu He¹, Jing Du¹, Shan Li¹, Jiixin Xi¹, Xiaojun Lin¹, Jian Di¹, Yuto Imura⁵

1. 広州地球科学研究所、2. 立命館大学、3. 愛媛大・院理、4. 東大・院理、5. 京大・院理

1. Guangzhou Inst. Geochem., 2. Ritsumeikan Univ., 3. Ehime Univ. Sci., 4. Tokyo Univ. Sci., 5. Kyoto Univ. Sci.

はやぶさ2探査機が小惑星リュウグウから地球に持ち帰ったサンプルは、初期分析によりCIコンドライトに対応した物質であることが明らかにされた(例えば[1])。その水質変成作用の詳細が調べられ、主として非晶質珪酸塩からなるGEMS様物質などの岩石成分と氷が集積して形成されたリュウグウ母天体内部で、氷が融けて生じた水質流体にGEMS様物質が溶解し、含水層状ケイ酸塩、磁鉄鉱、磁硫鉄鉱、アパタイト、ドロマイト、ブリュネライトなどの二次鉱物が、水溶液の過飽和度低下とともにこの順に析出した、というモデルが提唱された[2]。本研究では、このような水質変成作用の初期段階を再現するために、GEMS模擬粒子を出発物質として水質変成作用実験を行った。GEMS模擬物質は誘導熱プラズマ (ITP) 法[3]により作成した。これはCI組成 (Si:Mg:Fe:S:Al:Ca:Na:Ni=1 : 1.03 : 0.848 : 0.421 : 0.085 : 0.06 : 0.058 : 0.049) をもち、(Fe,Ni), FeSを含む非晶質珪酸塩の球状微粒子 (~100 nm径) から主としてなっている (少量のMgO, (Fe,Ni), FeS, 珪酸塩ガラスなどの不完全反応物質を含む)。一部の実験では、GEMSの平均組成 (Si:Mg:Fe:S:Al:Ca:Na:Ni=1 : 0.67 : 0.56 : 0.3 : 0.07 : 0.04 : 0.03) を用いた。窒素置換した純水に還元剤および炭酸イオン源として

(1) ギ酸、(2) ヘキサメチレンテトラミン+炭酸水素アンモニウム、あるいは(3) 酢酸アンモニウム+炭酸水素アンモニウムを溶解させた水溶液 ($X(\text{CO}_2)/X(\text{H}_2\text{O}) = 0 \sim 0.0612$, $X(\text{NH}_3)/X(\text{H}_2\text{O}) = 0 \sim 0.0365$) を、岩石/水比が5 (一部は1) となるようにGEMS模擬物質を加え、密閉されたテフロン容器中で、200°Cで168~1550時間加熱した。実験生成物の分析は、粉末X線回折、SEM/EDS、TEM/EELS、顕微ラマン分光を用いて行った。全ての実験において、低結晶度の含水層状ケイ酸塩 (M-S-H) が生成し、底面反射の位置からは、純水あるいは(1) (2) の水溶液の場合にはサーペンティンの、(3) の場合にはサポナイト的なものであった。鉄酸化物として、純水の場合には赤鉄鉱、(1) (2) の場合には磁赤鉄鉱、(3) の場合には磁鉄鉱+赤鉄鉱が生成されたが、リュウグウ試料のような磁鉄鉱のみからなる生成物は得られなかった。これらの鉄酸化物は微細粒子 (多くは数10 nm以下) が単独あるいは集合体としてM-S-Hからなるマトリクス中に存在し、一部には樹枝状晶も見られた (Fig. 1a)。ほとんどの実験で、少量の硬石膏が生成していたが、炭酸塩の生成は認められなかった。(1) の一部には $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ と考えられる有機結晶、(2) の一部にはBoussingaultite ($(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、(3)にはefremovite ($(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ の生成が見られた。また、ラマン分光により、GおよびDバンドを持つIOMを確認できた。実験生成物は、空隙率の異なる数10 μm サイズの塊の集合体である (Fig. 1b)。出発物質は、GEMS模擬粒子

(~100 nmの球状粒子) は集合して空隙率の異なる数10 μm サイズの塊から成っており、実験生成物に見られた組織は、この出発物質の組織を反映している。リュウグウ試料のマトリクスも同様のサイズスケールで空隙率の異なる領域から成り[2]、母天体での集積の組織を反映しているのかもしれない。より長時間の加熱により鉄酸化物微細粒子の粗大化が期待され、実験生成物はリュウグウ試料に見られる水質変成作用の最初期の状態を示しているのかもしれない。一方で、ITPにおける不完全反応物質である珪酸塩ガラスの球状物質 (数10 μm サイズ) は、炭素質コンドライトにおけるコンドリュールの模擬物質と見なすことができ、炭素質コンドライトと同様にこれが水質変成を受けていることも確認できた。今回の実験ではリュウグウ試料に見られたような鉱物やその結晶形状の再現は不完全で、とくに磁赤鉄鉱や硬石膏の生成は、今回よりも還元的な条件での実験が今後必要であることを示している。[1] Nakamura T. et al. (2023) Science, 379, eabn867. [2]

Tsuchiyama A. et al. (2024) GCA, 375, 146-172. [3] Enju S. et al. (2022) A&A, 661, A121.

キーワード：リュウグウサンプル、Mg-S-H、炭素質コンドライト、GEMS様物質、誘導熱プラズマ

Keywords: Ryugu samples, Mg-S-H, carbonaceous chondrites, GEMS-like material, induction thermal plasma

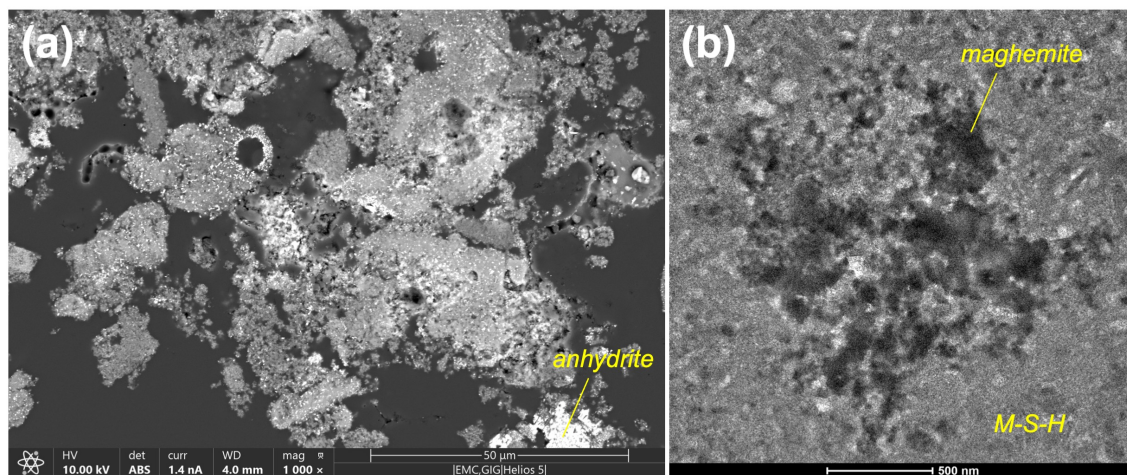


Figure 1. (a) SEM/BSE image of Run 11 (CI composition, water + NH_4HCO_3 : $X(\text{CO}_2)/X(\text{H}_2\text{O})=0.0317$, $X(\text{NH}_3)/X(\text{H}_2\text{O})=0.0317$, $W/R=5$, 200°C , 1550 hrs.). Different brightness of matrix roughly corresponds to different porosity. (b) TEM/bright field image of Run 07 (CI composition, water + CH_2O_2 : $X(\text{CO}_2)/X(\text{H}_2\text{O})=0.0435$, $X(\text{NH}_3)/X(\text{H}_2\text{O})=0$, $W/R=5$, 200°C , 168 hrs.) showing a dendritic aggregate of maghemite.