

Poster presentation | R4: Mineral sciences of the Earth surface

📅 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏛️ Poster (Room No. 16)

R4: Mineral sciences of the Earth surface

[R4-P-01]

Observation of skeletal structure of reef-building coral *Acropora* sp.

Momoka Matsuno¹, *Satoko MOTAI¹ (1. Yamagata University)

◆ Student Presentation Award Entry

[R4-P-02]

Influence of the hydration states of Mg²⁺ on the direct crystallization process of CaCO₃

*Ryusei Kudo¹, Jun Kwano¹, Naoki Iwane¹, Hiroyuki Kagi², Ayako Shinozaki¹, Takaya Nagai¹ (1. Hkkaido Univ. Sci., 2. Tokyo Univ. Sci.)

📅 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏠 Poster (Room No. 16)

R4: Mineral sciences of the Earth surface

[R4-P-01] Observation of skeletal structure of reef-building coral *Acropora* sp.

Momoka Matsuno¹, *Satoko MOTAI¹ (1. Yamagata University)

Keywords : reef-building coral、aragonite、skeleton、Acropora

造礁サンゴ骨格はアラゴナイト (CaCO₃) から形成される。骨格に含まれるSr/Caや酸素同位体比等の変動は骨格形成時の周辺環境を反映することが知られている。環境復元には年輪が明瞭であり、骨格が塊状で同心円状に成長する*Porites* sp.が用いられている。近年、飼育実験から*Acropora* sp.骨格の微量元素も生息環境を反映して変動することが明らかになった。さらに*Acropora* sp.は沖縄のサンゴ礁において*Porites* sp.より生息域が広い点において、新たな環境復元プロキシとして利用が期待されている。しかし、*Acropora* sp.は枝状骨格を形成し、骨格に年輪はなくまた骨格成長過程がわかっていない。そこで、本研究では*Acropora* sp.の骨格組織観察から骨格成長様式を検討することを目的とする。試料は*A. digitifera*、*A. tenuis*、*A. robusta*の骨格を用いた。CTスキャンを行ったのち、全体構造の観察を行った。その後、薄片を作成し光学顕微鏡下で骨格組織観察を行った。カーボン蒸着を行った後に走査型電子顕微鏡を用い、骨格微細構造の観察、化学組成分析を行った。CTスキャンから*A. digitifera*、*A. tenuis*、*A. robusta*いずれもaxial coralliteとradial coralliteが確認された。光学顕微鏡で観察したところ、骨格は色の違いから筋状の濃褐色の領域、淡褐色域、褐色域の3領域に分けられる。それぞれを走査型電子顕微鏡で観察すると濃褐色の筋は円状の空洞が連なっており、淡褐色域では濃褐色の筋部分から針状の結晶が放射状に伸びていた。濃褐色の筋と淡褐色域の結晶組織は連続的である。このことから濃褐色の領域が形成されたのち、続けて淡褐色域が形成したと考える。褐色域では長径数十μmの楕円状組織が見える。楕円状内の結晶方位はほぼ一様な方向である。淡褐色域と褐色域では結晶配列が大きく違い、結晶組織は不連続的である。このことから褐色域は淡褐色域と異なる骨格成長の形式だと考えられる。淡褐色域と褐色域はBSE像ではコントラストが異なり、淡褐色域はより暗く見える。よって褐色域より軽元素に富むと考えられる。このような特徴は*A. digitifera*、*A. tenuis*、*A. robusta*のいずれにも確認された。この3種の骨格成長様式は濃褐色の筋を石灰化中心として淡褐色域が成長し、その後に褐色域が成長するという2段階の成長過程があると考えられる。*Porites* sp.にみられる年輪や成長縞といった連続的な時間軸を示す組織は観察されなかった。*Acropora* spp.を環境復元プロキシとして用いる際は、一部に連続的な成長がみられる濃褐色の筋のある領域が化学分析の候補と考えられる。

📅 Fri. Sep 12, 2025 12:30 PM - 2:00 PM JST | Fri. Sep 12, 2025 3:30 AM - 5:00 AM UTC 🏠 Poster (Room No. 16)

R4: Mineral sciences of the Earth surface

◆ Student Presentation Award Entry

[R4-P-02] Influence of the hydration states of Mg^{2+} on the direct crystallization process of $CaCO_3$

*Ryusei Kudo¹, Jun Kwano¹, Naoki Iwane¹, Hiroyuki Kagi², Ayako Shinozaki¹, Takaya Nagai¹
(1. Hokkaido Univ. Sci., 2. Tokyo Univ. Sci.)

Keywords : calcium carbonate、hydration、polymorph

1. はじめに

$CaCO_3$ は生体鉱物や堆積物の形で環境中に広く存在する鉱物であり、主な多形として常温常圧で安定なcalciteと高圧で安定なaragoniteが存在する。これらは水溶液から直接核形成する以外にも、非晶質相(amorphous calcium carbonate, ACC)や水和物などの準安定相を前駆物質として生成する。このような複雑な形成過程には Mg^{2+} が重要な影響を及ぼすことが報告されている。 Mg^{2+} はcalciteに一定量取り込まれる一方で、aragoniteに殆ど固溶されないのにも関わらず、常温常圧下の溶液中でaragoniteの形成を促す。これらの Mg^{2+} の特徴的な挙動については、 Mg^{2+} の水和の影響が注目されている。例えば Mg^{2+} の結合力の強い水和殻がcalciteへの取り込みを抑制していることが示唆されているが(Xu et al., 2013)、その影響は十分に評価されていない。 $CaCO_3$ 形成過程における Mg^{2+} の水和状態の影響を調べるために、岩根ら(2024)はホルムアミド(NH_2CHO)と水の混合溶媒のラマン分光分析を行い、 Mg^{2+} は混合溶媒中で水和しにくくなることを明らかにした。この混合溶媒を用いた $CaCO_3$ 合成実験の結果、aragoniteの形成に寄与するのは水和した Mg^{2+} であることが示唆された。しかし、この実験においてはaragoniteがACCを経由して形成された可能性が高いことから、aragoniteの直接の形成に対する Mg^{2+} の水和状態の影響を調べる必要がある。そこで、本研究では $CaCO_3$ が水溶液から直接核形成するような過飽和度条件において水-ホルムアミド混合溶媒を用いた合成実験を行い、calciteへの Mg^{2+} 固溶量の変化と、ともに形成したaragoniteの量比を解析することで、 Mg^{2+} の水和状態が $CaCO_3$ 形成過程に与える影響を検討した。

2. 実験手法

$CaCO_3$ の合成は混合溶媒(ホルムアミド体積割合0 ~ 50%)を用いて調製した $CaCl_2$ - $MgCl_2$ 溶液と Na_2CO_3 溶液をそれぞれ25 mLずつ反応容器に入れて密閉し、恒温槽内(25 °C)で攪拌することで行った。反応溶液の濃度は、混合後に[1] $[Ca^{2+}] = 1$, $[Mg^{2+}] = 1$, $[CO_3^{2-}] = 4$ mM (Ca / Mg = 1)および、[2] $[Ca^{2+}] = 2.1$, $[Mg^{2+}] = 0.9$, $[CO_3^{2-}] = 5$ mM (Ca / Mg = 2.3)となるように設定した。沈殿生成直後、2時間攪拌後の試料を回収し、粉末X線回折装置を用いて相同定を行った。calciteの格子面間隔から Mg^{2+} 固溶量を定量した。

3. 結果と考察

ホルムアミド0 %における $Ca^{2+}/Mg^{2+} = 1$ の実験では、沈殿生成直後からaragoniteのピー

クが検出され、ACCを経由せずにaragoniteが形成されたことが確認された。2時間攪拌後も aragoniteの割合は100 wt%であった。この結果はホルムアミド割合を変えても変化しなかった。一方、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 2.3$ の実験においては、ホルムアミド0%の場合、沈殿生成直後に回収した試料がcalciteであったことから、ACCを経由せずにcalciteが初晶として形成したと考えられる。2時間攪拌後、calciteに加えて数十wt%程度のaragoniteの形成が確認された。この時の溶液濃度を収量から計算すると $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ が1以下となる。 $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+} = 1$ の実験では生成相がほぼaragoniteであったことから、calciteが形成した後、それに伴って母液に Mg^{2+} が濃集し、aragoniteの形成が開始したと考えられる。ホルムアミド0~40%においては、ホルムアミド割合が増加しても2時間後の生成物に対するaragoniteの形成割合に傾向は確認されず、calciteの Mg^{2+} 固溶量は数mol%に留まった。この実験においてはcalciteとaragoniteの形成割合は時間とともに変化することから、水和の影響の正確な見積もりにはその影響を考慮する必要がある。ただし、ホルムアミド50%では0~40%の場合に対して2時間攪拌後のaragoniteの割合やcalciteの固溶量に傾向の違いがみられた。これは、形成直後にACCが形成し、その後の結晶相の形成に大きな影響を与えたことによる可能性があると考えられる。

[1] Xu et al., PNAS, 110, 2013, 17750-17755

[2] 岩根ほか, 日本鉱物科学会, 2024