

ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

■ 2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ■ ポスター (336, 340, 341号室)

R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

◆ 研究優秀発表賞エントリー

12:30 ~ 14:00

[R2P-01] 単結晶ガンドルフィ法で得られる回折パターンと強度の補正項

*早川 怜志¹、奥寺 浩樹² (1. 金沢大・理工 (現: 京都大・院理)、2. 金沢大・理工)

◆ 研究優秀発表賞エントリー

12:30 ~ 14:00

[R2P-02] 汎用機械学習ポテンシャル分子動力学法によるフォルステライト表面エネルギーの評価
— ブルーサイト/オリビン界面トポタキシーの理解に向けて —

*清水 光希¹、川野 潤¹、永治 方敬²、永井 隆哉¹、ウォリス サイモン³ (1. 北海道大・院理、2. 早稲田大・教育・総合科学学術院、3. 東京大・院理)

12:30 ~ 14:00

[R2P-03] First-Principles Study of Iron Substitution Preference and Optimal Doping Concentration in Jonlarsenite (γ - Al_4Cu_9)

三河内 岳³ (1. Macau Univ. Sci. Tech., Fac. Innov. Eng., 2. Macau Univ. Sci. Tech., State Key Lab. Lunar Planet. Sci., 3. Univ. of Tokyo, Univ. Museum)

12:30 ~ 14:00

[R2P-04] 分子動力学法による Quartz および Cristobalite の負の熱膨張機構の比較解析

*寺田 龍星¹、則竹 史哉¹ (1. 山梨大・院理)

◆ 研究優秀発表賞エントリー

12:30 ~ 14:00

[R2P-05] OPC-シリカ系におけるTobermoriteおよびCa-Si系水和物の形成

*尾久 陽香¹、瀬戸 雄介¹、篠田 圭司¹ (1. 大阪公立大学)

12:30 ~ 14:00

[R2P-06] 非晶質リン酸カルシウムの形成特性

*杉本 瑛亮¹、興野 純²、三島川 璃音¹ (1. 筑波大・院理工情報生命、2. 筑波大・生命環境系)

12:30 ~ 14:00

[R2P-07] 円石藻 *Braarudosphaera bigelowii* の殻を通過する光の光路解析

*古川 登¹、平根 尚輝¹ (1. 千葉大学)

12:30 ~ 14:00

[R2P-08] $\text{Mg-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系ハイドロマグネサイトの水素結合の圧力応答

*飯塚 理子¹、樫木 斗我¹、中野 智志² (1. 早稲田大学、2. 物質・材料研究機構)

12:30 ~ 14:00

[R2P-09] 菱沸石の高圧挙動への圧力媒体の影響

*樫木 斗我¹、飯塚 理子²、中野 智志³ (1. 早稲田大・院、2. 早稲田大、3. 物質・材料研究機構)

◆ 研究優秀発表賞エントリー

12:30 ~ 14:00

[R2P-10] 多形関係にある含水Mgホウ酸塩鉱物inderite-kurnakoviteの脱水過程における結晶構造の影響

*澁谷 耕大¹、興野 純² (1. 筑波大学 理工情報生命学術院生命地球科学研究群（博士前期課程）地球科学学位プログラム、2. 筑波大学 生命環境系)

12:30 ~ 14:00

[R2P-11] 放射光単結晶X線異常分散法によるイゾクレーク鉱中のPb/Bi分布観察

*栗林 貴弘¹、杉山 和正² (1. 東北大学・院理、2. 東北大学・金研)

12:30 ~ 14:00

[R2P-12] 東青ヶ島海底熱水孔に観察されるグリグ鉱の磁気特性

*氏家 蓮¹、栗林 貴弘¹、長瀬 敏郎⁴、長瀬 祥子²、梶原 碧¹、佐藤 哲郎³、山本 裕二³ (1. 東北大・院理、2. 東北大・メディカルメガバンク機構、3. 高知大・海洋コア研、4. 東北大・総学博)

12:30 ~ 14:00

[R2P-13] AlPO_4 -5の不整合構造とその安定性

*小松 一生¹、池田 拓史²、小平 哲也² (1. 東京大学、2. 産総研)

ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

◆研究優秀発表賞エントリー

12:30 ~ 14:00

[R2P-01] 単結晶ガンドルフィ法で得られる回折パターンと強度の補正項

*早川 怜志¹、奥寺 浩樹² (1. 金沢大・理工 (現: 京都大・院理)、2. 金沢大・理工)

キーワード: 単結晶、X線回折、ガンドルフィカメラ、回折パターン、逆格子点

(背景)

小惑星探査機によって回収された鉱物を解析することは初期太陽系の進化を探求する鍵である[1]。そのため、完全非破壊で精密な回折データの取得が求められる。しかし、地球外物質の鉱物試料には結晶内部に歪みや双晶を伴うことが多く[1][2]、また、これらの鉱物試料は数十 μm サイズと極微小であり貴重なものである。そこで単結晶試料からガンドルフィカメラを用いて粉末X線回折パターンを得て、それを使ってリートベルト解析することができるかどうかを考える。このカメラを用いて単結晶試料から得られる粉末回折パターンは不完全であるため[3][4]、本研究ではそれを補うためにガンドルフィパターンの完全な記述を試みる。

(解決すべき三つの不完全性の記述)

ガンドルフィカメラで得られる回折図形には三つの不完全性がある。一つはガンドルフィ法による回折弧が部分的なものであり、条件によっては強度が得られない指数が生じることである (β_{hkl} 角度依存性) [5][6]。二つ目は回転軸 A'' と結晶の方位との関係に依存してガンドルフィパターンが変化することである (結晶方位への依存性) [7]。また、ガンドルフィ法による回折弧内の回折線強度はその回折弧の長さが短いほど強く、また回折弧の両端で最も強い (回折弧内部の強度の不均一) [6][7]。

I. β_{hkl} 角度依存性および結晶方位への依存性

回折弧が不完全なとき、これには単に s 環 (回転軸 A'' のまわりで回転する逆格子点が描く円周) が小さい場合だけではなく s 環の内エバルト球と交差しない部分がある場合もある。後者には s 環がエバルト球と全く交差しない場合と部分的にしか交差しない場合の二通りがある。それらは逆格子ベクトル $\mathbf{r}_{hkl}^*$ と A'' との間の角度 β_{hkl} と、 $\mathbf{r}_{hkl}^*$ に対応するX線のブラッグ角 θ_{hkl} に基づき39通りの状況に分類される。またガンドルフィパターンは結晶を取り付ける向きに依存して変わる。本研究では、結晶の回転軸の方向と結晶の方位を試行錯誤的に検証することでフィルム上の不完全な回折弧の両端の位置を求めることができた (図a,b)。

II. 回折弧内部の強度の不均一

回折弧内部の強度の不均一 (むら) を再現するには s 環がエバルト球とどのように交差するのかを明らかにしなければならない。そのため逆格子点 R_{hkl} の軌跡の式を三次元座標系 XYZ で導出し (図c)、これからエバルト球との交差頻度を導くことで回折弧内の強度の不均一を記述することができた。上記を実装することで単結晶ガンドルフィ法によるリートベルト解析が可能になる。

(引用文献)

- [1] Nakamura, T. *et al.* (2011) *Science*, **333**, 1113-1116.
- [2] Nakamura, T. *et al.* (2022) *Science*, **379**, eabn8671.
- [3] Gandolfi, G. (1964) *Mineralogica et Petrographica Acta*, **10**, 149-156.
- [4] 藤田陽平. (2016) 金沢大学卒業論文.
- [5] Canfield, D. V. and Sundeen, D. A. (1988) *Powder Diffraction*, **3**(3), 162-164.
- [6] Gregorkiewicz, M. (1994) *Journal of Applied Crystallography*, **27**, 855-859.
- [7] Zhang, Z. (1980) *SCIENTIA SINICA*, **XXIII**(10), 1278-1285.

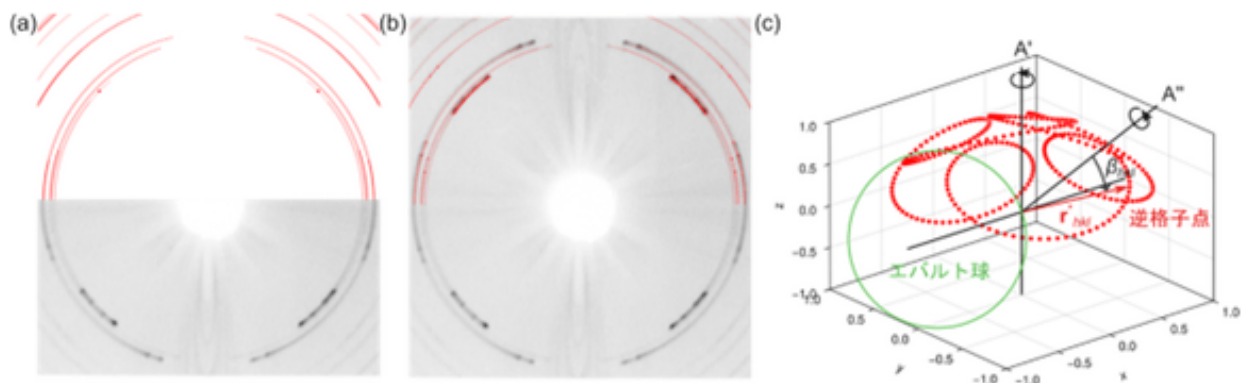


図 (a, b) 円筒IP上における酒石酸カルシウムの実測パターンと予測 (赤線) とのマッチング結果。軸 A'' に向けた逆格子点の hkl は (a) 110 ($\beta_{110} = 0^\circ$) ; (b) $0.725\ 1\ 0.055$ ($\beta_{110} = 9.575^\circ$) であった。図 (a) 中で赤い点で現れている回折弧は110 による回折線である。(c) ガンドルフィ法における逆格子点 ($r_{hkl}^* = 1, \beta_{hkl} = 30^\circ$) の軌跡。逆格子点は協調して回転する二つの回転軸 A' と A'' によって球面上でサイクロイド曲線を描く。

ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

◆研究優秀発表賞エントリー

12:30 ~ 14:00

[R2P-02] 汎用機械学習ポテンシャル分子動力学法によるフォルステライト表面エネルギーの評価 — ブルーサイト/オリビン界面トポタキシーの理解に向けて —

*清水 光希¹、川野 潤¹、永冶 方敬²、永井 隆哉¹、ウォリス サイモン³ (1. 北海道大・院理、2. 早稲田大・教育・総合科学学術院、3. 東京大・院理)

キーワード：分子動力学法、機械学習、オリビン、ブルーサイト、鉱物界面

沈み込み帯のウェッジマントル浅部では、アンチゴライトとブルーサイトの脱水反応によりオリビンが生成する。近年Nagaya et al. (2022)およびMenzel et al. (2025)は、この反応におけるブルーサイト(brc)とオリビン(ol)の間にトポタキシャルな結晶方位関係の存在を報告した。前者は $(001)_{brc} // (011)_{ol}$ 、後者は $(001)_{brc} // (100)_{ol}$ の界面関係を示しており、複数のトポタキシャル関係の存在が示唆される。これらの関係が成立するならば、従来考えられてきた反応条件やウェッジマントルの鉱物分布に大きな影響を及ぼす可能性があるため、方位選択機構の解明は重要な課題である。発表者はこれまで分子動力学(MD)計算によりこの問題を検討してきたが、古典力場では鉱物界面を扱う際の原子のパラメータ選定が困難であった。そこで本研究では、元素の組み合わせを網羅的に学習した汎用機械学習ポテンシャルを導入してMD計算を実施し、界面の検討に先立ってブルーサイト、オリビンのMg端成分であるフォルステライト(fo)のバルク物性検証および表面エネルギー評価を行った。

計算には、汎用原子レベルシミュレータMatlantisに実装されている汎用機械学習原子間ポテンシャルPFP (Preferred Potential)を用いた。PFPは密度汎関数理論(DFT)計算データを学習しており、結晶、分子、表面エネルギーなど広範な系において実験値を精度よく再現する(Shinagawa et al., 2026)。本研究では、meta-GGA汎関数として中距離のファンデルワールス相互作用を部分的に内包し水を含む系の物質の再現性が高いとされる汎関数r2SCAN、およびこれにファンデルワールス力補正D3を加えたr2SCAN+D3によるDFT計算データを教師データとするポテンシャルを用いた。

まず、液体水、ブルーサイト、フォルステライトの300 K・1 barにおけるバルクMD計算を行って再現性を確認した。液体水は、r2SCANでは密度が実験値(0.995 g/cm^3)とほぼ一致する 0.993 g/cm^3 (差-0.2%)であったのに対し、+D3では実験値を7.0%上回る 1.065 g/cm^3 となった。層状構造のブルーサイトはc軸差異がr2SCANで-2.6%、+D3で-4.1%となった。このような水素結合が支配的な系について、DFT計算ではr2SCANにD3補正を加えると水素結合を過剰に安定化することが示されており(Ehlert et al., 2021)、本研究の結果はそれと整合的であった。一方、フォルステライトは体積差異がr2SCANで+1.35%、+D3で+0.05%と、D3補正を加えた方が実験値を正確に再現した。

次に、 $(001)_{brc}$ とのトポタキシーが報告されている $(011)_{fo}$ と $(100)_{fo}$ 、および基準面として $(001)_{fo}$ の表面エネルギーを、300 KにおけるMD計算で評価した。表面エネルギーは両ポテンシャルともに $(001) < (011) < (100)$ の順となり、トポタキシー面ではない面が最も安定となった。また、反応場に水が存在し、トポタキシーが成立する場合にはブルーサイトの構造を利用してオリビンが生成する可能性が想定されるため、各面について水の解離吸着を考慮した表面エネルギーの評価も行なった。 H_2O 分子を OH^- と H^+ に解離してフォルステライト各表面のさまざまな位置に吸着させたスラブモデルを構築し、吸着させる水分子の量を逐次変化させながら、300 Kと750 KでMD計算を行なった。各面で最安定となる構造の表面エネルギーを比較したところ、温度・水の吸着量によって各面の安定性が変化し、トポタキシーが報告されている面が相対的に安定化する可能性が示唆された。

得られた表面エネルギーおよびOH最安定配置をもとに各界面のモデルを構築しMD計算を行うことで、報告されている複数のトポタキシャル関係の熱力学的安定性の議論が可能である。

引用文献

Nagaya et al. (2022), *Contrib. Mineral. Petrol.* **177**, 87.

Menzel et al. (2025), *Contrib. Mineral. Petrol.* **180**, 30.

Shinagawa et al. (2026), arXiv:2603.11063.

Ehlert et al. (2021), *J. Chem. Phys.* **154**, 061101.

ポスター | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:30 ~ 14:00

[R2P-03] First-Principles Study of Iron Substitution Preference and Optimal Doping Concentration in Jonlarsenite (γ - Al_4Cu_9)三河内 岳³ (1. Macau Univ. Sci. Tech., Fac. Innov. Eng., 2. Macau Univ. Sci. Tech., State Key Lab. Lunar Planet. Sci., 3. Univ. of Tokyo, Univ. Museum)

キーワード：First-principles study、Iron substitution preference、Jonlarsenite

Jonlarsenite (IMA 2024-078a) is a newly identified extraterrestrial γ - Al_4Cu_9 intermetallic phase found in a micrometeorite and named after Norwegian mineral collector Jon Larsen [1]. Jonlarsenite occurs as very small particles (up to ca. 2 microns) and crystallizes in a cubic lattice, space group P-43m. Its structure was determined by high-resolution transmission electron microscopy (TEM) and complementary microanalytical techniques [1]. The calculated density is about 6.98 g cm^{-3} . Jonlarsenite represents a confirmed natural example of the γ - Al_4Cu_9 intermetallic phase, a composition that is rarely observed in nature. Its occurrence in a meteoritic particle provides evidence for high-temperature formation and rapid cooling or shock-related processes in the early solar system or parent body environments. The discovery helps constrain phase equilibria and thermal histories of Al-Cu bearing phases in extraterrestrial materials and offers a useful marker for interpreting high-temperature events in meteorites.

Due to interest in iron (Fe) doping in Al-Cu compounds, this work investigates the Fe substitution preference and optimal doping concentration in jonlarsenite using first-principles density functional theory (DFT). We evaluated the formation energies of different Fe substitution ratios in a γ - Al_4Cu_9 unit cell (52 atoms in total) using CASTEP in Materials Studio. Among all the calculated models (listed in Table 1), in the models where Fe substitutes Cu sites (models a-f), the formation energy reaches a distinct minimum at the higher Fe substitution concentration ($\text{Al}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_{20}$), particularly in model d (Fig. 1). In contrast, lower Fe concentrations result in higher formation energies, such as -9.5183 eV at a substitution rate of 16.7% (model b) and -8.5218 eV at 33.3% (model c). Furthermore, Fe substitution at Al sites (model g) leads to a significantly higher formation energy of -5.1033 eV, confirming that Fe substitution on Al sites is thermodynamically unfavorable. The large energy difference between model d and its isomers (models e and f) indicates that the substitution concentration is not the sole factor determining the stability of the system. The ordering behavior of the substitution sites in the lattice also significantly affects the formation energy. In summary, Fe preferentially substitutes at Cu sites, and the synergistic effect of high Fe doping concentration (44.4%) combined with an ordered atomic arrangement enables the Al-Cu intermetallic compound to achieve thermodynamic stability.

Reference: [1] Bindi L. et al. (2025) *Eur. Jour. Mineral.*, 37, 783-791.

*Corresponding author at: State Key Laboratory of Lunar and Planetary Sciences, Macau University of Science and Technology, Taipa, Macao 999078, PR China. E-mail addresses: cptang@must.edu.mo (C. Tang).

Table 1. The models and formation energies E_f of Fe-doped $\gamma - \text{Al}_4\text{Cu}_9$.

Model	Chemical formula	Fe occupancy	E_f (eV)
a	$\text{Al}_{16}\text{Fe}_6\text{Cu}_{30}$	on Cu sites (16.7% replacement)	-9.5179
b	$\text{Al}_{16}\text{Fe}_6\text{Cu}_{30}$	on Cu sites (16.7% replacement)	-9.5183
c	$\text{Al}_{16}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{24}$	on Cu sites (33.3% replacement)	-8.5218
d	$\text{Al}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_{20}$	on Cu sites (44.4% replacement)	-10.6308
e	$\text{Al}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_{20}$	on Cu sites (44.4% replacement)	-6.1335
f	$\text{Al}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_{20}$	on Cu sites (44.4% replacement)	-7.1024
g	$\text{Al}_{12}\text{Fe}_4\text{Cu}_{36}$	on Al sites (25% replacement)	-5.1033

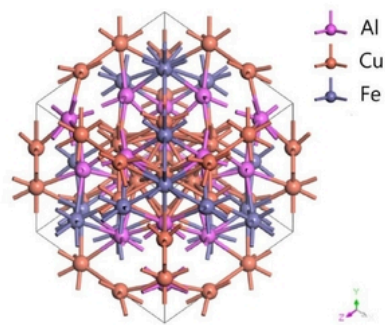


Fig. 1. The optimal crystal structure of Fe-doped $\gamma - \text{Al}_4\text{Cu}_9$ (Model d, $\text{Al}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_{20}$). Colors: pink, orange, and purple spheres represent Al, Cu, and Fe atoms, respectively.

ポスター | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:30 ~ 14:00

[R2P-04] 分子動力学法による Quartz および Cristobalite の負の熱膨張機構の比較解析*寺田 龍星¹、則竹 史哉¹ (1. 山梨大・院理)

キーワード：石英、クリストバライト、負の熱膨張、分子動力学法、ポテンシャルモデル

二酸化ケイ素 (SiO_2) は、地球内部から工業材料に至るまで広く存在する代表的な酸化物であり、多様な結晶多形を示す物質である。常圧下ではQuartzやCristobaliteなどの構造が安定であり、それぞれ温度の上昇に伴い相転移を示すことが知られている。これらの相転移は単なる格子定数の変化にとどまらず、 SiO_4 四面体の回転運動や架橋角の再配向を伴う構造変化として理解されている。

特に SiO_2 の温度上昇に伴う特定の温度領域では、通常の固体とは異なり体積が減少する負の熱膨張 (Negative Thermal Expansion: NTE) が観測される。この現象は原子結合長ではなく、 SiO_4 四面体同士を架橋する酸素の回転的振動モード (libration) に起因することが指摘されている。しかしながら、これらの構造変化がどのように原子間ポテンシャルに依存して現れるかについては十分に整理されていない。

本研究では、 SiO_2 の多形であるQuartzおよびCristobaliteを対象に、分子動力学法(Molecular Dynamics: MD法)を用いて負の熱膨張および相転移挙動の原子論的機構を解析した。X線回折実験では実際の結晶構造の解析が可能な一方で時間方向の分解能がなく、得られる原子座標は時間平均でありlibrationは熱振動因子の異方性からの推測でしかない。一方で分子動力学法(MD法)は原子を質点として扱う力学系の時間発展を数値的に求めることができるため、熱振動、回転モード、相転移機構を原子スケールで解析できる有効な手法である。

しかし、計算結果はMD法で用いるポテンシャルモデルに強く依存する。本研究では、BKSとPMMCSの二種ポテンシャルモデルを用い、体積変化、Si-O結合長、熱振動幅の温度依存性を比較した。

QuartzではPMMCSが実験に近い相転移温度を再現したがNTEは明確でなく、BKSでは相転移温度にずれがあるものの高温域で体積減少が確認された。見かけの結合長は減少する一方、実際の結合長は増加しており、四面体同士を架橋する酸素の回転的振動 (libration) がNTEの起源であることが示唆された。Cristobaliteでは実験的な相転移は再現されなかったが、熱振動解析からlibrationの寄与が確認された。以上より、NTEおよび相転移挙動はポテンシャル関数形に強く依存することが明らかとなった。

ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

◆ 研究優秀発表賞エントリー

12:30 ~ 14:00

[R2P-05] OPC-シリカ系におけるTobermoriteおよびCa-Si系水和物の形成

*尾久 陽香¹、瀬戸 雄介¹、篠田 圭司¹ (1. 大阪公立大学)

キーワード: トバモライト、ローマンコンクリート、水熱合成実験

ローマ時代に建造されたコンクリート (ローマンコンクリート) を使用した港湾構造物や海中建造物の一部は、約2000年にわたり海水環境下で高い耐久性を維持しており、この長期耐久性の要因として、ローマンコンクリート中に形成されたTobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}[\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) などのCa-Si系水和鉱物が注目されている。Tobermoriteは層状カルシウムシリケート水和物の一種であり、ローマンコンクリート中では石灰由来のCaと火山灰由来のSiおよびAl成分が海水と長期的に反応することにより形成したと考えられる。人工的なTobermoriteの合成実験の多くは単純なCaO-SiO₂-H₂O系を対象に行われており、150~200℃の水熱条件下で生成することが知られている。一方、多成分かつ低温条件のセメント反応におけるシリカ粒子の結晶性や粒子表面がCa-Si水和物の局所的な核形成・成長に与える影響については不明な点が多い。そこで本研究では、近代的なコンクリート原料である普通ポルトランドセメント (Ordinary Portland Cement, OPC) を使用し、OPCに添加したシリカ粒子がどのように溶解し、Caを含む水和物として再沈殿するのかを明らかにするための合成実験を行った。

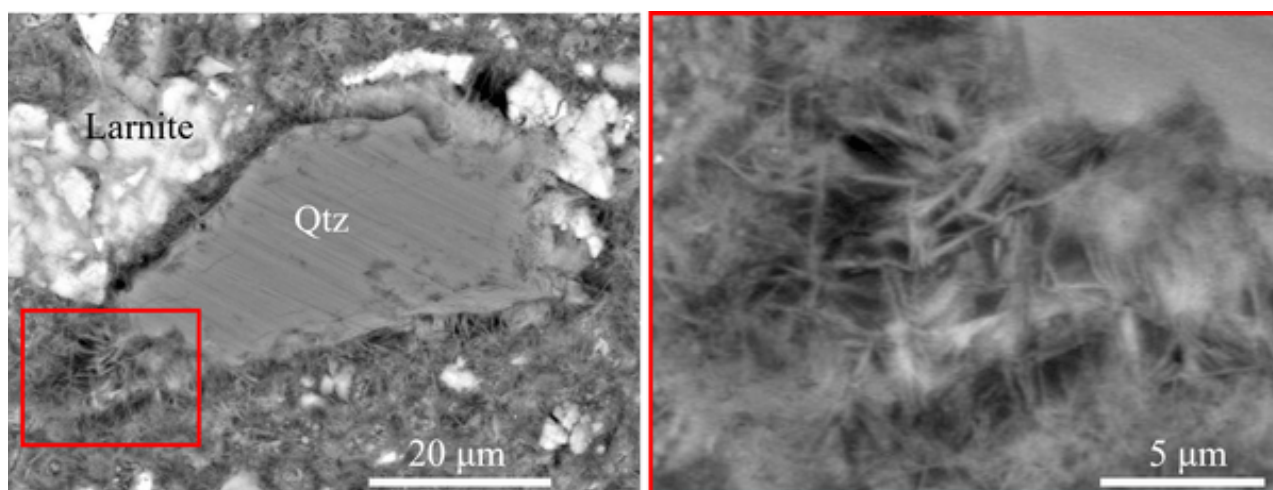
本研究では、火山灰由来シリカ成分を単純化して模擬するため、OPCに粉碎石英 (1~50 μm)、アモルファスシリカ (粒径約1 μm) を添加し、養生条件及び結晶性の違いが生成鉱物相と微細組織に与える影響を検討した。水/セメント重量比 (W/C) は0.40であり、シリカ添加量はOPCに対して20 wt.%に統一した。20℃及び60℃ではPP容器内で密閉養生し、120℃ではテフロン容器のオートクレーブを用いて1, 3, 7, 14日間養生した。養生後の試料についてSPRing-8 (BL22XU) における放射光X線回折測定およびSEM-EDX分析を行い、水和反応に伴う鉱物相の変化および微細組織について考察した。

放射光XRDの結果、いずれのシリカ添加系においてもCalcite、Alite、Larnite、Portlandite、Brownmillerite、Ettringite、Tricalcium aluminateに対応する回折ピークが確認された。このうちAlite、Larnite、Brownmillerite、Tricalcium aluminateはOPCに由来する未反応クリンカー鉱物として残存したと考えられる。120℃で養生した粉碎石英添加試料では、1日間の場合は石英の回折ピークが認められたが、7日及び14日間ではそれらのピークの強度は顕著に低下した。さらに14日間養生試料では、 $d=11.4 \text{ \AA}$ 付近に回折ピークが出現し、これはTobermoriteの底面反射である可能性が高い。一方、120℃で養生したアモルファスシリカ添加試料では、養生日数に伴う水和鉱物相の量比の変化は認められたものの、 $d=11.4 \text{ \AA}$ 付近のピークは確認されなかった。20℃および60℃養生試料についても、養生期間やシリカ添加の有無により水和鉱物及び未反応クリンカー鉱物の量比に変化が認められたものの、Tobermoriteの底面反射に相当する回折ピークは確認されなかった。

SEM観察の結果、120℃・粉碎石英添加・7日および14日養生の試料において、石英粒子の表面から放射状に成長する繊維状結晶 (直径<100 nm、長さ1~2 μm) が確認された (図)。EDX分析の結果この結晶のCa/Siモル比は0.75~0.95程度であり、Tobermoriteである可能性が高い。一方、アモルファスシリカを添加した試料では120℃条件で繊維状組織は確認されず、代わりに塊状でCa/Si比1.0~1.3程度の物質が生成していた。20℃及び60℃養生試では、シリカ添加の有無にかかわらず同様の繊維状組織は確認されなかった。

粉碎石英添加系では、石英粒子表面での局所的な溶解が進行し、粒子表面を起点として繊維状Tobermoriteが成長した可能性が示唆される。一方アモルファスシリカを添加した実験では、Siイオンの溶出速度は石英より速いはずなのに、Tobermoriteの生成は確認できなかった。この要因自体は不明であるが、OPC-シリカ系におけるTobermorite相の形成には、単に

シリカの反応性が高いことだけでなく、シリカ粒子表面における局所的なCa-Si成分の供給場が重要であることが示唆される。



ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:30 ~ 14:00

[R2P-06] 非晶質リン酸カルシウムの形成特性

*杉本 瑛亮¹、興野 純²、三鳥川 璃音¹ (1. 筑波大・院理工情報生命、2. 筑波大・生命環境系)

キーワード: ACP、Ca/P値、非晶質

【はじめに】リン酸は、DNA・RNA、エネルギー代謝、細胞膜リン脂質など、生命活動不可欠な生体分子の構成要素である。しかし、リン酸は地球表層環境においてはCaと反応して難溶性のhydroxylapatite (HAp)として固定されやすく、水への可給性が低い。そのため、原始地球においてリン酸がどのように濃集し、生体分子合成に利用可能な形で存在したのかは、生命の起源の研究においては未解決な問題である (phosphate problem)。近年、炭酸塩に富む湖水・塩水環境では、Caが炭酸塩鉱物として除去されることにより、リン酸が溶存種として濃集し得ることが指摘されている (Toner and Catling, 2020, PNAS)。一方で、Ca-P-H₂O系において、リン酸カルシウム相がどのような固相として沈殿し、その後どのように結晶化するかについては十分に理解されていない。本研究では、HApよりも反応性が高い非晶質リン酸カルシウム(ACP)に着目し、水溶液のCa/P値が、ACPの形成および結晶化に与える影響を検討した。

【実験方法】出発物質としてCaCl₂・2H₂OおよびNa₂HPO₄・12H₂Oを用、出発溶液のCa/Pモル比を0.33, 1.00, 1.50, 3.33に調整した。その後、各溶液にNaOHを加えてpHを約12.5とし、攪拌後ただちに遠心分離によって沈殿物を回収した。得られた生成物を超純水で洗浄後、72時間フリーズドライを行った。生成物について、放射光粉末X線回折測定 (XRD)、ラマン分光分析、熱分析を実施した。

【結果と考察】XRDの結果、出発物質のCa/Pモル比が1.00及び1.50の試料では、明瞭な結晶性回折ピークは認められず、先行研究で報告されているACPに特徴的なアモルファイスハローが確認された。一方、Ca/Pモル比が0.33及び3.33の試料では、ACPとは異なる回折パターンを示し、calcium-deficient hydroxyapatite (CDHA) に対応する回折ピークが確認された。このことから、ACPの形成は単純にCa過剰またはP過剰下では進行せず、特定のCa/P範囲において選択的に生じる可能性が示された。ラマン分光分析の結果、ACPとCDHAにおけるP-O伸縮振動およびP-O変角振動領域のバンド形状の違いが見られた。特に、XRDではいずれも非晶質相として観察されるCa/P = 1.00および1.50の試料についても、局所構造の違いがラマンバンドの位置や半値幅に反映される可能性がある。さらに、熱分析の結果から、Ca/P比の違いがACPの熱的安定性に影響を与えることが明らかになった。本研究の結果は、リン酸カルシウムの初期沈殿相が水溶液中のCa/P比によって決定されることを示している。特に、ACPが限られた組成範囲で形成されることは、原始地球表層のアルカリ性水環境において、リン酸がただちに安定なアパタイトとして固定されるのではなく、準安定な非晶質相として一時的に保持され得ることを示唆する。このようなACPは、結晶質アパタイトよりも反応性・溶解性が高いリン酸リザーバーとして働き、湿潤・乾燥サイクルや水環境の変化に応じてリン酸を再供給する場となった可能性が考えられる。

ポスター | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:30 ~ 14:00

[R2P-07] 円石藻 *Braarudosphaera bigelowii*の殻を通過する光の光路解析*古川 登¹、平根 尚輝¹ (1. 千葉大学)

キーワード：Braarudosphaera bigelowii、殻、光路

Braarudosphaera bigelowii (以下、*B. bigelowii*) は、正十二面体に近い形態を持つカルサイト殻（ココスフェア）を特徴とする円石藻の一種である。本研究では、この殻の形態に関連する光学特性を解明するために、レイトレーシングシミュレーションを行った。シミュレーションはPythonを用いて実装し、メッシュデータの操作・処理にはTrimesh、レイトレーシングの計算にはRaysect、レイグリッドの生成や数値計算にはNumPyを使用した。

*B. bigelowii*の殻は正五角形のユニット（ペンタリス）から構成されており、各ペンタリスは5つの台形要素の接合により形成され、その辺の長さは数マイクロメートルである。これらのペンタリスが組み合わさることで、細胞を包み込む正十二面体に近い構造（ココスフェア）を形成している。方解石は大きな複屈折をもつが、殻の厚さを1 μm としたとき、殻の外側から入射した光が殻の内側に到達したときの異常光と通常光のずれは0.1 μm 程度しかないので、本研究では複屈折の影響は無視できるものとして扱った。シミュレーションに先立ち、アルゴリズムの正確性を評価するため、屈折率 1.66、厚さ 1 μm のモデルを用いた屈折角検証を行い、スネルの法則から導出される理論値と、プログラムが出力する計算値を比較することで、実装したベクトル演算の正確性を確認した。

過去の研究における殻上でのカルサイトのエピタキシャル成長に関する実験（古川, 亀尾 2004）では、台形面がカルサイトの劈開面とほぼ一致することが示されている。本シミュレーション結果は、*B. bigelowii*の殻に入射した光が、その幾何学的な形態を反映して反対側へとほぼ直進することを示している。一方で、殻の周辺部では光が外側へ散乱する経路も観察された。光学顕微鏡写真（例えば萩野 2024）では、生物の周囲に影のような暗い領域が確認されるが、これは生物が「影を作る機能」を能動的に持っているというよりは、構造化されたカルサイト殻による光の屈折や散乱の結果である可能性が高く、この光学特性が細胞の光環境制御に寄与していることが示唆される。

古川 登, 亀尾 浩司 2004, 円石藻化石 *Braarudosphaera* 属と *Discoaster* 属の結晶学的方位. 日本岩石鉱物鉱床学会講演要旨

萩野 恭子 2024, 円石藻 *Braarudosphaera bigelowii* と ニトロプラスト研究のこれまで・これから. 藻類 72: 175–182

ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:30 ~ 14:00

[R2P-08] Mg-CO₂-H₂O系ハイドロマグネサイトの水素結合の圧力応答*飯塚 理子¹、樋木 斗我¹、中野 智志² (1. 早稲田大学、2. 物質・材料研究機構)

キーワード: ハイドロマグネサイト、圧力応答、水素結合、ラマン分光

炭酸塩鉱物は、炭酸イオン(CO₃²⁻)を基本構造単位として持ち、地球表層環境に広く分布する主要な造岩鉱物の一つである。これらは主に水の存在する環境下で生成し、堆積作用や岩石-水反応と密接に関係しているだけでなく、生物の殻や骨などのバイオミネラルとしても存在する。また、地殻中における炭素の重要な貯蔵庫として地球規模の炭素循環に大きく寄与し、大気中の二酸化炭素CO₂の量を削減するための有望な技術の一つである鉱物炭酸化の役割を担う点からも注目されている。これまで、マグネサイト(MgCO₃)、方解石(CaCO₃)、およびドロマイト[CaMg(CO₃)₂]に代表される炭酸塩鉱物の地質学的システムにおける生成および相転移のメカニズムについて、長年にわたり研究されてきた。とりわけマグネサイトは、マントルの大部分において最も安定な相であり、その高い融点ゆえに深部マントルまで沈み込み可能であることが分かっている。しかしながら、MgO-CO₂-H₂O系の水溶液中での反応においては、温度、CO₂分圧、およびpHや反応時間に応じて、マグネサイトの代わりにさまざまな結晶性の含水炭酸マグネシウムが生成される(例えばHänchen et al., 2008)。これらは、nesquehoniteグループ[MgCO₃·nH₂O]、hydromagnesiteグループ[Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·nH₂O]、およびartiniteグループ[Mg₂CO₃(OH)₂·nH₂O]の3つに分類され、温度変化に関する研究が多く報告されてきた。一方で、圧力変化に着目した研究は限られている。上記に述べたように含水マグネシウム炭酸塩は、CO₂を固定する能力を有し、さらに地球表層から沈み込み帯に至る炭素循環および、水循環を理解する上で重要な存在であると考えられる。本研究では、天然でも多く見られるハイドロマグネサイト(hydromagnesite, Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O)に着目し、室温高圧下における圧縮挙動および安定性を明らかにすることを目的とした。

水熱合成によって合成したhydromagnesiteを、X線回折(XRD)、赤外吸収分光(FT-IR)、およびラマン分光分析により評価した。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)に合成した試料を充填し、ラマン分光および放射光XRD測定による室温高圧下その場観察を行った。圧力媒体には、フッリナート、4:1メタノール-エタノール混合液、Heガスを用いた。18 GPaまでのラマンスペクトル測定の結果、炭酸基CO₃²⁻の対称伸縮振動に由来するラマンバンドは、低圧領域において分裂を示し、圧力の増加に伴い高波数側へシフトした後、約15 GPa付近で消失した。一方、結晶構造中の水酸基(OH⁻)に由来するラマンバンドは、低圧では高波数側へシフトし、6.3~8.2 GPaの境に低波数側へシフトし始め、10 GPa超の高圧領域でピークのブロード化が観測された。これらの挙動は、圧力上昇に伴う結晶構造中の水素結合環境の変化を反映していると考えられる。また、加圧および減圧過程においてラマンバンドの圧力応答はほぼ一致した。高圧下でのXRD測定を行い、ハイドロマグネサイトの格子定数および単位胞体積の圧力依存性を調べたところ、9 GPaの圧力下でも安定に存在しており、6 GPa付近でアモルファス化したと報告している先行研究(Yamamoto et al., 2018)とは異なる結果が得られた。用いた圧力媒体によるばらつきは見られるものの、格子定数や単位胞体積は単調に減少し、減圧過程で可逆的な変化を示した。

これらの結果は、本研究での圧力範囲において、明瞭な相転移や脱水反応が起きていないことを示唆している。一方で、CO₃²⁻に由来するラマンバンドの分裂および消失や、OH⁻に由来するラマンバンドの特徴的な圧力依存性から、加圧に伴い炭酸基の配置の変化や水素結合の環境の変化が生じており、これらがハイドロマグネサイトの構造安定性に強く影響していることが推測される。本研究は、含水炭酸塩鉱物の圧力安定性に関する理解を深めるとともに、地球

内部における炭素および水の輸送・固定機構を考える上で重要な知見を提供することが期待される。

ポスター | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:30 ~ 14:00

[R2P-09] 菱沸石の高圧挙動への圧力媒体の影響

* 樋木 斗我¹、飯塚 理子²、中野 智志³ (1. 早稲田大・院、2. 早稲田大、3. 物質・材料研究機構)

キーワード：菱沸石、圧力媒体、高圧挙動、放射光X線回折

沸石は、 SiO_4 および AlO_4 四面体が酸素原子を介して三次元的に連結した結晶性アルミノケイ酸塩であり、ナノスケールの細孔を有する。この細孔内には水分子や陽イオンを保持・交換する性質があり、吸着材やイオン交換体として広く利用されている。また、火星表層の粉塵やクレーター中での存在も示唆されていることから、惑星科学の観点からも注目されている鉱物である。

菱沸石は、4員環を介して二つの6員環が連結した骨格がABC配列で積層する構造を持つ。高圧下での挙動について、水や非貫入性のシリコンオイルを圧力媒体とした研究が報告されている(Kong et al. 2018; Leardini et al. 2013)。しかし、圧力媒体の違いが構造変化やアモルファス化に及ぼす影響については、十分に明らかになっていない。そこで本研究では、複数の圧力媒体を用いて室温高圧下における菱沸石の結晶構造および局所構造の変化を、放射光X線回折(XRD)およびラマン分光により解析し、圧力媒体が高圧挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

試料にはモロッコ産の天然菱沸石を用いた。高圧発生にはダイヤモンドアンビルセルを使用し、室温で加圧・減圧を行った。圧力媒体には H_2O 、 N_2 、Ar、メタノールおよびメタノール・エタノール混合溶液(4:1-ME)を用い、圧力はルビー蛍光法により決定した。 N_2 およびArは、物質・材料研究機構(NIMS)にて高圧ガス充填を行った。高エネルギー加速器研究機構PF, BL-18Cにおいて放射光XRDその場観察を行い、高圧下での結晶構造の変化を調べた。また、ラマン分光測定により各振動モードのピーク位置、半値幅および強度の変化から、局所構造の圧力変化を評価した。

H_2O および N_2 圧媒体を用いたラマン測定では、T-O-T伸縮振動に対応するピークが6-8 GPaで顕著にブロード化した。フォージャス沸石においても、同様の圧力域で4員環に対応する振動モードのブロード化が報告されている(Isambert et al. 2008)。菱沸石にも4員環が含まれることから、本研究で観測されたブロード化は、4員環を含む局所構造の歪みを反映している可能性がある。

粉末XRD測定では、 H_2O を圧力媒体とした場合、加圧に伴い単調に高角側へシフトした。約5-7 GPaから回折ピークの顕著なブロード化が進行し、約9 GPaでほぼ消失した。減圧後も回折ピークは回復せず、不可逆的なアモルファス化が生じたと考えられる。一方、 N_2 では約2.5 GPaまで低角側へシフトし、その後は10 GPa超まで明瞭な回折ピークを保持しながら高角側にシフトした。減圧後には回折ピークが回復し、構造変化は可逆的であることが示された。しかし、単位胞体積の明瞭な膨張は認められなかったことから、 N_2 分子は細孔内へ侵入するものの、格子全体を膨張させることなく異方的な構造変化を引き起こした可能性がある。一方、メタノールおよび4:1-MEでは低角側へのシフトに加え、単位胞体積の膨張も確認されたことから、分子侵入に伴う格子膨張が生じたと考えられる。この違いは、圧力媒体の分子サイズや極性の違いが関係している可能性がある。

以上より、菱沸石では6-8 GPa付近で4員環を含む局所構造の歪みが進行し始めることが示唆された。一方で、その後のアモルファス化圧力や構造変化の可逆性は圧力媒体に強く依存した。 H_2O では比較的低圧で不可逆的な構造の変化が生じたのに対し、 N_2 では高圧まで結晶性が保持され、減圧後も回折ピークが回復した。またメタノールおよび4:1-MEでは、細孔内への分子侵入に伴う格子の膨張が確認された。これらの結果から、圧力媒体の細孔内への侵入および骨格との相互作用が菱沸石の高圧挙動を支配する重要な要因であることが示された。

参考文献

Kong et al. (2018) *American Mineralogist*, 103, 207-215

Isambert et al. (2008) *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 5746-5752

Leardini et al. (2013) *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 52-61

ポスター | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

◆研究優秀発表賞エントリー

12:30 ~ 14:00

[R2P-10] 多形関係にある含水Mgホウ酸塩鉱物 *inderite*–*kurnakovite* の脱水過程における結晶構造の影響

*澁谷 耕大¹、興野 純² (1. 筑波大学 理工情報生命学術院生命地球科学研究群 (博士前期課程) 地球科学学位プログラム、2. 筑波大学 生命環境系)

キーワード：インデライト、クーナコバイト、ホウ酸塩鉱物、脱水、多形

【はじめに】

ホウ素は、耐熱ガラス・セラミックス、合金、放射線遮蔽材料、農薬など、産業的に極めて幅広い用途を有する重要元素である。そのため、ホウ素資源を安定的に確保し有効に利用するためには、ホウ酸塩鉱物の結晶化学および相安定性の理解が重要である。ホウ酸塩鉱物である *inderite* $\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は、*kurnakovite* と多形関係にある。いずれも、2つの BO_4 四面体と1つの BO_3 三角形が頂点共有してできる3員環に、6配位のMg八面体が結合したクラスターを基本単位としている。*Inderite*はこのクラスターが互いに孤立しており、 H_2O 分子を介した水素結合ネットワークによって三次元的に連結している。一方、*kurnakovite*はクラスター同士が鎖状に連結し、その鎖間を H_2O 分子の水素結合が連結している。したがって、*inderite*と *kurnakovite*はクラスターの結合様式が異なることから、両者は、ホウ酸塩鉱物の脱水における結晶構造特性が与える影響を明らかにするうえで重要な鉱物群である。そこで本研究では、*inderite*の脱水・相転移挙動を明らかにし、*kurnakovite*の実験結果と比較することで、ホウ酸塩鉱物の脱水過程に結晶構造が与える影響を検討した。

【実験方法】

本研究では *inderite* をメノウ乳鉢で粉砕し、各粉末試料を室温から1000°Cまでの各温度で1時間加熱した。これらの試料に対して *ex-situ* 高温放射光X線回折(XRD)をKEK-PF BL8Bにおいて実施した。

【結果】

Inderite は、100°Cまでは主要な回折ピーク強度は維持され、120°Cから主要ピークの強度が減少し、100°Cにおける強度の約1/20以下まで低下した。その後、わずかに残存した微弱なピークも160°Cでほぼ消失した。200~600°Cの温度域では回折ピークは見られず、ほぼ完全な非晶質状態を示した。700°Cで回折ピークが出現し再結晶化が確認され、*t*- $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ および *m*- $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ と同定された。800~900°Cでは *t*- $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ および *m*- $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ の回折強度の増大がみられ、1000°Cでは多数の新たな回折ピークが出現し、一部の既存ピークにわずかな位置のシフトが認められた。

【考察】

Kurnakovite の *ex-situ* 高温XRDの結果と比較すると、*kurnakovite* は100°Cまで主要な回折ピークの強度を保ち、120°Cで主要ピークの強度が減少し、140°Cで完全に消失する (Yamaguchi et al., 2026 投稿中)。また、TG-DTAから、*kurnakovite* は140°C付近で $4\text{H}_2\text{O}$ に相当する脱水が起こり、それに伴って非晶質化することが示されている。一方、*inderite* については、TG-DTAから150°C付近で $5\text{H}_2\text{O}$ に相当する脱水が起こることが報告されている (Figen et al., 2010)。本研究の結果から、*inderite* は120°Cから回折ピーク強度が大きく低下し、160°Cでほぼ完全に消失することが明らかになった。両鉱物の脱水特性を比較すると、*inderite* では孤立したクラスターが水素結合によって三次元的に連結した構造である。そのため、120°C付近からクラスター間の水分子が脱離し始めることで、結晶構造の長距離秩序が失われる可能性がある。一方、

kurnakoviteでは、クラスターが鎖状に連結しているため、鎖間の水分子が脱離しても鎖構造が一定程度維持される可能性がある。その結果、kurnakoviteではピーク強度の低下から完全な非晶質化までが、inderiteよりも急激に進行した可能性がある。非晶質化の挙動については、両鉱物に高い共通性が認められた。Kurnakoviteは140～650°Cの範囲で非晶質状態を示し、inderiteも200～600°Cでほぼ完全な非晶質状態を示した。また、kurnakoviteは650～700°C付近から、t-Mg₂B₂O₅およびm-Mg₂B₂O₅が形成され、inderiteも700°Cで同様の相が形成されたことから、両鉱物の再結晶化温度はほぼ同じであると言える。したがって、両者は脱水反応・脱水酸基反応後、最終的には同一の無水ホウ酸マグネシウム相に再結晶化すると考えられる。以上の結果から、多形関係にあるinderiteとkurnakoviteは、脱水初期の構造変化には明確な相違が認められた。一方、非晶質化を経て再結晶化に至る温度域や無水相の形成過程には高い共通性が認められた。今後は、単結晶XRDやTG/DTAなどを組み合わせ、inderiteの脱水相への転移過程を詳細に解明し、ホウ酸塩鉱物の脱水における結晶構造の役割を検討していく。

ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:30 ~ 14:00

[R2P-11] 放射光単結晶X線異常分散法によるイゾクレーク鉱中のPb/Bi分布観察

*栗林 貴弘¹、杉山 和正² (1. 東北大学・院理、2. 東北大学・金研)キーワード: 異常散乱法、硫塩鉱物、イゾクレーク鉱、PbL_{III}吸収端

はじめに 硫塩鉱物の一般的な組成式は $A_mB_nX_p$ で記述され、Aには金属陽イオン(Cu^+ , Ag^+ , Pb^{2+} など)、Bには構造中で陽イオンとして振る舞う半金属(As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Te^{4+})、Xにはカルコゲン (S^{2-} , Se^{2-} など) が入る。硫塩鉱物の構造では、 As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} などの元素が孤立電子対を持つために、これら元素と周囲のSが結合する場合にSの配置が非対称に大きく歪んだ配位多面体となる特徴がある。今回研究対象とするイゾクレーク鉱は硫塩鉱物の一種であり、その分類では第四グループ内のロッド状構造を持つ独自複合モジュールグループに該当する。この鉱物の理想的な化学組成式は $Pb_{27}(Cu,Fe,Ag)_2(Sb,Bi)_{19}S_{57}$ であるが、RRUFFの鉱物リストでは、その化学組成式は $Pb_{26.4}(Cu,Fe)_2(Sb,Bi)_{19.6}S_{57}$ で示され、結晶構造は空間群 $Pnnm$ に属する。この鉱物は、コベル鉱 $[Pb_{11}(Cu,Fe)_2(Bi,Sb)_{15}S_{35}]$ グループに細分化されており、ギーゼン鉱 $[Pb_{27}(Cu,Fe,Ag)_2(Bi,Sb)_{19}S_{57}]$ と固溶体の関係にあるとされている。イゾクレーク鉱の構造は、Makovicky and Mumme (1986)やArmbruster and Hummel (1987)により報告されているが、隣接元素のPbおよびBiに関しては通常のX線回折実験では区別が難しく、構造解析は未完了である。この系列の天然試料では一部のPb席がBiに置換されると(Cu,Ag,Fe)席に分布する元素種と連動した置換がなされる。そのため、どのように置換されるのかという点は鉱物の分類上本質的に極めて重要な情報である。特に、対象とするイゾクレーク鉱ーギーゼン鉱系列ではPb/Biの組成比が分類の基準とされるが、組成比だけでは本質的な分類はできず、どの席でPb/Biの占有が生じるのかを考えた上での分類が必要である。本研究では、放射光単結晶X線異常散乱(SOR-SC-AXS)法を用いて、PbL_{III}の吸収端近傍でX線回折実験を行い、イゾクレーク鉱中のPbの分布について直接的な観察を試みたので、その結果について報告する。

実験 試料には、スウェーデン、Vena鉱山産のイゾクレーク鉱を使用した。SOR-SC-AXS実験は、つくば市の放射光共同利用施設KEK, PFのBL-10Aで行った。BL-10A設置の垂直型四軸X線回折装置では、約7 - 24 keVのX線エネルギーを用いた実験が可能である。特に2.5 GeVのBM(偏向電磁石)ビームラインではPbL_{III}線の吸収端(13.035 keV)は、輝度が高いエネルギー領域であり、AXS実験に必要な強度積算にも有利である。AXS実験では、まずPbSのXANESスペクトルを測定し、PbL_{III}の吸収端位置を決定後、吸収端から15 eV低エネルギーの波長を選択し回折実験を行った。強度測定は独立空間 ($\sin\theta/\lambda < 0.71$) に対して行った。

結果と考察 イゾクレーク鉱構造で、Pb/Biの混合サイトの存在を示唆する結果を得ており、現在、このPb/Bi混合サイトの配位環境の特徴について検討を進めている。イゾクレーク鉱のBiは、Sb/Biサイトに分布する場合と、Pb/Biサイトに分布する場合があることを実験的に確定した今回の結果は、硫塩鉱物の分類上非常に重要な知見であると考えられる。また、このようなPb/Bi混合サイトの存在は、硫塩鉱物における支配的構成要素規則(dominant constituent則)に対して新しい知見となると考えられる。

ポスター | R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2：結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:30 ~ 14:00

[R2P-12] 東青ヶ島海底熱水孔に観察されるグリグ鉱の磁気特性

*氏家 蓮¹、栗林 貴弘¹、長瀬 敏郎⁴、長瀬 祥子²、梶原 碧¹、佐藤 哲郎³、山本 裕二³ (1. 東北大・院理、2. 東北大・メディカルメガバンク機構、3. 高知大・海洋コア研、4. 東北大・総学博)

キーワード：グリグ鉱、単磁区構造、海底熱水孔

[はじめに]

グリグ鉱(greigite)はフェリ磁性体を示す鉄硫化鉱物であり、古地磁気記録の解釈に関わる重要な磁性鉱物である。堆積性および合成グリグ鉱の磁気特性は報告されている一方、海底熱水環境で形成された天然グリグ鉱については知見が限られている。

海底熱水環境では、温度・流体組成・酸化還元状態が大きく変化するため、グリグ鉱の組織や磁気特性が堆積性・合成試料とは異なる可能性がある。本研究では、東青ヶ島海底熱水噴出孔で採取されたグリグ鉱について、鉱物組織観察と磁気測定により、その磁気的特徴を明らかにする。

[試料・実験方法]

2021年に、東北海洋生態系研究調査船「新青丸」による研究調査航海(KS21-20)が行われ、東青ヶ島海丘カルデラ熱水域のアクティブチムニーや硫化物マウンドから鉱石試料(2134R01)が採取された。この採取試料を用いた。岩石組織の観察には、偏光顕微鏡を用いた。さらに、走査型電子顕微鏡(JEOL JEM-7001)に付随した電子線後方散乱回折装置(Oxford, Aztec EBSD system)を使用して、グリグ鉱組織の解析を行った。磁気測定では、高知コアセンターに設置されている振動試料磁力計(Princeton Meas. Co., MicroMag 3900, Vibrating Sample Magnetometer : VSM)を使用し、ヒステリシス曲線、バックフィールド曲線、一次反転曲線(First-Order Reversal Curve : FORC)を取得した。ヒステリシス曲線とバックフィールド曲線から、磁気パラメータを取得し、Dayプロットに挿入した。また、FORCデータの解析には、FORCinel(version 3.08)を使用した。

[結果・考察]

偏光顕微鏡下では、グリグ鉱は赤みがかったクリーム色を呈する。また、グリグ鉱は球状もしくは自形を呈し、EBSD測定は、球状グリグ鉱が、複数の結晶からなる球晶であることを示している。結晶の最大粒径は約20 μ mである。磁気測定では、S字状のヒステリシス曲線が得られた。Dayプロットでは、グリグ鉱がSD(Single Domain)-PSD(Pseudo Single Domain)の範囲にプロットされる。FORC図からは、測定したグリグ鉱が主にSD構造をもち、一部のグリグ鉱が磁壁をもつことが示唆される。

堆積環境起源のグリグ鉱は、SD構造をもつことが一般的である(例えば、Roberts, 1995)が、今回、一部のグリグ鉱が磁壁をもつことが確認された。これは、海底熱水環境起源と堆積環境起源では、グリグ鉱の形成環境が異なっているためであり、それによって、グリグ鉱の磁気特性に違いが生まれたと考えられる。

[引用]

Roberts, A. P. (1995). Earth and Planetary Science Letters, 134(3-4), 227-236.

ポスター | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

2026年9月25日(金) 12:30 ~ 14:00 | ポスター (336, 340, 341号室)

R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

12:30 ~ 14:00

[R2P-13] AlPO_4 -5の不整合構造とその安定性*小松 一生¹、池田 拓史²、小平 哲也² (1. 東京大学、2. 産総研)キーワード: AlPO_4 -5、不整合構造、X線回折

代表的なAFI型ゼオライトの一つである AlPO_4 -5は、分子吸着や触媒などへの応用から広く研究されている。しかし、その結晶構造については長年にわたり議論が続いており、空間群 $P6cc$ を持つ平均構造が提案される一方で、局所的な対称性低下や動的揺らぎの存在が指摘されてきた(例えばKlap et al., 1998)。近年、放射光X線回折により $q \simeq 0.37c^*$ の衛星反射が報告され、 AlPO_4 -5が不整合変調構造を有することが示唆されたが(Lotti et al., 2016)、その詳細な構造解析や変調構造の安定性については明らかにされていない。本研究では、約100 μm の大型単結晶を用いた単結晶X線回折測定により、 AlPO_4 -5の不整合変調構造を詳細に解析するとともに、高温・真空下でのラマン分光および温度可変X線回折測定を組み合わせることで、変調構造と細孔内水分子との関係を調べた。常圧下での単結晶X線回折測定では弱い衛星反射が観測され、その強度は真空下で著しく増大することが明らかとなった。衛星反射は335(5) K以上で消失する一方、室温まで冷却すると再び強度が増大した。O-H伸縮振動領域のラマン分光測定の結果から、衛星反射の出現は細孔内水分子の脱離に起因することが示された。変調構造の起源を明らかにするため、脱水した試料を用いた単結晶X線回折実験を実施した。その結果、変調ベクトル $q = 0.36710(5)c^*$ をもつ二次衛星反射までの回折データの取得に成功した。二次衛星反射まで含めた消滅則の解析から、(3+1)次元超空間群は $P6(00\gamma)h$ と制約された。Charge flip法を用いて初期構造パラメータを導出し、この構造モデルに基づき二次までの変位変調パラメータを精密化した結果、変調構造は AlO_4 および PO_4 四面体の相関した回転変位に由来することが示された。