

Oral presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

📅 Thu. Sep 11, 2025 5:15 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 8:15 AM - 9:00 AM UTC 🏛️ Oral
Presentation B (Room No. 28)

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Satoko Motai

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

[R4-01]

Low-dose atomic-resolution imaging of vaterite using OBF-STEM

*Taiga Okumura¹, Hayato Miura², Kogure Toshihiro¹, Takahashi Gen³ (1. Waseda Univ., 2. JEOL, 3. Tohoku Univ.)

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

[R4-02]

Synthesis of high-aspect ratio aragonite and its application in enhancing the mechanical properties of plastic materials

*Hiroshi SAKUMA¹, Kenji Tamura¹, Masumi Kamon¹, Shigeru Suehara¹ (1. National Institute for Materials Science)

🎓 Student Presentation Award Entry

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

[R4-03]

Experimental study on the solubility of various titanium minerals in citric acid solution

*Shunta Ariga¹, Hiroaki Ohfuji¹ (1. Tohoku Univ. Sci.)

Oral presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

📅 Thu. Sep 11, 2025 5:15 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 8:15 AM - 9:00 AM UTC 🏠 Oral
Presentation B (Room No. 28)

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Satoko Motai

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

[R4-01] Low-dose atomic-resolution imaging of vaterite using OBF-STEM

*Taiga Okumura¹, Hayato Miura², Kogure Toshihiro¹, Takahashi Gen³ (1. Waseda Univ., 2. JEOL, 3. Tohoku Univ.)

Keywords : vaterite、OBF-STEM、crystal structure、calcium carbonate、stacking fault

無水の炭酸カルシウム (CaCO₃) 結晶には、calcite, aragonite, vateriteの3つの多形が存在する。このうち準安定相であるvateriteは、地球表層環境ではほとんど産出しないが、魚類の耳石など一部のバイオミネラルにおいて選択的に形成されることが知られている。vateriteの結晶構造は1世紀にわたって議論されてきたが、積層欠陥が高密度で存在するため、単結晶X線構造解析による構造決定が困難であった。

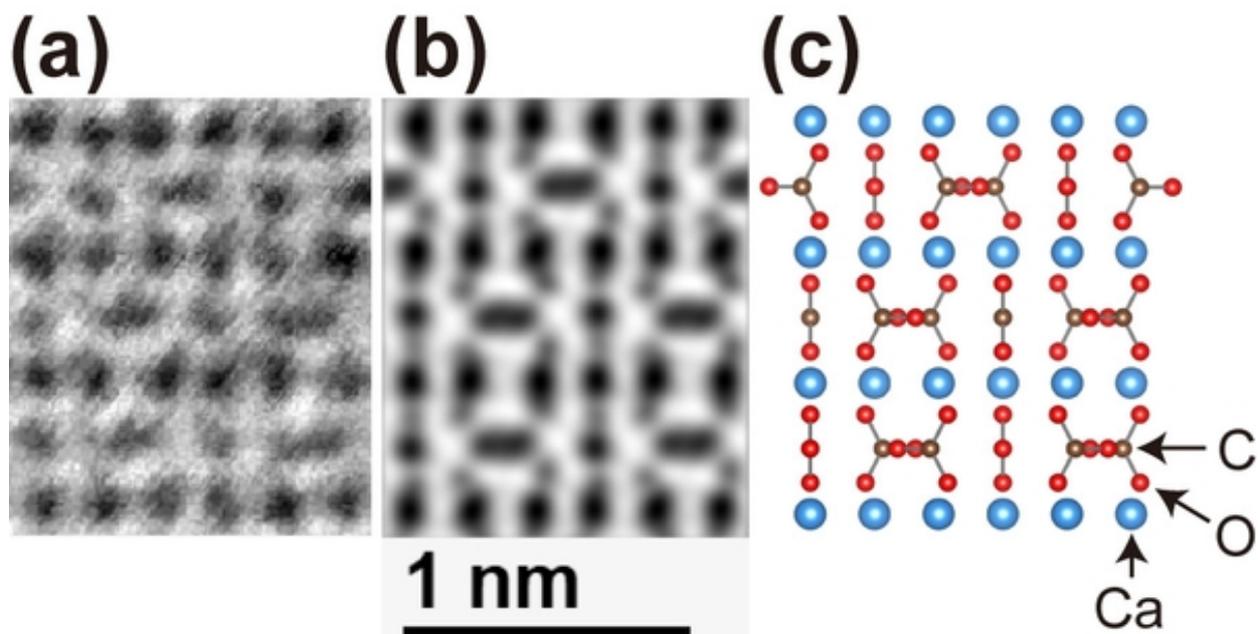
我々は先行研究において、環状明視野 (annular bright-field, ABF) 走査透過電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM) 法を用い、金魚 (*Carassius auratus*) の耳石の一つである星状石を構成するvaterite中のCa原子および炭酸基 (CO₃²⁻) を直接観察した (Okumura et al., 2024)。

その結果、vateriteは六方副格子をなすCa面と、その間に挟まる炭酸シートの互層となっており、隣接する炭酸シートが+60°, -60°, 180°のいずれかの角度で回転していることがわかった (図a)。また、この3つの回転には一定の制約があることも確認された。この構造モデルに基づくX線回折パターンのシミュレーションは、概ね実測を再現したが、一部のピーク強度に再現性の低い部分が存在した。この原因は、実際の原子位置がモデルからわずかに変位しているためと考えられ、全原子位置の精密な決定が求められる。しかし、図aのABF像では炭酸基中のC (炭素) は明瞭に観察できる一方、O (酸素) の一部は可視化が困難であり、炭酸基の詳細な位置の把握には限界があった。さらに、電子線損傷の影響により、通常のSTEM観察では多数の高分解能像を取得して統計的に解析することが困難であった。

そこで本研究では、分割型検出器を用いることで極めて低い電子線量下でも高S/N比の観察を可能とする最適明視野 (optimum bright-field, OBF) STEM法を適用した。試料には先行研究と同様に金魚の星状石を用い、集束イオンビームで薄膜試料を作製し、精密イオン研磨装置で仕上げ研磨を行った。得られた像に対して非剛体位置合わせを行うことで、さらなるS/N比の向上を図った。こうして得られたOBF像 (図b) では、従来のABF像では確認できなかったOの位置まで明瞭に観察することに成功した。その結果、炭酸基の三角形平面は積層方向に対してわずかに傾斜していた。また、Ca面内でCaが等間隔で並んでいないため、理想的な六方格子の頂点からはずれた位置にCaが存在していることがわかった。こうした微小な原子位置の変位は、先行研究 (Mugnaioli et al., 2012) においてプリセッション電子回折で推定された構造を直接観察できた可能性が考えられる。今後は、これらの情報を基に原子位置をさらに精密化し、vateriteの結晶構造を完全に解明することを目指す。

Okumura et al. (2024) *Chem. Eur. J.* **30**, e202401557.

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



vateriteの(a)ABF像と(b)OBF像(コントラスト反転), および(c)対応するモデル

Oral presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

📅 Thu. Sep 11, 2025 5:15 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 8:15 AM - 9:00 AM UTC 🗳️ Oral
Presentation B (Room No. 28)

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Satoko Motai

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

[R4-02] Synthesis of high-aspect ratio aragonite and its application in enhancing the mechanical properties of plastic materials

*Hiroshi SAKUMA¹, Kenji Tamura¹, Masumi Kamon¹, Shigeru Suehara¹ (1. National Institute for Materials Science)

Keywords : Calcium carbonate、Bio-base plastic、Aspect ratio、Carbon dioxide

近年環境問題への対応からカーボンニュートラルを目指した材料開発が必要とされている。世界中で使われているプラスチックには採掘時に二酸化炭素を多く排出する石油由来ではなく、バイオ由来プラスチックへの転換が求められている。しかしバイオ由来プラスチックの一つの欠点は低力学強度である。そこで本研究では、二酸化炭素ガスからアラゴナイトを合成し、バイオ由来プラスチックの力学特性向上を目指す。

複合材料の引張強度や曲げ強度は、強化材の弾性率とアスペクト比に依存することがHalpin-Tsaiモデルを通じて理論的に知られている。本研究グループでは、これまで炭酸ガス化合物を用いてアラゴナイトのアスペクト比制御の条件探索を行い、最も効果のある制御因子としてCO₂ガス注入速度であることを見つけた。そこで本研究ではCO₂ガス注入速度を制御することでアスペクト比の異なるアラゴナイトを合成し、ヒマシ油を原料とする脂肪族ポリアミド（PA11）との複合材料を作製し、アラゴナイトのアスペクト比と複合材料力学強度の関係を明らかとする。

アラゴナイトの合成は炭酸ガス化合物を用いた。Ca源としては消石灰(Ca(OH)₂)を用いた。温度・添加物（Mg塩）・pH・ガス流量を制御・計測し、沈殿物を光学顕微鏡、XRD、SEM等で分析した。複合材料試料は、PA11ペレットにアラゴナイトを配合し、230°Cで溶融混練してペレットとした。このペレットを小型射出成形機によりシリンダー温度210°C、金型温度80°Cでダンベル試験片を作製した。複合材料の力学特性は引張試験により評価した。

発表では、まず炭酸ガス化合物によるアラゴナイト合成の結果を報告する。CO₂ガス注入開始時を反応開始時とする。反応開始前の溶液中の沈殿物としてブルーサイトが確認された。溶液のpHはアルカリ性であり、その値はMg/Ca比に依存した。ブルーサイトは反応時間とともに減少し、ブルーサイトが存在する間は溶液のpHは一定に保たれた。その後ブルーサイトの消失とともにpHは低下した。Mg/Ca比により、析出する炭酸カルシウムの多形が異なり、高pHではカルサイト、低pHではアラゴナイトが生成した。アラゴナイトの外形はウィスカー状であり、そのアスペクト比はCO₂ガス注入量により変化した。複合材料の引張試験結果については当日議論する。

Oral presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

📅 Thu. Sep 11, 2025 5:15 PM - 6:00 PM JST | Thu. Sep 11, 2025 8:15 AM - 9:00 AM UTC 🏠 Oral
Presentation B (Room No. 28)

R4: Mineral sciences of the Earth surface

Chairperson: Satoko Motai

◆ Student Presentation Award Entry

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

[R4-03] Experimental study on the solubility of various titanium minerals in citric acid solution

*Shunta Ariga¹, Hiroaki Ohfuji¹ (1. Tohoku Univ. Sci.)

Keywords : Titanium mobility、Citric acid、Titanium minerals、Anatase

[はじめに]

チタンは水に溶けにくく、地球表層環境で移動しにくい元素として知られている。しかし、低温下（100~200°C以下）でもチタンの移動・濃集を示す痕跡が確認されている。例えば、火山ガラス中で二次的に形成した管状チタン石や、堆積岩の有機物に含まれるナノチタン結晶が挙げられる(Izawa *et al.*, 2019; Galvez *et al.*, 2012)。管状チタン石の起源と生成メカニズムについてはまだ謎が多く残されているが、有機物との水溶性チタン錯体の形成が鍵となる可能性も示されている(Knowls *et al.*, 2013)。実際、クエン酸溶液や没食子酸溶液中では岩石（玄武岩や花崗岩）からのチタン溶出量が増加することが実験で明らかにされている(Neaman *et al.*, 2005, 2006; Hausrath *et al.*, 2009)。また、材料科学の分野では、水溶性クエン酸チタン錯体が知られ、150°C以上で加水分解しアナターゼ（TiO₂）を析出するため、チタン材料合成の前駆体として用いられている(Kakihana *et al.*, 2001, 2010)。しかし、クエン酸水溶液とチタン鉱物の反応を実際に調べた例はないため、本研究で詳しく調査することとした。

[実験方法]

3種類の天然のチタン鉱物、ルチル (TiO₂)、イルメナイト (FeTiO₃)、チタン石 (CaTiSiO₅)と試薬として購入したペロブスカイト (CaTiO₃)を用い、天然試料は数十μmサイズに粉碎し、試薬のペロブスカイトはそのまま（粒径~1μm）の形で実験に使用した。クエン酸水溶液濃度は0.005~0.5 Mとし、加熱温度は30°C~270°Cまで変化させ、飽和水蒸気圧下（4.2 kPa~5.5MPa）で12時間~最長12週間の実験を行った。回収した固体試料は濾紙上に回収して粉末XRDによる鉱物相同定とSEM-EDSを用いた微細組織観察と化学分析を行った。一部の試料については収束イオンビーム（FIB）で薄膜を切り出し、TEMで観察を行った。一方、回収した水試料に関しては、希釈して5%硝酸溶液で固定し、ICP発光分光（ICP-OES）による元素濃度分析を実施した。

[結果と考察]

粉末XRD分析の結果、加熱温度150°C以上の条件でチタン石とペロブスカイトを用いた実験の回収試料にアナターゼ（TiO₂）のブロードな回折ピークを検出し、その強度は加熱温度および加熱時間に比例していた。なお、アナターゼのピークの半値幅はチタン石の方が顕著に大きかった。一方、ルチルとイルメナイトを用いた実験ではアナターゼの生成は認められなかった。チタン石回収試料のSEM-EDS分析の結果、TiとOのみからなる直径0.5μmほどの球状の微粒子が多数観察され、この特徴はXRDでのブロードな回折ピークと一致する。また、チタン石の表面には多数の溶解痕も観察された。一方、ペロブスカイトについては溶解

痕は明瞭ではないものの、その表面には球状微粒子が多数密集している様子が観察された。

ICP-OES分析の結果、加熱温度140°C以下のチタン石とペロブスカイトを用いた実験の回収溶液は数百 ppmと高いTi濃度を示していた。一方、加熱温度150°C以上の条件ではTi濃度はゼロであった。この違いは150°C以上ではアナターゼが生成されていたことと一致する。また、すべての加熱温度でチタン石実験の回収溶液は高いCa、Si濃度を、ペロブスカイト実験の回収溶液は高いCa濃度を示していた。イルメナイトとルチルを用いた実験の回収溶液のTi濃度はゼロであったが、前者からは高いFe濃度が検出された。

以上より、チタン石とペロブスカイト中のチタンの一部は、クエン酸水溶液中に溶解してクエン酸チタン錯体を形成し、150°C以上ではそれが加水分解してアナターゼを生成することが分かった。一方、イルメナイトとルチル中のチタンは錯体を形成せずクエン酸水溶液中にまったく溶解しないことが分かった。チタン石とペロブスカイトは、結晶構造中のイオン半径の大きなCaを含むため、それが溶出することによって構造が不安定化しチタンの溶出が促進されたと考えられる。しかし一方で、FeとTiが互層をなす構造を有するイルメナイトではFeが選択的に溶出しているにも関わらず、Tiは全く溶出していないのは不思議である。今後さらに詳細な観察・分析を行い、鉱物種によるクエン酸水溶液への溶解のメカニズムや反応性の違いを明らかにしたいと考えている。