

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

🏠 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🏠 Oral
Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

◆ Invited Lecture

3:30 PM - 4:00 PM JST | 6:30 AM - 7:00 AM UTC

[R2-01]

Local Structures and Properties of Amorphous Oxides: New Insights from Synchrotron X-ray Studies

*Koji Ohara¹ (1. Shimane Univ. MAE.)

◆ Student Presentation Award Entry

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[R2-02]

Investigation of conditions for synthesis of chibaite by hydrothermal experiments

*Yuta Furukido¹, Yusuke Seto¹, Atsushi Tani², Shusuke Isogai² (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci, 2. Kobe Univ. Sci)

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[R2-03]

Investigation for the formation conditions of metastable cristobalite by the flux method

Takehiro Shima¹, *Kazuki KOMATSU¹, Hiroyuki Kagi¹ (1. The University of Tokyo)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[R2-04]

Nature of Si-Al disorder in natural and synthetic prehnite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) clarified by multi-nuclear NMR and first-principles calculation

*Xianyu XUE¹, Kanzaki Masami¹, Jonathan F Stebbins² (1. Okayama Univ. IPM, 2. Stanford Univ.)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[R2-05]

About Negative Thermal Expansion Mechanism of Keatite Crystal

*Fumiya NORITAKE¹ (1. University of Yamanashi)

◆ Student Presentation Award Entry

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[R2-06]

Thermal expansion behavior of mechanism of kurnakovite $\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: high-temperature in-situ single crystal synchrotron radiation X-ray diffraction study

*Kosuke Yamaguchi¹, Atsushi Kyono², Maity Sumit³, Toshiyuki Sasaki³, Kouhei Ichianagi³, Yuiga Nakamura³ (1. University of Tsukuba, Degree Programs of Life and Earth Sciences, 2. University of Tsukuba, Faculty of Life and Environmental Sciences, 3. JASRI)

5:15 PM - 5:30 PM JST | 8:15 AM - 8:30 AM UTC

[R2-07]

Dehydration induced structure and density change of nesquehonite

*Ryo YAMANE¹, Hiroshi Sakuma¹, Kenji Tamura¹ (1. National Institute for Materials Science)

5:30 PM - 5:45 PM JST | 8:30 AM - 8:45 AM UTC

[R2-08]

Thermal decomposition and reversible transition of ulexite $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

*Atsushi KYONO¹, Kosuke YAMAGUCHI², Satoru OKADA², Hiroki HASEGAWA² (1. University of Tsukuba, Faculty of Life and Environmental Sciences, 2. University of Tsukuba, Degree Programs in Life and Earth Sciences)

◆ Student Presentation Award Entry

5:45 PM - 6:00 PM JST | 8:45 AM - 9:00 AM UTC

[R2-09]

Microbial Carbon Sequestration: Investigating Cyanobacteria-Mediated Alkalinity and Carbonate Precipitation on Fe- and Mg-Bearing Substrates

*Veronica Rosa¹, Sasha Wilson¹, Maija Rausdepp¹, Connor Turvey¹, Arif Hussein¹ (1. University of Alberta)

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

📅 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🗨️ Oral
Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

◆ Invited Lecture

3:30 PM - 4:00 PM JST | 6:30 AM - 7:00 AM UTC

[R2-01] Local Structures and Properties of Amorphous Oxides: New Insights from Synchrotron X-ray Studies

*Koji Ohara¹ (1. Shimane Univ. MAE.)

Keywords : Pair Distribution Function Analysis

鉱物科学における構造研究は、これまで結晶性物質を中心に大きな発展を遂げてきましたが、非晶質相に対する理解はいまだ限られており、大きな学術的フロンティアを残しています。特に、遷移金属酸化物のような複雑な局所構造を有する材料においては、非晶質状態における原子配列や局所秩序の解明が、機能発現メカニズムの本質的理解に直結します。

本講演では、放射光X線を用いた全散乱実験および二体分布関数（Pair Distribution Function: PDF）解析により、非晶質酸化物の構造ダイナミクスを原子スケールで可視化する最新の研究を紹介します。とりわけ、酸素発生反応（OER）用の触媒材料として注目されるペロブスカイト型Ir酸化物（ SrIrO_3 ）をモデルに、in situ/operando環境下で観測された、結晶相から非晶質相への構造変化、さらには反応後に再び結晶化する可逆挙動についての知見を報告します。これにより、非晶質相が単なる「劣化相」ではなく、触媒活性を担う“動的な中間相”として機能していることが明らかになります。

また、四面体構造を基本単位とする非晶質物質 SiO_2 の異常物性についても議論します。水や SiO_2 液体・ガラスでは、高温や高圧下で密度最大化や粘性低下といった異常な挙動が知られています。そのメカニズムの一つとして、「二状態仮説」が提唱されており、構造的には四面体性の高いS状態と、より密に詰まった構造状態が共存し、温度や圧力によってその比率が変化することで物性が変動すると考えられています。これまでは理論的予測が先行していましたが、我々は大型放射光施設SPring-8の高エネルギーX線ビームライン（BL37XU、BL05XU）を活用し、 SiO_2 ガラスを高圧その場条件下で観測する手法を確立しました。本手法により取得した構造情報を逆モンテカルロ法および分子動力学シミュレーションと統合解析した結果、構造パラメータ z （Si原子から5番目に近いSi原子と4番目に近いO原子の距離差）に基づく分布が高圧下で二峰性を示すことを初めて実験的に確認しました。これは、理論研究で提案されていたS状態と密構造状態の共存を支持する強い証拠です。低圧下では四面体性の高いS状態が支配的であるのに対し、高圧下ではその割合が大きく減少し、四面体性が崩れた構造が優勢となることが明らかとなりました。この構造変化こそが、 SiO_2 の異常物性の起源であると考えられます。

本講演では、以上のような結晶と非晶質、局所構造と平均構造の連続的理解を通じて、非晶質構造の「部分的秩序性」や「構造ゆらぎ」といった概念が、これからの鉱物科学にどのよ

うな視座を与えるのかを議論したいと考えています。放射光技術の進展によって、非晶質物質の構造解析は定量性と時間分解性を両立した新たなステージに突入しており、「広義の構造科学」の視点から、地球深部プロセスや新規機能性材料の理解に向けた今後の展望を共有できれば幸いです。

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

📅 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🏠 Oral
Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

◆ Student Presentation Award Entry

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[R2-02] Investigation of conditions for synthesis of chibaite by hydrothermal experiments

*Yuta Furukido¹, Yusuke Seto¹, Atsushi Tani², Shusuke Isogai² (1. Osaka Metropolitan Univ. Sci, 2. Kobe Univ. Sci)

Keywords : Chibaite, Silica clathrate

はじめに

千葉石は $\text{SiO}_2 \cdot n(\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10})$ ($n = 3/17$) の化学式で表されるシリカクラスレート的一种である^[1]。シリカクラスレートとは、頂点共有した SiO_4 四面体がつくるフレームワークの中にカゴ状の空間を有し、カゴ内に炭化水素ガスなどの分子を内包する物質である。シリカクラスレートは、古環境推定の指標として、あるいはエネルギー貯蔵物質として、地球科学的に重要な物質である。

千葉石構造の結晶を合成した例はこれまで数件報告されている^[2,3]が、温度や溶液組成といったパラメータの影響は十分に検討されていない。また、炭化水素分子を内包する千葉石の合成に成功した例もない。そこで本研究では様々なパラメータ下で千葉石の合成を行い、高収率で良質な単結晶を得る条件の探索を試みた。

実験

本実験では、OSDA (有機構造規定剤, カゴの中に導入する分子) として①イソプロピルアミンと②プロパン・ノルマルブタンの混合液(LPG)を用いた。①については、Tamai et al. (2024)^[3]を参考に、TEOS・純水・イソプロピルアミンを混合し、加水分解させたオルトケイ酸溶液を出発溶液とした。②については、まずNaOH水溶液にTEOSを混合し加水分解させた溶液を作成し、その後LPGを混合して出発溶液とした。

様々な組成 (TEOS : OSDA : H_2O の比率) の出発溶液に対して、オートクレーブを用いた水熱合成実験を行った。実験温度は100~220°C、加熱期間は1~6週間の範囲である。

回収試料の結晶相は粉末X線回折で評価した。光学顕微鏡観察、偏光顕微鏡観察、SEM観察によって、結晶組織や結晶外形を評価した。

結果

①について、ほとんどの条件で無色透明で八面体形状の結晶が合成された。結晶のサイズは5.0 μm ~2.5 mm程度であった。粉末X線回折の結果、千葉石と同様の結晶構造を持つことを確認した。合成結晶の収率(出発溶液質量に対する生成結晶質量の比率)は、実験温度、加熱期間、溶液組成が大きく影響していた。試行した100~220°Cの温度範囲では180°Cで収率が最大となり、2~6週間の実験期間範囲では6週間で収率最大となった。溶液の組成はおおよそ $\text{TEOS} : \text{OSDA} : \text{H}_2\text{O} = 0.5 : 2.2 : 97.3$ (モル比) で収率が最大となった。

②について、無色透明の八面体や六角柱形状の結晶が合成された(図1)。結晶のサイズは

20~90 μm 程度であった。生成量が少ないため、粉末X線回折での結晶相評価は行っていない。試行した140~160°Cの温度範囲と1~2週間の実験期間範囲では140°C・1週間でのみ結晶が合成された。溶液組成はおよそTEOS : OSDA : H_2O = 0.5 : 2.2 : 97.3 (モル比)である。

以上の結果から、高収率で良質な千葉石単結晶を得るためには、実験温度、加熱期間、溶液組成の条件が重要であると分かった。今後OSDA種ごとの性質や溶液蒸発量による効果を検証することで、より高収率な条件を明らかにすることが期待される。

参考文献

- [1] K. Momma et al. (2011) Nature Comm., 2, 196
- [2] Gies, H., Marler, B. (1992) Zeolites, 12(1), pp. 42-49
- [3] N. Tamai et al. (2024) Rad Phys Chem., 218, 111606

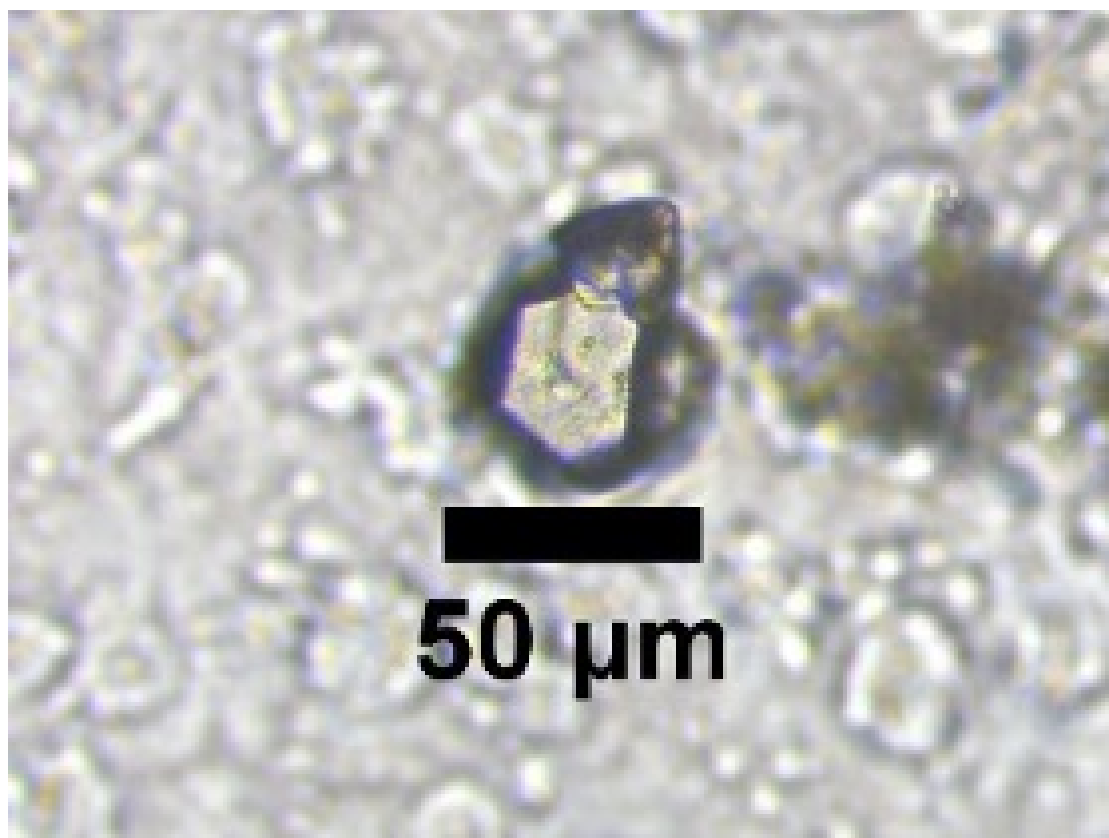


図1 LPG実験で生成した結晶の光学顕微鏡写真

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

📅 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🗨️ Oral
Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[R2-03] Investigation for the formation conditions of metastable cristobalite by the flux method

Takehiro Shima¹, *Kazuki KOMATSU¹, Hiroyuki Kagi¹ (1. The University of Tokyo)

Keywords : Cristobalite, Tridymite, Flux method, X-ray diffraction

クリストバライトはSiO₂多形の一種であり、常圧下では1470°Cから1728°Cに安定領域がある。しかし、1470°C以下の低温でも準安定に生成することが知られている[e.g., Heaney, 1994]。例えば、オパール¹の1050°C以上の加熱処理[Jones and Segnit, 1971]や、Li₂WO₄やV₂O₅-M₂CO₃ (M=Na, K) 等のフラックスを用いた石英の加熱処理[Nukui and Floerke, 1987; Bruhns and Fischer, 2000]等の研究例がある。しかし、なぜ準安定なクリストバライトが低温で生成するのかなど、その生成条件や結晶化のメカニズムには不明な点も多く残されている。今回我々は、先行研究よりシンプルな系でのクリストバライトの生成条件を探索することを目的に、V₂O₅フラックスのみを用いて、様々な温度・保持時間のもとで合成実験を行った。

出発物質には、アモルファスシリカを用いV₂O₅と質量比1:1で混合したものを用いた。また比較実験として、同じ条件での合成実験をアモルファスシリカのみでも行った。出発試料はペレット化したのちに白金るつぽに入れ、電気炉にて850-1200°Cの温度にて、5時間または50時間保持し、室温で回収したのちに硝酸でフラックスを除去した。生成物の観察には、エネルギー分散型X線分光装置(EDS)を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM, JCM-7000, JEOL)および粉末X線回折装置 (PXRD, MiniFlex6000, Rigaku)を用いた。

保持時間を50時間とした合成実験では、850°Cでクリストバライトが結晶化し、保持温度の上昇とともに安定相であるトリディマイトの量が増えていくことが観察された。簡易的なEDSの結果から生成物には微量のVが含まれていることがわかった。しかし、低温で生成したクリストバライトが徐々に安定相であるトリディマイトに変化していったことを考えると、生成したクリストバライトは準安定相であり、微量のVが直接安定化に寄与したとは考えにくい。従来から指摘されているように[e.g., Bruhns and Fischer, 2000]、フラックス材はクリストバライトの結晶化に触媒として機能していることを示唆している。

5時間の保持時間では、1000°Cから1200°Cの温度領域でクリストバライトおよび微量のトリディマイトが生成された。また、フラックスを含まないアモルファスシリカのみでの合成実験では、1150°Cで微量のクリストバライトが結晶化し、1200°Cではクリストバライトと微量のトリディマイトが観察された。しかし、フラックスありの場合に比べてPXRDパターンのピーク幅が大きく、アモルファスシリカから直接結晶化したクリストバライトはその結晶子サイズがフラックスありの場合に比べて小さいことが示唆された。このことはSEM観察でも確認され、フラックスを含む試料の方が、より低温で結晶化し結晶性も良いことが確かめ

られた。発表では、これらの合成実験の結果を踏まえ、準安定クリストバライトの生成メカニズムを議論したい。

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

🏠 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🏠 Oral
Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[R2-04] Nature of Si-Al disorder in natural and synthetic prehnite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) clarified by multi-nuclear NMR and first-principles calculation

*Xianyu XUE¹, Kanzaki Masami¹, Jonathan F Stebbins² (1. Okayama Univ. IPM, 2. Stanford Univ.)

Keywords : prehnite、Si-Al disorder、NMR、first-principles calculation

Prehnite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) is a common mineral in low-grade metamorphic rocks. It has a unique structure consisting of two types of tetrahedral sites, T1 (occupied by equal Si and Al) with 4 neighboring tetrahedra (i.e., Q^4), and T2 (occupied by only Si) linked with 2 neighboring T1 tetrahedra (i.e., Q^2) and two $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ octahedra. Although previous XRD and NMR studies (Stebbins, J.F. 1992. MRS Bull., 27, 45) suggested strict Si/Al ordering in the Q^4 sites, discrepancies have been noted between experimentally determined phase boundaries (Liou, JG 1971 Am Mineral 56, 507) and those calculated thermodynamically (Rose and Bird 1987 J Petrol 28, 1193), which may indicate Si-Al disorder. We performed comprehensive 1D and 2D ^1H , ^{29}Si and ^{27}Al NMR measurements on four prehnite samples (two natural samples, and two synthetic samples from Liou 1971), as well as first-principles calculations to clarify the issue. Our high-quality ^{29}Si NMR results clearly revealed the presence of two extra peaks due to $\text{Si}(\text{Q}^2)$ with 2Si0Al and 0Si2Al next-nearest neighbors (NNN), respectively, in addition to those with 1Si1Al NNN, as are expected for a fully ordered structure, for all samples. For the two synthetic samples, significantly greater proportions of extra Q^2 sites were detected, and an extra peak of $\text{Si}(\text{Q}^4)$ with 3Si1Al NNN, in addition to Q^4 with 2Si2Al NNN as are expected for strict alternating Si/Al distribution within the Q^4 chains, were also observed, suggesting the presence of Al-O-Al and Si-O-Si linkages in the Q^4 chains. The occurrence of extra Q^2 sites, but not extra Q^4 sites for the two natural samples could be a result of constrained Si-Al disorder in Q^4 sites (under the constraint of alternating Si/Al within a given chain), or Si/Al disorder associated with domain boundaries. The greater abundances of extra Q^2 sites and an extra Q^4 site associated with Si-Al short-range disorder within the Q^4 chains for the synthetic samples indicate greater structural disorder and higher configurational entropy than natural samples, likely due to failure to attain equilibrium in the synthesis experiments. These results may explain the previously reported discrepancies in phase

boundaries. The observed ^1H , ^{29}Si and ^{27}Al NMR results were well reproduced by first-principles calculations.

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

📅 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🗨️ Oral
Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[R2-05] About Negative Thermal Expansion Mechanism of Keatite Crystal

*Fumiya NORITAKE¹ (1. University of Yamanashi)

Keywords : Keatite、Molecular Dynamics Simulation、Negative Thermal Expansion

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ている(Hill et al., 2013, Am. Min.)。負の体積別膨張率を持っていることが知られており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に固溶体を形成するため耐熱材料として用いられている。

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。

昨年度の発表では分子動力学シミュレーションで負の熱膨張率の原因の解析を試みた。いくつかのポテンシャルモデルを試した結果、三体ポテンシャルも含むFGモデル(Feuston and Garofalini, 1988, J. Chem. Phys.)であれば負の熱膨張率を再現することが可能であることを見出した。また、結晶中の酸素の熱振動の方向は架橋についてSi-O-Si平面に垂直、あるいはSi-Siベクトルに垂直な方向に偏っていることが分かった。この場合、LibrationというSi-O結合の実際の長さよりも平均座標から求められる見かけのSi-O結合長が短くなるという現象が起きることによって負の熱膨張が引き起こされることが予想される(Miller et al., 2009, J. Mater. Sci.; Antao, 2016, Acta Cryst. B)。しかしながら、分子動力学シミュレーションではそのようにはなっておらず、見かけのSi-O、Si-Si距離双方ともに極僅かに正の線熱膨張係数を持っていた。

本年度の発表では引き続きKeatiteの負の熱膨張挙動の原因を分子動力学法を用いて研究して得られた成果を発表する。平均座標を用いたSi-Si二対相関関数を解析すると、そのピーク位置は温度依存性がほぼ見られない。しかしながら第二配位圏ピークをSi-Si-Siと架橋しているもの、あるいはトポロジックには遠いがジオメトリックには近くなっているものに分離して解析を行うと、後者の分布は負の温度依存性を持っていることが分かった。これは五員環は小さくならないが、そうでない場所が折りたたまれる可能性を示している。五員環の重心の二対相関関数を解析すると、第一ピーク位置は負の温度依存性を持っていた。

SiO₂多形が負の熱膨張率を示すとき一般的にはLibrationが原因となっている。しかしながら、発表者による分子動力学シミュレーションおよびその解析ではKeatiteに於いては温度に対してほとんど大きさの変わらないか僅か膨張する五員環同士が折りたたまれることによって負の熱膨張率が発現していることを示唆する結果が得られた。

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

📅 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

◆ Student Presentation Award Entry

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[R2-06] Thermal expansion behavior of mechanism of kurnakovite $\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: high-temperature in-situ single crystal synchrotron radiation X-ray diffraction study

*Kosuke Yamaguchi¹, Atsushi Kyono², Maity Sumit³, Toshiyuki Sasaki³, Kouhei Ichiyanagi³, Yuiga Nakamura³ (1. University of Tsukuba, Degree Programs of Life and Earth Sciences, 2. University of Tsukuba, Faculty of Life and Environmental Sciences, 3. JASRI)

Keywords : Kurnakovite、Dehydrated borate minerals、Single crystal synchrotron XRD、Crystal water、Thermal expansion

天然に産出するホウ酸塩鉱物は、ホウ素の主要な供給源であり、ガラス、セラミックス、半導体、研磨剤、断熱材、洗剤、殺虫剤など、多様な産業分野で広く利用されている。これらのホウ酸塩鉱物の多くは比較的低温で脱水し、準安定な脱水相が出現することが知られている。例えば、ナトリウムホウ酸塩であるborax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は室温付近で脱水し、tinalconite, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ へ相転移する。また、近年、我々はカルシウムホウ酸塩であるpriceite, $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ において、約300°Cに脱水相の存在を確認した。さらに、ナトリウムカルシウムホウ酸塩鉱物であるulexite, $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ においても、約100°Cに脱水相 $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の存在を発見し、その結晶構造解析に成功した (Yamaguchi et al. 2025 AM in press)。

本研究では、マグネシウムホウ酸塩であるkurnakovite, $\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に着目し、その詳細な熱分解過程および脱水メカニズムを解明することを目的として、熱重量分析、高温ex-situ放射光粉末X線回折 (XRD)、さらに高温in-situ放射光単結晶XRDを実施した。放射光粉末XRD測定および高温in-situ放射光単結晶XRD測定は、KEK-PF BL8Bビームライン、およびSPring-8 BL02B1ビームラインでそれぞれ行った。

高温ex-situ放射光粉末XRDの結果からは、kurnakoviteの脱水相の出現は確認できず、140°Cで非晶質相に、700°Cで $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ と未同定相に変化した。高温in-situ放射光単結晶XRDの結果は、kurnakoviteは120°Cまで単位格子の連続的な膨張を示し、120°Cを超えると非晶質相に変化した。単位格子の熱膨張率は a , c , b 軸の順に大きく、特に a 軸方向への水素結合長の顕著な増加が確認された。Boraxにおいても温度上昇と共に b 軸方向への水素結合長の増加による単位格子の膨張が観察されていることから (Nishiyasu and Kyono, 2024), kurnakoviteの単位格子の膨張も、水素結合長の増加に起因すると考えられる。また、kurnakoviteの単位格子内には5種類の結晶水が存在するが、そのうちMg原子に配位している4種類の結晶水は、結合原子価の調整に寄与する transformer H_2O (Schindler and Hawthorne, 2001) であり、残り1種類の結晶水は水素結合のみに結合しMg原子に配位して

いないnon-transformer H₂O (Schindler and Hawthorne, 2001)である。非晶質化する直前の120°Cにおける各原子の異方性温度因子の解析の結果、non-transformer H₂Oが単位格子中で最も熱振動している水分子であった。すなわち、激しく熱振動するnon-transformer H₂Oの水素原子が、近接するホウ酸の基本構造単位のOH基と接近し水素原子間の距離が短くなることにより、120°Cを超える高温では、水素原子間の距離が更に縮まり、斥力による反発によって結晶水が脱水することが示唆される。したがって、kurnakoviteはnon-transformer H₂Oの脱水によって脱水相MgB₃O₃(OH)₅·4H₂Oを生成する可能性が高いが、その安定領域は非常に狭いため、高温ex-situ放射光粉末XRDでは観察することができなかったと考えられる。

今後は、マグネシウムホウ酸塩鉱物の脱水相の存在を解明するとともに、他のホウ酸塩鉱物においても脱水相の探索を進め、ホウ酸塩鉱物と脱水相の構造的関係性を明らかにしていく。

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

📅 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🗨️ Oral
Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

5:15 PM - 5:30 PM JST | 8:15 AM - 8:30 AM UTC

[R2-07] Dehydration induced structure and density change of nesquehonite

*Ryo YAMANE¹, Hiroshi Sakuma¹, Kenji Tamura¹ (1. National Institute for Materials Science)

Keywords : Nesquehonite, dehydration, filler, needle, cement

ネスケホナイトは地球表層で生成する含水の炭酸マグネシウムである（化学式： $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）。天然のネスケホナイトは、超苦鉄質岩や蛇紋岩などの岩石からMgイオンが溶出し、炭酸化することで生成すると考えられている[1]。ブルーサイト（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）と二酸化炭素を反応させることでも生成し[2]、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の炭酸化反応は、大気中の二酸化炭素の固定化に利用が検討されている[3]。そのため、この炭酸化反応の生成物の一つであるネスケホナイトの活用法の検討は、CCU（Carbon dioxide Capture and Utilization）技術の開発という意味で重要である。この活用法の一つとして、ネスケホナイトの針状形状に着目した複合材料のフィラーとしての利用がある。ネスケホナイトの針状という結晶形状は、一般的に、フィラーとして複合材料の機械的強度を増加させることが知られている[4]。そのため、ネスケホナイトはフィラーとして有望であり、先行研究[2]は、MgOベースのセメントにフィラーとしてネスケホナイトを混合して、モルタルの強度を上げることに成功している。その他にもポリマーとの複合材料のフィラーとしての利用も検討されている。ネスケホナイトのフィラーとしての利用を考えるうえで、脱水（復水）反応は重大な化学反応である。なぜならば、この反応は一般的に大きな体積収縮（膨張）を伴うから、複合材料に亀裂などのダメージを与えうる[5]。一方で、複合材料に耐火性を与えるという利点も存在する[6]。本研究は、ネスケホナイトの脱水中での、体積や密度変化に着目した。ネスケホナイトの構造中では、 MgCO_3 のロッドモジュールがMgの配位水同士の水素結合で結ばれ二次元的に配列している（図1）。このような一ないし二次元のモジュール構造に配位した水分子の脱水は、しばしば結晶構造にランダムネスを与える（例えば[7]）。ネスケホナイトも同様に、脱水によってブロードなブラッグピークを示すphase X（部分脱水相）→ブラッグピークを示さない脱水相→脱炭酸による分解生成物のような構造変化を起こす。構造中に誘起されるランダムネスが、ネスケホナイトの体積や密度変化などの基礎物性の理解を阻んでいるが、本研究は単結晶X線回折と密度測定を行うことで、それらの基礎物性を推定できることを見つけた。単結晶X線回折測定では、部分脱水相のphase Xにおいて異方的なブロードニングが発生していること、密度測定では脱水の度合いに伴い、単調でない密度変化が起きることが判明した。発表当日は、詳細なSEMによる脱水の結晶観察結果も交えながら、ネスケホナイトの脱水について議論したい。

[1] Ugapeva et al., Minerals 1363 (2023).

[2] Montserrat-Torres. et al., Cement and Concrete Research 189 (2025).

[3] Sodiq et al., Environmental Technology & Innovation 29 (2023).

[4] Sakuma et al, JMPS 120 (2025).

[5] Taylor et al., Cement and Concrete Research 31 (2001).

[6] Liang et al., Polym. Int. 59 (2010).

[7] Yamane et al., PCCP 25 (2023)

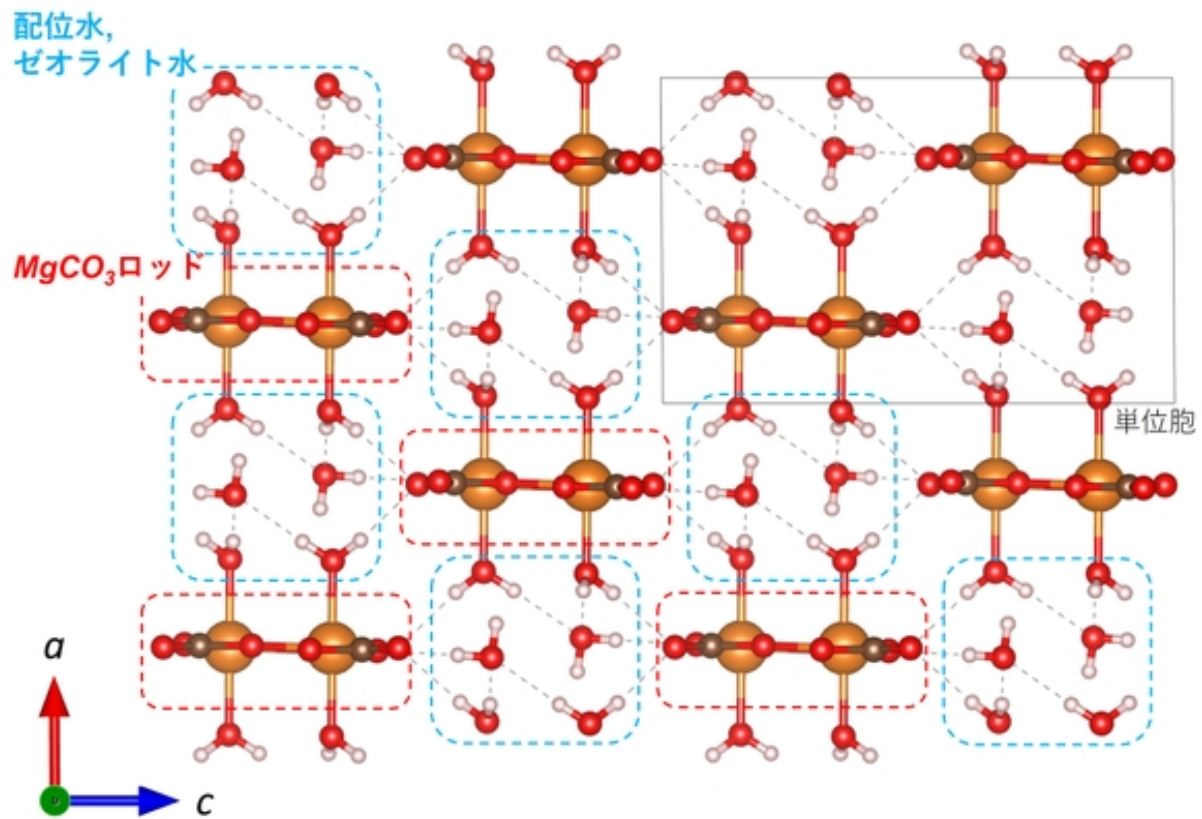


図1. ネスケホナイトの結晶構造

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

📅 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🏠 Oral
Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

5:30 PM - 5:45 PM JST | 8:30 AM - 8:45 AM UTC

[R2-08] Thermal decomposition and reversible transition of ulexite $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

*Atsushi KYONO¹, Kosuke YAMAGUCHI², Satoru OKADA², Hiroki HASEGAWA² (1. University of Tsukuba, Faculty of Life and Environmental Sciences, 2. University of Tsukuba, Degree Programs in Life and Earth Sciences)

Keywords : ulexite、thermal decomposition、dehydration-dehydroxylation reaction、rehydration-rehydroxylation reaction、Fundamental Building Blocks

【はじめに】

ホウ酸鉱物、特に水和ホウ酸鉱物は、熱分解時に脱水や脱水酸基反応を伴って相変化を起こすことが知られている。したがって、その熱力学的安定性や相変化特性を理解することは、ホウ酸塩鉱物の生成プロセスや工業的利用において極めて重要である。本研究では、「テレビ石」として知られる ulexite ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の熱分解に伴う相変化および脱水・脱水酸基相の高湿度 (RH=100%) 環境下での可逆的变化を調べた。

【実験方法】

試料には、米国カリフォルニア州 Boron 鉱山産の ulexite を用いた。試料を粉末化し、約 100 mg を白金パンに入れて熱重量示差熱分析 (TG/DTA-7300; セイコーインスツル) を行った。さらに、試料を約 50 mg ずつ取り分けて白金るつぽに移し、電気炉内で大気下で所定温度で 1 時間加熱した。加熱は 1000°C まで行い、電気炉から取り出した試料はデシケーター内で保管した。その後、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光施設 PF の BL8B において放射光 X 線回折 (XRD) 測定を実施した。また、100°C で 1 時間加熱した試料は、単結晶 XRD 測定 (SMART APEX II ULTRA; Bruker AXS) を行った。

【結果と考察】

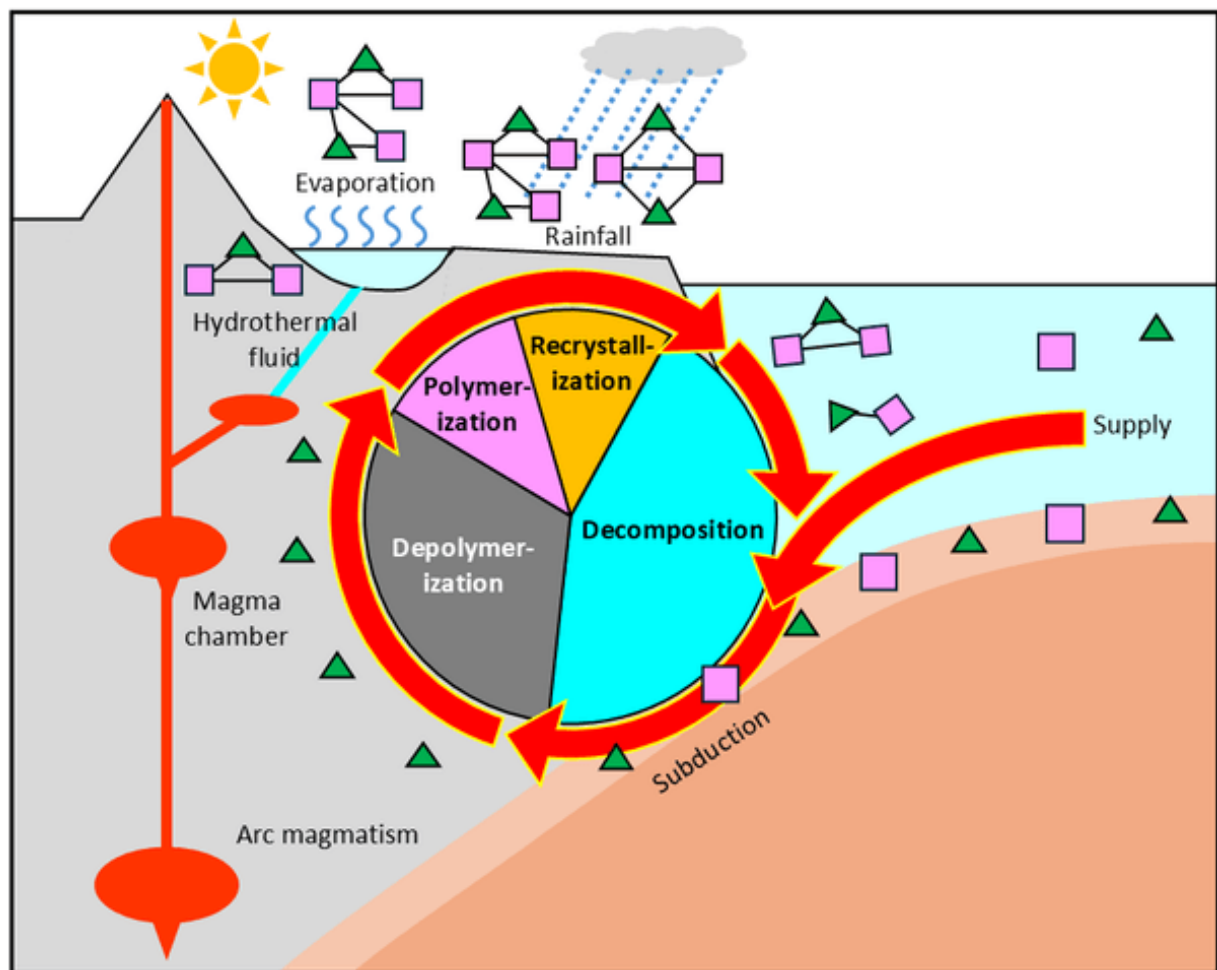
TG/DTA 分析および高温 ex-situ 放射光 XRD の結果、ulexite は 50°C から 169°C の脱水反応により $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の脱水 ulexite へと変化した。その後、非晶質相に移行し、断続的な脱水および脱水酸基反応を経て 647°C で NaCaB_5O_9 の無水 ulexite が形成された。さらに 875°C で CaB_2O_4 と非晶質 NaB_3O_5 に分解した。本研究では、単結晶 XRD によって脱水 ulexite の結晶構造を初めて決定した。脱水 ulexite は、空間群 $P-1$ 、格子定数 $a = 8.686(4) \text{ \AA}$, $b = 10.973(5) \text{ \AA}$, $c = 6.709(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.463(5)^\circ$, $\beta = 107.518(5)^\circ$, $\gamma = 79.833(5)^\circ$, $V = 584.5(5) \text{ \AA}^3$ であり、Ca 原子は 8 配位を維持していたが、Na 原子は 6 配位から 7 配位へ変化した。また、脱水 ulexite におけるホウ酸の基本構成単位 (Fundamental Building Blocks; FBBs) は、ulexite の FBB の結合様式を維持していた。さらに、脱水 ulexite が自然界において安定的に存在している可能性が示唆された。また、最近、我々はホウ酸塩鉱物の熱分解過程において、現在の (親) 相の FBB の結合様式またはその一部が、熱分解後に出現する次の (子) 相の FBB に継承される「FBB 継承モデル」を提案している (Nishiyasu and Kyono,

2023 ; Kyono and Yamaguchi, 2025) . Ulexiteの熱分解過程におけるFBBの結合様式の変化は, ulexiteから脱水ulexite, 無水ulexite, さらに分解相 CaB_2O_4 に至るまで, この「FBB継承モデル」に従うことを確認した. 各脱水相および脱水酸基相の高湿度環境下での可逆反応は, 脱水ulexiteは高湿度環境下では直ちにulexiteへと戻り, 高い再水和能力を示した. 180°Cから500°Cで生成された非晶質相は, 高湿度環境下では水が直接関与し溶解-再沈殿反応により, ulexiteだけでなくborax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) も形成された. 600°Cで生成された無水ulexiteも, 高湿度環境下で再水和反応を起こし, ulexiteへと戻った. 一方, 分解相 CaB_2O_4 は, 高湿度環境下でもulexiteに戻ることはなかった. Ulexiteの脱水相および脱水酸基相の可逆的挙動は, 熱分解時に継承されたFBBが再水和反応によって熱力学的に最も安定なulexiteへと再構成されることを示している. この結果は, 水が豊富な地球表層環境において, ホウ酸塩鉱物中のFBBの再構成が容易に起こり得ることを示唆している.

【インプリケーション】

水が豊富な地球表層では, ホウ酸塩鉱物のFBBの再構成が容易に生じる. 図1は, Grew (2017) が提案したホウ素のFBBの結合様式を考慮に入れたホウ素サイクルの模式図である. FBBは, 「分解 (decomposition)」から, 島弧環境における「単量化

(depolymerization)」を経て, 水が関与する「重合化 (polymerization)」を経由し, さらに地球表層において分解と再水和を繰り返す「再結晶化 (recrystallization)」に至ると考えられる. 本研究は, ホウ酸塩鉱物の時空間分布の理解を深め, ホウ素サイクルの解明をさらに進展させるものである.



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

🏠 Thu. Sep 11, 2025 3:30 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 6:30 AM - 9:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Kazuki Komatsu (UTokyo), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.)

📌 Student Presentation Award Entry

5:45 PM - 6:00 PM JST | 8:45 AM - 9:00 AM UTC

[R2-09] Microbial Carbon Sequestration: Investigating Cyanobacteria-Mediated Alkalinity and Carbonate Precipitation on Fe- and Mg-Bearing Substrates

*Veronica Rosa¹, Sasha Wilson¹, Maija Rausdepp¹, Connor Turvey¹, Arif Hussein¹ (1. University of Alberta)

Keywords : CDR, Cyanobacteria, Applied mineralogy

Storing CO₂ as alkalinity by dissolving silicate minerals is the most efficient form of carbon storage. Cyanobacteria can enhance alkalinity generation if provided with the correct nutrients to grow. This study investigates the potential for Mg- and Fe-rich minerals found in mine tailings to encourage alkalinity generation and cyanobacterial growth, aiming to quantify how Fe- and Mg-rich minerals can impact the growth of cyanobacterial mats. Eight bench-top experiments were conducted over 24 weeks using phlogopite (a mica), forsterite (olivine) and tailings from two mines containing up to 32% tetraferriphlogopite (a Fe-rich variety of phlogopite) and 22% forsterite respectively. Each substrate was tested under biotic and abiotic conditions. The experiments measured weekly changes in pH and alkalinity. At the end, aqueous samples were analyzed for cations and anions using ICP-MS, while solid samples were analyzed for carbonate content using TOC and TIC methods. Results showed that pH increased with biotic systems, showing a greater total alkalinity compared to abiotic setups and correlating with cyanobacterial photosynthesis. Alkalinity measurements indicated that cyanobacteria enhanced CO₂ sequestration. Tetraferriphlogopite-rich tailings and phlogopite supported higher microbial activity than olivine-rich materials. This could be attributed to the higher availability of Fe as a micronutrient from those mineral substrates. This study demonstrates that the potential of cyanobacteria to remove CO₂ from air can be enhanced in the presence of Fe-rich minerals as a source of micronutrients. These findings could inform strategies for utilizing a greater range of mine tailings that contain common minerals, such as micas, for carbon sequestration.