

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

🏠 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfuji (Tohoku Univ.), Ryo Yamane (NIMS)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[R2-10]

Attempts to synthesize nanocrystalline diamond at lower temperatures under ultrahigh pressure

\*Tetsuo Irifune<sup>1</sup>, Takehiro Kunimoto<sup>1</sup>, Chinatsu Ogawa<sup>1</sup>, Sayako Inoué<sup>1</sup>, Toru Shinmei<sup>1</sup>, Hiroaki Ohfuji<sup>2</sup> (1. GRC, Ehime Univ., 2. Tohoku Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R2-11]

Analysis of Antigorite in cleavable olivine by low dose high-resolution observation using OBF-STEM

\*Gen Koinuma<sup>1</sup>, Kohei Sato<sup>1</sup>, Ichiro Ohnishi<sup>1</sup>, Naotaka Tomioka<sup>2,4</sup>, Jun-ichi Ando<sup>2,3</sup> (1. JEOL, 2. Hiroshima Univ., 3. Hiroshima Univ., HiPeR, 4. JAMSTEC)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R2-12]

Analysis of stacking faults in kaolin group minerals by low-dose and high-resolution imaging using OBF-STEM

\*Hayato Miura<sup>1</sup>, Toshihiro Kogure<sup>2</sup>, Taiga Okumura<sup>2</sup>, Ichiro Ohnishi<sup>1</sup> (1. JEOL Ltd., 2. Waseda Univ.)

🎓 Student Presentation Award Entry

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R2-13]

Oriented growth of metal-organic frameworks on a single crystal of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$

\*Yuka Koseki<sup>1</sup>, Kenji Okada<sup>1</sup>, Arisa Fukatsu<sup>1</sup>, Masahide Takahashi<sup>1</sup> (1. Osaka Met. Univ. Eng.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R2-14]

Dynamic process of extra-framework adsorbed chemical species in a largely Cs-exchanged natural Ca-chabazite studied by *in-situ* high-temperature single-crystal X-ray diffraction

Naomi Kawata<sup>1</sup>, \*Akihiko Nakatsuka<sup>1</sup> (1. Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Inn.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R2-15]

Layer expansion process of layered-calcium phosphate during phase transformation

\*Yuuki SUGIURA<sup>1</sup>, Etsuko Yamada<sup>1</sup>, Masanori Horie<sup>1</sup> (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[R2-16]

## Synthesis of siliceous potassic mineral fertilizer from weathered granite and K-feldspar

\*Hiroaki OHFUJI<sup>1</sup>, Hiroki Ishida<sup>1</sup> (1. Tohoku Univ. Sci.)

---

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R2-17]

Formation of amorphous calcium carbonate (ACC) in the cuticle of *Armadillidium vulgare* and the influence of mineral feeding

\*Shumpei Tatsunami<sup>1</sup>, Atushi Kyono<sup>2</sup>, Satoru Okada<sup>1</sup>, Hiroki Hasegawa<sup>1</sup>, Kosuke Yamaguchi<sup>1</sup> (1. University of Tsukuba, Degree Programs in Life and Earth Sciences, 2. University of Tsukuba, Faculty of Life and Environmental Sciences)

---

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R2-18]

Numerical modeling of the formation of oscillatory compositional zoning based on impurity-induced crystal growth inhibition

Hiroki Torii, \*Hitoshi MIURA<sup>1</sup> (1. Nagoya City Univ.)

---

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R2-19]

Symmetry for Japanese Origami

\*Takeo MATSUMOTO<sup>1</sup> (1. Kanazawa Univ.)

---

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

📅 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🗨️ Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfujii (Tohoku Univ.), Ryo Yamane (NIMS)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

### [R2-10] Attempts to synthesize nanocrystalline diamond at lower temperatures under ultrahigh pressure

\*Tetsuo Irifune<sup>1</sup>, Takehiro Kunimoto<sup>1</sup>, Chinatsu Ogawa<sup>1</sup>, Sayako Inoué<sup>1</sup>, Toru Shinmei<sup>1</sup>, Hiroaki Ohfujii<sup>2</sup> (1. GRC, Ehime Univ., 2. Tohoku Univ.)

Keywords : Nano-diamond、Ultrahigh-pressure synthesiss、Glassy carbon、Hydrogenated diamond

ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD = ヒメダイヤ) は、グラファイトの直接変換により合成される10-20 nm程度の微細なダイヤモンド多結晶の焼結体であり、単結晶ダイヤモンドを凌ぐ極めて高い硬度を持つとともに、高い透光性を示す。NPDは最初の発表から20年余りを経て、その高い硬度やナノ多結晶性・透光性を利用して超高压実験を始めとした多くの応用が進められるとともに、静的超高压 (>10万気圧) 下で合成された物質として世界で初めて製品化にも成功している。一方で、グラファイトからのNPD合成には15 GPa程度の超高压と2300°C程度の高い温度が必要であり、現在のところ最大1 cm程度のNPDの更なる大型化のためには、よりマイルドな圧力・温度での合成が望ましい。

我々は川井型マルチアンビル超高压装置により、多様な炭素源を出発物質として用いたNPD合成をおこない、よりマイルドな条件下での高品質NPDの合成を試みている。これらの結果、ガラス状炭素 (グラッシーカーボン) を出発物質として用いた場合に、同じ圧力でもより低い温度でのNPD合成が可能であることを示した。9~25 GPaの広範な圧力条件における系統的な実験の結果、圧力15 GPaにおいて最も低温 (1800°C) で高品質なNPDバルク体の合成が可能になった。これ以下の圧力ではグラファイトの準安定的生成により、例えば12 GPaでは純粋なNPD合成には2200°C以上の高温が必要ながわかった。15 GPa・1800°Cで得られた試料は高い透光性を示すが、硬度はグラファイトから得られるNPDに比べてあまり高くない (ヌープ硬度Kn = 100-110 GPa程度、通常のNPDはKn = 130-145 GPa)。

一方で、更に低温下でのNPD合成を目指した一連の実験の過程で、炭化水素を出発物質とした超高压合成により未焼結のナノダイヤモンド粉末の生成を確認した。圧力15 GPa、温度1000~1500°C領域で得られたナノダイヤモンドは、最小1 nm程度の極めて微細な結晶からなり、その表層は水素で終端されている「水素化ナノダイヤモンド」であることが明らかになっている。この水素は数百°C程度の加熱により除去することができ、ほぼ純粋なナノダイヤモンド粉末の生成も確認されている。

ナノダイヤモンドは、近年ドラッグ・遺伝子デリバリーのキャリアなどとして注目されている。しかし通常の爆轟法などによるナノダイヤモンドは、グラファイトを始めとした様々な不純物を含むとともに、粒径も通常は数nm以上かつ不揃いであり、このような応用のためには不純物の除去や分級などのステップが必要である。本研究による静的超高压合成ナノダイヤモンドは、容易に純粋なダイヤモンドへと転換できるとともに、従来にない1 nm領

域までの微小サイズかつ粒径の揃ったナノダイヤモンドであり、今後生物学や医療・創薬への応用なども期待される。

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

📅 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🗨️ Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfuji (Tohoku Univ.), Ryo Yamane (NIMS)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

### [R2-11] Analysis of Antigorite in cleavable olivine by low dose high-resolution observation using OBF-STEM

\*Gen Koinuma<sup>1</sup>, Kohei Sato<sup>1</sup>, Ichiro Ohnishi<sup>1</sup>, Naotaka Tomioka<sup>2,4</sup>, Jun-ichi Ando<sup>2,3</sup> (1. JEOL, 2. Hiroshima Univ., 3. Hiroshima Univ., HiPeR, 4. JAMSTEC)

Keywords : Antigorite, olivine, Scanning Transmission Electron Microscope (STEM), Optimum Bright-Field (OBF), Atomic Resolution Observation

蛇紋岩化した超塩基性岩体中に存在するcleavable olivineには、(100)、(010)、(001)に平行な劈開が顕著に認められ、その劈開中には、蛇紋石の一種であるアンチゴライトが存在している。偏光顕微鏡、SEMやTEMなどを用いた先行研究 [1] により、cleavable olivine中のアンチゴライトはその(001)がホスト・オリビンの(100)とトポタキシャルな関係にあることが報告されている。Cleavable olivine中のアンチゴライトの晶出過程や蛇紋岩化作用の詳細なメカニズムを解明するためには、オリビンとアンチゴライトの界面のさらに詳細な観察が必要であり、近年発展が著しい球面収差補正装置を用いた走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope; STEM)法による原子スケールでの結晶構造観察が有益であると考えられる。しかしながら、アンチゴライトなどの含水鉱物は電子線によるダメージを受けやすく、通常の電子線照射条件での原子分解能STEM観察は困難である。

一方、近年開発されたOptimum Bright-Field(OBF)-STEM法は、分割型検出器で得られた各検出器のSTEM像に対して最適なフィルター処理を行い足し合わせることで、STEM像のS/N比を最大化する手法である。これにより、従来法ではノイズが多く不明瞭となっていた低い電子線照射量でも、高コントラストな像を得ることができ、これまでは困難であったゼオライトや有機金属構造体(MOF)などの電子線敏感試料の原子分解能観察に成功している [例えば、2]。本研究では、OBF-STEM法を用いてcleavable olivine中のアンチゴライトおよびオリビン-アンチゴライト界面の原子スケールでの直接観察を試みた。

試料はマリアナ前弧北部の雷神海山から産出した超塩基性岩(ダナイト)に含まれるcleavable olivineを使用した。偏光顕微鏡により、劈開が生じている個所を確認し、その個所からFIB(日本電子製JIB-PS500i)を使用して、TEM観察試料を作製し、収差補正STEM(日本電子製JEM-ARM300F2)を使用して、加速電圧300kV、収束半角14mrad、プローブ電流量0.4 pA以下の条件でOBF-STEM観察を行った。

観察の結果、アンチゴライトを構成するMg、Si、Oの原子サイトの可視化に成功し(図1)、OBF-STEM法がアンチゴライトの結晶構造の直接観察に有効であることが分かった。また、アンチゴライトの100方向の周期構造が局所的に変化している様子が観察された(図1)。アンチゴライトの100方向の周期構造は温度や圧力条件で変化することが報告されている [3] が、ユニットセル・オーダーでの局所構造変化を観察した例はこれまでになく、収差補正STEMによる直接構造観察の有効性を示す結果となった。発表では、さらにcleavable olivine

中のオリビン-アンチゴライト界面のOBF-STEM観察結果からアンチゴライトの生成過程を議論できればと考えている。

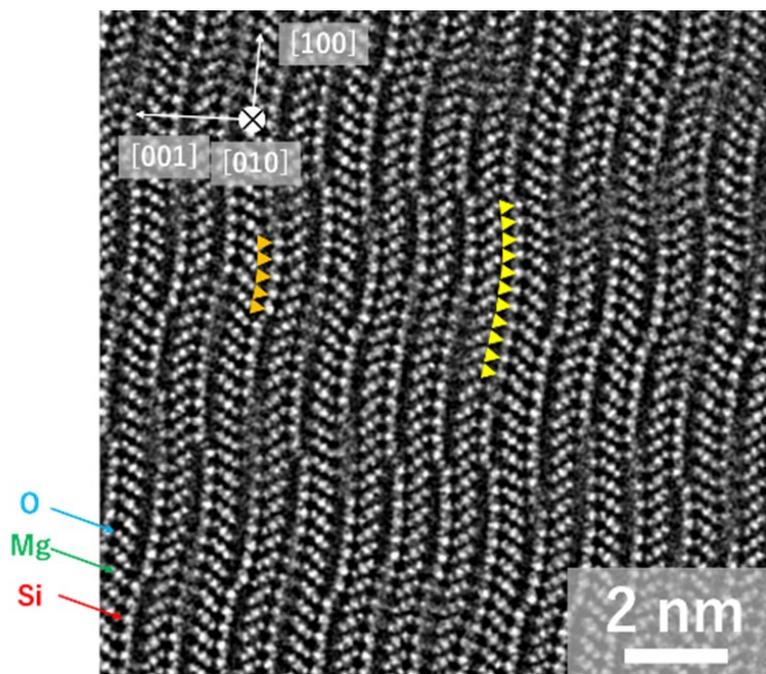


図1 アンチゴライトのOBF-STEM像。

図中三角印はSiサイトに相当。

場所により周期性が異なる。

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

📅 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🗨️ Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfujii (Tohoku Univ.), Ryo Yamane (NIMS)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

### [R2-12] Analysis of stacking faults in kaolin group minerals by low-dose and high-resolution imaging using OBF-STEM

\*Hayato Miura<sup>1</sup>, Toshihiro Kogure<sup>2</sup>, Taiga Okumura<sup>2</sup>, Ichiro Ohnishi<sup>1</sup> (1. JEOL Ltd., 2. Waseda Univ.)

Keywords : OBF-STEM、crystal structure、stacking fault、clay minerals、kaolinite

代表的な粘土鉱物であるカオリン鉱物 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) は、2八面体型1:1層状珪酸塩の単位層をもち、その2八面体中の空サイトの位置や上下の層の位置関係の違いによって3つのポリタイプ (kaolinite, dickite, nacrite) がこれまでに報告されている。また、層状珪酸塩鉱物は異なるポリタイプの積層様式が混在した積層欠陥や積層不整を含むものが多いが、カオリン鉱物もこのような特徴をもち、例えばkaoliniteとdickiteの構造が混在した構造などが高分解能TEMにより明らかにされている (Kogure and Inoue, 2005)。一方、nacriteはkaolinite/dickiteとはその層間の構造あるいは積層様式が大きく異なっており、Bailey (1969) の定義する1:1型層状珪酸塩の分類ではkaolinite/dickiteはGroup Aに属するのに対してnacriteはGroup Dに属する。このためkaolinite/dickiteの積層とnacriteの積層がひとつの結晶に混在する可能性は低いとも考えられるが、赤外吸収や電子回折などの結果からkaolinite/dickiteとnacriteの積層が混在する可能性が提案され (Ruiz Cruz, 1996; Johnston et al., 2008)、高分解能TEM等による原子配列の直接観察でその真偽を明らかにすることが望まれる。しかしながらGroup AとGroup Bの積層様式を区別するためには、いわゆるYi方向 (Bailey, 1969) からの約0.2 nm以下での高分解能観察が必要であるが、電子線による損傷が激しいカオリン鉱物ではほぼ不可能であった (Kogure et al., 2010)。このような状況の中で、最適明視野 (OBF) -STEM法と呼ばれる結像法が開発された (Ooe et al., 2021)。この手法では、分割化された検出器から得られる各セグメントの位相コントラスト像に、検出器の位置と形状に応じた周波数フィルターを適用することで信号対雑音比を最大化し、少ない照射電子量でも非常に高コントラストな原子分解能像を得ることができる。そこで本研究ではこのOBF-STEM法によってnacriteの構造をYi方向から原子分解能で観察し、そこに見られる面欠陥がkaolinite/dickiteの積層構造となっていることを初めて明らかにした。

試料はフランス・Lodève地方に産する苦灰岩の空隙に形成された数mm程度のnacrite単結晶で (Buatier et al., 2000)、FIBにより十分に薄い断面薄膜試料を作製した。OBF-STEM像は収差補正型300 kV透過型電子顕微鏡 (JEM-ARM300F2) と8分割検出器 (SAAF-Octa) を用いて取得した。Fig. 1はnacriteの[100]方向から記録したOBF-STEM像であり、SiとAlに加えて全ての酸素原子に対応するコントラストが可視化されている。四面体シートの位置は、上下の層で横方向のずれが見られない一方で八面体シートの方向は明らかに積層方向で交互に反転しており、Group Dの積層様式が確認できる。その一方、中央付近には八面体シートの方向が変わっていない層があり、しかも図に示したようにこの2つの層は水平方向に1/3周

期ずれていることがわかる。この積層はGroup A、つまりkaolinite/dickiteの特徴をもち、nacrite中にkaolinite/dickiteの積層が含まれることを示している。これより2八面体型の1:1層状ケイ酸塩において、異なるGroupの積層構造がひとつの結晶に存在することは可能と考えられる。

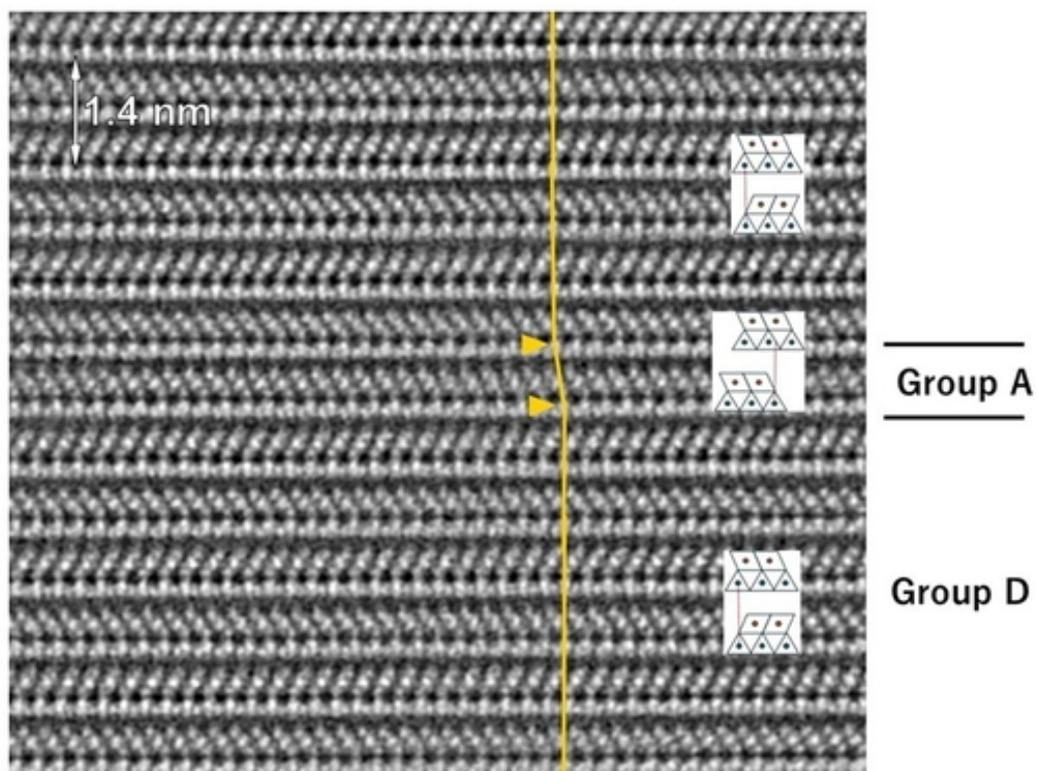


Fig. 1. OBF-STEM image of nacrite recorded along [100], where a stacking fault is observed around the center.

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

📅 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🗨️ Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfuji (Tohoku Univ.), Ryo Yamane (NIMS)

### ◆ Student Presentation Award Entry

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R2-13] Oriented growth of metal-organic frameworks on a single crystal of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$

\*Yuka Koseki<sup>1</sup>, Kenji Okada<sup>1</sup>, Arisa Fukatsu<sup>1</sup>, Masahide Takahashi<sup>1</sup> (1. Osaka Met. Univ. Eng.)

Keywords : Layered hydroxide salts, Oriented growth, Epitaxial growth, Metal-organic framework

本研究では層状構造を有する鉱物単結晶の表面で有機/無機ハイブリッド材料である金属有機構造体(MOF: Metal-organic framework)を単結晶のような精度で配向成長させることに成功した。無機が主成分の鉱物表面で、MOFなどの有機分子を含む結晶を高い精度で配向させることは一般的に困難であるが、層状水酸化物塩の単結晶表面をMOF膜のエピタキシャル成長基板として利用できることを見出した。

金属有機構造体(MOF)は金属イオンと有機配位子から構成される結晶性多孔質材料であり、高い構造的/化学的設計性を有する細孔によるガス分離・吸着、触媒など多岐にわたる分野での応用が期待されている。近年では化学的あるいは物理的特性の設計性の高さから、MOFを用いた先進的な光学・電子デバイスやガス分離膜などの開発も期待されている。このような応用を実現するためには高品質なMOF膜を作製する必要があるが、MOFは一般的に粉末や多面体の結晶として合成されるため、高品質なMOF膜の作製技術開発が課題となっている。特にMOF結晶が膜全体で単結晶のように向きをそろえて緻密に並んだ擬単結晶MOF膜を作製することができれば、MOFの細孔方位に依存する機能性を最大限発揮することができる。

当研究グループではこれまでに、水酸化銅ナノ構造体配向薄膜上でMOFをエピタキシャル成長させることで、MOF結晶が3次元的に配向したMOF配向薄膜の作製を達成してきた[1][2]。エピタキシャル成長とは下地となる結晶の結晶格子に沿って上に別の結晶を成長させる結晶成長手法であり、結晶の向きをそろえることが可能である。MOF膜のエピタキシャル成長の際に結晶成長を制御することで、MOF結晶が緻密に並んだ3次元配向MOF薄膜の作製にも成功してきたが[3]、エピタキシャル成長の基板が単結晶基板ではないために膜全体でのMOF結晶の配向度は80%程度に留まり、擬単結晶MOF膜の作製には至らなかった。

本研究では、MOFのエピタキシャル成長の基板として、層状水酸化物塩である  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$  [4]の単結晶を用いて、擬単結晶MOF膜の作製を目指す。層状水酸化物塩は、金属水酸化物層が層間にアニオンを含みながら積層した層状鉱物であり、アニオン交換能を持つものが報告されている。 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ は銅水酸化物層表面にアニオンである  $\text{HCO}_2^-$ が周期的に配列した構造を有しており、MOFを構成する有機配位子と単結晶表面の  $\text{HCO}_2^-$ がアニオン交換することでMOFの有機配位子が周期的に配列し、その上にMOFが成長

することで単結晶のようにMOF結晶子を配向させることが期待できる。

そこで、カルボン酸系配位子からなる銅系MOFである、 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}$  (bdc: 1,4-benzenedicarboxylate, dabco: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)を $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ 単結晶上に配向成長させることを試みた。あらかじめ合成した $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ 単結晶を、MOFを構成する有機配位子である $\text{H}_2\text{bdc}$ とdabco、さらに酢酸とイオン交換水を加えたメタノール溶液に浸漬し70°Cで1時間反応させることで、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ 単結晶上にMOFを成長させた。走査型電子顕微鏡(SEM)による表面の観察では、反応前は平坦だった $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ 単結晶表面 (Fig. (a))が、反応後は整列したMOF結晶によって覆われていた (Fig. (b))。  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ 単結晶およびその上に成長したMOFの結晶方位関係について、X線回折装置による各格子面の面内方位角依存性測定を行うと、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ の(020)面に対してMOFの(001)面が平行に、(010/100)面が直交するようにMOFが配向しており、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ 単結晶の結晶格子に沿ってMOFが結晶学的な方位をそろえて配向成長したことが明らかになった (Fig. (c))。したがって擬単結晶MOF膜を作製するには、エピタキシャル成長に単結晶基板を用いることが必要不可欠であり、層状水酸化物塩 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ に単結晶基板としての可能性を見出すことができた。このような高品質MOF膜の作製は、MOFを組み込んだ先進的なデバイス開発の道を拓くものである。

Ref: [1] P. Falcaro et al., *Nature Mater.*, 16, 342(2017) [2] K. Okada et al., *Chem. Sci.*, 11, 8005 (2020) [3] Y. Koseki et al., *Nanoscale*, 16, 14101 (2024) [4] W. Fujita et al., *Chem. Asian J.*, 7, 2830 (2012)

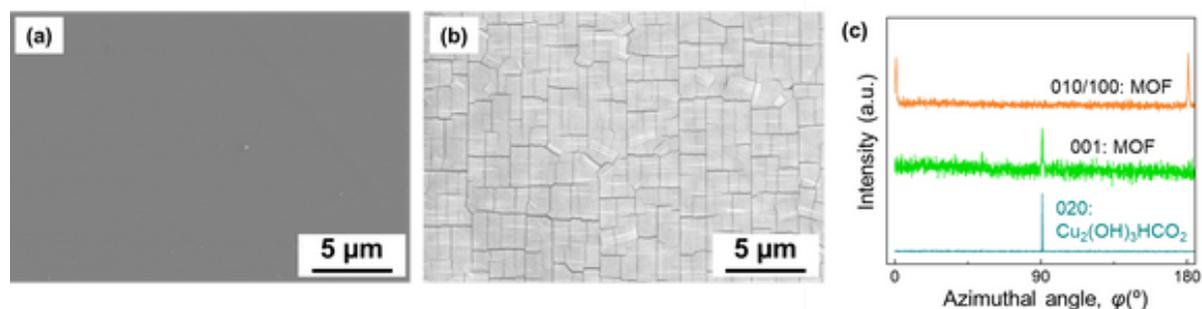


Fig. SEM images of (a) a single crystal of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$  and (b)  $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}$  crystals on a single crystal of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ . (c)  $\phi$  scan profiles of the 010/100 and 001 reflection of MOF ( $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}$ ) and 020 reflection of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCO}_2$ .

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

📅 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🗨️ Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfuji (Tohoku Univ. ), Ryo Yamane (NIMS)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R2-14] Dynamic process of extra-framework adsorbed chemical species in a largely Cs-exchanged natural Ca-chabazite studied by *in-situ* high-temperature single-crystal X-ray diffraction

Naomi Kawata<sup>1</sup>, \*Akihiko Nakatsuka<sup>1</sup> (1. Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Inn.)

Keywords : zeolite, chabazite, Cs-exchange, single-crystal X-ray diffraction, high temperature

福島第一原発事故で生じた汚染水は現在でも増え続け、放射性物質の除去処理を施した汚染水のうち70%は未だ「処理途上水」とされ、汚染水処理問題は未解決のままである。汚染水に含まれる放射性核種のうちで特に問題となるのは原発事故による放出量が多く半減期が長い<sup>137</sup>Cs (30.1年)である。その主要な除去剤の一つとしてゼオライトが用いられている。ゼオライトとは、フレームワーク構造中に原子レベルの細孔をもつ多孔性アルミノ珪酸塩のことであり、その細孔内には通常水分子と交換性陽イオンが分布し、陽イオン交換によりCsなどの放射性元素を細孔内に吸着させるという方法をとる。特に菱沸石は、Cs交換能力に優れたたていることが知られているゼオライトの一種であり、その性能を利用して、福島原発で実際に使用されている。そのような重要性にも拘わらず、イオン交換特性と密接に関係している細孔内での吸着化学種の配置は非常に複雑であるため、多くのゼオライト化合物において、その統一的な見解が得られていないのが現状である。特にCs交換菱沸石については、細孔内の吸着化学種の配置に関してほとんど報告例がない。そのような背景のもと、本研究では、放射性元素除去剤としての材料設計指針構築の一助とするべく、Cs交換菱沸石について温度を変数としたその場高温単結晶X線構造解析を行い、得られた精密構造と各化学種間の動的相互作用の詳細から、菱沸石のCs除去剤としての特性発現メカニズムに関する知見を得ることを目的とした。

天然Caチャバサイト単結晶 (オレゴン産・USA) を用い、濃度の異なるCsCl水溶液中で80°C・64日間振とう処理を行うことで、交換率の異なるCs交換体を作製し、Cs交換特性を検討した。その結果、最大で80%を超えるCs交換率に達し、優れたCs交換特性をもつことを確認した。本研究では、交換率72%のCs交換体において、その場高温単結晶X線構造解析を23, 50, 100, 150, 200°Cの各温度で行った。

室温 (23°C) での解析結果から、実質的に2つのCs席、4つのCa席および4つの水分子席の存在を明らかにした。その結果に基づく結晶学的観察から、高効率なCs交換特性をもつためには、(1) フレームワーク構造がCs拡散パスとなる3次元網状チャネルをもつこと、(2) Csイオンに対する強い選択性をもち適度な結合力によってCsイオンを固定する結晶学的占有席が存在すること、(3) フレームワーク構造が剛直であること、の3つの結晶化学的要因が必要であることを示した。

高温での解析結果から、以下に示すような脱水に伴う細孔内での陽イオンの運動プロセスが明らかになった。

- **Csの場合**：脱水するには水分子が八員環窓を通過する必要があるが、その際、八員環窓の中心あるいはその付近に位置するCs優先席を占有しているCsイオンが他方のCs席に移動することによって、水分子の通過経路を確保していることが明らかになった。一方で、細孔内の水分子のほぼすべてが脱離した後は、他方のCs席に移動したCsイオンが再び元のCs優先席に戻ることが明らかになった。
- **Cs交換されずに残存したCaの場合**：Caに配位している水分子の脱離に伴い、配位子を失って不安定化したCaイオンがより多くの配位子（水分子・フレームワーク酸素）をもつ隣接陽イオン席へ移動するというプロセスが明らかになった。

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

📅 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🗳️ Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfujii (Tohoku Univ. ), Ryo Yamane (NIMS)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

### [R2-15] Layer expansion process of layered-calcium phosphate during phase transformation

\*Yuuki SUGIURA<sup>1</sup>, Etsuko Yamada<sup>1</sup>, Masanori Horie<sup>1</sup> (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

Keywords : calcium phosphate、phase transformation、metastable phase、layered compound

近年の地球規模でのエネルギー及び環境問題解決のため、新規触媒及び、その担体材料の創製の重要性はますます増大している。アパタイトは、脊椎動物の主要無機成分であり、高い生体親和性、低環境負荷材料である上に、多くの化合物を吸着することから、触媒の基盤材料として注目されている。事実、酸化チタンとの複合化による吸着・光分解プロセス、生体内有機分子吸着材料などが実用化されており、低炭素、低環境負荷社会実現に向けてその重要性は益々増大している。触媒は表面反応であるため、如何に表面積を増大させるかが、重要な課題であり、多くの試みがなされている。これまで、多くの表面形状付与、表面積増大が、試みられていた触媒分野で、有望視されている技術は、層間の剥離反応である。バーミキュライトや、モンモリロナイトなどの粘土鉱物、MoS<sub>2</sub>などの層状化合物に適応可能なこの手法は、結晶構造中の弱い部分、すなわちファンデルワールス力においてのみ結合している部分を加熱膨張、引張力など、何らかの方法で、強制的に広げることで、二次元的な層を得るものである。この方法は、1000m<sup>2</sup>/gという非常に高比表面積の材料の創製も可能にする。さて、アパタイトの場合、アパタイト自体は層状化合物ではない一方で、その前駆体であるリン酸八カルシウム (OCP) は、層状化合物のため、剥離反応によるアパタイトナノシート構造の創製が期待される。しかしながら、これまでの研究において、OCPがアパタイトへの相転移プロセスにおいては、層間の含水層と呼称される構造が脱離すると同時に、その両側のアパタイト構造が結合してしまい、乾式、湿式いずれにおいても、ナノシート構造にはならないことが分かっている。これは、含水層にジカルボン酸等、別の化合物を入れた場合でも同様であった。我々は、この相転移プロセスにおけるアパタイト構造の結合を阻害する手法として、予めOCP層間にジスルフィド結合を直鎖内に持つジカルボン酸を担持後、このジスルフィド結合を強制酸化させることにより、OCP層間を一気に広げ、アパタイトナノシート構造の創製が出来ないかと考え、検討を行ったので報告する。

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

📅 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🗨️ Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfujii (Tohoku Univ. ), Ryo Yamane (NIMS)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

### [R2-16] Synthesis of siliceous potassic mineral fertilizer from weathered granite and K-feldspar

\*Hiroaki OHFUJI<sup>1</sup>, Hiroki Ishida<sup>1</sup> (1. Tohoku Univ. Sci.)

Keywords : Weathered granite、K-feldspar、Siliceous Potassic fertilizer、Kaliophilite

#### 【はじめに】

石炭火力発電の副産物である石炭灰を原料に合成されるケイ酸質カリ質肥料（商品名：「けい酸加里」）は、水稻用の肥料として40年以上に渡り製造、販売、使用されている。「けい酸加里」は水には溶けずクエン酸に溶けるク溶性を示し、稲の成長に不可欠なシリカやカリウム分を長期間、緩やかに水田土壤中へ供給できる特徴がある。「けい酸加里」は、石炭灰に水酸化カリウム（KOH）とマグネシウム、カルシウム分などを添加し、1000°C程度で焼成することで得られ、鉱物学的にはカリオフィライト（ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ）とオケルマナイト（ $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ）より構成される。我が国では肥料成分として重要なカリウム原料（主としてKOH）のほぼ全量を輸入に頼っているが、KOHは蒸発岩鉱床として主に北半球の大陸に偏在しているため、ロシアによるウクライナ侵攻後、その供給が不安定になり価格が数倍に高騰し、大きな問題となっている。そこで本研究では、Kを多く含むものの資源として活用されていないカリ長石とそれを多く含む風化花崗岩に着目し、それらをケイ酸質カリ質肥料へ直接転換することを目的とした。

#### 【研究手法】

出発原料として、愛媛県松山市北条産の風化花崗岩（マサ土）とスイスVal Giuv産の氷長石（adularia）をメノウ乳鉢で粉末にし、そこにKOH（5M濃度溶液）、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 試薬を添加したものをを用いた。試料を加えてよくかき混ぜた後、140°Cで3時間予備乾燥を行い、800~1100°Cで10分~12時間、電気炉中で焼成を行った。風化花崗岩を用いた実験では、バルク組成がカリオフィライトとオケルマナイトがモル比で4:1となるようにKOHの添加量および各試薬の量を調整した。カリ長石を用いた実験では、KOHの添加量を0から実験に用いたカリ長石のK含有量と同量まで段階的に変化させ、適宜他の試薬の量も調整した。回収試料の相同定は粉末XRDおよびSEM-EDSを用いて行い、一部の試料についてはFIBで薄膜を作成後、TEMによる組織観察と分析を行った。また、pH4.5に調整したクエン酸アンモニウム溶液を用いた肥料成分の溶出試験も行い、回収溶液中の元素濃度をICP発光分光によって調べた。

#### 【結果と考察】

まず初めに風化花崗岩にKOHを添加した実験を行い、市販の「けい酸加里」に近い物質の合成が可能であるかを調べた。その結果、900°C（2時間）での加熱により、出発物質由来の

石英や長石類の大半が反応し、カリオフィライト ( $\text{KAlSiO}_4$ ) とリューサイト

( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) , 少量の珪灰石 ( $\text{CaSiO}_3$ ) とペリクレーズ ( $\text{MgO}$ ) の生成が認められた。

1000°C (2時間) の加熱では、カリオフィライトの生成量が増え、逆にリューサイトは減少し、1100°C (2時間) では、カリオフィライトが主要相となり、珪灰石やラーナイト

( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) に加えてオケルマナイト ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) の生成も認められた。また加熱時間を変化させたところ、1100°Cで10分の加熱で市販の「けい酸加里」によく似たカリオフィライトとオケルマナイトを主体とする試料が得られた。回収試料の断面観察では、加熱温度および加熱時間の増加に伴い、花崗岩を構成する石英や長石粒子の周縁からまずKが、続いてAlが拡散してゆき、アモルファス相を経てカリオフィライトへと変化する様子が観察された。Alの拡散が反応を律速しており、これはフレームワークを構成する $\text{SiO}_4$ 四面体の再構築にエネルギーを要するためと解釈される。

次に、カリ長石を出発物質としてKOHの添加量を徐々に減らしてゆきながら生成相の変化を追跡した。1100°C (2時間) の加熱でKOHを全く添加しない場合、リューサイトとオケルマナイトが主な生成相であったが、系全体のカリウムの約20%をKOHとして添加した場合、カリオフィライトの生成が認められ、添加量を30%から50%まで増やしていくとリューサイトの生成が大幅に減少し、カリオフィライトの生成が増加した。さらに、加熱温度を1050°C (2時間) に下げた場合、KOHの添加量が全カリウムの30%程度でも、カリオフィライトとオケルマナイトを主体とした市販の「けい酸加里」同等の試料が得られた。また、これらの試料についてクエン酸アンモニウム溶液を用いた肥料成分 (Si, K) の溶出試験を行ったところ、「けい酸加里」に比較すると6~7割相当ではあるが高い溶出量を示すことを確認した。

カリ長石を出発原料に用いることで、KOHの添加量を約70%削減しても市販のケイ酸質カリ質肥料と同等の物質を得ることが分かり、これまでカリウム資源として未利用であったカリ長石や風化花崗岩の有効活用への道を見出した。

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

📅 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🗳️ Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfujii (Tohoku Univ. ), Ryo Yamane (NIMS)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

### [R2-17] Formation of amorphous calcium carbonate (ACC) in the cuticle of *Armadillidium vulgare* and the influence of mineral feeding

\*Shumpei Tatsunami<sup>1</sup>, Atushi Kyono<sup>2</sup>, Satoru Okada<sup>1</sup>, Hiroki Hasegawa<sup>1</sup>, Kosuke Yamaguchi<sup>1</sup> (1. University of Tsukuba, Degree Programs in Life and Earth Sciences, 2. University of Tsukuba, Faculty of Life and Environmental Sciences)

Keywords : Amorphous calcium carbonate (ACC)、Calcite、Aragonite、polymorphism、biomineralization

バイオミネラリゼーションは多くの生物に共通する現象であり、オカダンゴムシの背殻を構成するクチクラ (cuticle) は、カルサイトと非晶質炭酸カルシウム (Amorphous Calcium Carbonate, ACC) を組み合わせた構造を持つことが知られている。本研究では、鉱物飼料がクチクラの炭酸カルシウムの結晶構造に与える影響について検討した。

実験では、採集したオカダンゴムシ (*Armadillidium vulgare*) を、超純水 (Milli-Q水) で湿らせた円形定性ろ紙 (アドバンテック東洋製) 上に、カルサイト (中国福建省泉州市産)、アラゴナイト (モロッコTazouta鉱床産)、石英 (福島県石川町産) のいずれかを飼料として与え、30日から60日間飼育した。比較のために、自然環境に近い条件でも飼育を行った。クチクラの炭酸カルシウムの観察および構造解析は、ラマン分光分析、走査型電子顕微鏡 (SEM)、放射光X線回折 (XRD) を用いた。

SEM観察の結果を図1に示す。カルサイトまたはアラゴナイトを飼料として与えた個体では、クチクラの厚みが著しく増加した。一方、石英を与えた個体ではクチクラは極端に薄くなることを確認され、飼料中の炭酸カルシウムがクチクラの形成に直接影響を及ぼすことが明らかになった。XRDおよびラマン分光分析の結果、飼料の炭酸カルシウムの多形 (カルサイトまたはアラゴナイト) は、ACC自体の構造には影響を及ぼさないことが分かった。しかし、カルサイトまたはアラゴナイトを与えた個体では、XRDにおけるアモルファスハローの強度が低下し、カルサイトの最強線の回折強度が増加したことから、クチクラのカルサイトの割合が増加していることが示唆された。さらに、ラマン分光分析により、クチクラのACCはオカダンゴムシの切断後30分以内に脱水が進行し、結晶化が進んで遷移ACCへと変化することが確認された。

これらの結果から、オカダンゴムシは摂取した炭酸カルシウム鉱物をそのままクチクラ形成に利用するのではなく、一度分解したのち再構築していることが示された。クチクラの厚さは、飼料中のカルシウム量に依存しており、カルシウム量の増加はクチクラを厚くするだけでなく、ACCを遷移ACC、さらにカルサイトへと変化させる要因になると考えられる。また、オカダンゴムシの体節を切断し、大気に暴露したACCは、短時間で自発的にカルサイト化することが分かった。この脱水による迅速なカルサイト化は、オカダンゴムシが脱皮後に新たなクチクラを硬化させる際に、非常に効率的な仕組みであり、進化の過程で獲得した生存戦略の一つであると考えられる。

本研究により、オカダンゴムシはバイオミネラリゼーションを通じて炭酸カルシウム鉱物を巧みに利用し外部環境に適応していることが分かった。特に、飼料中のカルシウム量がクチクラの厚さやACCの結晶化を制御していること、さらに脱皮後のACCの迅速なカルサイト化が大気暴露による脱水によって促進され、オカダンゴムシのエネルギーコストを最小限に抑える効率的な生存戦略として機能していることが示された。

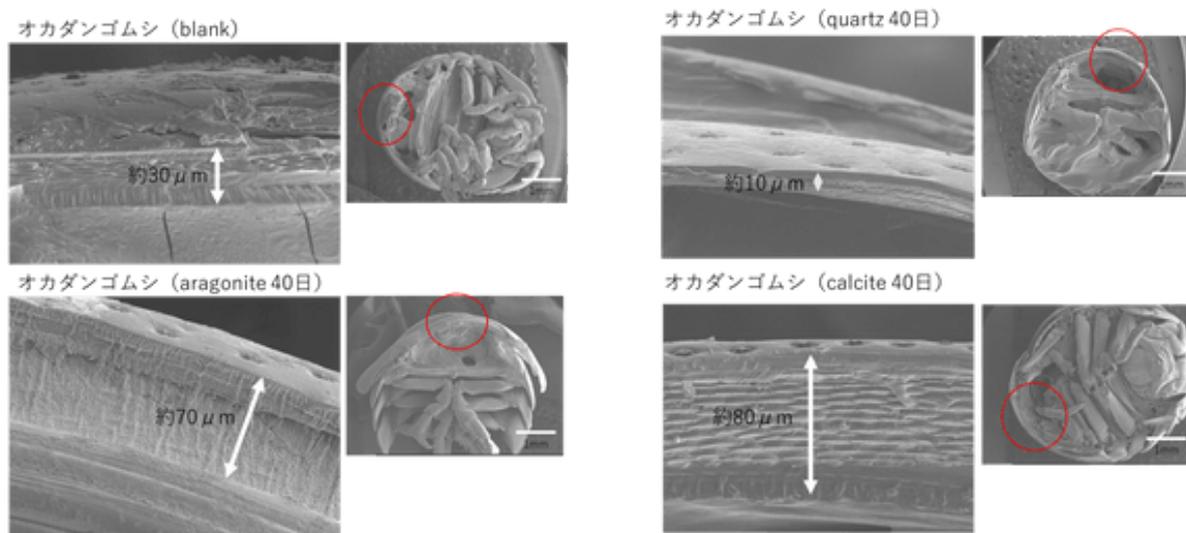


図1. 鉱物飼料を40日間与えたオカダンゴムシの背殻を体節に対して平行に切断した切断面の全体像と背殻を拡大したSEM像

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

📅 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🗣️ Oral Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfuji (Tohoku Univ.), Ryo Yamane (NIMS)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

### [R2-18] Numerical modeling of the formation of oscillatory compositional zoning based on impurity-induced crystal growth inhibition

Hiroki Torii, \*Hitoshi MIURA<sup>1</sup> (1. Nagoya City Univ.)

Keywords : oscillatory compositional zoning, crystal growth, impurity effect, numerical simulation

鉱物の化学組成は一般に不均一である。組成の異なる部分が鉱物断面にほぼ平行に帯状分布している構造を累帯構造 (zonal structure) という。中でも、ある成分に富む部分と乏しい部分が交互に累積している構造を波動累帯構造 (oscillatory compositional zoning, 以後 OCZ) という。OCZが生じる要因のひとつに、鉱物形成時における結晶成長速度の周期的な変化が挙げられる。成長速度の周期変動を引き起こすメカニズムを解明することは、OCZを示す鉱物の形成環境を推測する上で重要である。

我々は、成長速度の周期変動を引き起こすメカニズムとして、不純物による結晶成長抑制作用を考慮したモデルを提案した[1]。結晶表面には分子ひとつ分の高さを持つ段差 (ステップ) が存在し、ステップが環境相中の溶質分子を取り込んで前進することにより、結晶表面は一層ずつ積み重なっていく (層成長)。結晶表面に不純物が吸着すると、吸着不純物はあたかもピン留めするかのごとくステップの前進を阻害する (ピン留め効果)。結晶表面において吸着と脱離を繰り返す不純物によるピン留め効果を考慮することで、ステップ前進速度の過飽和度依存性が過飽和度の増加時と減少時とで異なる挙動を示すこと (結晶成長ヒステリシス) が理論的に示されている[2]。我々が提案したOCZ形成モデル[1]は、結晶成長ヒステリシスの平均場理論[2]に基づき、過飽和度のわずかな変化に対して成長速度の不連続的な変化 (カタストロフィック遷移) が起きることを仮定していた。しかし、実際にカタストロフィック遷移が生じるかどうかは自明ではなかった。本研究では、平均場理論で予想されているカタストロフィック遷移を理論的に実証することを目的として、溶液中での結晶成長を想定したステップ動力学の数値計算を実施した。

数値計算には、結晶表面においてランダムに吸着・脱離を繰り返す不純物によるピン留め効果を考慮したステップ動力学のフェーズフィールド法を用いた[3,4]。同時に、結晶周辺の溶液濃度場の時間変化を拡散方程式に基づいて解くことで、結晶成長速度の自発的な周期変動およびOCZの再現を試みた。

初期状態として、不純物が吸着していない清浄な結晶表面を想定し、高過飽和状態から計算を開始した。計算開始とともに結晶表面には不純物が吸着し始めるが、吸着量が増加するよりも早く次のステップが結晶表面を更新するため、結晶表面はほぼ清浄な状態が維持される。同時に、結晶成長に伴って溶液中の溶質分子が消費され、結晶表面近傍の過飽和度が減

少する。過飽和度の減少とともにステップ前進が遅くなり、結晶表面が少しずつ吸着不純物で汚染され、ステップ前進速度をさらに低下させる。この正のフィードバックにより、ステップ前進はある時点でほぼ完全に停止した。ステップ前進が停止すると、バルク溶液からの拡散輸送によって結晶表面近傍の過飽和度が回復する。しかし、過飽和度が回復する前に結晶表面が吸着不純物で汚染され、結晶表面は汚れ切った状態（吸着と脱離がつり合った状態）になった。その後、過飽和度が回復してもしばらくのあいだステップ前進は再開せず、過飽和度が一定以上に回復したときようやく再開した。ステップ前進が再開すると、吸着不純物は新しい結晶層に埋め込まれ、その上にはほぼ清浄な結晶表面が復活した。さらに計算を続けると、上記のサイクルが繰り返された。

さらに、ステップが通過する際にその場に吸着していた不純物は結晶層に埋め込まれたと仮定し、結晶成長層内における不純物の分布を求めた。その結果、結晶内の不純物分布が周期的に変化し、ほぼ等間隔に濃度ピークが現れることがわかった。濃度ピークの位置は、停止していたステップ前進が再開した位置と一致した。つまり、不純物濃度のピークは、停止していた結晶成長が再開したときに、結晶表面に吸着していた不純物を一気に結晶内に取り込んだ結果だと解釈できる。

これらの結果は、平均場近似に基づいたOCZ形成機構[1]が、ステップ動力学を考慮した数値計算によっても再現できたことを示している。

参考文献：[1] H. Torii and H. Miura (2024), *Sci. Rep.* 14:13337. [2] H. Miura and K. Tsukamoto (2013), *Cryst. Growth Des.* 13, 3588. [3] H. Miura (2016), *Cryst. Growth Des.* 16, 2033. [4] H. Miura (2020), *Cryst. Growth Des.* 20, 245.

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

🏠 Fri. Sep 12, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏠 Oral  
Presentation A (Room No. 2)

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

Chairperson: Hiroaki Ohfuji (Tohoku Univ. ), Ryo Yamane (NIMS)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R2-19] Symmetry for Japanese Origami

\*Takeo MATSUMOTO<sup>1</sup> (1. Kanazawa Univ.)

Keywords : Japanese Origami、 Unit Origami、 Color symmetry、 Higher dimension symmetry

---

Symmetry of Japanese Origami