



一般社団法人  
**日本鉱物科学会**  
**2017年年会 講演要旨**

**The Abstracts with Program  
2017 Annual Meeting of  
Japan Association of Mineralogical  
Sciences**

**期日：2017年9月12日(火)～9月14日(木)**  
**会場：愛媛大学城北キャンパス**

**12-14 September, 2017 Ehime University**

**Japan Association of Mineralogical Sciences**  
c/o Graduate School of Sciences, Tohoku University, Aoba, Sendai 980-8578, Japan

© Japan Association of Mineralogical Sciences 2017  
(無断転載，複写を禁ず)

[Home](#)[English](#)[会場・日程](#)[会期中の行事](#)[各種費用と送金方法](#)[セッション概要一覧](#)[WEB講演申込み方法](#)[講演要旨原稿作成](#)[口頭・ポスター発表](#)[プログラム](#)[講演要旨集](#)[研究発表優秀賞](#)[巡検](#)[宿泊予約](#)[展示紹介](#)[お問い合わせ](#)*Updated Aug, 18 2017***★2017年年会プログラムを公開しました★**

⇒クリックすると「日本鉱物科学会 2017年会・総会 タイムテーブル」の画面が出ます。

**プログラム****日程表****発表会場図****キャンパス案内図**

上記の印刷用ファイルをご希望の場合は、それぞれクリックしてダウンロードして印刷して下さい。

**会期中の行事**

9月12日(火) 9:00～10:10	一般社団法人日本鉱物科学会定時総会・授賞式 会場:南加記念ホール
	受賞者講演 会場:南加記念ホール
10:15～10:45	日本鉱物科学会賞第16回受賞者 大藤弘明会員
10:45～11:15	日本鉱物科学会賞第17回受賞者 川本竜彦会員
11:20～11:40	日本鉱物科学会研究奨励賞第21回受賞者 境 毅会員
11:40～12:00	日本鉱物科学会研究奨励賞第22回受賞者 越後拓哉会員
17:00～18:00	一般社団法人日本鉱物科学会第1回理事会
18:30～20:30	懇親会(愛媛大学学生会間生協食堂)
9月14日(木)15:30-16:30	研究発表優秀賞授賞式クロージングセレモニー エントリーした学生会員発表者はクロージングセレモニーに是非出席して下さい。 会場:南加記念ホール
17:00-18:30	YMOショートコース
9月15日(金)巡検日帰り実施	愛媛県西条市市之川鉱山 後援:日本地質学会)
年会開催期間中前後:愛媛大学ミュージアムでは、 <b>特別展示「日本の石・愛媛の石・愛媛大の石」</b> が開催 中	

2017 Copyright © Japan Association of Mineralogical Sciences. All Right Reserved





## 会場・日程

[会期中の行事](#)
[各種費用と送金方法](#)
[セッション概要一覧](#)
[WEB講演申込み方法](#)
[講演要旨原稿作成](#)
[口頭・ポスター発表](#)
[プログラム](#)
[講演要旨集](#)
[研究発表優秀賞](#)
[巡検](#)
[宿泊予約 終了](#)
[展示業者紹介⇒](#)
[お問い合わせ](#)

## ★2017年年会プログラム、講演要旨(認証制)を公開しました



⇒クリックすると「日本鉱物科学会 2017年会・総会 タイムテーブル」の画面が出てきます。  
(少々時間がかかります)

## プログラム

[日程表](#)
[発表会場図](#)
[キャンパス案内図](#)

上記の印刷用ファイルをご希望の場合は、それぞれクリックしてダウンロードして印刷して下さい。

お願い：講演要旨は参加登録費を納めた方のみへWEB上で認証制で閲覧していただきますので、年会会場内では自分でネット環境を準備してください。また以下お知らせします。

<愛媛大学のネット環境は以下の通りです。>

1. eduroam: 愛媛大学で利用可能です。
2. 教育研究機関以外の方で、eduroamが使えない人に対して、愛媛大学では、Ehime Free WiFiも利用可能です。詳しくは以下をご覧ください。

<https://www.pref.ehime.jp/h12600/wifi/osirase260806.html>

3. 愛媛大学無線ネットワークについては、

<http://web.cite.ehime-u.ac.jp/network/musen-net/>

## ■会場：開催期間

会場：愛媛大学城北キャンパス理学部講義棟など  
〒790-8577 松山市文京町2-5

★愛媛大学アクセスマップ⇒クリック

★愛媛大学城北キャンパス理学部講義棟など予定会場図 ⇒クリック

開催期間：2017年9月12日(火)～9月14日(木)

## ■今年度年会のお知らせ

ポスター用のボードのサイズが変更になりました。

横 ~~110~~ 90cm × 縦 ~~162~~ 210 cm です。

1) 9月15日(金) 日帰り巡検「西条市 市之川鉱山」(日本地質学会後援)を実施。

2) 学生正会員を対象とした「研究発表優秀賞」の審査

従来のポスター発表に加え口頭発表も審査対象になり、受賞者には奨励金を授与します。→詳細

3) スペシャルセッション3件、レギュラーセッション8件

4) 昨年以前に非会員(共著者は会員)で発表した方は今年度は非会員

~~で講演発表することはできません。7月7日まで~~早めに日本鉱物科学会  
~~へ入会手続きをして下さい。入会申込み書 サイトへ~~タリッタ **終了し**  
**ました。**

5) 資源地質学会と「R7:岩石・鉱物・鉱床一般」セッションを共催します。  
**→詳細**

6) 今年は、最終日14日15:30-16:30まで**南加記念ホールでクロージン**  
**グセレモニーを** 実施して「研究発表優秀賞」の結果を発表して授賞式を  
行うことに決定しました。

**エントリーした学生会員発表者はクロージングセレモニーに是非ご出席**  
**ください。**

7) 愛媛大学ミュージアムでは、特別展示「日本の石・愛媛の石・愛媛大  
の石」を開催いたします。**→詳細**

## 日本鉱物科学会 2017年会・総会 タイムテーブル

期日：2017年9月12日（火）～9月14日（木） 会場：愛媛大学 城北キャンパス 理学部

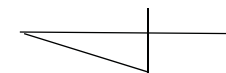
講義棟等（クリックして発表会場図へ）

講演発表プログラムは、タイムテーブル内の各セッションのセルをクリックして、セッションごとをご覧ください。なお、このシステム内で著者名などでの検索機能はありません。

月日	会場	9:00	9:30	10:00	10:30	11:00	11:30	12:00	12:30	13:00	13:30	14:00	14:30	15:00	15:30	16:00	16:30	17:00	17:30
9/11 (月)	S21 室																IMA分科会 16:00-17:00		
9/12 (火)	南加 記念 ホール	総会・授賞式 (9:00-10:10)			受賞講演 (10:15-12:00)														
	S32 室										R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・ 応用鉱物 14:00-17:00								
	S31 室										R8: 変成岩とテクトニクス 14:00-16:30								
	S21 室							JMPS編集委員会 12:10-13:00			将来企画委員会 13:00-13:50			R4: 地球表層・環境・生命 14:00-15:30			理事会 17:00-18:00		
	S23 室	ポスター：R2(18件),R4(6件),研究発表賞エントリーポスター(7件) 9:00-17:00(コアタイム：12:00-14:00)																	
	S24 室																		
	愛媛 大学 生協 食堂																		
9/13 (水)	S32 室	R1: 鉱物記載・分析評価 09:00-12:00									R1: 鉱物記載・分析 評価 14:00-15:15			新鉱物 委員会 15:15-15:30					
	S31 室	S3: 放射光X線と中性子線の鉱物科学 への応用 09:00-12:05									S2: 岩石-水相互作用 14:00-16:15								
	S21 室	R5: 地球外物質 09:00-12:00						GKK編 集 委員会 12:00-12:30			R5: 地球外物質 14:00-16:15								
	S23 室	ポスター：R1(14件),R8(5件),S2(5件),R5(2件),研究発表賞エントリーポスター (8件：14 日のR3、R6の2件含む) 9:00-17:00(コアタイム：12:00-14:00)																	
9/14 (木)	南加 記念 ホール																クロージング セレモニー 15:30-16:30		
	S32 室	R3: 高圧科学・地球深部 09:00-12:00									R3: 高圧科学・地球 深部 14:00-15:15								
	S31 室	R6: 深成岩・火山岩及びサブタクシ ョン ファクトリー 09:00-11:45									S1: 火成作用に関する物 質科学の新展開 14:00-15:15						YM 17:00-		
	S21 室	R7: 岩石・鉱物・鉱床一般 9:30-12:00						研究発表優秀賞 選考委員会 12:30-14:00											
	S23 室	ポスター：R3(5件),R6(8件),S1(5件),R7(4件),研究発表賞エントリーポスターR3、R6 の2件の審査は13日のコアタイムに行います 9:00-15:00 (コアタイム：12:00-14:00)												15:00 撤 去					
9/15 (金)	巡検	9月15日 愛媛県西条市市之川輝安鉱鉱山の見学 (8:30 愛媛大学城北キャンパス正門出発、17:00愛媛大学正門前解散)																	
	備考	・理学部講義棟等発表会場図 ・受付：S11室(8:30～16:00, 最終日15:00終了) ・LOC本部控室：S12室 ・PC準備所：S14及びS33室 ・企業展示：S22室 R7: 岩石・鉱物・鉱床一般：資源地質学会と共催セッション																	

理学部本館

# 日本鉱物科学会2017年年会 講演会場 理学部講義棟・数学棟



お願い: 講演会場以外は立ち入らない様にお願いします。



会議日程: S21室: 9/11(月) 16:00-17:00 IMA分科会 9/12(火) 12:10-13:00 JMPS編集委員会, 13:00-13:50 将来企画委員会, 17:00-18:00 第1回理事会 9/13(水) 12:15-12:45 GKK編集委員会, 9/14(木) 12:30-14:00 研究発表優秀賞選考委員会 S32室: 9/13(水) 15:15-15:30 新鉱物委員会

# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

### ■ 2017/09/12 14:00-17:00 S32室

座長：阿部健康（14:00～14:45）

#### 14:00 R2-01 Indialite / cordierite ガラスセラミックスの低温同時焼結基板(LTCC)への応用（15分）

\*大里 斉（名古屋産業科学研究所, オウル大学 フィンランド） Varghese Jobin（オウル大学 フィンランド） Heli Jantunen（オウル大学 フィンランド）

#### 14:15 R2-02 フラックス法による石英とトリディマイトの成長実験（15分）

\*阿部 利弥（山口大学）

#### 14:30 R2-03 高密度錫石多結晶体の合成と酸素欠陥化学（15分）

\*坂口 勲（物質・材料研究機構） 黒田 みなみ（北海道大学） 永田 肇（東京理科大学） 渡辺 明男（物質・材料研究機構）

座長：小松一生（14:45～15:30）

#### 14:45 R2-04 珪酸塩融体の組成・圧力による形態変化（15分）

\*則竹 史哉（山梨大学大学院総合研究部工学域）

#### 15:00 R2-05 ラセン成長と2次元核成長の競合（15分）

\*北村 雅夫（無所属）

#### 15:15 R2-06 天然ダイヤモンド、キューボイド～バラスの結晶化組織（15分）

\*大藤 弘明（愛媛大学） 竹田 侑平（愛媛大学） 鍵 裕之（東京大学）

座長：興野純（15:30～16:15）

#### ★ 15:30 R2-07 灰重石-パウエル石系固溶体の単結晶構造解析（15分）

\*山下 紅弓（熊本大学） 吉朝 朗（熊本大学） 宮崎 晴菜（） 徳田 誠（熊本大学） 鳥羽瀬 翼（熊本大学） 磯部 博志（熊本大学） 西山 忠男（熊本大学） 杉山 和正（東北大学） 宮脇 律郎（国立科学博物館）

#### 15:45 R2-08 ラッセル鉱 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) の構造：原子の変位、構造の同一性、及びビスマスの孤立電子対電子密度（15分）

\*奥寺 浩樹（金沢大学自然システム学系） 酒井 柚佳（金沢大学自然システム学系） 武田 博明（東京工業大学物質理工学院）

#### 16:00 R2-09 日本産ジェダイト：歴史と特徴、および他の産地との比較（15分）

\*阿依 アヒマディ（Tokyo Gem Science 合同会社） 猿渡 和子（GIA） 桂田 祐介（GIA）

座長：奥寺浩樹（16:15～17:00）

#### 16:15 R2-10 4 GPa付近におけるローソン石の高圧相転移（15分）

\*岡本 啓太郎（東北大学大学院理学研究科） 栗林 貴弘（東北大学大学院理学研究科） 長瀬 敏郎（東北大学総合学術博物館）

#### 16:30 R2-11 Hydration mechanism of ringwoodite resolved by high-resolution single crystal neutron diffraction（15分）

\*Purevjav Narangoo (Okayama University) Okuchi Takuo (Okayama University) Wang Xiaoping (Oak Ridge National Laboratory) Hoffmann Christina (Oak Ridge National Laboratory)

#### 16:45 R2-12 $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の J-PARC 中性子回折実験による高圧・高温での磁気転移、構造転移の解析（15分）

\*山中 高光（中国高圧科学技術研究中心） 服部 高典（日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 物質・生命科学ディビジョン） 小松 一生（東京大学大学院理学系地球惑星科学施設） 三河内 岳（東京大学大学院理学系地球惑星科学） 石川 喜久（高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 東海キャンパス） 毛 河光（中国高圧科学技術研究中心）

# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R8: 変成岩とテクトニクス

■ 2017/09/12 14:00-16:30 S31室

座長：遠藤俊祐（14:00～15:15）

**14:00 R8-01** モンゴル国・湖水地域の超高压エクロジャイト（15分）

\*苗村 康輔（名古屋大学博物館） オトコンコ ジャフハラン（モンゴル科学技術大学） 中村 大輔（岡山大学理学部）

**14:15 R8-02** カレドニア造山帯トロムセ・ナップに産する珪長質片麻岩中のジルコン年代学（15分）

\*門田 康弘（京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻） 平島 崇男（京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻） 加藤 涼介（九州大学大学院地球社会統合科学府比較社会文化研究院） 小山内 康人（九州大学大学院地球社会統合科学府比較社会文化研究院） 中野 伸彦（九州大学大学院地球社会統合科学府比較社会文化研究院） 足立 達朗（九州大学大学院地球社会統合科学府比較社会文化研究院） 坂田 周平（学習院大学大学院理学研究科化学専攻） 大林 秀行（京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻） 平田 岳史（京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻） Majka Jaroslaw（ウブサラ大学地球科学専攻） Janak Marian（スロバキア科学アカデミー地球科学院）

★ **14:30 R8-03** スリランカ・ハイランド岩体およびワンニ岩体に分布する高温変成岩の地球化学的・年代学的特徴と形成テクトニクス（15分）

\*北野 一平（九州大学大学院地球社会統合科学府） 小山内 康人（九州大学大学院比較社会文化研究院） 中野 伸彦（九州大学大学院比較社会文化研究院） 足立 達朗（九州大学大学院比較社会文化研究院）

**14:45 R8-04** Deformation microstructure and chemical zoning in cataclastic garnet porphyroclast of a pseudotachylite-ultramylonite granitic gneiss from Eastern Ghats, India（15分）

\*Das Kaushik（Hiroshima University, Graduate School of Science） Tomioka Naotaka（JAMSTEC, Kochi Core Center） Ganguly Proloy（Presidency University, India） Ghosh Gautam（Presidency University, India） Bose Sankar（Presidency University, India）

**15:00 R8-05** ミャンマー、Mogok変成帯のグラニュライト相変炭酸塩岩に記録された変成流体の変化（15分）

Ye Kyaw Thu（Agway Univ., Myanmar） \*榎並 正樹（名古屋大学, ISEE）

座長：苗村康輔（15:15～16:30）

**15:15 R8-06** 四国三波川帯汗見川地域におけるエクロジャイトユニット境界（15分）

\*田口 知樹（京都大学大学院 理学研究科） 榎並 正樹（名古屋大学 宇宙地球環境研究所）

**15:30 R8-07** 三波川帯・高越地域のローソン石を含むざくろ石藍閃石片岩の変成履歴（15分）

\*遠藤 俊祐（島根大学大学院総合理工学研究科地球資源環境学領域） 田中 大海（島根大学大学院総合理工学研究科地球資源環境学領域） 高須 晃（島根大学大学院総合理工学研究科地球資源環境学領域）

**15:45 R8-08** Eclogitic metabasite as a block within the serpentinite body in the Gotsu area, Suo metamorphic belt, SW Japan（15分）

\*Kabir Md（Shimane University） Takasu Akira（Shimane University） Endo Shunsuke（Shimane University）

**16:00 R8-09** ざくろ石のケリファイト化はいかなる速さで起こるのか：ざくろ石累帯構造からの制約（15分）

\*小畑 正明（京都大学大学院理学研究科）

**16:15 R8-10** 過剰アルゴン波（15分）

\*板谷 徹丸（蒜山地質年代学研究所）



# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R4: 地球表層・環境・生命

■ 2017/09/12 14:00-15:30 S21室

座長：福士圭介（14:00～15:30）

**14:00 R4-01 セシウム含有微粒子の同位体特性とナノ組織－福島第一原発からのウランと核分裂核種の放出－（15分）**

\*宇都宮 聡（九州大学大学院理学研究院化学部門） 井元 純平（九州大学大学院理学研究院化学部門） 落合 朝須美（九州大学大学院理学研究院化学部門） 古木 元気（九州大学大学院理学研究院化学部門） 池原 遼平（九州大学大学院理学研究院化学部門） 末武 瑞樹（九州大学大学院理学研究院化学部門） 山崎 信哉（筑波大学） 堀江 憲治（国立極地研） 竹原 真美（国立極地研） 大貫 敏彦（東京工業大学） 難波 謙二（福島大学） Law Gareth (University of Manchester) Brambow Bernd (University of Nates) Ewing Rodney (Stanford University)

**14:15 R4-02 福島第一原子力発電所から環境中に放出された燃料フラグメント（15分）**

\*落合 朝須美（九州大学） 井元 純平（九州大学） 古木 元気（九州大学） 池原 遼平（九州大学） 末武 瑞樹（九州大学） 山崎 信哉（筑波大学） 大貫 敏彦（東京工業大学） Grambow Bernd (ナント大学) Law Gareth (マンチェスター大学) Ewing Rodney (スタンフォード大学) 宇都宮 聡（九州大学）

★ **14:30 R4-03 局所分析による風化黒雲母中のバーミキュライト層と鉄価数の空間分布に関する考察（15分）**

\*菊池 亮佑（東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻） 向井 広樹（東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻） 市村 康治（東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻） 高橋 嘉夫（東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻） 酒井 陽一（大同大学教養部化学教室） 小暮 敏博（東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻）

**14:45 R4-04 鉱物の溶解にともなうpH変化の2次元イメージング（15分）**

\*川野 潤（北海道大学大学院・理学研究院） 西村 楓（北海道大学・理学部） 豊福 高志（海洋研究開発機構） 長井 裕季子（海洋研究開発機構） 河田 佐知子（海洋研究開発機構） Teng Henry (ジョージワシントン大学) 永井 隆哉（北海道大学大学院・理学研究院）

**15:00 R4-05 微生物細胞の局在化で解明する地球規模で進行する鉱物－水反応のフロント（15分）**

\*鈴木 庸平（東大・院理）

**15:15 R4-06 粘土鉱物共存下での核酸塩基とリボースからヌクレオシド合成の可能性（15分）**

\*橋爪 秀夫（国立研究開発法人物質・材料研究機構） テン ベニー（ランドケアリサーチ 新西蘭） ガースト シャリー（王立海洋研究所 和蘭陀） 藤井 和子（国立研究開発法人物質・材料研究機構）



# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（ポスター発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

■ 2017/09/12 09:00-17:00 S23室S24室

### R2-P01 カンラン石ナノ多結晶体の焼結

\*坪川 祐美子 (横浜国立大学大学院 環境情報) 石川 正弘 (横浜国立大学大学院 環境情報)

### R2-P02 加熱処理によるガラス海綿及びシリカゲルの構造変化

\*福島 義博 (金沢大学) 奥野 正幸 (金沢大学) 荒砂 茜 (金沢大学) 水上 知行 (金沢大学) 木川 雅仁 (金沢大学) 伊藤 暢晃 (北陸先端科学技術大学院大学)

### R2-P03 $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系フラックスで合成したモナズ石 $\text{CePO}_4$ の単結晶X線構造解析:格子間席への不純物固溶の検討

\*阿部 健康 (日本原子力研究開発機構 廃棄物安全研究グループ) 栗林 貴弘 (東北大学大学院 理学研究科 地学専攻) 中村 美千彦 (東北大学大学院 理学研究科 地学専攻)

### R2-P04 Na-GTS型チタノシリケートの $\text{Er}^{3+}$ 交換体の作製とその陽イオン分布

\*藤原 恵子 (山口大学大学院創成科学研究科・化学系専攻) 谷本 良平 (山口大学大学院創成科学研究科・化学系専攻) 中塚 晃彦 (山口大学大学院創成科学研究科・化学系専攻)

### R2-P05 ケイ酸塩鉱物中のSiとAlのX線光電子分光分析

\*瀬山 春彦 (国立環境研究所)

### R2-P06 熱水反応実験におけるSi-Al系粘土鉱物の産状と組織変化

\*實藤 俊郎 (熊本大学大学院 自然科学研究科) 磯部 博志 (熊本大学大学院 先端科学研究部)

### ★ R2-P07 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Fe}^{3+}\text{AlSiO}_7$ 合成メリライトにおけるCa-Srのイオン置換による構造変化

\*尾黒 杏 (金沢大学) 瀧田 麻希 (金沢大学) 赤坂 正秀 (島根大学) 奥寺 浩樹 (金沢大学) 奥野 正幸 (金沢大学)

### R2-P08 田上山ペグマタイトに産する水晶のカソードルミネッセンス観察

\*大井 修吾 (滋賀大学教育学部) 松本 義弘 (滋賀大学教育学部)

### ★ R2-P09 マダガスカル産低対称化電気石の鉱物学的特徴

\*吉見 桃子 (東北大・院理) 栗林 貴弘 (東北大・院理) 長瀬 敏郎 (東北大・博物館)

### R2-P10 X線異常散乱法を用いたviridineの結晶構造解析

\*谷 祐樹 (東北大学金属材料研究所 杉山研究室) 有馬 寛 (東北大学金属材料研究所 杉山研究室) 杉山 和正 (東北大学金属材料研究所 杉山研究室) 吉朝 朗 (熊本大学 大学院自然科学研究科)

### R2-P11 XAFS法による元素の局所構造解析と濃集過程の推定: K-T境界粘土層中のSb, Asについて

\*本宮 秀朋 (熊本大・自然科学) 鳥羽瀬 翼 (熊本大・自然科学) 吉朝 朗 (熊本大・自然科学) 磯部 博志 (熊本大・自然科学) 奥部 真樹 (東北大・金研) 有馬 寛 (東北大・金研) 杉山 和正 (東北大・金研) 宮脇 律郎 (国立科学博物館)

### ★ R2-P12 X線異常分散法による、らせん対称性をもつ鉱物のキラリティの決定

\*鷲海 太郎 (東北大学金属材料研究所) 奥部 真樹 (東北大学金属材料研究所) 有馬 寛 (東北大学金属材料研究所) 長瀬 敏郎 (東北大学博物館) 杉山 和正 (東北大学金属材料研究所)

### R2-P13 塩酸処理によるラッセル鉱の構造変化

\*酒井 柚佳 (金沢大学) 奥寺 浩樹 (金沢大学) 荒砂 茜 (金沢大学) 武田 博明 (東京工業大学)

### R2-P14 温度変化による $\text{SrGeO}_3$ 高压ペロブスカイト相の結晶構造変化

\*中塚 晃彦 (山口大学大学院創成科学研究科) 大高 理 (大阪大学大学院理学研究科) 藤原 恵子 (山口大学大学院創成科学研究科) 吉朝 朗 (熊本大学大学院創成科学研究科)

### ★ R2-P15 高压、高電場下における氷VII相の中性子回折実験

\*山根 峻 (東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設) 小松 一生 (東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設) 鍵 裕之 (東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設) Helen Maynard-Casely (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) Stan Lee (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) Norman Booth (Australian Nuclear Science and Technology Organisation)

### R2-P16 示差熱分析を利用した変成岩中天然炭質物の不均一再結晶プロセスの評価

\*中村 佳博 (産業総合研究所地質調査総合センター) M. Satish-Kumar (新潟大学)

## R2-P17 Crystallization of biogenic hydrous amorphous silica

\*興野 純 (筑波大学生命環境系) 横大路 美帆 (筑波大学生命環境系) 千葉 崇 (北海道大学地震火山研究観測センター)  
田村 知也 (筑波大学生命環境系) 辻 彰洋 (国立科学博物館植物研究部門)

## R2-P18 Oriented-attachment growth of Au in TEM

\*KONISHI HIROMI (Niigata University)

# R4: 地球表層・環境・生命

■ 2017/09/12 09:00-17:00 S23室S24室

## R4-P01 造礁サンゴ骨格形成に共生藻と海水Mg/Caモル比が与える影響

\*齋 聡子 (JAMSTEC) 川野 潤 (北海道大学) 波利井 佐紀 (琉球大学) 児玉 優 (マリン・ワーク・ジャパン) 富岡 尚敬 (JAMSTEC) 伊藤 元雄 (JAMSTEC) 渡邊 剛 (北海道大学) 永井 隆哉 (北海道大学)

## R4-P02 Hydromagnesite, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の熱分解による相変化

\*山本 弦一郎 (筑波大学生命環境科学研究科) 興野 純 (筑波大学生命環境系) 田村 知也 (筑波大学生命環境科学研究科)

## ★ R4-P03 Variation in lattice constants of green rust generated by microbial iron reduction

\*Manabe Tatsuro (Niigata University) KONISHI HIROMI (Niigata University)

## ★ R4-P04 非晶質炭酸マグネシウムの安定性におけるアルカリ金属イオンの影響

\*田中 淳也 (北海道大学大学院理学院) 川野 潤 (北海道大学大学院理学院) 永井 隆哉 (北海道大学大学院理学院)  
Teng Henry (ジョージワシントン大学)

## R4-P05 TEM characterization of gold particles precipitated by *Cupriavidus metallidurans*

\*Fukiya Mone (Niigata University) KONISHI HIROMI (Niigata University)

## ★ R4-P06 地衣類-溶岩界面のナノスケール解析による土壌生成プロセスの解明

\*田村 知也 (筑波大学) 興野 純 (筑波大学) 癸生川 陽子 (横浜国立大学) 高木 壮大 (筑波大学)

# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R1: 鉱物記載・分析評価

### ■ 2017/09/13 09:00-12:00 S32室

座長：黒澤 正紀（09:00～10:30）

#### 09:00 R1-01 多変量解析を用いた宝石鑑別（15分）

\*江森 健太郎（株式会社中央宝石研究所） 北脇 裕士（株式会社中央宝石研究所）

#### 09:15 R1-02 HPHT法黄色合成ダイヤモンドの事前照射を含むHPHT処理による光学欠陥の変化（15分）

\*北脇 裕士（株式会社中央宝石研究所） 江森 健太郎（株式会社中央宝石研究所） 久永 美生（株式会社中央宝石研究所）  
山本 正博（株式会社中央宝石研究所） 岡野 誠（株式会社中央宝石研究所）

#### 09:30 R1-03 瑪瑙組織のラマン分光解析（15分）

\*長瀬 敏郎（東北大学 学術資源公開センター 総合学術博物館） 栗林 貴弘（東北大学） 門馬 綱一（国立科学博物館）

#### 09:45 R1-04 ζ-factor法を用いた鉱物のTEM-EDS定量分析（15分）

\*三宅 亮（京都大学・理学研究科） 伊神 洋平（京都大学・理学研究科） 渡辺 万三志（Lehigh 大学）

#### 10:00 R1-05 電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）のための非拡張不感時間型近似が可能な疑似固定不感時間回路（15分）

\*加藤 丈典（名古屋大学宇宙地球環境研究所）

#### 10:15 R1-06 メスバウアースペクトルによるエジリンの $\text{Fe}^{3+}$ の電場勾配主軸方向の検討（15分）

\*篠田 圭司（大阪市立大学理学部） 小林 康浩（京都大学原子炉実験所）

座長：長瀬 敏郎（10:30～12:00）

#### 10:30 R1-07 スコリアにおけるかんらん石斑晶の酸化プロセス（15分）

\*江島 輝美（信州大学）

#### 10:45 R1-08 浅間火山のゼノリス中に共存するsillimanite-mulliteの微細組織（15分）

\*伊神 洋平（京都大学大学院理学研究科） 三宅 亮（京都大学大学院理学研究科） 下林 典正（京都大学大学院理学研究科）

#### 11:00 R1-09 奈良県天川村産レインボーガーネットにみられるラメラ組織の特徴（15分）

\*中村 友梨江（産業技術総合研究所） 長瀬 敏郎（東北大学博物館） 栗林 貴弘（東北大学） 今井 裕之（金石造形スタジオ）

#### 11:15 R1-10 福島県多田野産和田石の化学組成（15分）

\*坂野 靖行（産業技術総合研究所） 豊 遙秋（東京大学総合研究博物館） 月村 勝宏（産業技術総合研究所）

#### ★ 11:30 R1-11 熊本県八代市泉町下岳に産するオルソ多角柱状蛇紋石（15分）

\*延寿 里美（九州大学大学院理学府地球惑星科学専攻） 上原 誠一郎（九州大学大学院理学府地球惑星科学専攻）

#### 11:45 R1-12 山口県喜多平鉱山産フライポイント石、アロフェン、ハロイサイトからなる粘土について（15分）

\*白勢 洋平（京都大学総合博物館） 上原 誠一郎（九州大学理学院地球惑星科学部門）

## R1: 鉱物記載・分析評価

### ■ 2017/09/13 14:00-15:15 S32室

座長：坂野 靖行（14:00～15:15）

#### 14:00 R1-13 ガドリノ石超族の命名分類体系（15分）

\*宮脇 律郎（国立科学博物館） Bačík Peter（Comenius大学） Atencio Daniel（São Paulo大学） Cámara Fernando（Milano大学） Fridrichová Jana（Comenius大学）

#### 14:15 R1-14 キャンセル

**14:30 R1-15** New minerals and structural complexities in the lavendulan family (15分)

\*Mills Stuart (Museums Victoria) Christy Andrew (Queensland Museum, University of Queensland)

**14:45 R1-16** 茨城県日立鉱山産tetradymite様未知鉱物の結晶構造 (15分)

\*栗林 貴弘 (東北大学大学院理学研究科) 長瀬 敏郎 (東北大学総合学術博物館) 野崎 達生 (JAMSTEC・資源) 石橋 純一郎 (九州大学大学院理学研究院) 島田 和彦 (九州大学大学院理学研究院) 門馬 綱一 (国立科学博物館)

**15:00 R1-17** 新鉱物 金水銀鉱(Aurihydrargyrumite) (15分)

\*浜根 大輔 (東京大学物性研究所) 皆川 鉄雄 (愛媛大学博物館)

# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## S3：放射光X線と中性子線の鉱物科学への応用（スペシャルセッション）

### ■ 2017/09/13 09:00-12:05 S31室

座長：井上徹（09:00～10:15）

**09:00 S3-01 【招待講演】 SPring-8 のLVPビームライン (BL04B1)における高圧鉱物科学研究（25分）**

\*入船 徹男（愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター）

**09:25 S3-02 【招待講演】 SPring-8におけるDACを用いた高圧X線結晶構造解析（25分）**

\*大石 泰生（高輝度光科学研究センター） 平尾 直久（高輝度光科学研究センター） 河口 沙織（高輝度光科学研究センター）

**09:50 S3-03 【招待講演】 フォトンファクトリーにおける鉱物科学の将来展望（25分）**

\*若林 大佑（高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所） 亀卦川 卓美（高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所） 船守 展正（高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所）

座長：西原遊（10:15～11:10）

**10:15 S3-04 【招待講演】 中性子の特性と鉱物科学への応用（25分）**

\*服部 高典（原子力機構） 佐野 亜沙美（原子力機構） 町田 真一（総合科学研究機構） 阿部 淳（総合科学研究機構） 舟越 賢一（総合科学研究機構）

**10:40 S3-05 X線・中性子回折を用いたBoehmiteの圧力誘起積層不整に関する研究（15分）**

石井 優佑（東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設） \*小松 一生（東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設） 中野 智史（物質材料研究機構） 町田 真一（総合科学研究機構 中性子科学センター） 服部 高典（日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター） 佐野 亜沙美（日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター） 鍵 裕之（東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設）

**10:55 S3-06 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>メルトの高圧中性子回折実験（15分）**

\*山田 明寛（滋賀県立大学、工学部、ガラス工学研究センター） 服部 高典（日本原子力研究開発機構） 佐野 亜沙美（日本原子力研究開発機構） 町田 真一（総合科学研究機構） 井上 徹（広島大学）

座長：大藤弘明（11:10～12:05）

**11:10 S3-07 圧力起因の玄武岩質ガラスの構造変化（15分）**

\*大橋 智典（東北大学） 坂巻 竜也（東北大学） 服部 高典（日本原子力研究開発機構） 佐野 亜沙美（日本原子力研究開発機構） 小澤 信（東北大学） 舟越 賢一（CROSS東海） 鈴木 昭夫（東北大学）

★ **11:25 S3-08 C-H-O系における氷惑星内部条件下でのダイヤモンド生成条件の解明（15分）**

\*門林 宏和（愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター） 大藤 弘明（愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター） 平井 寿子（立正大学地球環境科学部） 大竹 道香（産業技術総合研究所） 山本 佳孝（産業技術総合研究所）

**11:40 S3-09 【招待講演】 放射光イメージングを用いた地球外物質の研究（25分）**

\*土山 明（京都大学大学院理学研究科）

# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## S2: 岩石-水相互作用（スペシャルセッション）

### ■ 2017/09/13 14:00-16:15 S31室

座長：藤本光一郎（14:00～15:15）

**14:00 S2-01 苦鉄質・超苦鉄質高度変成岩類に伴うホウ珪酸塩鉱物のB同位体組成から制約する変成流体の起源（15分）**

\*河上 哲生（京都大学大学院理学研究科） Harley Simon（エジンバラ大学）

**14:15 S2-02 沈み込み帯巨大分岐断層周辺の石英脈形成時間と地震周期の比較：宮崎県延岡衝上断層の例（15分）**

\*最首 花恵（産総研） 岡本 敦（東北大学） 大坪 誠（産総研）

**14:30 S2-03 超臨界珪化作用と地殻の透水性（15分）**

\*土屋 範芳（東北大学大学院環境科学研究科） 清水 正太（東北大学大学院環境科学研究科） 山田 亮一（東北大学大学院環境科学研究科）

★ **14:45 S2-04 交換モンテカルロ法によるかんらん石の熱水変質速度の最適化（15分）**

\*大柳 良介（東北大学大学院環境科学研究科） 岡本 敦（東北大学大学院環境科学研究科） 土屋 範芳（東北大学大学院環境科学研究科）

**15:00 S2-05 北上山地、田野畑接触変成帯での変成流体：酸素同位体比の再検討（15分）**

\*奥山 康子（産総研地質調査総合センター地圏資源環境研究部門）

座長：河上哲生（15:15～16:15）

**15:15 S2-06 中性子散乱による含水鉱物の水素配置と水素拡散の統合解析（15分）**

\*奥地 拓生（岡山大学） プレジャブ ナランゴー（岡山大学） 富岡 尚敬（海洋研究開発機構） 柴田 薫（日本原子力研究開発機構）

**15:30 S2-07 臨界-超臨界状態からの流体急減圧によるシリカ析出（15分）**

\*天谷 宇志（東北大学大学院環境科学研究科） 岡本 敦（東北大学大学院環境科学研究科） 平野 伸夫（東北大学大学院環境科学研究科） 最首 花恵（産業技術総合研究所） 土屋 範芳（東北大学大学院環境科学研究科）

**15:45 S2-08 モンモリロナイト-水系のせんだんすべりと粉碎挙動（15分）**

\*藤本 光一郎（東京学芸大学）

**16:00 S2-09 ピナツボカンラン岩ゼノリスの変形履歴（15分）**

\*迫田 夜空（広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻） 山本 貴史（コベルコ科研） 安東 淳一（広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻） 富岡 尚敬（海洋研究開発機構高知コア研究所） 芳川 雅子（京都大学理学研究科附属地球熱学研究施設）



# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R5: 地球外物質

### ■ 2017/09/13 09:00-12:00 S21室

座長：中村智樹（09:00～12:00）

#### 09:00 R5-01 南極隕石の全岩化学組成（15分）

\*木村 眞（極地研究所） 今栄 直也（極地研究所） 山口 亮（極地研究所） 原村 寛（極地研究所） 小島 秀康（極地研究所）

#### 09:15 R5-02 CO<sub>3</sub>コンドライト薄片のバルクX線ランダム回折パターンからの知見：アモルファス相と熱史（15分）

\*今栄 直也（国立極地研究所） 中牟田 義博（九州大学）

#### 09:30 R5-03 雰囲気制御ガス浮遊システムを用いたコンドリュール組織の再現実験（15分）

鈴木 康太（） \*瀬戸 雄介（神戸大学 大学院理学研究科） 庄田 直起（） 市村 隼（）

#### 09:45 R5-04 タイプ3普通コンドライトに記録された衝撃変成（15分）

\*宮原 正明（広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻） 大谷 栄治（東北大学大学院理学研究科地学専攻） 山口 亮（国立極地研究所）

#### 10:00 R5-05 NWA2900炭素質隕石中のDark Inclusionの形成進化過程（15分）

\*高橋 実樹（東北大学） 中村 智樹（東北大学） Zolensky Michael (NASA/JSC) 松岡 萌（東北大学） 榎戸 祐馬（東北大学）

#### 10:15 R5-06 トリプルビームFIBによるEBSD試料加工法の開発および南極微隕石試料への応用（15分）

\*兒玉 優（株式会社 マリン・ワーク・ジャパン） 富岡 尚敬（国立研究開発法人 海洋研究開発機構） 伊藤 元雄（国立研究開発法人 海洋研究開発機構） 今栄 直也（大学共同利用機関法人 国立極地研究所）

#### 10:30 R5-07 Fe系包有物を含む非晶質珪酸塩のSTEM-EDS-tomography（15分）

\*松野 淳也（京都大学大学院理学研究科地質学鉱物学教室） 三宅 亮（京都大学大学院理学研究科地質学鉱物学教室） ??山 明（京都大学大学院理学研究科地質学鉱物学教室）

#### 10:45 R5-08 Synthesis of GEMS-like nanomaterial analogues by using ITP system（15分）

\*Kim Tae-Hee (Kyoto University, Division of Earth and Planetary Science) Tsuchiyama Akira (Kyoto University, Division of Earth and Planetary Science) Matsuno Junya (Kyoto University, Division of Earth and Planetary Science) Takigawa Aki (Kyoto University, Division of Earth and Planetary Science, Kyoto University, The Hakubi Center for Advanced Research)

#### 11:00 R5-09 Acfer094隕石に見つかった超多孔質岩相の微細組織観察（15分）

\*松本 恵（京都大学大学院理学研究科） 中藤 亜衣子（京都大学大学院理学研究科） 土山 明（京都大学大学院理学研究科） 松野 淳也（京都大学大学院理学研究科） 三宅 亮（京都大学大学院理学研究科） 上杉 健太郎（高輝度光科学研究センター） 竹内 晃久（高輝度光科学研究センター） 中野 司（産業技術総合研究所 地質情報研究部門） バッカロ エピファニオ（ロンドン自然史博物館）

#### 11:15 R5-10 炭素質コンドライトの鉱物粒子中の有機物包有物（15分）

\*土山 明（京都大学大学院理学研究科） 北山 晃（京都大学大学院理学研究科） 三宅 亮（京都大学大学院理学研究科） 川本 竜彦（京都大学大学院理学研究科） 松野 淳也（京都大学大学院理学研究科） 伊藤 元雄（海洋研究開発機構高知コア研究所） 富岡 尚敬（海洋研究開発機構高知コア研究所） 吉田 健太（海洋研究開発機構海洋掘削科学研究開発センター） 兒玉 優（マリン・ワーク・ジャパン） 癸生川 陽子（横浜国立大学大学院工学研究院） 竹内 晃久（高輝度光科学研究センター・スプリング8） 上杉 健太郎（高輝度光科学研究センター・スプリング8） 中野 司（産業技術総合研究所） ソレンスキー マイケル（アメリカ航空宇宙局ジョンソン宇宙センター）

#### 11:30 R5-11 天然および実験的に加熱脱水した炭素質コンドライト隕石に対する復水と吸着水の影響（15分）

\*中村 智樹（東北大学） 茂木 郁（東北大学） 山下 小百合（東北大学） 松岡 萌（東北大学） 榎戸 祐馬（東北大学） 佐藤 雄大（東北大学） 奥村 聡（東北大学） 古川 善博（東北大学）

#### 11:45 R5-12 CMコンドライト隕石へのHeイオン照射実験（15分）

三宅 裕二（九州大学大学院理学研究院） \*野口 高明（九州大学基幹教育院） 岡崎 隆司（九州大学大学院理学研究院） 大澤 崇人（日本原子力研究開発機構） 芹澤 弘幸（日本原子力研究開発機構） 数田 ひかる（広島大学大学院理学系研究科） 中村 智樹（東北大学大学院理学研究科）



## ■ 2017/09/13 14:00-16:15 S21室

座長：瀬戸雄介（14:00～16:15）

### 14:00 R5-13 Asuka 12209アングライト中カンラン石外来結晶の形成環境（15分）

\*三河内 岳（東京大学大学院理学系研究科） 山口 亮（国立極地研究所）

### 14:15 R5-14 Kaidun隕石中の特異な岩片についての鉱物学的研究（15分）

\*東 浩太郎（東京大学） 長谷川 輝（東京大学） 三河内 岳（東京大学） Michael Zolensky (NASA)

### 14:30 R5-15 Tissint 隕石のガラス部コア表面の Zr 局所構造解析（15分）

\*鳥羽瀬 翼（熊本大学自然科学研究科, ロレーヌ大学） 吉朝 朗（熊本大学自然科学研究科） ネスポロ マッシモ（ロレーヌ大学） 本宮 秀朋（熊本大学自然科学研究科） 磯部 博志（熊本大学自然科学研究科） 有馬 寛（東北大学金属材料研究所） 杉山 和正（東北大学金属材料研究所）

### ★ 14:45 R5-16 火星隕石中黒色カンラン石の形成過程の再検討：不均化反応による鉄ナノ粒子の形成（15分）

\*竹之内 惇志（東京大学） 三河内 岳（東京大学）

### ★ 15:00 R5-17 アカブルコアイト・ロドラナイト隕石の岩石鉱物学的特徴、かんらん石ファブリックに関する研究（15分）

\*安武 正展（総合研究大学院大学、複合科学研究科、極域科学専攻） 山口 亮（総合研究大学院大学、複合科学研究科、極域科学専攻, 国立極地研究所）

### ★ 15:15 R5-18 Millbillillieユークライト隕石中のシリカ多形（15分）

\*大野 遼（東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻） 竹之内 惇志（東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻） 三河内 岳（東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻） 山口 亮（国立極地研究所）

### ★ 15:30 R5-19 石英のカソードルミネッセンスを用いたチクシュループ クレーターの基盤岩の圧力推定（15分）

\*谷 理帆（広島大学） 富岡 尚敬（JAMSTEC） 鹿山 雅裕（東北大学） 常 昱（東京大学） 西戸 裕嗣（岡山理科大学） Das Kaushik（広島大学） Rae Auriol（インペリアル・カレッジ・ロンドン） Ferrière Ludovic（ウィーン自然史博物館）

### 15:45 R5-20 巨大隕石孔形成プロセス解明に向けての鉱物学的研究（15分）

\*富岡 尚敬（海洋研究開発機構） 谷 理帆（広島大学） 鹿山 雅弘（東北大学） ダス カウシク（広島大学） IODP-ICDP Expedition 364 Science Party（）

### 16:00 R5-21 地球外鉱物の限定的な流体経路組成物質形成の特徴（15分）

\*三浦 保範（山口市；山口大学(元)/AIC大学）

# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（ポスター発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R1: 鉱物記載・分析評価

■ 2017/09/13 09:00-17:00 S23室S24室

### R1-P01 トラピッチェ・パターンの形成過程（その2）

\*川崎 雅之（狭山市） 長瀬 敏郎（東北大学学術総合博物館）

### ★ R1-P02 鏡肌の微細組織観察と再現実験から考える形成過程

\*長岡 昂吉（広島大学） 安東 淳一（広島大学） 西脇 隆文（京都大学） 廣瀬 丈洋（高知コア研究所） 鍵 裕之（東京大学） 大藤 弘明（愛媛大学）

### R1-P03 マンガン酸化物によりオレンジ色に着色した方解石

\*古川 登（千葉大学理学部地球科学科） 浅賀 かおり（千葉大学理学部地球科学科）

### R1-P04 丹沢花崗岩体の多相流体包有物の析出結晶

\*黒澤 正紀（筑波大・生命環境） 笹 公和（筑波大・数理物質） 石井 聡（筑波大・研究基盤）

### R1-P05 福岡県長垂産Li-micaの鉱物学的研究

\*野上 貴弘（九州大学 大学院理学府 地球惑星科学専攻） 上原 誠一郎（九州大学 大学院理学研究院 地球惑星科学部門）

### ★ R1-P06 布賀鉱山産 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系鉱物のホウ素同位体

\*西居 俊基（岡山理科大学） 多田 希（岡山理科大学） 小林 祥一（岡山理科大学） 猶原 順（岡山理科大学） 草地 功（岡山大学） 武智 泰史（倉敷市立自然史博物館）

### R1-P07 サハリン南部におけるシリカクラスレート鉱物の産状

\*門馬 綱一（国立科学博物館） 谷 健一郎（国立科学博物館） 宮脇 律郎（国立科学博物館） 長瀬 敏郎（東北大学総合学術博物館）

### R1-P08 島根県三津産Feに富むぶどう石の産状と結晶化学

\*永島 真理子（山口大学大学院 創成科学研究科 地球科学分野） 岩佐 清香（山口大学理学部 地球圏システム科学科） 赤坂 正秀（島根大学総合理工学研究科 地球資源環境学領域）

### R1-P09 岡山県北房地域に産するMg に富むnakauriite

\*錦郡 雄基（岡山理科大学） 池内 大起（岡山理科大学） 中野 良紀（岡山理科大学） 小林 祥一（岡山理科大学） 岸 成具（）

### R1-P10 熊本県八代市泉町下岳産ひすい輝石・オンファス輝石

\*井上 晴貴（九州大学理学府地球惑星科学専攻） 上原 誠一郎（九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門）

### ★ R1-P11 熊本県宇城市松橋町の“竹葉石”中の蛇紋石

\*平川 真実（九州大学大学院 理学府 地球惑星科学専攻） 上原 誠一郎（九州大学大学院 理学府 地球惑星科学専攻）

### R1-P12 北海道の砂金・砂白金鉱床から見出された金-銀-錫鉱物，自然鉛および白金族元素含有鉱物について

\*浜根 大輔（東京大学物性研究所） 齋藤 勝幸（）

### R1-P13 鹿児島県山ヶ野（永野）鉱山下流産棒状「砂金」について

\*田中 崇裕（日鉄鉱業） 浜根 大輔（東京大学 物性研）

### R1-P14 旧制第三高等学校における日本の鉱物学黎明期の教育用標本

\*白勢 洋平（京都大学総合博物館） 下林 典正（京都大学理学研究科地球惑星科学専攻） 高谷 真樹（京都大学理学研究科地球惑星科学専攻） 石橋 隆（益富地学会館） 豊 遙秋（東京大学総合研究博物館）

## R8: 変成岩とテクトニクス

■ 2017/09/13 09:00-17:00 S23室S24室

### ★ R8-P01 東南極リュツォ・ホルム岩体の古原生代火山弧火成作用からみたゴンドワナ大陸形成テクトニクス

\*

高橋 一輝 (筑波大学生命環境科学研究科) 角替 敏昭 (筑波大学生命環境科学研究科) 高村 悠介 (筑波大学生命環境科学研究科) 堤 之恭 (国立科学博物館)

### R8-P02 中国東部蘇魯地域・栄成地区に産するエクロジャイトとザクロ石カンラン岩の推定圧力ギャップ

\*山根 創 (岡山大学大学院自然科学研究科) 中村 大輔 (岡山大学大学院自然科学研究科) 平島 崇男 (京都大学大学院理学研究科)

### R8-P03 Metamorphic history of garnet amphibolite and pelitic schist from the Neldy Formation, Makbal district, Kyrgyz Northern Tien-Shan, Kyrgyzstan

\*Kasymbekov Adil (Shimane University, Japan) Takasu Akira (Shimane University, Japan) Kabir Md (Shimane University, Japan) Endo Shunsuke (Shimane University, Japan) Bakirov Apas (Institute of Geology, Academy of Science, Kyrgyzstan) Hirajima Takao (Kyoto University, Japan) Yoshida Kenta (Kyoto University, Japan) Orozbaev Rustam (Institute of Geology, Academy of Science, Kyrgyzstan) Sakiev Kadyrbek (Institute of Geology, Academy of Science, Kyrgyzstan)

### R8-P04 島根県江津地域周防変成帯のざくろ石藍閃石片岩の変成作用

\*高須 晃 (島根大学総合理工学研究科) Kabir Md Fazle (島根大学総合理工学研究科)

### R8-P05 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系におけるイルメナイトおよびルチルと共存する珪線石へのFeとTiの固溶反応の熱力学定式化

\*川崎 智佑 (愛媛大学)

## S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

### ■ 2017/09/13 09:00-17:00 S23室S24室

#### S2-P01 C 存在下での $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ 熱水流体へのfayaliteの溶解反応による表面組織形成過程

\*矢野 実 (熊本大学大学院 自然科学研究科) 磯部 博志 (熊本大学大学院 先端科学研究部)

#### S2-P02 平尾石灰岩層における接触変成作用と地殻流体の影響

\*原田 英和 (広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻) 安東 淳一 (広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻) Das Kaushik (広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻)

#### S2-P03 白亜紀の玄武岩溶岩の風化過程は進行中? ナノ鉱物解析と粘土鉱物同定による解明

\*山下 誠矢 (東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻) 向井 広樹 (東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻) 鍵 裕之 (東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻) 鈴木 庸平 (東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻)

#### S2-P04 沈み込み帯プレート境界におけるSi流体交代作用によるTalc CPOの形成

\*永治 方敬 (東北大学) 岡本 敦 (東北大学) ウォリス サイモン (名古屋大学) 大柳 良介 (東北大学) 武藤 潤 (東北大学) 宇野 正起 (東北大学)

#### S2-P05 南西インド洋海嶺Atlantis Bankの斑レイ岩類中のMg-Fe雲母と変質鉱物

\*秋藤 哲 (岡山大学) 野坂 俊夫 (岡山大学)

## R5: 地球外物質

### ■ 2017/09/13 09:00-17:00 S23室S24室

#### ★ R5-P01 パラサイト隕石のオリビン中に含まれる微小包有物

\*高山 愛枝 (愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター) 大藤 弘明 (愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター)

#### R5-P02 Melting experiments of plagioclase at meteorite-shock-vein conditions

\*Zhou Youmo (Geodynamics Research Center, Ehime University) Irifune Tetsuo (Earth-Life Science Institute, Tokyo University, Geodynamics Research Center, Ehime University) Ohfuji Hiroaki (Geodynamics Research Center, Ehime University) Shinmei Toru (Geodynamics Research Center, Ehime University)

# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R3: 高圧科学・地球深部

### ■ 2017/09/14 09:00-12:00 S32室

座長：梶谷浩（09:00～10:30）

#### ★ 09:00 R3-01 Alに富むSuperhydrous phase Bの単結晶構造解析（15分）

\*柿澤 翔（愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター） 井上 徹（広島大学，愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター） 栗林 貴弘（東北大学）

#### 09:15 R3-02 Effect of Al on stability of DHMS up to the uppermost lower mantle（15分）

\*Xu Chaowen (Geodynamics Research Center, Ehime University) Inoue Toru (Geodynamics Research Center, Ehime University, Department of Earth and Planetary Systems Science Graduate School of Science, Hiroshima University)

#### 09:30 R3-03 酸素欠陥ペロブスカイトの高温高圧下での安定性（15分）

\*永井 隆哉（北海道大学） 今野 新之介（北海道大学） 井上 徹（広島大学，愛媛大学） 新名 亨（愛媛大学）

#### 09:45 R3-04 下部マントル条件において $\text{Fe}^{3+}$ がサブソリダスおよび融解相関係に与える影響（15分）

\*新名 良介 (Universitaet Bayreuth, 東京工業大学) 中島 陽一 (Universitaet Bayreuth) Catherine McCammon (Universitaet Bayreuth) 宮島 延吉 (Universitaet Bayreuth) Sylvain Petitgirard (Universitaet Bayreuth) Robert Myhill (Universitaet Bayreuth) Daniel Frost (Universitaet Bayreuth)

#### 10:00 R3-05 Bridgmanite中への多様なAl置換様式の重要性（15分）

\*井上 徹（広島大学，愛媛大学） 柿澤 翔（愛媛大学） 野田 昌道（愛媛大学） 高桑 悠二（愛媛大学）

#### 10:15 R3-06 高温高圧下における下部マントル鉱物への窒素の固溶（15分）

\*福山 鴻（東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設） 鍵 裕之（東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設） 井上 徹（広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻） 柿澤 翔（愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター） 新名 亨（愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター） 高畑 直人（東京大学大学院理学系研究科大気海洋研究所） 佐野 有司（東京大学大学院理学系研究科大気海洋研究所）

座長：新名良介（10:30～12:00）

#### 10:30 R3-07 上部マントルにおける硫黄のホスト相（15分）

\*浦川 啓（岡山大学大学院自然科学研究科） 鈴木 昭夫（東北大学大学院理学研究科）

#### 10:45 R3-08 スラブ内浅部条件下における含水カンラン岩の変形実験（15分）

\*大内 智博（愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター） 雷 興林（産業技術総合研究所） 肥後 祐司（高輝度光科学研究センター） 丹下 慶範（高輝度光科学研究センター）

#### 11:00 R3-09 圧力校正点の再評価（15分）

\*小野 重明（国立研究開発法人海洋研究開発機構）

#### 11:15 R3-10 WRe熱電対への圧力効果とその地球深部科学への影響（15分）

\*西原 遊（愛媛大学地球深部研） 土居 峻太（愛媛大学地球深部研） 柿澤 翔（愛媛大学地球深部研） 肥後 祐司（高輝度光科学研究センター） 丹下 慶範（高輝度光科学研究センター） 入船 徹男（愛媛大学地球深部研）

#### 11:30 R3-11 高温高圧下での鉄-珪素合金の弾性波速度測定（15分）

\*坂巻 竜也（東北大学） 寺崎 英紀（大阪大学） 柴崎 裕樹（東北大学） 戸邊 宙（東北大学） 下山 裕太（大阪大学） 肥後 祐司（JASRI） 鈴木 昭夫（東北大学）

#### 11:45 R3-12 音速測定と固液分配実験から推定する内核の組成（15分）

\*大谷 栄治（東北大学） 坂巻 竜也（東北大学） 生田 大穂（東北大学） 田中 遼介（東北大学） 福井 宏之（兵庫県立大） バロン アルフレッド（RIKEN）

## R3: 高圧科学・地球深部

### ■ 2017/09/14 14:00-15:15 S32室

座長：坂巻竜也（14:00～15:15）

**14:00 R3-13 熱力学データに基づくZrSiO<sub>4</sub>ジルコンの高圧相平衡関係 (15分)**

\*赤荻 正樹 (学習院大学・理学部) 橋本 紗季 (学習院大学・理学部) 梶谷 浩 (学習院大学・理学部)

**14:15 R3-14  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>型TiO<sub>2</sub>の熱力学的安定性 (15分)**

\*梶谷 浩 (学習院大学) 小島 芽子 (学習院大学) 山崎 萌波 (学習院大学) 濱田 隆宏 (学習院大学) 赤荻 正樹 (学習院大学)

**14:30 R3-15 半導体ダイヤモンドヒーターの開発と応用 (15分)**

\*米田 明 (岡山大学惑星物質研究所) 謝 龍剣 (岡山大学惑星物質研究所)

**14:45 R3-16 MgO単結晶の衝撃圧縮による転位組織 (15分)**

\*藤野 清志 (愛媛大学) Liu Xum (熊本大学) 真下 茂 (熊本大学)

**15:00 R3-17 Pressure-induced Phase Transition of Alkali Metal Hydrogen Carbonates (15分)**

\*Gui Weibin (Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo) Iizuka-Oku Riko (Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo) Kagi Hiroyuki (Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo)

# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R6: 深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

### ■ 2017/09/14 09:00-11:45 S31室

座長：大場司（09:00～09:15）

#### 09:00 R6-01 蔵王山、古熊野岳-中丸山火山体のマグマ供給系の変化（15分）

\*伴 雅雄（山形大学理学部） 佐藤 真（山形大学理学部） 西 勇樹（山形大学理学部） 及川 輝樹（産総研） 山崎 誠子（産総研）

座長：伴雅雄（09:15～10:15）

#### 09:15 R6-02 水蒸気噴火火山灰の組成多様性（15分）

\*大場 司（秋田大学） 井村 匠（秋田大学） 伊藤 啓太（秋田大学） 南 裕介（北海道大学）

#### ★ 09:30 R6-03 玄武岩質貫入岩に見られる斜長石平均アスペクト比変化に与えるマグマ組成の影響（15分）

\*近藤 健太郎（秋田大学大学院国際資源学研究科） 星出 隆志（秋田大学大学院国際資源学研究科）

#### ★ 09:45 R6-04 中央海嶺玄武岩のマントルソース：オマーンオフィオライトのマントルセクションにおける輝石岩の層構造の溶融について（15分）

\*日下 葵（北海道大学） ピトン マリ（北海道大学） 荒井 章司（金沢大学）

#### 10:00 R6-05 無人岩の起源：始生代－原生代スラブリサイクル（15分）

\*海野 進（金沢大学理工研究域） 金山 恭子（鳥取県立博物館） 北村 啓太朗（アジア航測（株）） 田村 明弘（金沢大学理工研究域） 石塚 治（産総研地質調査総合センター） 仙田 量子（九州大学比較社会文化研究院） 荒井 章司（金沢大学国際基幹教育院）

座長：大場司（10:15～11:00）

#### 10:15 R6-06 伊豆弧海底カルデラ生成とIODPコア（15分）

\*田村 芳彦（海洋研究開発機構）

#### 10:30 R6-07 火山ガラス中の含ホウ素微結晶（15分）

\*丸山 誠史（株式会社京都フィッション・トラック） 森戸 茂一（島根大学大学院総合理工学研究科物理・材料科学領域） 服部 健太郎（京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻） 平田 岳史（東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設） 鈴木 毅彦（首都大学東京都市環境学部地理環境コース） 檀原 徹（株式会社京都フィッション・トラック）

#### 10:45 R6-08 山陰帯隠岐の島の島後南谷花崗岩の成因と位置づけ（15分）

\*亀井 淳志（島根大学） 山本 奈穂（国際航業株式会社） 早坂 康隆（広島大学） 今岡 照喜（山口大学）

座長：亀井淳志（11:00～11:45）

#### 11:00 R6-09 白亜紀火山弧地殻の組成分化：九州の例（15分）

\*大和田 正明（山口大学大学院） 亀井 淳志（島根大学大学院） 川寄 智佑（愛媛大学）

#### 11:15 R6-10 LA-MC-ICP-MSを用いたアパタイトのSr/Nd同位体比測定と花崗岩類への応用（15分）

\*中野 伸彦（九州大学大学院比較社会文化研究院） 亀井 淳志（島根大学大学院総合理工学研究科） 足立 達朗（九州大学大学院比較社会文化研究院） 小山内 康人（九州大学大学院比較社会文化研究院）

#### 11:30 R6-11 スラブメルトとマントルかんらん岩の反応についての実験岩石学的研究（15分）

\*土谷 信高（岩手大学教育学部） 山崎 大輔（岡山大学惑星物質科学研究センター）



# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## S1: 火成作用に関する物質科学の新展開（スペシャルセッション）

### ■ 2017/09/14 14:00-15:15 S31室

座長：吉村俊平（14:00～14:45）

#### 14:00 S1-01 磁硫鉄鉱の大気との酸化反応：火山噴火における大気混合の指標（15分）

\*松本 恵子（産業技術総合研究所 地質調査総合センター） 中村 美千彦（東北大学大学院理学研究科 地学専攻）

#### 14:15 S1-02 石英ガラス中における水素同位体交換反応（15分）

\*黒田 みなみ（北海道大学） 橘 省吾（北海道大学） 坂本 直哉（北海道大学） 塚本 尚義（北海道大学）

#### 14:30 S1-03 斜長石単結晶での鉄化学種分析：斜長石中でのマグネタイト離溶条件解明に向けて（15分）

\*中田 亮一（海洋研究開発機構） 佐藤 雅彦（産業技術総合研究所） 潮田 雅司（産業技術総合研究所）

座長：松本恵子（14:45～15:15）

#### 14:45 S1-04 LA-ICP-MSによるメルト含有物の鉛同位体比の高精度局所分析（15分）

\*浜田 盛久（海洋研究開発機構・地球内部物質循環研究分野） 木村 純一（海洋研究開発機構・地球内部物質循環研究分野） 常 青（海洋研究開発機構・地球内部物質循環研究分野） 羽生 毅（海洋研究開発機構・地球内部物質循環研究分野） 牛久保 孝行（海洋研究開発機構・高知コア研究所） 清水 健二（海洋研究開発機構・高知コア研究所） 伊藤 元雄（海洋研究開発機構・高知コア研究所） 小澤 恭弘（東京工業大学・地球惑星科学専攻） 岩森 光（海洋研究開発機構・地球内部物質循環研究分野，東京工業大学・地球惑星科学専攻）

#### 15:00 S1-05 オマーンマントルかんらん岩からみた初期島弧マントルの酸化還元状態とフラックス溶融との関係（15分）

\*高澤 栄一（新潟大学，海洋研究開発機構） 谷 雅史（新潟大学） 田村 芳彦（海洋研究開発機構）



# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（口頭発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザの検索機能をご利用ください。

## R7: 岩石・鉱物・鉱床一般（資源地質学会共催セッション）

### ■ 2017/09/14 09:30-12:00 S21室

座長：安東 淳一（09:30～10:45）

#### 09:30 R7-01 水地球の鉱物多様性を示すナノ物質観察研究（15分）

\*三浦 保範（山口市；山口大学(元)/AIC大学）

#### 09:45 R7-02 ピストン・シリンダー型高圧発生装置を用いたオマーンオフィオライト産斑れい岩の電気伝導度測定（15分）

\*齊藤 哲（愛媛大学理工学研究科） Bagdassarov Nikolai（）

#### 10:00 R7-03 クロマイト中の包有物の摩訶不思議（15分）

\*荒井 章司（金沢大学国際基幹教育院GS教育系） 石丸 聡子（熊本大学大学院先端科学研究部基礎科学部門地球環境科学分野）

#### 10:15 R7-04 嶺岡帯マントルかんらん岩中の斑れい岩・斜方輝岩岩脈（15分）

\*市山 祐司（千葉大学） 田村 明弘（金沢大学） 荒井 章司（金沢大学）

#### 10:30 R7-05 ラオス南部Bolaven plateauに分布する霞石かんらん石玄武岩の構成鉱物（15分）

\*浜田 麻希（金沢大学） 江島 輝美（信州大学） 実松 健造（産業技術総合研究所）

座長：齊藤 哲（10:45～12:00）

#### 10:45 R7-06 鏡肌の摩擦特性（15分）

\*安東 淳一（広島大学） 西脇 隆文（京都大学） 長岡 昂吉（広島大学） 廣瀬 丈洋（高知コア研）

#### 11:00 R7-07 酸素同位体比からみたスカルン型タングステン鉱床の鉱化溶液の起源：伊達永井鉱床の例（15分）

\*林 謙一郎（筑波大学） 松倉 啓（筑波大学）

#### 11:15 R7-08 新潟県糸魚川市小滝川で発生した白濁の鉱物学的検討（15分）

\*小河原 孝彦（フォッサマグナミュージアム） 宮島 宏（フォッサマグナミュージアム） 竹之内 耕（フォッサマグナミュージアム） 茨木 洋介（フォッサマグナミュージアム） 小西 博巳（新潟大学理学部） 赤井 純治（新潟大学理学部）

#### 11:30 R7-09 天草低火度陶石の岩石組織と曹長石の産状 －乾式研磨法で作製した試料の観察－（15分）

\*武内 浩一（長崎県窯業技術センター） 鈴木 正哉（産業技術総合研究所） 森本 和也（産業技術総合研究所） 大和田 朗（産業技術総合研究所）

#### 11:45 R7-10 甌島列島・双子島の片麻状石英閃緑岩の年代と帰属（15分）

\*堤 之恭（国立科学博物館 地学研究部） 三宅 優佳（薩摩川内市役所 鹿島支所）

# 日本鉱物科学会2017年会プログラム（ポスター発表）

[タイムテーブルへ戻る](#)

★印：発表賞エントリー

お断り：このプログラムシステム内に検索機能はありませんので、各ブラウザーの検索機能をご利用ください。

## R3: 高圧科学・地球深部

■ 2017/09/14 09:00-15:00 S23室S24室

### R3-P01 高温高压下におけるSoda meliliteのX線回折実験

\*鈴木 昭夫 (東北大学)

### ★ R3-P02 高温高压におけるコーサイトのレオロジー特性

\*土居 峻太 (愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター) 西原 遊 (愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター) 後藤 弘匡 (東京大学物性研究所) 飯塚 理子 (東京大学地殻化学実験施設) 鈴木 昭夫 (東北大学理学部地球科学系) 亀卦川 卓美 (高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所)

### R3-P03 川井型マルチアンビル装置を用いた 60 GPa, 2300 K 領域における鉄に富んだブリッジマナイトの安定性

\*有本 岳史 (愛媛大学) 入船 徹男 (愛媛大学) 西 真之 (愛媛大学) 大藤 弘明 (愛媛大学) 國本 健広 (愛媛大学) 丹下 慶範 (高輝度光科学研究センター)

### R3-P04 アンチグライト-オリビン二相系の高圧下における変形組織の観察

\*池原 舞 (九州大学理学府地球惑星科学専攻) 久保 友明 (九州大学理学府地球惑星科学専攻)

### R3-P05 高温高压下における鉄水素化物中の水素含有量と体積の圧力-体積-温度挙動

\*生田 大穂 (東北大学 大学院理学研究科 地学専攻) 大谷 栄治 (東北大学 大学院理学研究科 地学専攻) 佐野 亜沙美 (日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター 物質・生命科学ディビジョン) 柴崎 裕樹 (東北大学 学際科学フロンティア研究所) 寺崎 英紀 (大阪大学 大学院理学研究科 宇宙地球科学専攻) 袁 亮 (東北大学 大学院理学研究科 地学専攻) 服部 高典 (日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター 物質・生命科学ディビジョン)

## R6: 深成岩・火山岩及びサブダクションファクトリー

■ 2017/09/14 09:00-15:00 S23室S24室

### R6-P01 東北日本弧南端部、鹿沼地域に分布する高Sr・低Nd同位体比を有する中新世玄武岩

\*清水 隆一 (立正大学大学院地球環境科学研究科) 川野 良信 (立正大学地球環境科学部)

### R6-P02 姫島火山群の第四紀マグマ起源・形成過程における地殻物質の影響

\*平山 剛大 (広島大学) 柴田 知之 (広島大学)

### R6-P03 第四紀由布・鶴見火山群のマグマ供給系

\*Okada Ikuo (Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University) Shibata Tomoyuki (Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University)

### R6-P04 Magma genesis of Sakurajima volcano, inferred from trace and isotopic compositions

\*Shibata Tomoyuki (Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University) Mizutani Yuki (Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University)

### ★ R6-P05 蔵王火山および周辺地域基盤岩の成因論・年代論

\*吉田 哲平 (山形大学) 加々島 慎一 (山形大学) 植田 勇人 (新潟大学) 高橋 俊郎 (新潟大学) 野原 里華子 (新潟大学)

### R6-P06 筑波山塊の花崗岩類のジルコンU-Pb年代 (予報)

\*小池 渉 (ミュージアムパーク茨城県自然博物館) 堤 之恭 ()

### R6-P07 鳥取県金持地域に産する深成岩類の地質および岩石学的研究

\*岡澤 誠 (島根大学) 亀井 淳志 (島根大学)

### R6-P08 東南極Lützow-Holm Complex, Skallevikshalsenに産するminette岩脈の産状と岩石・構成鉱物の組成

\*宮本 知治 (九州大学) 島田 和彦 (九州大学) 角替 敏昭 (筑波大学) Dunkley Daniel J. (Curtin大学) 加藤 睦実 (千葉大学)

## S1: 火成作用に関する物質科学の新展開 (スペシャルセッション)

■ 2017/09/14 09:00-15:00 S23室S24室

**S1-P01** 2013年から2015年に桜島火山から噴出した火山灰を構成する斜長石の構造状態—鉱物科学的に火山活動を監視するための予備的研究—

\*松井 智彰 (鹿児島大学教育学系) 丸本 啓介 () 中村 美勇 () 戸高 京介 ()

**S1-P02** 灰長石巨晶の包有物から探る島弧マグマの揮発性成分：佐渡島小木半島産灰長石巨晶を例として

\*越後 拓也 (秋田大学) 西間木 志野 (筑波大学) 星野 美保子 (産業技術総合研究所) 木股 三善 (筑波大学) 清水 雅浩 (筑波大学) 齋藤 静夫 (筑波大学) 西田 憲正 (筑波大学)

**S1-P03** 等化学ポテンシャルモデルから予想される地殻流体組成：堆積盆流体の例

\*吉村 俊平 (北大・地惑)

**S1-P04** オマーンオフィオライト南部Wadi Tayin岩体マントルセクションの岩石学的研究  
—特に島弧火成活動の影響について—

\*石井 慶佑 (新潟大学大学院自然科学研究科) 高澤 栄一 (新潟大学理学部, 海洋研究開発機構) 田村 芳彦 (海洋研究開発機構)

## R7: 岩石・鉱物・鉱床一般 (資源地質学会共催セッション)

■ 2017/09/14 09:00-15:00 S23室S24室

**R7-P01** 秋田県小安峡における熱水変質による元素の挙動解析

\*池田 杏香 (九州大学 大学院理学府 地球惑星科学専攻) 宮本 知治 (九州大学 大学院理学研究院 地球惑星科学部門) 石橋 純一郎 (九州大学 大学院理学研究院 地球惑星科学部門) 堤 映日 (九州大学 大学院理学府 地球惑星科学専攻) 山崎 由貴子 (湯沢市ジオパーク推進協議会)

**R7-P02** Mineralogy and geochemistry of coal fly ash generated from the thermal power plant in Ulaanbaatar, Mongolia

\*Tsogtbaatar Bolormaa (Graduate School of Integrated Sciences for Global Society) Osanai Yasuhito (Faculty of Social and Cultural Studies, KYUSHU University) Nakano Nobuhiko (Faculty of Social and Cultural Studies, KYUSHU University) Adachi Tatsuro (Faculty of Social and Cultural Studies, KYUSHU University)

**R7-P03** 兵庫県大屋地域産のアルビタイト中に見い出されたヒスイ輝石岩との接触による“アルバイト化”作用について

\*下林 典正 (京都大学大学院理学研究科)

**R7-P04** Stress accomodation mechanisms of quartz and calcite in shallow crustal deformations - A case study on Nalagarh and Bilaspur Thrusts, Himalayas, India

\*Sarkar Dyuti Prakash (Hiroshima University) Ghosh Gautam (Presidency University) Ando Jun-ichi (Hiroshima University) Das Kaushik (Hiroshima University)

[Home](#)[English](#)

Updated July 22, 2017

[会場・日程](#)[会期中の行事](#)[各種費用と送金〆切](#)[セッション概要一覧](#)[WEB講演申込み方法](#)[講演要旨原稿作成](#)[口頭・ポスター発表](#)[プログラム](#)[講演要旨集](#)[発表優秀賞](#)[巡検](#)[宿泊予約](#)[展示募集](#)[お問い合わせ](#)

## ■巡検

本年会では、下記1コースのみ、巡検を実施します。

名 称：愛媛県西条市市之川輝安鉱山の見学

後援：日本地質学会

日程	コース
9月15日 (金)	愛媛大学城北キャンパス正門(8:30発)－ 加茂川河原武文公園付近(10:00着)－ 市之川資料館見学(10:30)－ 坑口(千荷坑)見学(12:00)－ 加茂川河原にて輝安鉱採集・昼食(12:30－ 14:00)－ 西条市立西条郷土博物館見学(14:15－15:00)－ JR伊予西条駅経由15:30頃－ 城北キャンパス正門(17:00頃着)

## ■注意点

服装はハイキングスタイル・軽装。雨具は各自持参のこと。  
天候によってはコース等に変更が生じる場合もあります。

募集人数	20人(最小10人) 今回の巡検では定員と最小催行人数を設定させていただいています。 定員をオーバーした場合は抽選となりますこと、 最小催行人数以下の申込者であった場合には、 巡検を中止することもありますことを、それぞれご了承ください。
参加費(1人)	15名未満の場合 ⇒8,000円程度 15名以上の場合 ⇒6,000円程度 (チャーターバスタクシー、昼食代の概算) <b>参加人数により参加費に変動があります。</b>
	皆川鉄雄(愛媛大学) 井上 徹*(広島大学) <a href="mailto:toinoue[a]hiroshima-u.ac.jp">toinoue[a]hiroshima-u.ac.jp</a> <b>お願い:</b> <u>巡検参加のお問合せお申し込みは、参加者の氏名・性別・所属・連絡先を明記し、<b>直接案内担当者</b>の井上徹(<a href="mailto:toinoue[a]hiroshima-u.ac.jp">toinoue[a]hiroshima-u.ac.jp</a>)宛</u>

案内者  
(\* 問合せ, 申込先)

て、8月15日(火)までにメールでお申し込み下さい。

JAMS事務局では対応いたしませんのでご注意ください。

・申込締切後、巡検費用の支払い方法や巡検の詳細についてご連絡いたします。

・なお、巡検は年会の一部ですので、巡検のみ参加ご希望の会員、共催会員、後援学会会員、非会員の方は、巡検参加費の他に2017年会参加登録費も納めていただきます。

## 多変量解析を用いた宝石鑑別

江森健太郎、北脇裕士(中央宝石研究所)

### Multivariate analysis application for gemology

Kentaro Emori\*, Hiroshi Kitawaki (Central Gem Laboratory)

「判別分析」「ロジスティック回帰分析」は質量等の測定可能な「量的変数」から、天然・合成や原産地といった量を伴わない「質的変数」への予測手法の多変量解析であり、宝石鑑別においても有効な手法となり得ることが期待される。

判別分析は事前に与えられているデータが異なるグループに分かれる場合、新しいデータが得られた際に、どちらのグループに入るのかを判別するための基準を得るための正規分布を前提とした分類の手法である。宝石分野ではルビー、サファイア、パライバトルマリンの産地鑑別、HPHT 処理の看破(Blodgett et al, 2011)やネフライトの産地鑑別(Luo et al, 2015)の他、筆者らによる日本鉱物科学会 2016 年年会「LA-ICP-MS 分析を用いた天然・合成アメシストの鑑別」といった研究例がある。

ロジスティック回帰分析はベルヌーイ分布に従う変数の統計的回帰モデルの一種であり、連結関数としてロジットを使用する一般化線形モデル(GLM)の一種でもある。確率の回帰であり、統計学の分類に用いられることが多い。ロジスティック回帰分析を用いると、事前に与えられたデータが A,B 異なる 2 種のグループに分かれる場合、新しいデータが得られた際に A である確率を求めることができる。

本研究では LA-ICP-MS 分析を用いた微量元素分析の結果に対し、判別分析、ロジスティック回帰分析を用いて、「天然・合成アメシストの鑑別」「天然・合成ルビーの鑑別」「パライバトルマリンの産地鑑別」を行い、有用性について検討した。

交差検証の結果、「天然・合成アメシストの鑑別」「天然・合成ルビーの鑑別」については判別分析よりもロジスティック回帰分析のほうが判別精度が高いことが判ったが、判別分析、ロジスティック回帰分析ともに、合成を合成であると判断する確率は 99%であり、合成石の検出には有効な手法であることが確認できた。

「パライバトルマリンの産地鑑別」においては、ブラジル、モザンビーク、ナイジェリアの3つの産地について判別分析を行った結果、良好な結果は得られなかったが、2 産地毎の比較にロジスティック回帰分析を用いた結果、非常によい交差検証結果が得られた。

多変量解析の予測手法はブラックボックスを扱うことに近く、それ単体で結果を出すことは危険ではあるが、補助としては非常に有効な手法ではないかと思われる。

Blodgett T., Shen. A., (2011) Application of discriminant Analysis in gemology: country-of-origin separation in colored stones and distinguishing HPHT-treated diamonds, *Gems & Gemology*, vol.47, No.2, p.145

Luo Z., Yang M., Shen A., (2015) Origin determination of dolomite-related white nephrite through iterative-binary linear discriminant analysis, *Gems & Gemology*, vol.51, No.3, p.300-311

江森健太郎、北脇裕士(2016) LA-ICP-MS 分析を用いた天然・合成アメシストの鑑別, 日本鉱物科学会 2016 年会講演要旨集, p. 40

Keywords: discriminant analysis, logistic regression, amethyst, ruby, tourmaline



# HPHT 法黄色合成ダイヤモンドの事前照射を含む HPHT 処理による光学欠陥の変化

北脇 裕士、江森健太郎、久永 美生、山本 正博、岡野 誠  
(中央宝石研究所)

## Changes of optical defects by HPHT-process with pre-irradiation in the HPHT synthetic yellow diamond

Hiroshi Kitawaki\*, Mio Hisanaga, Masahiro Yamamoto, Makoto Okano, Kentaro Emori  
(Central Gem Lab.)

宝飾用に供される合成ダイヤモンドのサイズおよび品質は製造技術の進展に伴い年々向上している。また、色調についても製造後の処理技術の開発などにより、そのバリエーションも多彩となっている。

商業的に製造されている黄色の HPHT 合成ダイヤモンドは通常 I b 型で置換型単原子窒素を 200ppm 程度含有している。より高温で製造されるか製造後の HPHT 処理により一部の窒素が凝集して I b+I aA 型になることは良く知られている。

最近検査を行った 0.066ct, Fancy Vivid Yellow のダイヤモンドは FTIR 分析にて C センタ (単原子窒素) と A センタ (再隣接した対の窒素) に加えて B センタ (4 個の置換型窒素と 1 つの空孔) と B2 センタ (プレートレット) が検出された。トータルの窒素濃度は推定 700ppm に及んでいた。また、3107 cm<sup>-1</sup> に C-H 関連ピークが認められた。通常このような高濃度の窒素含有量に加えて B2 センタおよび 3107 cm<sup>-1</sup> の存在は合成ダイヤモンドには見られないため天然起源を示唆する特徴とされてきた。

しかしながら、顕微鏡下における拡大検査においてピンポイント状の微小インクルージョンと金属様インクルージョンが見られ、EDXRF 分析では Fe と Ni が検出された。さらに DiamondView による観察では HPHT 合成特有のセクターゾーニングが観察された。

PL 分析においては 325nm レーザーで励起した場合、明瞭な 415.2nm(N3)が検出された。また、361, 379, 389nm の弱いピークが検出された。

488nm レーザーで励起した場合、503.2nm(H3)の比較的明瞭なピークが検出され、514nm レーザーでは 523.8, 542.9, 544.5, 560.9, 561.7, 579.3, 580.7nm の一連の Co-related センタが検出された。

633 nm レーザーで励起した場合、728.9,

735.3, 736.7, 793.4, 815.4, 816.8, 834.7, 852.2, 869.1nm の多数のピークに加えて非常に明瞭な 992.6nm(Co-related)ピークが検出された。

以上の検査結果から、当該石は Fe および Co を含む溶媒を用いて製造された HPHT 合成ダイヤモンドであり、成長後に放射線照射と HPHT 処理が施された HIH: HPHT growth/Irradiation/ HPHT treatment と結論付けられる。

天然ダイヤモンドにおいて窒素の凝集は地球内部における高温と地質学的な時間が必要である。人工的に窒素を凝集させるためには適切な条件下での HPHT 処理が必要である。この際、ディスロケーションの存在や事前の照射処理によって凝集が促進することが知られている。本研究における 0.066ct の黄色合成ダイヤモンドは、N3 センタや B2 センタなどの高度に凝集した窒素が形成されており、事前照射を含む 2200℃以上の高温で HPHT 処理が施されたと思われる。

宝飾用合成ダイヤモンドのバリエーションは多岐に渡り、従来天然特徴とされてきた光学欠陥も事前照射を含む HPHT 処理で形成することがあり、複合的な検査と解析が重要である。



Fig: HPHT synthetic diamond reported in this study(0.066ct)

Keywords: synthetic diamonds, Identification, optical defect

Corresponding author: kitawaki@cgl.co.jp



## 瑪瑙組織のラマン分光解析

長瀬敏郎(東北大・総学博), 栗林貴弘(東北大院・理), 門馬綱一(国立科学博物館)

### Raman spectroscopic analysis of chalcedony texture

T. Nagase\* (Tohoku Univ.), T. Kuribayashi (Tohoku Univ.), K. Momma (National Museum of Nature and Science)

#### 【はじめに】

光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡で観察される瑪瑙(玉髄, chalcedony)の組織にはさまざまな多様性が認められ, 組織の多様性はその前駆物質であるオパールからの交代過程が関係していることを2014年度の年会で報告した. また, 瑪瑙を構成する鉱物相は石英の他に, シリカ鉱物の多形であるモガン石(moganite)が普遍的に含まれていることがわかっている(Graetsch et al. 1987; Heaney & Post 1992; Heaney 1995). 瑪瑙中のモガン石の定量にはラマン分光法が有効な手段である(Kingma & Hemley 1994, Götze et al. 1998). なぜモガン石が瑪瑙中に普遍的に産出するかは明らかにされていない. 今回の研究では, モガン石が生成する要因や瑪瑙の形成過程を調べるため, 瑪瑙の組織の違いによるモガン石の含有量の変化をラマン分光法により測定した.

#### 【試料ならびに観察方法】

測定試料には国内産瑪瑙を用い, 光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡観察(SEM)により組織を3つのタイプに分類した. タイプ1の試料は, 光学顕微鏡下ではレターデーションが低く, 繊維のコントラストが弱い. SEMによる破断面観察では, 繊維状組織が不明瞭な細粒結晶集合体である. タイプ2の試料は光学顕微鏡下では繊維状組織が明瞭であり, optical extinction bandingとよばれる消光縞が認められる. タイプ3は光学顕微鏡下では他

のタイプに比べ粗粒な繊維状組織からなり, 複屈折が強い. 他の2つのタイプに比べて, より粗粒で緻密な組織であり, 空隙が少ない. ラマン分光測定には日本分光社製NRS-5000を用い, 励起波長は785  $\text{cm}^{-1}$ を使用した. 試料は全て研磨薄片を作成し, 組織と分光スペクトルを対応させて測定した.

#### 【結果ならびに考察】

ラマン分光法による石英(465  $\text{cm}^{-1}$ )とモガン石(501  $\text{cm}^{-1}$ )のピーク比から含有量を求めた. モガン石含有量は産地毎にばらつきがあるものの, 同じ産地では, タイプ3試料よりタイプ1試料の方がモガン石の含有量は少ない. また, 縞状組織をもつ試料ではモガン石のピークは縞の周期に応じて変動するが, タイプ3試料では変動は少なく, 組織との対応がはっきりしない.

モガン石・石英ピークの強度比(モガン石含有量)に対して石英の465  $\text{cm}^{-1}$ ピークの半値幅をプロットすると, タイプ3試料では強度比に対する半値幅の変化は少ないが, タイプ1試料では強度比と半値幅には比例関係が認められる. また, この傾きは組織ごとに異なる.

このようなラマンスペクトルの特徴の違いは瑪瑙が形成した際の前駆物質に起因すると考えられ, オパールCTを交代してできた瑪瑙はモガン石の含有量が高く変動が少ないのに対して, オパールAを前駆物質とするときは変動が大きい.

Keywords: chalcedony, quartz, moganite, Raman spectroscopy

\*Corresponding author: nagase@m.tohoku.ac.jp

## ζ-factor 法を用いた鉱物の TEM-EDS 定量分析

三宅亮・伊神 洋平(京大・院理)・渡辺万三志 (Lehigh University)

### Quantitative TEM-EDS analysis of mineral using the ζ-factor method

Akira Miyake\*, Yohei Igami (Kyoto Univ.) and Masashi Watanabe (Lehigh University)

【はじめに】透過電子顕微鏡 (TEM) - エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いた微小領域の化学組成分析は、現在では材料の種類を問わず非常に重要な手段となっており。しかし本会においても藤野 (2012) などの発表があるように定量分析をする上では種々の難しさが残る。本発表では、鉱物の TEM-EDS の定量分析法として ζ-factor 法について提案を行う。

【TEM-EDS 分析】TEM-EDS 分析による組成分析には、一般に比例法が用いられる (Cliff & Lorimer, 1975)。特性 X 線は試料中の吸収によってその強度が弱められるため、測定強度に吸収補正が必要となる。この吸収補正には測定箇所の膜厚が必須で、薄膜試料の断面直接測定、等厚干渉縞を用いる手法、収束電子回折法による測定、EELS による測定、トモグラフィによる測定など様々な膜厚測定法があるものの、簡便に精度良く行うことは難しい。一方で、膜厚測定を要せず吸収補正が可能な外挿法 (Horita et al., 1987 など) や X 線吸収差法 (Morris et al., 1980 など)、さらには測定試料の電荷中和を満たすように試料の厚さを含めて計算する方法 (Van Cappellen & Doukhan, 1994) などがある。しかし、どれも一長一短があり、試料によっては、適用が難しいこともある。

【本研究】そこで本研究では、Watanabe & Williams (2006) が提案している ζ-factor 法を用いて、珪酸塩鉱物、酸化物、硫化物の定

量分析を行った。この ζ-factor 法の最大の特徴は、測定箇所の膜厚測定を要することなく吸収補正を行い、分析箇所の酸素を含めた組成と膜厚を同時に決定できることである。分析は、JEM-2100F + JED-2300T (JEOL 社) を用い、ζ 因子は NIST の標準薄膜試料、SRM-2063a (Reed, 1993) を用いて決定した。本研究において TEM-EDS 分析した珪酸塩鉱物試料は、まず SEM-WDS/EDS (JSM-7001F / JXA-8105, JEOL 社) により定量分析を行い、その後 FIB (Quanta 200 3DS / Helios G3 CX, FEI 社) により薄膜試料を製作した。TEM-EDS 分析の結果、得られた定量値は、珪酸塩鉱物、酸化物ともに酸素を含めて概ね良い一致を示した。また、硫化鉱物もまた良い値を示した。一方、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe を含む試料の場合、各元素の L 線が、酸素の K 線と重なるため、酸素の定量分析には注意が必要であると思われる。藤野 (2012) 日本鉱物科学会 2012 年年会

Cliff & Lorimer (1975) J. Microscopy, 103, 203.  
Horita et al. (1987) Ultramicroscopy, 21, 271.  
Morris et al. (1980) Electron Microscopy and Analysis, 413.

Van Cappellen & Doukhan (1994) Ultramicroscopy, 53, 343.

Watanabe & Williams (2006) Journal of Microscopy, 221, 89.

Reed (1993) NIST

Keyword: TEM-EDS, ζ-factor method

Corresponding author: [miya@kueps.kyoto.ac.jp](mailto:miya@kueps.kyoto.ac.jp)

# 電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) のための 非拡張不感時間型近似が可能な疑似固定不感時間回路

加藤丈典\* (名大・宇地研)

## Improved simple pseudo-fixed dead time circuit for quantitative electron probe microanalysis (EPMA)

KATO Takenori (ISEE, Nagoya Univ.)

Improved pseudo-fixed dead time circuit was developed for accurate quantitative electron probe microanalysis of trace elements. The designed system improves accuracy of the dead time correction without software modification.

電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) の波長分散型分光器は比例計数管により X 線を検出する。X 線検出系には固有の不感時間があり、不感時間補正により真の強度を推定する。不感時間は比例計数管の特性や、X 線のエネルギー及び波高分析器などの特性の影響を受け、分光器ごとに固有の値を持つ。また、経年変化により不感時間は徐々に長くなっていく傾向がある。

大電流で微量元素を測定する場合、不感時間の正確さが重要になる。濃度の高い標準物質は不感時間の不確かさの影響が大きい、濃度の低い微量元素では不感時間の不確かさの影響が小さくなる。そのため、不感時間に起因する標準物質の X 線強度の不確かさが未知試料の定量分析において系統的誤差を生じさせる。したがって、正確な不感時間補正が必要である。しかし、一般的な装置では不感時間を正確に求めることは容易ではなく、経年変化を正確に把握して不感時間補正を行うことは困難である。そこで、長期にわたり不感時間を固定と見なすことが可能なシステムを設計した。

一般に、元のシステムよりも長い不感時間を持つ回路を挿入することにより、元のシステムの不感時間の違いが軽減する。ただし、単純に不感時間が長い回路を一つ挿入しただけでは、全体の不感時間は非拡張型と拡張型の中間的な挙動を示す。この場合、EPMA メーカーの提供するソフトウェアは一般に非拡張型不感時間を想定しているため、そのままでは正確な不感時間補正を行うことはできない。そこで、ワンショットパルス発生器を三つ用いた回路を設計した。

新たに設計した回路では、元のシステムの不感時間が  $0.8\ \mu\text{s}$  から  $2.0\ \mu\text{s}$  まで変化しても、 $200\ \text{kcps}$  以下の強度において相対誤差  $0.6\%$  以下で不感時間が約  $2\ \mu\text{s}$  の非拡張型不感時間とみなして取り扱うことが可能となった。

不感時間を持つシステムでは、X 線の計数値は厳密にはポアソン分布には従わない。そこで、モンテカルロシミュレーションにより設計した回路の計数値と分散の関係を求めた。その結果、分散は計数時間には無関係で、計数率と計数値の関数となることが明らかになった。

Keywords: Electron probe microanalysis (EPMA), Dead time, X-ray spectrometry, Wavelength dispersive spectrometer (WDS), Proportional counter

\*Corresponding author: kato@nendai.nagoya-u.ac.jp

## メスバウアースペクトルによるエジリンの $\text{Fe}^{3+}$ の電場勾配主軸方向の検討

篠田圭司\* (阪市大・理), 小林康浩 (京大・原子炉)

### Orientation of electric field gradient of $\text{Fe}^{3+}$ in aegirine by Mössbauer spectroscopy

Keiji Shinoda\* (Osaka City Univ.), Yasuhiro Kobayashi (Kyoto Univ. RRI)

To reliable peak separation of Mössbauer quadrupole doublet peaks of single crystal, crystallographic orientation of electric field gradient vector of Fe site should be known. In this study, Mössbauer spectra of crystallographically oriented thin sections of aegirine were measured to determine the electric field gradient vector of M1 site in aegirine.

筆者らは薄片状態での鉄含有鉱物の鉄の価数の測定のため、 $\phi 0.5\text{mm}$  程度の測定領域の顕微メスバウアー分光器の製作とビーム評価を行ってきた。 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ が混在し、かつ結晶学的に異なる席に分布する $\text{Fe}^{2+}$ がある場合の鉄のメスバウアースペクトルは複雑になる。普通輝石はこのような場合に当たり、3種類のメスバウアー四極子ダブルレットが重複した生データをピーク分離するのは容易ではない。粉末試料のメスバウアー四極子ダブルレットを分離する際にはダブルレットピークのピーク高さは等しいと仮定できるためピーク分離のパラメーターは、アイソマーシフト、四極子幅、ピーク半値幅の3つとなる。しかし、薄片試料のメスバウアースペクトルをピーク分離する際には、試料が単結晶であるため四極子ダブルレットのピーク高さが等しくならず、このピーク高さ比もピーク分離のパラメーターに加わるため、ピーク分離はより困難になる。単結晶メスバウアー四極子ダブルレットピークのピーク高さ比は、結晶中で鉄イオンが占める席における電場勾配ベクトルの方向とメスバウアースペクトル測定時のガンマ線のなす角に依存して決まる。従って鉄含有鉱物ごとに鉄メスバウアー四極子ダブルレットを生じさせる鉄イオン席の電場勾配ベクトルの結晶学的方向を決定しておけば、何らかの方法で結晶学的方向を推定した薄片のメスバウアースペクトルをピーク分離する際にピーク高さ比に制

限を与えることができピーク分離の確かさも増すと考えられる。この年会ではエジリン(エジル輝石  $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ )の定方位薄片のメスバウアースペクトルから求めたエジリン M1 席の電場勾配ベクトルについて検討したので報告する。

エジリンは単斜輝石の構造をとり  $\text{Fe}^{3+}$ は M1 席を占める。エジリンの鉄メスバウアースペクトルは1つの四極子ダブルレットのみを示す。X線プリセッションカメラを用いてエジリンの単結晶の定方位薄片を数種類作成し、半導体検出器を用いた顕微メスバウアー分光器でエジリン定方位薄片のメスバウアースペクトルを測定した。結晶方位の異なる薄片間では M1 $\text{Fe}^{3+}$ のダブルレットのピーク高さ比は変化した。各薄片方向での M1 $\text{Fe}^{3+}$ のダブルレットのピーク高さ比から、薄片垂直方向に対する電場勾配ベクトルのなす角を求め、ステレオ投影図にプロットすることで電場勾配ベクトルの結晶学的方向を求めた。年会ではメスバウアースペクトルから求めた電場勾配ベクトル方向と、エジリン結晶構造との関係を議論する予定である。

Keywords: Mössbauer spectroscopy, microspectroscopy, electric field gradient, aegirine

\*Corresponding author: shinoda@sci.osaka-cu.ac.jp

## スコリアにおけるかんらん石斑晶の酸化プロセス

江島輝美\*(信州大・理)

## Oxidation process of olivine phenocrysts in scoria

Terumi EJIMA (Shinshu Univ.)

The precipitates within olivine phenocrysts in scorias from Kasayama volcano (Hagi, Yamaguchi), Kami\_Kometsuka scoria cone (Aso, Kumamoto) and Otsukayama scoria cones (Daikon-jima, Shimane) were investigated to clarify high temperature oxidation process of olivine phenocrysts in scoria. Oxidation process of olivine in scoria is generalized as follows: in the early stage of oxidation, small amounts of symplectic precipitates consisting of hematite and enstatite crystallized at the margins of the olivine phenocrysts. The Fo contents increased in both the cores and rims of the oxidized olivine phenocrysts, reversing the gradient in Fo content within the phenocrysts. With continued or repeated oxidation at high temperatures, enstatite and vermicular rods and radial ribs of hematite crystallized on the rims and in clusters perpendicular to the *a*-axis of the host olivine, and a thin outer layer of enstatite was formed. Olivine became extremely Mg-rich (Fo<sub>99</sub>).

スコリア中のかんらん石斑晶の酸化プロセスを解明するために、山口県萩市笠山火山、熊本県阿蘇市上米塚、島根県大根島大塚山の3つのスコリア丘の内側と外側よりスコリアを採取し、かんらん石斑晶とその中の析出物の関係を検討した。本発表では、高温酸化を受けたスコリア中のかんらん石斑晶および析出物の特徴と変化の過程を一般化して述べる。

3つのスコリア丘の外側斜面には、黒色から若干赤褐色化した黒色スコリアが分布し、火口内部のスコリアは、高温酸化の影響によって赤褐色を呈し、溶結している。黒色スコリア中のかんらん石には析出物が認められず、正累帯構造をしている。赤褐色化した黒色スコリア中のかんらん石では、リムに析出物が認められ、リム周辺かんらん石のFo含有量が増加する。赤褐色スコリア中のかんらん石では、割れ目、包有物境界部に赤鉄鉱、エンスタタイトが著しく析出し、まれにマグネシオフェライトが存在する。高温酸化の影響が著しい試料では、コアにも析出物が晶出し、かんらん石斑晶の*a*軸に垂直な方向に成長する。このようなかんらん石斑晶のFo含有量は99 mol%に達する。笠山スコリア中のかんらん石斑晶と析出物である赤鉄鉱は、 $[100]_{ol}/[000\ 1]_{Hem}$ ,  $[010]_{ol}/[10\ 1\ 0]_{Hem}$ ,  $[001]_{ol}/[2130]_{Hem}$  の関係にある。

高温酸化したスコリア中のかんらん石斑晶の析出物の生成・成長過程は以下のように定式化される：1) 高温酸化の初期には、かんらん石中の析出物は、リムに沿って晶出する。かんらん石と析出物である赤鉄鉱は、共晶関係にある；2) 高温酸化が進むと割れ目や包有物の周りに析出物が成長する；3) 高温酸化の影響が著しい場合、割れ目や包有物の無い部分においても析出物が晶出する。この際、析出物はかんらん石の結晶軸に沿って成長する。

## 文献

- Ejima, T., Akasaka, M., Nagao, T. and Ohfuji, H. (2012) Oxidation state of Fe in olivine in andesitic scoria from Kasayama volcano, Hagi, Yamaguchi Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 107, 215-225.
- Ejima, T., Yoneda, M., Akasaka, M., Ohfuji, H., Kon, Y., Nagashima, M. and Nakamuta, Y. (2017) Precipitates within olivine phenocrysts in oxidized andesitic scoria from Kasayama volcano, Hagi, Japan *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, in press.
- 江島輝美 (2015) 熊本県阿蘇市上米塚スコリアのかんらん石斑晶における鉄酸化数と噴出後の高温酸化の影響。 *岩石鉱物科学*, 44, 323 - 328.
- 江島輝美・赤坂正秀 (2016) 島根県大根島大塚山赤褐色スコリア中のMgに富んだかんらん石斑晶の成因。 *島根大学地球資源環境学研究報告*, 34, 15-20.

Keywords: Olivine, Precipitates in olivine, Scoria, High temperature oxidation

\*Corresponding author: tejima@shinshu-u.ac.jp

# 浅間火山のゼノリス中に共存する sillimanite–mullite の 微細組織

伊神洋平・三宅亮・下林典正 (京大・理)

## Micro-texture of sillimanite–mullite coexisting in xenolith from Asama Volcano

Yohei IGAMI\*, Akira MIYAKE, Norimasa SHIMOBAYASHI (Kyoto Univ.)

【はじめに】 Sillimanite (珪線石, Sil) は、 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  多形の一つであり、 $500^\circ\text{C}$  以上の高温変成作用を示す鉱物としてよく知られている。また、さらに高温では非調和溶解し、mullite ( $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ ,  $x \approx 0.17\text{--}0.59$ , Mul) に変化する。しかし、かなりの高温 ( $>1000^\circ\text{C}$ ) 条件が必要であるため、天然の Mul の報告例は少ない。Mul は Sil に比べてわずかに Al に富むものの、結晶構造の骨格をなす  $\text{AlO}_6$  八面体鎖と  $\text{Al}/\text{SiO}_4$  四面体鎖の基本構造は Sil と共通しており、基本格子サイズや光学的性質はかなり類似している。そのため、Mul は多くが見逃されていてもおかしくない。

国内での Mul 産出の可能性については、浅間火山のゼノリス中から報告がある。Aramaki (1961) は、浅間火山のゼノリス中に発見した Sil の化学組成および格子定数が、通常よりも Mul に似ていることを示し、Sil と Mul との中間的な相ではないかと結論した。その後、松原ら (1998) も同じく浅間火山放出物中に、Sil よりも Mul に近い化学組成を示す微細な鉱物を発見し、粉末 X 線回折パターンから、Sil と Mul との混合相の可能性が高いとした。しかし、これ以上の詳細な分析、観察はされていない。

本研究では、この浅間火山のゼノリスに産する Sil–Mul の中間相、もしくは混合相について、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて高い空間分解能での直接観察および分析を行った。

【試料】 試料には、浅間火山にて採取された白色の転石を用いた。薄片中にみられる主な構成鉱物は、Sil または Mul と考えられる繊維状鉱物 ( $10\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  程度の粒子の集合体)、細粒な quartz, tridymite, plagioclase および cordierite であり、cordierite を含むことは、Aramaki (1961) が報告した Sil の母岩にも共通する特徴である。

【手法】 薄片中の繊維状鉱物を SEM-EDS (JEOL JSM-7001F, Oxford X-MAX<sup>N</sup>) にて組成分析したのち、集束イオンビーム装置 (FIB, FEI Quanta 200 3DS) を用いて超薄試料片として切り出し、TEM-EDS (JEOL JEM-2100F, JED-2300T) を用いて高空間分解能 ( $\sim 1\text{ nm}$ ) での観察、分析を行った。観察では Sil と Mul の区別のために、電子線回折 (基本格子を Sil として考えた場合、Mul では  $l=\text{odd}$  反射が消滅する) と、化学組成 (Al/Si 比で、Sil が 2、Mul が  $\sim 3$  である) に着目した。

【結果】 SEM-EDS の組成分析の結果、繊維状鉱物には、過去の報告と同様、Mul に近い組成を示すものが見られた。この部分を TEM 観察すると、 $l=\text{odd}$  反射が消滅するコア部と  $l=\text{odd}$  反射が出現するリム部からなっていることが分かった。さらに TEM-EDS により Al/Si 比を調べると、コア部・リム部がそれぞれほぼ 3 および 2 を示したことから、コア部が Mul、リム部が Sil であると同定した。また、この繊維状鉱物の隙間は  $\text{SiO}_2$  に富むガラスで占められていた。

【考察】 観察されたコア・リム構造とその周囲のガラスの存在から、Sil が高温で一度非調和溶解して Mul に変化した後、冷却過程で逆反応により Sil のリム部を形成したことが考えられる。また、Mul 中から  $\text{SiO}_2$  に富むガラス微細包有物を、Sil 中からは  $\text{Al}/\text{SiO}_4$  の配列の乱れを示す反位相境界も発見した。これらの組織も高温経験を支持している。

Aramaki (1961) で報告された Sil–Mul の中間的な相は、本研究で見られたような Sil、Mul およびガラスのサブミクロンスケールでの共存組織であり、各相の加重平均として Sil–Mul の中間的な組成および格子定数が得られたのではないかと予想される。

Key words: mullite, sillimanite, Asama volcano, transmission electron microscope

\*Corresponding author: [y-igami@kueps.kyoto-u.ac.jp](mailto:y-igami@kueps.kyoto-u.ac.jp)



# 奈良県天川村産レインボーガーネットにみられる ラメラ組織の特徴

中村友梨江 (産総研), 長瀬敏郎 (東北大・博物館),

栗林貴弘 (東北大・院理), 今井裕之 (金石造形スタジオ)

Lamellae textures in iridescent garnet from Tenkawa village,  
Nara prefecture, Japan

Yurie Nakamura\* (AIST), Toshiro Nagase (Tohoku Univ. Museum),

Takahiro Kuribayashi (Tohoku Univ.), Hiroyuki Imai (Kinseki zoukei studio)

**はじめに** レインボーガーネットはイリデッセンスを示すアンドラダイトの変種であり、ごく限られた産地のスカルン鉱床に産出する。Fe<sup>3+</sup>とAlの組成比が異なる2つ相が結晶面と平行に微細な層構造(周期~200nm)をなし、このラメラ組織(fine lamellae)による多重膜干渉がイリデッセンスの原因であると考えられている(e.g. Akizuki, 1984; 下林ほか, 2005)。また、結晶面と斜交する wavy lamellae (周期 10-30μm)の存在も報告されており、その成因について Hirai and Nakazawa (1986)は fine lamellae の幅が周期的に変化することで生じるモアレであると議論し、離溶による形成モデルを提唱した。一方、下林ほか(2005)は wavy lamellae が結晶面の外形と平行に配列していることから結晶成長による組織であると議論している。

本研究では昨年の年会にて結晶構造を報告した奈良県天川村産のレインボーガーネット(Nakamura *et al.*, 2017)について、詳細な内部組織の観察から fine lamellae と wavy lamellae の立体的な関係を明らかにし、それぞれの成因を議論することを目的とする。

**実験** 薄片及び研磨片を電解放出型走査電子顕微鏡(JEOL, JSM-7001F)で観察した。研磨片は(110)結晶表面に平行な面と、その面に対して垂直に切断した面をそれぞれ研磨し

ており、二方向からの観察像を対応づけた。

**結果と考察** 観察の結果、fine lamellae はほぼアンドラダイト端成分の層とAlに富む層からなり、先行研究と同様に各層の幅には周期的な変化がみられた。幅が変化する場所は wavy lamellae に一致する。また、fine lamellae は幅が変化するところでクランク状に折れ曲がっており、結晶表面に対する高さが1周期分だけ変化する。

Wavy lamellae は結晶表面と平行な面において{110}面の形に沿って菱形に配列しており、この形状は{110}面上にみられた成長丘の特徴と一致する。結晶面に対して垂直な面では、菱形の対角線の位置を境界に右側では右に、左側では左に wavy lamellae が傾斜していた。Fine lamellae の結晶表面に対する傾きも同様に左右対称となっている。

これらの観察結果から wavy lamellae は fine lamellae の厚さの変化によるモアレであること、fine lamellae は平坦ではなく、結晶面に対して山なりで階段状の斜面になっていることが明らかになった。さらに fine lamellae がセクター境界の両側で一対一に対応しており、境界を越えて連続していることから fine lamellae は成長縞であり、その形状はガーネットが成長したある時点での結晶表面の形状を反映していると考えられる。

Keywords: iridescent garnet, lamellae texture, growth sector

\*Corresponding author: yurie-nakamura@aist.go.jp

## 福島県多田野産和田石の化学組成

坂野靖行\* (産総研)・豊 遙秋 (東大総博)・月村勝宏 (産総研)

## Chemical compositions of wadalite from Tadano, Fukushima Prefecture, Japan

Yasuyuki Banno\* (AIST), Michiaki Bunno (Univ. of Tokyo), Katsuhiro Tsukimura (AIST)

新鉱物和田石(IMA 87-045)は福島県郡山市多田野に分布する両輝石安山岩中のスカルゼノリス中より発見され、1989年にIMA CNMNMにより承認された。多田野産和田石の結晶構造に関する論文は Tsukimura *et al.* (1993)により公表されているが、産状・化学組成・粉末 X 線回折データを含む論文は未公表である。ただし、多田野産和田石の産状・化学組成の概要は三鉱学会講演要旨(豊ほか, 1983a)及び鉱物学会講演要旨(豊ほか, 1983b)で報告されている。最近, mayenite 超族が IMA CNMNCにより承認され, 和田石は和田石族の一種として定義され, その理想化学組式は  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$  と定義された(Galuskin *et al.*, 2015)。豊ほか(1983a)は, 多田野産和田石の Al と Fe の組成変化を報告したが, 置換関係は議論されていない。今回新たに, 和田石模式標本の EPMA 分析を行い, 組成範囲・置換関係を検討したので, その概要を報告する。

多田野産和田石は最大径 1 mm の三角四面体の自形結晶を示す。主な面は{211}で, 結晶の角は{21-1}によって切られている。和田石は結晶の縁辺部と割れ目に沿って“hydrogrossular”によって置換されている。和田石はゲーレン石と磁鉄鉱の包有物を含む。反射電子像観察において, かなり強調した場合, 明部と暗部が識別でき, 明部は多角形の形状を示す。さらに明部は細長い多角形

を示す場合がある。この形状から不均質のパターンは累帯構造ではなく, セクターゾーニングであると判断した。自形結晶の形態より, 明部は{21-1}セクターに, 暗部は{211}セクターに対応すると解釈した。

和田石の実験式を全鉄= $\text{Fe}^{3+}$ , 全陽イオン=26として計算した。明部の平均組成は  $\text{Ca}_{12.013}(\text{Al}_{7.881}\text{Fe}^{3+}_{0.990}\text{Si}_{4.512}\text{Mg}_{0.560}\text{Ti}_{0.044})\Sigma_{13.987}\text{O}_{32.219}\text{Cl}_{5.545}$  である。一方, 暗部の平均組成は  $\text{Ca}_{12.047}(\text{Al}_{8.418}\text{Fe}^{3+}_{0.853}\text{Si}_{4.204}\text{Mg}_{0.442}\text{Ti}_{0.036})\Sigma_{13.953}\text{O}_{32.188}\text{Cl}_{5.376}$  である。明部は暗部に比べて  $\text{Fe}^{3+}$  (0.90-1.19 apfu), Si (4.34-4.69 apfu), Mg (0.54-0.58 apfu), Cl (5.41-5.66 apfu)に富む。暗部の  $\text{Fe}^{3+}$ , Si, Mg, Cl の範囲はそれぞれ 0.79-0.94, 4.13-4.32, 0.38-0.51, 5.26-5.47 apfu である。明部は暗部に比べて Al に乏しい(明部 Al=7.42-8.05 apfu, 暗部 Al=8.21-8.58 apfu)。Si-(Al +  $\text{Fe}^{3+}$ )図で負の相関( $\text{Al} + \text{Fe}^{3+} = -1.27\text{Si} + 14.59$ )が認められた。Si-Cl 図で正の相関( $\text{Cl} = 0.56\text{Si} + 3.04$ )が, (Si + Ti)-Mg 図で正の相関[ $\text{Mg} = 0.32(\text{Si} + \text{Ti}) - 0.92$ ]が認められた。これらのことから多田野産和田石では  ${}^{\text{T}}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) + {}^{\text{W}}\square = {}^{\text{T}}\text{Si} + {}^{\text{W}}\text{Cl}$  置換と  $2{}^{\text{T}}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) = {}^{\text{T}}\text{Mg} + {}^{\text{T}}(\text{Si}, \text{Ti})$  置換の存在が推定される。

Keywords: wadalite, coupled substitution, Tadano

\*Corresponding author: [y-banno@aist.go.jp](mailto:y-banno@aist.go.jp)

# 熊本県八代市泉町下岳に産するオルソ多角柱状蛇紋石

延寿里美、上原誠一郎 (九大・理・地惑)

## Ortho-type polygonal serpentine from Shimotake, Izumimachi, Yatsushiro city, Kumamoto prefecture

Satomi Enju\*, Seiichiro Uehara (Dept. Earth & Planet. Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.)

### 【はじめに】

蛇紋石  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  は  $\text{Mg}(\text{O}, \text{OH})_6$  八面体シートと  $\text{SiO}_4$  四面体シートが 1:1 で積層した層状ケイ酸塩鉱物であり、シート間のミスフィットを解消するため様々な結晶構造をとる。Polygonal serpentine (PS) は多角柱状の構造をもつ。PS は XRD パターンが clinochrysotile ( $\text{chrysotile-}2M_{c1}$ ) に類似した clino-type PS と orthochrysotile ( $\text{chrysotile-}2O_{r1}$ ) に類似した ortho-type PS が確認されているが (Middleton and Whittaker, 1976)、その後の透過電子顕微鏡による観察などは clino-type PS に偏っている (e.g. Mugnaioli et al., 2007)。また露頭スケールでの産状はほとんど明らかになっていない。九州黒瀬川帯の 15 の地域 (28 地点) から 283 の試料を採取し X 線回折 (XRD) 分析を行ったところ複数の地域にて ortho-type PS がみられた。本研究では最も ortho-type PS に富む産地である熊本県八代市泉町下岳の試料の分析結果を発表する。

### 【試料及び分析手法】

X 線回折装置は Bruker AXS M18XHF22-SRA、電子線マイクロアナライザー (EPMA) は JEOL 製 JXA8530F、透過型電子顕微鏡 (TEM)

は九州大学の超微細解析センター設置の JEOL 製 JEM-ARM200F 及び JEM-3200FSK を使用した。

### 【結果】

下岳では緑暗色の片状の蛇紋岩がみられそれらの間に多くの幅 2,3 mm 程度の直線的な黄緑色-緑白色の蛇紋石脈がみられる。片状蛇紋岩は lizardite と少量の magnetite から構成され bastite 組織が顕著である。黄緑色の脈の多くがほぼ純粋な ortho-type PS であり、まれに clinochrysotile と orthochrysotile からなる黄緑色の太脈がみられる。

Ortho-type PS からなる脈は組成的にほぼ均質で少量の Al (0.03-0.05 apfu)、Fe (0.05-0.12 apfu) を含んでいた。clinochrysotile 及び orthochrysotile からなる脈は Al (0.01-0.04 apfu)、Fe (0.03-0.12 apfu) であった。母岩の bastite 部は脈よりも Al に富んでいた。

Ortho-type PS は少量の orthochrysotile を伴い chrysotile と PS の中間的な性質を示すものも含んでいた。繊維の方向はランダムであり隙間のない密な組織であった。直径は 200-300 nm のものが最も多く、形の整ったもののセクター数は 15 しか見られなかった。

Key words: polygonal serpentine, chrysotile, serpentine, Kyushu Kurosegawa belt

\*Corresponding author: enju@kyudai.jp

# 山口県喜多平鉱山産フライポイント石, アロフェン, ハロイサイトからなる粘土について

白勢洋平 (京大・博物館)・上原誠一郎 (九大・理・地惑)

Clay composed of fraipontite, allophane, and halloysite from the Kitabira mine, Yamaguchi Prefecture, Japan

Yohei Shirosé\* (Kyoto Univ.), Seiichiro Uehara (Kyushu Univ.)

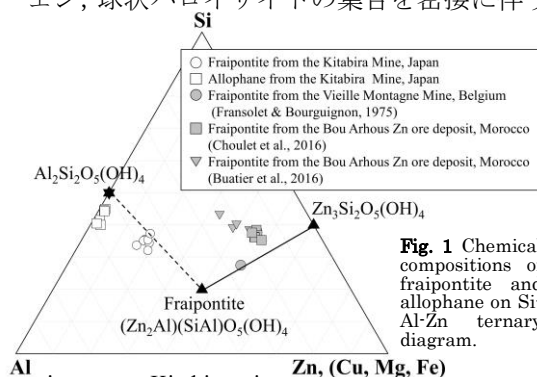
**1.はじめに** 山口県喜多平鉱山の酸化帯より、フライポイント石 (Fraipontite), アロフェン, ハロイサイトからなる粘土を見出したのでその鉱物学的な特徴を報告する。フライポイント石 $[(\text{Zn}_{3-x}\text{Al}_x)(\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4]$ は、カオリナイト-蛇紋石族鉱物であり、アメス石 $[(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{SiAl})\text{O}_5(\text{OH})_4]$ の亜鉛置換体である (e.g., Fransolet & Bourguignon, 1975)。また、稀産鉱物であるフライポイント石の本邦での産出報告は初めてである。

**2.産状** 喜多平鉱山は山口県美祢市美東町に位置し、スカルン鉱床とそれに伴う酸化鉱床が分布する (加藤, 1917)。酸化帯からは、ソーコン石, 異極鉱, オースティン石, 亜鉛オリーブ銅鉱などの亜鉛に富む二次鉱物の産出が報告されている (白勢ら, 2016)。フライポイント石, アロフェン, ハロイサイトからなる粘土は、水色透明から白色半透明の塊~土状で、黒色のマンガン鉱物や褐色のソーコン石を伴い、酸化帯から産出する。

**3.実験方法** X線回折実験には、湾曲イメージングプレートX線回折装置 RIGAKU RINT RAPID II を用いた。化学分析には、FE-EPMA JEOL JXA-8530F を使用した。微細組織観察には、九州大学 URC 設置の TEM/STEM JEOL JEM-ARM200F, 及び 200CF を用いた。

**4.結果** 塊状粘土の水色透明部はアロフェンからなり、細粒なフライポイント石を多く含む部分は白濁して見える。粗粒なフライポイント石は、板状結晶が集めた厚さ 0.1 mm 程

度の脈状から球状集合となり、白色~淡緑色で、断面は真珠光沢を有する。粗粒なフライポイント石を含む粘土の X 線回折値は  $001 = 7.13 \text{ \AA}$ ,  $060 = 1.54 \text{ \AA}$  を示し、3 八面体型の 1:1 型層状珪酸塩の特徴を示す。PDF#00-014-0366 に基づき単斜晶系で格子定数を精密化すると、 $a = 5.34 (1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.24 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.32 (2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.7 (1)^\circ$ ,  $V = 705 (1) \text{ \AA}^3$  となる。アロフェンは  $14.8, 3.45, 2.28, 1.40 \text{ \AA}$  のブロードなピークパターンを示す。EPMA 分析によるフライポイント石の平均化学組成は、 $\text{Ca}_{0.05}(\text{Zn}_{0.65}\text{Cu}_{0.11}\text{Al}_{1.59})(\text{Si}_{1.51}\text{Al}_{0.49})\text{As}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{O}_5(\text{OH})_4$  となった。しかし、反射電子像での組成の不均一性や、X 線回折実験、TEM 観察から、ハロイサイトやアロフェンを不純物として含んだ分析値であり (Fig. 1), 補正すると、 $(\text{Zn}_2\text{Al})(\text{SiAl})\text{O}_5(\text{OH})_4$  の理想化学組成に近くなる。アロフェンの化学組成は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.40\text{-}1.68$  となり、亜鉛, 銅, 砒素, リンを微量含む。TEM 観察の結果、フライポイント石は積層不整の顕著な板状結晶であり、アロフェン, 球状ハロイサイトの集合を密接に伴う。



**Fig. 1** Chemical compositions of fraipontite and allophane on Si-Al-Zn ternary diagram.

Keywords: Fraipontite, allophane, halloysite, kaolinite-serpentine group, Kitabira mine

\*Corresponding author: shirosé.yohei.6n@kyoto-u.ac.jp

# ガドリ石超族の命名分類体系

Peter Bačík (Comenius 大)・宮脇律郎\* (国立科博)・Daniel Atencio (São Paulo 大)・  
Fernando Cámara (Milano 大)・Jana Fridrichová (Comenius 大)

## Nomenclature of gadolinite supergroup

Peter Bačík (Comenius University in Bratislava, Slovak Republic), Ritsuro Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci., Japan), Daniel Atencio (Universidade de São Paulo, Brazil), Fernando Cámara (Università degli Studi di Milano, Italy) and Jana Fridrichová (Comenius University in Bratislava, Slovak Republic)

Gadolinite supergroup was newly defined and approved by the CNMNC IMA. It consists of mineral species having the monoclinic  $P2_1/c$  crystal structure with the general chemical formula  $A_2MQ_2T_2O_8\phi_2$ . Each site is occupied as follows:  $A$  – Ca, REE (Y and lanthanoids), actinoids, Pb,  $Mn^{2+}$ , Bi;  $M$  – Fe, □ (vacancy), Mg, Mn, Zn, Cu, Al;  $Q$  – B, Be, Li;  $T$  – Si, P, As, B, Be, S;  $\phi$  – O, OH, F. The classification of is based on the occupancy, applying the dominant-valency and dominant-constituent rules. The gadolinite supergroup is divided into two groups defined by prevailing charge occupancy at the  $T$  site –  $Si^{4+}$  in gadolinite group (silicates) and  $P^{5+}$  or  $As^{5+}$  in herderite group (phosphates and arsenates). In the gadolinite group there are 2 subgroups: gadolinite and datolite subgroups,  $[REE^{3+}_2MBe^{2+}_2Si_2O_8\phi_2]$  and  $[Ca^{2+}_2MB^{3+}_2Si_2O_8\phi_2]$ , respectively. The herderite group is divided into 2 subgroups; the herderite subgroup  $[Ca^{2+}_2\Box Be^{2+}_2(P,As)_2O_8\phi_2]$  and drugmanite subgroup  $[Pb^{2+}_2(Al,Fe^{3+})\Box_2(P,As)_2O_8\phi_2]$ . “Bakerite” is discredited as mineral species because it does not meet the conditions of the dominant-constituent rule.

新たに定義したガドリ石超族の命名分類体系が国際鉱物学連合の新鉱物命名分類委員会(IMA CNMNC)によって承認された (Bačík ら、2017)。ガドリ石超族は、一般式  $A_2MQ_2T_2O_8$  のケイ酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩鉱物で構成されている。主な本質成分は、 $A$  – Ca, REE (希土類元素:Y 及びランタノイド), アクチノイド, Pb,  $Mn^{2+}$ , Bi;  $M$  – Fe, □ (空孔), Mg, Mn, Zn, Cu, Al;  $Q$  – B, Be, Li;  $T$  – Si, P, As, B, Be, S;  $\phi$  – O, OH, F, である。ガドリ石超族の鉱物は単斜晶系で、空間群  $P2_1/c$  (#14)の同形構造を持つ。

ガドリ石超族に属する鉱物は、 $A$ ,  $M$ ,  $Q$ ,  $T$  及び  $\phi$  席の席占有率に、化学種の最卓越則のみならず、価数ごとの最卓越則(Hatert, 2008)を適用して分類する。ガドリ石超族はそれぞれの鉱物の  $T$  席の最卓越価数により、4 価(現状では  $Si^{4+}$  のみ)のガドリ石族と5 価( $P^{5+}$  と  $As^{5+}$ )のヘルデル石族の 2 つの族(group)に分類される。ケイ酸塩のガドリ石族はさらに  $A$  ならびに  $Q$  席の占有率で細分され、現状では、 $A$  と  $Q$  席それぞれに  $REE^{3+}$  と  $Be^{2+}$  が卓越するガドリ石亜族と  $Ca^{2+}$  と  $B^{3+}$  が卓越するダト石亜族がある。一方、リン酸塩やヒ酸塩のヘルデル石族

は、 $A$  と  $Q$  席に加えて  $M$  席の占有率も基準となり、各席で  $Ca^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ , □ が卓越するヘルデル石亜族と、 $Pb^{2+}$  などの 2 価イオン、□,  $Fe^{3+}$  や  $Al^{3+}$  が卓越するドラッグマン石亜族に分かれる。“ベーカー石” $[Ca_4B_5(SiO_4)_3(O_3(OH)_5)]$  は最卓越則に照合すると鉱物種としての独立性が無いため、鉱物種としては抹消されることになった。

表1. ガドリ石超族の命名分類体系

Gadolinite supergroup
Gadolinite group (silicates)
Datolite subgroup
Datolite, Homilite
Gadolinite subgroup
Gadolinite-(Y), Gadolinite-(Ce), Gadolinite-(Nd), Hingganite-(Y), Hingganite-(Ce), Hingganite-(Yb), Minasgeraisite-(Y)
Herderite group (phosphates and arsenates)
Herderite subgroup
Herderite, Hydroxylherderite, Bergslagite, Fluorbergslagite
Drugmanite subgroup
Drugmanite

Bačík P., Miyawaki R., Atencio D., Cámara F., Fridrichová J., 2017: Eur. J. Mineral., in press.  
Hatert F., Burke E.A.J., 2008: Can. Mineral., 46, 717-728.

Keywords: gadolinite, datolite, hingganite, herderite, super group, nomenclature

\*Corresponding author: miyawaki@kahaku.go.jp

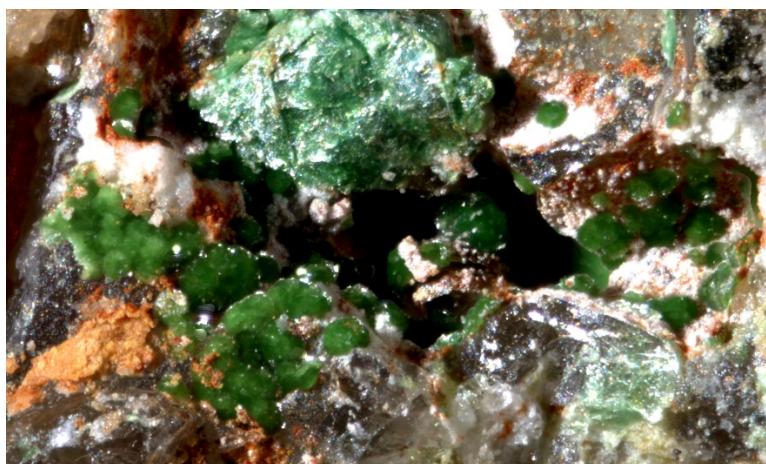
## New minerals and structural complexities in the lavendulan family

Stuart J. Mills\* (Museum Victoria) & Andrew G. Christy (Queensland Museum and University of Queensland)

Stunning, bright blue crystals are common in members of the lavendulan group, which are prized by micromineral collectors for their beauty. But it is the structural complexity of the lavendulan family which is now proving to be as intriguing as its looks. Lavendulan,  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and its phosphate analogue sampleite,  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , are the most common and best-understood members of the group, which also includes zdeněkite,  $\text{NaPbCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Their structures share strongly-bonded (pseudo)tetragonal  $\text{Cu}_5(\text{TO}_4)_4$  sheets which are held together through the large cations (Na, Ca, Pb), Cl anions and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules. Layers may stack in several patterns, producing multiple polytypes, known in the case of sampleite. Related members of the structural family may have direct bridging between structural layers and/or additional cations between the layers, giving minerals such as mahnertite, ideally  $\text{Na}_2\text{Cu}_{5.5}(\text{AsO}_4)_2\text{Cl}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ , andyrobertsite,  $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4(\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and calcioandyrobertsite,  $\text{KCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4(\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Recently, a number of new finds from Russia and our own studies have expanded considerably the range of possibilities known for this structure family. Crystals of a new mineral with the formula  $\text{Ca}_2\text{BiCu}_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_9\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n \sim 2$ , were found in upper portion of the Lake Boga granite quarry, in Victoria, Australia, which appear to show a new layering pattern different from sampleite and other members of the lavendulan family. Another potential new member of the family is juanitaite, nominally  $\text{Bi}(\text{Cu},\text{Ca},\text{Fe})_{10}(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{11}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , which may be the As analogue of the new mineral. Bleasdaleite,  $\text{Ca}_2\text{Cu}_5(\text{Bi},\text{Cu})(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O},\text{OH},\text{Cl})_{13}$ , also from the Lake Boga quarry, is distinct from the new phase but is likely to share the pseudotetragonal  $\text{Cu}-\text{PO}_4$  layer.

Our initial analysis of co-type specimens of lemanskiite casts into doubt the validity of the species as distinct from lavendulan.



Forest green hemispheres of the new mineral with torbernite and hematite. FOV about 1 cm across.

Keywords: lavendulan, sampleite, phosphate, arsenate, new minerals, structural family.

Corresponding author: [smills@museum.vic.gov.au](mailto:smills@museum.vic.gov.au)



## 茨城県日立鉱山産 tetradymite 様未知鉱物の結晶構造

栗林貴弘(東北大・院理), 長瀬敏郎(東北大・総学博), 野崎達生(JAMSTEC・資源),  
石橋純一郎(九州大), 島田和彦(九州大), 門馬綱一(国立科博)

### Crystal structure determination of an unknown mineral of tetradymite group from Hitachi Mine, Ibaraki prefecture, Japan

T. Kuribayashi\* (Tohoku Univ.), T. Nagase (Tohoku Univ.), T. Nozaki (JAMSTEC), J. Ishibashi (Kyushu Univ.), K.  
Shimada (Kyushu Univ.), K. Momma (National Museum)

はじめに 茨城県日立鉱山不動滝鉱床から産した銅鉱石中にPb-Bi-Te-S系の未知鉱物を見出したので報告する。共著者の一人である野崎により、不動滝鉱床試料の化学分析中にこれまで報告されていない化学組成をもつ鉱物が見出された。この試料は、1971~1973年にかつて岡山大学の加瀬克雄名誉教授により日立鉱山の坑道内から採取された鉱石試料である。未知鉱物の大きさは40-60  $\mu\text{m}$ で、銀白色の粒状結晶として黄鉄鉱結晶中に産出する。硬度は2.5-3。化学組成は結晶ごとに僅かに異なり、 $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$ ~ $\text{Pb}_{4.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Te}_2\text{S}_6$ の間の値をとる。共生鉱物としては黄鉄鉱ならびに黄銅鉱である。この未知鉱物の結晶構造を決定するために単結晶X線回折構造解析をおこなった。

**実験** 日立鉱山不動滝鉱床産鉱石試料の研磨片中に発見された未知鉱物試料を取り出し、X線回折実験に使用した。組成分析にはエネルギー分散型X線分光装置を付随した走査電子顕微鏡(JEOL, JSM-7001F)を使用した。反射電子像から一つの結晶粒子中では化学組成が均質であることが確認された。X線回折実験を行った試料の化学組成式は $\text{Pb}_{4.5}\text{Bi}_{2.2}\text{Te}_{2.2}\text{S}_6$ と決定でき、本未知鉱物の理想化学式は $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$ と考えられる。単結晶X線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構のPhoton Factory BL-10A設置の垂直型四軸型自動X線回折計を使用した。使用した波長は、 $\lambda = 0.70134 \text{ \AA}$ である。 $19^\circ < 2\theta < 36^\circ$ の領域の80反射から本試料の単位格子を、 $a = 4.2200(13)$

$\text{\AA}$ ,  $c = 27.023(41) \text{ \AA}$ と決定した。 $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ の逆格子空間のうち $(-h, +k, \pm l)$ の領域に対して、 $\omega$ -スキャン法により回折強度データを収集した。回折強度分布は三方晶系のLaue群 $\bar{3}m1$ を満たす。消滅則から予測される空間群は $P\bar{3}m1$ ,  $P3m1$ ないし $P321$ である。構造決定は、3種の空間群候補に対して、Charge Flipping法ならびに直接法を適用して行い、初期構造モデル(対称心を持つ空間群 $P\bar{3}m1$ を採用)を構築、その後SHELXL97により結晶構造を精密化した。異方性温度因子による解析に成功し、 $R = 9.1\%$ ,  $wR2 = 20.33\%$ の結果を得た。

### 結果と考察

理想化学組成式と決定された構造から、本未知鉱物はtetradymite groupに分類されることが考えられる。Tetradymite,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ の結晶構造は、三方晶系の単位格子中で構成元素がABCABC...の積層構造(-Te-Bi-S-Bi-Te-)をしたものであり、Te-Te間にはファンデルワールス力で結合する(Imamov and Semiletov, 1970; Pauling, 1975)。本グループは、積層様式の違いにより各種鉱物が提唱されており tsumoite, BiTe が属している。その結晶構造は -Te-Bi-Te-Bi-Te-Bi-Bi-Te-Bi-Te-Bi-Te-の12層構造( $\approx 24 \text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ )である(Shimazaki and Ozawa, 1978)。本未知鉱物の構造は、これら鉱物の構造と同じくABCABC...構造を基本としており、tsumoite構造において $4\text{BiTe} \leftrightarrow 4\text{PbS}$ の置換とBi-Biの部分構造間へのS-Pb-S構造の挿入による15層構造( $\approx 27 \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ )と考えることができる。

**Keywords:** Single-crystal X-ray diffraction, tetradymite, tsumoite

**Corresponding Author:** t-kuri@m.tohoku.ac.jp

# 新鉱物 金水銀鉱 (Aurihydrargyrumite)

浜根大輔\* (東大・物性研), 皆川鉄雄(愛媛大・博物館)

## Aurihydrargyrumite, a new mineral

Daisuke Nishio-Hamane (ISSP, Univ. of Tokyo), Tetsuo Minakawa (Ehime Univ. Museum)

金－水銀系アマルガムはその実用も含めて古くから研究が行われてきた。金－水銀系相図においてはAu相,  $\text{Au}_4\text{Hg}$ 相,  $\text{Au}_3\text{Hg}$ 相,  $\text{Au}_2\text{Hg}$ 相, Hg相が安定相として報告されている[1]。一方でLindahl [2]は低温還元法を用いて $\text{Au}_6\text{Hg}_5$ の化学組成を持つ準安定相を合成した。 $\text{Au}_6\text{Hg}_5$ 相は常温では分解しないが,  $70^\circ\text{C}$ 以上では脱水銀を伴い変質する[2]。

これまで愛媛県では砂金の産出は銅山川流域に限られていた[3]。最近になり我々は愛媛県南予地方での砂金や砂白金の産出を初めて確認し, またそれと共に,  $\text{Au}_6\text{Hg}_5$ 相に該当する鉱物を見いだした。化学組成のラテン語表記およびその変形から, 金 (auri) + 水銀 (hydrargyrum) + iteとして, 金水銀鉱 (aurihydrargyrumite) を提案し, 国際鉱物学連合の新鉱物・鉱物・命名委員会から承認を得た (IMA2017-003) [4]。

狼ヶ城山に端を発する小田川は登議城山付近で玉谷川が合流し, さらに下流の高森山付近にて中山川が合流した後に, 神南山の麓で肱川に合流する。金水銀鉱は小田川において玉谷川～中山川が合流するまでの流域で採集された。地名としては内子町五百木に該当する。河川とその支流は採集地に至るまでに三波川結晶片岩類, 御荷鉾緑色岩類および付加体の分布地域を經由している。

川の流れに逆らうように露出する片岩の裂け目にわずかに堆積した砂金を収集・パンニングすることで, 砂金, 砂白金 (自然オスミウム), チタン鉄鉱, 磁鉄鉱, クロム鉄鉱, ジルコン, 灰重石, および宇宙塵などが得られた。金水銀鉱は銀白色を呈し, 一部の砂金に伴われる。 $2\mu\text{m}$ 以下の厚みで砂金の表層を一部もしくは完全に覆う産状を示す。同じ産状で $\text{Au}_3\text{Hg}$ 相に相当するウェイシャン鉱 (weishanite) の産出も認められるが, 本鉱は黄銅色を呈するため金水銀鉱とは肉眼で区別が可能である。

金水銀鉱およびウェイシャン鉱は非常に薄い膜であるため断面ではなく, 試料表面からEDXによって組成分析を行った。同様に微小部X線回折計を用いて試料表面からX線回折パターンを得た。砂金表面に生じている金水銀鉱とウェイシャン鉱の特徴はいずれも銀成分をほぼ持たないことにある。

金水銀鉱:  $\text{Au}_{5.95}\text{Hg}_{5.05}$ ,  $P6_3/mcm$ ,  $a = 6.996(1)$ ,  $c = 10.154(2)$  Å,  $V = 430.4(2)$  Å<sup>3</sup>。

ウェイシャン鉱:  $(\text{Au}_{3.15}\text{Ag}_{0.01})\text{Hg}_{0.84}$ ,  $P6_3/mmc$ ,  $a = 2.925(1)$ ,  $c = 4.820(2)$  Å,  $V = 35.72(6)$  Å<sup>3</sup>。

金水銀鉱を伴う砂金は内部に数atm%程度の水銀を含んでいるが, 本地域では砂金の産出が知られていなかったため, 昔にアマルガム法で金を回収した際の残り物という可能性は排除できる。一方で我々は三波川結晶片岩中から, 水銀と金を同時に含む石英脈を確認している。そのため水銀成分を含む金が山金として生じ, それが河川に供給された可能性が高い。また産状から金水銀鉱は初生鉱物ではなく二次鉱物と判断される。人工的に金・水銀含有強酸性溶液を還元処理することによって金水銀鉱は合成できるが, その条件は天然環境には適用できない。ただしイオンからの還元で生成する事実に着目すると, 自己電解精錬作用[5]が金水銀鉱の生成に密接に関わっていると考えられる。

- [1] Okamoto H., Massalski T.B. (1989), *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10, 50-58.
- [2] Lindahl T. (1970), *Acta Chemica Scandinavica*, 24, 946-952.
- [3] 宮久三千年, 桧垣淳 (1981) 愛媛県地下資源資料, 10, 11-24.
- [4] Nishio-Hamane D., Minakawa T. (2017), *Mineralogical Magazine*, 81, 739.
- [5] Groen et al. (1990) *Canadian Mineralogist*, 28, 207-228.

Keywords: aurihydrargyrumite, weishanite, placer gold, Oda River, Ehime Prefecture

\*Corresponding author: hamane@issp.u-tokyo.ac.jp

## トラピッチェ・パターンの形成過程(その2)

川崎雅之<sup>\*</sup>(狭山市)、長瀬敏郎(東北大・学術博物館)

### Formation processes of trapiche patterns(2)

Masayuki Kawasaki<sup>\*</sup>(Sayama city), T.Nagase(Tohoku Univ. Museum)

Trapiche patterns were formed through the successive uptake of foreign minerals which nucleated at the ridges and surfaces, and the unidirectional growth by the instability of boundary interfaces.

結晶中に見られる歯車 (trapicho) に似た模様はトラピッチェ・パターンと呼ばれ、エメラルド、コランダム (ルビー、サファイア)、トルマリン、スピネル、水晶、ガーネット、紅柱石 (空晶石) で確認されている。

トラピッチェ・パターンは概ね 2 つのタイプ、(I)セクター境界に沿って、異種鉱物が樹枝状に配列しているもの、(II)柱面から垂線方向に結晶自身が成長、または異種鉱物・欠陥が集中して柱状模様を示すもの、に大別できる。これらの成因として高過飽和度での樹枝状成長とそれに続く低過飽和度での多面体成長の二段階説が主張されている。

図 1, 2 はトラピッチェ・エメラルドの c-カットの組成像である。中央のコア領域の

周囲には多数のインクルージョンが取り込まれており、それらがセクター境界の方向に配列している (図 1)。また、柱面のセクター中にはインクルージョンに起源を発し、成長方向に伸長した細かい分域が存在している (図 2)。セクター境界は結晶外形で見られる稜の軌跡であるから、トラピッチェ・パターンは稜に析出した異種鉱物の継続的な取り込みとそれらに起因した界面の instability で説明できる。

同様のことはトラピッチェ・ルビー (図 3) にも当てはまる。樹枝状の小枝は成長面に垂直に交差している。これは小枝と成長面 (外形) が同時に形成された結果であり、二段階の成長過程を意味していない。

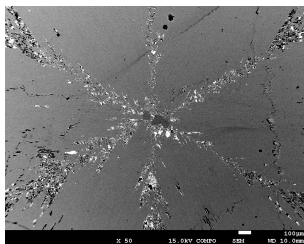


図1 トラピッチェ・パターン

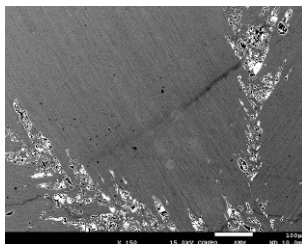


図2 一方向成長



図3 トラピッチェ・ルビー

Keywords: trapiche, morphology, growth history, emerald, ruby

Corresponding author: quartzcrystal@goo.jp

## 鏡肌の微細組織観察と再現実験から考える形成過程

長岡昂吉\* (広島大)、安東淳一 (広島大)、西脇隆文 (京都大)、廣瀬丈洋 (高知コア研)、鍵裕之 (東京大)、大藤弘明 (愛媛大)

### Formation process of slickenside based on the microstructural observations and the experiments

T. Nagaoka\* (Hiroshima Univ.), J. Ando (Hiroshima Univ.), T. Nishiwaki (Kyoto Univ.), T. Hirose (Kochi Core Center), H. Kagi (Tokyo Univ.), H. Ohfuji (Ehime Univ.)

鏡肌は断層のすべり運動によって形成される光沢を有する微細組織であり、断層表面に普遍的に存在している。鏡肌の形成過程を明らかにすることは鏡肌を伴う断層運動の素過程を理解する上で重要である。本研究では、天然に露出する鏡肌のキャラクターゼーションと鏡肌の再現実験、回収試料の微細組織のキャラクターゼーションから理解できる鏡肌の形成過程の詳細について報告する。**天然の観察試料：** チャート、石灰岩、角閃岩、蛇紋岩、炭質泥岩、クロミタイト、砂岩、泥岩に発達する8種類（計11個）の岩石試料を観察した。

**鏡肌の再現実験：** Carrara marble を用いた高速摩擦試験と二軸摩擦試験を行った。それぞれの実験条件は、すべり速度 0.1 m/s、垂直応力 1.0 – 10.0 MPa、すべり変位量は最大 5 mm とすべり速度 30  $\mu$  m/s、垂直応力 3 – 20 MPa、すべり変位量は 1.1 – 111.5 mm で行った。

**微細組織のキャラクターゼーション方法：** 光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、軟 X 線照射による XANES 測定（全電子収量法と部分蛍光収量法）を用いた。

**結果：** 全ての岩石種に発達する鏡肌で以下の特徴的な微細組織が認められた。I) 鏡肌近傍の構成鉱物は脆性破壊している。II) 鏡肌は多くの扁平したナノ粒子で構成され、その高さ (h) と直径 (d) の比 (h/d) は 0.02 から

0.10 の値を示し、試料ごとに一定である。III) 水平スケールが 550 nm のときの Room-Mean-Square 値は 25 nm 以下であった。この値は鏡肌表面が光沢を有するほどに平滑であることを意味する。

実験では、扁平したナノ粒子で構成される鏡肌の再現に成功した。このナノ粒子の h/d 値は、垂直応力が 5 MPa までは 0.23 から 0.07 と小さくなる傾向を示した。垂直応力が約 10 MPa、20 MPa の条件では h/d 値の減少傾向は認められなかった。しかし、この h/d 値は断層すべりが生じたときの垂直応力系となり得ると考えている。

また、チャートと石灰岩、実験回収試料に発達する鏡肌の軟 X 線照射による XANES 測定法から、鏡肌を構成するナノ粒子は結晶質であることが確認できた。つまりチャートに発達する鏡肌は石英、石灰岩と実験回収試料（大理石）では方解石で構成されている。

**鏡肌の形成プロセス：** これらの結果とすべり変位量の異なる実験回収試料の微細組織のキャラクターゼーションから鏡肌の形成過程は以下のように考えられる。①断層面に沿って脆性破壊が生じる。②すべりによりガウジが形成される。③垂直応力下におけるすべり集中により、鉱物がナノサイズまで細粒化する（非晶質化は生じない）。④粒子の焼結により鏡肌が形成される。

Keywords: Slickenside, Microstructure, XANES

\*Corresponding author: m170496@hiroshima-u.ac.jp

## マンガン酸化物によりオレンジ色に着色した方解石

古川 登・浅賀 かおり（千葉大・理）

Orange calcite colored by manganese oxide.

FURUKAWA Noboru・ASAGA Kaori (Chiba Univ.)

広島市市街地の地下からオレンジ色に着色した方解石（以下オレンジ方解石とする）が内部に晶出した貝化石が産出した。（古川, 1966, 山崎他, 2000）

従来、オレンジ方解石の着色要因は Fe によるとされていたが、山崎他(2000)では XRF による分析で、化石中のオレンジ色の方解石部分（殻内沈殿物）には Fe はほとんどふくまれず、Mn, Mg 等が検出され、これらの元素による着色が示唆された。

そこで、発表者らは、広島 of 貝化石の他オレンジ色に着色した方解石の化学分析および合成実験を行い、色彩色差計による測定結果から、方解石のオレンジ色の要因が Mn に起因する可能性が高いことを明らかにした。

しかし、合成した方解石-菱マンガン鉱固溶体の色調は天然のものとは一致せず、黄色～褐色の色調であった。

方解石-菱マンガン鉱固溶体の合成実験は、炭酸水素アンモニウムの溶液に硝酸マンガン

を滴下する方法で合成したが、滴下中は淡

桃色を呈していた生成物が、濾過後、蒸留水で洗浄乾燥中に褐色に変化したこと、濾過後直ちにエタノールで洗浄乾燥した試料は淡桃色のままであったことから、蒸留水による方解石-菱マンガン鉱固溶体の溶解およびマンガン酸化物の沈殿が示唆された。

マンガン酸化物が生じないように処理した合成方解石-菱マンガン鉱固溶体の色彩色差計での測定では、Mn の増加に対してほぼ赤色成分のみが直線的に増加する傾向を示し、オレンジ方解石の傾向とは一致しなかった。このことから、オレンジ方解石の着色要因として Mn 酸化物による可能性が示唆される。

貝化石中のオレンジ方解石を 400℃で加熱処理したところ黒褐色に変化し、鏡下では、結晶粒界ではなく方解石結晶内部に着色が見られたことから、Mn 酸化物は方解石結晶と同時に沈殿したと考えられる。

[furukawa@earth.s.chiba-u.ac.jp](mailto:furukawa@earth.s.chiba-u.ac.jp)

## 丹沢花崗岩体の多相流体包有物の析出結晶

黒澤 正紀\* (筑波大・生命環境)・笹 公和 (筑波大・数理物質)

・石井 聡 (筑波大・研究基盤)

### SEM-EDS analyses of daughter minerals in polyphase fluid inclusions of quartz crystals from the Tanzawa granite.

M. Kurosawa\*(Life Env. Sci., Univ. Tsukuba), K. Sasa (Pure Appl. Sci., Univ. Tsukuba),

S. Ishii (Res. Fac. C., Univ. Tsukuba)

Fluid inclusions in quartz from miarolitic cavities at the Tanzawa granite, Japan, were analyzed by particle-induced X-ray emission (PIXE) to examine chemistries and behaviors of granite-derived fluids in M-type granite body.

丹沢花崗岩は日本の M タイプ花崗岩の典型であり、岩石学的・地球科学的にも詳細に検討されているため、M タイプ花崗岩と金属鉱床形成の関係を検討するのに適している。M タイプ花崗岩は、斑岩銅鉱床や金モリブデン鉱床などの熱水性鉱床と密接で、金属資源の根源岩として重視されるが、固結時の酸化状態が非常に高いものとやや低いものがあり、前者には大規模な熱水性金属鉱床が伴うが、後者には特定条件でのみ鉱脈型鉱床を伴うことが知られている。丹沢花崗岩は後者の例で、さらに鉱脈に乏しいため、その熱水流体の酸化状態と金属元素量の検討は、日本列島に大規模熱水性金属鉱床が存在しない理由の解明に重要な鍵となる。通常、熱水流体の酸化状態と化学的特徴は、鉱脈形成と関係の深い多相流体包有物中の析出結晶(娘結晶)の種類と組成にも反映することが多い。そこで、今回は、日本の M タイプ花崗岩起源の熱水の特徴を検討するため、神奈川県丹沢複合岩体のユースン岩体に産する晶洞石英の多相包有物中の娘結晶を SEM-EDS で観察した。

ユースン岩体は黒雲母角閃石トータル岩からなり、丹沢複合岩体の花崗岩類の中では最も分化した特徴を持つ。部分的に小規模の晶洞や石英脈などを伴う。晶洞は、自形の石英・黒雲母・緑泥石・カリ長石を主とし、少量の黄銅鉱と沸石、稀にチタン石・鋭錐石・リン灰石を含む。晶洞の自形石英には5種類の流体包有物が含まれ、主要な包有物は2相包有物、多相包有物と気相包有物がそれに次ぐ。液体 CO<sub>2</sub> 包有物と液相包有物は少量であった。

多相包有物は、娘結晶として岩塩・カリ岩塩の他、薄緑色異方性柱状結晶・黄褐色異方性柱状結晶・八面体不透明鉱物等を含む。多相包有物と気相包有物の共生も認められ、両者は流体の沸騰により形成されたと考えられる。多相包有物の均質化温度は約 400~500℃、塩濃度は約 40wt%であった。また、粒子線励起 X 線分析法(PIXE)で分析した結果、金属元素濃度は斑岩銅鉱床の多相包有物流体よりはやや低い、対馬の大規模熱水鉱脈の多相包有物流体とほぼ同程度であった。

今回の分析試料は、両面研磨した石英試料を多相包有物の多い列に沿って破断して作成した。破断面に露出した包有物中の娘結晶を SEM-EDS で分析した。分析の結果、娘結晶には岩塩・カリ岩塩が多く、少量の塩化鉄、微少な黄銅鉱・白雲母、稀に鋭錐石も認められた。塩化鉄には少量の Mn が含まれていた。包有物流体が蒸発乾固してできた析出物も分析したところ、多量のホウ素や少量の硫黄が検出された。娘結晶に硫酸塩がないことは、流体形成時の硫黄の酸化状態が低いことを示す。また、鉄化合物結晶が塩化鉄(FeCl<sub>2</sub>)主体で、鉄酸化物がないことも低い酸化状態を示唆する。これらは、酸化状態がやや低い M タイプ花崗岩の熱水流体の特徴とも考えられる。

丹沢花崗岩の熱水流体は、推定発生深度が他の新第三紀花崗岩に比べて深いため、金属鉱床形成に重要な減圧沸騰起源の高塩濃度流体の発生量が少なく、造構的な条件とも関連して発生流体が広く分散し、流体からの集中的な金属の沈積を促す環境も乏しかった可能性が推定される。これらのことが、鉱脈に乏しいことに関連している可能性がある。

Keywords: Fluid inclusion, daughter crystal, SEM, granite, Tanzawa

\*Corresponding author: kurosawa@geol.tsukuba.ac.jp



## 福岡県長垂産 Li-mica の鉱物学的研究

野上貴弘・上原誠一郎（九大・理・地惑）

## Mineralogical study of Li-mica in Nagatare, Fukuoka Prefecture, Japan

Takahiro Nogami\*, Seiichiro Uehara (Dept. Earth &amp; Planet. Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.)

## 1. はじめに

福岡県長垂の Li ペグマタイトは様々な希元素に富んだ鉱物が産出することが知られており、古くから様々な鉱物に関する研究がなされている。最近では Shirose & Uehara (2013) が elbaite についての研究を行い、ペグマタイト岩体の縁辺部から中心部の elbaite の化学組成の変化等について報告した。同じく長垂に産出する代表的な Li 鉱物である lepidolite は、trilithionite  $K_2(Li_3Al_3)(Si_6Al_2)O_{20}F_4$  と polyolithionite  $K_2(Li_4Al_2)Si_8O_{20}F_4$  を端成分にとる固溶体系列の名称であり、片岡・上原 (2000) は lepidolite の EPMA による化学分析を行い trilithionite と polyolithionite の組成を報告したが、記載が不十分であった。また lepidolite と同様 Li を含む雲母には polyolithionite と siderophyllite を端成分に持つ zinnwaldite 系列も存在するが、こちらについても長垂産のものは十分な記載がなされていない。本研究では長垂に産する Li-mica の産状、肉眼的特徴から分類を行い、代表的な試料を選び、化学組成、結晶構造（ポリタイプ）を明らかにすることを目的とした。

## 2. 試料及び実験手法

本研究に用いた試料は、これまでに収集した標本をもとに肉眼観察により分類を行い、その中で代表的な試料を用いて実験を行った。実験には Rigaku 製湾曲イメージングプレート X 線回折装置 RINT RAPID II を用いて鉱物種の同定、ポリタイプの決定を行い、JEOL 製 FE-EPMA JXA-8530F を用いて化学組成の分析を行った。

## 3. 結果

長垂産 Li-mica の特徴として、色は無色～桃色、紫色、結晶の大きさは 0.1mm 以下のものから最大数 cm 程度であった。共生鉱物としては quartz, albite, muscovite, K-feldspar, columbite などが挙げられる。trilithionite 組成のものがほとんどで polyolithionite 組成のものは少ない。また、ポリタイプに関しては  $1M$ ,  $2M_1$ ,  $2M_2$  の 3 種類が確認され、 $2M_1$  を示すものが最も多い。それぞれのポリタイプの肉眼的判別は困難であるが  $2M_2$  を持つものは結晶が小さくなる傾向があった。また、 $1M$  ポリタイプ単体での結晶は確認されず、 $2M_1$  あるいは  $2M_2$  混在していることが確認された。長垂産の lepidolite では Al, Si, Li, Mn の間で置換反応が確認され、 $2M_2$  のものは  $2M_1$  のものに比べ Mn の置換が少ない傾向があった。

Keyword: lepidolite, Nagatare, Li-pegmatite, Li-mica

\*Corresponding author: 2SC16206@s.kyushu-u.ac.jp

## R1-P06

布賀鉱山産  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  系鉱物のホウ素同位体

西居 俊基\* (岡山理大・院理)・多田 希・小林 祥一 (岡山理大・理)・  
 猶原 順 (岡山理大・工)・草地 功 (岡山大)・武智 泰史 (倉敷市自然史博)

# Boron isotope of calcium borate minerals in the $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at the Fuka mine

T. Nishii\*, N. Tada, S. Kobayashi, J. Naohara (Okayama Univ. Science), I. Kusachi (Okayama Univ.),  
 Y. Takechi (Kurashiki Mus. Nat. His.)

岡山県高梁市布賀鉱山は、高温型スカルンの産地で、これまでに多種多様なホウ酸塩鉱物が報告されている。これまでの研究からスカルン化作用初期に生成したとされるいわゆる初生鉱物は、無水のカルシウムホウ酸塩鉱物であり、その後の熱水活動により種々の含水のホウ酸塩鉱物が生成したとされている。そこでこれら  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  系鉱物およびスカルンの形成に関係した岩石として石灰岩、結晶質石灰岩、石英モンゾニ岩のホウ素同位体組成、および岩石に関してはホウ素含有量もあわせて調べ、それらの違いおよび変化からホウ酸塩鉱物の生成に関係したホウ素の起源を考える際の基礎的データを得ることを考えた。今回はこの系の鉱物の産状がわかる無水の *takedaite* および *shimazakiite* を主体とする2つの露頭に着目した。前者はその後の熱水作用により生成したとされる *frolovite*, *olshanskyite*, *nifontovite* などの集合体をなし、後者ではその変質鉱物 *nifontovite*, *pentahydroborite*, *uralborite* などの共生関係が認められる。

ホウ素の定量分析およびその同位体分析は、ICP-MS を用いて2通りの方法で分析を行った。1つは粉末状にした鉱物試料を硝酸とともにマ  
 Keyword : borate mineral,  $\delta^{11}\text{B}$  value, Fuka mine

イクロウエーブ試料分解装置を用いて熔融した液体試料を ICP-MS で分析する方法、もう1つは *takedaite*, *shimazakiite*, limestone, crystalline limestone の研磨片を作製し、LA-ICP-MS により直接分析した。それぞれの評価を行ったのち、これらの分析によって得られた  $^{10}\text{B}$  と  $^{11}\text{B}$  の濃度およびホウ素同位体比 ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ) から、鉱物中のホウ素含有量及び標準試料 (NBS951 ホウ酸) からの千分率偏差 ( $\delta^{11}\text{B}$ ) を求め検討した。

分析の結果、初生鉱物の *takedaite* および *shimazakiite* の  $\delta^{11}\text{B}$  値は、-10‰前後であった。これは、これら鉱物が生成したとされるスカルン化作用初期の熱水活動に伴うホウ素同位体組成と考えられる。*Takedaite*, *shimazakiite* の後期熱水作用により生成したとされる *nifontovite*, *frolovite*, *uralborite*, *olshanskyite*, *pentahydroborite* の  $\delta^{11}\text{B}$  値は、*takedaite*, *shimazakiite* に比べ低い値を示し、鉱物の含水量によって次第に減少する傾向を示した。含水量の多い *frolovite* が最も低く -40‰前後の値を示し、石英モンゾニ岩に近い値を示すことがわかった。また、石灰岩と結晶質石灰岩中のホウ素含有量は、平均して 0.2~10ppm 程度含まれているが、結晶質石灰岩の方が若干多く含まれている。

\*Corresponding author: s17sm05nt@ous.jp

# サハリン南部におけるシリカクラスレート鉱物の産状

門馬綱一\*, 谷健一郎, 宮脇律郎 (国立科博), 長瀬敏郎(東北大・総学博)

## Occurrences of silica clathrate minerals in South Sakhalin, Far Eastern Russia

K. Momma\*, K. Tani, R. Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), T. Nagase (Tohoku Univ.)

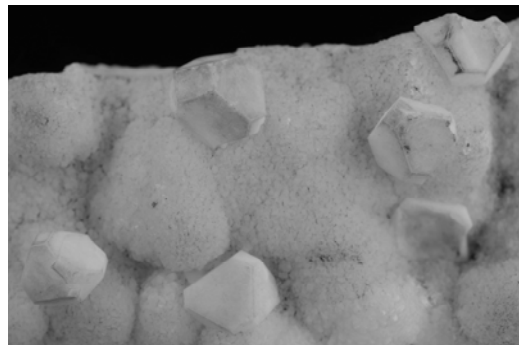
Melanophlogite, a silica clathrate mineral that contains natural gas molecules, and its pseudomorphs occur in several places in south Sakhalin. In Nevelsk, it occurs as aggregates of ~100  $\mu\text{m}$  crystals in association with quartz and opal in fossils of chemosynthetic shells. In Kuznetsova, quartz pseudomorphs after melanophlogite occur in association with hydrothermal mineralization involved with small volcanic rock bodies. Quartz pseudomorphs after chibaite and melanophlogite from South Sakhalin were also found in old collection of the National Museum of Nature and Science.

我々は、国立科学博物館所蔵の戦前のサハリン産鉱物標本の中から、千葉石やメラノフロジャイトの仮晶と思われる試料を複数見出した。ラベルには「宗仁岬」と「毘沙讃」の2ヶ所の旧地名が記載されており、複数の産地が存在したことが伺える。仮晶は方解石を伴う玉髄質の石英脈の空隙に見られ、外見は千葉県や長野県産の千葉石仮晶と非常に似るが、いずれの標本も母岩部分は含まれておらず産状が不明であるため、2015年より現地の調査を開始した。

Nevelsk では、中新世の頁岩中にパイプ状～脈状の石灰コンクリーションが点在し、規模の大きなコンクリーションには化学合成群集であるオウナガイやキヌタレの化石が多数認められた。2枚貝の化石は全て合併であり、それらはメタン湧水域に生息していた現地性の貝である。コンクリーションの亀裂や貝化石中の空隙にはオパール、玉髄、微細な水晶などが認められ、それらに伴ってメラノフロジャイトの100  $\mu\text{m}$  ほどの微細結晶集合体が産出する。

Nevelsk の南方約50 km のKuznetsova (旧宗仁岬)

周辺では、火山砕屑物を主体とする中新世の地層中に、直径100m 前後の小さな火山岩体が数個分布しており、そのうち2つの岩体からメラノフロジャイトの仮晶が見いだされた。一方はハイアロクラスタイトの破碎部に少量の方解石と霰石を伴って脈状に産出する。もう一方は火山岩と堆積岩の境界付近における熱水鉱化作用に伴って、著量の黄鉄鉱および霰石と共に産出する。どちらの産状でも、空隙中には数mm から1cm に達する立方体の結晶が多数密集して見られ、透明度や結晶表面の光沢も良好であるが、全て玉髄化した仮晶であった。今のところ、現地では千葉石の仮晶は見いだせていない。



宗仁岬産の千葉石の仮晶(科博所蔵). 左右約6cm.

Keywords: Silica clathrate mineral, melanophlogite, chibaite, pseudomorph

Corresponding Author: k-momma@kahaku.go.jp

## 島根県三津産 Fe に富むぶどう石の産状と結晶化学

永島 真理子 (山口大・創成科学), 岩佐 清香 (山口大・理),  
赤坂 正秀 (島根大・総理)

## Occurrence and crystal chemistry of Fe-rich prehnite from Mitsu, Shimane Peninsula, Japan

Mariko Nagashima\*, Kiyoka Iwasa (Yamaguchi Univ.), and Masahide Akasaka (Shimane Univ.)

島根半島に分布する新第三系には中間質～苦鉄質貫入岩が存在する。その一部は熱水作用による変質を受けており、曹長石、緑泥石、サポーナイト、緑簾石、ぶどう石、濁沸石などの 2 次鉱物、あるいは晶洞鉱物が産出する。ぶどう石は Fe に富み、笹子地域からは国内で最も Fe に富むぶどう石 (10.2 wt.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) が産出する (Kano et al., 1986)。本研究では、三津地域の熱水変質ドレイト中に産するぶどう石の産状と共生鉱物、化学組成、結晶化学的な特徴を検討した。

本ドレイト中には次の 2 通りのぶどう石の産状が認められる: ① Fe に富むパンペリー石や濁沸石とともに晶洞内に産するもの (= ぶどう石 I), ② 熱水変質により粗粒化した斜長石を交代して産するもの (= ぶどう石 II)。ぶどう石 I は ~8.1 wt.%, ぶどう石 II は ~8.6 wt.% の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含む。ぶどう石 I と II の平均化学組成から得られた化学式は、それぞれ  $\text{Ca}_{1.96}(\text{Al}_{1.62}\text{Fe}_{0.37})_{\Sigma 1.99}\text{Si}_{3.04}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_{1.98}(\text{Al}_{1.71}\text{Fe}_{0.28})_{\Sigma 1.99}\text{Si}_{3.02}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  である。いずれのタイプのぶどう石でも Fe の増加に伴い Al が減少するが、ぶどう石 II における Fe 含有量の変化 (0.01-0.46 Fe apfu) は、ぶどう石 I (0.33-0.44 Fe apfu) と比べて著しく大きい。また、

ぶどう石 I 中の Ca 含有量は理想値の 2 apfu より少ない。メスバウアー分光分析の結果、ぶどう石 II に含まれる Fe は全て 3 価、一方、ぶどう石 I の Fe は 98.6(9)% が 3 価、1.4(4)% が 2 価であった。したがって、ぶどう石 I 中の Ca は一部  $\text{Fe}^{2+}$  によって置換されると考えられる。X 線リートベルト解析で精密化されたぶどう石 II の 7 配位席における占有率 ( $\text{Ca}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$ ) もごく少量の Fe が Ca を置換することを支持する。

ぶどう石の構造式は、 $\text{A}_2\text{MT}_1\text{T}_2\text{T}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  と表され、主に Ca が占有する 7 配位の A 席, Al や  $\text{Fe}^{3+}$  が占有する 6 配位の M 席, 4 配位の T1 および T2 席からなる。T1 席は Si のみに占有されるが、T2 席には Al および Si が分布する。T2 席中の Si-Al 配列の秩序度による対称性を反映して、ぶどう石の空間群は *Pmna*, *Pma2*, *P2/c* のいずれかになる。本研究でのぶどう石 I, ぶどう石 II は、いずれも空間群 *Pma2* で精密化が最も収束する。Fe 含有量の増加に伴い、<M-O> 原子間距離、格子定数 *a* および *c* 軸、格子体積が単純増加するが、*b* 軸はほぼ一定である。これは配位多面体の幾何学的特徴を反映している。

Keywords: prehnite, Rietveld analysis, Mössbauer spectrum, crystal structure

\*Corresponding author: nagashim@yamaguchi-u.ac.jp

## 岡山県北房地域に産する Mg に富む nakauriite

錦郡 雄基\* (岡山理大・院理)・池内 大起・中野 良紀・

小林 祥一 (岡山理大・理)・岸 成具

## Mg analogue of nakauriite from Hokubo, Okayama, Japan

Y. Nishikori\*, T. Ikeuchi, Y. Nakano, S. Kobayashi (Okayama Univ. Sci.), S. Kishi,

Nakauriite は Suzuki et al. (1976) によって愛知県新城市中宇利鉱山にある蛇紋岩の中から発見され、新鉱物として命名された。理想式は  $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu})_8(\text{SO}_4)_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$  と示された。しかし、その後ネバダ産の nakauriite の研究から、S (硫黄) の存在を疑問視する報告がなされている (Braithwaite and Pritchard, 1983)。

今回、岡山県北房地域での調査において、蛇紋岩中の割れた面に沿って nakauriite を見出したので報告する。北房産 nakauriite は、calcite, magnetite, aragonite などと共に産し、淡い青色を示す。鏡下では、0.5~1.5 mm の針状結晶で、しばしば放射状の集合体として産し、多色性(淡青色~無色)を示す。

鏡下で分離した北房産の nakauriite の粉末 X 線回折により得られた主な回折線 [ $d \text{ \AA}$  (I) (hkl)] は、7.30 (100) (200), 3.64 (28) (400), 2.358 (27) (504), 2.391 (18) (243), 3.93 (7) (222) で、中宇利産 nakauriite の回折線とほぼ一致している。これらの値から最小二乗法によって精密化した格子定数は、 $a = 14.55$  (2)  $\text{\AA}$ ,  $b = 11.41$  (2),  $c = 16.17$  (2),  $V = 2687$  (13)  $\text{\AA}^3$  であった。中宇利産の  $a = 14.585 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.470$ ,  $c = 16.220$ ,  $V = 2713.443 \text{ \AA}^3$  と比較すると、北房産は 3 軸共に小さい値を示している。

Keywords: Nakauriite, Mg, Hokubo

\*Corresponding author: s17sm06ny@ous.jp

北房産 nakauriite の EPMA (WDS) による定量分析結果は、MgO 30.98 wt%, CuO 17.51, NiO 0.14, ZnO 0.09, FeO 0.06, CaO 0.01, SiO<sub>2</sub> 0.01, MnO 0.00, SO<sub>3</sub> 0.06, CO<sub>2</sub> 5.46, H<sub>2</sub>O 45.68 であった。ここで、CO<sub>2</sub> は赤外線吸収パターンから存在を示唆する結果が得られているが、試料が少ないことから、Suzuki et al. (1976) によって示された理想式を参考に、炭素数が 1 になるように求めた。また残渣を H<sub>2</sub>O とした。Mg+Cu+Ni+Zn+Fe+Ca+Si = 8, C = 1 として求めた、実験式は、 $(\text{Mg}_{6.19}\text{Cu}_{1.77}\text{Ni}_{0.02}\text{Zn}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 8.00}(\text{SO}_4)_{0.01}(\text{CO}_3)_{1.00}(\text{OH})_{13.99} \cdot 13.44\text{H}_2\text{O}$  を得た。中宇利産 nakauriite の実験式  $\text{Mn}_{0.019}\text{Ni}_{0.231}\text{Cu}_{7.770}(\text{SO}_4)_{3.904}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{6.232} \cdot 48.4\text{H}_2\text{O}$  に含まれる S は、北房産にはほとんど含まれない。Fig. 1 の Mg-Cu-(Ni+Zn+Fe) 三成分系図に、中宇利産および北房産 nakauriite を示した。北房産 nakauriite は Mg > Cu を示し、Mg に富むものはこれまで報告されていない。

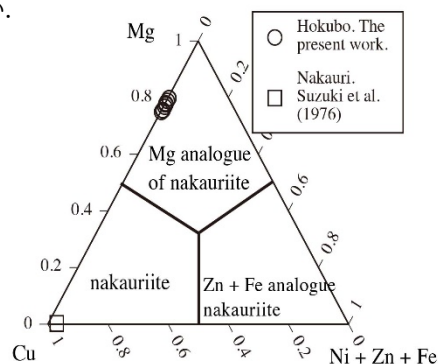


Fig. 1. Nakauriite の化学組成.

# 熊本県八代市泉町下岳産ひすい輝石・オンファス輝石

井上晴貴・上原誠一郎（九大・理・地惑）

## Mineralogical Study of Jadeite and Omphacite from Shimotake, Izumi, Yatsushiro City, Kumamoto Prefecture

\*Haruki Inoue, Seichiro Uehara (Dept. Earth & Planet. Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.)

### 1. はじめに

日本のひすい輝石の産地はいくつか報告されており、九州では例えば長崎県長崎市琴海戸根町、熊本県八代市での報告がある。前者のひすい輝石の成因に関して、Shigeno et al. (2005; 2012)は、流体に起因する母岩の交代作用によると述べている。後者に関して斎藤・宮崎 (2006)は、曹長石の分解反応を挙げ、その後の加水作用により石英が周囲の蛇紋岩中へ拡散したと述べている。しかし、ひすい輝石・オンファス輝石に関する産状、成因などについて未だ不明な点が残っている。本研究では八代市泉町下岳産のこれらの鉱物種および随伴鉱物の産状や鉱物学的性質を報告し、成因などを議論したい。

### 2. 実験手法

粉末 X 線回折に Bruker AXS M18XHF<sup>22</sup>-SRA を用いた。鉱物の化学分析、微細組織の観察に SEM (JEOL JSM-7001F) 及び EPMA (JEOL JXA-8530F) を用いた。TEM/STEM による微細組織観察には九州大学 URC 所有の JEOL JEM-ARM200F を用いた。

### 3. 結果と考察

本産地のひすい輝石、オンファス輝石は蛇紋岩メランジュ中の変成斑レイ岩中に産する。主要構成鉱物は、緑泥石、パンペリー石、

鉄藍閃石、普通輝石であり、ごくわずかに石英を含む。ひすい輝石は約 0.5 cm の白色脈や約 10  $\mu\text{m}$  の微細な結晶として、主に曹長石、カリ長石、白雲母を伴って産する。いずれのひすい輝石も組成はひすい輝石端成分に近いが、縁辺部にかけて Ca, Fe の含有量が増えていき、オンファス輝石の組成に近くなる。また、ひすい輝石の周囲に緑簾石-(Sr)などの Sr 鉱物がしばしば共生する。

また、オンファス輝石は数 cm の暗緑色脈として産し、この脈を構成する結晶は針状・粒状で約 10  $\mu\text{m}$  の微細なものである。組成は Fe に富み、脈の一部はエジリン-普通輝石の組成を持つ。

以上のことから、曹長石の分解反応のほかに、熱水からこれらの鉱物が直接晶出する過程も考えられる。

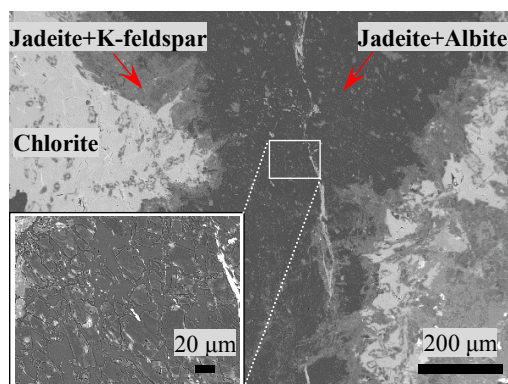


Fig. 1 BSE image of jadeite vein.

Keywords: jadeite, omphacite, serpentine mélange, metagabbro, Yatsushiro city, Kumamoto Prefecture

\*Corresponding author: inoue\_1216@kyudai.jp



# 熊本県宇城市松橋町の“竹葉石”中の蛇紋石

平川 真実・上原 誠一郎（九大・理・地惑）

## Serpentine minerals in “Chikuyouseki” from Matsubasemachi, Uki, Kumamoto prefecture, Japan

Mami Hirakawa\* and Seiichiro Uehara (Dept. Earth & Planet. Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.)

**1. はじめに** 熊本県宇城市松橋町は肥後変成帯に属し、本地域の変成岩類中には、古くから“竹葉石”と呼ばれる超塩基性岩が分布することが知られる。竹葉石では、竹葉状に伸長したかんらん石が微細な磁鉄鉱を含んだ蛇紋石に変化し、黒色を示している(水田, 1978)。蛇紋石は結晶構造の形状により、リザーダイト、クリソタイル、アンチゴライトなどに分類される。本産地の竹葉石には黒色の竹葉状部の周辺が灰色あるいは淡緑色を呈するものがあり、今回灰色を呈する竹葉石中の蛇紋石鉱物の鉱物学的性質を調べた。

**2. 実験方法** X線回折実験(Bruker AXS 製 M18XHF22-SRA)と SEM-EDS(JEOL 製 JSM-7001F)による化学分析と、透過型電子顕微鏡(TEM)試料作製はイオン研磨法(Gatan 製 PIPS II)を用いて、九州大学超顕微解析研究センターの TEM (JEOL 製 JEM-3200FSK および JEM-ARM200F) による微細組織観察を行った。

**3. 結果** X線回折実験では竹葉状部分(黒色部)はリザーダイト、少量の磁鉄鉱と滑石、周辺部(灰色部)は滑石とリザーダイトであると同定した。SEM 観察において竹葉状部分では網目構造がみられ、磁鉄鉱はその網目に

沿って分布していた(Fig. 1)。網目の脈とその内側はすべて蛇紋石からなるが Fe/Mg 比などの組成に違いがみられた。周辺部では全体に粗粒な滑石が観察され、滑石間に蛇紋石が共存していた(Fig. 2)。TEM の微細組織観察では、竹葉状部分でリザーダイトの結晶、周辺部で不完全な構造のクリソタイル、リザーダイト様蛇紋石と滑石の平行連晶、また一部にはアンチゴライトも確認された。

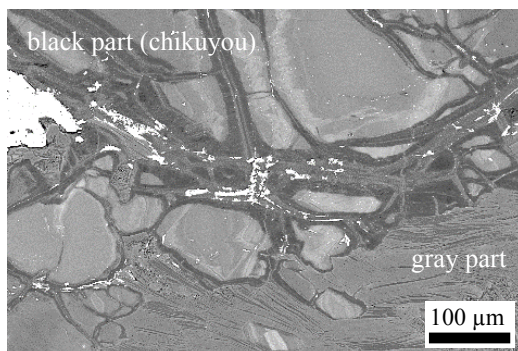


Fig. 1 BSE image of chikuyouseki.

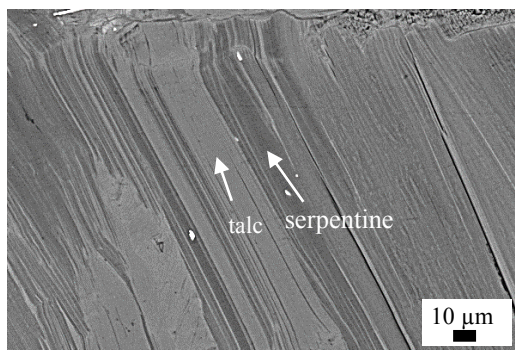


Fig. 2 BSE image of chikuyouseki (gray part).

Keywords: chikuyouseki, serpentine, lizardite, matsubase

\*Corresponding author: m.hirakawa.081@kyudai.jp

# 北海道の砂金・砂白金鉱床から見出された金-銀-錫鉱物、 自然鉛および白金族元素含有鉱物について

浜根大輔\* (東大・物性研), 齋藤勝幸

## Au-Ag-Sn minerals, native lead and PGE-bearing minerals from gold and PGE placer deposit, Hokkaido, Japan

Daisuke Nishio-Hamane (ISSP, Univ. of Tokyo), Katsuyuki Saito

日本各地の砂金・砂白金について記載鉱物学的な調査を進めている中で、北海道から複数の本邦初産および希産鉱物を見出したので、ここまでに得られた内容を報告する。

初山別川の砂金・砂白金鉱床からは元江鉱 (yuanjiangite), 自然鉛 (native lead), 金-銀-錫鉱物が見出された。鈍い銀色を呈す数~数十 $\mu\text{m}$ の元江鉱,  $\text{AuSn}_2$ 相,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 相, 自然鉛が混合して球状に集合し, それが砂金に包有される。400 $\mu\text{m}$ 程度の球状集合と砂金の境界に $(\text{Ag}, \text{Au})_5\text{Sn}$ 相が約20 $\mu\text{m}$ 程度の層を成す。元江鉱および自然鉛は本邦初産となり, 他の金-銀-錫鉱物は新種に該当する可能性がある。過去にはスイスから砂金に伴って $\text{AuSn}_2$ 相の産出が報告されているが, 結晶構造データは報告されていない。本研究では $\text{AuSn}_2$ 相および $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 相については微小部X線回折計にて格子定数を決定した。 $(\text{Ag}, \text{Au})_5\text{Sn}$ 相は微量で回折線を観察出来なかったため, 化学組成のみの報告となる。

元江鉱:  $(\text{Au}_{0.98}\text{Ag}_{0.03})(\text{Sn}_{0.98}\text{Pb}_{0.01}\text{Bi}_{0.01})$ ,  $P6_3mc$ ,  $a = 4.325(3)$ ,  $c = 5.517(3)$  Å,  $V = 89.4(2)$  Å<sup>3</sup>。

自然鉛:  $\text{Pb}_{0.93}\text{Sn}_{0.04}\text{Bi}_{0.02}\text{Au}_{0.01}\text{Ag}_{0.01}$ ,  $Fm-3m$ ,  $a = 4.947(1)$  Å,  $V = 121.04(8)$  Å<sup>3</sup>。

$\text{AuSn}_2$ 相:  $\text{Au}_{1.00}(\text{Sn}_{1.92}\text{Sb}_{0.06}\text{Pb}_{0.02})$ ,  $Pbca$ ,  $a = 6.902(5)$ ,  $b = 7.028(3)$ ,  $c = 11.83(1)$  Å,  $V = 573.9(7)$  Å<sup>3</sup>。

$\text{Ag}_3\text{Sn}$ 相:  $(\text{Ag}_{2.41}\text{Au}_{0.56})(\text{Sn}_{0.99}\text{Pb}_{0.03}\text{Bi}_{0.01})$ ,  $Pmmn$ ,  $a = 5.98(1)$ ,  $b = 4.776(2)$ ,  $c = 5.182(6)$  Å,  $V = 148.1(1)$  Å<sup>3</sup>。

$(\text{Ag}, \text{Au})_5\text{Sn}$ 相:  $(\text{Ag}_{2.58}\text{Au}_{2.35})\text{Sn}_{1.08}$

パンケ幌内川 (芦別市) の砂金・砂白金鉱床からはトロフカ鉱 (tolovkite) およびラウラ鉱 (laurite) が見出された。700×250 $\mu\text{m}$ 程

度の楕円形の銀色粒で, 全体は半自形で数十ミクロン程度のトロフカ鉱の集合体であり, 表面の一部に100 $\mu\text{m}$ 程度の不定形なラウラ鉱およびルテニウムを含有しない自然オスミウムが伴われる。トロフカ鉱については本邦初産となる。ラウラ鉱はこれまで化学組成のみの報告であったが, 本研究では組成分析とX線回折にて同定を行った。

トロフカ鉱:  $(\text{Ir}_{0.91}\text{Rh}_{0.06}\text{Pt}_{0.04}\text{Ru}_{0.02})\text{Sb}_{0.99}\text{S}_{0.92}$ ,  $P2_13$ ,  $a = 6.037(1)$  Å,  $V = 220.0(1)$  Å<sup>3</sup>。

ラウラ鉱:  $(\text{Ru}_{0.95}\text{Ir}_{0.05}\text{Rh}_{0.02})\text{S}_{1.93}$ ,  $Pa3$ ,  $a = 5.612(2)$  Å,  $V = 176.8(2)$  Å<sup>3</sup>。

自然オスミウム:  $\text{Os}_{59.65}\text{Ir}_{40.35}$ ,  $P6_3/mmc$ ,  $a = 2.718(1)$ ,  $c = 4.330(2)$  Å,  $V = 27.7(1)$  Å<sup>3</sup>。

小平町富岡海岸の砂金・砂白金鉱床からはトラミーン鉱 (tulameenite) が250 $\mu\text{m}$ 程度の鈍い銀色粒として見いだされた。粒表面から内部の数~十 $\mu\text{m}$ が不定形のトラミーン鉱の集合となっており, 1 $\mu\text{m}$ 程度の自然プラチナを包有する。それより内部はイソフェロ白金鉱 (isoferroplatinum) であった。いずれも北海道から産出報告はあるが, 化学組成の報告に留まっていた。とくにイソフェロ白金鉱は鉄を含む自然プラチナと組成的に区別することが困難なため, X線回折法にてブラベ格子を確認することが確実な同定方法となる。本研究においては化学組成分析とX線回折で同定を行った。

トラミーン鉱:  $(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.83}\text{Ni}_{0.16})\text{Pt}_{2.12}$ ,  $P4/mmm$ ,  $a = 2.765(2)$ ,  $c = 3.606(5)$  Å,  $V = 27.56(2)$  Å<sup>3</sup>。

イソフェロ白金鉱:  $\text{Fe}_{1.05}(\text{Pt}_{2.86}\text{Pd}_{0.08}\text{Os}_{0.01})$ ,  $Pm-3m$ ,  $a = 3.865(2)$  Å,  $V = 57.7(1)$  Å<sup>3</sup>。

Keywords: yuanjiangite, native lead, Au-Ag-Sn minerals, tolovkite, laurite, tulameenite, isoferroplatinum

\*Corresponding author: hamane@issp.u-tokyo.ac.jp

# 鹿児島県山ヶ野（永野）鉱山下流産棒状「砂金」について

田中崇裕\*（日鉄鉱業）、浜根大輔（東京大・物性研）

## Rod-shaped “placer gold” from downstream of the Yamagano (Nagano) mine, Kagoshima prefecture, Japan

Takahiro Tanaka\*(Nittetsu mining), Daisuke Hamane (ISSP, Univ. of Tokyo)

山ヶ野鉱山は鹿児島県霧島市とさつま町の境界付近に位置している。鉱山は初期に山ヶ野地区（霧島市）で開発され、後に拠点を永野地区（さつま町）に移して稼行していた。永野地区の下流に位置する穴川から得られた重砂中に、いわゆる「砂金」として金色を呈する棒状結晶が発見されたので、その鉱物相・成因について考察する。

金色を呈する棒状結晶は、最大500 $\mu$ m程度の六角柱状結晶である（Fig. 1）。SEM-EDXによる分析では  $(\text{Ag}_{1.48}\text{Au}_{1.39}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 2.88}\text{Hg}_{1.12} - (\text{Au}_{2.29}\text{Ag}_{1.64}\text{Fe}_{0.11})_{\Sigma 4.04}\text{Hg}_{0.95}$  の化学組成を示した。格子定数は微小部X線回折計によって検討した。単結晶のため得られた回折線  $d\text{\AA}(\text{hkl})$  は二本のみであった：1.254(100)(112), 1.231(34)(201)。それらは  $\text{Ag}_3\text{Hg-Au}_3\text{Hg}$  相 (= luanheite-weishanite) に一致し、格子定数は六方晶系で  $a = 2.9411\text{\AA}$ ,  $c = 4.8011\text{\AA}$ ,  $V = 35.97\text{\AA}^3$  と計算された。ただし結晶の一部は  $\text{Au}_4\text{Hg}$  相に該当する可能性もあり、その詳細を現在検討中である。

また重砂中には、しばしば液体水銀が認められ、液体水銀をまとった砂金も産出する。そのような粒子はいずれも銀色を呈する。水銀を除去した砂金粒子は金色を呈し、その表面には六角柱状の物質が確認される（Fig. 2）。微小部X線回折計によって9本のピークが検出され、SEM-EDXの結果から  $\text{Au}_3\text{Hg}$  相と同定された： $a = 2.9451(8)\text{\AA}$ ,  $c = 4.8287(15)\text{\AA}$ ,  $V = 36.27(2)\text{\AA}^3$ 。結晶外形及び相の一致から、上述の棒状結晶は液体水銀と砂金との反応で生成し、液体水銀をフラックスとしながら成長したと考えられる。

重砂から見出される水銀の付着していない砂金はいわゆるエレクトラムであり、自形～半自形結晶となっている。これは山ヶ野鉱山から供給された現地性の自然金と推察さ

れる。山ヶ野鉱山は精錬方法としてアマルガム法を用いた時期がかつてあり、重砂中に見出される水銀は人の手により持ち込まれたものと推測される。棒状砂金 ( $\text{Ag}_3\text{Hg-Au}_3\text{Hg}$  相) は自然金と人為起源の液体水銀が重砂と共に同じ場所に留まり、それらが反応して生成したものと考えられる。そのため棒状砂金は鉱物の定義からは外れる物質であろう。しかしながら、原物質がどうであれ、産出に至るプロセスには天然の比重選別が大きな役割を果たしており、これもまた自然が生み出した物質であることに違いない。



Fig. 1. Photograph of rod-shape placer gold.

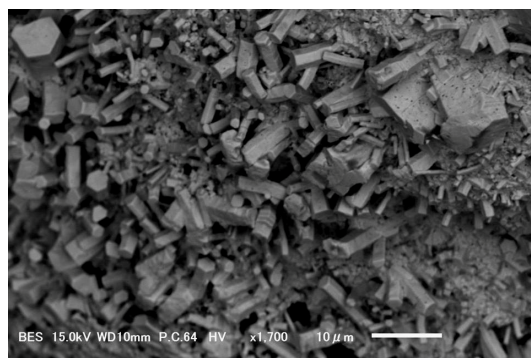


Fig. 2. SEM image of hexagonal columnar material on the placer gold after the removal of mercury.

Keywords: placer gold, luanheite-weishanite,  $\text{Ag}_3\text{Hg-Au}_3\text{Hg}$  phase,  $\text{Au}_4\text{Hg}$  phase, Yamagano mine

\*Corresponding author: [takahiro-tanaka@kyudai.jp](mailto:takahiro-tanaka@kyudai.jp)

## 旧制第三高等学校における 日本の鉱物学黎明期の教育用標本

白勢洋平 (京大・博物館)・下林典正・高谷真樹 (京大・院理)・  
石橋隆 (益富地学会館)・豊遙秋 (東大・博物館)

### Third Higher School mineral collection at the dawn of mineralogy of Japan

Yohei Shirose\* (Univ. Mus., Kyoto Univ.), Norimasa Shimobayashi, Masaki Takaya (Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.), Takashi Ishibashi (Masutomi Mus. Geosci.), Michiaki Bunno (Univ. Mus., Univ. Tokyo)

旧制第三高等学校は大阪に設置された「舎密局」に源流を持つ旧制高等学校であり、1894年に発足された。1949年には新制京都大学と合同して分校となり翌年廃止となる。旧制第三高等学校由来の鉱物標本である「三高標本」は、京都大学旧教養部（現京都大学総合人間学部、人間・環境学研究科）より移管され、現在、京都大学総合博物館に収蔵されている。京都大学総合博物館には、明治期以降の貴重な鉱物・鉱石標本が多く所蔵されており、工学部より移管された京都帝国大学理工科大学採鉱冶金学科教授の比企忠により収集された「比企標本」なども含まれる。これらの標本は、2000年の総合博物館の竣工に伴う移管の後、収蔵庫の棚に梱包され箱詰めされた状態であり、目録も無かったためにその全貌を知ることができない状態であった。2003年に豊・下林により予備調査が行われ、2012年には総合博物館収蔵鉱物標本のデータベース化が開始された。鉱物標本すべてに記載を行いながら五桁の登録番号を付し、標本名に問題のあると考えられるものはX線回折実験等にて鉱物種を決定した。鉱物種の分類はStrunz & Nickel (2001)に基づき、鉱物の組成はWeiß (2015)および加藤 (2005)にならった。2017年に、「三高標本」について京都大学総合博物館収蔵資料目録第2号、第三高等学校鉱物標本目録（豊ら、2017）として目録を刊行するに至った。

Keywords: Third Higher School, mineral collection, Seishiro Matsushima, Chozo Iwasaki, Tadasu Hiki

\*Corresponding author: shirose.yohei.6n@kyoto-u.ac.jp

「三高標本」の内訳としては、鉱物標本3163点（鉱物種260種）であり、そのうち496点（鉱物種194種）はドイツの標本商クラント商会より1890年代に購入されたクラント標本である。京都の島津製作所標本部をはじめとする、国内の標本商より購入した標本が数多く見受けられ、明治から大正にかけて収集された標本である。同時期には、「和田標本」、「若林標本」、「高標本」、「比企標本」といった充実した鉱物標本が存在し、これらの標本はそれぞれ収集の中心的人物が挙げられる。一方、「三高標本」についてはその中心的人物の名が挙がらず、また、その多くが教育用に購入・収集された特徴を持つことがわかった。収集の背景には、当時の三高教授であった松島鉦四郎、岩崎重三らの尽力があり、また、採鉱冶金学科教授の比企忠も関わっている。その後、1950年に第三高等学校が旧教養部となった後も標本は受け継がれ、旧教養部の教授らにより維持、充実された。

鉱山の閉山などにより、現在では入手が困難な標本を多く含み、極めて貴重な標本である。また、戦禍を免れたこともあり極めて保存状態が良く、当時のラベルがほとんど失われずに保存されている点も重要である。鉱物種、産地の網羅性に優れた教育用標本である「三高標本」は、明治から大正といった我が国の鉱物学の黎明期に、その研究の発展と教育に多大な貢献を与えた重要な標本である。



# Indialite / cordierite ガラスセラミックスの 低温同時焼成基板(LTCC)への応用

大里 齊\* (オウル大, 名産研), Jobin Varghese, Heli Jantunen (オウル大)

## Indialite / cordierite glass ceramics for Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC)

H. Ohsato\* (Oulu U., Nisri), J. Varghese (Oulu U.), H. Jantunen (Oulu U.)

**Abstract:** Indialite is a high-temperature form of cordierite polymorph, which has high quality factor  $Qf$ . It was observed that Ni-doped cordierite phase exhibits high  $Qf$  when it transforms to indialite. The indialite based Low Temperature Co-fired Ceramic (LTCC) sinterable at 900 °C was obtained by the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as sintering aid. The developed LTCC substrate shows excellent mechanical, thermal and dielectric properties.

**まえがき:** ワイヤレス通信の世界では、あらゆる物が何時でも繋がり、高速で大容量の情報がやり取りされる第5世代(5G)が目指されている。我々は、その5Gに見合う特性の indialite 結晶化ガラスを研究開発した。Indialite は cordierite の多形で、オーダー/ディスオーダー転移の高温型である。Indialite 結晶化ガラスの着想に至った経緯: Cordierite ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ )の Mg を Ni で置換すると品質係数  $Qf$  が 40,000 から 100,000 GHz へ向上した。その粉末のリートベルト構造解析を図1に示す。 $\text{Mg}_2[\text{Al}_2\text{Si}][\text{Al}_2\text{Si}_4]\text{O}_{18}$  リングが cordierite の2回対称から indialite の6回対称へ変わること明らかにした。また、 $\text{SiO}_4$  及び  $\text{AlO}_4$  四面体の体積変化、各席の共有結合性の変化からも Si と Al イオンのディスオーダーを確認した。Indialite が高  $Qf$  を持つことを明らかにした。Indialite はガラスからの結晶化で得られることが知られているので、結晶化ガラスの着想に至った。

Indialite 結晶化ガラスは、低誘電率(4.7)・高品質

係数 ( $Qf > 200,000 \text{ GHz}$ ) である。本研究では、この indialite 結晶粉を低温焼成基板(LTCC)に応用して、特性の良い基板を得たので報告する。

**実験方法:** Cordierite 組成調合粉を溶融し、水中急冷し、粗砕粉を 1000 °C/1h で結晶化させ、遊星ボールミル等で粉碎し、1  $\mu\text{m}$  の微細粉を得て、LTCC の原料粉とした。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を焼結助剤として、低温焼成条件を決定し、シート成型・積層・焼成して基板を作製して LCR メータで特性評価した。

**結果と考察:** 低温焼成条件は、見掛け密度から 900 °C/2h 焼成、誘電率・誘電損失から 10 wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  添加と決めた。その析出相は indialite と僅かな  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  相であり、反射電子像から液相焼結により緻密化したことを確認した。

約 125  $\mu\text{m}$  のシートを5層重ねて焼成した。フラットでクラックのない基板を得た。その特性は、 $\epsilon_r = 6.10$ ,  $\tan\delta = 0.00014$  (1 MHz) であった。

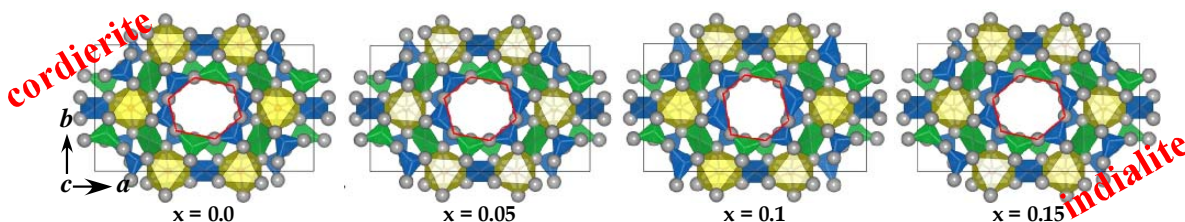


Fig. 1 Crystal structure of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_2[\text{Al}_2\text{Si}][\text{Al}_2\text{Si}_4]\text{O}_{18}$  ring.

**Keywords:** Indialite / cordierite, Crystallized glass, Microwave / millimeter-wave dielectrics, Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC), Relationship between crystal structure and properties.

\*Corresponding author: ohsato.hitoshi@gmail.com

# フラックス法による石英とトリディマイトの成長実験

阿部利弥(山口大理)

## Growth Experiment of Quartz and Tridymite by Flux Method

Toshiya Abe\* (Yamaguchi Univ.)

数年来、フラックス法によるシリカ相の合成を目指し、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  フラックスに  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  などの成分を添加しながら、組成比、温度条件、 $\text{SiO}_2$  出発物質などの検討を行ってきた。結果、小さいものの、両錐六角柱状の石英や柱面を持たない六角両錐結晶が得られている。また、フラックス種によっては六角板状晶のトリディマイトが晶出することも分かってきた。今回は、このようなフラックス系でのシリカ相の形成条件について報告する。

実験は、粉末試薬の混合物、Pt 坩堝、電気炉を用いて行った。大気圧下の空気中で所定の加熱、冷却を行った後、るつぼを回収し、温水処理と  $\text{HCl}$  処理を行い、生成  $\text{SiO}_2$  を回収した。回収物の秤量も、 $\text{SiO}_2$ -Flux 相関係(リキダス)把握のため行った。

比較的良好な結果を得たフラックス系は、  
 $\text{CaO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  ,  
 $\text{CaO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  ,  
 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  であった。

(1) $\text{CaO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  フラックスでは、両錐の六角柱状の石英が得られる。“石英+液”の領域が、約  $560^\circ\text{C}$  以上で存在しており、シリカ 2.25~3%程度の場合、 $573^\circ\text{C}$  を超えない温度域、 $570\sim 550^\circ\text{C}$  で加熱、冷却を行うことができる。 $550^\circ\text{C}$  でも流動性はあるが、約  $555^\circ\text{C}$  より低温では水溶性の黄色結晶も析出するため、石英単独の晶出温度域は  $570\sim 560^\circ\text{C}$  の狭い領域に限られる。こ

のため、単純な冷却実験では十分な過冷却が得られず、小さな結晶しか得られない。シリカの出発原料として、石英、非晶質シリカなどを試した結果、クリストバライトと少量の石英の混合物を用いた場合、サイズのには最も良い結果が得られ、約  $0.1\text{mm}$  程度の長さの石英が晶出した。 $660$  から  $580^\circ\text{C}$  までの冷却では、 $573^\circ\text{C}$  よりも高温であるにもかかわらず、両錐の六角柱状の石英が普通に観察された。また、 $660$  から  $560^\circ\text{C}$  まで冷却した場合、溶解度的に有利であるために最大約  $0.5\text{mm}$  程度の長さの両錐の六角柱状晶が得られているが、クラックも見られた。

(2) $\text{CaO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  フラックスでは、約  $570^\circ\text{C}$  までの冷却が可能で、柱面の発達が見られず、六角両錐の結晶が得られた。ただし、錐面はステップ面で階段状の特徴を示す場合が多い。

(3) $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  フラックスでは、 $900\sim 780^\circ\text{C}$  での実験が可能で、 $800$ ,  $780^\circ\text{C}$  高温型石英の六角両錐結晶、 $900$ ,  $850^\circ\text{C}$  で六角板状のトリディマイトが認められた。トリディマイトの準安定形成は、 $800^\circ\text{C}$  でも起こっている可能性があり、現在確認を急いでいる。トリディマイトは、非晶質シリカを出発原料にすると、より形成し易い。

今回の実験結果は、石英の柱面発達が、溶媒などの環境相の影響を強く受けることを示唆している。今後、表面形態等の観察を加え、詳細が報告できればと考えている。

Keywords: growth, synthesis, flux, quartz, tridymite

\* Corresponding author: toshiya@yamaguchi-u.ac.jp



## 高密度錫石多結晶体の合成と酸素欠陥化学

(NIMS) 坂口勲、(北大) 黒田みなみ、(東理大) 永田肇、(NIMS) 渡辺明男  
 Synthesis of polycrystalline tin dioxide and oxygen defect chemistry

(NIMS) Isao Sakaguchi\*, (Hokudai) Minami Kuroda, (Tokyo Univ.Sci) Hajime Nagata,

(NIMS) Akio Watanabe

Dense polycrystalline tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) was fabricated by the conventional sintering technique. Especially,  $\text{In}_2\text{O}_3$  doping was effective to increase oxygen vacancy concentration in  $\text{SnO}_2$ . As a result, the sintering temperature to fabricate a dense polycrystalline  $\text{SnO}_2$  decreased.

### I. 緒言

n-型酸化物半導体のガスセンサへの応用・実用化は1968年に始まった。最近ではセンサのダウンサイジング化も進行し、これに伴いセンサ部を粉末からスパッタ、PLD等の薄膜への転換も考えられるようになってきている。酸化物半導体ガスセンサの代表である錫石(酸化スズ,  $\text{SnO}_2$ )の薄膜では良好なガスセンサ特性を得る事が難しい。これは薄膜化に伴い意図しない酸素欠陥が導入され、薄膜の抵抗値の制御が困難な事が理由である。例えば、スパッタ法では利用するターゲットから大量の酸素がArプラズマで抜けてしまう事が理由の1つである。これを抑制するには高密度の $\text{SnO}_2$ ターゲットで薄膜合成する事が解決策の1つである。 $\text{SnO}_2$ 多結晶体の高密度化に関する議論を行う。

### II. 実験

高密度の錫石(以下 $\text{SnO}_2$ )を合成するた

めに、0.5 mol.%の $\text{ZnO}$ と0.17 mol.%の $\text{In}_2\text{O}_3$ を添加した。 $\text{SnO}_2$ 粉末を仮焼、粉碎した。この粉末を用い大気中で1200 – 1360°Cの温度範囲で焼結した。一部、HIPで処理を行い相対密度の改善を確認した。その後、誘電率の測定、元素分布の評価を行い、最後に $^{18}\text{O}$ をトレーサーとした酸素拡散実験を行い、酸素欠陥の評価を行った。

### III. 結果と議論

$\text{SnO}_2$ 多結晶体は1280°C以上の焼結温度で相対密度が98%を超え、十分な高抵抗体であり比誘電率10を得た。元素分布の評価から、Inは $\text{SnO}_2$ 内に固溶している事が確認できた。酸素拡散評価で酸素のバルク拡散係数は $\text{In}_2\text{O}_3$ の添加により $\text{ZnO}$ 添加よりも増速されていた。Inの $\text{SnO}_2$ 格子への固溶が酸素拡散を促進し、低温での高密度多結晶体の合成を可能にしたと考えられる。

## 珪酸塩融体の組成・圧力による形態変化

則竹 史哉\* (山梨大・院総合研究部、理研)

### Structural Transformations in Silicate Liquids under Pressure

Fumiya NORITAKE\*(University of Yamanashi, RIKEN)

珪酸塩融体及びガラスの見せる特徴的な温度及び圧力に対する応答の原子レベルから理解することは物性物理学、地球科学、冶金学そしてガラス工学において長い間にわたり注目されてきた問題である。特に本研究で注目しているのは  $\text{SiO}_2$  ガラスの圧力による音速の低下であったり (Zha et al., 1994)、可塑性の増加であったり (Wakabayashi, et al., 2015)、 $\text{SiO}_2$  リッチな液体の粘性の低下 (Kushiro, 1976) に代表される圧力による弱化挙動である。さらにその圧力依存性が組成と圧力によって正負が変わるというある種の形態変化挙動である (Scarfe et al., 1979, Reid et al., 2001)。最近、著者はこの形態変化挙動はイオン性液体からネットワーク性液体への転移であることを、自己拡散係数と結合交換速度の間のべき乗則の変化などから提唱した (Noritake & Kawamura, 2016)。ネットワーク性を示す圧力・組成領域においては、上で述べた特徴的な圧力応答を示す。しかしながらその論拠は多くの疑問点を持たざるをえないものであった。

本研究では新たな解析手法の開発を行い、それを古典分子動力学シミュレーションの結果に適応した。古典分子動力学シミュレーションには MXDORTO (Sakuma & Kawamura,

2009) を用い、対象の系は  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  系であり、ポテンシャルモデルは Noritake et al.

(2012) のものを用いている。n は 1, 2, 3, 4 であり、ユニットセルに含まれる原子数はおおよそ 8000 原子でよく初期構造緩和されたのちに 2ns の NVE アンサンブルでの計算結果を解析に用いた。

Delaunay 分割のアイデアを用いた内部に Na を含む酸素 Simplex 球 (酸素原子を離散的に分布する点としたときの空間を分割する最小構成要素である四面体の外接球) とそのクラスターの分類、および Si-O ネットワークのラベリングを行ったところ、イオン性液体の圧力・組成領域では Na を含む酸素 Simplex 球は単一のクラスターとなり、逆に Si-O ネットワークはいくつかのサブネットワークを持つ構造になっており、またネットワーク性を示す圧力・組成領域では Si-O ネットワークは一つのネットワークのみが存在し、逆に Na を含む酸素 Simplex 球のクラスターは複数のサブクラスターに分裂することを見出した。更に Collective Motion (Glotzer, 2000) の解析やネットワーク複雑性の解析も行うことで多数の珪酸塩融体の構造について多数の知見を得ることに成功した。

Keywords: Silicate Liquid, Molecular Dynamics Simulation,

\*Corresponding author: fnoritake@yamanashi.ac.jp

## ラセン成長と2次元核成長の競合

北村雅夫\*

### Competition between spiral growth and two-dimensional nucleation growth mechanisms

Masao Kitamura

Competition between spiral growth and two dimensional growth mechanisms on flat surfaces is studied by taking a role of surface diffusion into consideration.

鉱物の成長形には多様なものがあり、古くから鉱物学の研究対象となってきた。成長形はその時の環境に支配されるため、環境を知るための情報を有している。しかしながら、鉱物の成長形から生成環境を推定するには多くの困難がある。

成長条件を知る手がかりの一つが、表面に残された成長時に形成された表面のマイクロトポグラフである。この観察を通して大きく分けて3つの成長機構（スパイル成長、2次元核成長、付着成長）が知られている。スムーズな界面では成長条件によってこれらの3つの機構が競合関係にある。

過飽和度の上昇に伴う界面中央部のスパイル成長から結晶端での2次元核成長そして付着成長へと変化することが、鉱物の多面体から骸晶そして樹枝状晶に変化することの説明としてよく用いられている（例えば、砂川）。しかしながら、これはある条件下起こる現象であるが普遍的と思われているきらいもある。例えば、高い過飽和度下で比較的急峻な成長丘が形成されるがマク

ロには平坦な面である場合もあり、3つの成長機構の競合について再考する必要がある。本研究では、3つの成長機構（特にラセン成長と2次元核成長）の競合について、過飽和度に加えて表面拡散距離の効果を考慮して考察した。

スパイラル成長ではそのステップ間隔は転位での臨界角半径によって与えられる。2次元核形成機構が競合に打ち勝つためには一定の過飽和度以上でステップ間に核形成する必要がある。この時平均拡散距離がステップ間隔より長い場合には表面上の原子はステップに吸い込まれるため核形成が起こらないと考えられる。一方、平均拡散距離が十分に短い時には2次元各成長が可能となる。以上のような考察から、過飽和度上昇に伴う2つの成長機構の競合では、

（1）スパイラル成長のみ、（2）スパイラル成長から2次元核成長さらに再度スパイラル成長が支配、（3）スパイラル成長から2次元核成長、の3つの場合が生じ得ることが考えられる。

## 天然ダイヤモンド，キューボイド～バラスの結晶化組織

大藤 弘明<sup>\*</sup>，竹田侑平（愛媛大・GRC），鍵裕之（東大・院理）

### Crystallization of natural polycrystalline diamonds from cuboid to ballas

Hiroaki Ohfuji<sup>\*</sup>, Yuhei Takeda (GRC, Ehime Univ.), Hiroyuki Kagi (Grad. Sch. Sci., Univ. Tokyo)

We examined the microtexture and crystallographic orientation feature of natural diamonds with cuboidal and spherical morphologies (called cuboid and ballas, respectively) using CL and EBSD. Cuboid shows a variety of texture from single-crystalline to polycrystalline with increase in crystallographic misorientation between adjacent fibrous crystals growing radially to the rim. Ballas consists of radiating fibrous to columnar crystals accompanied by larger misorientation angles between them. These features suggest that successional change in growth mechanism is expected for the formation of single-crystalline to polycrystalline diamonds.

地球深部よりもたらされるダイヤモンドは，様々な色や形態を示す．黄色やピンクなどの色は主に結晶構造中の窒素などの化学不純物や空席などの構造欠陥を反映したものである．一方，形態は成長駆動力の程度と関係しており，溶液の過飽和度など形成環境を反映していると考えられる．ダイヤモンドは一般的な八面体や十二面体，立方体などの単結晶形態に加えて，キューボイドや球晶体（バラス），カーボナード（塊状）などの様々な多結晶形態を示す．後者は宝飾用としては価値が低いとため，市場に出回することはほとんどないが，キンバーライトなどの噴出岩から産するダイヤモンドにも多く含まれているといわれている．

本研究では，このうち，特にキューボイドとバラスに着目し，その内部組織と結晶方位分布の詳細を調べ，それぞれの結晶化プロセスに関する考察を行った．

研究試料には，南アフリカ産のキューボイドとバラスを使用した．まず近赤外レーザーを用いて中心を通る大円断面で切断し，ダイヤモンドペーストによる機械研磨を行い，鏡面断面を作成した．また，バラスに関しては（球晶の）表面付近にも小円断面（小窓）を作成し，両断面における観察を行った．断面試料表面にはオスミウム蒸着（5 nm 厚）を施し，CL カメラおよびEBSDを備えたFE-SEMを用いて観察・分析を行った．

観察の結果，キューボイドは均質な単結晶より構成されるものと，単結晶的な中心核とその周囲を被覆する放射状に成長した針状結晶からなる二重構造を有するものの2タイプに分類された．後者の針状結晶の多くは[110]方位に伸長し，隣り合う結晶との間にはその伸長軸を回転軸とする低角（大半は10°以下）のミスオリエンテーション(MO)が伴われることが分かった．

一方，バラスは中心から放射状に成長した針状～柱状結晶よりなり，各結晶は[110]および[111]方向へ伸長している．各結晶間に伴われるMOの程度は試料によって大きく異なり，単結晶様の強い選択配向を示すものから伸長方向以外はランダムな配向を示すものまでバラエティが見られた．いずれの場合も，MO角は中心から外側へ向かうほど小さくなり，その回転軸はキューボイドの場合と同様，伸長軸とほぼ一致する．

以上を踏まえると，ダイヤモンドにおける単結晶～多結晶（キューボイド，バラス）の結晶化はむしろ連続的・遷移的で，周囲の環境によって容易に変化し得ると予想される．高い成長駆動力下では，下地の結晶に対する成長単元のミスフィットが生じやすくなり，結晶の回転や分枝形成が助長される．周囲の濃度勾配によって伸長成長が促進され，これらが繰り返されることで多結晶化が進行するものと考えられる．

Keywords: Diamond; Ballas; Cuboid; EBSD; Crystallographic orientation

<sup>\*</sup>Corresponding author: ohfuji@sci.ehime-u.ac.jp

## 灰重石-パウエル石系固溶体の単結晶構造解析

山下紅弓(熊本大理), 吉朝朗, 宮崎晴菜, 徳田誠, 鳥羽瀬翼, 磯部博志, 西山忠男  
(熊本大自然), 杉山和正(東北大金研), 宮脇律郎(科博)

### Single crystal structure analysis of Scheelite-Powellite solid solution

K. Yamashita \*, A. Yoshiasa, H. Miyazaki, M. Tokuda, T. Tobase, H. Isobe, T. Nishiyama,  
(Kumamoto Univ.), K. Sugiyama (Tohoku Univ.) and R. Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.)

炭酸塩岩中に花崗岩などのマグマが貫入した際、接触部付近にスカルン鉱物が形成される。多種多様な鉱石も採掘される。福岡県田川郡福智町磁石山では花崗閃緑岩との境界が観察されず石灰岩の割れ目に貫入してきた熱水によるスカルンが脈状に形成された特異な産状を示す。独特の産状を示す灰重石+パウエル鉱について成因を議論し、固溶体の構造解析と合成実験を行ったので報告する。この系は蛍光鉱物として多くの合成実験の報告があり、灰重石-パウエル石系では室温から高温に及ぶ合成実験で、連続固溶体が形成されることが確認されている。灰重石-パウエル石の固溶体は天然のものの報告はあるが稀である。国内でも各両端成分の産出について多くの報告がある。天然で広い範囲に及ぶ連続固溶体の形成の報告はされていない。鉱物化学組成の分析には熊本大学の SEM・EDS(JOEL 製 FE-SEM-7001F+Oxford 社製 INCA2system+Oxford 社製 Aztecssystem)を用いた。灰重石+パウエル鉱+固溶体集合体の産状の例を図1に示す。ここでは灰重石端成分結晶、パウエル石端成分結晶、中間組成の固溶体結晶が近接して集合体として産出している。その特殊な存在形態

について考察するために端成分及び固溶体について精密構造解析を単結晶解析法により行った。山梨県牧丘町乙女鉱山産のものや合成単結晶試料を含め多くの固溶体の構造精密化を行った。この系で大きな単結晶として産するものは端成分として産出しているものが殆どであり、固溶可能であるはずの他方の成分は殆ど含まれていないことが確認できた。固溶体については、格子定数や Ca 周りの原子間距離等が連続的に変化しており、連続固溶体と確認できた。端成分に固溶可能な成分が全く含まれていなかった点と図1のような産状から、鉱液として W と Mo が異なった輸送形態(錯イオン)をとるか複数の鉱液が存在するかなど未だ不明であるが、鉱化過程の解明に制限条件を与えることに繋がると期待できる。

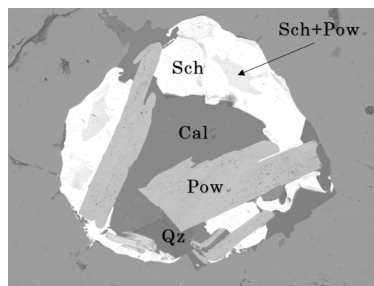


図1. 灰重石+パウエル鉱+固溶体の集合体

**Key words:** Scheelite-Powellite solid solution, Single crystal precise structure analysis, FE-SEM

**E-mail:** koyumiyamashita@gmail.com

# ラッセル鉱 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) の構造：原子の変位、構造の同一性、及びビスマスの孤立電子対電子密度

奥寺 浩樹<sup>\*1</sup>, 酒井 柚佳<sup>1</sup>, 武田 博明<sup>2</sup> (<sup>1</sup>金沢大 自然, <sup>2</sup>東工大 物質理工)

## Structure of russellite ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ): relationships among atomic displacement, structural identity, lone-pair electron orbital of Bi

Hiroki Okudera<sup>\*1</sup>, Yuka Sakai<sup>1</sup>, Hiroaki Takeda<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Sch. Nat. Sys., Kanazawa Univ., <sup>2</sup>Sch. Mater. Chem. Tech., Titech)

ラッセル鉱 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) の構造は  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層と  $\text{WO}_4$  層の相互積層で説明される。近似的にはそれぞれの層は  $\text{BiO}_8$  反四角柱が市松模様に並んだものが底面を交互に取りつつ二枚重なったものと、 $\text{WO}_6$  八面体が四つの頂点を共有して同じく市松模様に連結したものである。実際の積層方向への周期は二種類の層の積層厚の二倍になっている。天然での産出例は少なく、結晶度も良くない。固相反応法やフラックス法で比較的容易に合成されるが、それぞれの層に変形、回転、傾きがあり合成試料でも局所的な対称性の低下や積層方向への積層不正が提案されている。

フラックス法を用いて育成した高品質の単結晶を試料とし、四軸回折計を用いて構造を検討した。Bi の孤立電子対に対応すると思われる残差密度は Bi を通って  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層に垂直な直線上にあるので、 $\text{BiO}_8$  反四角柱内部での Bi の変位は孤立電子対電子と酸素との反発によるものではない。積層方向を **b** に取ると ( $Pca2_1$  setting)、変形、回転、傾きは以下のように整理される、すなわち A: W の変位 (-c), B:  $\text{WO}_6$  の傾き ( $\pm a$ ), C:  $\text{WO}_6$  の傾き (-c or

+c), D:  $\text{WO}_6$  の回転 ( $\pm 8.8^\circ$ ), E:  $\text{BiO}_8$  の非対称な伸長 ( $\pm a$ ), F: Bi 及び Bi に挟まれた O の一斉変位 (-c)。これらのうちカップリングしていて独立ではない組み合わせは A + F, B + E, C + D である。又、これらのうち B + E は多面体の配列を規定するものなので不変、C + D は原点の移動、A + F と A + C + D + F はどちらも **a** 周りの構造の回転と同義である。長距離に渡る A + F の反転は **b** に沿った coherent intergrowth を生じ、ランダムな F のみの反転は局所的な対称性の乱れと A 底心で禁制な回折線の強度増加とを生じる。単結晶を用いた検証でも、試料調製の際にアセトンを用いた試料ではランダムな F のみの反転に起因する構造の乱れが見られた。これは構造中に侵入した有機分子が原子の変位モードを容易に変えてしまうことを示している。

球に整形した試料を希塩酸に浸漬したところ、淡黄色から濃青色への変色が見られ、浸漬後の格子は積層方向に縮んでいた。この試料について実施した構造変化の検出と、赤外分光法による構造水あるいは表面吸着水の検出及び経時変化の検討結果は別に報告する。

Keywords: russellite, layered structure, lone-pair electron, intercalation

\*Corresponding author: okudera@staff.kanazawa-u.ac.jp

## Jadeite jade from Japan: its history, gemmology and comparison with jadeite from other sources

Ahmadjan Abduriyim (Tokyo Gem Science), Kazuko Saruwatari (GIA)\*, Yusuke Katsurada(GIA)\*

The production of jadeite jade as historical oriental treasure is very limited in Japan. Even though jadeite jade does not show a high transparency as compared to the highest quality of Burmese imperial jadeite jade, its rarity and its natural feature became a highly valued gemstone in gem market. Itoigawa-Omi region in Niigata prefecture is one of the jadeite sources worldwide. In this study, Jadeite from Itoigawa-Omi region in the Niigata prefecture and from Wakasa in the Tottori prefecture are divided into several types in terms of variations in color corresponding to chromophores and mineral phases, such as white jadeite (nearly pure jadeite), green jadeite (Fe-rich, Cr-bearing jadeite), lavender (violet) jadeite (Ti-bearing jadeite), blue jadeite (Ti- and Fe-bearing jadeite) and black jadeite (graphite-bearing jadeite). White jadeite from Itoigawa-Omi region is close to a pure jadeite ( $X_{Jd}=98$ ). Green jadeite from the same location shows a range of  $X_{Jd}=98$  to 82, the maximum of CaO content is up to 5 wt.% omphacite and its coloring chromophores are Fe and Cr. Lavender jadeite has a range of  $X_{Jd}=98$  to 93, and tends to be high in  $TiO_2$ ,  $FeO_{tot}$  and low in MnO content and blue jadeite contains significant  $TiO_2$  (with highest concentration 0.65 wt.%), while  $X_{Jd}$  ranges from 97 to 93. A similar blue colored jadeite from Wakasa region shows  $X_{Jd}=97$  to 91 and a similarly high  $TiO_2$  content.

In trace element analytical study, Chondrite-normalized and primitive mantle-normalized patterns in Japanese lavender, violetish blue and blue jadeite showed higher large-ion lithophile element contents (Sr, Ba) and high field strength element contents (Zr, Nb) than that in green jadeite while the white and black jadeite are relatively low in REE contents.

Our studies confirmed that the gemological properties such as RI, SG and the spectral absorption lines of Cr and Fe in Itoigawa green jadeite are similar to the green jadeite from Myanmar and Russia, whereas Guatemala grayish green jadeite does not contain chromium. Lavender jadeite from Guatemala shows a similar coloration to Japanese lavender jadeite and its color is also caused by the chromophores Ti (high content) and Fe and minor amount of Mn. Thin section study revealed that Burmese jadeite contains various minerals, such as kosmochlor, amphibole, albite, nepheline and vesuvianite. Russian jadeite typically has magnetite in matrix and has analcime in veinlets. Guatemala jadeite is characterized by grossular garnet, albite, and rutile inclusions, but may contain other minor minerals as well. Also, Guatemala jadeite containing abundant REEs and heavy trace elements where Burmese jadeite had much lower values.

Corresponding Author: tgs@gemscience.tokyo



## 4 GPa 付近におけるローソン石の高圧相転移

岡本啓太郎、栗林貴弘(東北大・院理)、長瀬敏郎(東北大・総学博)

### Pressure-induced phase transition of lawsonite around 4 GPa

Keitaro Okamoto\*, Takahiro Kuribayashi, Toshiro Nagase (Tohoku Univ.)

#### 1、はじめに

ローソン石  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は、高圧変成作用から生じる鉱物で、約 11.5 wt.% の  $\text{H}_2\text{O}$  を含む。その広い安定領域に着目した高圧実験により、4 GPa 付近では  $C$  底心直方格子 [ $Cmcm$ ] から単純直方格子 [空間群未決定] への相転移が (Boffa-ballaran and Angel, 2003)、10 GPa 付近では単純単斜格子 [ $P2_1/m$ ] への相転移が報告されている (Daniel *et al.*, 2000)。低温では、 $H$  席の低対称化による 2 段階の秩序-無秩序型相転移 [273 K で  $Pm\bar{c}n$  に、155 K で  $P2_1cn$  となる] が、単結晶 X 線回折実験などから明らかとなっている (Libowitzky and Armbruster, 1995 ほか)。

圧力誘起相転移と低温相転移の関係性を論じるには、4 ~ 10 GPa における高圧相の空間群を決定する必要がある。高圧相の空間群を制約する上では、消滅則を破る反射を観測する必要がある。しかしこれらの反射は強度が低く、高 S/N 比・高分解能の反射ピークが要求されるため、放射光を線源とする単結晶試料の X 線回折実験を行った。

#### 2、実験手法

California 州 Marin 群 Novato 産ローソン石、

$\text{Ca}_{0.99}(\text{Al}_{1.92}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.01})[\text{Si}_{2.03}\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を試料とし、常温常圧下及び高圧下でその場単結晶 X 線回折実験を行った。圧力発生には Merrill-Bassett 型 DAC を用い、圧力は Boffa-ballaran and Angel (2003) によるローソン石の状態方程式から求めた。反射強度の測定には、PF のビームライン BL10A に設置された垂直型四軸自動回折計を用いた。結晶構造精密化には、SHELXL-97 (Sheldrick and Schneider, 1997) と WinGX (Farrugia, 1999) を使用した。また 4 GPa 以上の圧力では、 $C$  底心格子の消滅則を破る反射の有無を、 $\omega$  スキャンにより調べた。

#### 3、結果・考察

最大約 5.68 GPa までの圧力下で X 線回折実験を行った。約 4.0 GPa 以上で、 $h + k = 2n + 1$  の反射 (0 1 7 / 0 1 5 / 0 3 11 系列) が観測された。このことから、 $P$  格子への相転移は 4 GPa 未満で生じている可能性がある。

また  $h + k = 2n + 1$  の反射はいずれも  $0kl$  の形であり、 $k$  かつ  $l = 2n + 1$  を満たす。そのため、4 ~ 10 GPa における高圧相の空間群の候補は、常圧相の空間群  $Cmcm$  の部分群である、 $Pm\bar{c}m$  /  $Pmnm$  /  $Pmnn$  /  $Pmcm$  のいずれかに制約される。

Key word: lawsonite, single-crystal X-ray diffraction experiment, extinction rule,

\*Corresponding author: keitaro.okamoto.p3@dc.tohoku.ac.jp

## Hydration mechanism of ringwoodite resolved by high-resolution single crystal neutron diffraction

Narangoo Purevjav\* and Takuo Okuchi (Okayama University)

Xiaoping Wang and Christina Hoffmann (Oak Ridge National Laboratory)

Ringwoodite [ $\gamma$  - (Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$ ] is one of the two high-pressure polymorphs of olivine. It is the major constituent mineral in the mantle transition zone at depths between 525 to 660 km. Ringwoodite uptakes up to 3 wt.% of water in its crystal structure. By experimental studies, it has been confirmed that such structurally bounded water affects significantly on the physical properties of it. To understand the reason of such effects, its hydration mechanism as well as its hydrogen position need to be understood in atomic scale. By our previous study, we demonstrated that the single crystal neutron diffraction is unique for determining the position of hydrogen as well as its occupancy in the deep mantle hydrous minerals [1]. Thus, for the first time, here we conduct a time-of-flight single crystal neutron diffraction on iron-free hydrous ringwoodite. A hydrous ringwoodite was synthesized by using a scaled-up Kawai-type cell at 21 GPa pressure and at 1415 °C temperature, where we applied our recent established a slow-cooling method for growing chemically homogenous and large single crystals [2]. Single crystal neutron diffraction measurement was carried out at the Spallation Neutron Source Facility at Oak Ridge National Laboratory. Hydrous ringwoodite crystal was measured at 100 K. We obtained neutron diffraction dataset with a resolution of 0.40 Å in minimum  $d$ -spacing. The data was successfully analyzed for resolving the hydrated crystal structure of ringwoodite. The position of hydrogen was unambiguously observed in the nuclear density map as its negative scattering length density. We demonstrated that the hydrogen atoms were substituted by magnesium at the M site and locate at the 192i Wyckoff position around the M site. This result is consistent with that of our previous powder neutron diffraction study on deuterated ringwoodite (Purevjav et al., 2013, JAMS annual meeting) [3]. The refined hydrogen occupancy corresponds to the composition of Mg $_{1.93}$ H $_{0.27}$ Si $_{0.98}$ O $_4$ , where the total of all cation charges was slightly larger than that of the ideal stoichiometric value. Determined water content through this refinement was 1.8 wt.%, which is within the standard deviations of the estimated water content from electron probe microanalysis. We could not refine hydrogen occupancy at T site, while we obtained deficiency of silicon occupancy at T site. It suggests that the hydrogen must be also substituted in T site.

Keywords: hydrous ringwoodite, neutron diffraction, structure refinement

\*Corresponding author: narangoo@s.okayama-u.ac.jp

References:

- [1] Purevjav et al., Scientific Reports, 6, 34988, 2016.
- [2] Okuchi et al., American Mineralogist, 100, 1483-1492, 2015.
- [3] Purevjav et al., Geophysical Research Letters, 41, 6718-6724, 2014.

## Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> の J-PARC 中性子回折実験による高圧・高温での磁気転移・構造転移の解析

山中高光\* (HPSTAR, China) 服部高典 (MLF, J-PARC) 小松一生 (東大, 理, 地殻科学)  
三河内岳 (東大, 理, 地惑) 石川喜久 (物質構造, KEK) 毛河光 (HPSTAR, China)

### Magnetic and structure transition of Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> by neutron diffraction study under high-pressure and temperature at J-PARC

T. Yamanaka (HPSTAR, China) H. Takanori (MLF, J-PARC) K. Komatsu (Geochemical Res. Tokyo Univ)  
T. Mikouchi (Earth & Plane. Tokyo Univ) Y. Ishikawa (Material Structure, KEK) H-K Mao (HPSTAR China)

Neutron diffraction can make the precise diffraction study because of the big difference in their scattering length. Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> magnetic and structure transition and Jahn-Teller effect are studied by TOF scattering diffraction at extreme conditions at J-PARC. Structure change presents a negative P-T curve, showing the lattice distortion by the Jahn-Teller effect. Magnetic structure of Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> is a ferrimagnetic spin ordering (Neel model) in the layers normal to *c*-axis.

**緒言** Fe と Mn は、多くの酸化鉱物の主要構成元素である。また磁性や電気伝導を示し、地球物理学的に重要鉱物である。工業的にも磁性体として利用されている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> から Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の組成変動によって立方晶 (*Fd3m*) から正方晶 (*I4<sub>1</sub>/amd*) 変化する。物性に寄与する四配位と六配位位置の陽イオン分布が X-線回折実験では原子散乱因子が Mn (25) と Fe (26) には差がないため正確に得られていない。中性子散乱長は Mn (-3.73 fm) と Fe (9.54 fm) と大きな違いがあり、陽イオン分布が中性子回折実験から正確に解析できる。

**実験方法** 本研究では固溶体 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> についての極端条件下での構造と物性について実験をした。J-PARC PLANET (BL-11) の 6 軸高温高圧粉末回折装置を用い、圧力 2 GPa, 4 GPa で 1200°C まで昇温と降温過程で得た TOF 粉末回折データ解析にはプログラム GSAS を用いた。

**Keywords:** Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> solid solution, Neutron diffraction, magnetic structure, magnetic · structure transition, Jahn-Teller transition

\*tyamanaka@cap.ocn.ne.jp

### 実験結果と議論

1. Currie 温度の圧力変化を中性子回折の磁気反射から測定した。

Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 常圧下での固溶体の Curie 点は既報であるが、Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> の磁気スピン秩序度の圧力下の変化を生じる温度を明らかにした。

2. Jahn-Teller 正方晶-立方晶転移温度の圧力変化を高温高圧中性子回折実験で行った。Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は常圧では 1400 K で正方晶-立方晶転移が知られている。Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> は 2 GPa で 160°C, 4 GPa では 140°C で転移することが判明した。またヒステリシスが確認され、電子系転移ではなく一次転移であることが判明した。

3. 四配位と六配位位置に於ける陽イオン交換の圧力効果を調べた。Mn<sup>3+</sup> また Fe<sup>3+</sup> の選択配向を考慮して、本固溶体の site occupancy を決定した。

4. 磁気構造の温度、圧力変化、更に磁気転移温度と構造転移温度の相関性を調べた。Neel モデルに基づく各イオンの Bohr 磁子量とフェリ磁性スピン秩序配列を想定して磁気構造モデルの確認した。Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の P-T 相図を明らかにし、磁気転移と構造転移は独立であることが明確になった。

## カンラン石ナノ多結晶体の焼結

坪川祐美子\*・石川正弘 (横浜国大・環境情報)

## Sintering of nanocrystalline olivine aggregates

Yumiko Tsubokawa\*・Masahiro Ishikawa (Yokohama National Univ.)

上部マントル剪断集中帯では結晶が細粒化し、一般的な転位クリープではなく粒径依存性を持つ変形メカニズム (拡散クリープや超塑性等) が強度を支配する結果、極端な変形の局所化に至ることが予想されている (e.g. Hiraga et al., 2010). 特に断層岩を構成するのはミクロン粒子のみならずサブミクロン粒子であり (Schubnel et al., 2013), このような地球深部の弱層の強度を決定するためには、実験の出発物質となるナノ~サブミクロン粒径のマントル鉱物多結晶体が欠かせない. Tsubokawa and Ishikawa (2017) では天然透輝石のナノ粉碎と大気圧・高温下での焼結法により、数百ナノ程度の粒子からなる透輝石多結晶体を得た. 本研究では同様の手法を天然カンラン石に用いることで、ナノ~サブミクロン粒径のカンラン石多結晶体の焼結を試みた.

出発物質には上部マントルの主要構成鉱物であるカンラン石単結晶 ( $\text{Fe}_{0.92-0.88}\text{Fa}_{0.08-0.12}\text{Mg}_{1.76-1.84}\text{Fe}_{0.16-0.24}\text{SiO}_4$ ; アリゾナ Coconino 産) を用いた. 単結晶はビーズミルによる微粉碎後、得られた粉末を一軸加圧成型、アルゴンガス雰囲気中で温度 1130-1300 °C、保持時間 2-6 時間で焼結した. 得られた焼結体は鏡面研磨および熱エッチング後、表面組織観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) で行い、SEM 像をもとに画像解析ソフトを用いて粒径を計算した. 単

結晶と焼結体の組成分析には電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用い、焼結体の同定には X 線回折分析 (XRD) およびラマン分光分析を行った. また電子線後方散乱回折 (EBSD) 測定による結晶方位解析を行った.

ビーズミル粉碎後の粉末の SEM 観察から、粒径 100 nm 以下の非常に細粒なカンラン石粉末が得られたことが確認された. このナノ粉末を焼結して得たカンラン石焼結体は、多角形の粒子から構成される均質な組織を示す. またその結晶方位には選択的配向はほぼ認められない. 焼結体の粒径は焼結時間または焼結温度の増加に伴い増加し、6 時間の焼結では 1200 °C において 300 nm, 1300 °C において 860 nm まで粒成長した. 平均粒径で規格化した粒度分布は正規分布に近い分布となり、焼結時間の経過に伴う分布形状の大きな変化は認められない. 本研究の結果、天然カンラン石の微粉碎によりカンラン石ナノ粉末を得ることに成功し、得られた粉末を用いた大気圧下での焼結により、数百ミクロンの粒子で構成されるカンラン石多結晶体が得られることがわかった.

Hiraga et al. (2010) *Nature*, 468, 1091-1094.Schubnel et al. (2013) *Science*, 341, 1377-1380.Tsubokawa and Ishikawa (2017) *JMPS*, 112, 127-131.

Keywords: sintering, nanocrystalline, olivine

\*Corresponding author: tsubokawa-yumiko-nd@ynu.jp

## 加熱処理によるガラス海綿及びシリカゲルの構造変化

福島義博<sup>1\*</sup>・奥野正幸<sup>1</sup>・荒砂茜<sup>1</sup>・水上知行<sup>1</sup>・木川雅仁<sup>1</sup>・伊藤暢晃<sup>2</sup>(<sup>1</sup>金沢大学, <sup>2</sup>JAIST)

## Structural changes of glass sponge and silica gel by heat treatment

Y. Fukushima<sup>1\*</sup>, M. Okuno<sup>1</sup>, A. Arasuna<sup>1</sup>, T. Mizukami<sup>1</sup>, M. Kigawa<sup>1</sup>, N. Ito<sup>2</sup>(<sup>1</sup>Kanazawa University, <sup>2</sup>JAIST)

海洋に生息する海綿動物の六放海綿綱(ガラス海綿)の骨格及びシリカゲルは水分子ならびに、シラノール基(Si-OH)を有する非晶質シリカ物質である<sup>[1]</sup>。これらのシリカ物質は非晶質特有の不規則なネットワーク構造を有するが、特にリング構造の分布に差異が見られることが明らかにされてきた<sup>[2][3]</sup>。このような非晶質シリカの構造の差異は、その結晶化温度や結晶化プロセスの違いに起因すると考えられる。

そこで本研究では、ガラス海綿及びシリカゲルについて加熱処理を行い、構造変化を明らかにするとともに、結晶化温度の違いが生じる原因について検討した。

本研究で用いた試料は、フィリピン・セブ島で採取されたガラス海綿の一種カイロウドウケツ及びオルトケイ酸塩テトラエチル(TEOS)を原料として、ゾル-ゲル法で合成したシリカゲルである<sup>[4]</sup>。加熱処理は、電気炉を用いてガラス海綿骨格を200°Cから900°Cまでの各温度で1時間行った。また同様に、シリカゲルについても1300°Cまでの加熱処理を行なった。加熱処理後、常温で両試料について、粉末X線回折測定、赤外分光測定、ラマン分光測定などを行なった。

赤外分光測定の結果から、ガラス海綿及びシリカゲルはシラノール基ならびに水分子を含むSiO<sub>4</sub>四面体三次元ネットワーク構造を持つことが示された。ガラス海綿のシラノール基に由来するバンド( $\nu=950\text{cm}^{-1}$ )強度は、シリカゲルのバンド強度に比べて弱い。ラマン分光測定において、ガラス海綿

及びシリカゲルはいずれも $\nu=485\text{cm}^{-1}$ に4員環のリング構造に起因するバンド<sup>[5]</sup>が確認された。さらに、ガラス海綿では $\nu=480\text{cm}^{-1}$ 以下の6員環のリング構造などに起因する<sup>[6]</sup>ブロードなバンドの強度がシリカゲルに比べて強いことが示された。

赤外分光測定より、ガラス海綿ならびにシリカゲルの試料は600°Cまでの加熱処理に伴い、シラノール基及び水分子に起因するバンド強度の減少、消失が認められた。それらのバンド強度の減少と同時に、 $\nu=800\text{cm}^{-1}$ のSi-O-Si変角振動のバンド強度が増加している。この結果から、600°Cまでの加熱処理において、脱水重縮合反応によりSiO<sub>4</sub>四面体ネットワーク構造が増加したと考えられる。また、粉末X線回折測定の結果から、シリカゲルは1200°Cで結晶化が始まる。他方、ガラス海綿は800°Cと低い温度で結晶化が始まる。

発表では、加熱処理した試料のラマンスペクトル及び、粉末X線回折測定データなどを含め、これらの結晶化温度の違いが生じる原因などについて議論を行う。

## Reference

- [1] Sandford, F. (2003) *Micro Research and Technology*, **62**, 336-355 [2] Kamiya, K. *et al.* (2000) *J. Sol-Gel Science and Technology*, **19**, 495-499 [3] Shimada, Y. *et al.* (2002) *Phys. Chem. Min.*, **29**, 233-239 [4] Kamiya, K and Sakka, S. (1980) *J. Mater Sci.*, **15**, 2937-2939 [5] Galeener, F. L. (1982) *Solid State Commun.*, **44**, 1037-1040 [6] Kingma and Hemley. (1994) *American Mineralogist*, **79**, 269-273

Keyword: glass sponge, silica gel, heat treatment, amorphous hydrated silica, crystallization

\*Corresponding author: yoshihiro0518@stu.kanazawa-u.ac.jp

MoO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O 系フラックスで合成したモナズ石 CePO<sub>4</sub> の

## 単結晶 X 線構造解析: 格子間席への不純物固溶の検討

阿部健康\* (原子力機構・廃棄物安全)、栗林貴弘、中村美千彦 (東北大院・理)

X-ray structure analysis of flux-grown CePO<sub>4</sub> monazite:

Investigation of impurity incorporation into interstitial site

T. Abe\* (JAEA), T. Kuribayashi, M. Nakamura (Earth Sci., Tohoku Univ.)

モナズ石 CePO<sub>4</sub> は、変成岩や火成岩をはじめとする地殻の岩石に広く産し、U-Pb 年代測定に利用される重要な鉱物として知られる。モナズ石の結晶構造は単斜晶系、空間群  $P2_1/n$  (No. 14) に属する。CeO<sub>9</sub> 多面体と PO<sub>4</sub> 四面体が [001] に稜共有して鎖を形成し、鎖同士は (001) 内で隣接する CeO<sub>9</sub> 多面体の稜共有によって連結している (Ni *et al.*, 1995)。CeO<sub>9</sub>-PO<sub>4</sub> 鎖間には空隙が存在する。3 価の Ce 席や 5 価の P 席が電荷の異なるカチオンによって置換される場合、その空隙が格子間席として使われ、電荷バランスを保つための不純物が固溶する可能性がある (cf. Finch & Hanchar, 2003)。本研究では、Ce 席に 2 価のカチオンをドーピングした CePO<sub>4</sub> 単結晶をフラックス法により合成し、単結晶 X 線回折実験を行い構造を精密化した。格子間席への不純物固溶を検証するため、ドーピング及び 2 価カチオンドーピング試料について差フーリエ図を作成して比較した。

原子力科学研究所のホットプレス装置に内蔵のシリコニット炉を使用し、MoO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O 系フラックスを用いて試料を合成した (Hanchar *et al.*, 2001; Ruschel *et al.*, 2012)。1250 °C から 1030 °C まで、大気圧・空気雰囲気下、1.6 °C/h で徐冷して単結晶を得た。

pure 及び Ca-doped CePO<sub>4</sub> の二種類を用意し

た。単結晶 X 線回折実験は東北大学設置の四軸型自動 X 線回折計を用いて行った。X 線源は MoK<sub>α</sub> 線 (50 kV, 20 mA)、検出器にはシンチレーション計数管を用いた。構造解析には SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) を用いた。

回折実験の結果、pure CePO<sub>4</sub> については、格子定数  $a = 6.8022(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.0306(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.4748(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.461(8)^\circ$ 、Ca-doped CePO<sub>4</sub> について  $a = 6.8022(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.0277(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.4738(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.479(9)^\circ$  を得た。Ca のドーピングにより  $\beta$  角の増加の傾向が見られた。Ca-doped CePO<sub>4</sub> について、 $F_o > 2\sigma(F_o)$  を満たす 855 反射 ( $2\theta_{\max} = 59.98^\circ$ ) を使用して構造精密化を行った結果、 $R = 1.97 \%$ 、 $wR2 = 4.56 \%$ 、 $\text{GooF} = 1.196$  を得た。差フーリエ合成の結果、CeO<sub>9</sub>-PO<sub>4</sub> 鎖間の位置にピーク (X1:  $1.32 e/\text{\AA}^3$ , X2:  $1.19 e/\text{\AA}^3$ ) が観察された。X1、X2 共にカチオン席と接近した位置にある ( $d(\text{X1} \dots \text{Ce}) = \text{約 } 2.3 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{X2} \dots \text{P}) = \text{約 } 1.5 \text{ \AA}$ )。Ce 席、P 席の占有率パラメータは、それぞれ 0.97、0.95 と 1 より小さい値を示し、Ce 席や P 席に空孔が生じている可能性が示唆された。今後、ドーピングするカチオンを変えて構造解析を行うと共に、化学組成データも合わせて検討し、電荷補償メカニズムの推定を行いたい。

Keywords: monazite, flux synthesis, single-crystal X-ray diffraction, difference Fourier synthesis

\*Corresponding author: abe.takeyasu@jaea.go.jp

# Na-GTS 型チタノシリケートの $\text{Er}^{3+}$ 交換体の 作製とその陽イオン分布

藤原 恵子、谷本 良平、中塚 晃彦（山口大・院創成）

## Preparation of $\text{Er}^{3+}$ exchange form of Na-GTS type titanosilicate and its cation distribution

Keiko Fujiwara\*, Ryohei Tanimoto, Akihiko Nakatsuka (Sci. and Tech. for Innov., Yamaguchi Univ.)

### 1. はじめに

マイクロポーラス結晶である Na-GTS 型チタノシリケート ( $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) は、4 つの  $\text{TiO}_6$  八面体が稜共有することによって 1 つのクラスターを形成し、そのクラスター同士が  $\text{SiO}_4$  四面体と頂点共有によって結合することで骨格構造を形成する。1 つの細孔内に 4 つの  $\text{Na}^+$  イオンおよび 6 つの  $\text{H}_2\text{O}$  分子が占有している。結晶構造は立方晶系から少し歪んだ菱面体晶系 ( $R3m$ ,  $a = 7.812 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88.79^\circ$ ) に属する。ゼオライトなどのマイクロポーラス結晶の希土類イオン交換体は、触媒や蛍光材料として重要である。本研究では、Na-GTS 型チタノシリケートの  $\text{Er}^{3+}$  イオン交換体を合成し、その陽イオン分布について検討した。

### 2. 実験

出発物質として NaOH 水溶液、高分散  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$  水溶液を用い、これらを混合した後、水熱処理した。粉末 XRD の結果、得られた生成物は Na-GTS の単一相であることを確認した。この Na-GTS に  $\text{ErCl}_3$  水溶液 (0.01~0.5 M) を加え、25, 40, 60  $^\circ\text{C}$  のそれぞれの温度で 6 時間振とう処理を行うことによってイオン交換した。得られた試料の構造評価には粉末 XRD、含水量の決定には TG-DTA を用いた。振とう処理後の  $\text{ErCl}_3$  水溶液における上澄みの  $\text{Na}^+$  濃度を原子吸光分析で求め、 $\text{Er}^{3+}$  交換体  $[\text{Na}_{4(1-x)}\text{Er}_{4x/3}\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  の組成を決定した。この組成式の  $x$  を交換率と定義した。

### 3. 結果と考察

各振とう処理温度とも、 $\text{ErCl}_3$  水溶液濃度

( $C_{\text{Er}}$ ) の増加に伴って、交換率  $x$  は増加した。40  $^\circ\text{C}$  における振とう処理によって、 $C_{\text{Er}} = 0.5 \text{ M}$  のとき  $\text{Er}^{3+}$  交換の最大許容量である  $x = 1$  にほぼ近い値をもつ  $\text{Er}^{3+}$  交換体 ( $x = 0.98$ ) を得た。粉末 XRD の結果、各振とう処理温度とも、交換率  $x$  が高くなるにつれて、ピーク強度比  $I(110)/I(100)$ ,  $I(111)/I(100)$ ,  $I(221+300)/I(100)$ ,  $I(400)/I(100)$  は増加し、 $I(200)/I(100)$ ,  $I(211)/I(100)$ ,  $I(311)/I(100)$  は減少することがわかった。

$\text{Er}^{3+}$  交換体の  $\text{Er}^{3+}$  が、細孔内において、どのように分布しているかを検討した。Sr-GTS の単結晶 X 線構造解析 (Spiridonova et al., 2011) によって報告された交換性陽イオン席 (4e および 6g) が  $\text{Er}^{3+}$  の可能な占有席とし、いくつかの占有モデルを仮定して XRD パターンをシミュレーションした。実測の XRD パターンと比較した結果、 $\text{Er}^{3+}$  が 4e および 6g 席にほぼ均等分布していることが示唆された。

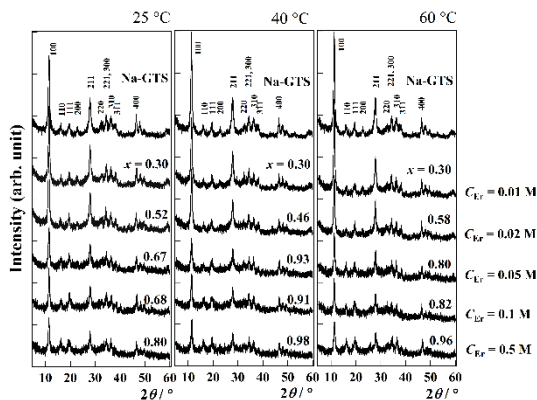


Fig. 1 各振とう処理温度における  $\text{Er}^{3+}$  交換体の XRD パターン

Keywords: hydrothermal synthesis, Er-exchange, microporous crystal, Er distribution

\*Corresponding author: keiko@yamaguchi-u.ac.jp



# ケイ酸塩鉱物中の Si と Al の X 線光電子分光分析

瀬山春彦\* (国立環境研)

## X-Ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of Si and Al in Silicate Minerals

Haruhiko Seyama\* (NIES)

Bonding states of Si and Al in silicate minerals were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Si 2s and Al 2p photoelectron, and Al  $KL_{23}L_{23}$  Auger electron spectra of natural silicate minerals were recorded and their electron energies were related to the mineral structure. The Si 2s binding energy of silicate mineral decreased with increasing O/Si atomic ratio of the silicate framework and with increasing Al content (the replacement of  $Si^{4+}$  by  $Al^{3+}$ ), resulting from an increase in negative charge on the silicate framework. The Al  $KL_{23}L_{23}$  Auger kinetic energy of silicate mineral systematically increased in the order of tectosilicate, phyllosilicate and nesosilicate. This higher kinetic energy shift in the Al  $KL_{23}L_{23}$  Auger spectrum would also result from the increase in negative charge on the silicate framework. In addition, the sum of the Al 2p binding energy and Al  $KL_{23}L_{23}$  Auger kinetic energy (Auger parameter for Al) for tetrahedrally coordinated Al in the minerals was smaller than that for octahedrally coordinated Al.

[はじめに] X線光電子分光法(XPS)により、ケイ酸塩鉱物中の元素の化学結合状態を調べている。本発表では、これまでの Si、Al の光電子、オージェ電子スペクトル測定結果から、ケイ酸塩鉱物の結晶構造と Si、Al の化学結合状態の関係についてまとめた。

[実験] 測定には、天然のネソケイ酸塩鉱物(橄欖石、柘榴石)、ソロケイ酸塩鉱物(異極鉱)、イノケイ酸塩鉱物(輝石、珪灰石)、フィロケイ酸塩鉱物(雲母、粘土鉱物)、テクトケイ酸塩鉱物(長石、沸石)および石英を用いた。鉱物試料は粉末または薄片として XPS 測定を行った。

X線光電子分光装置として VG ESCALAB 5 を使用し、Al  $K\alpha$ および Mg  $K\alpha$ 線をX線源として光電子スペクトル(Si 2s, Al 2p)を測定した。Al  $KL_{23}L_{23}$  オージェ電子スペクトルは、Mg  $K\alpha$ 線を用い、制動放射により発生する連続X線を励起源として測定を行った。光電子結合エネルギーとオージェ電子運動エネルギーは、試料に真空蒸着した金の Au  $4f_{7/2}$  結合エネルギー(84.0 eV)を基準として決定した。

[結果と考察] ケイ酸塩鉱物中の Si 2s 結合エネルギー(152.9-154.4 eV)は、石英が最も高く、ケイ酸塩骨格中の O/Si 比の増加とともに減少し、ネソケイ酸塩鉱物が最も低い値を示した。また、Si の一部が Al に置き換わっている鉱物では、

同じケイ酸塩骨格構造を持つ Al への置換のない鉱物に比べ、Si 2s 結合エネルギーは減少した。このような Si 2s の低結合エネルギー側へのシフトは、O/Si 比の増加や  $Si^{4+}$  の  $Al^{3+}$  への置換によるケイ酸塩骨格中の負電荷の増大の影響と推定される。

Al 2p 光電子スペクトルでは、その結合エネルギー(73.6-74.8 eV)にケイ酸塩鉱物の結晶構造と関連する明瞭な違いは見られなかった。一方、Al  $KL_{23}L_{23}$  オージェ電子スペクトルでは、鉱物により 2 eV を超える運動エネルギー(1385.8-1388.0 eV)の違いが観測され、テクトケイ酸塩鉱物、フィロケイ酸塩鉱物、ネソケイ酸塩鉱物の順にその値が高くなった。この高運動エネルギー側へのシフトも、ケイ酸塩骨格中の負電荷が増大することによるものと考えられる。

さらに、Al 2p 結合エネルギーと Al  $KL_{23}L_{23}$  オージェ運動エネルギーの和(Al オージェパラメータ)は正八面体六配位 Alの方が正四面体四配位 Alより大きな値となった。これはオージェ過程において、周囲の酸化物イオンの負電荷から受ける緩和エネルギーが、四配位 Alより六配位 Alの方が大きいことを示している。

以上の結果から、Si、Al の光電子、オージェ電子スペクトルの化学シフトは、ケイ酸塩鉱物の結晶構造と密接に関連していることが分かる。

Keywords: silicate mineral, bonding state, silicon, aluminum, X-ray photoelectron spectroscopy

\*Corresponding author: seyamah@nies.go.jp

## 熱水反応実験における Si-Al 系粘土鉱物の産状と組織変化

實藤俊郎\*(熊本大院自然科学)・磯部博志(熊本大院先端科学)

### Occurrence and texture of aluminous phyllosilicates in hydrothermal experiments

Toshiro Sanefuji\* and Hiroshi Isobe (Kumamoto Univ.)

Si-Al hydrous amorphous materials and phyllosilicates are major components of terrestrial environments. Crystallization behavior of Si-Al phyllosilicates is important for quantitative analysis of terrestrial environment. In this study, hydrothermal experiments of synthesized Si-Al hydrous gel were carried out to observe occurrence and texture of Si-Al phyllosilicates.

Si および Al を主成分とする層状ケイ酸塩鉱物や含水非晶質物質は、地球表層における風化・変質生成物の多くを占める。このため、含水非晶質物質を起源とする層状ケイ酸塩鉱物の結晶化過程の速度論的理解は地球表層環境変遷過程の定量的解析において重要である。本研究では、Si-Al 系含水非晶質物質を用いた熱水実験を行い、生成した層状ケイ酸塩鉱物について、その産状および組織の変遷についての観察結果を報告する。

実験に用いた出発物質、実験方法は實藤・磯部(2016)において報告した。温度条件は 150℃, 200℃, 225℃, 250℃, 300℃, 350℃, とし、圧力は飽和水蒸気圧である。加熱期間は 1 週間, 4 週間, 16 週間とした。試料は実験後、フーリエ変換型赤外分光光度計により測定した。さらに、XRD 分析や熱重量分析および SEM 観察も行った。

SEM 観察により、200℃以上の条件の試料には、様々な 2 次生成物相が形成されていることが確認できた。この 2 次生成物の大きさはサブミクロンサイズのものから、10 ミクロンほどのものまで見られ、出発物質の表面や陥入部、割れ目部分で観察された。これは、

出発物質そのものが相転移によって結晶相へ変化するのではなく、流体への溶解の後、結晶が晶出したことを示している。

二次生成物は、200℃の温度条件において、顆粒状の微小な粒子として出発物質塊の表面に現れ、加熱時間が長くなるにしたがって、高密度の集合体として観察された。さらに 4 週以上の実験では繊維状の結晶集合体の出現が確認できた。250℃以上になると、すべての試料で高密度の粒子状生成物の集合体が観察された。300℃以上の温度条件においては、繊維状集合体の中心に空洞を持つ組織も確認された。250℃, 300℃においても、加熱時間が長くなるほど結晶の数密度は増加する傾向にあった。

XRD 分析と、赤外吸収スペクトルは、これらの結晶が kaolinite 系の鉱物、pyrophyllite, halloysite であることを示している。出発物質の残存相の組成は、初期組成よりも Si の量比が増加しており、Al がより選択的に溶脱していることを示している。出発物質の溶解の進行が Si-Al 系層状ケイ酸塩鉱物種とその産状に強く影響していると考えられる。

Keywords: Si-Al phyllosilicate, hydrothermal reaction, occurrence, texture

\*Corresponding author: 169d8059@st.kumamoto-u.ac.jp

# (Ca, Sr)<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>AlSiO<sub>7</sub> 合成メリライトにおける Ca-Sr のイオン置換による構造変化

尾黒 杏 (金沢大), 濱田麻希 (金沢大), 赤坂正秀 (島根大),  
奥寺浩樹 (金沢大), 奥野正幸 (金沢大)

## Structural change by Ca-Sr substitution in synthetic (Ca,Sr)<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>AlSiO<sub>7</sub>-melilite

Anzu Oguro\*, Maki Hamada, Masahide Akasaka (Shimane Univ.), Hiroki Okudera (Kanazawa Univ.)  
and Masayuki Okuno (Kanazawa Univ.)

Synthetic [Sr<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>AlSiO<sub>7</sub> (SFG)]<sub>100</sub>- and SFG<sub>50</sub>[Ca<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>AlSiO<sub>7</sub> (CFG)]<sub>50</sub>-melilites were studied using X-ray powder diffraction (XRD) and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopic (MS) methods to examine an effect of ionic substitutions at 8-coordinated site (*W* site) on crystal structure of melilite, distribution of Fe<sup>3+</sup> in the tetrahedral sites and incommensurate structure in melilite. Two melilites were synthesized from mixture of chemical reagents with each composition of SFG 100 and SFG 50 CFG 50 by sintering at 1,200°C for 17 days. Chemical formulae derived from the average chemical compositions of the synthetic melilites are Sr<sub>1.99</sub>(Fe<sup>3+</sup><sub>1.02</sub>Al<sub>0.96</sub>Si<sub>1.04</sub>)<sub>Σ3.02</sub>O<sub>7</sub> and (Sr<sub>1.00</sub>Ca<sub>1.01</sub>)<sub>Σ2.01</sub>(Fe<sup>3+</sup><sub>1.00</sub>Al<sub>0.98</sub>Si<sub>1.04</sub>)<sub>Σ3.02</sub>O<sub>7</sub>, respectively. Rietveld refinements using XRD data at room temperature converged successfully with *R*<sub>wp</sub> and goodness-of-fits of 13.95 % and 1.55 for SFG<sub>100</sub>-melilite, and 12.94 % and 1.23 for SFG<sub>50</sub>CFG<sub>50</sub>-melilite. The site populations (in atoms per formula unit) derived from the refined occupancies of two tetrahedral *T*1 and *T*2 sites are as follows: [1.05(2)Fe<sup>3+</sup> + 0.95(2)Al]<sup>*T*1</sup>[0.95(2)Fe<sup>3+</sup> + 3.05(2)(Al+Si)]<sup>*T*2</sup> for SFG<sub>100</sub>-melilite and [0.94(1)Fe<sup>3+</sup> + 1.06(1)Al]<sup>*T*1</sup>[1.06(1)Fe + 2.94(1)(Al+Si)]<sup>*T*2</sup> for SFG<sub>50</sub>CFG<sub>50</sub>-melilite. Fe<sup>3+</sup> ratios at the *T*1 and *T*2 sites are as follows: Fe<sup>3+</sup>(*T*1) : Fe<sup>3+</sup>(*T*2) = 53(2) : 48(2) % for SFG<sub>100</sub>-melilite and 47(2) : 53(2) % for SFG<sub>50</sub>CFG<sub>50</sub>-melilite, respectively.

MS spectra of SFG<sub>100</sub>- and SFG<sub>50</sub>CFG<sub>50</sub>-melilites consist of four and five doublets, respectively, indicating the existence of multiple *T*1O<sub>4</sub> and *T*2O<sub>4</sub> tetrahedra with different distortions. This result proves the existence of incommensurate structure. The Fe<sup>3+</sup>(*T*1) : Fe<sup>3+</sup>(*T*2)-ratios derived from the area ratios of the doublets are 47(2) : 53(4) % for SFG<sub>100</sub>-melilite and 49(2) : 51(3) % for SFG<sub>50</sub>CFG<sub>50</sub>-melilite, respectively. These results coincide with site populations given using XRD data, and indicate that Fe<sup>3+</sup> is distributed at two tetrahedral sites.

The refined cell parameters are *a* = 7.9476(2) and *c* = 5.2903(2) Å for SFG<sub>100</sub>-melilite, and *a* = 7.8652(2) and *c* = 5.1969(1) Å for SFG<sub>50</sub>CFG<sub>50</sub>-melilite. Thus, both *a* and *c* axes increase by the ionic substitution of Sr for Ca, and the increase of the *c* dimension is more remarkable than that of the *a* dimension. This is due to the variation of WO<sub>8</sub>-coordination polyhedra caused by the Sr-Ca substitution at the *W* site: the mean *W*-O distance increases from 2.626(2) Å to 2.673(3) Å; and distortion index of WO<sub>8</sub> polyhedra (Bauer, 1974) decreases from 0.050 to 0.044. The increase of the average bond length, that is volumetric increase, of WO<sub>8</sub>-coordination polyhedra cause the increase of the *a* and *c* dimensions. Since the O3 atoms of the *T*1O<sub>4</sub> tetrahedra and the O1-O3 edges of *T*2O<sub>4</sub> tetrahedra are shared with the WO<sub>8</sub> polyhedra, it is expected that the *T*1O<sub>4</sub>- and *T*2O<sub>4</sub>-tetrahedra are influenced by the geometric change of the WO<sub>8</sub> polyhedra. However, the distribution of Fe<sup>3+</sup> and Al between the *T*1 and *T*2 sites is not influenced by the ionic substitution at the *W* site.

### Reference

Baur, W.H. (1974) The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica*, **B30**, 1195–121

Keywords: synthetic Sr-Fe-melilite, ionic substitution, structural change

\*Corresponding author: [mesyu.x2@gmail.com](mailto:mesyu.x2@gmail.com)

# 田上山ペグマタイトに産する水晶の カソードルミネッセンス観察

大井修吾\*、松本義弘（滋賀大学・教育）

## Cathodoluminescence observations of quartz single crystals from Tanakami-yama pegmatite.

Shugo Ohi\*, Yoshihiro Matsumoto (Shiga University, education)

### 1. 背景

水晶は産地ごとに成長の違いがあり、環境変化に伴って結晶形態は変化する。滋賀県田上山では主に一方向に成長する水晶が見られるが、稀に両方向に成長した両錐型水晶がある。田上山ペグマタイトに産する両錐型水晶は、一方向に成長した後に破断し、破断面から成長して両錐型になったと考えられている。本研究は田上山産水晶の成長過程をより詳細に考察することを目的として行った。

### 2. 観察する試料、観察手法

本研究では、(A) 晶洞から直接採取した試料、(B) 破断面が  $r$  面又は  $z$  面と平行に近く、両錐型のもの、(C) 破断面が  $c$  軸と垂直に近く、複数の錐面が観察できる試料、(D) 破断面が  $c$  軸と平行に近い試料、の4種を比較して観察を行った。それぞれの試料を  $c$  軸と平行になるように切り出し、厚さ 1mm 程度の薄片にし、カソードルミネッセンス法で観察した。また、(B) と (D) については、 $c$  軸と垂直になるように切り出した資料も観察した。 $c$  軸に平行に切り出した試料と垂直に切り出した試料は異なる単結晶である。

観察には、走査型電子顕微鏡（JEOL JXA 8230）と分光型カソードルミネッセンスシステム（XM-Z10009 TMCL）を用いた。

### 3. 結果

カソードルミネッセンスの観察の結果、 $c$  軸に平行に切り出した試料についてはいずれの試料も、破断以前に発達したと思われる  $r$  面、 $z$  面に平行な成長縞が観察できた。(A)

は一方向のみの成長縞が観察できた。(B) は破断後に複数の錐面を形成した痕跡なく破断面が成長により修復されているのに対し、(C)、(D) は破断面を修復する際に、複数の錐面を形成し、それらが成長とともに統合された痕跡が観察できた。

また  $c$  軸に垂直に切り出した試料について (B) は破断面からの修復の際の  $r$  面に平行な成長縞が観察できたが、(D) からは破断後に修復した痕跡が明瞭には観察できなかった。

### 4. 考察

(A) と (B)、(C)、(D) との比較から、脱落した田上山水晶は破断面からの成長による修復を受けると考えられる。また破断面から修復された際の成長縞は、(B)、(C)、(D) 共通して主に  $r$  面と  $z$  面から構成されていた。このことが、破断面が  $r$  面又は  $z$  面と平行に近い (B) の試料は複数の錐面を形成しない一方で、(C)、(D) は複数の錐面を形成した理由であると考えられる。また、(D) の試料について  $c$  軸に平行な方向には破断面の修復した痕跡が観察されたのに対し、 $c$  軸に垂直な試料には観察できなかった理由であると考えられる。

### 5. 結論

本研究は破断面の方向に着目して、田上山産水晶の両錐型水晶の形成過程について検討した。破断面の方向に従い、破断面の修復速度が異なることが考えられる。

Keyword: Cathodoluminescence observation, Tanakami-yama pegmatite, crystal growth, dipyratidal quartz

Corresponding author: [s-ohi@edu.shiga-u.ac.jp](mailto:s-ohi@edu.shiga-u.ac.jp)

## マダガスカル産低対称化電気石の鉱物学的特徴

吉見桃子\*, 栗林貴弘(東北大・院理), 長瀬敏郎(東北大・博物館)

## Mineralogical characteristics of low symmetrized tourmaline from Madagascar

Momoko Yoshimi\*, Takahiro Kuribayashi (Tohoku Univ.), Toshiro Nagase (Tohoku Univ.)

**はじめに** 電気石の光学的特性は一般的に一軸性であるが、分域組織をもつ電気石では二軸性を示すものが報告されている(Henry *et al.*, 1999; Akizuki *et al.*, 2001; Shtukenberg *et al.*, 2007 など)。Akizuki *et al.* (2001)は分域組織が観察されたマダガスカル産電気石(elbaite-liddicoatite)の5つのセクター( $o\{02\bar{2}1\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $c\{0001\}$ ,  $a\{11\bar{2}0\}$ ,  $m\{10\bar{1}0\}$ )に対して顕微鏡観察と単結晶 X 線回折実験を行い、 $o$ ,  $m$ ,  $r$ セクターは二軸性で三斜晶系、 $a$ セクターは二軸性で直方晶系、 $c$ セクターは一軸性で三方晶系と報告した。また、Shtukenberg *et al.* (2007)は分域組織が観察されたロシア産電気石(elbaite-liddicoatite)について、単結晶 X 線回折法による  $o$ セクターの結晶構造解析を行い、Y席においてAlとLiが秩序配列し、この秩序配列の程度と光軸角  $2V$ に相関があることを明らかにした。本研究では、構造が精密化されていないAkizuki *et al.* (2001)のマダガスカル産電気石試料について、 $c\{0001\}$ セクター及び  $o\{02\bar{2}1\}$ セクターの単結晶 X 線回折実験と結晶構造解析を行った。

**実験** Akizuki *et al.* (2001)の試料の、 $c$ セクター及び  $o$ セクターの結晶片を用いて単結晶 X 線回折実験を行った。回折強度は四軸型自動 X 線回折計(Rigaku, AFC-7S)を用いて測定した( $2\theta_{\max} = 60^\circ$ )。結晶構造の精密化には SHELXL-97(Sheldrick, 2008)を使用した。どちらの試料も、空間群  $R3m$  と  $R1$  で構造パラメータの精密化を行った。化学組成式はAkizuki *et al.* (2001)で報告されたものを用いた。

**結果と考察** 単結晶X線回折実験から得られた格子定数を表1にまとめる。 $o\{02\bar{2}1\}$ セクターでは、六方格子において等価な3本の $a$ 軸のうち1本が他の2本と比べて短い。一方、 $c\{0001\}$ セクターでは3本の長さに有意な差はなかった。

構造解析の結果、 $c\{0001\}$ セクターでは、 $R1$ モデルでの精密化で得られたY1,Y2,Y3席の占有率は3つともほぼ等しく、空間群 $R3m$ の三方晶系と考えられる。一方、 $o\{02\bar{2}1\}$ セクターでは $R1$ モデルでの精密化において、Y席でAlとLiの秩序化が観察された。3つのY席の占有率の違いによって Y1-Y3距離が縮められるが、これによって縮む方向は短い軸の方向と一致する。この方向は3つのY席のうち1つだけ占有率が異なるY2席を通る鏡面に垂直である。この関係はShtukenberg *et al.* (2007)の報告と同様である。これらの結果から、占有率の異なるY席を通る鏡面と垂直の関係にある軸長が短くなることは、産地の違いに関わらずY席でLiとAlの秩序化が観察される電気石に共通する事象であると考えられる。

表1 格子定数

Unit cell parameters	$o\{02\bar{2}1\}$ sector	$c\{0001\}$ sector
Trigonal setting (space group $R3m$ )		
$a$ (Å)	15.836(4)	15.8342(8)
$c$ (Å)	7.110(7)	7.102(13)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1544.2(16)	1542.3(3)
Triclinic setting (space group $R1$ )		
$a_1$ (Å)	15.8622(18)	15.834(2)
$a_2$ (Å)	15.8620(18)	15.8342(17)
$a_3$ (Å)	15.8100(17)	15.835(2)
$c$ (Å)	7.1096(7)	7.1032(8)
$\alpha$ (°)	90.145(10)	89.997(9)
$\beta$ (°)	89.865(10)	90.006(10)
$\gamma$ (°)	120.217(6)	119.998(7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1545.8(3)	1542.4(3)

Keywords: tourmaline, low symmetrization, single-crystal X-ray diffraction method

\*Corresponding author: [momoko.yoshimi.t5@dc.tohoku.ac.jp](mailto:momoko.yoshimi.t5@dc.tohoku.ac.jp)

## X線異常散乱法を用いた viridine の結晶構造解析

谷 祐樹・有馬 寛・杉山 和正(東北大金研)・吉朝 朗(熊本大)

## Structural analysis of viridine by anomalous X-ray scattering

Yuki Tani\*, Hiroshi Arima, Kazumasa Sugiyama (Tohoku Univ.), Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ.)

Al 席に Mn や Fe が固溶する緑色の鉱物である viridine[1]は、c 軸方向に稜共有する  $\text{AlIO}_6$  多面体ブロックを  $\text{SiO}_4$  および  $\text{Al}_2\text{O}_5$  多面体が連結する andalusite と同じ結晶構造を持つ。微量元素の存在形態(占有席および酸化状態)は鉱物の光特性に関与しているため、viridine の発色の起源となる Mn や Fe が、 $\text{AlIO}_6$  あるいは  $\text{Al}_2\text{O}_5$  のどちらの多面体席に分布するかに関しては興味深い。通常の単結晶構造解析によって、遷移元素が Al 席に分布することは十分な精度で解析できるが、viridine のように、原子番号の近接する Mn と Fe が共存する場合、それぞれの原子を識別して存在形態を議論することは困難である。そこで本研究では、原子番号の近接する元素の識別に有効である X 線異常散乱 (AXS) 法および XAFS 法を用いて、viridine 中の Mn および Fe の占有席の特定を試みた。

測定試料は Västanaåberget 産の viridine を用いた。高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所フotonファクトリーの BL-6C の4軸回折計を用い、Mn-K および Fe-K 吸収端極近傍および十分離れた領域の X 線を用いて散乱強度を測定し Mn および Fe-AXS による構造解析を行った。また、BL-9C にて、

XAFS を測定し、Mn および Fe の価数や局所構造について検討した。

一例として Mn-K 吸収端で行った異常散乱解析によって得られた Mn の分布図を図2に示す。図2より Mn は6つの酸素に囲まれる Al1 サイトに置換していることが結論付けられた。当日は、AXS 法および XAFS 法を用いた構造解析結果と共に viridine における Mn および Fe の存在形態について議論する予定である。

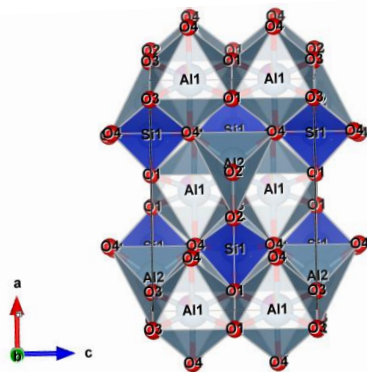


Fig1:andalusite の結晶構造

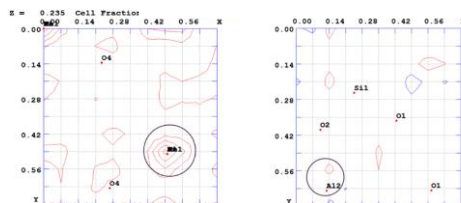


Fig2: Mn-AXS による差フーリエ合成図  
[1]Abs-Wurmbach et al., Zeitschrift fur  
Kristallographie (1981)

Keywords: viridine, X-ray structural analysis, X-ray anomalous scattering, XAFS

Corresponding: yuki.tani.t2@dc.tohoku.ac.jp



# XAFS 法による元素の局所構造解析と濃集過程の推定： K-T 境界粘土層中の Sb, As について

本宮秀朋、鳥羽瀬 翼、吉朝 朗、磯部博志（熊本大自然）、  
奥部真樹、有馬 寛、杉山和正（東北大金研）、  
宮脇 律郎（科博）

Local structures of Sb and As in K-T boundary clays by the XAFS method and the estimation of concentration processes of those elements

H. Hongu\*, T. Tobase, A. Yoshiasa, H. Isobe (Kumamoto Univ.),  
M. Okube, H. Arima, K. Sugiyama (Tohoku Univ.)  
and R. Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.)

K-T（あるいは K/Pg）境界粘土層中には Ir のような白金族元素に加え、様々な元素が濃集している。その内、これまで特に Sb の局所構造解析に関して得られた知見を報告してきた（2013、2015 年年会）。それにより Sb の化学的状態、配位環境については明らかになったが、存在する鉱物相の特定には至らなかった。今回、再び比較試料を増やして XAFS 測定を行い、加えて As の XAFS 解析結果とも比較することで Sb の濃集鉱物相が推定できた。

一般に XANES スペクトルは原子の価数や配位環境の議論に用いられるが、比較試料の選択方法と EXAFS 分析によっては結晶構造や含まれる鉱物相が推定できる。Sakai et al. (2007) によると K-T 境界粘土層中に濃集している As は、ferrihydrite (schwertmannite) 中の As と同様な状態 ( $\text{AsO}_4$  四面体) である可能性が指摘されており、我々の As の XAFS 解析でも同様の結果が得られた。Sb の XANES スペクトル (図 1) を見ると、ケミカルシフトとスペクトルの形状から K-T 境界粘土層中の Sb は +5 価で酸化物であるが、下仁田 (As 鉱山) と市之川 (Sb 鉱山) の schwertmannite のスペクトルとほぼ一致する。EXAFS 分析 (動径分布: 図 2) でも K-T 境界粘土試料 ( $\text{Sb-O}: 2.04(1) \text{ \AA}$ , 6 配位) と 2 か所の schwertmannite ( $\text{Sb-O}: 1.98(1) \text{ \AA}$ , 6 配位) の形状はよく似ている。

schwertmannite は表層環境中で置換により As を取り込み、安定状態にあることが知ら

れている (例えば Fukushima et al., 2003; Takada et al., 2008)。また、Sb(+5) は低結晶性の ferrihydrite (schwertmannite) の相転移により生じた結晶性の goethite の構造中にその過程で取り込まれることが報告されている (Mitsunobu et al., 2006, 2010, 2013)。XRD 分析では K-T 境界粘土試料中には多くの粘土鉱物 (montmorillonite) 等が確認できたが、goethite は極少量である。その他の Fe の結晶質鉱物は不明であり、amorphous 成分が多い。K-T 境界粘土層の構成鉱物からも、Sb は goethite よりむしろ低結晶性の schwertmannite 中の Sb とよく似た状態 (トラップされている) であると考えられる。この結果は Sb の As と Fe イオンとの共沈現象を示唆するものでもある。

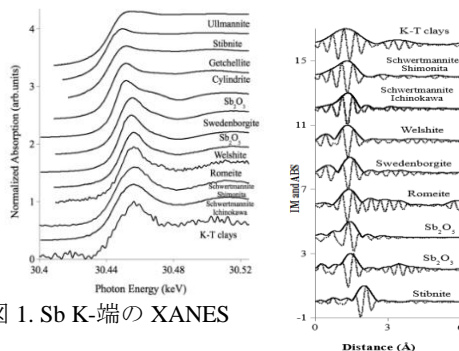


図 1. Sb K-端の XANES

## Keywords:

local structures of Sb and As,  
K-T boundary clay, XANES,  
EXAFS, schwertmannite

\*Corresponding author:

139d9004@st.kumamoto-u.ac.jp

図 2. 動径分布



## R2-P12

# X線異常分散法による、らせん対称性をもつ鉱物のキラリティの決定

鴛海太郎, 奥部真樹, 有馬寛(東北大・金研),  
長瀬敏郎(東北大・博物館), 杉山和正(東北大・金研)

## Determination of chirality of minerals with screw symmetry using X-ray anomalous scattering effects

Taro Oshiumi, Maki Okube, Hiroshi Arima, Toshiro Nagase, Kazumasa Sugiyama  
(Tohoku Univ.)

### 【はじめに】

自然界には、鏡像関係にある2種類の結晶構造をもつものが存在し、互いに異なる性質を示す。水晶(low quartz:  $\text{SiO}_2$ )は、その結晶構造に3回らせんを有し、らせんの回転方向の異なる2種類の結晶構造をもつ。結晶の持つ特性を理解するためには、らせんの回転方向を含めた絶対構造を知ることが不可欠であるが、通常の構造解析では、らせんの右巻き左巻き共にX線回折斑点像が非常に似ており、その区別は難しい。特に、天然の水晶は多くの場合双晶しており、*c*軸に平行に180°回転しているドフィーネ式双晶と、右および左水晶の双晶であるブラジル式双晶が複雑に混在しており、試料の選別には特に注意を要する。

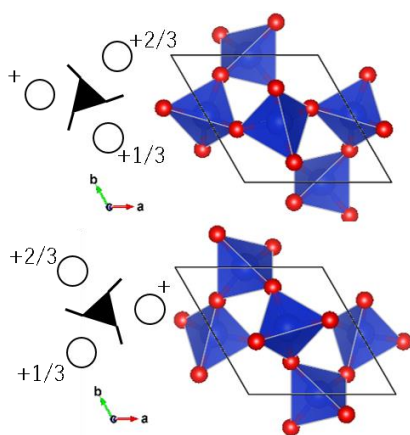


Fig. 水晶の結晶構造  
(上:  $P3_121$ , 下:  $P3_221$ )

本研究では、X線異常分散法を用いて単結晶水晶のキラリティを決定した。また、結晶構造に4回らせんを有するクリロフ石 [ $\text{NaFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] についてもX線異常分散法を利用したキラリティの判別解析を試みた。

### 【実験】

単結晶水晶は岩手県玉山鉱山および山梨県乙女鉱山産を用いた。ドフィーネ式双晶の判別にはEBSDを、ブラジル式双晶の判別には偏光顕微鏡を用い、どちらの双晶も含まない試料を準備した。得られた試料に対し、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるAXS測定を行った。

クリロフ石はブラジル産を用いた。結晶サイズが30 $\mu\text{m}$ 程度と小さいため、AXS測定は高エネルギー加速器研究機構のPhoton Factoryで放射光を用いて行った。X線異常分散効果を有効に利用するため、FeK吸収端近傍波長を用いて実験を行った。

### 【結果と考察】

水晶の構造解析では、左旋光性の水晶が $P3_121$ 、右旋光性の水晶が $P3_221$ と求まり、左右のキラリティが決定できた。クリロフ石の解析では、らせん対称性の違いによる結晶構造因子の差が大きい幾つかの反射の強度を比較することで、キラリティの判別ができた。発表では、その他の解析例も加え、X線異常分散効果を用いた鉱物のキラリティ決定の有効性を議論する。

Keywords: quartz, screw symmetry, chirality, AXS

\*Corresponding author: taro.sugiyama@imr.tohoku.ac.jp

## 塩酸処理によるラッセル鉱の構造変化

酒井柚佳<sup>1\*</sup>, 奥寺浩樹<sup>1</sup>, 荒砂茜<sup>2</sup>, 武田博明<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>金沢大 自然, <sup>2</sup>金沢大 O-FSI <sup>3</sup>東工大 物質理工)

### Structural changes on russellite by HCl treatment

Yuka Sakai<sup>1\*</sup>, Hiroki Okudera<sup>1</sup>, Akane Arasuna<sup>2</sup>, Hiroaki Takeda<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Sch. Nat. Sys., Kanazawa Univ., <sup>2</sup>O-FSI, Kanazawa Univ., <sup>3</sup>Sch. Mater. Chem. Tech., Titech)

ラッセル鉱 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) はペレット状の黄緑色鉱物として熱水鉱床などから産出し、斜方晶系、空間群  $Pca2_1$ ,  $a = 5.434$  (2) Å,  $b = 16.432$  (2) Å,  $c = 5.455$  (2) Å である。フラックス法により合成された単結晶試料を塩酸処理したところ、格子定数は  $a = 5.432$  (3) Å,  $b = 16.420$  (3) Å,  $c = 5.450$  (3) Å となり、積層方向への格子の縮小が観測された。また、構造精密化により  $\text{WO}_6$  八面体の傾き及び W の変位の緩和がみられた。そこで、より詳細に結合状態の変化を検討するために、KBr ミクロ錠剤法及び顕微赤外分光法で得られた塩酸処理前後の赤外吸収スペクトルを比較し、顕微赤外分光法では経時変化についても検討した。

顕微赤外分光法で得られた赤外吸収スペクトルは低波数領域 ( $\nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) に  $\text{WO}_6$  八面体の偏角振動及び伸縮振動に由来する吸収バンドを持つ。前者 ( $\nu = 632, 687 \text{ cm}^{-1}$ ) は塩酸処理直後に低波数シフトすることか

ら、結合角 O-W-O の増加を示唆する。また、後者 ( $\nu = 781, 818, 837 \text{ cm}^{-1}$ ) のうち  $\nu = 818 \text{ cm}^{-1}$  における吸収バンドが塩酸処理直後に優勢になることから、結合距離 W-O のバリエーションの減少を示唆する。KBr ミクロ錠剤法で得られた赤外吸収スペクトルにおいても、これらの吸収バンドは同様の挙動を示した。

結合角 O-W-O の増加と結合距離 W-O のバリエーションの減少を踏まえると、 $\text{WO}_6$  八面体内部で対角酸素距離を維持しつつ結合 O-W-O が直線に近づくことを示唆する。この結果は、X 線構造解析で得られた W の変位の緩和と調和的である。

また、塩酸処理後の試料において水に関するバンドが検出された。水に関するバンドは塩酸処理から 1 年が経過した試料においても検出され、結晶表面に吸着サイトが存在する可能性を示唆する。

Key word: Russellite, layered structure, IR absorption spectra, water

\*Corresponding author: sakaiyuka@stu.kanazawa-u.ac.jp

## 温度変化による SrGeO<sub>3</sub> 高圧ペロブスカイト相の 結晶構造変化

中塚晃彦\* (山口大・院創成)、大高理 (大阪大・院理)、  
藤原恵子 (山口大・院創成)、吉朝朗 (熊本大・院自然)

### Variation of crystal structure of SrGeO<sub>3</sub> high-pressure perovskite phase as a function of temperature

A. Nakatsuka\* (Sci. Tech. Innov., Yamaguchi Univ.), O. Ohtaka (Sci., Osaka Univ.), K. Fujiwara (Sci. Tech. Innov., Yamaguchi Univ.), A. Yoshiasa (Sci. Tech., Kumamoto Univ.)

#### 1. はじめに

SrGeO<sub>3</sub> の高圧ペロブスカイト相は立方晶系 (空間群  $Pm\bar{3}m$ ) に属し、下部マントルの構成鉱物である CaSiO<sub>3</sub> 立方晶ペロブスカイトの低圧アナログ物質として地球科学的に重要である。また、有望な透明電子伝導体として材料科学分野においても注目されている。そのような重要性にもかかわらず、SrGeO<sub>3</sub> ペロブスカイトの構造研究は極わずかに報告されているにすぎない。熱膨張や原子の熱振動挙動のような結晶構造の温度依存性を研究することは、原子間相互作用に関する知見を得るために重要である。本研究では、種々の温度において、SrGeO<sub>3</sub> ペロブスカイトの単結晶 X 線構造解析を行い、とくに原子の熱振動挙動に注目し、その結晶構造の温度依存性について調べた。

#### 2. 実験と解析

本研究において、キュービックアンビル型高圧発生装置を用い、6 GPa・1223 K の条件下で SrGeO<sub>3</sub> ペロブスカイトの単結晶を育成した。育成試料に対して、100~473 K の温度範囲内にわたって、単結晶 X 線回折実験を行った。その結果、結晶は 323 K よりも高温で劣化し始め、448 K までには完全に非晶質化することが分かった。したがって、100 K~323 K の範囲内の 7 つの温度点において、MoK $\alpha$ 線 ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) を用い、 $2^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$  の範囲内で 4 軸型 X 線回折計により回折強度測定を行った。結晶構造精密化の結果、各温

度とも、 $R$  値および  $wR$  値は最終的に 1% 程度に達した。

#### 3. 結果と考察

酸素の熱振動は著しく異方的であり、その変位楕円体は Ge-O 方向にかなり抑圧されている。Ge-O 方向における酸素原子の平均二乗変位 (MSD) はほとんど温度に依存しないが、一方、結合に垂直な方向における MSD は温度の上昇とともに大きく増加する。この特異な酸素原子の熱振動挙動は、以下の①~③の観測から、Ge-O 結合における強い共有結合性に起因すると考えられる。

- ① ボンドバレンスから、Ge-O 結合には 48.9% の共有結合性が含まれていると見積もられた。これは、50% 程度の共有結合性をもつことが知られている Si-O 結合に匹敵する強い共有結合性を Ge-O 結合がもっていることを示している。
- ② Ge-O 結合上に結合電子に起因する残差電子密度ピークが観察された。
- ③ MSD の温度依存性からデ바이温度を決定し、一粒子ポテンシャル係数を見積もった。その結果、Ge 原子は大きな一粒子ポテンシャル係数をもつことがわかった。

詳細は当日報告する。

Keywords: SrGeO<sub>3</sub>, high-pressure perovskite phase, single-crystal X-ray diffraction analysis, thermal vibration behavior

\*Corresponding author: [tuka@yamaguchi-u.ac.jp](mailto:tuka@yamaguchi-u.ac.jp)

## 高圧、高電場下における氷 VII 相の中性子回折実験

山根峻, 小松一生, 鍵裕之 (東大・院・理), Helen MAYNALD-CASELY,  
Stan LEE, Norman BOOTH (ANSTO)

### Neutron diffraction experiment of ice VII under high pressure and high electric field

Ryo YAMANE\*, Kazuki KOMATSU, Hiroyuki KAGI (GCRC, The University of Tokyo),  
Helen MAYNALD-CASELY, Stan LEE, Norman BOOTH (ANSTO)

#### 研究の背景

誘電率、電気伝導率を始めとする氷の電気的な物性はこれまで多くの研究がなされてきた。河田による氷 XI 相の発見<sup>[1]</sup>や Whalley らによる氷 VIII 相の発見<sup>[2]</sup>は誘電率測定によって明らかになった。

誘電率測定だけに話を絞れば、水分子がもつ大きな電気双極子モーメントによって、それぞれの相が大きく異なる誘電率をもち、それらが相研究によく用いられてきた。一方で、その電気双極子モーメントの大きさから外部電場を印加した際の強誘電体転移に関する研究も常圧の氷でおこなわれてきた<sup>[3]</sup>。しかし、水素結合を介した水分子間の相互作用—アイス・ルール—によって電場方向への配向が十分に揃わず、高電場による強誘電体転移を報告した実験は知られていない。

氷 VII 相は常圧の氷 I<sub>h</sub> 相と比較して、安定な秩序相を 0°C 付近にもち、水分子が回転しやすいと予想される。そのため、氷 VII 相に外部電場を印加することで、電場方向への水分子配向の秩序化、およびそれに伴う強誘電体転移が確認される可能性がある。また近年、DCI を添加して格子欠陥を生み出すことで、水分子の秩序化が促進されることが Salzmann らによって報告されている<sup>[4]</sup>。格子欠陥の生成により、アイス・ルールを破って

Keywords: ice VII, high electric field, neutron diffraction

\*Corresponding author: [yamane@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:yamane@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp)

回転しやすくなった水分子が増えることで、秩序化が進行するものと考えられる。

#### 実験方法

強電場を印加しながら高圧中性子測定を行うためには、体積の大きな試料に kV オーダーの高電圧を印加することが重要であり、そのためのセル構成の開発を行った。高圧発生は試料体積の大きなダブルトロイド型の導電性アンビルを用い、これを高電圧印加用の電極とした。また、強電場下での中性子回折実験は 20 kV まで出力可能な高電圧電源を有するオーストラリアの中性子実験施設 ANSTO のビームライン WOMBAT で行った。D<sub>2</sub>O と DCI 0.1 mM を添加した D<sub>2</sub>O に対し、8 GPa, 6 kV までの高圧、高電場中性子実験を行った。

#### 結果・考察

D<sub>2</sub>O および DCI を添加した D<sub>2</sub>O のいずれも、高電場を印加することで期待された、水分子の秩序化によるピークの出現は観測されなかった。同程度の電場強度の交流電場一分極履歴測定から印加した電場強度から電場方向への秩序化の進行は多くても氷 VII 相の数パーセントほどと見積もっている。秩序化に伴い出現するピークとしては、ノイズに埋もれる程度の強度であった可能性が考えられる。

#### 参考文献

- [1] Kawada (1989) J Phys. Chem. Solids, **50**, 1177
- [2] Whalley et al. (1966) JCP, **45**, 3976
- [3] Dengel & Eckener et al. Phys Lett, **9**, 291
- [4] Salzmann et al. (2009) PRL, **103**, 105701.

# 示差熱分析を利用した変成岩中天然炭質物の不均一再結晶プロセスの評価

中村佳博\* (産総研), M. Satish-Kumar (Niigata Univ.)

Simple evaluation for heterogeneous recrystallization of natural carbonaceous materials in metamorphic rocks based on thermogravimetric differential thermal analysis

Yoshihiro Nakamura (AIST), M. Satish-Kumar (Niigata Univ.)

We evaluated the heterogeneous recrystallization of natural carbonaceous material (CM) in metamorphic rocks based on the oxidation rate of CM and graphite. Under atmospheric condition, graphite is easily oxidized to CO<sub>2</sub> or CO, depending on peak temperature, oxygen fugacity, and active surface area. The oxidation rate of graphite and CM are strongly controlled by their crystal structure at constant oxygen fugacity, therefore, it can be used as an index for the crystallinity of graphite by non-isothermal experiments. Based on the thermogravimetric differential thermal analysis (TG-DTA), we found a systematic change of exothermal peaks from 452°C to 918°C, relying on the Lc(002). The exothermal peaks and Lc(002) can be expressed by the following equation;

$$Lc(002) = 0.0049 \exp(0.017 T_{ex}), R^2 = 0.92$$

where, Lc(002) is the crystal size of CM along the c-axis, and  $T_{ex}$  the exothermal temperature. Our experiments suggest that it is easy to evaluate the crystallinity and heterogeneity of CM in metamorphic rocks using a bulk rock powder based on the thermal analysis.

本研究では不均一性な天然炭質物の結晶構造を評価するために、空気中での炭質物の酸化を利用した結晶構造評価を行った。炭質物やグラファイトの燃焼キネティクスは、温度・酸素分圧・比表面積に強く依存しており、酸素分圧一定では炭質物の結晶構造に相関性があることが推測される。本研究では、あらかじめc軸方向の大きさを決定した試料を用いて示差熱分析を実施した。その結果 452°C~918°Cまで連続的に放熱ピークがシフトすることを見出した。この放熱ピークと Lc(002)を比較すると以下の式にフィッティングすることができた。

$$Lc(002) = 0.0049 \exp(0.017 T_{ex}), R^2 = 0.92$$

結晶子サイズと放熱ピークは指数関数的な高い相関性を有しており、放熱ピークから岩石中に含まれる炭質物の結晶子サイズを推定できる可能性がある。さらに複数の放熱ピークから構成されている炭質物は、熱重量分析と組み合わせることでそれぞれの結晶子ごとの重量%を導くことができるようになった。今後異なる昇温レートにて実験を実施し、それぞれの酸化速度の温度依存性からも炭質物の結晶構造を議論する。

Key word; Graphitization, carbonaceous material, oxidation, thermal analysis

\*Corresponding author: yoshi-nakamura@aist.go.jp

## Crystallization of biogenic hydrous amorphous silica

Atsushi Kyono<sup>1,\*</sup>, Miho Yokooji<sup>1</sup>, Takashi Chiba<sup>2</sup>, Tomoya Tamura<sup>1</sup>, and Akihiro Tuji<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

<sup>2</sup>Institution of Seismology and Volcanology, Hokkaido University

<sup>3</sup>Department of Botany, National Museum of Nature and Science

Diatom, *Nitzschia cf. frustulum*, collected from Lake Yogo, Siga prefecture, Japan was cultured in laboratory. Organic components of the diatom cell were removed by washing with acetone and sodium hypochlorite. The remaining frustules were studied by SEM-EDX, FTIR spectroscopy, and synchrotron X-ray diffraction. The results showed that the spindle-shaped morphology of diatom frustule was composed of hydrous amorphous silica. Pressure induced phase transformation of the diatom frustule was investigated by *in situ* Raman spectroscopic analysis. With exposure to 0.3 GPa at 100 °C, Raman band corresponding to quartz occurred at  $\nu = 465 \text{ cm}^{-1}$ . In addition, Raman bands known as a characteristic Raman pattern of moganite was also observed at  $501 \text{ cm}^{-1}$ . From the integral ratio of Raman bands, the moganite content in the probed area was estimated to be approximately 50 wt%. With the pressure and temperature effect, the initial morphology of diatom frustule was completely lost and totally changed to a characteristic spherical particle with a diameter of about 2  $\mu\text{m}$ . With keeping the compression of 5.7 GPa at 100 °C, a Raman band assignable to coesite appeared at  $538 \text{ cm}^{-1}$ . That is, with the compression and heating, the hydrous amorphous silica can be readily crystallized into quartz, moganite, and coesite. The first-principles calculations revealed that a disiloxane molecule stabilized in a trans configuration is twisted  $60^\circ$  and changed into the cis configuration with a close approach of water molecule (Fig. 1). It is therefore a reasonable assumption that during crystallization of hydrous amorphous silica, the Si–O–Si bridging unit with the cis configuration would survive as a structural defect and then crystallized into moganite by keeping the geometry. This hypothesis is adaptable to the phase transformation from hydrous amorphous silica to coesite as well, because coesite has the four-membered rings and easily formed from the hydrous amorphous silica under high pressure and high temperature.

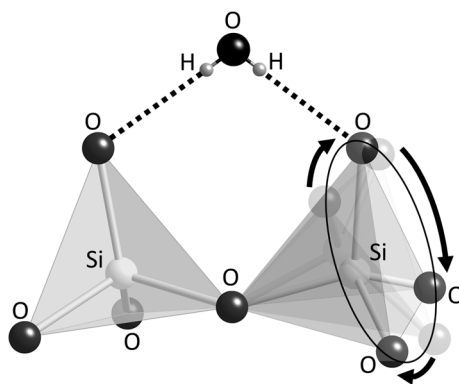


Fig. 1 The Si–O–Si bridging unit in amorphous silica rotated by the hydrogen bonding

**Keywords:** Diatom; Biogenic silica; Hydrous amorphous silica; Moganite; Raman spectroscopy

\*Corresponding author: kyono@geol.tsukuba.ac.jp

## 電顕内での Au の配向接合

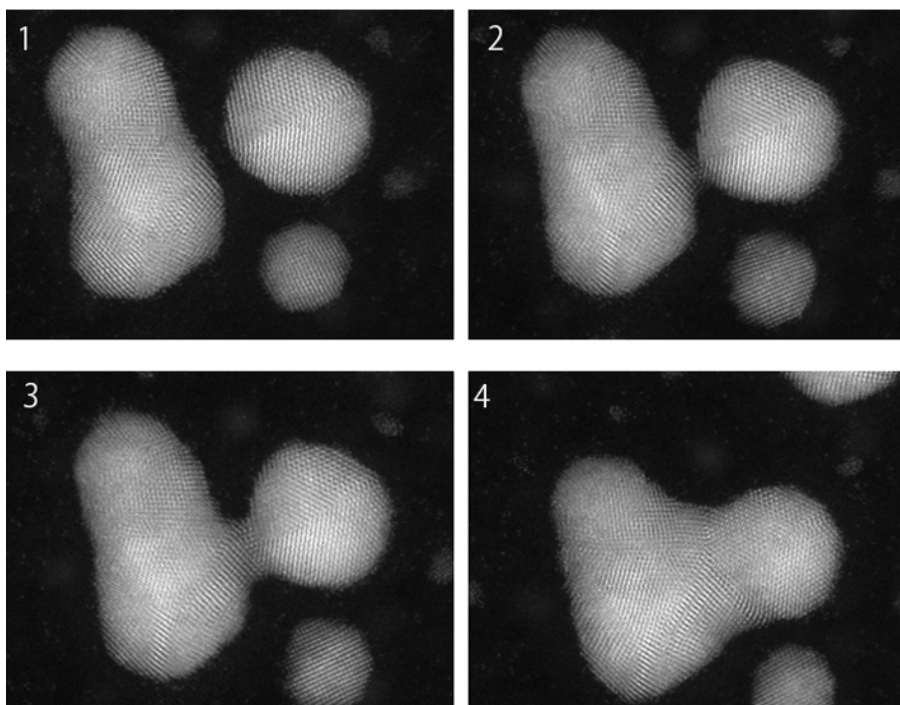
小西博巳\* (新潟大学理学部地質科学科)

### Oriented-attachment growth of Au in TEM

Hiromi Konishi\* (Department of Geology, Niigata University)

真空蒸着によりカーボンフィルム上に作成した金粒子が電子線の照射により粗粒化する過程を観察した。写真は、金粒子の粗粒化の過程をSTEM像で捉えたものであり、番号の順に粗粒化が進んだ。結晶方位が近いなど結晶学的に接合しやすい粒子同士が接合して粗粒化した。この過程は、配向接合 (Oriented-

attachment) による結晶成長である。一般的な配向接合による結晶成長では、2つの粒子が動き回り接触を繰り返し方位が一致したときに接合が進む。しかし、カーボンフィルム上の金粒子は動き回ることができないので、どのようなメカニズムにより2つの粒子間で結晶方位が「認識」されるのか不明である。



Keywords: gold nanoparticles, Oriented attachment, STEM

\*Corresponding author: [hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp](mailto:hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp)



# Al に富む Superhydrous phase B の単結晶構造解析

柿澤翔\* (愛媛大 GRC), 井上徹 (広島大, 愛媛大 GRC), 栗林貴弘 (東北大)

## Single crystal structure refinement of Al-bearing superhydrous phase B

Sho Kakizawa\* (GRC, Ehime Univ.), Toru Inoue (GRC, Ehime Univ., Hiroshima Univ.),

Takahiro Kuribayashi (Tohoku Univ.)

### 1. はじめに

Superhydrous phase B ( $\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{H}_4\text{O}_{18}$ ) は遷移層から下部マントル上部で重要な含水鉱物である。構造の特徴として、Mg は 4 つの 6 配位席を占有し、Si は 6 配位と 4 配位の席を 1:2 の割合で占有することが挙げられる。

我々は 2016 年年会で Al に富む Superhydrous phase B (Al-SuB) の合成とその置換様式を  $2\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}^+$  ( $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ ;  $2\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ ;  $\square = 1:1$ ) と報告した。本発表では、報告した Al-SuB の単結晶構造解析を行ったので結果を報告する。

### 2. 実験方法

構造解析に使用した Al-SuB は 20 GPa, 1600°C で合成した。化学組成式は  $\text{Mg}_{8.1}\text{Si}_{1.9}\text{Al}_{2.0}\text{H}_{5.9}\text{O}_{18}$ 、試料サイズは  $0.07 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}^3$  である。単結晶 X 線回折実験は、東北大学設置の四軸自動回折計を用いて行った。使用した波長は  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) である。回折強度データは  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$  の条件で h+, k-, l+ の領域を収集した。結晶構造の精密化には SHELXL97 を使用し  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  のイオン化した散乱因子を用いて、構造パラメータの精密化を行った。各席の席占有率は A-O の平均結合距離から推定した。結晶構造モデルの精度を表す R 値は、 $R = 4.8\%$ ,

$wR2 = 11.6\%$  である。

### 3. 結果と考察

得られた格子定数は  $a = 5.0812(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.9292(20) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.6994(14) \text{ \AA}$  であり、Mg-SuB (Pacalo and Parise, 1992) と比べて、 $a, b$  軸方向で小さく、 $c$  軸方向に大きい傾向を示す。結晶構造を精密化した結果、Si 八面体の平均結合距離は  $1.915(6) \text{ \AA}$  であり、Mg-SuB ( $1.8191(13) \text{ \AA}$ ) と比べ有意に大きい。また、理想的な  $\text{AlO}_6$  八面体の平均結合距離 ( $1.908 \text{ \AA}$ ) に近く、 $\text{SiO}_6$  八面体はほとんど Al に置換されていることが示唆される。一方、 $\text{SiO}_6$  四面体の平均結合距離は  $1.649(5) \text{ \AA}$  であり、Mg-SuB ( $1.6446(9) \text{ \AA}$ ) と誤差内で一致おり、置換は起こっていないことが示唆される。 $\text{Mg}_1\text{O}_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{O}_6$  六面体の平均結合距離はそれぞれ  $2.057(6)$ ,  $2.054(5) \text{ \AA}$  であり、Mg-SuB ( $2.0908(12)$ ,  $2.0737(10) \text{ \AA}$ ) と比べ有意に小さいが、 $\text{Mg}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Mg}_4\text{O}_6$  六面体の平均結合距離は変化しておらず、Mg 席への Al の置換する際の席選択性が認められる。Mg1, Mg2 席の席占有率を決定する際、Mg, Al だけでは化学組成を再現できなかったが、欠損を仮定すると化学組成を再現できた。以上より、構造解析結果は  $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ ;  $2\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ ;  $\square = 1:1$  の置換を支持している。

Keywords: Superhydrous phaseB, Aluminum, X-ray single crystal structure refinement, Substitution mechanism

\*Corresponding author: kakizawa@sci.ehime-u.ac.jp

## Effect of Al on stability of DHMS up to the uppermost lower mantle

Chaowen Xu<sup>1\*</sup>, Toru Inoue<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>GRC, Ehime Univ., <sup>2</sup>Hiroshima Univ.)

A series of dense hydrous magnesium silicate (DHMS) phases such as phase A (PhA), phase E (PhE), superhydrous phase B (SUB) and phase D (PhD) have been suggested as potential water carriers to the transition zone and even to the lower mantle under the conditions present in the cold subducting slabs [e.g. Kawamoto, 2004; Komabayashi and Omori, 2006]. Recently, the newly reported Al-PhD is stable at temperatures up to 2,000 °C at 26 GPa, which indicates aluminum increases stability regions of DHMSs [e.g. Pamato et al., 2015]. To systematically study the effect of Al on the stability of hydrous phases, we conducted experiments using natural clinochlore (chloritite), which contains about 15 wt% H<sub>2</sub>O and about 14 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In addition, a chemical mixture of Fe-free clinochlore composition was also used to make a comparison with natural sample.

The Al-bearing hydrous PhE, SUB and PhD were observed with P-T increasing in both samples. For the natural sample, the phase assemblage PhE + PhD is stable at 14-23 GPa, and even a trace of PhE is detected at 1150°C and 25 GPa coexisting with PhD. The SUB is stable between 16-22 GPa coexisting with PhE + PhD following the P-T path of cold subduction. Following the P-T path of hot subduction, the phase assemblage PhE + Gt is observed at 14-18 GPa coexisting with fluid or melt. The phase assemblage SUB + PhD is stable at 18-25 GPa, which may extend to higher pressures and temperatures. The phase relations of Fe-free chemical mixture and natural one is basically similar, but SUB was observed at low pressures coexisting with Gt + PhE + L and Gt + SUB + L were observed at 1560°C and 21 GPa in chemical mixture. It is obvious that Al enhances the stabilities of these three hydrous minerals, which are stable even in the hot subducting slab conditions, and the water contents drastically increase by Al incorporation, which were estimated from the deficits from the EPMA weight totals.

The Al substitution mechanisms in PhE, SUB and PhD were also clarified according to the chemical compositional relationships between Mg, Si and Al. These results show that they can hold significant amounts of H (water) in their structures. Our results indicate that the wide stabilities of Al-bearing DHMS increase the chance of water transportation to deeper parts of the mantle by subducting slab after antigorite (serpentine) decomposition.

Keywords: clinochlore (chlorite), effect of Al, DHMS, subducting slab, water transportation

\*Corresponding author: [chaowen@sci.ehime-u.ac.jp](mailto:chaowen@sci.ehime-u.ac.jp)

# 酸素欠陥ペロブスカイトの高温高圧下での安定性

永井隆哉, 今野新之介 (北大院理)

井上徹 (広大院理・愛媛大 GRC), 新名亨 (愛媛大 GRC)

## Stability of oxygen-deficient perovskite at high pressure and temperature

Takaya NAGAI\*, Shinnosuke KONNO (Hokkaido Univ.)

Toru INOUE (Hiroshima Univ. & Ehime Univ.), Toru SHINMEI (Ehime Univ.)

Stability of oxygen-deficient perovskite at high pressure was investigated in the  $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$  system. Incorporation of  $\text{CaFeO}_{2.5}$  component into  $\text{CaTiO}_3$  occurs up to about 10 mol% from 15 to 25 GPa at 1400 °C. Since cell volumes of perovskite structured phase synthesized at high pressure in this study are similar to those of oxygen-deficient perovskite phase reported in Becerro et al.(2000), the oxygen-deficient perovskite phase in the  $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$  system is still stable at high pressure.

**はじめに** ブリッジマナイトへの水の固溶は重要な話題で、そのメカニズムには価数の異なる  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$  の置換と、それに伴う酸素欠陥の導入が大きな役割を果たしているらしいことが指摘されている (e.g., Litasov et al., 2003, Inoue et al., 2017)。本研究ではアナログとして、大気圧下での固溶や構造について詳しく調べられている  $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$  系に着目し (e.g., Becerro et al.1999, 2000, McCammon et al.,2000),  $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  の置換を伴う酸素欠陥ペロブスカイトの高温高圧条件下での安定性の検討を行った。

**実験手法** 化学組成が  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  であるペロブスカイト構造の試料を、大気圧下 1100 °C で試薬 ( $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) から予め合成したものを出発試料として用い、高温高圧実験を愛媛大学地球深部ダイナミクスセンター設置のマルチアンビル型超高压発生装置を用いて行った (PRIUS 共同研究課題 2015-A09, 2016-A16)。回収試料は、X線回折及びSEM-EDSによって生成相の同定と化学組成の定量分析を行った。

**結果と考察** 回収試料から得られた X 線回折パターンの大部分のピークは、ペロブスカイト構造相で説明可能であったが、未同定の弱いピークもわずかに存在した。SEM-EDS による化学分析の結果、ペロブスカイト構造相中の Fe 固溶量は、ほぼ出発試料組成と同じであった。また、共存相として Fe-rich 相が観察されたことから、X 線回折パターン中の未同定ピークはこの相と考えられる。ペロブスカイト構造相の  $\text{Ca}/(\text{Ti}+\text{Fe})$  が約 1.0 であったことは、固溶が  $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$  系のメカニズムであることを示唆する。

X 線回折パターンから求められたペロブスカイト構造相の格子体積は、Becerro et al. (2000) で報告されている大気圧下で合成された酸素欠損を伴うペロブスカイト構造相よりわずかに大きい。このことから、今回の高温高圧実験で得られた  $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$  系のペロブスカイト構造相中の酸素欠損量が、大気圧の条件よりも多い、すなわち酸素欠陥ペロブスカイト構造が高圧でより安定になっている可能性がある。

Keywords: oxygen-deficient perovskite,  $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$  system, stability, high pressure and high temperature

\*Corresponding author: nagai@sci.hokudai.ac.jp

## 下部マントル条件において $\text{Fe}^{3+}$ がサブソリダスおよび融解

### 相関係に与える影響

新名良介 (BGI), 中島陽一 (BGI), Catherine McCammon (BGI), 宮島延吉(BGI),  
Sylvain Petitgirard (BGI), Robert Myhill (BGI), Daniel Frost (BGI)

### **Effect of $\text{Fe}^{3+}$ on the subsolidus and melting phase relations under lower mantle conditions**

Ryosuke Sinmyo\* (BGI), Yoichi Nakajima (BGI), Catherine McCammon (BGI), Nobuyoshi Miyajima  
(BGI), Sylvain Petitgirard (BGI), Robert Myhill (BGI), Daniel Frost (BGI)

Earth's lower mantle is mainly composed of  $\text{MgSiO}_3$ -rich bridgmanite and lesser amount of  $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{O}$  ferropericlasite. Bridgmanite can accommodate much greater concentrations of  $\text{Fe}^{3+}$  than other mantle minerals. Although  $\text{Fe}^{3+}$  affects both physical and chemical properties of bridgmanite, the high pressure phase relations are poorly known in the system including  $\text{Fe}^{3+}$ . We have conducted high-pressure and -temperature experiments using multi-anvil apparatus to study phase relations in the  $\text{Fe}^{3+}$ -bearing system under lower mantle conditions. We observed coexisting of  $\text{MgSiO}_3$ -rich bridgmanite,  $\text{Fe}^{3+}$ -rich oxide phase and  $\text{SiO}_2$  in the recovered sample at temperatures below  $\sim 1900$  K. Quenched partial melt was observed above  $\sim 2000$  K, which is significantly lower than solidus temperature in  $\text{Fe}^{3+}$ -free bulk composition. This is likely due to a lower eutectic point between bridgmanite and  $\text{Fe}^{3+}$ -rich oxide phase, compared to bridgmanite and ferropericlasite. The maximum solubility of iron in bridgmanite was significantly higher than that in reduced bulk compositions. Partial melt in  $\text{Fe}^{3+}$ -rich bulk composition was more iron-rich than coexisting bridgmanite, similarly to the  $\text{Fe}^{2+}$ -dominant system. Current results suggest that strong anomalies in mantle oxygen fugacity might alter subsolidus and melting phase relations of lower mantle dramatically.

Key words: lower mantle, bridgmanite, melting, redox state, ferric iron

\*Corresponding author. Now at Tokyo Institute of Technology. (E-mail: ryosuke.sinmyo@elsi.jp)

## Bridgmanite 中への多様な Al 置換様式の重要性

井上徹<sup>\*1,2</sup>, 柿澤翔<sup>2</sup>, 野田昌道<sup>2</sup>, 高桑悠二<sup>2</sup> (<sup>1</sup>広島大院理, <sup>2</sup>愛媛大 GRC)

### Importance of various Al substitution mechanism into bridgmanite

Toru Inoue<sup>\*1,2</sup>, Sho Kakizawa<sup>2</sup>, Masamichi Noda<sup>2</sup>, Yuji Takakuwa<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Hiroshima Univ. <sup>2</sup>GRC, Ehime Univ.),

高压下では  $\text{MgSiO}_3$  bridgmanite 中に Al が固溶し、パイロライトマントルを仮定した場合、下部マントルでのすべて Al は bridgmanite 中に固溶し、他のアルミナス相は出現しないと報告されている(Irifune, 1994)。この  $\text{MgSiO}_3$  bridgmanite 中への Al の固溶は、今まで主にチェルマック置換型の  $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}$  で取り扱われ、 $\text{MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系の相平衡実験が行われ、相平衡図が提示されてきている (例えば Irifune et al., 1996; Kubo and Akaogi, 2000)。一方、上記の固溶がチェルマック置換型のみとすると、bridgmanite 中の Mg と Si は等量であるはずだが、実際には上記の実験ではすべての bridgmanite で、Si よりも Mg が多くなっている。このことは他の置換が起こっていることを示している。この他の置換の 1 つとして酸素欠損型置換が報告され合成もされている (例えば Kojitani et al., 2007)。この置換は  $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 1/2 \text{Vo}$  (Vo は酸素  $\text{O}^{2-}$  の vacancy) で表され、Al 量が少ない時に卓越するように考えられている。

一方、我々は bridgmanite 中に優位に H が固溶することを示してきており、その置換は  $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$  で表すことができると報告

してきた。このように bridgmanite 中への Al の置換には少なくとも 3 種類あり、単純でないようである。これらの関係を解明するために  $\text{MgSiO}_3$  bridgmanite- Al 系で高温高压実験を行った。

ここで問題は、今までの無水の実験が本当に無水の条件で行われていたのかという疑問である。粉末試料では吸着水として幾分かの水を含んでしまう。したがって究極の無水条件を再現するため、吸着水の影響のほとんどないガラスの塊を用い、それを金属カプセルに封入することによって周囲のセル材質からの水の混入も防ぎ、実験を行った。試料はチェルマック置換型と酸素欠損置換型になるような組成の Al 量を変えたガラスを作成し、それぞれの置換に対して Al 量の依存性があるかどうか調べた。ガラスは SPring-8 設置の、容器を用いない浮遊法で作成する装置を用いた。また、含水の場合は  $\text{SiO}_2$  及び MgO に富んだ組成で Al に富んだ含水 bridgmanite の合成を行い、合成される Al-bridgmanite の組成に出発物質の組成依存性があるのかを調べた。結果については講演時に紹介する。

Keywords: bridgmanite, aluminum, Tschermak substitution, oxygen vacancy substitution, hydrous substitution

\*Corresponding author: toinoue@hiroshima-u.ac.jp

## 高温高压下における下部マントル鉱物への窒素の固溶

福山鴻\*、鍵裕之（東大院理）、井上徹（広島大院理）、柿澤翔、新名亨（愛媛大 GRC）、高畑直人、佐野有司（東大大海研）

Nitrogen incorporation into the lower-mantle minerals  
under high pressure and high temperature

Ko Fukuyama\*, Hiroyuki Kagi (Univ. Tokyo), Toru Inoue (Hiroshima Univ.)

Sho Kakizawa, Toru Shinmei (Ehime Univ.), Naoto Takahata, Yuji Sano (Univ. Tokyo),

We conducted high-temperature and high-pressure experiments in order to investigate the incorporation of nitrogen into the lower mantle minerals. The obtained results suggest the possibility of nitrogen reservoir in the lower mantle.

窒素は地球大気の 8 割を占めており、初期地球の進化過程や生命の起源を議論するうえで重要な揮発性元素である。しかし、コンドライトモデルから推定される地球内部の窒素量(McDonough, 1995)に対して、天然試料分析から見積もられる地球内部の窒素量は、他の揮発性元素の 1/10 未満であることが知られている (Marty, 2012)。これは“Missing nitrogen problem”と呼ばれ、地球科学的に取り組むべき重要な課題である。先行研究では、上部マントルに窒素が貯蔵されている可能性(Li et al., 2013)や、下部マントルの bridgmanite に窒素が固溶している可能性 (Yoshioka et al., 2016, Goldschmidt Conf.)が実験的に示唆されてきた。

これらを踏まえ、本研究では愛媛大 GRC に設置されたマルチアンビル型高压発生装置を使用し、下部マントルの酸化還元状態を再現しつつ、27 GPa, 1700℃ に及ぶ高温高压

下での実験を行った。出発物質として、標準的な bridgmanite 組成( $\text{MgSiO}_3$ )と、Al と H を含んだ bridgmanite 組成( $\text{MgSi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{H}_{0.1}\text{O}_3$ )の 2 つを採用した。同一セル内に、これらの出発物質を 2 つのカプセルに分けて導入することによって、窒素の固溶量の比較検討を試みた。また、窒素源は先行研究と同様、空気中の窒素と区別するため、 $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ を用いた。鉱物中の窒素の分析には、東京大学大気海洋研究所に設置されている NanoSIMS を使用し、回収試料から窒素を  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -イオンとして検出した。

一連の実験結果から、bridgmanite よりも、stishovite の方が相対的に多くの窒素を固溶しうることが分かった。stishovite 中の Al と H の存在量と stishovite への窒素の固溶量の相関関係は現在検討中であり、それについても紹介する。

Keywords: Bridgmanite, Stishovite, Missing nitrogen, High-pressure experiment

\*Corresponding author: ko.fukuyama@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

## 上部マントルにおける硫黄のホスト相

浦川 啓(岡山大自然), 鈴木昭夫(東北大理)

### Sulfur host in the Earth's upper mantle

S.Urakawa\* (Okayama Univ), A. Suzuki (Tohoku Univ)

We have studied the phase relationships of the Fe-Ni-S system at high pressures, which is fundamental to understand the geochemistry of S-bearing Fe metal in the Earth's mantle. Earth's mantle is thought to contain about 200 ppm of sulfur. At the uppermost mantle less than 250 km depth, (Fe,Ni,Cu) monosulfide is dominant S-bearing phase. The oxygen fugacity of the mantle decreases with depth and so the metallic Fe can precipitated below 250 km depth. This reduced Fe can react with monosulfide to produce Fe-Ni-S melt and Fe-Ni alloy due to the low melting temperature of the Fe-Ni-S system at high pressures. Therefore, the Fe-Ni-S melt would be primary S-bearing phase in the lower part of the upper mantle (250-660km). On the other hand, in the lower mantle, Fe-Ni alloy can accommodate almost all S in the mantle, because the lower mantle can contain more than 1 wt.% of metallic Fe-Ni and solid Fe-Ni alloy can dissolve more than 3 at% of S at the lower mantle *P-T* conditions. The Fe-Ni-S melt that is a major S host phase in the deep mantle from 250-660 km depth is highly reactive, and it can accommodate other volatiles, such as carbon and hydrogen. We will discuss the role of the Fe-Ni-S melt in the mantle chemistry such as deep carbon cycle and diamond genesis as well as the effect of the Fe-Ni-S melt on the physical properties of mantle.

Keywords: sulfur, Fe-Ni-S melt, mantle

\*Corresponding author: urakawa@okayama-u.ac.jp



## スラブ内浅部条件下における含水カンラン岩の変形実験

大内智博\*, (愛媛大) 雷興林 (産総研), 肥後祐司, 丹下慶範 (JASRI)

### Deformation experiments on wet peridotite under the conditions of shallower part of subducting slabs

T. Ohuchi\*, (Ehime Univ.), X. Lei (AIST), Y. Higo, Y. Tange (JASRI)

The subduction zone produces a major fraction of the Earth's seismic activity. The mechanisms of intermediate-depth ( $> 40$  km depth) and deep-focus ( $> 300$  km) earthquakes are fundamentally different from those of shallow ( $\leq 40$  km) earthquakes. This is because the frictional strength of silicate rocks exceeds the upper limit of the stress level in the upper mantle ( $< 300$  MPa: Obata and Karato, 1995) at pressures higher than 1 GPa ( $\sim 30$  km depth). Therefore, the cause of intraslab seismicity at intermediate depths has been attributed to dehydration of serpentinite (e.g., Peacock, 2001) because the water released during dehydration reaction of serpentinite reduces the effective confining pressure. The dehydration embrittlement model is now widely accepted, because the location of the double seismic zone in the subducting Pacific slab corresponds to the main dehydration field in the pressure-temperature diagram of the hydrous peridotite (Omori et al., 2002).

To revisit the origin of intraslab earthquakes in wet slabs, we conducted uniaxial deformation experiments on wet dunite and wet harzburgite at pressures 1-3 GPa and temperatures 860-1250 K with a constant displacement rate using a deformation-DIA apparatus. Pressure, stress, and strain were measured in situ by using x-ray diffraction patterns and radiographies. Acoustic emissions (AEs) were also recorded continuously on six sensors, and three-dimensional AE source location were determined. At temperatures lower than 1060 K, formation of throughgoing faults was observed at a strain rate  $> 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  and AEs were monitored in both the dunite and harzburgite samples. Faulting was observed at a differential stress higher than 1.7 GPa in wet dunite samples, being consistent with our previous results on dry dunite. In contrast to dunite, faulting occurred at a stress lower than 0.5 GPa in water-saturated harzburgite, regardless of the initiation of strain localization. Formation of any gouge was not observed in water-saturated harzburgite samples, implying that the formation process of faults is different between water-undersaturated and saturated conditions.

Keywords: dunite; harzburgite, water, deformation, faulting

\*Corresponding author: ohuchi@sci.ehime-u.ac.jp

## 圧力校正点の再評価

小野 重明 (国立研究開発法人海洋研究開発機構)

### Reevaluation of high-pressure calibration points

Shigeaki Ono\* (JASTEC)

We investigated high-pressure phase transitions of several materials which had been used as calibrants of pressure in large press experiments. According to high-pressure and high-temperature data, the room-temperature transition pressures of ZnS, GaP, and Zr were determined. A significant hysteresis for the transition pressure was confirmed in ZnS. The transition boundaries of  $\text{CaGeO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , and  $\text{SiO}_2$  were determined at high temperatures. These transition pressures determined in our studies were in agreement with those reported by previous studies in high temperature conditions. In contrast, the discrepancies between our and previous studies were observed at low temperatures. This indicated that the influences of the transition kinetics on the determination of phase boundaries in some oxides were significant in low temperature conditions.

近年行われている高圧実験では、量子ビームを利用する機会が増してきている。一方、量子ビームの併用が困難な研究手法が多々あることや、量子ビームの利用機会が限られていることなどの理由から、従来の室内実験の重要性が低下することではなく、今後も精力的に室内実験研究が行われることが予想される。そこで問題となるのは、室内実験における圧力情報の正確さであろう。地球内部科学においては、圧力は深度の情報に対応するからであり、緻密な研究を進める上では、きわめて正確な実験圧力条件を知ることが不可欠である。そこで本研究においては、室内実験で頻繁に利用される数種類の圧力校正用相転移反応について、相転移圧力の再決定を行い、従来から使われている相転移圧力データの再評価を行った。

室温圧力校正の用いられる物質として、ZnS、GaP、Zr の3種類に注目し、高温圧力校正に用いられる物質としては、 $\text{CaGeO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  の3種類に注目した。室温圧力校正物質の研究では、ヒーター加熱式ダイヤモンドアンビルセルを使用し、高温圧力校正物質の研究では、マルチアンビル型プレスを使用し、それぞれの実験は、量子ビームを利用して相転移の有無を確認し、その場測定を行う事で正確な実験圧力を見積もった。

室温における ZnS、GaP、Zr の相転移境界を決定する際には、高温データも利用した。低温条件における相転移カイネティクスの影響を極力小さくするためである。その結果、GaP

[1]と Zr[2]においては、低温での相転移カイネティクスの影響は小さく、明確な相転移ヒステリシスは確認できなかった。一方、ZnS[3]においては 500K 以下で明確なヒステリシスが確認された。このことは、ZnS が GaP と Zr に比べて、室温圧力校正物質として不適格であることが示唆される。

高温圧力校正に用いられる  $\text{CaGeO}_3$ [4]、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ [5]、 $\text{SiO}_2$ [6]の相転移境界を再決定して、過去に報告されているデータと比べたところ、比較的高い温度条件で観察された相転移圧力に関しては大きな矛盾を認められなかった。ところが、比較的低温条件でのデータには、無視できない食い違いが確認された。すなわち、過去の研究における相転移境界決定では、相転移カイネティクスの影響を完全に排除できなかったため、熱力学的相転移境界からのずれを含んでいることが明らかになった。

#### References

- [1] Ono & Kikegawa (2017) High Press. Res., 37, 28-35.
- [2] Ono & Kikegawa (2015) J. Solid State Chem., 225, 110-113.
- [3] Ono & Kikegawa (in press) Phase Transitions.
- [4] Ono et al. (2011) Phys. Chem. Minerals, 38, 735-740.
- [5] Ono et al. (2013) Phys. Chem. Minerals, 40, 811-816.
- [6] Ono et al. (2017) Phys. Earth Planet. Inter., 264, 1-6.

**Keywords:** Calibration, Phase transition, High pressure

\*Corresponding author: sono@jamstec.go.jp

## WRe 熱電対への圧力効果とその地球深部科学への影響

西原遊・土居峻太・柿澤翔（愛媛大）・肥後祐司・丹下慶範（JASRI）・  
入船徹男（愛媛大）

### Effect of pressure on temperature measurements using WRe thermocouple and its impact on geophysics

Yu Nishihara\*, Shunta Doi, Sho Kakizawa (Ehime Univ.), Yuji Higo, Yoshinori Tange (JASRI),  
and Tetsuo Irifune (Ehime Univ.)

We have developed a new method to determine the absolute pressure effect on thermocouple EMF at higher pressures based on a single wire method using Kawai-type multi-anvil apparatus (Nishihara et al., 2016). Based on this method, we have measured pressure effect on the EMF of W3Re-W25Re (type D) thermocouple up to 16 GPa and 900°C. The difference of the nominal temperature from the real temperature was calculated to be -27°C at 16 GPa and 900°C.

熱電対は高温高压実験における温度測定法として最も広く用いられているが、圧力によって起電力-温度の関係は変化することが知られている。しかし、実験的な困難から熱電対の圧力効果の絶対値の理解は40年以上にわたり4 GPa以下にとどまってきた。我々は最近、熱電対起電力の圧力効果を決定するための新しい実験手法を開発した(Nishihara et al., 2016)。この手法では川井型マルチアンビル装置を用いることにより従来の圧力を越える高压下で単線法により起電力測定を行い、同時に放射光 X 線を用いることにより熱電対線上の圧力経路の定量的測定を実現した。今回我々は、この手法により W3Re-W25Re 熱電対起電力の圧力効果を最高 900°C、16 GPa までの温度圧力条件で測定した。その結果、900°C、16 GPa で見かけ温度は真の温度よりも約 27°C 低いことが明らかになった。結果を外挿すると、

この温度差は 1500°C、23 GPa では約 70°C にも達する。これはポストスピネル相境界を始めとした多くの物質の高温高压物性の理解に見直しを迫る結果である。

Keyword: high-pressure and high-temperature experiments, WRe thermocouple, temperature measurements, 660 km discontinuity

\*Corresponding author: [yunishi@sci.ehime-u.ac.jp](mailto:yunishi@sci.ehime-u.ac.jp)

## 高温高压下での鉄-珪素合金の弾性波速度測定

坂巻 竜也(東北大)、寺崎 英紀(大阪大)、柴崎 裕樹、戸邊 宙(東北大)

下山 裕太(大阪大)、肥後 祐司(JASRI)、鈴木 昭夫(東北大)

### Elastic wave velocity measurements of iron-silicon alloy under high pressure and temperature conditions

Tatsuya SAKAMAKI\* (Tohoku Univ.), Hidenori TERASAKI (Tohoku Univ.)

Yuki SHIBAZAKI, Hiromu TOBE (Tohoku Univ.), Yuta SHIMOYAMA (Osaka Univ.)

Yuji HIGO (JASRI), Akio Suzuki (Tohoku Univ.)

#### 1. 目的

惑星核を理解するアプローチの 1 つとして、鉄合金の弾性的性質を明らかにする方法がある。本研究では、鉄合金の中でも鉄-珪素合金に着目し、その弾性波速度と密度の圧力・温度依存性の解明を目的としている。

珪素は鉄中に固溶することができ、鉄の相図に大きな影響を及ぼすことが知られている。また、地球型惑星・衛星において、珪素はマントルの大部分を占める成分であり、惑星核-マントル間の反応などで核中にも含まれている可能性が示唆されている。つまり、地球を含めた惑星核を理解するために鉄-珪素合金の弾性的性質を定量的に理解することは極めて重要な研究対象であると言える。

加えて、これから実施される水星探査計画 (BepiColombo) や火星内部探査計画 (InSight) において、地球以外の惑星の詳細な内部構造の情報が得られることが期待されており、本研究では、そのような観測データを正しく解釈することに繋がる成果を挙げることも目指している。

#### 2. 方法

弾性波速度測定には超音波法を用い、惑星核を模擬した Fe-10at%Si 系を測定試料の組成として採用した。高压発生には BL04B1 に設置されている川井型高压発装置 SPEED-1500 を利用した。2 段目アンビルにはタングステン・カーバイド製で先端長 8mm の

ものを使用し、高压セルには両面鏡面研磨を施した YSZ (イットリア安定化ジルコニア) 製のバッファロードを用いた。目標圧力まで加圧後、昇温させながら試料内部を緩和させつつ、試料の反応を進めた。目標温度に達したら、温度を下げながら超音波が試料を伝播する時間をオシロスコープで測定した。同時に CCD カメラによる X 線ラジオグラフィーを利用して試料長を求めた。また、ゲルマニウム半導体検出器で回折 X 線を検出することで試料の状態 (結晶構造・密度など) や実験圧力も併せて決定した。

#### 3. 結果・考察

圧力 6 GPa、温度 1873 K までの条件下で物性 (密度・弾性波速度) 測定に成功し、その温度・圧力依存性を決定した。本実験で用いた Fe-10at%Si 系では、体心立方格子構造 (bcc) のみ 1 相と面心立方格子構造 (fcc) のみ 1 相、bcc+fcc の 2 相共存の 3 つの状態が観察された。bcc 単相と fcc 単相の物性比較から、結晶構造由来による違いを明らかにした。bcc 構造においては同じ密度条件で純鉄とも比べ、珪素の付加による弾性波速度の上昇を確認した。また、fcc 構造は水星や火星核条件下で安定であると考えられるため、本研究で得られた弾性特性と将来観測されるデータの比較から惑星核に対する新しい知見を得られることが期待される。

**Keywords:** iron-silicon alloy, planetary core, elastic wave velocity, high pressure

\*Corresponding author: sakamaki@m.tohoku.ac.jp

## 音速測定と固液分配実験から推定する内核の組成

大谷栄治\* (東北大・理), 坂巻竜也 (東北大・理), 生田 大穰 (東北大・理),  
田中遼介 (東北大・理), 福井宏之 (兵庫県立大), A. Q. R. Baron (RIKEN)

### Inner core composition estimated by the sound velocity and solid-liquid partitioning

Eiji Ohtani\* (Tohoku Univ.), Tatsuya Sakamaki (Tohoku Univ.), Daijo Ikuta (Tohoku Univ.), Ryosuke Tanaka (Tohoku Univ.), Hiroshi Fukui (Univ. Hyogo), Alfred Q.R. Baron (RIKEN)

Si and O are mutually exclusive in metallic liquid, and silicates such as  $\text{FeSiO}_3$  were precipitated during cooling of the liquid core. The sound velocity of FeO is very high compared to the PREM inner core. Thus, O may not be the major light element of the inner core, and the core will be composed of Fe-Si-S system without O. Solid-liquid partitioning and sound velocity measurements revealed that an iron-nickel alloy with about 3-6 wt.% of Si and ~0.1 wt. % of S with additional Ni of 0~8 wt.% can explain both the density and compressional velocity of the PREM inner core.

#### 1. はじめに

地球核は鉄ニッケル合金と少量の軽元素を含んでいる。軽元素の主要候補は、硫黄、ケイ素、酸素などである。これらのうちでケイ素と酸素は、金属鉄液体中でお互いに排他的な性質をもつ。これらの元素が共存する場合には、金属鉄液体から  $\text{FeSiO}_3$  や  $\text{SiO}_2$  などのケイ酸塩が析出する。したがって、外核から金属の内核を結晶化させるには、核が Fe-Si-S 系または Fe-S-O 系となる。本研究では、高温高压下における Fe-S-Si 系、Fe-Si-Si-O 系の融解と固液の分配実験、非弾性 X 線散乱法による音速測定を行った。

#### 2. 実験方法

高温高压融解実験は、Spring-8, BL10XU において高温高压粉末 X 線回折実験にもとづいて行った。また、固液元素実験は、部分熔融試料を回収し、それらの固液部分を SEM-EDS をも用いて元素分析を行った。

金属鉄合金の音速測定は、Spring-8 BL35XU に、ダイヤモンドアンビルとポータブルレーザーを設置することにより行った。

#### 3. 結果と考察

金属鉄の高温高压下における密度と縦波速度の測定によると、地震学的モデル (PREM) の内核の縦波速度と密度はともに、鉄ニッケル合金よりも小さい。すなわち、内核の軽元素は、縦波速度と密度の両方を下げる必要がある。この条件を満足する軽元素は、ケイ素、硫黄、水素である。一方 FeO の音速測定によると酸素は、金属鉄の縦波速度を大きく増加させるために、内核の軽元素の候補ではありえない。すなわち、核の軽元素には酸素が含まれず、ケイ素、硫黄、水素が候補になる。

金属鉄固液の分配実験によると、核の温度圧力条件においてケイ素の分配係数は 1.25、硫黄の分配係数は 0.02 となる。この分配係数から、外核は主としてケイ素と硫黄を軽元素として含み、内核は硫黄をほとんど含まず、その主な軽元素はケイ素となる。

鉄軽元素合金の密度と縦波速度の測定によると、水素を無視すると PREM を満足する内核の組成は、ケイ素 3-6 wt.%, 硫黄 ~ 0.1wt. %, Ni の濃度は、0-8 wt.% となる。

Keywords: sound velocity, light elements, inner core, high pressure and temperature, partitioning

\*Corresponding author: ohtani@m.tohoku.ac.jp

熱力学データに基づく  $\text{ZrSiO}_4$  ジルコンの高圧相平衡関係<sup>1</sup> 赤荻正樹\*、<sup>1</sup> 橋本紗季、<sup>1</sup> 糀谷浩 (<sup>1</sup> 学習院大理)High-pressure phase relations of  $\text{ZrSiO}_4$  zircon  
based on thermodynamic data<sup>1</sup>Masaki Akaogi\*, <sup>1</sup>Saki Hashimoto, <sup>1</sup>Hiroshi Kojitani  
(<sup>1</sup>Fac. Sci., Gakushuin Univ.)

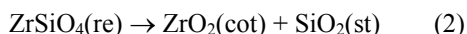
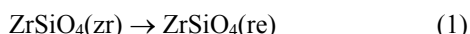
$\text{ZrSiO}_4$  ジルコン(zircon)は U、Th のホスト鉱物として、年代測定に広く用いられている。また、地球内部の熱源となる元素を含むため、高圧下での zircon の振る舞いは重要である。さらに、zircon は物理的・化学的に比較的安定であるため、その包有物を使った研究が広く行われている。zircon は 10GPa 以下で scheelite 型の reidite に転移し、この転移は約 10% の体積減少を伴うが、 $\text{Zr}^{4+}$  と  $\text{Si}^{4+}$  の配位数はそれぞれ 8 配位、4 配位に保たれる。隕石衝突によって衝撃変成を受けた砂岩中に reidite が見つけられている。reidite はさらに高圧下で、 $\text{ZrO}_2$  cotunnite と  $\text{SiO}_2$  stishovite に分解する。約 9% の体積減少を伴うこの分解により、 $\text{Zr}^{4+}$  と  $\text{Si}^{4+}$  の配位数は 9 と 6 に増加する。本研究では、 $\text{ZrSiO}_4$  zircon、reidite および  $\text{ZrO}_2$  cotunnite のエンタルピー、エントロピーの測定を行い、熱力学計算により高圧実験とは独立に、 $\text{ZrSiO}_4$  の相平衡関係を調べ、高圧実験の結果と比較した

$\text{ZrSiO}_4$  zircon を 1500°C で合成し、マルチアンビル装置を用いて、15GPa、1500°C で reidite を、16GPa、600°C で  $\text{ZrO}_2$  cotunnite を高圧合成した。カルペ型高温微小熱量計を用いて、これらの相の落下溶解熱を測定し、その差から転移エンタルピー( $\Delta H_{298}^\circ$ )を求めた。reidite

Keywords: high-pressure,  $\text{ZrSiO}_4$ , zircon, reidite

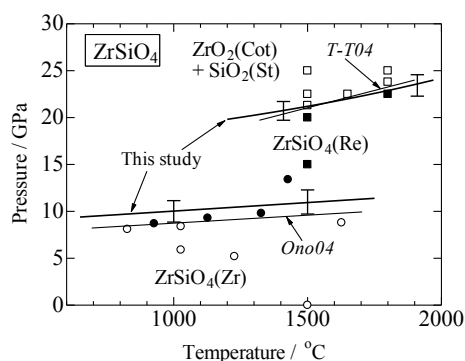
\*Correspond. author: masaki.akaogi@gakushuin.ac.jp

と cotunnite の焼結体(18~28mg)を高圧合成し、PPMS 装置で熱容量を 2-303 K で測定し、標準エントロピー( $S_{298}^\circ$ )を求めた。今回の測定結果と文献値から、



の  $\Delta H_{298}^\circ$  は  $28.5 \pm 3.7$ 、 $50.3 \pm 3.0$  kJ/mol であった。 $\text{ZrSiO}_4(\text{re})$  と  $\text{ZrO}_2(\text{cot})$  の  $S_{298}^\circ$  は  $77.61 \pm 0.02$ 、 $49.26 \pm 0.02$  J/molK であり、(1)、(2) の  $\Delta S_{298}^\circ$  は  $-6.4 \pm 1.3$ 、 $-4.4 \pm 0.1$  J/molK と求められた。

これらの熱力学データから計算された(1)、(2)の相平衡境界線(図1の太線)は、高圧実験により決定された境界線(1)(Ono et al., 2004)と(2)(Tange & Takahashi, 2004)と良い一致を示す。以上から、 $\text{ZrSiO}_4$  zircon は約 10GPa で reidite に転移し、マントル遷移層下部までは reidite が分解しないと考えられる。

図1.  $\text{ZrSiO}_4$  の相平衡図

## $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の熱力学的安定性

梶谷浩\*, 小島芽子, 山崎萌波, 濱田隆宏, 赤荻正樹 (学習院大・理)

### Thermodynamic stability of $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type TiO<sub>2</sub>

Hiroshi Kojitani\*, Meiko Kojima, Monami Yamazaki, Takahiro Hamada,  
Masaki Akaogi (Gakushuin Univ.)

TiO<sub>2</sub> ルチルは、圧力の上昇に伴って  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型の結晶構造を持つ高压相に相転移する。このルチル- $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> 相転移境界は、これまで Dachille et al. (1968), Akaogi et al. (1992), Staun Olsen et al. (1999), Withers et al. (2003), Spektor et al. (2013) の高压高温実験を用いた研究により決定されてきたが、特に 800°C より低温側においては、相転移反応の非常に遅い反応速度が原因となり、研究者ごとに相境界が異なる。最近 Yong et al. (2014) は、熱量測定により決定したルチルと  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の熱容量およびエントロピーを適用して、その相平衡境界線を熱力学計算により求めた。しかしながら、計算に用いられた熱力学パラメータは内部調和しておらず、得られた相平衡境界線の位置についてはまだ議論の余地があった。

本研究では、ルチルおよび  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の双方において低温熱容量の再測定を行い、それらの実測による熱容量および熱膨張率に基づき、エントロピー、高温熱容量、熱膨張率( $\alpha$ )、そして等温体積弾性率( $K_T$ )の温度依存性を再評価した。そして、内部調和した熱力学データセットを用いて相平衡境界線の熱力学計算を行った。

熱膨張率の計算には、グリューナイゼンの

式  $\alpha = \gamma_{th} C_V / K_T V$  を用いた。定積熱容量 ( $C_V$ ) は、キーフアーモデル計算により求めた。また、 $K_T$  の温度依存性は、 $(\partial K_T / \partial T)_P = -\langle \alpha K_T \rangle (K_T' - q - 1)$  を用いて推定された。ここで、 $\langle \alpha K_T \rangle$  はデバイ温度以上における  $\alpha K_T$  値の平均、 $K_T'$  は  $K_T$  の圧力微分である。 $q$  は  $q = \ln \gamma / \ln V$  で定義されるグリューナイゼン定数の体積依存性を示す定数で、1 と仮定した。

相平衡境界線の熱力学計算は、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の標準生成エンタルピー値が未知であるため、Akaogi et al. (1992) の高压その場観察実験により決められた 900°C での相転移圧 6.7~7.4 GPa を制約条件にして行われた。得られた相平衡境界線は Withers et al. (2003) の実験結果と調和的であり、低温側での  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の安定領域は従来考えられてきたものよりも低压側に広がっていることが示された。また、上述の制約条件を満たす  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の標準生成エンタルピーは、-945.1~-944.7 kJ/mol と推定された。 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型 TiO<sub>2</sub> の結晶構造の方が、高压相にも関わらず、1 気圧、25°C におけるエンタルピーに関してルチルの結晶構造 (-944.0 kJ/mol) よりもわずかに安定であることが示唆される。

Keywords: TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> type, rutile, thermodynamic stability, phase boundary

\*Corresponding author: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp



## 半導体ダイヤモンドヒーターの開発と応用

米田 明、謝 龍剣（岡山大）

### Semi-conductor diamond heater: Its development and application

#### 1. はじめに

ダイヤモンドは絶縁体であるが、ホウ素を添加することにより半導体に転換し、高圧実験用のヒーター材として使用可能になる。最初の確認実験は愛媛大GRC研で行われた[1]。

岡山大学惑星研では2009年頃から半導体ダイヤモンドヒーターの開発に取り組んできた[2-4]。その結果、W-Re熱電対が溶断する温度（～2500℃）以上の高温が発生できるようになった（推定～3700℃）。

半導体ダイヤモンドヒーターのもう一つの利点はX線の透過性である。その特性に着目し“落球法その場粘性測定実験”のヒーター材としても活用している。

本講演では半導体ダイヤモンドヒーターの開発過程、現状、将来性等を紹介する。

#### 2. 半導体ダイヤモンドヒーターの開発

これまでの半導体ダイヤモンドヒーターの開発では、グラファイトとホウ素の混合体が出発材料であった[1-4]。混合体を高圧下で加熱し、高温高圧下で半導体ダイヤモンドに転換させるという手法である。

本手法により半導体ダイヤモンドをヒーター形状に加工するという難問は回避できるが、グラファイト-ダイヤモンド（G-D）転換時にヒーターとして不安定になるという重大な問題があった。G-D転換時における体

積収縮は圧力室内の圧抜けの原因にもなる。

我々は最初から半導体ダイヤモンドをヒーター材として使う方針に切り替えた。惑星研で15GPa、2000℃の条件で合成した半導体ダイヤモンドを愛媛大学のヒメダイヤ乳鉢で～1μm程度のパウダーにし、試料と圧媒体間の隙間に充填する方法を採用した。

#### 3. 落球法その場粘性率測定法への応用

半導体ダイヤモンドの構成元素はホウ素と炭素である。従ってX線透過率が高いという特長を生かして珪酸塩の粘性測定実験に応用している。手法は落球法その場粘性率測定法である。ReやPt等の高密度でX線吸収率の高い球（～φ100μm）を珪酸塩試料（フォルステライト、エンスタタイト等）内に配置し、融解時の球の落下速度をX線ラジオグラフィーでモニターする手法である。すでに初期的成果が得られており、講演中で紹介する。

#### 【参考文献】

- [1] A. Yamada et al., High Press. Res. 28, 255–264 (2008).
- [2] A. Shatskiy et al., Rev. Sci. Instrum. 80, 023907 (2009).
- [3] A. Yoneda et al., High Press Res. 34, 392–403(2014).
- [4] L. Xie et al., High Press. Res. 36, 105-120 (2016).
- [5] Longjian Xie et al., submitted to Rev. Sci. Instrum.

## MgO 単結晶の衝撃圧縮による転位組織

藤野清志\* (愛媛大GRC), Liu Xun, 真下 茂 (熊本大パルス研)

### Dislocation texture of shocked MgO single crystal

Kiyoshi Fujino\* (GRC, Ehime Univ.), Xun Liu, Tsutomu Mashimo (IPPS, Kumamoto Univ.)

#### 1. はじめに

地球の下部マントルを構成するフェロペリクレスの端成分でもある MgO の塑性的挙動は、様々な地球惑星科学的現象を考える上で重要である。我々は、MgO 単結晶を異なる結晶方位方向から衝撃圧縮し、その回収試料を透過電顕で観察して、衝撃圧縮による変形組織、とりわけ転位組織を調べている。従来、静的な圧縮変形実験で報告されている転位の主なすべり系は  $\{110\}\langle 110 \rangle$  と  $\{100\}\langle 110 \rangle$  であり、稀に  $\{111\}\langle 110 \rangle$  も報告されている (バーガース・ベクトルは  $1/2\langle 110 \rangle$ )。また衝撃圧縮変形実験では、さらに  $\{112\}\langle 110 \rangle$  のすべり系も報告されている [1]。

我々のこれまでの透過電顕観察では、上記のすべり系に加えて、従来報告例のない衝撃圧縮方向に平行なすべり面を持つと思われる転位を見出した。これらの転位組織について報告するとともに、それらの生成機構についても議論したい。

#### 2. 実験

熊本大のパルス研で、MgO 単結晶についてそれぞれ  $\langle 100 \rangle$  と  $\langle 110 \rangle$  の結晶方位方向で衝撃圧縮実験を行った。 $\langle 100 \rangle$  方向ではピーク圧力が 22.1 GPa、 $\langle 110 \rangle$  方向では 8 GPa と 22.1 GPa のそれぞれ実験を行った。これらの実験回収試料について、愛媛大でイオンスライサーにより圧縮軸に垂直な面と平行な面それぞれを薄膜化し、加速電圧 200 kV の透過電子顕微鏡で変形組織を観察した。

#### 3. 透過電顕による転位組織の観察

回収試料について、当初コントラスト法による転位のすべり系の同定を試みたが、転位

密度が異常に高い為か、簡単には決まらなかった。そこで、まずは転位が集中的に分布するすべり面の結晶学的方位を決めることで、転位のすべり系を推定した。

その結果、 $\langle 100 \rangle$  方向で衝撃圧縮した試料では、転位のすべり系はほぼ  $\{110\}\langle 110 \rangle$  に限られていたが、 $\langle 110 \rangle$  方向で衝撃圧縮した場合は、8 GPa の試料では  $\{110\}\langle 110 \rangle$  のみであるが 22.1 GPa の試料ではさらに  $\{100\}\langle 110 \rangle$  のすべり系の存在を示唆する結果が得られた。これらのことは、熊本大で粒子速度履歴の測定から、 $\langle 110 \rangle$  方向での圧縮ではピーク圧力の増大により、卓越するすべり系が  $\{110\}\langle 110 \rangle$  から  $\{100\}\langle 110 \rangle$  に変わるのではないかと解釈をしているが、それと調和的な結果となった。

さらに、これまでに報告されていないものとして、 $\langle 110 \rangle$  方向の衝撃圧縮試料で、圧縮軸に平行な  $\{110\}$  すべり面と思われるものが観察された。また、 $\langle 100 \rangle$  方向の圧縮試料で、圧縮軸と  $45^\circ$  で交わり互いに直交するはずの等価な  $\{110\}$  すべり面 (たとえば  $(110)$  すべり面と  $(1-10)$  すべり面) が圧縮軸と  $45^\circ$  より大きな角度で交わったり、両方のすべり面の交差点で片方のすべり面が他方のすべり面にそってずれている現象も見られた。

講演では、これらの転位組織をコントラスト法などの結果も交えて紹介するとともに、これらの生成機構についても触れたい。

#### 参考文献

1. Klein, M. J. and Edington, J. W. (1966) *Phi. Mag.*, 14:127, 21-29.

Keywords: shock compression, MgO, transmission electron microscopy, dislocation texture, slip system of dislocation

\*Corresponding author: fujino@sci.ehime-u.ac.jp

## アルカリ金属炭酸水素塩の圧力誘起相転移

桂 維彬\*・飯塚理子・鍵 裕之(東大院理)

## Pressure-induced Phase Transition of Alkali Metal Hydrogen Carbonates

Weibin GUI\*, Riko IIZUKA-OKU, Hiroyuki KAGI (GCRC, UTokyo)

## Introduction

Alkali metal hydrogen carbonates belong to series of inorganic substances that contain  $\text{HCO}_3^-$  anions and alkali metal as cations. In  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{RbHCO}_3$  and  $\text{CsHCO}_3$ , two ( $\text{HCO}_3^-$ ) groups form a  $(\text{HCO}_3^-)_2$  dimer with two H-bonds, composing the basis of their crystal structures (Thomas 1974; Kim 1969; Kaduk 1993).

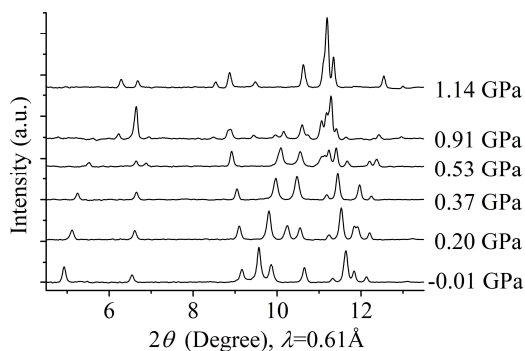
Previous studies showed that  $\text{KHCO}_3$  has a phase transition at around 2.8 GPa, room temperature (Nagai et al. 2002). The crystal structure of this high-pressure phase (Phase IV) is similar to the ambient phase of  $\text{CsHCO}_3$  (Komatsu et al. 2007). However, the pressure-induced phase transitions of  $\text{RbHCO}_3$  and  $\text{CsHCO}_3$  are still unrevealed. Since the ambient crystal structures of  $\text{KHCO}_3$  and  $\text{RbHCO}_3$  are similar, the existence of a high-pressure phase of  $\text{RbHCO}_3$  is expected. The high-pressure behaviors of  $\text{CsHCO}_3$  were also investigated to clarify the effect of the cation radii.

## Experiment Methods

$\text{RbHCO}_3$  was obtained by bubbling  $\text{CO}_2$  into  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  saturated solution. High pressure was generated using a diamond anvil cell (DAC). The sample was loaded into a SUS 301 gasket with a 4:1 methanol-ethanol mixture as a pressure medium. In-situ powder X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained at BL-18C, PF, KEK. In-situ Raman spectra were obtained at GCRC, UTokyo. Pressures were estimated by the ruby fluorescence method (Mao et al. 1978).

## Results and Discussion

For  $\text{RbHCO}_3$ , there was an obviously change in XRD pattern (Fig. 1) at around 0.5 GPa, which was lower than the transformation pressure for  $\text{KHCO}_3$  (Phase IV). The Raman peak of  $\nu(\text{CO})$  at around  $1020\text{ cm}^{-1}$  also had a notable drop (by  $\sim 3\text{ cm}^{-1}$ ) at around this pressure. These phenomena implied that  $\text{RbHCO}_3$  transformed into a high-pressure phase. Since the XRD patterns of the high-pressure phase resembled that of  $\text{KHCO}_3$  (Phase IV), their crystal structures should be similar. As for  $\text{CsHCO}_3$ , no phase transition was observed up to 5 GPa. This result suggested that  $\text{CsHCO}_3$  was already in a high-pressure form even at ambient condition. These results suggested that pressure-induced behaviors among  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{RbHCO}_3$  and  $\text{CsHCO}_3$  were systematically related to their cation radii.

Figure 1. X-ray Diffraction Patterns of  $\text{RbHCO}_3$ 

Keywords: Alkali Metal Hydrogen Carbonates, Hydrogen Bond, Crystal Structure, High-pressure Experiment

\*Corresponding author: guiweibin@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

## 高温高压下における Soda melilite の X 線回折実験

鈴木昭夫 (東北大学)

## X-ray diffraction study of soda melilite under high pressures and high temperatures

Akio Suzuki\* (Tohoku Univ.)

Soda melilite,  $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$ , is an end member of natural melilite, and melilite is a solid solution of åkermanite, gehlenite and soda melilite. Yoder (1964) showed that the end member of soda melilite is stable above 0.4 GPa. Kushiro (1964) carried out high pressure experiments on the binary system of åkermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) and soda melilite ( $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$ ). Although åkermanite broke down to merwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ) and diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), soda melilite was stable at 2 GPa. However, the stability of soda melilite at higher pressure is not clear. Here we report the result of in situ X-ray diffraction study on soda melilite at high pressures and high temperatures.

A powder of starting material was prepared from reagents of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . The mixture was melted in a platinum crucible and then crystallized at 1273K. A powder X-ray diffraction pattern confirmed that the mixture consists of nepheline and wollastonite. In situ X-ray diffraction study under high pressures and high temperatures has been conducted using the MAX-III apparatus installed at the AR-NE7A station at the High Energy Accelerator Research Organization (KEK) in Tsukuba, Japan. Energy dispersive method using a pure-Ge solid state detector was adopted to collect X-ray diffraction data. Experiments were carried out in the pressure range of 0–6.21 GPa and in the temperature range of 300–1100K. We observed that soda melilite was formed at 2.58 GPa and 1100K. Then temperature was decreased to 300K. We observed the breakdown of soda melilite to grossular, jadeite and sodium metasilicate at 3.19 GPa and 1100K. This study showed that phase boundary locates around 2.9 GPa at 1100K.

Keywords: soda melilite, melilite group, high pressure, synchrotron radiation, X-ray diffraction

\*Corresponding author: a-suzuki@m.tohoku.ac.jp

## 高温高压におけるコーサイトのレオロジー特性

土居峻太\*(GRC, Ehime University)、西原遊(GRC, Ehime University)、  
後藤弘匡(ISSP, Tokyo University)、飯塚理子(GCRC, Tokyo University)、  
鈴木昭夫(Tohoku University)、亀卦川卓美(IMSS, KEK)

### Rheology of coesite at high pressure and high temperature

Shunta Doi\*, Yu Nishihara, Hirotada Goto, Riko Iizuka, Akio Suzuki, Takumi Kikegawa

Flux of subducting continental crust is determined by strength of continental crust which is possibly controlled by that of coesite at the deep upper mantle condition. Pressure condition of previous study on coesite rheology (Renner et al., 2001) was limited to 4 GPa. Here, based on *in situ* uni-axial deformation experiments of coesite conducted using D-DIA and D111 apparatus at the synchrotron beamline NE7A, PF-AR, KEK, we report rheological property of coesite at pressure of 3-9 GPa.

コーサイトは沈み込んだ大陸地殻の主要構成鉱物であり、UHPM 環境において大陸地殻の变形強度を支配すると示唆されている。しかしコーサイトの粘性率に関する先行研究は Renner et al. (2001) のみであり、その実験条件は Griggs 型高压变形装置の性能により 4 GPa 以下に限られている。本研究では高エネルギー加速器研究機構、PF-AR の NE7A に設置された D-DIA 型高压变形装置及び D111 型高压变形装置を用いてコーサイト多結晶体のその場観察一軸圧縮実験を行った。その場観察には 50 keV の単色 X 線を用いた。ラジオグラフ像は YAG 蛍光体と CCD カメラを用いて、二次元回折像は X 線を 0.2 mm 四方に絞って試料に照射しイメージングプレートまたはフラットパネルに露光して取得し

た。ラジオグラフ像中の試料長からひずみを算出した。二次元回折像中の各格子面のデバイリングを解析し、応力と圧力を算出した。4 GPa 付近において得られた定常応力は Renner et al. (2001) とよく一致した。9 GPa 付近の結果を考慮した流動則構成方程式およびその地球科学的示唆に関しては当日にて発表する予定である。

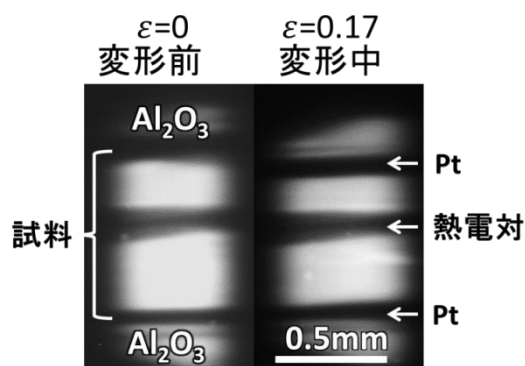


図 1. 高温高压におけるラジオグラフ像.

Keywords: coesite, deformation, high pressure, *in situ*

shunta-d@sci.ehime-u.ac.jp

## R3-P03

# 川井型マルチアンビル装置を用いた 60 GPa, 2300 K 領域 における鉄に富んだブリッジマナイトの安定性

有本岳史\*、入舩徹男、西真之、大藤弘明、國本健広（愛媛大 GRC）、  
丹下慶範（JASRI）

## Stability of Fe-rich bridgmanite up to about 60 GPa and 2300 K using multianvil apparatus

Takeshi Arimoto\*, Tetsuo Irifune, Masayuki Nishi, Hiroaki Ohfuji, Takehiro Kunimoto (Ehime Univ.),  
Yoshinori Tange (JASRI)

### 1. はじめに

ブリッジマナイトは、地球の下部マントルを構成すると考えられている最も存在量が多い鉱物である。地球内部では純粋な  $\text{MgSiO}_3$  組成のブリッジマナイトではなく、 $\text{FeSiO}_3$  成分が固溶する。マルチアンビル装置(KMA)は、均質で安定した高温発生が可能である事が大きな利点である。KMA を用いた実験圧力・温度の拡張は、地球内部の理解に必要不可欠である。しかし、50 GPa 以上の圧力において、下部マントルで想定される 2000 K 以上の温度の発生はほとんど成功していない。本研究ではこのような圧力のもとでの、高温高压発生及び鉄に富んだブリッジマナイトの安定性を報告する。

### 2. 実験方法

実験には、SPRING-8 の BL04B1 設置の KMA (SPEED-Mk. II) 及び愛媛大地球深部研設置の KMA (KMADONNA II) を使用した。アンビルには、TEL1.5 mm の SD アンビルを使用した。温度は W-Re の熱電対を用いて測定した。出発物

質には予め合成した  $(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{SiO}_3$  及び  $\text{FeSiO}_3$  を使用した。ランタクロマイトをヒーターとして使用し、圧力は金の状態方程式を用いて決定を行った。

### 3. 結果

60 GPa 付近において 2300 K の発生に成功し、加熱保持中の温度の変動は、5 K 程度であり、下部マントルにおいて地球の地温勾配を再現することが可能となった。

$(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{SiO}_3$  を用いた場合、64 GPa まで、ブリッジマナイト、マグネシオウスタイト、スティショバイトの生成を観察した。ブリッジマナイト中の  $\text{FeSiO}_3$  成分は温度・圧力の増加とともに増加し、60 GPa、2000 K において最大 38 mol% も固溶することが判明した。 $\text{FeSiO}_3$  を出発物質として使用した結果、50 GPa までウスタイト、スティショバイトに分解し、 $\text{FeSiO}_3$  組成のペロブスカイトは観察されなかった。この結果は、Stixrude and Lithgow-Bertelloni (2011) で報告された理論計算結果と一致する。

Keywords: bridgmanite, multianvil apparatus, high temperature generation

\*Corresponding author: arimoto@sci.ehime-u.ac.jp

# アンチゴライト-オリビン二相系の 高圧下における変形組織の観察

池原 舞, 久保 友明 (九大・理・地惑)

## Deformation texture of two-phase aggregates of antigorite and olivine at high pressure

Mai Ikehara\* and Tomoaki Kubo (Dept. Earth & Planet. Sci., Fac. Sci., Kyushu Univ.)

### はじめに

稍深発地震は岩石の脆性-塑性転移を超えた深さ約 60-300 km (2-10 GPa) で発生しているため、その断層形成メカニズムについて多くの議論が交わされている。有力な仮説の一つにアンチゴライトの脱水脆性化が挙げられるが、高圧下における断層形成条件は未だに明確になっていない。過去の研究では、アンチゴライト単相を対象とした比較的低下下 (<2 GPa) での一軸圧縮変形実験が多く行われていることをふまえ、本研究では、アンチゴライトとオリビンの二相系を対象とした高圧下 (5 GPa) におけるせん断変形実験を行い、その回収試料の微細組織観察を行った。

### 実験手法

高圧変形実験には九州大学設置の Deformation-DIA 型高圧変形装置を用いた。出発物質には、長崎県川原木場産のアンチゴライトとサンカルロス産オリビン (体積比 3:7) の粉末混合体を 5 GPa, 400 °C で 1 時間の条件で焼結した円盤状試料を用意した。斜め 45 度に切り出した二つの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ピストンでその試料を挟み込み、高圧下で歪みが 1 を超えるような大歪みのせん断変形実験を試みた。せん断歪みを可視化するために strain marker として Au 箔を入れている。変形実験は 5 GPa, 400 °C において上下アンビルの変位速度を一定 (200  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) にし

て行い、回収試料の変形組織を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察した。比較のため、同じ温度圧力条件で、変形を行う直前に回収した実験試料、アンチゴライト単相を用いた変形実験試料、一軸圧縮変形を行った試料の観察も行った。

### 結果および考察

二相系せん断変形後に回収した試料には  $\gamma=1.6-3.7$  の大歪みが見られた。試料内の歪み量には偏りがあり、脆性的な組織と塑性的な組織の両方が観察された。歪みは特に試料中心部に集中しており、そこではアンチゴライトとオリビンともに激しい塑性変形を示すようなせん断変形帯が形成されていた。また、試料全体にわたる大きな亀裂も見られたが、このような亀裂は、変形を行う直前に回収した試料 ( $\gamma=0.95$ ) にも見られたっており、このような脆性的な組織のほとんどは、常温加圧時に形成された可能性が大きい。一方で、一軸圧縮変形後の試料にはせん断変形帯のような局所変形は観察されず、本研究では二相系の大歪み領域に特有な局所変形が起きたことが示唆される。現在、常温加圧時に試料が変形しないように実験セルを改良するとともに放射光 X 線その場観察法による実験を進めている。今後、AE (Acoustic Emission) 測定も同時に行いながらせん断不安定化が起こる条件を明らかにしたい。

Keywords: Antigorite, olivine

\*Corresponding author: m.ikehara.011@s.kyushu-u.ac.jp



## R3-P05

# 高温高压下における鉄水素化物中の水素含有量と体積の圧力-体積-温度挙動

生田 大穰\* (東北大・理・地学), 大谷 栄治 (東北大・理・地学), 佐野 亜沙美 (J-PARC・MLF), 柴崎 裕樹 (東北大・FRIS), 寺崎 英紀 (大阪大・理・宇宙地球科学), 袁 亮 (東北大・理・地学), 服部 高典 (J-PARC・MLF)

## Pressure-volume-temperature behaviors for hydrogen content and volume in iron hydride at high pressure and high temperature

Daijo Ikuta\* (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.), Eiji Ohtani (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.), Asami Sano-Furukawa (MLF, J-PARC), Yuki Shibasaki (FRIS, Tohoku Univ.), Hidenori Terasaki (Dept. Earth and Space Sci., Osaka Univ.), Liang Yuan (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.), Takanori Hattori (MLF, J-PARC)

地球マントル下の外核はニッケルを10%前後含む鉄-ニッケル合金を主成分として構成されていると考えられているが、観測される核の密度は鉄-ニッケル合金より10%程度低く、その要因として鉄-ニッケル合金にいくつかの軽元素が含有されていると考えられている。地球核の特性を解明するために、これまでも音速測定、状態方程式の決定あるいはそれらの理論計算を通じて、地球核における化学組成を定量化しようとする多くの研究が行われてきた。軽元素の候補としては、硫黄、シリコン、酸素、炭素、そして水素が有力な候補として挙げられている。

鉄水素化物( $\text{FeH}_x$ )に関する研究はこれまでも様々な手法で行われてきたが、水素に代表される軽元素は従来のX線回折法等の手法では直接観測することが困難である。軽元素を直接観測する手段としての中性子回折法においても、軽水素は強い干渉性散乱を有するため、 $\text{FeH}_x$ の研究は軽水素を重水素へと置換し干渉性散乱を抑制することで行われてきた。従って、 $\text{FeH}_x$ の水素の体積とその含有量の議論は、鉄-重水素化物の研究と、鉄以外の金属水素化物の研究結果を基に仮定されており、直接観察を伴っていない仮

定は、例えば $\text{FeH}_x$ の体積から水素含有量を推察する際に不確かさをもたらしてきた。

本研究では高温高压下での $\text{FeH}_x$ の水素の体積とその含有量を定量化するため、J-PARC 高压ビームライン(BL11-PLANET)を利用して $\text{FeH}_x$ 中の水素の直接観察実験を行った。実験は~4、6、8、11GPaの各等圧条件下において300-1200Kの温度範囲で行われ、 $\text{FeH}_x$ の高压および高温相である二重六方最密充填(dhcp- $\text{FeH}_x$ )相と立方最密充填(fcc- $\text{FeH}_x$ )相の中性子回折パターンを観察した。 $\text{FeH}_x$ の構造と水素の含有量はリートベルト法によりGSASソフトウェアを用いて最適化を行い、結果、以下の点を明らかにした。

1. fcc- $\text{FeH}_x$ の水素含有量は3-10GPaの圧力範囲内において圧力増加に伴い $x=1$ まで急激に増加し、 $\text{FeH}_x$ の水素含有量とその体積増加の間には強い関係性が見られた。

2. 鉄-チタン合金等の水素吸蔵合金に見られるように、格子欠陥部位に水素が導入されることでdhcp- $\text{FeH}_x$ 相は>10GPaの圧力下において $x>1$ を超える水素を取り込んでいることを観察した。

Keywords: iron hydride, neutron diffraction, High pressure

\*Corresponding author: [dikuta@tohoku.ac.jp](mailto:dikuta@tohoku.ac.jp)

## Isotopic signature and nano-scale texture of cesium-rich micro-particles: Release of uranium and fission products from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

J. IMOTO<sup>1</sup>, A. OCHIAI<sup>1</sup>, G. FURUKI<sup>1</sup>, K. HORIE<sup>2,3</sup>, M. TAKEHARA<sup>2</sup>, S. YAMASAKI<sup>4</sup>,  
K. NANBA<sup>5</sup>, T. OHNUKI<sup>6</sup>, G.T.W. LAW<sup>7</sup>, B. GRAMBOW<sup>8</sup>, R.C. EWING<sup>9</sup>,  
AND S. UTSUNOMIYA<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, 819-0395 Japan (\*utsunomiya.satoshi.998@m.kyushu-u.ac.jp)

<sup>2</sup>National Institute of Polar Research, Tokyo 190-8518, Japan

<sup>3</sup>Department of Polar Science, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), 190-8518, Japan

<sup>4</sup>Faculty of Pure and Applied Sciences and Center for Research in Isotopes and Environmental Dynamics, University of Tsukuba, 305-8577 Japan

<sup>5</sup>Department of Environmental Management, Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University, 960-1296 Japan

<sup>6</sup>Laboratory for Advanced Nuclear Energy, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550, Japan

<sup>7</sup>Centre for Radiochemistry Research, School of Chemistry, The University of Manchester, Manchester, M139PL, UK.

<sup>8</sup>SUBATECH, IMT Atlantique, the University of Nantes CNRS/IN2P3, Nantes 44307, France

<sup>9</sup>Department of Geological Sciences and Center for International Security and Cooperation, Stanford University, Stanford, CA 94305-2115 USA

Highly radioactive cesium-rich microparticles (CsMPs) released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) are nano-scale chemical fingerprints of the 2011 tragedy. U, Cs, Ba, Rb, K, and Ca isotopic ratios were determined on three CsMPs (35–780 Bq) collected within ~10 km from the FDNPP to determine the CsMPs' origin and mechanism of formation. Apart from crystalline Fe-pollucite, CsFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, CsMPs are comprised mainly of Zn–Fe-oxide nanoparticles in a SiO<sub>2</sub> glass matrix (up to ~30 w% of Cs and ~1 wt% of U mainly associated with Zn–Fe-oxide). The <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U values in two CsMPs; 0.030 (±0.005) and 0.029 (±0.003), are consistent with that of enriched nuclear fuel; but with a higher than average burnup estimated by a ORIGEN code and lower than non-irradiated fuel suggesting non-uniform volatilization of U from melted fuels with different levels of burnup, followed by sorption onto Zn–Fe-oxides. The nano-scale texture and isotopic analyses provide a partial record of the chemical reactions that occurred in the fuel during meltdown. Also, the CsMPs are identified as an important transportation medium for the release of radionuclides as a respirable form.

## 福島第一原子力発電所から環境中に放出された 燃料フラグメント

落合朝須美(九大), 井元純平(九大), 古木元気(九大), 池原遼平(九大), 末武瑞樹(九大), 山崎信哉(筑波大), 大貫敏彦(東工大), Bernd Grambow (ナント大), Gareth T. W. Law (マンチェスター大), Rodney C. Ewing (スタンフォード大), 宇都宮聡(九大)

### Nuclear fuel fragments released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

Asumi Ochiai\* (Kyushu Univ.), Junpei Imoto (Kyushu Univ.), Genki Furuki (Kyushu Univ.), Ryohei Ikehara (Kyushu Univ.), Mizuki Suetake (Kyushu Univ.), Shinya Yamasaki (Univ. of Tsukuba), Toshihiko Ohnuki (Tokyo Tech), Bernd Grambow (Univ. of Nantes), Gareth T. W. Law (Univ. of Manchester), Rodney C. Ewing (Stanford Univ.), and Satoshi Utsunomiya (Kyushu Univ.)

Ongoing decommissioning of the damaged reactors at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) must address the most challenging issue: the removal of melted fuel. A first priority is to know the physical and chemical properties of the mixture of the melted fuel, corium, and structural materials, debris. We report, for the first time, the nano- to atomic-scale characteristics of the nano-scale fragments of nuclear fuels that were released from FDNPP.

Nano-fragments of an intrinsic U-phase were discovered closely associated with radioactive cesium-rich microparticles (CsMPs), which were found in paddy soils within ~4 km of the FDNPP. The thin foils of the samples were prepared using a focused ion-beam and observed using scanning transmission electron microscopy.

The nano-fragments of debris are either encapsulated by or attached to the CsMPs and occur in two different forms; (i)  $\text{UO}_{2+x}$  nanocrystals ~70 nm in size are embedded in a magnetite nanocrystal, ~400 nm in size. The structural relation indicates epitaxial growth of euhedral magnetite over previously crystallized  $\text{UO}_{2+x}$  nanocrystals that initially precipitated within the melted Fe-oxide. Further, trace amounts of fissionogenic Tc and Mo are distributed on the surface of magnetite. (ii) isometric  $(\text{U,Zr})\text{O}_{2+x}$  nanocrystals occur, ~200 nm in size. The U/(U+Zr) molar ratio ranges from 0.14-0.91. Also present are several pores, ~6 nm, within the nanocrystal, indicating the entrapment of vapors or fission gasses during crystallization. These results document the heterogeneous physical and chemical properties of debris at the nanoscale, reflecting the complex thermal processes during debris formation. The CsMPs are an important medium for the transport of debris fragments to the environment as a respirable fraction.

福島第一原子力発電所(FDNPP)の炉内に残る熔融燃料は、原子炉の構成物質と反応しデブリを形成していると考えられる。本発表では FDNPP から放出されたデブリのナノフラグメントを~4 km 圏内で採取した試料の中から単離し、電子顕微鏡により微細分析した結果を公表する。全てのデブリフラグメントは放射性セシウム含有微粒子(CsMP)とともに存在しており、二種類の性状が見られた。一種類目は~70 nm のウラニナイト( $\text{UO}_{2+x}$ )粒子がエピタキシャル成長した~400 nm のマグネ

タイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )の自形結晶に包まれて存在していた。二種類目は~200 nm のジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )とウラニナイトの等軸晶系の共融混合物で、U と Zr の混合比は 0.14-0.91 とばらつきがあった。これらの情報は、炉内で起きた反応や現在の炉内の状況を知る手掛かりとなるとともに、デブリフラグメントが吸引可能な大きさの粒子となって FDNPP から環境中へ飛散し運搬されたことが明らかになった。

**Keywords:** Fukushima Daiichi nuclear power plant, cesium-rich micro-particle, debris fragment

**\*Corresponding author:** a.ochia@chem.kyushu-univ.jp

## 局所分析による風化黒雲母中のバーミキュライト層と鉄価数の空間分布に関する考察

菊池亮佑<sup>1</sup> 向井広樹<sup>1</sup> 市村康治<sup>1</sup> 高橋嘉夫<sup>1</sup> 酒井陽一<sup>2</sup>  
小暮敏博<sup>1</sup> (1. 東大院 理・地惑、2. 大同大 化)

### Spatial distribution of vermiculite layers and Fe valence states in weathered biotite investigated by microanalytical techniques

Ryosuke Kikuchi\*, Hiroki Mukai<sup>1</sup>, Koji Ichimura<sup>1</sup>, Yoshio Takahashi<sup>1</sup>, Yoichi Sakai<sup>2</sup> and Toshihiro Kogure<sup>1</sup> (1. Univ. Tokyo, 2 Daido Univ.)

Spatial distribution in chemical compositions and Fe valence states within weathered biotite grain were examined through microanalytical techniques of FE-EPMA and  $\mu$ -XAFS. Different packets of vermiculite- and biotite-like were found to be interstratified at each interval of  $\sim 5 \mu\text{m}$ , there was no difference in Fe-K XANES spectra obtained from those respective packets. These results suggest that vermiculitization is not necessarily associated with layer charge reduction in weathered biotite.

これまでの黒雲母の風化過程の研究では、バルクでの化学組成・鉄価数の測定と高分解能透過型電子顕微鏡による直接構造観察がそれぞれ個別に行われてきたが、微小領域でこれらの関係性を示す情報は乏しい。一般に八面体シート中の鉄の酸化はケイ酸塩層の層電荷を減少させ、層間の $\text{K}^+$ の溶出やイオン交換による水和化（バーミキュライト化）に影響すると考えられているが、本研究ではFE-EPMAと $\mu$ -XAFSを用いた微小領域分析に基づいて黒雲母粒子内部における組成不均一性と鉄価数分布の関係を調べた。

福島県東部の古期阿武隈花崗岩の風化帯露頭から採取した黒雲母粒子の薄片試料を作製し、電界放出型電子線マイクロアナライザ（FE-EPMA）による特性X線マッピング及び定量分析を行った。また、放射光を用いた

マイクロX線吸収微細構造（ $\mu$ -XAFS）によって鉄の価数とその分布を調べた。

一部の試料では $5 \mu\text{m}$ 前後の間隔で層間がCaとなったバーミキュライト層と層間がKの黒雲母層のパケットが数 $\mu\text{m}$ の粒子全体で互層しており、バーミキュライト層の部分では層電荷が黒雲母部分よりも約7-12%低いことが示唆された。一方、Fe-K端のXAFSのスペクトルからは隣接するバーミキュライト-黒雲母の各パケット間で有意な違いは確認できず、むしろ雲母粒子の端の方で内部よりも酸化されていることを示した。鉄酸化によるケイ酸塩層の層電荷の減少は粒子端面から徐々に進行するが、イオン交換によって形成されるバーミキュライト層の分布とは完全には一致しないと考えられる。

Keywords: biotite, vermiculite, weathering, EPMA, XAFS

\*Corresponding author: rkikuchi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

# 鉱物の溶解にともなう pH 変化の 2 次元イメージング

川野 潤(北大院理)\*・西村 楓(北大理)・豊福高志・長井裕季子・河田佐知子  
(JAMSTEC)・Henry Teng(ジョージワシントン大)・永井隆哉(北大院理)

## Visualization of pH distribution around dissolving minerals

Jun Kawano\*, Kaede Nishimura (Hokkaido Univ.), Takashi Toyofuku, Yukiko Nagai,  
Sachiko Kawada (JAMSTEC), Henry Teng (The George Washington Univ.), and  
Takaya Nagai (Hokkaido Univ.)

### はじめに

水溶液中における鉱物の溶解メカニズムを理解することは、地質環境を考える上で重要な鉱物風化プロセスを明らかにするために必須である。溶解反応には、周囲の環境の pH 変化を伴うものも多いため、バルクの溶液の pH 変化を測定することにより解析が行われてきたが、詳細なカイネティクスの理解には、結晶表面近傍で pH を局所測定することが必要である。これまで、いくつかの手法により結晶表面における pH の局所測定が試みられてきたが、1 点における pH 変化を測定するものであったり[1]、複雑な解析を必要としていた[2]。しかし、溶解反応の全体像を理解するには、反応にともなう結晶表面近傍の pH 変化を 2 次元的にイメージングすることが最も有効であると考えられる。本研究においては、 $\text{CaCO}_3$  多形の溶解を例とし、pH によって異なる蛍光を示す試薬を用いた可視化を行うことにより、そのメカニズムを明らかにすることを試みた。

### 実験手法

pH の可視化にあたっては、pH によって異なる蛍光を示す代表的な試薬であり、有孔虫の石灰化の解析に用いられてきた HPTS(8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonic acid)を使用した[3,4]。2 種類の励起光に対する蛍光強度を測定して規格化し、既知の試料を測定して検量線を作成した。溶液には、HPTS を  $40\mu\text{M}$  含み、 $\text{NaCl}$  によりイオン強度を 0.1 に調整したものをを用いた。この溶液に結晶を浸漬させた

のち、15 秒間隔で 2 種類の励起光に対する蛍光像を撮影し、検量線に従って定量化することにより、pH の時間変化を示す連続画像を得た。

### 結果と考察

HPTS を含有する水溶液に炭酸カルシウム結晶を投入すると、その直後から結晶周囲の蛍光が変化するのが確認され、結晶の溶解とともに pH が変化していく様子を可視化・定量化することができた。その結果、結晶の角からの優先的な溶解は起こっておらず、ほぼ結晶外形に沿う形で溶解が進行することが明らかになった。また、結晶表面においては、急速に pH が上昇し、pH が 9 付近に達したところで一定となるが、表面から離れたところでは、やや遅れて徐々に pH が上昇していく。へき開面からなるカルサイトと、破断面からなるアラゴナイトの溶解実験を行って比較したところ、アラゴナイトの方が溶解速度は圧倒的に速く、表面付近においてはやや高い pH で一定となった。このような無機的な溶解プロセスに伴う pH 変化の様子が明らかになったのは初めてであり、さまざまな系への応用が期待できる。

### 参考文献：

- [1] Fukura et al., (2004) J. Cryst. Growth, 269, 580. [2] Stack et al. (2001) Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 3055. [3] de Nooijer et. al., (2009) Proc. Nat. Acad. Sci., 106, 15374. [4] Toyofuku et al. (2017) Nat. Comm., 8:14145

Keywords: dissolution, pH, calcium carbonate

\*Corresponding author: j-kawano@sci.hokudai.ac.jp

## 微生物細胞の局在化で解明する

### 地球規模で進行する鉱物-水反応のフロント

鈴木庸平\*<sup>1</sup>

(東大・院理)

Life-water-mineral interactions in deep ocean and crustal environments

Suzuki, Y. \*<sup>1</sup>

(1. The University of Tokyo)

海洋の 80%近くは、水深 200 メートルの深海であり、そのアクセスの困難さから、多くの謎に包まれている。一方、海洋調査技術の発達により、船舶や潜水艇を用いた大水深からの試料採取も行われている。特に、海山表面の様々な水深で形成するマンガンクラストは、環境変動の影響を受けやすく、地球規模での海洋-固体地球間の元素分配に変化を生じる可能性が考えられる。しかし、100 万年間で 1 mm しか成長しないことが知られており、現在の海水から形成しているかさえ不明である。

海底面下には火成岩から成る海洋地殻が普遍的に存在し、中央海嶺での形成から沈み込むまでの 1 億年を超える期間に渡り、安定な生命-水-鉱物相互作用の場となり得る。形成年代が 1000 万年を超える海洋地殻が全体の 90%を占めるが、マグマの熱源を失い、空隙が二次鉱物で充填されるため、低温での岩石-水反応は進行しないと考えられている。仮に反応が進行していた場合でも、数百万年かけてゆっくり生成する反応産物を特定す

るのは不可能である。

上述の課題を解決するためには、反応が現在進行する場を、根拠を伴って提示することが不可欠であり、本研究では、固液界面に形成される微生物バイオフィームに着目した。その理由は、微生物は水の存在だけでなく、進行する化学反応が生育に不可欠であり、現在進行する岩石-水反応のフロントの一部を成すと考えられる。本研究は、潜水艇調査により採取した水深 3000 メートルのマンガンクラスト試料と海洋掘削で採取した海底下 100 メートルの玄武岩コア試料を対象に、固液界面や鉱物充填された亀裂中に形成する微生物バイオフィームの可視化とその部位のナノバイオ・鉱物学的解析を行った。

親水性樹脂を用いて作成した薄片に対して、光学顕微鏡、電子顕微鏡、顕微ラマン分光、二次イオン分析装置の分析手法を融合する上で必要な試料処理法や、手法の融合により何を明らかにできたかについて、本発表では紹介する。

Keywords : low-temperature reaction , solid-water interface, biofilm formation, microbe-mineral assemblage

\*Corresponding author : [yohey-suzuki@eps.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:yohey-suzuki@eps.s.u-tokyo.ac.jp)

## 粘土鉱物共存下での核酸塩基とリボースからヌクレオシド合成の可能性

橋爪秀夫（物・材機構）ベニーテン(ランドケア、新)、シャリーガースト(海洋研、蘭)、藤井和子（物・材機構）

### Possible formation of a nucleoside from a nucleobase and a ribose in the presence of a clay mineral

H.Hashizume \*(NIMS), B. K. G. Theng (Landcare Research, New Zealand), S. van der Gaast (Royal Netherlands Institute for Sea Research, The Netherlands), K. Fujii (NIMS).

**はじめに：**化学進化の過程を調べる上で核酸やタンパク質の生成についての研究は重要である。核酸は遺伝情報を持ち、タンパク質は機能を持つ。生命の起原研究ではタンパク質が先か核酸が先かという論争があったが、RNAに酵素としての機能を持つものが発見され、原始生命は遺伝情報と機能の両方を持ったRNAが利用されていたかもしれないと、RNA world仮説が提案された。RNAとタンパク質を比べると、タンパク質はアミノ酸がペプチド結合した高分子である。RNAは核酸塩基とリボース、リン酸より構成され、核酸塩基とリボースの1'位の水酸基が反応（ヌクレオシド）し、さらにリン酸がリボースの3'または5'位と反応（ヌクレオチド）し、ヌクレオチドを単位として、リン酸とリボースが3' 5'結合した高分子である。RNAの合成はタンパク質に比べて複雑である。RNAの構成分子から無生物的にヌクレオチドを合成し、高分子化することは容易ではない。そのため、最近ではシアン化合物やアルデヒド化合物と無機リン酸から直接ヌクレオチドの合成が行われた。

我々は核酸塩基とリボース、リン酸を用いて、ヌクレオチド合成を行うために、まず核酸塩基とリボースの反応を試みた。

**実験：**核酸塩基にはアデニン(Ad)を用いた。リボースはD-リボース(Rb)を用いた。粘土鉱物として、モンモリロナイト(Mt)、カオリナイト(Kn)を用いた。Mtの層間イオンを $Mg^{2+}$ に置換したもの(Mg-Mt)も用意した。AdとRbの $10\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 溶液 $5\text{ cm}^3$ をビーカーに注ぎ、粘土鉱物を $200\text{ mg}$ 加え、 $35$ から $50^\circ\text{C}$ のオーブンに入れ、試料を乾燥させた。乾燥した試料に約 $0.5\text{ cm}^3$ の脱イオン水を加え、再びオーブンに入れ、乾燥する操作を20回繰り返した。比較のために、 $10\text{ cm}^3$ の容器にAdとRbの溶液に見たし、粘土鉱物を加え、密閉し、オーブンに乾燥加水を行ったのと同

じ時間(5~7日間)保持し、反応を行った。また、乾燥加水による反応を窒素ガス中でも行った。粘土鉱物を加えない場合も比較のために行った。処理終了後、 $5\text{ cm}^3$ の脱イオン水をビーカーに加え、一晩放置し、遠心分離により粘土鉱物を除いた上澄み液をLC-MSにより分析した。アデノシン(As)の分子量が267であり、分析時、正電荷になることから分子量が268となる。クロマトグラフ上で試薬のAsと保持時間が同じで、分子量が268の成分をAsとし、Asの合成の有無を調べた。粘土鉱物はXRDにより測定された。

**結果：**AdとRb、Knが存在する場合、 $35$ から $50^\circ\text{C}$ の範囲で、空気中や窒素ガス中の両条件で、Asは合成された。Mtを用いた時では窒素ガス中ではAsは合成されたが、空気中ではほとんど検出できなかった。しかしながら、Mg-Mtでは用いた温度条件、空気中や窒素ガス中でAsは合成された。粘土鉱物を含まない場合、空気中では用いた温度範囲でAsはわずかに合成されていたが、窒素ガス下では $35^\circ\text{C}$ のみで検出された。また、蒸発と加水しない水溶液をオーブンで加熱した条件では、Knが存在した $35$ と $40^\circ\text{C}$ ではAsは合成されていたが、それ以上の高温ではAsの合成は見られなかった。これらのことから、KnはAdとRbからAsを合成するための良い触媒と言える。またMtに $Mg^{2+}$ を置換したMg-MtもKnと同様、触媒作用がある。空気と窒素ガス中での反応の違いはほとんどなかった。粘土鉱物の有無では粘土鉱物を含む場合は収率が高くなる傾向があった。水溶液内での反応ではほとんど合成がされないことが分かった。回収したMtやMg-MtをXRDで測定すると、相対湿度が10%でMtの層間は実験処理前よりも広がっており、AdまたはAsが層間に入ったと考えられる。空気中で処理した実験では生成物がMtの層間に存在する可能性がある。



## 造礁サンゴ骨格形成に 共生藻と海水 Mg/Ca モル比が与える影響

甕聡子 (JAMSTEC), 川野潤 (北大・理), 波利井佐紀 (琉大・熱生研), 兒玉優 (MWJ), 富岡尚敬, 伊藤元雄 (JAMSTEC), 渡邊剛, 永井隆哉 (北大・理)

### Influence of symbiotic algae and Mg/Ca molar ratio in seawater on biomineralization of scleractinian coral skeleton

Satoko Motai \*(JAMSTEC), Jun Kawano (Hokkaido Univ.), Saki Harii (Ryukyu Univ.), Yu Kodama (MWJ), Naotaka Tomioka, Motoo Ito (JAMSTEC), Tsuyoshi Watanabe, Takaya Nagai (Hokkaido Univ.)

造礁サンゴは体内に共生藻をもち、熱帯・亜熱帯の浅海に生息する。海水から $\text{CaCO}_3$ が鉱物として析出する場合、海水のMg/Caモル比 $<2.0$ ではカルサイトとして析出するが、 $2.0$ 以上では熱力学的に常温常圧では準安定相とされるアラゴナイトが析出しやすくなる。 $\text{CaCO}_3$ の化学組成を持つサンゴ骨格も現在の海水(Mg/Ca=5.2)ではアラゴナイトのみで形成される。一方、白亜紀の海水はMg/Caが $1.0$ 近辺であったため、その骨格はカルサイトのみから形成されていた (Stolarski et al., 2007)。これより、Mg/Caはサンゴ骨格の鉱物相に影響を与える重要な因子であることがわかる。しかし、カルサイト骨格形成が見込まれるMg/Ca $<1.0$ で、共生藻のいる現生サンゴを用いて再現実験を行うと骨格にアラゴナイトが $50\%$ 以上含まれる (Higuchi et al., 2014)。それゆえ、Mg/Ca以外に骨格結晶構造に寄与する因子（この場合は共生藻の存在）があると考えられる。しかし、サンゴと共生藻の共生関係が白亜紀に成立していたかは分かっていない。そこで本研究ではMg/Caに加え、共生藻の有無によるサンゴ骨格の結晶構造への影響を評価することを目的とした。

サンゴ (*Acropora* sp.) を飼育することで共生藻のないサンゴを得た。サンゴは Mg/Caの異なる海水 (Mg/Ca =  $0.6 - 5.0$ ) で約1週間飼育した。生体部を除去した骨格試料を1個体ごと微小部X線回折 ( $\mu\text{XRD}$ ) により鉱物同定し、その後集束イオンビーム装置 (FIB) による薄膜試料製作を経て、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い結晶組織を観察した。

その結果、共生藻なしでMg/Ca $<1.0$ で飼育

したサンゴ骨格はカルサイト単相であった。このことは、サンゴが骨格を形成する際に共生藻の有無が骨格の結晶構造に影響することを示唆する。また、 $\mu\text{XRD}$ の2次元回折像とTEM観察から、Mg/Ca $>1.0$ で形成された2相混合の骨格中では、カルサイトの結晶粒径がアラゴナイトよりも全体的に大きいことが示された。

生物の関与しない無機析出実験では、 $\text{CaCO}_3$ はMg/Ca $<1.0$ の条件下においてカルサイト構造をとる (Morse et al., 1997)。カルサイト骨格を持つサンゴは、飼育時の海水環境 (Mg/Ca $<1.0$ ) が反映されたため、無機的な $\text{CaCO}_3$ 結晶の析出が起きていると考えられる。一方、Mg/Ca $>1.0$ で飼育したサンゴは結晶粒径の異なる2相の $\text{CaCO}_3$ で構成される。このようなミクロスケールの結晶構造に大きな違いが観察されるにも関わらず、サンゴ骨格は隔壁・底盤の基本骨格構造をもち、共生藻がいるサンゴ個体となら違いはなかった。そのため骨格構造の構築は、Mg/Caや共生藻の存在の関係よりもサンゴ自身により強く制御されていると考えられる。今後は、より詳細なTEM観察やNanoSIMSの微量元素イメージングを組み合わせたような分析アプローチを進める必要がある。

Stolarski J, Meibom A, Przenioslo R, et al., 2007 Science 318:92-94

Higuchi T, Fujimura H, Yuyama I, et al., 2014, PLoS One [doi:10.1371/journal.pone.0091021]

Morse WJ, Qiwei W, Mai TY, 1997, Geology 25:85-87

Keywords: scleractinian coral, biomineralization, symbiotic algae

\*Corresponding author: smotai@jamstec.go.jp

# Hydromagnesite, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の熱分解による相変化

山本弦一郎\*・興野純・田村知也（筑波大学・生命環境）

Phase change of hydromagnesite,  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  by thermal decomposition

Gen-ichiro Yamamoto\*, Atsushi Kyono, Tomoya Tamura (Univ. of Tsukuba)

【はじめに】 地球の歴史において大気中の二酸化炭素濃度は環境に大きな影響を及ぼし、氷期と間氷期のサイクルの要因の一つとされている。そして現在、地球温暖化には大きな関心が寄せられ、大気中の二酸化炭素を削減する試みがなされている。二ノ宮ほか(2007)は、二酸化炭素を地下水に注入し、二酸化炭素を鉱物として地下に固定すること（炭酸塩地中貯留）を目的として実験を行った。一連の研究から炭酸塩鉱物の炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムが注目されており、その中でも、炭酸マグネシウムの水和物は、水溶液中において、容易に沈澱することが知られている。炭酸マグネシウム水和物における代表的な鉱物には、nesquehonite,  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  や hydromagnesite,  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  が挙げられるが、nesquehonite については、熱分析や高温 XRD 測定が行われているにもかかわらず、hydromagnesite に至っては、熱分析のみが行われているに留まっている。したがって、hydromagnesite の高温状態における相変化を知ることは、物質科学は勿論のこと、地球温暖化対策の技術開発においても重要なテーマである。そこで、本研究では、高温状態における hydromagnesite の相変化について明らかにするために、その場高温粉末 X 線回折測定を行った。

【実験方法】 実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設にある BL-8B ステーションにおいて、その場高温粉末 X 線回折測定を行った。試料には合成した hydromagnesite を使用し、厚さ 1mm の銅版に開けた 2mm のホールに詰め、それを加熱試料台にセットし、室温から 320℃まで 30℃刻みで測定を行った。

Keyword: phase change, hydromagnesite, in-site high temperature x-ray diffraction, decomposition

\*Corresponding author: g-yamamoto@geol.tsukuba.ac.jp

【結果】 図 1. に示すように、室温から 170℃までピークに大きな変化はみられなかった。200℃では、測定されたピークの強度が減少し、290℃では、ほとんどのピークが消失した。そして、320℃において新たなピークが出現した。

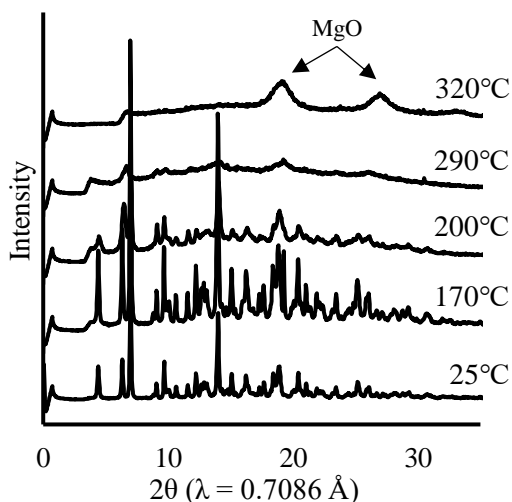
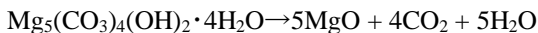


図 1. その場高温 XRD 測定の結果

【考察】 以上の結果から、hydromagnesite は 170℃までその相を安定に保つことができると考えられる。そして、200℃に達すると、ピークの強度が減少し、290℃に達すると、hydromagnesite とは異なる相へと変化した。ところが、320℃になると新たなピークが出現し、最終的に hydromagnesite は, magnesite,  $\text{MgCO}_3$  を経ずに, periclase,  $\text{MgO}$  へと変化したと考えられる。よって、hydromagnesite は 300℃を越える高温下において下記の反応が進行するものと示唆される。



# 鉄還元細菌の培養過程で生成する Green rust の格子定数の変化

眞鍋達郎\*・小西博巳(新潟大学理学部地質科学科)

## Variation in lattice constants of green rust generated by microbial iron reduction

Tatsuro Manabe\* and Hiromi Konishi (Department of Geology, Niigata University)

Green rust (GR)は2価と3価の鉄から構成される層状の水酸化鉱物である。酸化還元的に柔軟性をもつことから、汚染物質の吸着材や還元剤としての役割が期待される。また、縞状鉄鉱層にみられる鉄鉱物の主要なプレカーサーとしての可能性が指摘[1]されており、GRの還元状態による吸着能の変化や、鉱物種の変化について注目されている。

GRは酸化還元的に柔軟性を持ち、ほとんどの鉄が酸化された状態 ( $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{total}} \sim 1$ )のferric GRが報告されている。Ferric GRは通常のGR ( $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{total}} = 1/3$ )より格子定数が小さい[2]。

合成した2-line ferrihydriteにケイ酸、亜ヒ酸、ヒ酸を吸着させたものを鉄還元バクテリアに与えて培養する実験、また合成したferrihydriteを、リン酸を含む培地でバクテリア培養する実験を行った。培養開始後3日から数か月の培養期間を経た試料をXRD分析した。

いずれの実験においても、ferrihydriteが

還元され、GRが生成し、magnetiteやchukanovite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_3\text{OH}$ )が生成する場合もあった。

GRはEDX分析からcarbonate GRであることが確認されたが、 $d(003)=7.5\text{Å}$ 前後と、 $d(003)=7.3\text{Å}$ 前後の2種類のピークがみられた。これらの2つのピークは、GRを構成するFeの酸化還元状態が異なることを反映していると考えられる。2種のGRの生成するタイミングと各種鉱物の生成、溶存Feプロファイルの関係性を検討した。

培養開始後Green rustがはじめて検出される段階や、GRが小規模に生成するときには、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ の多いGRが生成する傾向にある。Magnetiteやchukanoviteといった $\text{Fe}^{\text{II}}$ を含む鉱物の生成を伴うときより $\text{Fe}^{\text{III}}$ の多いGRが優勢となる。 $\text{Fe}^{\text{III}}$ からなるferrihydriteから出発してバクテリアの鉄還元が起きると、GR生成に寄与する $\text{Fe}^{\text{II}}$ が制限され、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ の多いGRが生成すると考えられる。

[1] Halevy et al. (2017) *Nature geoscience*, **10**, 135-139.

[2] Jorand et al. (2007) *Applied Microbiology*, **45**, 515-521.

Keywords: iron-reducing bacteria, green rust, 2-line ferrihydrite, arsenate, arsenite

\*Corresponding author: f17n003c@mail.cc.niigata-u.ac.jp

# 非晶質炭酸マグネシウムの安定性における アルカリ金属イオンの影響

田中 淳也<sup>1\*</sup>・川野 潤<sup>1</sup>・永井 隆哉<sup>1</sup>・Henry Teng<sup>2</sup>

(1. 北大院・理, 2. ジョージワシントン大学)

## The effect of electrolyte cation

## on the stability of Amorphous Magnesium Carbonate

Jun-ya Tanaka<sup>1\*</sup>, Jun Kawano<sup>1</sup>, Takaya Nagai<sup>1</sup>, Henry Teng<sup>2</sup>

(1. Faculty of Science, Hokkaido Univ., 2. Department of Chemistry, The George Washington Univ.)

Amorphous magnesium carbonates (AMC) were synthesized from salts of different alkali metals and the resultant AMCs showed varying stability. Specifically, while the AMC from  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  transformed into nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) in a span of days, those from larger cations such as  $\text{Cs}^{2+}$  remained stable for months. These findings may shed light on the processes of magnesium carbonation in the context of dioxide capture and storage.

### 背景

magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ) はマグネシウムイオンと炭酸イオンが結合することで形成するため、二酸化炭素のリザーバーとして期待されている。しかし、過飽和な水溶液から沈殿実験を行った場合、常温常圧下において最も安定な magnesite は形成されず、準安定相である nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) や hydromagnesite ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) など、多種の水和物が形成される。さらに近年、これらの炭酸マグネシウム水合物の前駆物質として、非晶質炭酸マグネシウム (Amorphous Magnesium Carbonate; AMC) が形成されると報告されたが[1]、どのような条件でどのような水合物に転移するのかなどは解明されていない。水溶液から AMC を経由するような炭酸マグネシウムの形成プロセスを理解することは、二酸化炭素を炭酸塩として固定化するという観点から重要である。本研究において、異なるアルカリ金属イオンを含む溶液から AMC を合成し、水合物への結晶化を解析したところ、用いたアルカリ金属イオンによって形成した AMC の安定性が異なることが明らかになったため、その詳細を報告する。

### 実験手法

本研究では Mg 溶液と  $\text{CO}_3$  溶液を混合することにより炭酸マグネシウムを合成する。Mg 溶液には 0.2 M の  $\text{MgCl}_2$  水溶液を、 $\text{CO}_3$  溶液には 0.2 M の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  水溶液を用いて混合し、沈殿物を 4 時間後に濾過、乾燥させることで 4 種の粉末試料とした。相同定は粉末 X 線回折、透過型電子顕微鏡、赤外分光法により行い、熱分析により脱水和、脱炭酸反応を解析した。

### 結果と考察

粉末 X 線回折と透過型電子顕微鏡の回折像、水の伸縮振動に対応する赤外吸収ピークの存在から、合成した炭酸マグネシウムは含水の AMC であることが確認された。Na, K, Rb, Cs を用いて合成された AMC をそれぞれ  $\text{AMC}_{\text{Na}}$ 、 $\text{AMC}_{\text{K}}$ 、 $\text{AMC}_{\text{Rb}}$ 、 $\text{AMC}_{\text{Cs}}$  とする。これらを大気中に静置すると、 $\text{AMC}_{\text{Na}}$ 、 $\text{AMC}_{\text{K}}$  では形成後数日で結晶化が起り、nesquehonite に相転移する一方で、 $\text{AMC}_{\text{Rb}}$ 、 $\text{AMC}_{\text{Cs}}$  は比較的安定で、数か月経過後も結晶化が起らない。このことから、沈殿が起こる際に溶液中に存在するアルカリ金属イオンの違いによって、AMC の安定性が異なることが明らかになった。さらに熱分析を行った結果、すべての AMC において、約 450°C 付近で脱炭酸反応と考えられる大幅な質量減少が見られたが、 $\text{AMC}_{\text{Rb}}$ 、 $\text{AMC}_{\text{Cs}}$  においてはさらに、それぞれ約 750、700°C で僅かな質量減少が確認された。これらの結果は Rb, Cs が AMC 中に残留していることを示している。炭酸カルシウム系では、非晶質炭酸カルシウム (ACC) に含まれるマグネシウムイオンが ACC を安定化させるという数多くの報告がなされているが[2]、本研究では、イオン半径の大きいアルカリ金属イオンが AMC 中に存在することで局所構造が変化し、AMC の安定性に影響を与えている可能性が高い。

### 参考文献：

- [1] A.V. Radha, et al., (2012) Geochim. Cosmochim. Acta, 90, 83-95.
- [2] Yael Politi, et al., (2010) Chem. Mater., 22, 161-166.

Keywords: amorphous, magnesium carbonate

\*Corresponding author: j-tanaka@sci.hokudai.ac.jp

## R4-P05

### *Cupriavidus metallidurans* が沈殿する金粒子の特徴

麓谷萌音・小西博巳\* (新潟大学理学部地質科学科)

#### TEM characterization of gold particles precipitated by *Cupriavidus metallidurans*

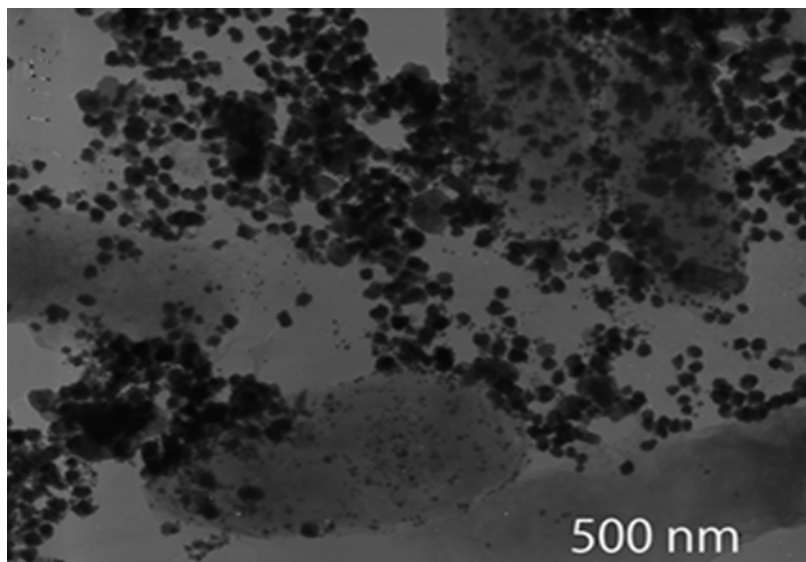
Mone Fukiya and Hiromi Konishi\* (Department of Geology, Niigata University)

*Cupriavidus metallidurans* はオーストラリアの砂金から分離されたバクテリアであり、溶液中の金を金粒子として沈殿することができる。金の二次的生成に関与している可能性が指摘されている。砂金が *Cupriavidus metallidurans* により生成した可能性を検討するために、*Cupriavidus metallidurans* の活動により沈殿した金の形態的、組成的な特徴を検討した。

30  $\mu$  M の AuCl<sub>3</sub> を含む培地でバクテリアを1週間培養すると、~50nm の金粒子が

バクテリア表面やバイオフィルムに付着して沈殿した。金粒子は、単結晶ではなく、2, 3の結晶が接合した多結晶である。さらに、それらの金粒子が配向接合している場合がある。

30  $\mu$  M の AuCl<sub>3</sub> と 30  $\mu$  M の AgNO<sub>3</sub> を含む培地でのバクテリアの1の週間培養でもバクテリアは死滅せず、金粒子を沈殿した。また、銀を含む粒子もわずかではあるが沈殿した。EDX分析では金粒子には銀はほとんど含まれない。



Keywords: *Cupriavidus metallidurans*, gold nanoparticles, gold nuggets

\*Corresponding author: hkonishi@geo.sc.niigata-u.ac.jp

## 地衣類－溶岩界面のナノスケール解析による 土壌生成プロセスの解明

田村 知也<sup>1\*</sup>, 興野 純<sup>1</sup>, 癸生川 陽子<sup>2</sup>, 高木 壮大<sup>1</sup> (<sup>1</sup>筑波大, <sup>2</sup>横浜国立大)

### Nano-scale observations of interface between lichen and basaltic lava

T. Tamura<sup>1\*</sup>, A. Kyono<sup>1</sup>, Y. Kebukawa<sup>2</sup>, S. Takagi<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Univ. of Tsukuba, <sup>2</sup>Yokohama National Univ.)

**はじめに:** 火山噴火に伴って流出した溶岩の表面には、地衣類がパイオニアプラントとして定着する(Jackson, 1971). 地衣類とは藻類と菌類が共生した独立栄養生物であり、岩石への菌糸の貫入による物理的風化や、岩石と地衣類の代謝産物の反応による化学的風化によって、岩石の風化を促進する(Chen et al., 2000). Vingiani et al., (2013)は、偏光顕微鏡や走査型電子顕微鏡(SEM)によって、ミクロスケールの細粒な生成物が地衣類－溶岩界面で複雑な組織を形成している様子を明らかにした。しかしながら、地衣類－溶岩相互作用メカニズムの解明には、それらの界面のナノスケール観察や化学状態解析が必須である。本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)による地衣類－溶岩界面のナノスケール解析を行った。

**実験方法:** 伊豆大島の三原山で 1986 年に噴出した玄武岩溶岩(Nakano and Yamamoto, 1991)のうち、樹状地衣類(*Stereocaulon vesuvianum*)が着生したものをを用いて実験を行った。地衣類－溶岩界面の厚片試料を作成した後、FIB(JEOL: JIB-4000, JEOL: JEM-9320FIB)に供試し、地衣類－溶岩界面の透過電子顕微鏡(TEM)用試料および走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)用試料を作成した。STXM は米国ローレンスバークレー研究所(LBNL)の Advanced Light Source (BL 5.3.2.2), TEM は物質材料研究機構(NIMS)の電子顕微鏡(JEOL: JEM-2100F)をそれぞれ用いた。

**結果と考察:** 1986 年溶岩の主要構成鉱物は augite, pegenite, bronzite, plagioclase であった。TEM 観察の結果、地衣類(*S. vesuvianum*)

と溶岩の界面に、粒径 2 $\mu\text{m}$  未満の  $\alpha$ -quartz, augite に加えて、amorphous aluminosilicate, magnetite と厚さ 1 $\mu\text{m}$  未満 amorphous silica の層が確認された。この結果は、地衣類の代謝産物と溶岩の反応によって、溶岩を構成する元素(Fe, Mg, Ca, Si, Al)が溶脱し、Fe は magnetite として、Al と Si は amorphous aluminosilicate や amorphous silica として再沈殿したことを示唆する。一方、STXM の結果、地衣類－溶岩境界に分布する amorphous silica layer より溶岩側に、Ca に富む領域が認められた(Fig. 1b)。この領域の Ca L-edge XANES スペクトルを解析した結果、領域内部の Ca L<sub>3</sub>-edge における最強ピーク(349.1 eV)が、領域の地衣類側のエッジでは 349.1 eV と 349.3 eV にスプリットした(Fig. 1c)。このことは、地衣類の代謝産物と溶岩の反応により、溶岩表面の数百 nm の範囲において Ca が溶脱したことを示唆する。

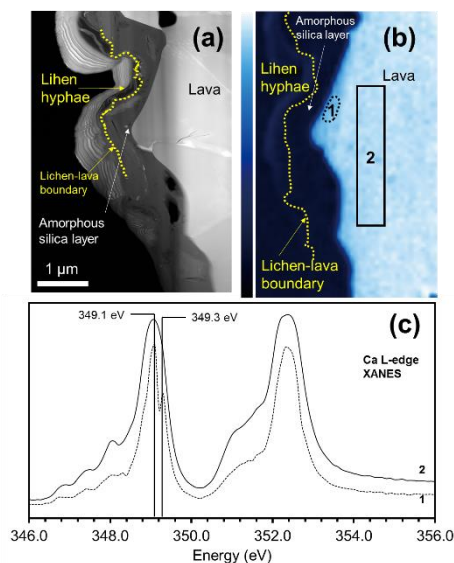


Figure 1. (a) HAADF-STEM image of lichen-lava interface, (b) Ca L-edge map at 349.0 eV of the same area as in (a), (c) Ca L-edge XANES spectra of the areas in (b). The dashed lines in (a) and (b) show the boundary between lichen hyphae and lava.

Keywords: lichen-rock interaction; STXM; TEM; nano-scale

\*Corresponding author: t-tamura@geol.tsukuba.ac.jp

## 南極隕石の全岩化学組成

木村眞（極地研）、今栄直也（極地研、総研大）、山口亮（極地研、総研大）、  
原村寛（極地研）、小島秀康（極地研）

### Bulk Chemical Compositions of Antarctic Meteorites

M. Kimura\* (NIPR), N. Imae (NIPR, SOKENDAI), A. Yamaguchi (NIPR, SOKENDAI),  
H. Haramura (NIPR), and H. Kojima (NIPR)

The bulk chemical compositions of meteorites are one of the most significant data to characterize and classify meteorites. They were traditionally analyzed by wet chemical analysis method. Although such method is rarely used at present, the wet chemical data are still significant, especially to classify chondrites into several main groups on the Urey-Craig diagram.

Now the total number of such data in the NIPR collection is 1164. We discussed the classification of meteorites on the basis of these data. Chondrite data are distributed anomalously in wide range of composition on the Urey-Craig diagram. One of the reasons for such wide distribution is terrestrial weathering, to produce  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and partly  $\text{FeO}$ , from Fe-Ni metals and sulfides. However, only terrestrial weathering cannot explain the wide range of the bulk data. Another important factor to affect the compositional data is brecciation. Our observations indicate that many brecciated ordinary chondrites contain anomalously abundant opaque minerals, or are depleted in them, to result in unusual compositions, especially anomalous contents of “Fe in metal and sulfide” components on the Urey-Craig diagram.

Many enstatite chondrite data in the NIPR collection are unusually enriched in “FeO” components, which can be explained by terrestrial weathering. The NIPR collection includes data of CI, CM, CO, CV, CR, and CK groups. Some of these data show unusual composition. They reflect the terrestrial weathering and high abundance of opaque minerals in them.

The bulk compositions of eucrites (including brecciated and polymict eucrites) are clustered in a region with low  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  and high  $\text{CaO}$ , whereas diogenites are plotted in a high  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  and low  $\text{CaO}$  region. Howardites have intermediate compositions between eucrites and diogenites. Thus, the bulk compositions of HED meteorites are consistent with their mineralogy and classification.

Our study suggests that the wet chemical data are still significant for the classification. However, petrographic observation is indispensable to discuss the bulk chemistry and classification, not only by wet chemical, but instrumental analyses.

Keywords: bulk chemistry, chondrite, achondrite, brecciation, weathering

Corresponding author: kimura.makoto@nipr.ac.jp

## CO3 コンドライト薄片のバルク X 線ランダム回折パターン からの知見：アモルファス相と熱史

今栄直也\* (極地研・総研大)、中牟田義博 (九州大)

Understanding from the random X-ray diffraction patterns using the bulk polished thin sections of the CO3 chondrites:

Amorphous silicates and thermal history

Naoya Imae\* (NIPR, SOKENDAI), Yoshihiro Nakamuta (Kyushu Univ.)

はじめに：隕石研磨片を水平面内で回転させながらX線回折を行うと粉末X線パターンと整合的なランダム回折パターンが得られる。この方法は組織解析にフィードバックできる。同一種内の微小な差異(熱史や衝撃変成など)を認識するのに有用である。特に最も変成の低い試料の集積前の始原的特徴を明らかにすることが可能である。CO3 測定(今栄、中牟田、2016)の新たな知見を中心に報告する。

**実験：**10 個の CO3 コンドライトの各研磨薄片 (ALH77307 3.03, Y-81020 3.05, Colony 3.0, A881632 3.1, Y 983589 3.4, Lance 3.5, A-882094 3.5, Y-791717 3.6, ALH-77003 3.6, Isna 3.8)を用いた。測定条件は今栄、中牟田(2016)に記述した。組織観察には FE-SEM (JSM-7100F)、主要元素組成分析には EPMA (JXA-8200)を用い、補助的に用いるともにX線データの対比を行った。

**結果・議論：**CO3 コンドライトのコンドリュールは主に粗粒マグネシウムかんらん石を主とし、マトリックスは 3.1 以上では鉄かんらん石が占める。かんらん石 130 は低角側で鉄かんらん石、高角側でマグネシウムかんらん石に相当するため、3.05

から 3.5 以下ではピークは 2 重になる。3.6 ではピークは重複する。3.8 ではピークは 1 つになる。3.03 は不均一なかんらん石組成を反映して 3 重になる。3.0 の鉄かんらん石のモードは顕著に低い。これはアモルファス相の存在を示唆する。計算の結果、ALH-77307 のアモルファスの量は約 15%、また、Y-81020 は約 9%になる。Alexander et al. (2017)は ALH-77307 の 20%と評価しているので個体内変動を加味すると整合的である。

ALH-77307 にはプレッサイトに加えて、マルテンサイトと考えられる Ni~7wt%と高いカマサイト相が認められる。Y-81020 ではこうした相は存在しないことから、マルテンサイトはアモルファスより変成に弱いと結論できる。

また、かんらん石 130 の強度比をモード比に置き換えるモデル化を行い、観察結果やこれまでの結果(例えば、Schwinger et al., 2016)の熱史と整合的な結果を得る。

**文献：**今栄直也、中牟田義博 (2016) 日本鉱物科学会年会. Alexander et al. (2017) GCA (印刷中). Schwinger et al. (2016) GCA, 191, 255.

Keywords: CO3 chondrites, olivine, amorphous silicates, martensites, X-ray diffraction

\*Corresponding author: imae@nipr.ac.jp



## 雰囲気制御ガス浮遊システムを用いた コンドリュール組織の再現実験

鈴木 康太, 瀬戸 雄介, 庄田 直起, 市村 隼, (神戸大・院理)

### Reproduction experiments of chondrule textures using an ambient-controlled levitation system embedded in tube furnace

Kouta Suzuki, Yusuke Seto\*, Naoki Shoda, Shun Ichimura (Kobe Univ.)

Chondrules are round shaped particles (mainly composed of silicates) with sizes of ~1 mm. They are thought to be formed in the early solar system by the rapid cooling of molten droplets before they accreted. They show unique and diverse internal micro-textures, which reflect nebular conditions, such as gas species and their partial pressures, heating and cooling rate. The conditions of chondrule formation, however, remain poorly constrained. In the present study, we developed gas-levitation system embedded in ambient-controlled tube furnace in order to reproduce micro-textures of chondrules, and to constrain their formation conditions.

Fig 1 shows a summary of the developed equipment. A vertical tube furnace with a SiC heater and an alumina core tube (outer-tube) was used as a heating device. An alumina inner core tube (inner-tube) was inserted into the outer tube, and a gas-nozzle was set at the top of the inner-tube.  $H_2+CO_2+Ar$  mixed gas were separately introduced into the both inner and outer core tubes from a gas port at the bottom of the tubes. The inner tube with the gas-nozzle can move up and down by a motor-controlled pantograph, and thereby the seamless switching from a sample exchange position to maximum temperature position is possible. Levitated samples can be observed *in situ* by a long focal CCD camera.

Using the above system, we demonstrated the containerless cooling experiments for molten silicate droplets. As starting materials, (i) natural peridotite (analogue to a Fe-poor chondrule) and (ii) oxide mixture corresponding to a type IIA (F-rich) chondrule were used. They were melted at 1773 K for durations of ~5 min and cooled with a rate of  $10^4$  K/hr under a reducing condition ( $\log fO_2 = IW-1$ ) in the above system. In the recovered samples of (i), residues of original olivine ( $Fa_{-10}$ ) were surrounded by overgrown Fe-poor olivine ( $Fa_6$ ) with zig-zag surfaces. In the molten area, both platy (3-12  $\mu m$  thickness) and porphyritic (3-20  $\mu m$ ) olivines were observed. Both of them showed distinct chemical zoning and are embedded in  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -rich glass. The recovered samples of (ii) were thought to be experienced by fully molten states. They shows also both platy (200-1000  $\mu m$  thickness) and porphyritic (10-20  $\mu m$ ) olivine embedded in an  $SiO_2$ -FeO-rich glass. Previous studies suggest that porphyritic chondrules were formed from partially molten states while nonporphyritic chondrules from fully molten states. In the present study, even from fully molten states, porphyritic olivines were crystallized, although they are small (compared to actual porphyritic olivines) and show chemical zoning. At least, for the formation of porphyritic olivine, a partially molten state is not only sufficient condition. The demonstrations of the present study show that reducing-gas levitation experiments is a powerful technique to simulate the molten-quenched texture of early solar materials.

Keywords: Chondrule, Crystal growth, Gas-jet Levitation

\*Corresponding author: seto@crystal.kobe-u.ac.jp

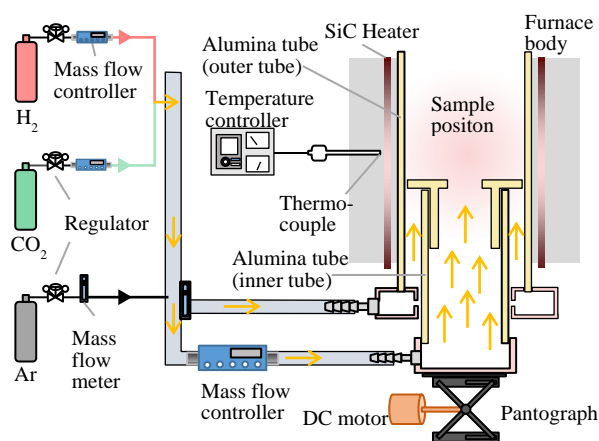


Fig. 1. Schematic diagram of the present system.

## タイプ3 普通コンドライトに記録された衝撃変成

宮原正明（広島大・理）\*, 大谷栄治（東北大・理），山口亮（極地研）

### Shock metamorphism in type 3 ordinary chondrites

Masaaki Miyahara (Hiroshima Univ.)\*, Eiji Ohtani (Tohoku Univ.), Akira Yamaguchi (NIPR)

Type 3 ordinary chondrites with or without a melting texture were investigated to clarify their shock features. Jadeite or tssitite was discovered from one of samples with a melting texture. Shock pressure conditions recorded in Type 3 ordinary chondrites with or without a melting texture were estimated from ~11 to ~25 GPa based on the ellipticity of a chondrule.

#### 1. はじめに

オニオン・シェルモデルに基づく、普通コンドライト母天体の表層は岩石学タイプ3に属する普通コンドライトで覆われている。母天体内部を構成していたタイプ4～6には様々な衝撃変成の痕跡が残されており、母天体の大規模衝突破壊に関連すると考えられる。しかし、タイプ3に記録された衝撃変成に関してはこれまで殆ど研究例がない。そこで、本研究ではタイプ3 普通コンドライトの衝撃誘起溶融組織、高压相、コンドリュールのアスペクト比に着目し、普通コンドライト母天体表層の衝撃変成履歴を解き明かすことを試みた。

#### 2. 実験試料と実験手法

約 300 枚の H, L 及び LL に属するタイプ3 普通コンドライトの岩石薄片を光学顕微鏡で予備観察し、溶融組織をもつ8つのタイプ3 普通コンドライトを見出した（Y-981139 (H3), A-87170 (L3), A-87220 (L3), Y 000886 (L3), Y-86706 (L3), Y-981327 (L3) A-881199 (LL3.4) and A-881981 (LL3)）。溶融組織を持たない33枚のH, L, 及びLLに属するタイプ3 普通コンドライトの岩石薄片も併せて抽出した。全ての岩石薄片はFE-SEMで微細組織観察を行い、鉱物の相同定はラマン分光方で行った。コンドリュールの扁平率と配向性を画像解析ソフトにより行った。

#### 3. 結果と考察

FE-SEM 観察の結果、溶融はコンドリュールとその周りのマトリックスの間で起きていた（メルトポケット）。溶融を起こした試料ではコンドリュールの塑性変形が顕著に認められた。メルトポケット内部には細粒の樹枝状シリケート結晶、共晶組織を持つ鉄・ニッケル-硫化鉄粒子が見られた。A-881199 (LL3)ではメルトポケットに斜長石様ガラスが取り込まれていた。その部分をラマン分光方で分析すると、ヒスイ輝石或はティシナイトに相当するラマンシフトが得られた。これはタイプ3で初めて見つかった高压相である。コンドリュールの扁平率を測定したところ、L と LL タイプでは溶融を起こしているものは扁平率が約 0.3 を超えていた。H タイプでは溶融を起こしたものと非溶融のもの間に扁平率の違いは殆ど認められなかった。溶融を起こした試料ではコンドリュールの長軸が一定方向に選択配列しており、衝撃圧縮時の応力を反映していると考えられる。コンドリュールの扁平率を基に衝撃圧力を見積もると、H: 15 GPa, L: 18-23 GPa, LL: 21-25 GPa となり、これは、普通コンドライト母天体を構成していたタイプ4～6に記録された衝撃圧力とほぼ同じである。一方、溶融を起こしていない試料でも、H: 11-15 GPa, L: 12-18 GPa, LL: 11-21 GPa の衝撃圧力を記録していることが明らかになった。

Keywords: Type 3 chondrite, chondrule, deformation, high-pressure polymorph, melting

Corresponding author: miyahara@hiroshima-u.ac.jp

# NWA2900 炭素質隕石中の Dark Inclusion の形成進化過程

高橋実樹\* (東北大), 中村智樹 (東北大), Michael E. Zolensky  
(NASA/JSC), 松岡萌 (東北大), 榎戸祐馬 (東北大)

## Formation and evolution process of a dark inclusion in the NWA 2900 carbonaceous chondrite

Miki Takahashi\* (Tohoku Univ.), Tomoki Nakamura (Tohoku Univ.), Michael E. Zolensky  
(NASA/JSC), Moe Matsuoka (Tohoku Univ.), Yuma Enokido (Tohoku Univ.)

Dark Inclusions (DIs) は隕石の母岩と岩石学的特徴が異なるため、母岩とは異なる特異な起源をもつ物質であることや、地球に直接飛来する隕石にはない物質情報を含んでいる可能性がある。本研究では、CV3 炭素質コンドライト隕石に分類されている (Chaumard et al. 2014) NWA2900 に含まれている DI を詳細に研究した結果、他の炭素質コンドライトからは得られない形成過程を記録していることを発見した。

NWA2900 の母岩の岩石鉱物学的観察と分析を行った結果、この隕石は CV3 よりも弱い熱変成を受けた CK3 に分類されることが分かった。Magnetite の  $\text{TiO}_2$  濃度が高いこと (~1.0 wt%), Matrix の Olivine が高い Fa# (~34) でほぼ平衡でかつ高濃度の NiO を含むこと (~0.4wt%), Low-Ca pyroxene が全岩的に少ないことなどがその理由である。また強い衝撃を受けた痕跡があり、Matrix Olivine は部分溶融している。

一方、DI は約  $1 \times 2.5\text{cm}$  の細粒暗色で楕円形をしており、DI 全体を貫通する幅  $100\mu\text{m}$  程度の白色の脈が複数交差しながら縦横方向に走っている。脈は主に粗粒の Diopside ( $\text{Fs}_{6.0-16.8}$ ,  $\text{Wo}_{46.8-50.8}$ ) で形成されており、脈の中心部分は少し鉄に富む傾向がみられる。また、脈は各所で折れ曲がり、粉碎されており、脈形成後に衝突を受けたと考えられる。DI の大部分は細粒 (直径  $10-50\mu\text{m}$  程度) の

Olivine ( $\text{Fa}_{-35}$  でほぼ均一)、Plagioclase ( $\text{An}_{26-49}$ ,  $\text{Or}_{0.3-1.0}$ )、等粒状の微小な Magnetite ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.9-1.6wt%,  $\text{TiO}_2$  0.2-0.5wt%,  $\text{MgO}$  ~0.4wt%) で構成されている。Magnetite は CI コンドライトなどに産する framboid magnetite に似た形状をしている。DI は強い衝撃変成を経験しており、Olivine は部分溶融により発泡し、Plagioclase は maskelynite 化しており、Magnetite は framboid 構造が変形している。

DI にはコンドリュールが全く含まれておらず、細粒部分は母岩の Matrix よりも暗色で Magnetite が多産することから、DI は母岩とは異なる起源をもっている。DI に発見された Diopside の長い脈は、隕石から発見されたのは初めてである。一方、地球岩石には高温高压 ( $300-400^\circ\text{C}$ ,  $100-200$  気圧) の水質変成を受けた岩石から同様の Diopside 脈が発見されており (Robinson et al. 2001 など)、したがって、DI 中の Diopside 脈も高温高压の水質変成で形成された可能性が高い。鉄に富む Olivine (または前駆物質) と framboid magnetite も同時に形成されたと考えられる。その後、DI は CK3 の母岩とともに集積し (accretionary breccia)、弱い熱変成と強い衝撃変成を経験したと考えられる。本研究で発見された DI は、高温高压の水質変成が起こった含水始原天体が太陽系初期に存在していたことを示す。

Keywords: carbonaceous chondrites, CK3, hydrous alteration, diopside veins

\*Corresponding author: miki.takahashi.p4@dc.tohoku.ac.jp

# トリプルビーム FIB による EBSD 試料加工法の開発 および南極微隕石試料への応用

児玉優\* (マリン・ワーク・ジャパン), 富岡尚敬 (JAMSTEC),  
伊藤元雄 (JAMSTEC), 今榮直也 (国立極地研究所)

## Development on sample preparation for EBSD analysis by the triple beam FIB system and application for Antarctic micro-meteorites

Yu KODAMA\* (Marine Works Japan), Naotaka TOMIOKA (JAMSTEC),  
Motoo ITO (JAMSTEC), Naoya IMAE (NIPR)

【はじめに】試料加工から非破壊分析、破壊分析に至る複数の分析手法を組み合わせ、同一試料から多角的、かつ異なる物質科学的情報を取得するリンケージ分析技術の開発は、限られた量の試料を扱う上で必要不可欠である。高知コア研究所では、2020 年に小惑星探査機「はやぶさ 2」が持ち帰る惑星物質試料の分析を想定し、FIB-SEM 複合装置、NanoSIMS、TEM を組み合わせたリンケージ分析技術の構築を進めている。このうち、FIB-SEM 複合装置 (日立ハイテクサイエンス SMJ-4000L) は EDS および EBSD 検出器を備えており、試料の加工だけではなく、数十  $\mu\text{m}$  オーダーの分析領域から主要元素の分布および結晶学的情報を取得できる。この装置は、引き続いての NanoSIMS による同位体分析、および TEM による高分解能鉱物分析を実施する上で、希少な試料の科学的価値の高い部分を狙い撃つ事を可能にする最も重要な役割を担っている。児玉ほか(2016, 日本地球化学会年会)では、FIB-SEM 複合装置を用いて、約 100 $\mu\text{m}$  の南極微隕石から作製した試料 (40 x 30 x 2  $\mu\text{m}$ ) から主要元素の分布図および EBSD による結晶方位マッピングを得ることに成功した。しかし、分析領域の約 70%については結晶方位解析にたえうる EBSD パターン (EBSP) が取得できず、得られた結晶学的情報は限定的であった。

EBSP は電子線が照射された試料表面から数十 nm の深さで発生するため、その質は試料最表層の状態に依存する。したがって、EBSD 分析の試料表面処理に FIB を用いる場合は、Ga イオン照射により形成されるダメージ層を減らす工夫が必要となる。そのため通常の FIB 加工で用いる 30kV より低い 1–5kV のイオン加速電圧で加工を行うことが望ましいが、加工時間が長くなるという問題がある。一方、高知コア研究所の FIB-SEM 複合装置に備えられている Ar イオン銃は、低加速電圧 (1kV) のブロードビームを試料に照射することで、直径 100 $\mu\text{m}$  程度の面積のダメージ層を均等に短時間で除去すること

ができる。Ar イオンビームによる加工を活用することで、FIB-SEM-EBSD による結晶学的情報の取得とスループットを両立できる可能性がある。そこで本研究では、EBSD 分析における FIB (Ga イオンビーム) および Ar イオンビームの加工条件の影響について、詳細な検討を行い、加工条件の最適化を行った。

【結果と考察】FIB により切り出した試料に対し、仕上げ加工に用いる Ga イオンビームの加速電圧を 5–30kV、Ar イオンビーム (1kV) の照射時間を 30–120 分間の範囲で変化させ、EBSD 分析に関する 2 つの比較実験を行った。(1)石英、カンラン石の単結晶試料を用い、EBSP のコントラストを比較した。石英については 60 分間、カンラン石については 30 分間 Ar イオンビームを照射することで、Ga イオンビームのみの加工に比べ明瞭な EBSP が得られた。(2)カンラン石、磁鉄鉱、珪酸塩ガラスで構成される南極微隕石について、ステップサイズ 200nm の結晶方位マッピングを実施し、指数付けできた割合を比較した。ガラス相の同定の割合については EDS によって得られた元素分布との比較により確認した。その結果、複雑な鉱物の集合体である本試料については、Ga イオンビームによる加工のみの場合、カンラン石の EBSP が不明瞭であり、ガラス相との分離は不可能であった。一方、同一試料に Ar イオンビームによる表面加工を 60 分間行った場合は、約 90%以上の EBSP において結晶方位の決定と相同定が可能であった。これらの結果は、低加速 Ar イオンビームを 60 分程度照射することで、複数の鉱物相で構成される試料から相同定や結晶方位同定に十分な EBSP を取得でき、EDS 分析では区別できない鉱物相とガラス相の分離が可能となることを示している。

一連の実験結果より、Ar イオンビームによる表面処理は、EBSD 分析を行う上で非常に効果的であり、FIB-SEM-EBSD の分析データの質およびスループット向上に非常に有用であることが確認できた。

Keywords: electron backscattered diffraction, focused ion beam, Ar-ion milling, micrometeorite

\*Corresponding author: kodamay@mwj.co.jp

## Fe 系包有物を含む非晶質珪酸塩の STEM-EDS-tomography

松野淳也\*、三宅亮、土山明（京大理）

STEM-EDS-tomography for amorphous silicates  
with Fe-bearing inclusions

Junya Matsuno\*, Akira Miyake, Akira Tsuchiyama (Kyoto Univ.)

太陽系の始原物質である彗星由来の宇宙塵（惑星間塵・南極宇宙塵）には GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfides) と呼ばれる微小な非晶質珪酸塩（～数 100 nm）粒子が普遍的に存在し[e.g., 1,2]、中に複数の Fe-Ni 金属、硫化物ナノ包有物(数-数 10 nm)を有する。GEMS は太陽系最初期に存在したダストの生き残りであるとされ、原始太陽系星雲の進化過程を考える上では重要な物質である。ごく最近には、水質変成をほぼ受けていない炭素質コンドライトのマトリックス中にも GEMS に類似した組織が発見され、宇宙塵と隕石の類似性の検討や、水質変成の最初期の観察・類推が可能になりつつある。[e.g., 3,4]

非晶質珪酸塩中のナノサイズの鉄系包有物は非常に水と反応性が高く、水質変成最初期を考える上では相同定が重要である。我々は走査/透過型電子顕微鏡(STEM/TEM)像による電子線トモグラフィと 2 次元の元素組成像を組み合わせ、間接的に非晶質珪酸塩中のナノサイズの鉄系包有物の相を推定してきた[e.g., 5]。しかし酸化物である珪酸塩中に包有されることから従来の 2 次元元素組成像ではしばしば金属鉄、酸化鉄、水酸化鉄の区別がつかないという問題点があった。

そこで本研究では、STEM-EDS を利用した電子線トモグラフィ (STEM-EDS-tomography) において、3 次元元素組成像を直接的に求めた。しかしその際、非晶質珪酸塩は電子線に非常に弱くその条件設定が非常に重要となる。本発表では STEM-EDS-

tomography の結果、および天然の宇宙塵に応用する為のビーム照射条件・EDS 取得条件を考察したので報告する。

試料にはメルト急冷法で合成した非晶質珪酸塩と、熱プラズマ法で合成したナノサイズの金属鉄を包有する非晶質珪酸塩粒子[6]を用いた。TEM/EDS は京都大学の JEM-2100F/JED-2300T (共に JEOL 社製)を用いた。STEM-EDS-tomography の取得・再構成には、TEMography (システムインフロンティア社製)を使用した。

ビーム照射条件・EDS 取得条件としては、観察倍率にもよるが、加速電圧 200 kV での STEM のスキャン速度は 0.1 msec 以下が有効で、また照射電流量 ～15 pA より強いビームでは非晶質珪酸塩の Mg が Si よりも選択的に揮発してしまうことがわかった。STEM-EDS の連続傾斜像を取得し、再構成法の検討したところ、FBP (フィルタバックプロジェクション)法よりも SIRT(逐次近似)法を用いると、約±70°の傾斜範囲を 8°毎に取得した EDS 像でも、十分な 3 次元像が得られることがわかった。

## 参考文献

- [1] Bradley J. P. (1994a) *GCA*, 58, 2123–2134.
- [2] Noguchi T., et al. (2015) *EPSL*, 410, 1–11
- [3] Leroux H., et al. (2015) *GCA*, 170, 247–265
- [4] 松本恵、他 (2017) 本学会
- [5] Matsuno J., et al. (2014) *MAPS*, 49, #5079
- [6] Matsuno J., et al. (2014) *LPSC*, 45, #1335

Keywords: TEM, cosmic dust, 3D observation

\*Corresponding author: jmatsumo@kueps.kyoto-u.ac.jp

## ITP システムを用いた GEMS 様ナノ物質の合成

金 台熙\*, 土山 明, 松野 淳也(京大理), 瀧川 晶 (京大白眉センター・理)

## Synthesis of GEMS-like nanomaterial analogues by using ITP system

Tae-Hee Kim\*, Akira Tsuchiyama, Junya Matsuno, Aki Takigawa (Kyoto Univ.)

GEMS (glass with embedded metal and sulfides) are considered to be the most primitive materials of the solar system, and some of them originated from pre-solar environments [1]. The formation process of GEMS is important to reveal their origin, which could be a key to understand the birth of the solar system.

The induction thermal plasma (ITP) provides the vaporization and condensation environments for refractory materials by a discharged high temperature flame (~15,000 K) with a sharp temperature gradient. It enables us to form nanoparticles from supersaturated vapors by homogeneous nucleation followed by condensation due to the rapid quenching rate ( $10^4\sim10^5$  K/s). The condensed nanoparticles and their optical properties can be used as cosmic dust analogues by comparing with natural samples and astronomical observations.

In the previous study, GEMS-like grains were successfully reproduced in the ITP systems of 30 kW (JHS-35M, TP12010, JEOL) and 6 kW (TP-40020NPS, JEOL), respectively [2,3]. We also have performed evaporation and condensation experiments in a binary system of MgO-SiO<sub>2</sub> under various operating conditions [4]. It was found that the direction of the plasma forming gas is the most influential parameter for controlling vaporization and condensation environments. The plasma forming gases in the conventional ITP systems flow both inside and outside of a quartz tube at the torch. In our ITP system of 6 kW, however, either the inside or the outside of the quartz tube is selected as the path of plasma forming gas, which forms obviously different thermal environments. The plasma forming gases are injected swirly inside of the quartz tube and vertically outside of the quartz tube in the cases of tangential and radial gas flows, respectively.

In this study, we carried out the vaporization and condensation experiments in system of Si-Mg-Fe-Na-Al-Ca-Ni-O with the solar composition in different Ar-He plasma forming gas patterns in the ITP system of 6 kW. In the tangential plasma flame, metallic iron nanoparticles embedded spherical amorphous silicate grains of 30~100 nm in size were synthesized. This texture is similar to GEMS except for sulfides and consistent with the grains produced at the higher power system [2]. In contrast, in the radial plasma flame, no metallic iron was observed and iron-bearing oxides and silicate of 20~150 nm in size were synthesized. FT-IR spectra of both of the run products formed in tangential and radial plasma flame patterns have similar absorbance peaks at ~10–11  $\mu$ m which represent the presence of amorphous silicate and forsterite.

The tangential plasma forming gas provides a higher quenching rate because the swirly injected gas expands more broadly leading to the formation of metallic iron grains. Because the radial plasma forming gas have a longer plasma flame, which results in the longer residence time of the starting material in the high temperature region of the plasma flame, iron may have reacted with condensed silicates and/or the oxygen gas evaporated from starting materials.

[1] L. P. Keller and S. Messenger (2011), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 5336-5365.

[2] J. Matsuno (2015), Ph.D. thesis, Kyoto University, Japan.

[3] T. H. Kim, J. Matsuno, A. Takigawa, A. Tsuchiyama (2016) JAMS meeting, R5-P04 (abstract)

[4] T. H. Kim, A. Tsuchiyama, A. Takigawa, J. Matsuno (2017), JpGU-AGU Joint Meeting, PPS09-03(abstract)

**Keywords:** ITP (induction thermal plasma), GEMS, vaporization, condensation, infrared spectrum

\*Corresponding author: [tachee928@kueps.kyoto-u.ac.jp](mailto:tachee928@kueps.kyoto-u.ac.jp)

# Acfer094 隕石に見つかった超多孔質岩相の微細組織観察

松本恵\*, 中藤亜衣子, 土山明, 松野淳也, 三宅亮 (京大・院理),  
上杉健太郎, 竹内晃久 (高輝度光科学研究センター・スプリング8),  
中野司 (産総研), バッカロ・エピファニオ (ロンドン自然史博物館)

## Microstructure of a very porous lithology in the Acfer 094 meteorite

Megumi Matsumoto\*, Aiko Nakato, Akira Tsuchiyama, Junya Matsuno, Akira Miyake (Kyoto Univ.),  
Kentaro Uesugi, Akihisa Takeuchi (JASRI/SPRING-8), Tsukasa Nakano (GSJ/AIST),  
Epifanio Vaccaro (NHM, London)

### はじめに

Acfer 094 炭素質隕石は、プレソーラー粒子を多く含み<sup>[1,2]</sup>、母天体での熱変成・水質変成の痕跡がほとんど見られないことから<sup>[e.g., 3, 4]</sup>、最も始原始的な隕石の一つと考えられている。我々はこれまでに、始原始的隕石の集積形成過程の解明を目的として、放射光 X 線 CT を用いて Acfer 094 炭素質隕石の 3 次元構造を調べ、この隕石のマトリックスは空隙率や組成の異なる複数の岩相から構成されることを明らかにした<sup>[5,6]</sup>。それらの岩相のうち、最も空隙率の高い岩相 (岩相 1) は、XCT 像から推定される組織および密度 ( $\sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ ) <sup>[5]</sup> が CP-IDP (密度:  $\sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ ) <sup>[7]</sup> とよく似ている。

本研究では、岩相 1 およびその他の岩相について詳細な TEM 観察を行い、それぞれの変成度や形成過程の解明を目指した。

### 試料と手法

本研究に用いた試料は、Acfer 094 炭素質隕石のマトリックス領域から FIB を用いて切り出した 2 個のハウス形 (約  $25 \times 25 \times 30 \text{ }\mu\text{m}$ ) CT 試料である。これらの試料について、放射光 X 線 CT 撮像を行い、構成鉱物相や密度の違いによるコントラストから岩相の分布を調べた。また、ハウス形試料から岩相 1 を含む薄膜試料を作製し TEM 観察を行った。

### 結果と考察

XCT の結果、2 個の CT 試料中に 3 つの岩相 1 が確認された。岩相 1 は、いずれも大きさ  $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$  と比較的小さく、空隙を高密度に含み、XCT 像上で周囲の岩相と明瞭な境界を持つ。CT 試料は、岩相 1 の他に、空隙率が低く互いに組成 (主に Fe 含有量) の異なる 3 つの岩相 (岩相 2-4) を含むが、それらの境界は不明瞭であるため、本稿では区別しない。

TEM 観察の結果、岩相 1 は径  $0.1\text{--}1.5 \text{ }\mu\text{m}$  の空隙を全体に高密度で含み、微小な ( $<100 \text{ nm}$ ) Fe-(Ni) sulfide のインクルージョンを含む非晶質ケイ酸塩 ( $\sim 500 \text{ nm}$ )、forsterite-enstatite-Fe-(Ni) sulfide 微粒子 ( $100\text{--}400 \text{ nm}$ ) の集合体、および網目状組織を呈する C に富む (N, O を含む) 物質からなる。これらはそ

れぞれ、CP-IDP の構成物である GEMS、equilibrated aggregates、始原始的有機物に組織的な特徴がよく似ている<sup>[e.g., 8]</sup>。非晶質ケイ酸塩や有機物といった、天体上での熱変成・水質変成作用に弱い物質に富むことから、岩相 1 は非常に始原始的な岩相であると考えられる。

一方、岩相 2-4 は、ほとんど空隙や有機物を含まず、非晶質ケイ酸塩の基質とその中に広く分布する forsterite, enstatite, Fe-(Ni) sulfide 粒子 ( $0.1\text{--}2 \text{ }\mu\text{m}$ ) からなる。このような特徴は、先行研究による Acfer 094 隕石マトリックスの TEM 観察結果<sup>[3]</sup>と一致している。これらの構成物は、岩相 1 中の非晶質また本研究では、a\* 方向に伸長した whisker 形状を示す enstatite も観察された。enstatite-whisker は、これまで主に CP-IDP 中に報告されており、原始太陽系星雲もしくは星間空間で形成した始原始的ケイ酸塩粒子と考えられている<sup>[e.g., 9]</sup>。また、岩相 2-4 は、serpentine 微粒子 ( $10\text{--}20 \text{ nm}$ ) などの含水鉱物を少量含むことから、弱い水質変成作用を受けたと考えられる。

以上の観察結果は、Acfer 094 隕石は、互いに変成度の異なるマイクロメートルサイズの岩相の集合からなることを示しており、隕石母天体における水質変成の影響は、マイクロメートルスケールで不均質だったと考えられる。なかでも岩相 1 は、Acfer 094 隕石中で最も始原始的な岩相あると考えらる。岩相 1 は、岩相 2-4 と主要な構成物やその組成が類似しており、それら変成が進んだ岩相の前駆岩相であった可能性がある。

### 参考文献

- [1] Nguyen and Zinner (2004), *Science*, **303**, 1496–1499.
- [2] Nagashima et al. (2004), *Nature*, **428**, 921–924.
- [3] Greshake (1997), *GCA*, **61**, 437–452.
- [4] Kimura et al. (2008), *MAPS*, **43**, 1161–1177.
- [5] Tsuchiyama et al. (2017), *Goldschmidt*.
- [6] Nakato et al. (2017), *JpGU*, PPS10–11.
- [7] Flynn and Sutton (1991), *MAPS*, **46**, 1842–1862.
- [8] Messenger et al. (2013), *Proc. Science*, 040.
- [9] Bladley et al. (1983), *Nature*, **301**, 473–477.

**Keywords:** Acfer 094 隕石, CP-IDP, 非晶質ケイ酸塩, XCT, TEM

**\*Corresponding author:** m\_matsumoto@kueps.kyoto-u.ac.jp

## 炭素質コンドライトの鉱物粒子中の有機物包有物

土山 明<sup>\*</sup>、北山 晃、三宅 亮、川本竜彦、松野淳也(京大・理)、  
伊藤元雄、富岡尚敬、吉田健太(海洋研究開発機構)、  
兒玉 優(マリン・ワーク・ジャパン)、癸生川陽子(横国大・工)、  
竹内晃久、上杉健太郎(高輝度光科学研究センター)、中野 司(産総研)、  
マイケル ゴレンスキー(NASA・ジョンソン宇宙センター)

## Organic material inclusions in mineral grains of carbonaceous chondrites

A. Tsuchiyama<sup>\*</sup>, A. Kitayama, A. Miyake, T. Kawamoto, J. Matsuno (Kyoto U., Sci.),  
M. Ito, N. Tomioka, K. Yoshida (JAMSTEC), Y. Kodama (Marine Works Japan),  
Y. Kebukawa (Yokohama Natl. Univ., Eng.), A. Takeuchi, K. Uesugi, (JASRI/SPring-8),  
T. Nakano (AIST/GSJ), and M. E. Zolensky (NASA/JSC)

鉱物中の包有物には、ホスト鉱物にはない情報が含まれている。試料切断面上で観察される包有物に比べて、実際に3次元的には多くの包有物が存在している[1]。また、流体包有物のように、切断により内容物が失われるものもある。X線 CT はこのような包有物を3次元非破壊で観察するのに適した手法である。

我々は、集束イオンビーム(FIB)によるマイクロサンプリング(20-30  $\mu\text{m}$  の直方体試料)と放射光マイクロ X 線 CT を組み合わせた手法を用いて、水質変成を受けた炭素質コンドライトの鉱物粒子から、水質流体包有物を探す研究をおこなってきた[1]。これにより、結像型吸収 X 線 CT を用いて (SPring-8 BL47XU:  $\sim 40$  nm/画素)、Sutter's Mill 隕石(CM)や Ivuna 隕石(CI)中の鉱物粒子中に、数 $\mu\text{m}$  程度の流体包有物候補を多数見出したが、吸収 CT 像からは包有物中に水が存在するのか、あるいは単なる空隙なのかは確認できなかった[1]。一方、物体の密度にほぼ比例する位相像では、水と空隙との識別が可能となる。走査-結像 X 線顕微法(SIXM)[2]により得られたこれらのサンプルの位相 CT 像により (SPring-8 BL47XU:  $\sim 100$  nm/画素)、Sutter's Mill 隕石の方解石 6 粒子およびエンスタタイト 1 粒子中に、水あるいは有機物に対応する低密度物質と空隙からなる包有物を見出した[3]。

本研究では、この方解石 1 粒子(CC36)について、顕微ラマン分光法 (JASCO NRS3100, WITec alpha300R) による、物質同定をおこなった。これにより、水は検出されず、有機物の G-band および D-band が検出され、包有物は不溶性有機物(IOM)からなることがわかった。この

試料はさらに FIB サンプリングをおこない、包有物を含む切片に対して nano-SIMS (CAMECA NanoSIMS 50L) による同位体分析を、残りの断面については STXM-XANES (ALS5.3.2.2) 分析をおこなった。切片の SIM 像から、包有物は完全に方解石に取り込まれておらず、わずかな領域 ( $< 1 \mu\text{m}$ ) が外部のマトリクスと繋がっていることがわかった。C, O, N, H 同位体組成は、誤差は大きいがいずれも CM の IOM のものとほぼ一致した。一方、STXM 分析サンプル断面に包有物は残っておらず、マトリクス中の有機物について測定をおこなったところ、IOM の特徴をもつ XANES スペクトルが得られた。以上より、水質変成時に水と共存していた IOM が、方解石の成長に伴って結晶中に取り込まれたものと考えられる。また、包有物中の空隙は同時に取り込まれた水が、その後蒸発により抜けた痕跡であると考えられる。

別の方解石 1 粒子は、薄片で顕微ラマンの 3 次元マッピングをおこない、G-band, D-band を確認した後に、FIB サンプリングして SIXM により IOM 包有物であることを確認したものである。その他の方解石 4 粒子およびエンスタタイト 1 粒子は、SIXM のみの観察であるが、IOM 包有物であると考えられる。炭酸塩鉱物粒子中の IOM はその他の CM コンドライトにも報告があり[4]、このような IOM 包有物が多量ではないが普遍的に存在するものと考えられる。

[1] Tsuchiyama et al. (2014) *MAPS*, 49: A404.

[2] Takeuchi et al. (2013) *J. Synch. Rad.*, 20: 793.

[3] 土山ら(2016)日本鉱物科学会年会 R5-21

[4] Chan et al. (2017) *GCA*, 201: 392.

Key words: Sutter's Mill meteorite, IOM, X-ray CT, micro Raman, nano SIMS

<sup>\*</sup>Corresponding author: atsuchi@kueps.kyoto-u.ac.jp



## 天然および実験的に加熱脱水した炭素質コンドライト

## 隕石に対する復水と吸着水の影響

中村智樹\*, 茂木郁, 山下小百合, 松岡萌, 榎戸祐馬, 佐藤雄大, 奥村聡,  
古川善博 (東北大)

The effects of rehydrated and adsorbed water in naturally and  
experimentally dehydrated carbonaceous chondrites

Tomoki Nakamura\*, Karoru Mogi, Sayuri Yamashita, Moe Matsuoka, Yuma Enokido, Yudai Sato,  
Satoshi Okumura, Yoshihiro Furukawa (Tohoku Univ.)

含水炭素質コンドライト隕石は雪線以遠で形成された未分化な小惑星の構成物質であり、加熱による含水小惑星の脱水は太陽系の未分化物質の進化という視点で重要である。しかし加熱温度と脱水率の関係や加熱の熱源の特定には至っていない。我々の研究グループでは含水および脱水炭素質隕石の物質科学的研究、および含水炭素質隕石の実験加熱による物質変化を研究している (例えば、Yamashita et al. 2015; Mogi et al. 2017)。

含水炭素質隕石であるマーチソン CM 隕石に対し、400~900℃の温度範囲で 50 時間実験加熱を行ったところ、600℃までに Serpentine がすべて分解し二次生成物である Olivine と FeNi metal が形成され、900℃加熱で二次生成物の結晶性が増加した。水分量測定の結果、非加熱では 10%程度あった水分量が、400、600、900℃加熱の結果、6.5、1.2、0.6 %に減少した。反射スペクトル測定の結果、400、600、900℃のすべて加熱物から水 (または含水鉱物) の存在を示す 3 ミクロンの吸収が見られた。

これらの実験においては、電気炉により加熱した隕石粉末を、水分量やスペクトル測定のサンプルホルダーに移し替えるため、一度

大気にさらしてしまっている。このため、大気からの吸着水や含水鉱物への復水の影響で、600 や 900℃加熱物から大きな 3 ミクロンバンドの吸収や水分が検出されている。特に水分量分析では、段階加熱法 (105~900℃で 100℃刻み) により水分量測定を行うが、電気炉での加熱温度 (600、900℃) よりも低い温度でほとんどの水分が放出されていることから、これらの加熱物に含まれる水分はほとんど大気起源であると推察された。

実験方法の抜本的な改善を行い、電気炉での加熱後に大気にさらすことなく、隕石加熱物を水分量やスペクトル測定用のサンプルホルダーに移し替えることが可能になった。再度マーチソンの加熱実験を、大気にさらした場合と同様の加熱条件で行い加熱物を解析した。その結果、600、900℃加熱物から、ほとんど水分は検出されず、また 3 ミクロンバンドの吸収が検出されなかった。この実験結果は、熱分解しつつある炭素質隕石は、強力な吸水材のような作用があること示し、天然に加熱脱水した炭素質隕石の水分量やスペクトルへの吸着水や復水の影響は非常に大きく、それらのデータは慎重に解釈する必要があることが分かった。

Keywords: Hydrous carbonaceous chondrites, dehydration, hydrous alteration, C-type asteroids

\*Corresponding author: tomoki@m.tohoku.ac.jp

## CMコンドライト隕石へのHeイオン照射実験

三宅裕二（九大・院理），野口高明（九大・基幹），岡崎隆司（九大・院理），大澤崇人，芹澤弘幸（原子力機構），藪田ひかる（広大・院理），中村智樹（東北大・院理）

### He ion irradiation on CM chondrite

Y. Miyake, T. Noguchi\*, R. Okazaki (Kyushu Univ.), T. Osawa, Yukihiro Osawa (JAEA), H. Yabuta (Hiroshima Univ.), and T. Nakamura (Tohoku Univ.)

はじめに: 2020年に、はやぶさ2探査機がC型小惑星リュウグウから試料を持ち帰る。リュウグウも大気のない天体であり、その表面物質は太陽風照射や微小隕石衝突の影響を受けて、いわゆる宇宙風化していると予想される。C型小惑星の構成物質に最も近いとされるのがCM炭素質コンドライトである。それらは太陽起源の希ガスを含むため、レゴリスブレッチャであること。しかし、CMコンドライトからは確実な宇宙風化組織は同定されていない。我々は太陽風を模擬した低エネルギーHeイオンをマーチソンCMコンドライトに照射し、どのような組織変化と有機物の構造変化が起きるかを研究している。試料と実験手法: 乾式研磨したマーチソン隕石に、4 keV He<sup>+</sup>イオンを日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所にて照射した。フルエンスは $5 \times 10^{16}$ と $5 \times 10^{17}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>である。これらは、リュウグウの平均軌道半径である1.1AUにおける $10^2$ 年と $10^3$ 年の照射量に相当する。照射試料の反射スペクトルは、日本分光株式会社において、MSV-5200 UV-VIS-NIR顕微分光器を使って測定した。照射試料表面は、原子力機構および九州大学の電界放射型走査電子顕微鏡を用

いて、加速電圧2または3kVで観察した。厚さ約130 nmの超薄試料をJEOL JIB-4501 試料加工観察装置とFischione Model 1050 NanoMillを使って作成した。超薄試料は、米国ローレンスバークレー研究所のALS放射光施設BL 5.3.2.2にてC K $\alpha$  STXM-XANES分析と、九州大学のFEI Tecnai F-20 TEMで観察・分析した。結果と議論:  $5 \times 10^{17}$  He<sup>+</sup>を照射した試料では、0.7から1.4  $\mu$ mの幅広い吸収がなくなるという顕著な反射スペクトルの変化が見られた。これらの試料では、細粒マトリックス、コンドライト中の無水鉱物（カンラン石、輝石）の表面に多数の気泡を含む層（層厚は80-100 nm）が観察された。この層の化学組成は下地の物質とマトリックスの混合物であることを示しており、リムはスパッタリングされた物質が再凝縮した物質であることを示している。この層には0.20 nmの格子縞を持つ多くのナノ結晶（nanophase Fe<sup>0</sup>）が含まれていた。

これらの結果は、1000年間の太陽風照射は、600℃の加熱に相当する微小隕石による脱水と非晶質化と似た反射スペクトル変化を引き起こす可能性を示唆している。

Keywords: Murchison CM chondrite, irradiation, space weathering

\*Corresponding author: tnoguchi@artsci.kyushu-u.ac.jp

## Asuka 12209 アングライト中カンラン石外来結晶の形成環境

三河内 岳\* (東大・院理)、山口 亮 (極地研)

## Formation condition of olivine xenocrysts in the Asuka 12209 angrite

Takashi Mikouchi\* (Univ. of Tokyo) and Akira Yamaguchi (National Inst. Polar Res.)

玄武岩質エコンドライトの一小グループであるアングライトは Al-Ti に富む diopside-hedenbergite (“fassaite”), Ca に富む olivine、ほぼ端成分の anorthite から主に成り、酸化的環境下 ( $\log f_{O_2} \sim IW+1$ ) で 45.64-45.58 億年前に結晶化したことが知られている。我々は 2012-2013 年に実施された第 54 次南極地域観測隊によるベルギーとの合同隕石探査により南極ナンセン氷原から回収した Asuka 12209 (A12209) アングライト (43.65 g) の鉱物学的研究を行なってきた。この隕石は Asuka-881371 (A-881371) とペアと考えられるが、11.3 g の A-881371 よりも大きく、各種の同位体組成分析を含めたコンソーティアム研究が進行している。本研究では、このコンソーティアムの一部として実施しているカンラン石外来結晶の鉱物学的研究の結果について報告する。

急冷した組織を示すアングライト (“quenched angrite”) に分類される A12209 は、中粒の ophitic 組織 (粒径 $\sim 0.5$  mm) を示す石基中に最大 4 mm に達する olivine 外来結晶 が約 10 % 含まれている。1 mm を越えるカンラン石結晶はすべて外来結晶と考えられ、石基中の olivine コアよりも Mg に富む ( $Fe_{90-83}$  vs.  $Fe_{75}$ )。個々の外来結晶の Fe-Mg 組成は均質であるが、リムの約 0.1 mm に Fe, Ca に富むオーバークロスを持ち、石基中の olivine と同様に、fayalite-kirschsteinite のリムまで著しくゾーニングしている。外来結晶の内部には、微小な Fe-Ni 金属と硫化物が包有物として存在するものがあり、酸化的な環境下で結晶化したと考えられる石基と異なり、還元的な環境で形成されたことが推測される。

また、隕石全体としては衝撃変成の痕跡は特に見られないが、olivine 外来結晶は様々な度合いの変形組織を示しているのが特徴で

ある。例えば、ある結晶では全く変形組織は見られないが、別の結晶では偏光顕微鏡下でのモザイク消光、キンクバンド、tilt boundary、部分的な再結晶化などが見られた。このような様々な変形組織の度合いと olivine のサイズ、鉱物組成の間には明確な関係性は見られなかった。

A12209 中 olivine の Fe/Mg と Fe/Mn 比を調べたところ、外来結晶には両者に比例関係が見られた。通常、マグマから結晶化した場合には、Fe/Mn 比は変化せず、Fe/Mg のみが増加することから、外来結晶に見られた Fe/Mg と Fe/Mn の比例関係はユレイライト隕石に見られるような酸化還元反応により形成されたと考えられる。石基中の olivine に見られる Fe/Mg と Fe/Mn 比と比較すると、元々 Mg に富んだ olivine が様々な度合いの酸化を受けたことが示唆される。

以上のことから、A12209 (および A-881371) アングライト中に含まれるカンラン石外来結晶は元々還元的環境下で形成された後、様々な度合いで酸化され、石基を形成した酸化的アングライト親マグマに取り込まれたと考えられる。olivine 外来結晶に見られた変形組織は衝撃変成により形成された可能性があり、この場合、強い衝撃変成によりショックメルトが形成され、その中に衝撃変成度合いの異なる外来結晶が取り込まれ、石基が結晶化したことになる。しかし、カンラン石外来結晶が母天体中のマントル物質であり、変形組織が天体内部の圧力により形成された可能性も否定できない。その後の分析により、このような olivine 外来結晶に見られる一連の特徴はその他の quenched angrite にも普遍的に見られることが分かり、以上の形成過程は quenched angrite に共通したものであることが明らかになった。

Keywords: Angrites, Olivine, Xenocrysts, Deformation features, Redox states

\*Corresponding: mikouchi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

# Kaidun隕石中の特異な岩片についての鉱物学的研究

東 浩太郎\*, 長谷川 輝, 三河内 岳 (東大・院理), Michael Zolensky (NASA)

## Mineralogical study of unusual clasts in the Kaidun meteorite

Kotaro Higashi\*, Hikari Hasegawa, Takashi Mikouchi (Univ. of Tokyo), Michael Zolensky (NASA-JSC)

はじめに: Kaidun隕石は様々な隕石種の岩片を含む角レキ岩隕石である。含まれる隕石種にはCコンドライト、Eコンドライト、Oコンドライト、Rコンドライト、玄武岩質Eコンドライト、インパクトメルトによる物質などが知られている [1,2]。これまでに地球で回収されている隕石グループとは異なる特徴を持つ岩片も存在しており [1]、太陽系形成期に存在した微惑星・原始惑星、また現在の小惑星帯の多様性を知る上でKaidun隕石は非常に有用であると言える。本研究ではKaidun隕石中で初めて見つかったブラチナイト隕石と考えられる岩片と水質変成を受けたEコンドライト隕石の岩片についての鉱物学的研究を行なったので、その結果を報告する。

ブラチナイト岩片: Kaidun #4中に約0.4x0.4 mmの主にカンラン石から成る岩片が存在した。この岩片の特徴は、カンラン石のリムがコアと比べMgに富む逆累帯構造を示していることである (Fo<sub>69-81</sub>)。カンラン石のコアの組成はブラチナイトのカンラン石の組成の範囲に収まり、CaとCrの含有量はブラチナイトのタイプ標本であるBrachinaに近い値を持つ [3]。またブラチナイトのカンラン石のリムには斜方輝石、Feメタル、硫化鉄の細粒の集合体が存在するが [3]、同様の特徴がKaidun隕石中の岩片にも見られた。ブラチナイトの一種であるNWA 1500のカンラン石は還元化によるMg-Feの逆累帯構造を示すことから[3]、このカンラン石に富む岩片はブラチナイト、特にBrachinaとNWA 1500に最も似ている。BrachinaはMn-Cr年代で4564.8±0.5 Maに形成されたことから [4]、Kaidun母天体の形成はこの年代より若い可能性がある。

水質変成を受けたEコンドライト岩片: Kaidun #40.7.1はEH5の岩片である [1]。この岩片の特徴は岩片の両端約1 mmの範囲で中央と比べNa、Al、Fe、Niの含有量が明らかに少なく

っていることである。それぞれの元素の境界線の位置には数十μmの違いがみられる。端の層では中央の層と比べ、Feメタル、斜長石、シリカ鉱物が欠如している。また端の層ではEPMAの定量分析での収量が75-90%であり、FeO、SiO<sub>2</sub>を始めとしたさまざまな元素を含む物質が存在している。元素によって変化する境界線が異なること、EPMAの収量が低く元素組成の多様な物質が存在していることから、非平衡な変成過程であり、水質変成を経験したことが示唆される。変成物質はFeメタルや斜長石、シリカの変成物質であると考えられ、放射光XANESによるFeの価数測定では、ほとんどのFeがFe<sup>3+</sup>として存在することが明らかになった。一般的なEコンドライトは還元的な環境下で形成されたことが知られているが、この岩片は酸化的な環境で水質変成を受けたと考えられる。また、水質変成を受けた端の層の外側には岩石学タイプ1もしくは2の炭素質コンドライトが接しており、両者の境界では炭酸カルシウムも存在していた。#40.7.1岩片と周囲の関係ははっきりしないが、Sutter's Millで見出されたようなEコンドライトとCコンドライトの混合がKaidun母天体への集積の前に起こっていた可能性がある [5]。

結論: 本研究により初めてKaidun隕石中で始原的Eコンドライト岩片を発見し、Kaidun母天体の形成年代について推察した。また、これまで単体のEコンドライトでは見られなかった水質変成を受けた岩片から、Cコンドライトと成因的な関連性がある可能性が明らかになった。

参考文献: [1] Zolensky M. & Ivanov A. (2003) *Chem. Erde* 63, 185-280. [2] MacPherson G. J. et al. (2009) *GCA* 73, 5493-5511. [3] Goodrich C. A. et al. (2011) *MAPS* 45, 1906-1928. [4] Dunlap D. R. et al. (2016) *LPSC XLVII*, #3055. [5] Jenniskens P. et al. (2012) *Science* 338, 1583-1587.

Keywords: Kaidun, Brachinite, Enstatite chondrite, aqueous alteration

\*Corresponding: k.higashi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

## Tissint 隕石のガラス部コアー表面の Zr 局所構造解析

鳥羽瀬翼(熊本大,ロレーヌ大), 吉朝朗(熊本大), ネスポロ・マッシモ (ロレーヌ大), 本宮秀朋(熊本大), 磯部博志(熊本大), 有馬寛(東北大), 杉山和正(東北大)

## Local structure of Zr in core- and fusion glass- of Tissint meteorite

Tobase Tsubasa\* (Kumamoto Univ.), Yoshiasa Akira (Kumamoto Univ.), Massimo Nespolo (Lorraine Univ.), Hongu Hidetomo (Kumamoto Univ.), Isobe Hiroshi (Kumamoto Univ.), Hiroshi Arima (Tohoku Univ.) Sugiyama Kazumasa (Tohoku Univ.)

Local structures of Zr in core- and fusion glass-part of Tissint are probed by XAFS method.

Tissint 隕石(Shergottite)は火星起源の隕石である。Tissint 隕石のガラス部は火星離脱時に形成されており、火星産テクタイトの一種であると考えられる。XAFS 法を用いた Tissint 隕石の表面とコアの Zr の局所構造解析を行い、地球産テクタイト、クレーター付近で形成される衝撃ガラス、火山ガラス、雷管石、バデレライトと比較することで、隕石衝突による火星離脱時や地球大気圏突入時に受けた環境推定を行った。

Tissint 隕石のコア部と熔融ガラス部の Zr 局所構造解析より、それぞれバデレライト ( $\text{ZrO}_2$ )と雷管石、スーバイト(衝撃ガラス)と同様の局所構造を持つことが明らかになった。バデレライトと雷管石の形成温度 (Saikia et al., 2008) から Tissint 隕石コアの形成温度は 1900-2300°Cの間であると推測される。Tissint 隕石コア部の形成環境は、

ガラス状ガラス状の Zr 局所構造を持つ地球産テクタイト(Tobase et al., 2015)が経験した温度より低温であると推測される。一方でスーバイトの形成環境は 45-60GPa, 900-1300°Cである(Engelhardt 1997)。スーバイトに似た Zr 局所構造を持つ、Tissint 隕石の表面部は 900-1300°Cというコア部と比べて低温で形成されたと推測される。Zr 局所構造より Tissint 隕石の表面部とコア部の形成環境に制限条件の付加と、Zr 局所構造解析により天然ガラスの形成環境の詳細な推定に成功した。

[1] Tobase et al., (2015), J. Miner. Petro. Sci., 110, 1-7.

[2] Saikia et al., (2008), Bull. Mater. Sci., 31, 155-158.

[3] Engelhardt, (1997), Meteor. Planet. Sci., 32, 545-554.

Key words: Fusion glass- and core- of Tissint, Local structure of Zr, XANES, EXAFS

E-mail: 155d8059@st.kumamoto-u.ac.jp

# 火星隕石中黒色カンラン石の形成過程の再検討： 不均化反応による鉄ナノ粒子の形成

竹之内 惇志\*, 三河内 岳 (東大・院理)

## Revisit of olivine darkening processes in Martian meteorites: Formation of iron nano-particles by disproportionate reaction

Atsushi Takenouchi\* and T. Mikouchi (Univ. of Tokyo)

火星隕石 (特にシャーゴッタイト) には黒色化したカンラン石 (黒色カンラン石) が存在し、この黒色化はカンラン石中に晶出した鉄ナノ粒子が原因である[1-5]。それらの鉄ナノ粒子の形成過程にはカンラン石の還元反応 ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Fe}^0 + \text{FeSiO}_3 + 1/2\text{O}_2$  or  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$ ) [1-2] と不均化反応 ( $2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0 + \text{Fe}^{3+} + \text{V}_{\text{olivine}}$ ) [3, 5] が考えられてきた。[2] による黒色カンラン石の放射光 X 線吸収端近傍構造解析 (SR-XANES) では、黒色領域と透明領域において  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  比に差が見えないことが報告されている。一方、メスバウアー分光分析及び、電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析では、黒色領域は透明領域よりも有意に高い  $\text{Fe}^{3+}$  を含有することが示されている[3-4]。  $\text{Fe}^{3+}$  の存在の有無は鉄ナノ粒子の形成過程の制約に必要な情報であるが、分析手法により矛盾した報告が存在しており問題である。

これまで黒色カンラン石の研究に用いられてきた Northwest Africa (NWA) 2737 シャシナイト隕石中の黒色カンラン石は、シャーゴッタイト中の黒色カンラン石に比べて均質に着色している。そのため、[2] による XANES 分析では黒色/透明領域で異なる粒子から鉄の吸収スペクトルを取得していた。[2] でも指摘があるように、XANES 分析では結晶方位の影響が無視できない。そのため、黒色領域と着色領域の  $\text{Fe}^{3+}$  比を測定するためには、同一結晶から両者のデータを取得する必要がある。本研究では、比較的不均一に着色したカンラン石を含むシャーゴッタイトを用いることで、結晶方位の影響を無視できる同一結晶から黒色・透明領域の SR-XANES スペクトルを取得し、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  比の差を測定した。

SR-XANES 分析は高エネルギー加速器研究機構 BL-4A において行い、鉄の  $K\alpha$  吸収端スペクトルの解析は[6]に従い行った。サンプルは主にシャーゴッタイトである NWA 1950 を用い、他のシャーゴッタイト (e.g., Larkman

Nunatak (LAR) 06319, Lewis Cliff (LEW) 88516, Yamato (Y) 984028) に対しても比較のために測定を行った。

測定の結果、いずれのサンプルにおいても、同一結晶内の黒色領域では透明領域と比べて鉄の  $K\alpha$  吸収端スペクトルに明らかに  $\text{Fe}^{3+}$  の寄与が見られた。[6] に従いピーク分離を行った結果、黒色領域は透明領域よりも系統的に多くの  $\text{Fe}^{3+}$  を含むことが示された。本研究により XANES 分析においても先行研究のメスバウアー分析や EELS 分析と整合的な結果が得られた。また、この結果は還元反応で予想されるような Si に富む相 ( $\text{SiO}_2$  や  $\text{FeSiO}_3$ ) が鉄ナノ粒子の周囲に存在しないという透過型電子顕微鏡 (TEM) の観察結果と整合的であり、共に鉄ナノ粒子が不均化反応による形成される可能性を支持する。

我々のこれまでの研究では、カンラン石の黒色化はカンラン石の高圧相転移に伴い引き起こされる可能性を指摘してきた[7]。カンラン石は高圧相に相転移する際、酸素分圧によらず少量の  $\text{Fe}^{3+}$  を形成することが知られている[8]。黒色カンラン石に見られる  $\text{Fe}^{3+}$  はこの高圧相転移に伴い生み出される可能性があり、電荷のバランスを取るために鉄ナノ粒子の形成も起きたと考えられる。また、我々の TEM 観察では黒色領域はカンラン石がドメイン状に分かれており、ドメイン間には結晶構造が乱れた領域の存在を確認している。  $\text{Fe}^{3+}$  はそのような領域に取り込まれている可能性が高いと考えられる。

参考文献：[1] Reynard B. et al. (2006) LPSC XXXVII abst. #1837. [2] Treiman A. H. (2007) JGR, 112, E4, E04002. [3] Van de Moortele B. et al. (2007) EPSL, 262, 37-49. [4] 三河内他 (2011) 遊星人, 20, 161-168. [5] Bläß U. W. et al. (2010) EPSL, 300, 255-263. [6] Monkawa et al. (2006) MAPS, 41, 1321-1329. [7] Takenouchi et al. (2015) LPSC XLVI abst. #1650. [8] O'Neill et al. (1993) Ame. Min. 78, 456-460.

Keywords: Olivine, Shock metamorphism, Nano-particles, disproportionate reaction, XANES

\*Corresponding author: a.takenouchi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

# アカプルコアイト・ロドラナイト隕石の岩石鉱物学的特徴、 かんらん石ファブリックに関する研究

安武 正展\* (総研大 極域科学)、山口 亮 (総研大 極地研)

Petrology, mineralogy and olivine fabric of acapulcoites and lodranites

M. Yasutake\* (Dept. of Polar Science, SOKENDAI), A. Yamaguchi (SOKENDAI, NIPR)

はじめに アカプルコアイト・ロドラナイト隕石は、始原的エコンドライトの一種である。これらは、コンドライト的な特徴を残すアカプルコアイトと分化の進んだロドラナイトからなる。これらの大部分は、20%以下の部分溶融によって形成された溶け残り岩であると考えられている[1]。本研究では、11 個のアカプルコアイト・ロドラナイト隕石の岩石組織、鉱物化学組成、かんらん石ファブリックに着目し、アカプルコアイト・ロドラナイト母天体の進化過程を推定した。

**試料と実験方法** アカプルコアイト 3 試料 (Acapulco, Y-74063, Y981505)、及びロドラナイト 8 試料 (Y-74357, Y-791491, Y-791493, Y981619, Y981670, Y981725, Y981988, Y983119) を用いた。組織観察は、偏光顕微鏡及び FE-SEM (JEOL JSM7100F) により行った。モード組成は、FE-SEM に取り付けした EDS (Oxford Instruments AZtecEnergy) により求めた。鉱物組成は、EPMA (JEOL JXA8200) により求めた。ファブリック解析は、FE-SEM に取り付けした EBSD 装置 (Oxford Instruments AZtecHKL) により行った。

**結果** 本研究で用いたすべてのアカプルコアイトは、細粒組織を持ち (<0.3mm)、普通コンドライト様のモード組成を持つ。鉱物組成はアカプルコアイトの中では普遍的な組成である。すべての試料において、低 Ca 輝石とオーグサイトが共存しており、輝石温度計[3, 4]から、~910-1000°C が得られた。これらのアカプルコアイト中には、かんらん石格子定向配列 (LPO) は確認されなかった。モード組成及び組織から、本研究で用いたアカプルコアイトは 3 vol.% 以下の部分溶融を経験したと考えられる[1]。

ロドラナイトは粗粒組織を持つ (~0.4-1.1mm)。Y-74357, Y-791491, Y-791493 は、斜長石に乏しい (0.0-3.9 vol.%)。一方、Y981619, Y981670, Y981725, Y981988, Y983119 は斜長石に富む (~8.7-19.3 vol.%)。鉱物組成は、アカプルコアイトと比べ広い組成幅を示す。Y-791493 を除く試料は低 Ca 輝石

とオーグサイトが共存しており、~970-1100°C が得られた。斜長石のモード組成から、斜長石に乏しいロドラナイトは 10 vol.% 以上の部分溶融、Y983119 を除く斜長石に富むロドラナイトは、~5-10 vol.% の部分溶融を経験していると考えられる[1]。Y983119 は、低 Ca 輝石に富み、かんらん石や輝石中にメルト包有物を持つことから、集積岩であることが提唱されている[5]。Y-791491, Y-74357 において、かんらん石 LPO の発達が確認された。LPO の発達が確認されたロドラナイトはすべて、斜長石に乏しい試料であった。一方、かんらん石粒径、及び鉱物組成において、LPO の発達が確認された試料と、他のロドラナイトに違いは確認されなかった。

かんらん石 LPO は、メルト中での集積、流動、もしくは固相変形により発達する[6, 7]。Y-791491 の LPO は、集積過程、及びメルト存在下での固相変形によって形成されるものに類似する。通常、メルト流動、集積によるファブリックは形態定向配列 (SPO) を伴うが、Y-791491 は SPO を持たないことから、固相変形により発達したことが考えられる。Y-74357 のファブリックは、弱い LPO であるが、固相変形により形成される LPO に類似する。

これらの結果から、アカプルコアイト・ロドラナイト母天体中の比較的部分溶融の進んだ (>10 vol.%)、高温な領域 (>1000°C) に、固相変形が発生していた可能性が考えられる。一方、アカプルコアイトの形成領域において、固相変形は発生しなかった可能性が考えられる。

**参考文献** [1] T. McCoy et al. (1997) *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 61, 639-650. [2] D. Lindsley (1983) *Am. Mineral.*, 68, 477-493. [3] Y. Nakamuta et al. (2017) *Meteorit. Planet. Sci.*, 52, 511-521 [5] M. Yasutake and A. Yamaguchi (2017) 48<sup>th</sup> LPSC #1821. [6] W. Ismail and D. Mainprice (2007) *Tectonophysics*, 296, 145-157. [7] Benn and Allard (1988) *J. Petrol.*, 30, 925-946.

Keyword: Primitive achondrite, Acapulcoite-lodranite clan, Olivine fabric

Corresponding author: E-mail address: yasutake.masahiro@nipr.ac.jp

## Millbillillie ユークライト隕石中のシリカ多形

大野 遼\*, 竹之内 惇志, 三河内 岳 (東大・院理), 山口 亮 (極地研)

### Silica polymorphs in the Millbillillie eucrite: Implications for their formation conditions

Haruka Ono\*, A. Takenouchi, T. Mikouchi (Univ. of Tokyo), A. Yamaguchi (NIPR)

1. はじめに：シリカ鉱物は様々な温度圧力下において多くの多形を持ち[1]、特に隕石中で多く見られる単斜晶系 Tridymite は 400℃以下で、六方晶系から直方晶系を経て相転移することが知られている[2]。我々はこれまでに3つの Non-cumulate Eucrite 中のシリカ鉱物に注目して、熱履歴の研究を行ってきた[3]。また、Eucrite 隕石を用いた溶融・結晶化実験を行い[4]、その結果と合わせて、Non-cumulate Eucrite の熱変成度と存在するシリカ鉱物の組合せには関係性があることを示唆した[4]。しかしこれまでに観察した Eucrite は熱変成度が4以下に分類されているもののみであったため[5]、本研究ではより熱変成度が高い 5 または 6 に分類されている Millbillillie[6]を用いてシリカ鉱物の多様性と熱変成度との関連性について議論した。

2. 結果：Millbillillie の玄武岩質岩片は主に粗粒な輝石や斜長石 (>500 μm) から成り、付近にシリカ鉱物が存在していた。シリカ鉱物の産状は大まかに 2 種類に分けられた。1つは単斜晶系 Tridymite と Quartz の集合体で、長く伸長した組織を示しており、長いもので 2 mm 以上のものが存在していた。これらの Tridymite と Quartz の集合体には一部 Hackle fracture pattern[7]に似た組織が見られた。もう1つは 10 μm 程度の細粒な単斜晶系 Tridymite が普通輝石と共存するものであった。普通輝石は単斜晶系 Tridymite と同様に細粒であったが、離溶ラメラが一方方向にのみ平行に存在していたことから、この普通輝石は1つの大きな単結晶であると考えられる。Quartz には細かい硫化鉄と空隙が含まれていたが、単斜晶系 Tridymite には存在していなかった。

3. 考察と結論：Tridymite と Quartz の集合体中に存在した Hackle fracture pattern はこれまでの研究と同様に Cristobalite が Quartz へ相転移する際にできたものであると考え

られる[4]。具体的な転移過程として、Cristobalite から一部が Quartz に相転移し、一時的に Cristobalite と Quartz の集合体になった後、残存している Cristobalite が直方晶系 Tridymite を経て単斜晶系 Tridymite に相転移したと考えられる。これは、Millbillillie を用いた結晶化実験によって Eucritic マグマから Cristobalite がシリカ鉱物の中では最初に晶出するという結果および他の Non-cumulate Eucrite である Yamato-75011 中に Cristobalite と Quartz の集合体が観察されたこと[4]の2点と整合的である。また、Tridymite から Quartz への相転移は困難であること[8]からも、Quartz は直方晶系 Tridymite からではなく Cristobalite から相転移したことが支持される。また、これらの相転移の原因は熱変成であることが推察される。

Millbillillie に存在した Tridymite がすべて単斜晶系であったことから、この隕石は少なくとも直方晶系 Tridymite を持つ隕石よりも 400℃以下で遅く冷却されたことが推測される。これは、シリカ鉱物と共に粗粒な輝石や斜長石が存在していることとも調和的である。

以上のことから、Millbillillie 隕石は一度急冷された後、Cumulate Eucrite と同程度の深さまで埋没され、強い熱変成を受けたことが考えられる。

参考文献：[1] Sosman (1965) Rutgers Univ. Press, 388 pp. [2] Graetsch & Flörke (1978) *Z. Krist.* 195, 31-48. [3] Ono et al. (2016) 79th MetSoc. #6336. [4] Ono et al. (2017) 48th LPSC, #1854. [5] Takeda & Graham (1991) *Meteorit.* 26, 129-134. [6] Yamaguchi et al. (1994) *Meteorit.* 29, 237-245. [7] Seddio et al., (2015) *Am. Min.* 100, 1533-1543. [8] Heaney J. (1994) *Rev. Mineral.*, 29.

Keywords: Eucrite, Silica polymorph, Quartz, Monoclinic Tridymite, Millbillillie

\*Corresponding author: o-haruka@eps.s.u-tokyo.ac.jp



## 石英のカソードルミネッセンスを用いたチクシュルーブ クレーターの基盤岩の圧力推定

谷理帆<sup>1,2</sup>, 富岡尚敬<sup>2</sup>, 鹿山雅裕<sup>3</sup>, 常昱<sup>4</sup>, 西戸裕嗣<sup>5</sup>, Das Kaushik<sup>1</sup>, Auriol S. P. Rae<sup>6</sup>, Ludovic Ferrière<sup>7</sup>, IODP-ICDP Expedition 364 Science Party,

IODP-ICDP Expedition 364 Science Party

(<sup>1</sup>広島大学, <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>東北大学, <sup>4</sup>東京大学, <sup>5</sup>岡山理科大学, <sup>6</sup>インペリアル・カレッジ・ロンドン, <sup>7</sup>ウィーン自然史博物館)

### Estimation of shock pressure in basement rocks of the Chicxulub crater using cathodoluminescence spectroscopy of quartz

Riho Tani<sup>\*1,2</sup>, Naotaka Tomioka<sup>2</sup>, Masahiro Kayama<sup>3</sup>, Yu Chang<sup>4</sup>, Hirotsugu Nishido<sup>5</sup>, Das Kaushik<sup>1</sup>, Auriol S. P. Rae<sup>6</sup>, Ludovic Ferrière<sup>7</sup>, IODP-ICDP Expedition 364 Science Party  
(<sup>1</sup>Hiroshima Univ., <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>Tohoku Univ., <sup>4</sup>Univ. of Tokyo, <sup>5</sup>Okayama Univ. of Science, <sup>6</sup>Imperial College London, <sup>7</sup>Natural History Museum)

【はじめに】チクシュルーブクレーターは、約6600万年前に恐竜が絶滅した原因と考えられている隕石衝突により形成した。2016年春、国際深海科学掘削計画（IODP）は、海底下深度約1300mに達するチクシュルーブクレーターの掘削を実施し、ピークリング（海底下747-1334.7m）を構成する基盤岩の掘削試料を初めて回収するに至った。本研究では、この基盤岩を用いてクレーター形成時の圧力や変形に関する履歴を明らかにし、クレーター形成モデルに制約を与えることを目的とする。

【試料と装置】基盤岩は花崗岩類から成り、約60m毎の掘削深度間隔で作成した薄片観察から、いずれも衝撃変形組織を示すことが分かった。また、同試料に含まれる石英は面状変形組織（PDFs）が卓越している。衝撃圧力は従来、試料全体の石英粒子のPDFsにおける方位分布を算出し、衝撃実験との比較から定性的に評価されてきた。本研究では、石英の結晶構造が変化しても一貫した指標で評価でき、石英一粒ごとの圧力を定量的に決定することのできるカソードルミネッセンス（Cathodoluminescence: CL）から、圧力分布解析を試みた。CLは内在する構造欠陥や不純物に起因することが知られている。石英のCLについては、青色領域において衝撃変成作用由来の欠陥中心の信号が衝撃実験

により確認されており、その発光強度は衝撃圧力に伴い増加する（常ほか2016）。本研究では、岡山理科大学に設置されている、CL分光器（Oxford MonoCL2）を付属した走査電子顕微鏡（JEOL JSM-5410）を用い、加速電圧15KV、電流値2nAの条件で計10枚の薄片に分布する石英粒子（N=108個）に対して測定を行った。ここでは、先行研究（常ほか2016）で用いた石英の衝撃回収試料を圧力のキャリブレーションとして供した。

【結果と考察】基盤岩に含まれる石英はいずれも400nm付近をピークとする強い青色発光を示し、衝撃回収試料から得られた検量線からその衝撃圧力はいずれの試料も約15-20GPaに達することが明らかになった。この結果は、石英のPDFs解析により推定された値(Rae et al. 2017)と調和的である。掘削深度による衝撃圧力の変化は小さいものの、1100-1200m付近においてわずかに圧力の上昇がみられ、これはピークリング形成時に基盤岩が大きく攪乱された影響を受けていると考えられる。

**References:** [1] 常昱ほか(2016) 日本地球惑星科学連合2016年大会要旨, [2] Rae et al. (2017) LPSC, 1934. pdf.

**Keywords:** Chicxulub impact crater, drilling core samples, cathodoluminescence, quartz

\*Corresponding author: m170637@hiroshima-u.ac.jp

# 巨大隕石孔形成プロセス解明に向けての鉱物学的研究

富岡 尚敬<sup>1</sup>, 谷 理帆<sup>1,2</sup>, 鹿山 雅裕<sup>3</sup>, ダス カウシク<sup>2</sup>, ICDP-IODP

Expedition 364 Science Party

(<sup>1</sup>JAMSTEC・高知コア研, <sup>2</sup>広島大・理, <sup>3</sup>東北大・学際研)

## Mineralogical study for the formation process of large impact craters

Naotaka Tomioka<sup>\*1</sup>, Riho Tani<sup>1,2</sup>, Masahiro Kayama<sup>3</sup>, Das Kaushik<sup>2</sup>, ICDP-IODP Expedition 364 Science Party (<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>Hiroshima Univ., <sup>3</sup>Tohoku Univ.)

チクシュルーブ・クレーターはメキシコ・ユカタン半島北部に位置する、直径約 200km の衝突クレーターである。この巨大クレーターを形成した 6600 万年前 (K-Pg 境界) の隕石衝突は急激な環境変動をもたらし、恐竜を始めとする生物の大量絶滅の引き金となった。巨大クレーター(月においては直径200km以上)はその内部に、ピークリングと呼ばれる環状の凸状構造を持つことが多い。この構造は、インパクトのリバウンドによる盛り上がりである中央丘が崩壊する際、岩石の変形の波が外縁部に広がることで形成されたと考えられている。2016 年 5-6 月、ICDP-IODP364次航海が実施され、チクシュルーブ・クレーターのピークリング直上での海底掘削が初めて行われた。海底下深度 505.7-1334.7m のコア試料からは、インパクト後の堆積物(主に炭酸塩岩)、617.3-747.0mからは、インパクトタイト(Suevite 及び衝撃メルト角礫岩)、747.0-1334.7mからは、ピークリングを形成する花崗岩類が回収された。2016 年 9-10 月には、ドイツ・ブレーメン大にてこれらの岩石コアの初期記載が行われた。肉眼観察、X 線 CT 撮影に加え、密度・P 波速度・古地磁気などの物性測定に基づき、ピークリングの岩相は、主要な巨大クレーター形成モデルである“Dynamic collapse model”[1]、と調和的であることが示された[2]。

本講演者を中心とするチームでは、(1) 基盤岩の衝撃圧力分布測定[3] (2) インパクトタイト及び基盤岩の変形・熔融組織観察、(3) ケイ酸塩高压相の探索、を通じて、ピ

ークリング・クレーターの形成プロセスに関してより詳しい知見を得ることを目標とする。“Dynamic collapse model”を考慮すると、ピークリングの基盤岩は、大きな衝撃変形履歴を示すと考えられる。実際に、第 364 次研究航海で回収された試料を偏光顕微鏡下で観察すると、試料は海底下深度によらず広範に衝撃変形を受けており、面状欠陥をもつ衝撃石英が卓越している(図1)。また、衝撃下での断層運動の結果と考えられる、様々な形態の脈状組織が観察された。その一部は、隕石中の衝撃溶融脈にも類似した幅 5mm 以下程度の黒色脈である。講演時には、掘削試料の概要を紹介する共に、黒色脈の電子顕微鏡観察結果についても報告の予定である。

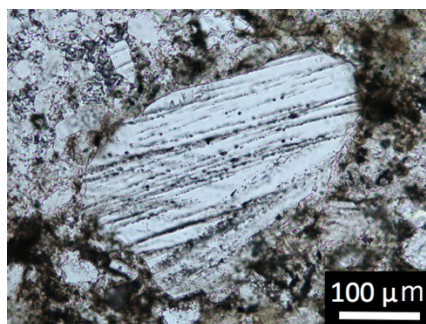


図1 花崗岩基盤岩の黒色脈中の衝撃石英

**References:** [1] Collins et al. (2002) *Icarus*, 157, 24-33. [2] Morgan et al. (2016) *Science*, 354, 878-882. [3] 谷ほか、日本鉱物科学会 2017 年度年会

**Keywords:** impact crater, shock metamorphism, drilling core samples, electron microscopy

\*Corresponding author: tomioka@jamstec.go.jp

## 地球外鉱物の限定的な流体經由組成物質形成の特徴

三浦保範（山口市；元山口大；EUA-AIC 大学）

### Limited fluid-compositional materials of extraterrestrial minerals

Yasunori MIURA (Yamaguchi City; Post Yamaguchi Univ.; EUA-AIC University)

The number and composition of Earth's minerals are developed in the three-state systems. Those of extraterrestrial bodies are limited with no global seawater. Earth's carbon-bearing materials are found on various forms, but their kinds and sizes are also limited in extraterrestrial samples. It is significant in exo-planets to observe the carbonate solids and life related with global marine sediments.

**はじめに：**水惑星地球では、全圏の三状態圏が活動的に継続して、数多くの鉱物と巨大な結晶が形成されている。地球外には、全圏のでは一又は二状態圏のため、活動が停止したままか、または限定的な活動があると考えられる。本件では無海水圏の地球外天体での鉱物の限定的な形成を揮発性元素（炭素）のナノ物質の形成から考察する。

**広大な堆積岩のない非海水圏地球天体：**水惑星地球は大半が海面で海底堆積物が常に形成され、移動によって地下の岩石と反応して、多数の鉱物が形成されている。そのため揮発性（炭素）含有物も、巨大にされている。これは、海水または生命体が消滅したなどといわれる近くの二惑星で、何を探索すればよいかを示している。

**地球内外の鉱物の数種と火成・衝突の形成：**地球の鉱物の多様性は、三状態圏で海底堆積物の陸地化過程での火成・変成作用が原因である。地球外天体では、状態圏が少ないので、限定された溶融と鉱物種そして粒子の成長が限られる。したが

って、地球外鉱物が発見されても、衝突熱の溶融の場合は、地球型の火成作用過程ではない。

**衝突起源のナノ物質形成の観察：**海底堆積岩のない地球外物質には、衝突急冷時の単層含有物がナノ観察できる。鉱物も広い組成範囲が連続的に形成できない。炭素質隕石は一循環圏なので、衝突起源（流体）の炭素が主体である。

**地球内外物質の炭素元素含有物の特徴：**地球の炭素源は海底物質の火成作用で多様化しているが、地球外では衝突の溶融でサイズと結晶化が限定され不規則に分散化している（Miura, 2017）。

**まとめ：**地球の三状態圏で鉱物の数と組成が広がっているが、無海水の地球外天体では鉱物種と組成が限定的である。炭素含有物も地球で多様な形成を示すが、地球外物質では数とサイズも限定されている。地球外惑星の生命体議論も海底堆積物炭酸塩固体の観察が大切である。

**参考文献：** Miura Y. (2017): JpGU-AGU-2017. Miura Y. (2017) : Planet. Sci. 2050 (USA).

**Keywords:** Extraterrestrial mineral. Impact melt. Carbon. yasmiura50@gmail.com

# パラサイト隕石のオリビン中に含まれる微小包有物

高山愛枝\*・大藤弘明（愛媛大・GRC）

## Mineralogical study of micro-inclusions in olivine in pallasite meteorite

Yoshie Takayama\*, Hiroaki Ohfuji (GRC, Ehime Univ.)

We studied micro-inclusions in olivine in pallasite meteorites by SEM-EDS and TEM. They show droplet shapes and consist of assemblages of Fe-Ni alloy and troilite (FeS) with some minor phases including tridymite, chromite and phosphorus bearing minerals. They are most likely melt inclusions which were formed through the infilling of the melt along cracks in olivine followed by thermal healing. The presence of tridymite suggests that the formation of those inclusions occurred at high temperature but at low pressure.

### はじめに

パラサイトはカンラン石と Fe-Ni 合金が混在した組織をもつ鉄隕石で、その特異的な組織から長年注目され、その起源については多くの議論がなされてきた。しかし、決定的な証拠に乏しく、パラサイト隕石の起源と形成メカニズムは依然として未知のままとなっている。本研究では、それを探る手掛かりの一つとして、パラサイト隕石のオリビン中に含まれる微小包有物に着目し、その詳細な鉱物学的記載を行った。

### 実験手法

研究試料として主にロシア産のメイングループパラサイト隕石 Seymchan を使用した。微細組織観察と化学組成分析には SEM-EDS を用いた。試料中の一部で集束イオンビーム加工機（FIB）を用いて薄膜を作成し、TEM で鉱物相の同定を行った。

### 結果と考察

Seymchan 中のカンラン石は 1 mm 以下～10 mm と幅広い粒径を示すが、組成は粒径によらず均質（ $\#Fo=88.74$ ）である。カンラン石中には、面上に配列する液滴状の包有物が普遍的に含まれており、その産状からそれらはカンラン石のクラックを充填して内部に取り込まれた二次包有物（メルト包有物）であると考えられる。液滴状包有物は複数の鉱物相より構成され、主に Fe-Ni 合金（カマサイトとテーナイト）とトロイライト（FeS）

Keywords: Pallasite, Seymchan, Inclusion, SEM-EDS, TEM

\*Corresponding author: takayama@sci.ehime-u.ac.jp

からなり、マイナー相としてスタンフィルダイト（ $Ca_4(Mg, Fe^{2+})(PO_4)_6$ ）やクロマイト（ $(Mg, Fe^{2+})Cr_2O_3$ ）、 $\alpha$ -トリディマイト（ $SiO_2$ ）を含む。包有物中の Fe-Ni 合金の化学組成は、Ni 含有量の点においてパラサイトの基質を構成する Fe-Ni 合金と異なる。また特徴的なマイナー鉱物を含むことも考慮に入れると、包有物を生成したメルトは、基質部とは異なる起源のものか、もしくは基質部の部分溶融によって生じたものと推測される。一方、トリディマイトの存在から、包有物の形成は比較的高温（ $>870^\circ C$ ）かつ低圧（ $<0.15\text{ GPa}$ ）であった可能性が高く、液滴状包有物の形成メカニズムを検討することは、パラサイト隕石が形成時もしくは形成後に経験した熱史を議論する上で重要である。

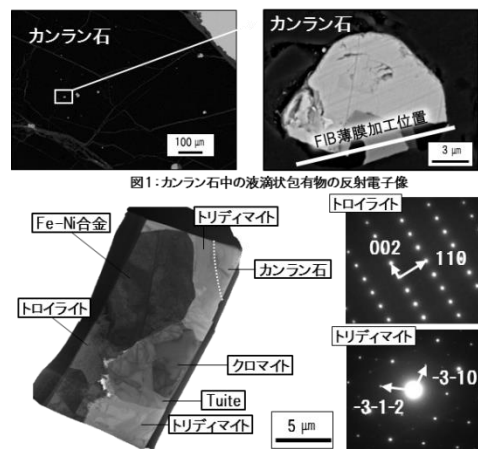


図1：カンラン石中の液滴状包有物の反射電子像

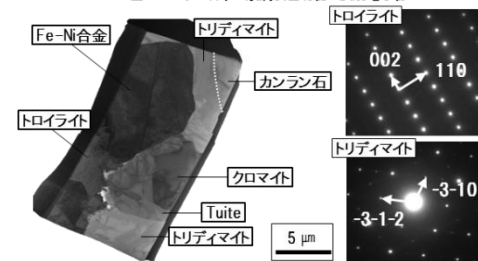


図2：メルト包有物の透過電子顕微鏡像と電子線回折パターン

## R5-P02

### Melting experiments of plagioclase at meteorite-shock-vein conditions

Youmo Zhou\* (Geodynamics Research Center, Ehime University), Tetsuo Irifune (Geodynamics Research Center, Ehime University; Earth-Life Science Institute, Tokyo University), Hiroaki Ohfuji (Geodynamics Research Center, Ehime University), Toru Shinmei (Geodynamics Research Center, Ehime University)

It has been found that plagioclase transformed into an amorphous form, and sometimes containing various crystalline phases, in or adjacent to the shock veins of strongly shocked meteorites. This shock metamorphism is somehow understood as a solid-state process. However, in many cases, the shock-metamorphic products do not show any pre-shock morphological features, such as cleavage, or shock features, such as fracturing and deformation, implying that a melting might occur in the shocked plagioclase and erase those characteristics. In this study, melting experiments of plagioclase with various compositions have been made at meteorite-shock-vein conditions, typically 16-23 GPa and above 2300 K, to discuss the shock metamorphism of plagioclase in a way of melting, cooling and crystallization under high pressures.

Keywords: Plagioclase; Melting phase relations; Shock metamorphism; High pressure and high temperature

\*Corresponding author. Email: [zhouyoumo201637@gmail.com](mailto:zhouyoumo201637@gmail.com)

## 蔵王山、古熊野岳-中丸山火山体のマグマ供給系の変化

佐藤真、伴雅雄、西勇樹（山形大）、及川輝樹、山崎誠子（産総研）

### Temporal change of magma plumbing system in activities of Old-Kumanodake and Nakamaruyama edifices of Zao volcano, NE Japan

Shin Sato, Masao Ban\*, Yuki Nishi (Yamagata Univ.), Teruki Oikawa, Seiko Yamasaki (GSJ)

The Zao volcano is one of representative stratovolcanoes in NE Japan, having about 1 m.y. eruption history. The activity is divided into six stages. The eruption rate reached maximum in stage three when the Old-Kumanodake and Nakamaruyama edifices were formed. We investigated this stage products to reveal the magma feeding system of the maximum eruption rate.

The products can be divided into lower, middle, and upper units. These are mainly composed of piles of lava flows. Rocks of these three units are quartz bearing two pyroxene andesite, two pyroxene andesite, and two pyroxene basaltic andesite, respectively. All rocks belong to medium-K calc-alkaline series and have disequilibrium features showing magma mixing. The whole rock compositions of lower and middle units show linear trends in silica variation diagrams. The trends of the two units converge at silica-richer part, but diverge in silica-poorer part. The upper unit samples plot on silica poorer extension of the middle unit trend. These data suggest new mafic magma having distinct composition started to ascent in the period of the middle unit. Phenocrystic compositions show different features among units. Histograms of Mg#s of opx and cpx cores show the unimodal distribution in lower and upper units, but the peak compositions are higher in upper (Mg# of opx, cpx = 70~74, 70~72) than in lower (Mg# of opx, cpx = 62~63, 67~68). In the middle unit, both peaks coexist. In terms of plagioclase, An-poorer and richer ones coexist in all rocks. An-contents of the richer ones are always around An<sub>90</sub>. Whereas, peak compositions of the poorer ones are An<sub>55</sub> in the lower unit and An<sub>72</sub> in the upper unit. Both peaks coexist in the middle unit. Judging from the compositions, An-poorer plagioclases and all pyroxenes derived from felsic end-member magma and An-rich plagioclase was from mafic end-ember magma. Pyroxene thermometer calculations applied on Mg-lower and higher pyroxene pairs gave ca. 960 and 1030 degrees C. These data indicate new higher temperature felsic end-member was formed in the period of the middle unit. Repeated infusions of the new mafic magma converted the lower temperature felsic end-member of the lower unit to higher temperature one. In the period of the middle unit, both of lower and higher felsic magmas were involved in the mixing, afterwards the former was no longer active. Such transition of the plumbing system would reflect higher rate of the infusion of the mafic magma.

**Keywords:** magma plumbing system; magma mixing; temporal change; active volcano; NE Japan

\*Corresponding author: ban@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

## 水蒸気噴火火山灰の組成多様性

大場 司, 井村 匠, 伊藤 啓太 (秋田大学), 南 裕介 (北大理)

### Component diversity of volcanic ash from phreatic eruptions

Tsukasa Ohba\*, Takumi Imura, Keita Ito (Akita Univ.), Yusuke Minami (Hokkaido Univ.)

Volcanic ash of a phreatic eruption consists of non-magmatic solid particles, which are derived from pre-existing underground rocks altered in various degrees. We observed volcanic ash of phreatic eruptions from Ontake, Tokachi, Kurikoma, and Azuma volcanoes to understand mechanisms of the phreatic eruptions. A diversity of volcanic ash particles is recognized from two viewpoints: degree and type of alteration. Some ash deposits are exclusively composed of intensely altered lithic fragments, whereas others consist mostly of unaltered volcanic rock fragments. The unaltered lithic fragments are angular or blocky with sharp edges and vertices and contain abundant crystals. These features imply fragmentation of unaltered volcanic rock bodies, e.g., lava or intrusive rocks. Altered ash grains contain various alteration minerals. Various alteration conditions of temperature, depth, and fluid acidity, are interpreted from the alteration mineral assemblages. The volcanic ash of the 2014 eruption at Ontake volcano exhibits broad variety in mineral assemblages, including advanced argillic, sericitic, and potassic alterations. The mineral assemblages are correlated with the model of alteration zones developed around porphyry copper systems, which is considered as the internal of ancient arc composite volcanoes. Some volcanic ash samples from Kurikoma show similar variation in mineral assemblages. On the other hand, alteration mineral assemblages from Azuma and Tokachi are monotonous, containing an only small number of mineral species: silica mineral, kaolinite, alunite, and smectite, indicating the advanced argillic alteration at a low temperature and the near-surface weak acid alteration. The difference in the alteration mineralogy is related to the frequency of magma eruptions. The volcanoes with high frequencies of magma extrusions tend to discharge the ash with the monotonous mineral assemblages of the low-T advanced argillic alteration, whereas those with low frequencies (< once a few thousand years) are related to the assemblages from porphyry-type hydrothermal systems. Stratigraphic variations at Kurikoma and Azuma involve sudden increases in the proportion of unaltered lithic fragments. The unaltered-lithic-rich ash coincidentally occurred in a similar age to a magmatic eruption (lava) at Kurikoma, indicating that the solidified new magma is the source of the volcanic ash. Although no magma eruption coincided the sudden increase of unaltered ash at Azuma, the increase may indicate a new magma intrusion underground.

Phreatic eruption, volcanic ash, Ontake, Tokachi, Kurikoma, Azuma

\* Corresponding author: t-ohba@gipc.akita-u.ac.jp

# 玄武岩質貫入岩に見られる斜長石平均アスペクト比変化 に与えるマグマ組成の影響

近藤健太郎\*・星出隆志(秋田大・院国資)

## The influence of magma composition on the variation of the average aspect ratio of plagioclase in basaltic intrusives

Kentaro Kondo\*, Takashi Hoshide (Akita Univ.)

To clarify the cooling rate of magma is important in considering the timescale of magmatic process such as mass transportation or compaction. In order to accurately estimate the cooling rate of igneous rocks, the change of parameters correlated with the cooling rate extracted from the natural igneous rocks has ever been investigated (e.g. Marsh, 1988). According to experimental studies of plagioclase, it is known that increasing undercoolings and cooling rates result in greater differences between the growth rates of the different crystallographic faces, resulting in grains which are elongate parallel to [100] (Muncill and Lasaga, 1988; Pupier et al., 2008). Holness (2014) found that there is a negative correlation between the average aspect ratio and the crystallization time in five sills and a lava lake, except for the marginal regions of the igneous bodies. However, as these bodies have relatively similar chemical compositions, the influence of magma composition on the variation of plagioclase aspect ratio has not been much discussed in the paper. Therefore, in order to examine it, we conducted petrography, the measurement of the plagioclase aspect ratio and the calculation of the crystallization time for two alkaline basalt bodies in the Atsumi district (The 130 m-thick Kayaoka sheet and a 6.3 m-thick intrusive body in Hakusan Island; Kushiro 1964, Tamiya et al. 2010). As a result, the following results were obtained for plagioclase from the two intrusive bodies: (1) The average aspect ratios (major axis length / minor axis length) are about 3.8-5.6 and 6.4-9.8 for the Kayaoka sheet and the intrusive body in Hakusan Island, respectively. (2) There is a negative correlation between the average aspect ratios and the calculated crystallization times in the two bodies, except for the marginal regions of the igneous bodies. (3) In the Kayaoka sheet, the average aspect ratio increases from the central part towards the top and bottom but decreases again only in the undermost few meters. The features of (2) and (3) are the same as those reported in Holness (2014). However, compared between sills of comparable thickness, the plagioclase aspect ratios in alkaline basalt body are significantly larger than those in tholeiitic basalt body in Holness (2014). This may be because of the influence of magma viscosity on diffusion coefficient.

Keywords: cooling rate, plagioclase aspect ratio, tholeiitic, alkaline, Atsumi dolerite sills

Corresponding author: m6017104@s.akita-u.ac.jp



# 中央海嶺玄武岩のマントルソース：オマーンオフィオライトのマントルセクションにおける輝石岩の層構造の溶融について

日下葵（北海道大），Marie Python（北海道大），荒井章司（金沢大）

## MORB mantle source: Pyroxenitic layer melting in the mantle section of the Oman ophiolite

Aoi Kusaka\* (Hokkaido Univ.), Marie Python (Hokkaido Univ.), Shoji Arai (Kanazawa Univ.)

### 1. はじめに

オマーンオフィオライトのマントルセクションのかんらん岩には、多くの超苦鉄質～苦鉄質岩脈が貫入しており、特に輝石岩脈はオマーンオフィオライトにおける岩脈全体の約50%を占めている (Python and Ceulenner, 2003). また、岩脈とは異なり周囲の岩石との境界が不明瞭な、輝石に富むレイヤーも観察されている (e.g. Sergeev et al., 2014). レイヤーの内部には、熱を受けて溶融した痕跡を示す岩石組織が観察され、マントル内部で輝石岩の溶融が起きていることを示唆する。

MORB のマントルソースには輝石岩が含まれることが先行研究から明らかとなっているが (Sobolev et al., 2005, 2007; Kimura and Watanabe, 2015), これらはモデル計算や玄武岩の火山ガラスから導かれており、直接輝石岩を扱うものではなかった。オマーンオフィオライトのレイヤーは、マントルソースの一部である可能性がある。

### 2. 露頭観察・岩石記載

オマーンオフィオライト中央部に位置する Miskin 岩体のマントル部分において 67 点

の露頭を調査した所、ほぼ全ての岩脈とレイヤーが輝石岩（オルソパイロキシナイト～ウェブステライト）によるものであった。岩脈は、母岩との境界が明瞭でマントルの構造に調和的であるコンコーダントダイク、マントルの構造に不調和であるディスコーダントダイクの二種類に分類した。レイヤーはいずれもマントルの構造に調和的であった。岩石薄片の鏡下観察の結果、レイヤー中の斜方輝石が溶融し、かんらん石となっていることが観察された。岩脈では溶融の痕跡は見られなかった。

### 3. 鉱物化学組成

レイヤーと母岩のマントルかんらん岩は類似の鉱物化学組成を示し、レイヤーが長時間かんらん岩中に存在したことを示唆する。岩脈の鉱物化学組成は複数のトレンドを示し、複数のマグマによる起源であると推測できる。鏡下観察と鉱物化学組成の結果から、レイヤーの起源はリサイクルされた海洋地殻の溶け残りであると考えられ、リサイクル中に溶融した輝石はマントルソースとして寄与していると期待できる。

**Keywords:** Oman ophiolite, layer, pyroxenite, dyke

\*Corresponding author: kusaka@eis.hokudai.ac.jp

## 無人岩の起源：始生代－原生代スラブリサイクル

海野 進\* (金沢大)・金山恭子 (鳥取県立博物館)・北村啓太朗 (アジア航測)・田村明弘 (金沢大)・石塚 治 (産総研)・仙田量子 (九州大)・荒井章司 (金沢大)

### The origin of boninite — Recycle of Archean-Proterozoic slab

UMINO, S.\* (Kanazawa Univ.), KANAYAMA, K. (Tottori Prefectural Museum), KITAMURA, K. (Asia Air Survey Co. Ltd.), TAMURA, A. (Kanazawa Univ.), ISHIZUKA, O. (Geological Survey of Japan, AIST), SENDA, R. (Kyushu Univ.) and ARAI, S. (Kanazawa Univ.)

Boninites are widely distributed along the western margin of the Pacific Plate extruded during the incipient stage of the subduction zone development in the early Paleogene period. Boninites are characterized by higher  $\epsilon\text{Hf}/\epsilon\text{Nd}$  and radiogenic Pb isotopes, indicative of the Indian MORB mantle signature. This paper discusses the genetic relationships of boninite and antecedent protoarc basalt magmas and demonstrates their recycled ancient slab origin based on the T-P conditions and Pb-Hf-Nd-Os isotopic modeling. Primitive melt inclusions in chrome spinel from Ogasawara and Guam islands show severely depleted high-SiO<sub>2</sub>, MgO (high-silica) and less depleted low-SiO<sub>2</sub>, MgO (low-silica and ultralow-silica) boninitic compositions. The genetic conditions of 1346 °C at 0.58 GPa and 1292 °C at 0.69 GPa for the low- and ultralow-silica boninite magmas lie on adiabatic melting paths of depleted mid-ocean ridge basalt mantle with a potential temperature of 1430 °C in Ogasawara and of 1370 °C in Guam, respectively. This is consistent with the model that the low- and ultralow-silica boninites were produced by remelting of the residue of the protoarc basalt during the forearc spreading immediately following the subduction initiation. In contrast, the genetic conditions of 1428 °C and 0.96 GPa for the high-silica boninite magma is reconciled with the ascent of more depleted harzburgitic source which pre-existed below the Izu-Ogasawara-Mariana forearc region before the subduction started. Mixing calculations based on the Pb-Nd-Hf isotopic data for the Mariana protoarc basalt and boninites support the above remelting model for the (ultra)low-silica boninite and the discrete harzburgite source for the high-silica boninite. Yb-Os isotopic modeling of the high-Si boninite source indicates 18–30 wt% melting of the primitive upper mantle at 1.5–1.7 Ga, whereas the source mantle of the protoarc basalt, the residue of which became the source of the (ultra)low-Si boninite, experienced only 3.5–4.0 wt% melt depletion at 3.6–3.1 Ga, much earlier than the average depleted mid-ocean ridge basalt mantle with similar degrees of melt depletion at 2.6–2.2 Ga.

**References:** Umino et al. (2017) Island Arc

**Key Words:** ancient slab recycle, boninite, mantle heterogeneity, depleted mid-ocean ridge basalt mantle, Mariana forearc, Ogasawara forearc, Pb-Nd-Hf isotopes, Re-Os model age

\* sesumin@staff.kanazawa-u.ac.jp

## 伊豆弧海底カルデラ生成と IODP コア

田村 芳彦\* (海洋研究開発機構)とIODP EX350 研究者

## Submarine caldera formation and forearc IODP cores in the Izu arc

Yoshihiko Tamura\* (JAMSTEC) and IODP EX350 scientists

伊豆弧の海底カルデラの生成は、伊豆弧の地殻構造と密接な関係を持っている (Kodaira et al., 2007; Tamura et al., 2009)。常識に反して、流紋岩の海底カルデラの地殻のほうが玄武岩火山の地殻と比較して、中部地殻が明瞭に薄い (Kodaira et al., 2007)。Tamura et al. (2009) は、伊豆弧においては、火山フロントに沿って、玄武岩の火山島と流紋岩の海底カルデラが交互に出現すること、および、海底カルデラから噴出する大量の流紋岩マグマと、玄武岩火山に噴出する少量の流紋岩マグマが系統的に異なる組成を持っていることを示した。それらから導かれた結論は、1. 海底カルデラの流紋岩マグマは、伊豆弧の古い時代 (始新世から漸新世) に形成された中部地殻が部分融解したものである。2. 海底カルデラ直下のマントルには熱源はなく、中部地殻を融解する熱源は、近傍の玄武岩火山から側方にダイクで移動してきた玄武岩マグマである。Kodaira et al. (2007) により、伊豆弧の地殻は、すでに厚さ 30 km 前後あり、小笠原弧と比較して顕著に厚いこともわかっている。一方、全体的に地殻の薄い小笠原弧においては、西之島の噴火のように、特徴的に安山岩マグマを噴出し、マントル由来の起源が議論されている (Tamura et al., 2016)。これらから、島弧の成長と海底カルデラの生成に関しては次のようなシナリオを描くことができる。図 a においては始新世から漸新世の伊豆弧を示しており、詳細な火山の分布などはわからないが、地殻は現在と比較して明瞭に薄かった (厚さ 10-20 km)。よって、上部マントルの融解による島弧マグマも安山岩を主体とするものであった (Tamura et al., 2016)。四国海盆の拡大以降、火山フロントの活動が再開したが、初期においては、現在の小笠原弧のように地殻が薄かった (図 b) と考えると、Tamura et al. (2016) で示されたように、噴出するマグマは安山岩を主体とするものであり、さらに中部地殻の成長にも大きな役割を果たしたに違いない。地殻が成長していくと、マントル上部が高压になり、玄武岩マグマし

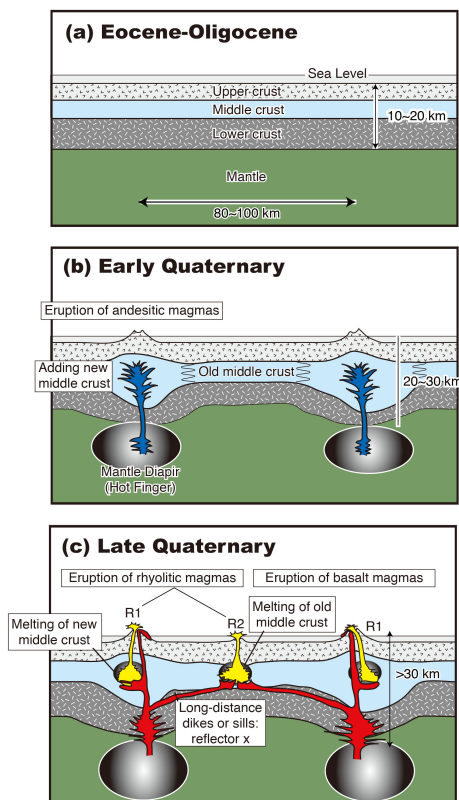
か生成できなくなる (図 c)。さらに重要なことは、この伊豆弧成長の後期に生成された玄武岩マグマは、地殻の薄いときに形成された安山岩質の中部地殻を選択的に融解し、海底カルデラ生成の原因となることである。本講演では、伊豆弧の地殻成長モデルと伊豆前弧で掘削された IODP コアから流紋岩海底カルデラの成因に迫る。

## 引用文献

Kodaira, S. et al. *J. Geophys. Res.* **112**, B05104, doi:10.1029/2006JB004593 (2007).

Tamura, Y. et al. *J. Petrol.* **50**, 685-723 (2009).

Tamura, Y. et al. *Advent of Continents: A New Hypothesis. Sci. Rep.* **6**, 33517; doi:10.1038/srep33517 (2016).



## 火山ガラス中の含ホウ素微結晶

丸山誠史 (KFT)・森戸茂一 (島根大)・服部健太郎 (京大)・平田岳史 (東大)・  
鈴木毅彦 (首都大)・檀原徹 (KFT)

## Boron-bearing microcrysts in volcanic glass shards

S. Maruyama\* (KFT), S. Morito (Shimane University), K. Hattori (Kyoto University), T. Hirata (The University of Tokyo), T. Suzuki (Tokyo Metropolitan University), T. Danhara (KFT)

代表的な第四紀火山ガラス試料 4 種 (Lipari obsidian, Sheep Track tephra, Laki tephra, Old Crow tephra) [1]に関して、二種類の紫外線レーザー(波長 193nm、パルス長 5ns のエキシマーレーザーと波長 260nm、パルス長 600fs のフェムト秒レーザー)を用いて ICP-MS による 58 元素定量分析[2]を行い、両者の測定値を比較した。各元素の定量分析値は主要・微量元素ともに、多くの元素で 10% 未満のばらつきの範囲でよく一致しており、多元素測定ではレーザーの波長とパルス長の違いによる顕著な差異は確認されなかった。

ただ、ホウ素の定量値に関しては、フェムト秒レーザーを用いた場合、エキシマーレーザーを用いた場合に比べて非常に大きなばらつきを示した。4 種の火山ガラス試料の中では唯一、Lipari obsidian のホウ素濃度測定値が、これら 2 種のレーザーによる測定でほぼ一致した。Lipari obsidian は微結晶を殆ど含まない事や[1]、またエキシマーレーザーとフェムト秒レーザーによる火山ガラス掘削では、周波数や掘削時間などが同条件でも掘削深さに数倍の違いがある事から、3 種の試料で見られたホウ素測定値の分布の違いは、ガラス中に不均一に存在する含ホウ素微結晶が関与している事が推定された。

含ホウ素微結晶の存在を確認するために、これら 4 種の火山ガラス試料に対して X 線結晶回折法 (XRD) による分析を行った。Lipari obsidian の XRD パターンからは、微結晶の存在を示すピークは見られなかった。一方、Sheep Track および Laki の 2 試料の XRD パタ

ーンからは、長石や輝石といった造岩鉱物に加えて、含ホウ素鉱物 (borax, tourmaline, sodian uvite, sassolite) の微結晶の存在が示唆された。Old Crow に関しては、顕著な XRD ピークは見られなかったが、これは含ホウ素微結晶が、サブミクロンサイズの”nanolite”[3]であるためと推定された。微細な結晶の場合、XRD 分析では幅広で弱いシグナル強度のピークになる傾向があるので、今回の分析では nanolite の存在が顕著な XRD ピークとして確認できなかった可能性が考えられた。

火山ガラス中に不均一に存在する含ホウ素微結晶は、火山ガラス中においてホウ素の「運び手」としての役割を担っており、LA-ICP-MS 測定結果に影響を与えうる事が示唆された。火山ガラス中のこのような微結晶は、先行して存在していたマグマ中で析出した結晶が後に生成されたマグマに混入した”antecryst”[4]の可能性や、マグマ溜まりを囲む母岩起源の結晶”xenocryst”である可能性もある。いずれの場合も、このような特定の微量元素を含む微結晶は、マグマ作用に関する重要な地球化学的情報を提供すると期待される。

[1] Kuehn et al. (2011) Quaternary International 246, 19-47. [2] Maruyama et al. (2016) Quaternary International 397, 267-280. [3] Mujin and Nakamura (2014) Geology 42, 611-614. [4] 東宮 (2016) 火山 61, 281-294.

## 山陰帯隠岐の島の島後南谷花崗岩の成因と位置づけ

亀井淳志\* (島根大・総合理工), 山本奈穂 (国際航業),  
早坂康隆 (広島大・理), 今岡照喜 (山口大・創成)

### Petrogenesis and geological significance of Dogo Minamidani granite in Oki islands, SW Japan

Kamei A. (Shimane Univ.), Yamamoto N. (Kokusai Kogyo Co., Ltd.),  
Hayasaka Y. (Hiroshima Univ.), Imaoka T. (Yamaguchi Univ.)

Cretaceous Dogo Minamidani granite is distributed in the north-eastern part of Dogo, Oki islands, SW Japan. Although several researchers recognized the existence, the petrogenesis and geological significance have never been discussed yet. Hence, this study aims to consider the genesis and significance on the basis of the geology, geochemistry, and geochronology.

The Dogo Minamidani granite intrudes into Paleozoic to Mesozoic Oki metamorphic rocks. The granitic intrusions are scattered in an area of approximately  $3 \times 2$  km, and the maximum body size is about 900 meter long. The granite is generally leucocratic with medium-sized grains and yields U-Pb zircon age of  $68.58 \pm 0.74$  Ma. The granitic rocks are geochemically categorized to high-K series I-type volcanic arc granite.  $\epsilon\text{SrI}$  and  $\epsilon\text{NdI}$  of the rocks are significantly enriched such as +102 to +144 and -7.7 to -8.9, respectively. Geochemical investigation suggests that the magma was derived from dehydration melting of an enriched mafic crust with a little contamination of the Oki metamorphic rocks. From these evidences, the granite may correspond geologically to Cretaceous–Paleogene granitic rocks of Korean Peninsula or Hida region rather than those of San'in zone of SW Japan.

山陰帯の隠岐の島には白亜紀の島後南谷花崗岩が隠岐片麻岩類に貫入する。しかし、その成因や地質学的な位置づけは議論されておらず、本研究では地質、記載、化学組成、同位体年代をもとに、これらを検討する。

この花崗岩は  $3 \times 2$  km の狭い範囲に散在する小岩体である。岩相は優白質中粒で石英、アルカリ長石、斜長石、黒雲母を含む。ジルコン U-Pb 年代は  $68.58 \pm 0.74$  Ma を示し、高カリウム系列の I-type 火山弧型花崗岩の特徴を持つ。上記年代で補正した Sr・Nd 同位体

組成は、 $\epsilon\text{SrI}$  で +102～144、 $\epsilon\text{NdI}$  で -7.7～-8.9 を示した。鉱物組み合わせ、化学組成、同位体年代では山陰帯の花崗岩に共通するものの、Sr・Nd 同位体組成により大きくかけ離れている。地球化学的手法による成因の考察では、エンリッチした苦鉄質岩石の脱水融解でマグマが生じ、母岩の隠岐変成岩類を僅かに混染しながら固結した様子が示された。これらのことより、本岩体は山陰帯花崗岩というよりも、韓半島もしくは飛騨帯の白亜紀～古第三紀花崗岩に帰属する可能性が高い。

**Key words:** Dogo Minamidani granite, Cretaceous, I-type volcanic arc granite, Oki islands, SW Japan

Corresponding author: kamei-a@riko.shimane-u.ac.jp (Atsushi Kamei)

## 白亜紀火山弧地殻の組成分化：九州の例

大和田正明\* (山口大), 亀井淳志 (島根大), 川寄智佑 (愛媛大)

### Differentiation of Cretaceous volcanic arc crust in Kyushu

M. Owada\* (Yamaguchi Univ.), A. Kamei (Shimane Univ.), T. Kawasaki (Ehime Univ.)

The Cretaceous granodiorite is widely exposed on the northern half of Kyushu where the bouguer anomaly is definitely high. The granodiorite coexists with coeval fine-grained diorite as stocks and include coarse-grained gabbro as blocks. The granodiorite, fine-grained diorite and coarse-grained gabbro possess similar Sr-Nd isotopic ratios corrected with 102 Ma. Considering geological, geophysical and geochemical signatures, the Cretaceous volcanic arc crust was formed by voluminous magma activity with differentiation of felsic upper to middle crust due to partial melting of mafic lower crust.

活動的大陸縁辺部でマグマ過程を解析することは、大陸地殻の成長や分化過程の理解に貢献できる(例えば, Johannes and Holtz, 1995). 九州に分布する白亜紀花崗岩の約60%はメタアルミナ質で、マグマの成因として苦鉄質岩からの分化(同化)作用や苦鉄質岩の部分熔融が考えられてきた(井沢他, 1990, 大和田他, 2016). ここでは、九州の白亜紀花崗岩類と苦鉄質岩の分布、活動時期および組成から、地殻の進化過程を議論する。

九州北部には、東西約100km、南北約50kmにわたりバソリス状の白亜紀深成岩体が分布するほか、大分から熊本にかけて、小規模な深成岩体が点在する。深成岩類は主に花崗閃緑岩から構成される。また、同時期に貫入した細粒閃緑岩の小岩体や集積組織を示す不均質な粗粒斑れい岩のブロックを伴う。LA-ICP-MS ジルコン U-Pb 年代による花崗閃緑岩と斑れい岩ブロックの年代は、それぞれ102~104Ma と>105Ma である(Adachi et al., 2012, Tiepolo et al., 2012).

九州北部のバソリス地域は正のブーゲー異常を示す。特に細粒閃緑岩のストックや粗粒

斑れい岩ブロックの分布域では、局所的に正異常が強い。粗粒斑れい岩は  $\text{SiO}_2=46 \sim 53\text{wt.}\%$  で、構成鉱物の量比に応じた多様な岩相と組成を示す。細粒閃緑岩と花崗閃緑岩は、それぞれ  $\text{SiO}_2=51 \sim 56 \text{ wt.}\%$  と  $65\text{wt.}\%$  以上で、共にカルクアルカリ系列に属する。細粒閃緑岩は  $\text{MgO}$  が  $6\text{wt.}\%$  以上で、高  $\text{Mg}$  安山岩質組成を示す。粗粒斑れい岩は細粒閃緑岩からホルンブレンドや輝石が濃集した組成的特徴をもつ。花崗閃緑岩、細粒閃緑岩および粗粒斑れい岩の102Maで補正したSr-Nd同位体組成は、岩相にかかわらず bulk earth 付近に集中し、それら3岩相には成因的な関連性が示唆される。そこで、粗粒斑れい岩を起源物質として、下部地殻条件で部分熔融させるモデルを計算した。その結果、花崗閃緑岩の組成は粗粒斑れい岩の部分熔融で再現できた。ブーゲー異常の特徴を考慮すると、花崗岩バソリスの下位に、花崗閃緑岩マグマが取り去られた後のレスタイトあるいは斑れい岩質沈積岩の存在が示唆される。白亜紀の広域的な火成作用は、こうした苦鉄質下部地殻と花崗岩質中～上部地殻の分化を促進したと推察される。

**Key words:** Cretaceous, Kyushu, High-Mg andesitic magma, I-type granite, mafic lower crust

Corresponding author: [owada@yamaguchi-u.ac.jp](mailto:owada@yamaguchi-u.ac.jp) (Masaaki Owada)

## LA-MC-ICP-MS を用いたアパタイトの Sr/Nd 同位体比測定と 花崗岩類への応用

中野伸彦（九州大）・亀井淳志（島根大）・足立達朗・小山内康人（九州大）

### Sr/Nd isotopic measurement of apatite using LA-MC-ICP-MS and the application to granitoids

N. Nakano\*(Kyushu Univ.), A. Kamei (Shimane Univ.), T. Adachi, Y. Osanai (Kyushu Univ.)

近年の LA-ICP-MS の普及は、岩石学・地質学分野に革新的変化をもたらしている。その最も大きな変化の 1 つは、ジルコンの U-Pb 系を用いた局所年代測定の普及であり、近年の国際誌に掲載される論文の多くは同手法を用いた年代測定結果を含む。一部の複雑な変成岩では詳細な温度-圧力-時間履歴の解読を目的として、岩石薄片をそのまま利用したいわゆる *in-situ* 年代測定を行う場合があるが、火成岩試料の場合は、分離したジルコンをエポキシ樹脂にマウントし、分析する場合がほとんどである。一般にジルコン分離には、挽かけや重液を用いる場合が多く、いずれの場合においても比重の大きな鉱物は分離の妨げとなる。その代表格の鉱物が、多様な岩石に普遍的に産するアパタイトであり、非常に高い確率でジルコンとともに残渣に濃集する。本研究は、ジルコン分離の際に濃集するアパタイトを有効活用し、Sr・Nd 同位体比測定システムの確立を目的とした。これにより、1 度のジルコン分離から U-Pb 年代と Hf・Sr・Nd 同位体比取得が可能となる。

主要・微量元素と TIMS・LA-MC-ICP-MS を用いた同位体比分析結果から Otter Lake アパタイトを calibration standard として、他の標準試料アパタイト (MAD・Durango・Ap1)

の測定を行った。Mass の重なり補正は、概ね Yang et al. (2014) に従った。測定は九州大学の LA-MC-ICP-MS システムを用い、得られた結果を島根大学の TIMS で測定した結果と比較した。測定には 85  $\mu\text{m}$ 、65  $\mu\text{m}$ 、40  $\mu\text{m}$  計を用い、10 点測定した値の重み付け平均値を算出した。なお、1 点の測定時間は約 1 分である。

Sr・Nd とも LA-MC-ICP-MS により得られた結果は、誤差 ( $2\sigma$ ) の範囲で TIMS により得られた結果と一致する。Durango アパタイトは Sr 含有量が著しく低いいため誤差が大きい。その他のアパタイトでは、85  $\mu\text{m}$  で 0.00004 程度、65  $\mu\text{m}$  で 0.00006 程度である。Nd 同位体比の誤差は Sr 同位体比のそれよりも小さく、全ての標準試料アパタイトにおいて、85  $\mu\text{m}$  で 0.00002 程度、65  $\mu\text{m}$  で 0.00003 程度である。これらの誤差は、TIMS の誤差に比べて大きい。岩石学的解析には十分に許容できる範囲である。

本発表では、標準試料アパタイトの測定結果に加えて、天然の花崗岩試料からジルコン分離の過程で濃集したアパタイトの Sr/Nd 同位体組成の測定結果を報告する。また、得られた同位体比初生値を TIMS によって測定したバルク Sr/Nd 同位体比初生値と比較する。

**Key words:** Sr/Nd isotopes, apatite, LA-MC-ICP-MS

\*Corresponding author: n-nakano@scs.kyushu-u.ac.jp (N. Nakano)

## スラブメルトとマントルかんらん岩の反応についての 実験岩石学的研究

土谷 信高\*(岩手大, 教育)・山崎 大輔(岡山大, 惑星物質科学研究センター)

### Experimental petrology of reaction of mantle peridotite with slab melt

Nobutaka TSUCHIYA\* (Iwate Univ.) and Daisuke YAMAZAKI (Okayama Univ.)

スラブメルティングは、大陸地殻の形成機構を解明する上で重要な意味を持つ現象である(Martin, 1986; Defant and Drummond, 1990 など). 本研究では、スラブメルトとマントルかんらん岩の反応について明らかにするため、かんらん岩にスラブメルトを加えた出発物質を使用し、1.5 GPa, 1000°C および 1050°C, 水飽和の条件で部分融解実験を行った. 実験には岡山大学惑星物質研究所のピストンシリンダー型高压発生装置を使用し、試料は金カプセルに封入して行った. 実験を行った出発物質は以下の4点である. ただし合成かんらん岩は天然の変成斜方輝石岩に  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  試薬を加えて作成し、水の含有量を制御した. またかんらん岩には一の目瀉産レルゾライトを使用した出発物質も使用し、その場合はカプセル中に直接水を加えた. またスラブメルトには天然のアダカイト質花崗岩(北上山地の田野畑花崗岩)を使用した.

No.1: 枯渇した組成の合成かんらん岩 ( $\text{H}_2\text{O}$ : 12.59%) No.2: 枯渇した組成の合成かんらん岩にスラブメルトを 40%加えたもの ( $\text{H}_2\text{O}$ : 7.84%) No.3: 枯渇した組成の合成かんらん岩にスラブメルトを 20%加えたもの ( $\text{H}_2\text{O}$ : 10.19%) No.4: 一の目瀉産レルゾライトにスラブメルトを 40%加えたもの ( $\text{H}_2\text{O}$ : 約 10%)

実験の結果、1000°C では No.1 にはガラスが認められず、No.2~4 からはかんらん石 (Fo89~90%), 斜方輝石, 単斜輝石と共存するそれぞれ 31%, 18%, 32%のガラスが得られた(相の量比は化学分析値から最小二乗法で求めた). ガラスの組成はいずれもデイサイト質であり、無水換算で  $\text{SiO}_2 = 67 \sim 68\%$ ,  $\text{MgO} = 0.5 \sim 1.1\%$ であった. また 1050°C では No.1 にはガラスが認められず、No.2~4 からはかんらん石 (Fo89~90%), 斜方輝石, 単斜輝石と共存するそれぞれ 34%, 20%, 33%のガラスが得られた. ガラスの組成はいずれも安山岩質であり、無水換算で  $\text{SiO}_2 = 61 \sim 64\%$ ,  $\text{MgO} = 2.0 \sim 3.1\%$ であった.

以上の実験結果から、出発物質にスラブメルトを加えた場合には、いずれもデイサイト質~安山岩質メルトと Fo90 前後のかんらん石が共存すること、生成されるメルトの量は出発物質に加えたスラブメルトの量に依存することが分

かる. ここで、メルト組成が高 Mg 安山岩ではなく MgO に乏しいことが重要であるが、この問題については急冷結晶の生成について慎重に検討する必要がある. 今回の実験では、ガラス中に針状の斜方輝石と思われる急冷結晶がしばしば認められた. 急冷結晶の量比は最大でも 5%を超えないと思われ、これに加えてもガラス組成は高 Mg 安山岩にはならない. 現在のところ急冷結晶の量比を精度良く求めることには成功していないが、これは今後詳細に検討したい.

以上の実験結果が正しければ、スラブメルトがマントルかんらん岩と反応した場合、高 Mg 安山岩ではなくカルクアルカリ質のデイサイト~安山岩質マグマが直接生成されることになる. またスラブメルトと反応したかんらん岩が部分溶融した場合、水が十分にあればカルクアルカリ質のデイサイト~安山岩質マグマが発生しうることになる. これらの実験で得られたガラスの組成は、いずれもカルクアルカリ質デイサイト~安山岩であるが、天然の火成岩よりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に富む(無水換算で 20.3~21.5%) 点で大きく異なる. この点を説明するためには、メルトから初期に多量の斜長石が分別されることを仮定する必要がある.

Tatsumi (1981) の高 Mg 安山岩を用いた複数相飽和実験の結果を参考にすれば、温度が 1100°C では生成されるマグマは高 Mg 安山岩質になると考えられる. また Hirose (1997) による含水かんらん岩の部分融解実験では、1 GPa, 1000°C で得られた液組成は  $\text{SiO}_2 = 60.26\%$  の高 Mg 安山岩である. したがって、これまでの実験結果と比較して、メルト中の MgO 含有量に大きな違いがあると思われる. この問題については、今後さらに詳細に検討したい.

## 文 献

- Defant, M.J. and Drummond, M.S. (1990), *Nature*, **347**, 662-665.  
Hirose, K. (1997), *Geology*, **25**, 42-44.  
Martin, H. (1986), *Geology*, **14**, 753-756.  
Tatsumi, Y. (1982), *Earth Planet. Sci. Lett.*, **60**, 305-317.

Key words: experimental petrology, slab melting

\* Corresponding author: tsuchiya@iwate-u.ac.jp



## 東北日本弧南端部，鹿沼地域に分布する 高 Sr・低 Nd 同位体比を有する中新世玄武岩

清水 隆一，川野 良信（立正大・地球）

The Miocene basalt with high Sr isotopic ratios and low Nd isotopic ratios distributed in Kanuma, southern margin area of NE Japan arc

R. Shimizu\*, Y. Kawano (Rissho Univ.)

近年，東北日本弧に分布する中新世火山岩類の全岩化学組成や Sr-Nd 同位体組成に基づいた成因的研究が精力的に行われ，日本海拡大テクトニクスとマグマ活動の因果関係に関する様々な知見が報告されている（例えば周藤ら，2008）。この中で発表者は，東北日本弧南端部（高橋，2006）の中新世火山活動に着目し，宇都宮地域において，マントルに比べ著しく Sr 同位体比が高く Nd 同位体比が低い茗荷沢層安山岩と，マントルと同様の Sr-Nd 同位体比を示す風見山田層火山岩類が共存することを報告した（清水，2016）。特に茗荷沢層安山岩の成因は，日本海拡大前に当該地域へフィリピン海プレートが沈み込んだために，起源マントルヘスラブ流体が添加されたことによる影響が重要であると考えた。

一方で，栃木県鹿沼市東部には日向層の玄武岩が広く分布している。本地域は東北日本弧南端部に位置し，日向層玄武岩から報告される放射年代（17.3–15.3 Ma; 吉川ら，2001）は日本海拡大の時代（21–14 Ma; Otofujii *et al.*, 1985）と一致している。このため，日向層玄武岩には宇都宮地域の茗荷沢層安山岩と同様にフィリピン海プレート

由来流体の影響が予想される。

日向層玄武岩は岩石の組織や全岩化学組成および同位体組成の特徴に基づき，Hn-type (Hinata basalt) と HSr-type (high Sr isotopic basalt) に区分される。両者がもつ主成分組成は，東北日本弧に産するマントル起源の中新世玄武岩と同様島弧ソレライト質の特徴を示す。

日向層玄武岩の放射年代平均値（16.3 Ma; 吉川，2001）で計算した Hn-type の Sr-Nd 同位体比初生値は，東北日本弧のマントル起源玄武岩（周藤ら，2008 など）と同様の値を示し，Hn-type はマントルの部分融解によって生成されたと考えられる。一方で，HSr-type は Sr 同位体比初生値が 0.710386–0.710683，Nd 同位体比初生値が 0.512186–0.512267 を示している。この値はフィリピン海プレート由来流体の影響を受けた火山岩類（Nakamura & Iwamori, 2009）よりも，さらに高い Sr 同位体比と低い Nd 同位体比ということになり，本邦に産する玄武岩からは報告されていない。本講演では HSr-type の成因について，地殻物質との著しい同化作用が起きた可能性などを追求する。

Keywords: Southern margin of NE Japan arc, Early to middle Miocene, Basalt, Sr-Nd isotopic compositions

\*Corresponding author: shimizu-ryuichi@ris.ac.jp

## 姫島火山群の第四紀マグマ起源・形成過程における

## 地殻物質の影響

平山剛大\*、柴田知之（広島大）

## Contribution of crustal material in origin and evolution of Quaternary magma from Hime-shima volcanic group

T. Hirayama\*, T. Shibata (Hiroshima Univ.)

姫島火山は九州国東半島の沖合、瀬戸内海の西端に位置する第四紀の小規模な火山である。姫島火山群の火山岩類はデイサイト質マグマと流紋岩質マグマの混合マグマから形成されたと考えられている(伊藤, 1990)。しかしながら、マグマの生成条件については斑晶ザクロ石の存在から定性的に温度条件が推定されているだけであり(伊藤, 1990)、マグマの発生から噴火に至る火成活動全般にわたる理解には達していない。本研究では、この流紋岩質マグマの成因について考えるために、流紋岩を中心にザクロ石、角閃石などの鉱物組成の定量分析を行った。姫島火山群の流紋岩は達磨山溶岩・稲積溶岩と城山溶岩・浮洲溶岩において確認されており、岩石試料は達磨山溶岩と城山溶岩について観察した。達磨山溶岩においては、角閃石、斜長石、ザクロ石が斑晶として記載されている(伊藤, 1990)。城山溶岩の斑晶は著しく少ないが、ザクロ石、斜長石、珪線石が少量認められる。達磨山溶岩中の角閃石については、角閃石の Al 量を基にした Ridolfi et al. (2009) の温度圧力計を用いて 2.2 - 2.7 kb、941 - 955 °C の条件を得た。この温度条件が流紋岩質マグマの温度条件よりも高く、角閃石のリムの化学組成は石基ガラスの化学組成の変化にか

かわらずほぼ一定であること(伊藤, 1990)から、角閃石は流紋岩質マグマと非平衡な関係だった可能性が高い。城山溶岩と達磨山溶岩中のザクロ石は均質な組成を示しており、同一の起源を持つことが考えられる。火山岩中から直接晶出したザクロ石は、高い CaO (> 4 wt.%) と低い MnO (< 3 wt.%) を持つことが先行研究(Harangi et al., 2001)から言われている。この CaO と MnO の関係に着目すると、流紋岩中のザクロ石は変成岩を母岩とするザクロ石の組成範囲内にある。また、走査型電子顕微鏡による組織観察から、城山溶岩の流紋岩からは珪線石、ザクロ石、斜長石、ジルコンが密集している結晶も確認された。これらが密集している結晶については、城山溶岩の流紋岩に特徴的な発泡が見られず、周りの結晶とは異なる組成を持つことがわかった。姫島火山群では同様の鉱物組成を持った捕獲岩についても報告されている(T. Shibata et al., 2016)。このことから、この結晶については地殻物質の溶け残り、ザクロ石の起源については、変成岩からの外来結晶である可能性が高い。これらの結果は、姫島火山群の流紋岩質マグマ形成過程において、地殻物質の影響があったことを示唆している。

Keywords: Hime-shima volcanic group, rhyolitic magma, garnet

\*Corresponding author: m171170@hiroshima-u.ac.jp

## 第四紀由布・鶴見火山群のマグマ供給系

岡田郁生\*、柴田知之（広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻）

### Quaternary magma plumbing system of Yufu and Tsurumi volcanoes

Okada Ikuo\*, Shibata Tomoyuki (Department of Earth and Planetary Systems Science, Hiroshima University)

由布岳の安山岩と暗色包有物中のそれぞれの角閃石の主成分元素から角閃石の地質温度圧力計を使って由布岳のマグマ供給系について定量的に議論した。由布岳の安山岩中の角閃石は Si-rich グループと Si-poor グループの 2 つに分けられる。角閃石から見積もったマグマの物理・化学条件から、由布岳下には少なくとも 3 つのマグマ溜りが存在すると考えられる。深さ約 4.8–8.5 km に 812–874 °C の Si-rich グループの角閃石を晶出する流紋岩質メルト、深さおよそ 19km に 937–998 °C の Si-poor グループの角閃石を晶出する安山岩-デイサイト質メルト、深さ 34 km にマフィックなマグマによる三端成分混合により、由布岳の安山岩質マグマが生成されたと考えられる。また、鶴見岳と由布岳の比較から、鶴見岳と由布岳でそれぞれ異なるマグマ溜りが存在し、マグマの成因や形成過程が異なることを反映している可能性が考えられる。暗色包有物中の角閃石は安山岩中の角閃石と同じように 2 つのグループに分けられ、コアが Si-rich グループの角閃石はリムが Si-poor グループに変化する

逆累帯構造を示す角閃石が見られた。暗色包有物中の角閃石から見積もったマグマの物理・圧力条件は安山岩中の角閃石から見積もったマグマの物理・化学的条件と類似しており、Si-poor グループより深い圧力範囲が見積もられなかったことから、暗色包有物中の角閃石は、Si-rich グループと Si-poor グループのそれぞれのマグマ溜りで結晶化し、暗色包有物に取り込まれたものだと考えられる。また、暗色包有物の全岩組成の  $\text{SiO}_2$  との比較から、暗色包有物はマフィックなマグマによって生成したことが考えられる。逆累帯構造を示す角閃石は Si-rich グループのマグマ溜りで晶出した角閃石が、暗色包有物中に取り込まれた後、(1) 深部に移動し、暗色包有物中で結晶成長した可能性か、(2) 噴出の時の脱ガスによる結晶作用によって形成された可能性があるが、検討が必要である。

Keywords: amphibole, magma plumbing system, magma chamber, magma mixing, geothermobarometer

Corresponding author: m175714@hiroshima-u.ac.jp

## 桜島火山の微量元素・同位体組成からのマグマ起源

水溪由希・柴田知之（広大・理）

### Magma genesis of Sakurajima volcano, inferred from trace and isotopic compositions

Yuki Mizutani, Tomoyuki Shibata\* (Sci. Hiroshima Univ.)

Sakurajima volcano represents a post-caldera volcano linked with the Aira caldera, situating at the volcanic front of the Ryukyu arc, southern end of Kyushu Island, Japan (Fukuyama, 1978), where the Philippine Sea Plate (PSP) is subducting, and is considered to be one of the most suitable volcanoes for studying the links between caldera formation and catastrophic silicic magmatic activity. We collected 25 lava samples, from almost all of the volcano-stratigraphic units (Fukuyama and Ono, 1981), for a major and trace element geochemical and Sr-Nd-Pb isotopic petrogenetic investigation of Quaternary lavas of Sakurajima volcano.

The Nb depletion along with enrichments in Rb, K, and Pb show the typical island arc magma characters causing by the addition of aqueous fluids to the mantle wedge. The Sr, Nd, and Pb isotopic compositions plot close to a mixing curve between MORB-type mantle and sediments of the Philippine Sea Plate, (PSP) but displaced a bit towards more radiogenic compositions. Plots of Zr v.s. Nb concentration yield a linear trend that falls on a mixing line between the values for MORB and average continental crust. These observations indicate that the primary source magmas were initially generated by partial melting of MORB-type mantle hydrated by fluids derived from the subducting PSP. The contribution of crustal material during magma evolution is also evident from the Zr/Nb ratios and Sr-Nd-Pb isotopic compositions. The mixing relations of Sr-Nd-Pb isotopic compositions suggest that the sedimentary rocks of Shimanto Group can be a source of the crustal materials. Although most of the major element compositions show a single linear trend on each of the Harker diagrams, two different trends are discernible on each of the  $P_2O_5$ , and  $TiO_2$  v.s. silica diagrams, and are subdivided into low-P and high-P geochemical groups. The magma mixing trends of Sakurajima lavas, which seem to be extended from mono andesitic end-member to two different dacitic end-members, are observed from the relationships of major element contents and  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratios. These observations indicate that mixing of andesitic and dacitic magmas played an important role in the genesis of lavas of Sakurajima volcano, and that multiple dacitic magma chambers with different geochemical characteristics once existed beneath the Sakurajima area at relatively shallow levels in the crust. From the relations between  $SiO_2$  and Sr isotope ratios, an AFC process is required to originate the andesite and dacite end-members.

# 蔵王火山および周辺地域基盤岩の成因論・年代論

吉田哲平, 加々島慎一 (山形大), 植田勇人, 高橋俊郎, 野原里華子 (新潟大)

## Petrogenesis and Geochronology of the basement rocks of Zao Volcano and the surrounding areas

Teppei Yoshida\*, Shin-ichi Kagashima (Yamagata Univ.),  
Hayato Ueda, Toshiro Takahashi and Rikako Nohara (Niigata Univ.)

The Zao volcano is located in the central part of Abukuma Belt, and basement rocks is composed of Hbl-Bt granodiorite. Results of petrography and geochemical data indicate fractional crystallization of Pl and Hbl. Zircon U-Pb age is  $97.8 \pm 1.3$  Ma and initial Sr ratios are 0.7070~0.7072. Generally, initial Sr ratios of granitic rocks of Abukuma Belt are 0.705-0.706. Therefore, forming process of Zao basement rocks are different from other areas, and it can explain by the assimilation and fractional crystallization (AFC) with pelitic gneiss.

東北日本の阿武隈帯では、南部域の阿武隈山地において深成岩類が広く分布するのに対し、中部～北部域では、分布が限られており、岩石学的研究が進行していない地域が多い。しかしながら、中部～北部域の深成岩類の地球化学的特徴は、阿武隈帯全域での火成活動モデルを構築する上で必要不可欠である。蔵王火山は阿武隈帯中部域に位置し、その基盤岩は花崗岩類から構成されている。これらの花崗岩類の成因と形成年代を明らかにするために、岩石記載、全岩・鉱物化学分析、Sr 同位体比測定およびジルコンの U-Pb 年代測定を行ったので報告する。

本研究地域である蔵王火山は、山形県と宮城県の県境に位置し、その基盤岩は主に白亜紀に形成された角閃石黒雲母花崗閃緑岩から構成されている。この角閃石黒雲母花崗閃緑岩の主要造岩鉱物は、石英、斜長石、カリ長石、黒雲母、および角閃石で、副成分鉱物として、ジルコン、アパタイト、不透明鉱物、スフェーン、アラレ石、二次鉱物として、緑泥石、緑閃石が認められる。

全岩主成分・微量成分の分析の結果、蔵王火山基盤岩の花崗岩類は 63-76 wt.% の  $\text{SiO}_2$  量を示し、 $\text{SiO}_2$  の増加に伴って、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、Sr、V、Zr は減少し、その他の元素は分散する傾向がみられる。組成変化トレンドが連続していることから、 $\text{SiO}_2$  に乏しい苦鉄質マグマから、 $\text{SiO}_2$  に富む珪長質マグマへの分化作用が考えられる。分化作用に伴う  $\text{CaO}$  の減少は、 $\text{CaO}$  を多く含む斜長石と角閃石が分別相であると説明で

き、蔵王火山基盤岩は同源マグマからの斜長石と角閃石の分別結晶作用によって、組成の多様性が生じたと考えられる。

ジルコン U-Pb 年代測定および全岩の Sr 同位体比測定の結果、 $97.8 \pm 1.3$  Ma のジルコン U-Pb 年代が得られ、Sr 同位体比初生値 (SrI) = 0.7070~0.7072 が得られた。SrI は花崗岩質マグマを発生させた起源物質がその時点でもっていた同位体比に依存する。阿武隈帯花崗岩類の SrI は一般に 0.705~0.706 程度であり、蔵王基盤岩の約 0.707 はこれまでに報告のない高い値である。この要因として、SrI の高い地殻物質の部分溶融メルト起源であることや、一般的な阿武隈帯花崗岩質マグマに SrI の高い地殻物質が混染したことなどが考えられる。

本研究地域からはザクロ石、珪線石、黒雲母などを含む泥質片麻岩が見つかっており、ザクロ石黒雲母地質温度計より、0.5~4 kbar で、586~782℃の温度条件が得られ、より深部ならば部分溶融を起こすことが考えられる。また蔵王基盤岩の SrI は、分別結晶作用の過程で分散傾向がみられる。これらのことから、花崗岩質マグマの分別結晶作用の過程で、一般的に SrI が高いとされる泥質片麻岩の部分溶融メルトが一部同化し、SrI の高い蔵王基盤岩を形成したことが考えられる。同化の影響を検証するために、同化分別結晶作用 (AFC) のモデル計算を行った結果、泥質片麻岩が同化された傾向がみられ、蔵王基盤岩の SrI の分散は、AFC で説明できる。

Keywords: Abukuma belt, SrI, Zircon U-Pb age, AFC  
Corresponding author: teppeiyoshida2580@gmail.com

## 筑波山塊の花崗岩類のジルコン U-Pb 年代 (予報)

小池 渉 (茨城県自然博)・堤 之恭 (国立科博)

Zircon U-Pb Dating of the Granite of the Tsukuba Mountains,  
Ibaraki Prefecture

Wataru Koike\* (Ibaraki Nature M.) and Yukiyasu Tatsumi (NMNS)

筑波山塊は筑波山を主峰として茨城県中西部に位置し、後期ジュラ系～前期白亜系の付加体からなる八溝層群に貫入した花崗岩類及び斑れい岩類を主体とする。この深成岩類は西南日本内帯の領家帯・山陽帯の延長と考えられており (Ishihara, 1977; 高橋, 1982 など), その形成年代については, K-Ar 法や Rb-Sr 法により, 花崗岩類は 63~58Ma (河野・植田, 1966; 柴ほか, 1979; Arakawa and Takahashi, 1988), 斑れい岩類は 75Ma (宮崎ほか, 1996)とされている。また, 花崗岩類は稲田花崗岩(In), 加波山花崗岩(Ka), 筑波花崗岩(Ts)に, 斑れい岩類は筑波山岩体(Gb1), 道祖神岩体(Gb2)に大区分され (宮崎ほか, 1996; 高橋, 1982 など), 岩相の特徴, 貫入関係, 母岩である変成岩類の産状と関係などから相互の貫入関係が長年論じられてきた。しかし, uraninite 及び thorite を用いた U-Th-Pb 法による年代測定(Yokoyama *et al.*, 2016)で, 加波山花崗岩(Ka)で約 80Ma の放射年代値が得られ, また現在, 筑波山塊周辺で進められている筑波山地域ジオパークの活動を機に, これらの筑波山塊の深成岩類の形成年代について再検証を試みた。

今回, 筑波山塊の深成岩類について 12 地

点から試料を採取し (In: 2 試料, Ka:2 試料, Ts:6 試料, Gb1:2 試料), SELFRAG LAB で粉碎, 重液分離を経てジルコン粒子を抽出し, 国立科学博物館の LA-ICP-MS (Agilent Technology 社製 Agilent 7700x + ESI 社製 NWR213 を使用)を用いて測定した。

測定結果は以下のとおりである。

(1)稲田花崗岩(In) :  $63.6 \pm 1.6$  Ma

(2)加波山花崗岩(Ka) :  $63.9 \pm 1.9$  Ma,  $80.6 \pm 2.1$  Ma

(3)筑波花崗岩(Ts) :  $79.5 \pm 2.0$  Ma,  $78.4 \pm 1.7$  Ma,  $64.5 \pm 1.2$  Ma,  $65.9 \pm 1.9$  Ma,  $79.6 \pm 1.3$  Ma,  $61.6 \pm 1.3$  Ma

In は宮崎ほか(1996)の形成年代とほぼ一致する。Ka, Ts については, 従来の 63~58 Ma に近い 66~61 Ma のグループと 81~78 Ma のグループに区分されるようにみえる。

※筑波山斑れい岩体についても従来と異なる年代値が得られているが, 測定数が少ないため, 今後再測定が必要である。

このように, 筑波山塊の花崗岩類の形成時期について, 概ね 81~78Ma と 66~61Ma の 2 回のマグマの活動が認められ, 従来の岩体区分及びマグマの活動史について再検討が必要と考えられる。

Keywords: Zircon U-Pb dating, Tsukuba mountains, granite

\*Corresponding author: koike.wataru@mail.ibk.ed.jp

## 鳥取県金持地域に産する深成岩類の

### 地質および岩石学的研究

岡澤誠・亀井淳志(島根大・総合理工)

#### Geology and petrology of plutonic rocks in Kamochi area, Tottori prefecture, Japan

Okazawa, M\*, Kamei, A (Shimane Univ.)

Cretaceous to Paleogene intrusive rocks are widely distributed in San'in district, SW Japan. The rocks are divided into three types based on their lithofacies, whole rock and mineral chemistry, and magnetic susceptibility; such as Ryoke, San'in, and San'yo types. They are important in understanding the igneous activity and transition of the tectonic setting in the Eastern margin of Asian continent during Cretaceous to Paleogene. The largest plutonic batholith in San'in belt is distributed from Izumo city (Shimane prefecture) to Kohu town (Tottori prefecture), which is composed of 30 or more plutonic intrusions. The study area is located in the southeastern end of the batholith and is underlain by Hobutsu-san granite, Asagaridani granodiorite, and Kamochi gabbro. They are primary igneous activities of the batholith. This study aims to investigate the igneous activities of these rocks and to discuss the primary igneous stage of the large batholith in volcanic arc.

西南日本内帯は岩相や帯磁率などにより南から、領家帯、山陽帯、山陰帯に分けられる。このうち山陰帯の島根半島南部には大規模な深成岩バソリスがあり、西南日本の地殻形成に大きく貢献している。島根県日野郡日野町金持地域には、この深成岩バソリス形成の最初期に活動した金持はんれい岩や朝刈谷花崗閃緑岩といった苦鉄質～珪長質の深成岩体が分布する。本研究では、沈み込み帯での深成岩バソリス形成の出発点における火成活動の活動様式やマグマ成因の解明を目的として、野外調査および全岩化学組成分

析を行った。調査の結果、金持はんれい岩が最初に活動し、その後に比較的大きな花崗岩マグマ活動が起こっていた。さらに花崗岩には **MME** が見られることから苦鉄質マグマ活動は花崗岩活動時にも引き続いていることが確認できた。一方全岩化学組成分析の結果では、金持はんれい岩は分別結晶作用により、はんれい岩～石英閃緑岩までの岩相が形成されたことが示された。また、これに続いて形成した花崗岩類(朝刈谷花崗閃緑岩)は苦鉄質～珪長質マグマの混合によって形成した可能性が示唆された。

Keywords: batholith; subduction; San'in zone; Southwest Japan

E-mail address: okazawa.shimane@gmail.com

## 東南極 Lützow-Holm Complex, Skallevikshalsen に産する minette 岩脈の産状と岩石・構成鉱物の組成

宮本知治\*・島田和彦(九州大)・

角替敏昭(筑波大)・D.J.Dunkley(Curtin 大)・加藤睦実(千葉大)

### Occurrence and mineral compositions of minette dyke from Skallevikshalsen, Lützow Holm Complex, East Antarctica.

Tomoharu Miyamoto\*, Kazuhiko Shimada (Kyushu University), Toshiaki Tsunogae (University of Tsukuba), Daniel J. Dunkley (Curtin University), Mutsumi Kato (Chiba University)

The Lützow-Holm Complex (LHC) on the Dronning Maud Land, East Antarctica, situated to the west of the Rayner Complex and to the east of the Yamato-Belgica Complex, is a high grade metamorphic terrane within the East Antarctic Shield, where small coastal exposures are found between 45° and 37°E. Japanese Antarctic Research Expeditions (JARE) have carried out detailed surveys of its geology and tectonics, and have identified various kinds of metamorphic rocks. The metamorphic grade of the LHC increases from upper amphibolite facies on the NE to granulite facies on the SW of the Complex, with a thermal maximum at Rundvågshetta (Hiroi *et al.*, 1991). Some kind of igneous rocks such as granites, pegmatites, and basaltic rocks that intruded at different stages of tectonics, especially during and after the peak metamorphism, were also found in the Complex. Alkali to ultrapotassic mafic rocks are also recognized as important igneous activities because their origins are considered to be relating active mantle (*e.g.*, Murphy *et al.*, 2002). Therefore, we can expect to understand precisely by research of such intrusions about genesis of such magma and modifying condition in the mantle, and magma migration at their intrusions. Actually, K-rich intermediate to mafic dyke rocks, which discordantly intruded into the surrounding gneisses, were already found Botnneset region including Innhovde and Austhovde in the LHC (Shiraishi and Yoshida, 1987). The dykes were interpreted as an evidence of post orogenic igneous activity linked to the Pan-African orogeny (Arima and Shiraishi, 1993).

On Skallevikshalsen, such dyke was found in the northwest area during survey at JARE-52. The dyke runs largely N-S direction over 10 m length with a few ten cm thickness, and cut host gneissosity obliquely. Marginal parts of the dyke become finer than its center domains, and were partly eroded. It contains some small pieces of gneiss as xenoliths. Therefore, it is clear that the dyke intruded after peak metamorphism. The dykes are holocrystalline, and consist dominantly of alkali-feldspar and subsequent biotite, augite, titanite, apatite, and minor amount of quartz and plagioclase. Some minerals, especially biotite flakes are commonly aligned or extended to parallel to the trend of the dyke intrusion. Grain size of the minerals is ranging 0.5 to 3 mm, and some kind of minerals (especially biotite, augite, and titanite) were occasionally coarsened from margin to center in the dyke, although alkali-feldspar and quartz were relatively coarse, and their size was not so different in the dyke rocks. Such occurrence suggests that the dyke intruded after peak metamorphism and some minerals were probably arranged their orientation parallel with dyke strike influenced by stress of circumstance at the intrusion. Besides, other minerals were coarsened during annealing after intrusion as hypabyssal rocks. According to such occurrences, biotite and augite were original minerals produced during igneous activity. In the dyke rocks, apatite contains much fluorine and lesser chlorine. Fluorine and chlorine were also contained in biotite in the dyke. Such characters about volatile components in the minerals were regarded to originate from igneous activity. The dyke rocks were characterized by their highly potassic and mafic in compositions. They have much incompatible elements, especially LIL elements, however, they show negative spike for Ti and Nb in spidergram. Therefore, the dyke rocks are regarded as minette, a kind of lamprophyre resembling to lamproite, after considering with mineral assemblages and whole rock composition.

Keywords: Lützow-Holm Complex, Antarctica, ultrapotassic mafic rocks, dyke,

\*Corresponding author: miyamoto@geo.kyushu-u.ac.jp



# 水地球の鉱物多様性を示すナノ物質観察研究

三浦保範（山口市；元山口大；EUA-AIC 大学）

## Nano-Materials for Various Minerals on Water Planet Earth

Yasunori MIURA (Yamaguchi City; Post Yamaguchi Univ.; EUA-AIC University)

Numerous minerals of the Earth's variety were formed by continuous marine sediments with larger lands, which are studied by nano-observation of remained volatile (carbon)-bearing-materials from the marine sediments to land-minerals. High-pressure minerals can be formed from surface activity.

**はじめに：**現在の鉱物結晶は水惑星地球の固体圏で形成された全世界の記載データベースである。多様な鉱物が形成は、過去を置き換えるので未解明な事が多い。特に地球内外の応用分野では、現在の鉱物データベースで形成過程を議論する。本件では、現在の地表で採取された多様な鉱物で、地球の分離構造（含深部）と地球海底経由の岩石鉱物形成の証拠物観察に基づいて議論する。

**多様な地球鉱物の形成と海水圏：**大陸の広大な地質構造と鉱物の巨大結晶を地球を代表しているが、最近情報では大陸と海が逆の関係で、広大な海水表面に創成期の分散陸地がプレート付加大陸化して、特徴的な鉱物が各地で形成されている。長期間の海水圏の活動により、各地の地球鉱物の特徴が形成されている事を示している。

**多様な火成変成鉱物の形成と海水圏：**地球各地の火成岩は、広大な海底プレート付加により地下で溶融・上昇固化して大陸化して、多様な陸地が内部や海岸に形成され、特徴的な火成岩鉱物が各地で形成される。これは海底内部移動の反応過程が継続しないと実現できない事を示す。

**海底起源組成の各種岩石形成の特徴：**海底堆積岩は海底岩組成が反映されている。火成・変成岩は、海底堆積岩組成の溶融気化時に特徴的な揮発性元素(炭素)含有物をミクロ的に残す事が代表的各種地球岩石のミクロ分析観察から確認できた。

**地球深部物質の揮発性元素含有の問題点：**現在の地球固体圏の成層構造において深部岩石上昇は、塩基性岩石と高圧鉱物物質が記載的に報告されている。これらの採取場所は、海底堆積物が陸地に沈み込む下向きの活動地域であり、地下で岩石破壊や衝撃の状態変化している地域である。無海水の創成期の陸地において玄武岩的な地表岩石と表面近くでの状態変化活動で、現在の地球深部的な高圧物質が継続的な過程で形成できる。

**まとめ：**地球の多様で多数の鉱物は、継続的な海底堆積物と陸地過程で形成され、その海底堆積物起源の揮発性元素（炭素）含有の各種岩石がナノ観察で確認できた。玄武岩的な地表岩石活動で、地球深部的な高圧物質の形成が説明できる。

**参考文献：** Miura Y. (2017) JpGU-AGU-2017. Miura Y. (2017): 80th Met. Soc. 2017 (USA).

**Keywords:** Mineral crystal. Variety. Sea-floor activity. Volatiles. yasmiura50@gmail.com

# ピストン・シリンダー型高圧発生装置を用いた オマーンオフィオライト産斑れい岩の電気伝導度測定

齊藤 哲\* (愛媛大院・理工)・Nikolai S. Bagdassarov (フランクフルト大学)

## Laboratory measurements of electrical conductivity in a gabbro of the Oman ophiolite using a piston-cylinder high-pressure apparatus

Satoshi Saito\* (Ehime University), Nikolai S. Bagdassarov (Goethe University Frankfurt)

In order to evaluate electromagnetic survey data for the lower oceanic crust, we performed laboratory measurements of the electrical conductivity of a gabbro sample of Oman ophiolite under high-pressures (0.6 and 0.8 GPa), high-temperatures (250–908 °C) and dry conditions using a piston-cylinder type high-pressure apparatus. The studied gabbro can be regarded as a representative sample of the lower oceanic crustal rocks based on its previously reported elastic velocities. The powdered and sintered sample was used for the measurements. The measured electrical conductivity of the gabbro sample decreases with decreasing temperature, which is consistent with the Arrhenius relationship. Compared with the electrical conductivity values of lower oceanic crust derived from a recent electromagnetic survey on the offshore Nicaragua, the measured electrical conductivity of the gabbro is considerably lower in the temperature ranges expected for lower oceanic crust. The discrepancy can be explained by the presence of conductive pore-fluids in the gabbroic lower crust.

高温高圧下における岩石の弾性波速度や電気伝導度といった物性データは、野外物理探査により得られる地震波速度構造や比抵抗構造を解釈する上で重要である。本研究では下部海洋地殻の比抵抗構造を解釈するために、オマーンオフィオライト産斑れい岩について、高温 (250~908°C)、高圧 (0.6 PGa・0.8 GPa)、乾燥条件下での電気伝導度測定を行った。本実験に用いた試料は、高温高圧条件下での弾性波速度測定データ (Saito et al., 2015; 2016) から、下部海洋地殻の代表的試料と考えられるものである。実験には粉末試料を用い、試料を焼結させるために 900°C で 48 時間、実験圧力条件下で保持した後に電気伝

導度測定を行った。電気伝導度測定値は、温度の低下とともに減少する。実験圧力に違いによる有意な差異は認められなかった。

本実験結果を東太平洋ニカラグア沖の野外電磁探査により得られた下部海洋地殻の電気伝導度 (Key et al., 2012) と比較すると、下部海洋地殻相当の温度条件においては、斑れい岩の電気伝導度測定値は野外観測値よりも有意に低い。この不一致は、当地域の斑れい岩質下部地殻中に伝導性の間隙流体が存在すると解釈することで説明ができる。

引用文献: Key et al. (2012) EPSL 351, 45–53; Saito et al. (2015) Island Arc 24, 131–144; Saito et al. (2016) Tectonophysics 677–678, 218–226.

Keywords: electrical conductivity, gabbro, lower oceanic crust, Oman ophiolite

\*Corresponding author: [saitotetsu@sci.ehime-u.ac.jp](mailto:saitotetsu@sci.ehime-u.ac.jp)

## クロマイト中の包有物の摩訶不思議

荒井章司（金沢大・国際基幹教育院）・石丸聡子（熊本大・院・地球環境）

### The mysterious solid inclusions in chromite

Shoji Arai\* (Kanazawa Univ.), Satoko Ishimaru (Kumamoto Univ.)

クロミタイトの特徴の1つにクロマイト中の固体包有物の存在がある。直径  $100\mu$  程度の球～楕円体状である。クロマイト粒子中にランダム～同心球状に配列される。主要構成鉱物はパーガス閃石、フロゴパイト（特にアスピドライト）、輝石類であり、地殻中の層状クロミタイトおよびマントル中のポディフォーム（ポッド状）クロミタイト双方に認められる。この包有物は謎に満ちている。

この包有物は産状からいわゆる初生的（あるいは初期の）なもので、クロマイトの晶出時にトラップされたマグマ起源と解釈されている。構成鉱物からも予想されるように、Na、水などの液相濃集成分に富んでいる。Spandler et al. (2005)は層状クロミタイト、Borisova et al. (2012)はポディフォーム中のものを熔融均質化したが、それによると個々の包有物ごとに化学的に不均質でマグマ混合を示唆するトレンドを示す。一方、クロマイトは粒子ごとに均質で、均質なマグマからの晶出を示唆する。クロミタイトの生成（クロマイトの濃集）にはマグマ混合が必要とされ（Irvine, 1977;

Arai and Yurimoto, 1994）、このNaに富む含水メルトはその端成分マグマに近いものとされている（例えば、Spandler et al., 2005）。しかし、この不均質な組成のマグマが均質なクロマイトの晶出に関与したというのは考えにくい。そこでこの包有物の実体を再考する。

カムチャツカ、アバチャ火山には大量のマントルウェッジ起源のハルツバーガイト捕獲岩が産する（Ishimaru et al., 2007）。それは様々な程度にシリカに富む流体（またはマグマ）に交代作用を受けている。これらのうち強く交代作用を受けた岩石にはNa、シリカに富むガラスが認められる（Ishimaru and Arai, 2009）。ガラスはしばしば初生的クロマイトにも包有され、粒子中に列状ではなくランダム～様に分布している。すなわちクロミタイト中の産状によく似ている。アバチャのクロマイトは融け残り岩中のものであり、この包有物がクロマイトと同時に形成されたことはあり得ない。クロマイトは交代作用の過程で見かけだけ初生的な流体包有物を取り込みうるのではないであろうか？

Keywords: chromites, solid inclusions, chromitites, magma mixing, metasomatism

\*Corresponding author: ultrasa@staff.kanazawa-u.ac.jp

## 嶺岡帯マントルかんらん岩中の 斑れい岩・斜方輝岩岩脈

市山祐司 (千葉大学)・田村明弘・荒井章司 (金沢大学)

### Gabbro and orthopyroxenite dikes intruding into peridotites in the Mineoka belt

Yuji ICHIYAMA\* (Chiba Univ.), Akihiro TAMURA and Shoji ARAI (Kanazawa Univ.)

オフィオライトのマントルセクションやマントル捕獲岩の中には、しばしばマントルかんらん岩に貫入する斜方輝岩や斜方輝石脈が観察される。これらは、かんらん岩が Si に富むメルト又は流体と反応することによって形成されたと解釈される。例えば、オマーンオフィオライトのかんらん岩に貫入する斜方輝岩岩脈はボニナイト質メルトとの反応によって形成された (Tamura et al., 2007)。スペインの Tallante に産するマントル捕獲岩では、かんらん岩との境界に斜方輝石の反応生成物を形成するアダカイト質石英閃緑岩の細脈が存在する (Shimizu et al., 2004)。また、日本海の後志海山産のかんらん岩捕獲岩からも、アダカイト質メルトに由来する斜方輝石脈が見出されている (Ichiyama et al., 2017a)。

古第三紀付加体の嶺岡帯には、メランジ状のオフィオライト質岩塊が断続的な分布を示す。Ichiyama et al. (2017b) は、嶺岡帯 (及び瀬戸川帯) の斑れい岩、閃緑岩、トーナル岩の化学組成及びジルコン U-Pb 年代から、深成岩類は伊豆・ボニン・マリアナ弧 (IBM 弧) の中部～下部地殻の断片である可能性を示した。嶺岡帯のかんらん岩は、中程度に枯渇したハルツバージャイトが卓越し (Arai, 1991)、様々なサイズの斑れい岩質岩脈や細脈 (1cm～数 10cm) によって貫かれる。これに加えて、千葉県鴨川市八岡海岸で

は、厚さ～10cm の斜方輝岩の岩脈を含むかんらん岩 (著しく蛇紋岩化したハルツバージャイト) の転石 (径>1m) が複数確認できる。

斑れい岩は、斜長石+ホルンブレンド±単斜輝石から構成され、かんらん岩との境界に斜方輝石や角閃石の反応生成物が形成される。斜方輝岩は、90%以上が斜方輝石から構成され、粒間に単斜輝石、斜長石、クロムスピネル、フロゴパイトが含まれる。少量のかんらん石が斜方輝石に包有されており、部分的には斜方輝石に置換されているように見える。斜方輝岩中の斜方輝石と斑れい岩の斜方輝石生成物の化学組成は、通常のハルツバージャイトの斜方輝石と比較して、Mg#が低く、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、CaO 量に乏しい。単斜輝石及び斜長石の希土類元素組成は、斜方輝岩中のものが斑れい岩中のものより軽希土類元素にエンリッチしている。このことは、嶺岡帯の斑れい岩と閃緑岩・トーナル岩の全岩微量元素の関係に類似する。斑れい岩と斜方輝岩の岩脈を形成したメルトは、それぞれ始新世に形成された IBM 弧の玄武岩質マグマと安山岩～珪長質マグマであったと考えられる。嶺岡帯のかんらん岩類は、MORB に類似した組成のメルトを抽出した後の溶け残りであり、その後の IBM 弧の玄武岩質～珪長質火成活動によって岩脈類が形成された。嶺岡帯のかんらん岩は MORB 形成環境から島弧環境への変化を記録している。

Keywords: Orthopyroxenite, Gabbro, Peridotite, Mineoka belt, IBM arc

\*Corresponding author: ichiyamay@earth.s.chiba-u.ac.jp

## ラオス南部 Bolaven plateau に分布する 霞石かんらん石玄武岩の構成鉱物

濱田麻希 (金沢大), 江島輝美 (信州大), 実松健造 (産業技術総合研究所)

Constituent minerals of nepheline-olivine basalt in Bolaven plateau, Laos

Maki Hamada\* (Kanazawa Univ.), Terumi Ejima (Shinshu Univ.) and Kenzo Sanematsu (AIST)

ラオス南部の Bolaven plateau の東側には白亜系の砂岩が分布し、西側には白亜系の砂岩を不整合に覆うソレアイト玄武岩 (輝石玄武岩, 斜長石輝石玄武岩) 及びソレアイト玄武岩を覆うアルカリ玄武岩 (かんらん石輝石玄武岩, 霞石かんらん石玄武岩) からなる溶岩が分布する. (Sanematsu et al., 2011; Vilayhack et al., 2008). 本研究で対象とする霞石かんらん石玄武岩の年代は  $15.68 \pm 0.22$  Ma (Sanematsu et al., 2011) であることから, 新第三紀中新世に起こった噴火により形成したと考えられている. 霞石かんらん石玄武岩の鉱物組み合わせ, 全岩化学組成は Vilayhack et al. (2008) や Sanematsu et al. (2011) により研究されているが, 各構成鉱物の詳しい産状や化学組成などの特徴は報告されていない. 本研究では Bolaven plateau に分布する霞石かんらん石玄武岩中の霞石及び共生鉱物の産状について詳細な記載を行い, 化学組成を明らかにした.

試料は Bolaven plateau の東部で採取された (Sanematsu et al., 2011). 霞石かんらん石玄武岩は緻密で暗青灰色の岩石である. 肉眼で斑晶は認められず, 捕獲岩も存在しない. 岩石は均質であるように見えるが, 薄片にすると肉眼で優黒色部が確認できる. 霞石かんらん石玄武岩中にはかんらん石, Ti 輝石, 霞石, スピネル, チタン鉄酸化物が微斑晶として産出し, 稀に約 300–600  $\mu\text{m}$  の単斜輝石及びスピネルの斑晶が存在する. 0.5 mm 程度の晶洞が存在し, 晶洞中には自形の霞石と Ti 輝石が産出し, それ以外の空間は他形の Ti 輝石で充填されている. 斑晶の間の間隙を他形の霞石が充填している部分もある.

かんらん石微斑晶はほとんどが変質し緑泥石化しているが, 中心部にかんらん石を残した微斑晶も存在する. 大きさは 0.08–0.2 mm である. Ti 輝石は, 柱状の自形から半自形の結晶として産出し, 最大  $\text{TiO}_2$  を 2.16 wt% 含む. 斑晶の輝石は周辺にチタン鉄酸化物集合部を持ち, 霞石とチタン鉄酸化物を包有する. スピネルは褐色から明褐色または黒色を呈し, 大きさは 0.02–0.3 mm である. 岩石全体ではなく一部にのみ産出する. 偏光顕微鏡下で斑晶のスピネルは中心部が褐色, リムは不透明, または全て不透明である. 中心部は Mg と Al に富み, 周辺部は Ti と  $\text{Fe}^{3+}$  に富んでいる. Cr 含有量は中心部と縁部で違いは見られない. 石基中のアパタイトは他形で 20  $\mu\text{m}$  以下である. Cl や F の含有は確認できなかったため, ハイドロキシアパタイトである. 霞石の産状は三種類に分類される; 1) 自形の微斑晶, 2) 他形の間隙充填鉱物, 3) 他の斑晶, 微斑晶の包有物. 微斑晶としての霞石は 0.03–0.1 mm の六角短柱状の自形結晶として産し, total  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量は 1.20–3.17 wt% である. 平均化学組成から求めた化学式は  $(\text{K}_{0.283}\text{Na}_{0.750}\text{Ca}_{0.002})_{\Sigma 1.035}(\text{Mg}_{0.010}\text{Fe}^{3+}_{0.026}\text{Al}_{0.927})_{\Sigma 0.963}\text{Si}_{1.021}\text{O}_4$  である. またしばしば細粒な Ti 輝石やチタン鉄酸化物を包有する.

これらの構成鉱物の産状から, 初生的な霞石は早期に生成し, 鉱物の晶出順序は  $\text{Ol} + \text{Nep} + \text{Px} + \text{Sp} + \text{Opq} \rightarrow \text{Nep} + \text{Px} + \text{Opq}$  であると結論される. その後ポストマグマティックな熱水により晶洞中の霞石, Ti 輝石が生成し, かんらん石の緑泥石化及びアパタイトの生成が起こったと考えられる.

Keywords: Laos, nepheline-olivine basalt, nepheline, chemical composition

Corresponding author: hamada-m@se.kanazawa-u.ac.jp

## 鏡肌の摩擦特性

安東淳一\* (広島大)、西脇隆文 (京都大学)

長岡昂吉 (広島大)、廣瀬丈洋 (高知コア研)

### Frictional property of slickenside

J. Ando\* (Hiroshima Univ.), T. Nishiwaki (Kyoto Univ.)

T. Nagaoka (Hiroshima Univ.), T. Hirose (Kochi Core Center)

付加体を構成する岩石中には、鏡肌を伴う断層が普遍的に存在する。この事は、付加体を形成する岩石や砕屑物が海溝で沈み込み、その後、島弧（大陸縁辺）に付加され、そして地表に露出する一連の過程において鏡肌を伴う断層運動が発生している事を意味する。この様な断層は、地震性運動の痕跡なのか、或いは、非地震性運動（クリープ）の痕跡なのかを明らかにする事が、本研究の目的である。この解明は、鏡肌を伴う断層が、沈み込みに場において繰り返し発生している地震に対して、どのような影響を与えているのかを考える上で、非常に重要である。

断層運動の挙動を明らかにするには、まずは摩擦係数を求める必要がある。そこで本研究では、鏡肌を伴う断層の再現実験を行った。

**実験：** Carrara marble を試料とし、高速摩擦試験と二軸摩擦試験（クリープ実験）を行った。各々の実験条件は、すべり速度 0.10 m/s, 垂直応力 1.0 - 10.0 MPa, すべり変位量は最大 5 m と、すべり速度 30  $\mu$ m/s, 垂直応力 10 - 20 MPa, すべり変位 1.1 mm - 111.5 mm とした。

#### 結果と考察：

高速摩擦試験によって、鏡肌の発達程度

と摩擦係数の変化に関するデータを取得することができた。二軸摩擦試験では、すべり距離が短いために、摩擦係数に影響を与える程度には鏡肌は発達しなかった。

得られた結果をまとめる。1) 鏡肌は、すべり変位と垂直応力が大きいほど良く発達する。約 30 cm のすべり変位で比較した場合、1.0 MPa の垂直応力では、すべり面の約 6 %の領域でのみ鏡肌が認められるが、5.0 MPa の垂直応力では、鏡肌は約 40 %にも達する。2) 鏡肌は垂直応力が大きいほど、短いすべり変位で発達するようになる。3) 3.0 MPa までの低い垂直荷重の実験では、鏡肌の形成に伴い摩擦係数の劇的な低下は見られないが、5.0 MPa では、鏡肌の形成に伴い低い摩擦係数（ $\sim 0.4$ ）を示すようになる。4) 二軸摩擦試験でも、鏡肌は形成された。

これらの結果は、地震性すべりでも非地震性すべり（クリープ）でも、鏡肌は形成され、そして一旦鏡肌が形成されると、摩擦係数は極端に低下することを示している。現時点では、天然に露出する鏡肌を伴う断層のすべり挙動までは明らかにできていないが、鏡肌の発達は、断層運動に大きな影響を与える事が明らかとなった。

Keywords: Slickenside, Frictional coefficient, marble

\*Corresponding author: jando@hiroshima-u.ac.jp

# 酸素同位体比からみたスカルン型タングステン鉱床の鉱化溶液の起源：伊達永井鉱床の例

林謙一郎\*・松倉 啓（筑波大生命環境）

## Oxygen isotope study on origin of ore-forming fluid responsible for skarn-type W deposit: An example at the Date-Nagai deposit

K. Hayashi\* and K. Matsukura (Univ. of Tsukuba)

Oxygen isotopic compositions of skarn minerals from the Date-Nagai deposit were analyzed by means of CO<sub>2</sub>-laser ablated BrF<sub>3</sub> technique. Garnet and scheelite have variable  $\delta^{18}\text{O}$ , 4.6-8.2 ‰ and 0.8-2.9 ‰, respectively. Temperature of skarn formation was calculated using oxygen isotope fractionation factor between quartz and scheelite, and T= 277°C was obtained. Using this temperature,  $\delta^{18}\text{O}$  of skarn-forming solution was calculated. Early stage solution had  $\delta^{18}\text{O}$  values of 6-8 ‰ and most garnet precipitated from this solution. While later stage solution had  $\delta^{18}\text{O}$  values 1-5 ‰, and this solution was responsible for precipitation of scheelite and quartz. Origin of skarn-forming solution of early stage was mostly magmatic water, while contribution of meteoric water increased in later stages.

スカルン鉱床の形成過程は、早期の高温のマグマ起源熱水溶液が関わった累進スカルンと、より後期の低温の熱水により形成される後退スカルンに大別される。後退スカルンには天水の影響が強いことが一般的である。スカルンに伴われる重金属鉱石鉱物のうち、磁鉄鉱や灰重石は累進スカルン期に、硫化鉱物は後退スカルン期に形成されると考えられている。本研究では福島県伊達永井鉱床において、灰重石の形成に関与した熱水の起源を酸素同位体比の情報から議論する。

伊達永井鉱床は福島県北部の阿武隈山地に位置し、鉱床周辺にはチタン鉄鉱系飯館山花崗閃緑岩体（102-106 Ma）が広く分布する。花崗閃緑岩体上にはルーフペンダント状に変成岩類が分布し、この中に含まれる石灰岩の一部がスカルン化している。スカルンは石灰岩とホルンフェルス境界に沿って発達し（層厚<3 m）、珪灰石帯、ザクロ石帯、ザクロ石-緑簾石帯、ザクロ石-ベスブ石帯が認められる。採掘対象の灰重石はこれらのスカルン全てに伴われている。試料の顕微鏡観察の結果、珪灰石、単斜輝石、ザクロ石、ベスブ石などが比較的早期に晶出し、これに引き続いて灰重石、石英、緑簾石、方解石などが晶出した。

ザクロ石の化学組成は変化に富み、早期形成種は grossular に近い組成を有し、光学異

常を示す後期形成種は pyalspite 成分を最大 70 モル % 含んでいる。ザクロ石中の Andoradite 成分は著しく少なく（<8モル%）、ザクロ石の形成に関与した熱水溶液中の Fe<sup>3+</sup> が低かったことを示唆し、鉱床生成関連火成岩がチタン鉄鉱系である事と矛盾しない。本鉱床産ザクロ石は世界的にみても、最も andoradite 成分に乏しい種である。灰重石はブラックライト下では淡青色の蛍光を発し、化学組成はほぼ純粋でパウエル鉱成分含有量は少ない（<1.4モル%）。

スカルンを構成する各種鉱物の酸素同位体比を、CO<sub>2</sub> レーザー加熱五弗化臭素法にて酸素を抽出し、CO<sub>2</sub> に変換後質量分析計により求めた。ザクロ石および灰重石の酸素同位体比はそれぞれ、 $\delta^{18}\text{O} = 4.6-8.2$  ‰、および  $0.8-2.9$  ‰と求まり、両者間では酸素同位体平衡は成立していない。石英-灰重石組み合わせより得られる酸素同位体温度（277°C）において、各種鉱物の晶出に関与した熱水溶液の同位体比を算出した。スカルン形成早期の熱水は、 $\delta^{18}\text{O} = 6-8$  ‰であり、ザクロ石はこの熱水溶液から晶出した。一方、比較的後期の熱水溶液は、 $\delta^{18}\text{O} = 1-5$  ‰で、灰重石や石英はこの熱水溶液によって形成された。初期溶液の起源はマグマ水と考えられ、後期の熱水には天水などより軽い酸素同位体比を有する水の関与が示唆される。

Keywords: skarn-type W deposit, oxygen isotope, ore-forming fluid

Corresponding author: khayashi@geol.tsukuba.ac.jp

## 新潟県糸魚川市小滝川で発生した白濁の鉱物学的検討

小河原孝彦・宮島宏・竹之内耕・茨木洋介(フォッサマグナミュージアム)・  
小西博巳・赤井純治(新大・理)

### Mineralogical examination of white turbidity occurring in Kotakigawa Itoigawa region, central Japan

Takahiko Ogawara\*, Hiroshi Miyajima, Ko Takenouchi, Yosuke Ibaraki (Fossa Magna Museum),  
Hiromi Konishi, Junji Akai(Niigata Uni. Sci.)

小滝川の流れる新潟県糸魚川市西部には、蓮華帯(Nishimura 1998)と呼ばれる、変成岩を構造岩塊として含む蛇紋岩メランジュが分布する(中水ほか 1989, 松本ほか 2011).

2017年6月7日、糸魚川市西部を流れる小滝川上流にある長梅発電所から、濁度99%に達する白濁現象の発生が、糸魚川市に情報提供された. この白濁物質について、原因物質を鉱物学的に検討した結果について報告する.

分析は、フォッサマグナミュージアムの分析 SEM, 新潟大学の XRD, 顕微ラマン分光光度計及び分析 TEM を用いた. その結果、小滝川の白濁の原因は、河川水に懸濁している粘土鉱物サイズの緑泥石、滑石、クリソタイル、トレモライトと同定された. このことから小滝川上流に分布する蛇紋岩を含む斜面の崩壊が考えられるが、悪天候などにより現地状況は未確認となっている.

クリソタイル及びトレモライトは、SEM 及び TEM の形態観察から長さ  $25\mu\text{m}$  以下の JIS A 1481 が示すアスベスト(アスペクト比 3 以上)であることが判明した. XRD による RIR 半定量分析結果では、河川水中に 2-4wt%, 白濁水から沈殿した白色沈殿物に 7-20wt% ア

スベスト鉱物を含有している可能性がある.

WHO 飲料水ガイドライン(2004)では、飲料水に含まれているアスベストは無視できるほどの毒性しかないことを明記しているが、小滝川の生物への影響を注視する必要がある. また、河床の白色沈殿物からアスベストが飛散する可能性が考えられる. 6月17日に市内の大気中に含まれるアスベスト含有量を7カ所で調査したが、結果は0.3本/ℓ以下と検出限界以下であった. アスベストは、吸引した場合に毒性が高いことが知られている. 今後とも継続的に大気調査を実施する予定である.

白濁の原因が蛇紋岩を含む斜面の崩壊であれば、土砂の小滝川への流出が収まれば沈静化すると考えられるが、本稿を提出した7月9日現在も、小滝川の白濁現象は継続している. 斜面崩壊の規模によっては、白濁の現象が長期化する可能性もある.

今回の白濁現象では、白濁した河川水に有害重金属などの水質的な問題は見られなかったが、その後の調査でアスベスト鉱物が確認された. 上流部に蛇紋岩地帯がある河川が懸濁した場合は、その水質だけではなく、懸濁物質の鉱物学的な情報も合わせて検討する必要性を示唆している.

Keywords: 糸魚川, 小滝川, 蛇紋岩メランジュ, アスベスト

\*Corresponding author: takahiko.ogawara@city.itoigawa.lg.jp



# 天草低火度陶石の岩石組織と曹長石の産状

## - 乾式研磨法で作製した試料の観察 -

武内浩一（長崎県窯業技術センター）

鈴木正哉, 森本和也, 大和田朗（産業技術総合研究所）

Occurrence of albite in the Amakusa pottery stone - Observation of thin section and polished section prepared by dry method -

Koichi Takeuchi\* (Ceramic Research Center of Nagasaki),

Masaya Suzuki, Kazuya Morimoto, Akira Owada (AIST)

天草陶石は熊本県天草下島の西海岸に産出する陶磁器用原料で、これまでに 200 万トン以上が採掘された。鉱床は幅 5 ~ 10m, 延長 4 ~ 5km のほぼ直立した岩脈状で、わが国最大の陶石鉱床である。皿山脈など数本の鉱床が存在する。陶石を構成する鉱物は、石英、カオリナイト、雲母族粘土鉱物（以下セリサイト）、曹長石、菱鉄鉱、方解石などである。鉱石は鉄分の含有量と耐火度の両面から数種類の等級に分類されている。今回報告する低火度陶石は、耐火度が低いため利用されてこなかったが、近年、窯業的な利用技術が開発され、資源としての価値が見直されている。

低火度陶石は耐火度が SK20 番以下の陶石で、耐火度が低い主な原因は 1 ~ 2wt.% の  $\text{Na}_2\text{O}$  を含んでいることである。低火度陶石を XRD で測定すると曹長石が検出されるが、同じ試料を偏光顕微鏡や SEM で観察しても曹長石の確認は困難で、粒度や共生関係など詳しい産状は不明であった<sup>1)</sup>。観察に供した研磨片の表面には欠損した凹部が多く見られ、鉱物が脱落した痕跡であると考えられたので、今回、粘土鉱物の脱落を最小限にとどめるため、研磨に液体を使用しない乾式研磨法で試料を作製して観察を行った。

用いた試料は、皿山脈、村山脈、五層脈で採取された低火度陶石である。XRD ではすべての試料で曹長石の存在を認めた。薄片の作製は、試料を樹脂で固定した後、#220 から #4000 まで 7 段階の SiC 研磨紙で乾式研磨し、1  $\mu\text{m}$  のアルミナで乾式による表面仕上げを行った。仕上げた面をエポキシ系接着剤でスライドガラスに接着し、ワイヤーソーで 1mm の厚さに切断して、試料の平行度を保ちながら、同様の手順で薄片の厚さを 30  $\mu\text{m}$

まで研磨して表面仕上げを行った。研磨片の作製は樹脂で固定した試料を直径 1 インチの円柱状に樹脂埋包成形し、上記と同じ方法で表面仕上げを行った<sup>2)</sup>。岩石組織の観察にはマイクロ XRF、光学顕微鏡（透過、反射）、SEM/EDS を用いた。

研磨片のマイクロ XRF の測定結果では、肉眼レベルで Si, Al, Na は試料全体に均一に分布し、K も全体に分布するが局所的な濃集も認められた。Fe, Ca, S, Mn は偏在していた。Fe は肉眼的な色彩の特徴（縞状組織）と調和的な分布を示すが、Ca にはそのような傾向は認められなかった。

研磨片の反射顕微鏡観察では、研磨面上に 10 ~ 20  $\mu\text{m}$  のピットが多く認められたが、従来法の試料に見られた大面積の脱落痕は生じていなかった。鏡下では 50  $\mu\text{m}$  以下の微粒子が集合する複雑な組織を示した。SEM/EDS の元素マッピングでは、Si, Al, K, Na は試料全体に分布し、Fe, Ca, C は偏在して大きめの粒子を形成していた。これらの元素分布から、石英、セリサイト、曹長石、カオリナイト、菱鉄鉱、方解石を確認した。曹長石は 50  $\mu\text{m}$  以下の不定形の粒子であることが多く、微粒子が集合する組織の主要構成鉱物となっていた。

薄片の偏光顕微鏡観察では、石英、セリサイト、カオリナイトに加え、曹長石が多く存在していることを確認した。曹長石は微細な異物を包含する濁った色調の粒子で、場合によっては劈開が認められることもある。また、微小な流体包有物が石英や長石の粒子中に多く存在している様子が観察できた。

1) 岩石鉱物科学, 45, 62-71, 2016

2) 地質調査研究報告, 64, 221-224, 2013

Keywords: pottery stone, dry method, albite

E-mail address: takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp

## 甕島列島・双子島の片麻状石英閃緑岩の年代と帰属

堤 之恭 (国立科学博物館)・三宅優佳 (薩摩川内市役所)

## Attribution and age of gneissose quartz diorite in Futagojima Island, Koshikijima Islands, Kagoshima, Japan

Yukiyasu TSUTSUMI\* (Nat'l. Mus. Nat. Sci.), Yuka Miyake (Satsumasendai City Office)

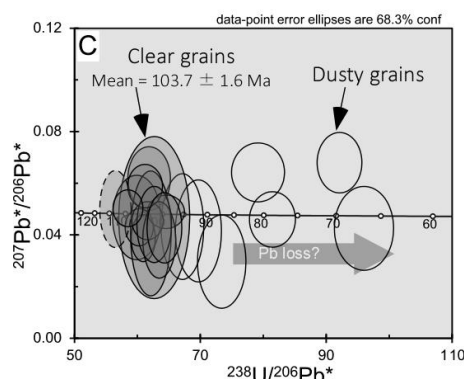
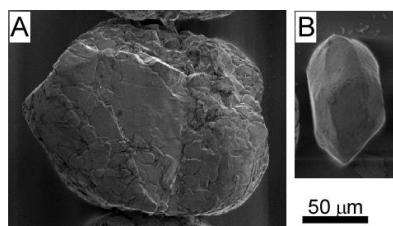
We investigate zircon U-Pb age of the gneissose quartz diorite in Futagojima Island. There are two types of zircon; clear fine grains and dusty coarse grains. The former indicate weighted mean age of  $103.7 \pm 1.6$  Ma which is interpreted as protolith age whereas the latter indicate scattered younger ages which is considered to be rejuvenation by a later thermal effect. The metamorphism which formed gneissose texture of the rock is considered not to be Higo but a younger one.

甕島列島は上甕・中甕及び下甕島の三島が主要部を成すが、上甕島から東方に小島の列が続いている。その中の一つである双子島には「片麻状石英閃緑岩」および「角閃岩」が露出しており、肥後帯に対比されてきた。しかし、肥後帯の片麻岩は堆積岩を原岩とし、その変成年代は 116 Ma である。片麻状石英閃緑岩がこれと同じ変成年代を持つならば、一般的な肥後帯の花崗岩質岩(120-100 Ma)より古い原岩年代を示す可能性があると考え、ジルコンを抽出し、年代測定を試みた。

抽出したジルコンは「汚い大粒 (図 A)」と「きれいな小粒 (図 B)」の二種に分類される。LA-ICP-MS を用いた U-Pb 年代測定の結果、「きれいな粒」は加重平均  $103.7 \pm 1.6$  Ma (95 % conf., MSWD = 0.93)の年代を示すが、「汚い粒」は一定の年代を示さず、より若い年代を示す。「きれいな粒」が形成年代を示し、「汚い粒」は形成後の熱的影響により若返った結果と考えられる (図 C)。

一つ確実なことは、この岩石の形成年代が肥後帯の変成年代より若いことである。よって、片麻状組織はより後の高温型変成作用によるものと考えられる。領家変成作用は可能性の一つだが、「汚い粒」には 70 Ma を下回る

ものもあるので、より後の高温型変成作用の存在も考えられる。なお、このような「汚い粒」の形成過程に関しては、今後詳細な岩石学的・鉱物学的な検討が必要であろう。



Morphologic images of dusty and clear grains by SEM (A and B, respectively) and Tera-Wasserburg concordia diagram for result of U-Pb analysis (C).

**Keywords:** gneissose, zircon, U-Pb age, rejuvenation, high temperature metamorphism

\*Corresponding author: ytsutsu@kakhaku.go.jp

## 秋田県小安峡における熱水変質による元素の挙動解析

池田杏香\*, 宮本知治, 石橋純一郎, 堤映日 (九大・理・地惑),  
山崎由貴子 (湯沢市)

### Element mobilization of hydrothermal alteration in Oyasu, Akita Prefecture

Kyoka Ikeda\*, Tomoharu Miyamoto, Akihi Tsutsumi, Junichiro Ishibashi (Kyushu Univ.),  
Yukiko Yamasaki (Yuzawa city)

#### はじめに

熱水変質作用における物質移動量を見積もることは鉱床探査において重要視され、これまでも研究されてきた。しかし変質前の岩石の特定が困難であることが多く、鉱物相に反映されない元素の挙動や空間的分布について詳細な議論は少ない。秋田県小安峡では地表から熱水が噴出しており、周辺の岩石がその熱水と反応し変質帯を形成している。ここでは反応で変化した岩石組成を連続に比較し、熱水組成との関係を明らかにすることが期待される。本研究では小安峡周辺の熱水変質岩石を試料として熱水が浸透することによる元素挙動を解明し、岩石の変質過程を解析する。

#### 地質概要及び試料

小安峡は珪化帯にあたり (NEDO 皆瀬地域資料、1990)、凝灰質砂岩・シルト岩互層である三途川層から沸騰温泉が噴出している。今回は小安大噴湯付近 64℃噴泉にて噴出孔から距離を計測しながら、約 9m に渡り断続的に試料を採取した。採取した試料は概ね優白色だった (white samples) が、明瞭に優黒色を示す部分も存在し、それらは区別して扱った (black samples)。

#### 分析手法

構成鉱物は鏡下と XRD (Ma c Science, Rigaku) にて同定した。主要元素は XRF

(PRIMUS IV)、微量元素は ICP-MS (Agilent 7900) で分析した。

#### 結果

各試料は主に石英、斜長石、緑泥石、沸石類で構成されていた。熱水近傍試料には濁沸石、ステラ沸石など Ca を含む沸石が産した。熱水近傍試料の黒い部分には硫化鉱物が存在した。Isocon 解析 (Grant, 1986) から各元素の濃度増減を検討したところ、熱水近傍では Na、Si 濃度が高く、Mg、Ca、Sr、Rb が低かった。また噴出孔から距離が遠くなると Na、Si が急激に減少し、Mg、Ca が増加した。熱水近傍の黒い部分では Ni、Cr、Zn など金属元素の濃度が高かった。

#### 考察

熱水近傍において Si、Na 濃度が高いことから、これらが流体から付加されたことが示唆される。一方、熱水近傍では原岩中の斜長石が分解することで Ca、Rb、Sr が減少し、緑泥石が分解することで Mg が減少した。その過程で沸石類などが形成されたと考えられる。また、熱水近傍では硫化鉱物が生成することで金属元素が増加し、その反応が進んだ部分が黒色化したと考えられる。

Keywords: hydrothermal alteration, element mobility,

\*Corresponding author:

ikedak.kyoka.158@s.kyushu-u.ac.jp

## Mineralogy and geochemistry of coal fly ash generated from the thermal power plant in Ulaanbaatar, Mongolia

Bolormaa Tsogtbaatar\*, Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Tatsuro Adachi (Kyushu Univ.)

Coal fly ash is a by-product of the combustion of pulverized coal in thermal power plants. Recent studies have revealed that coal fly ash contains significant amounts of useful elements including rare earth elements (REE) (*Seredin et al 2012*). The purpose of this study is to illustrate the mineralogy, geochemistry and potential economic significance of rare earth elements in coal fly ashes from the 4<sup>th</sup> thermal power plant in Ulaanbaatar, Mongolia.

The coal fly ashes and feed coals were collected from the thermal power plant No.4 from Baganuur and Shivee-Ovoo coal mines in Mongolia. Both coal fly ashes consist of spherical, oval or irregularly shaped particles with varying size. The constituent minerals in Baganuur coal fly ash are dominated by quartz, hematite and magnetite with minor amounts of anhydrite, anorthite, maghemite, mullite, K-feldspar and calcite. On the other hand, those in Shivee-Ovoo coal fly ash are dominated by quartz, hematite with minor amounts of anhydrite, anorthite, magnetite, maghemite, K-feldspar, gehlenite, merwinite and mullite.

Those coal fly ashes contains mainly silica (47–53 wt. %), alumina (14 wt. %), calcium (15–18 wt. %) and iron (9–13 wt. %) oxides. Other oxides of magnesium, potassium, sodium and titanium occupy 4–7 wt. %. The Shivee-Ovoo feed coal and coal fly ash contain higher concentrations of major and some trace elements including REE than the Baganuur feed coal and coal fly ash, respectively. The chemical differences between Baganuur and Shivee-Ovoo coal fly ashes may reflect the different physical conditions and/or sources of their feed coals. The REE distribution pattern of feed coal from Baganuur is characterized by M-type indicating the influence of natural water, while that of Shivee-Ovoo feed coal is characterized by L-type, indicating the influence of terrigenous or tuffaceous origin. However, compared with the average for world lignite and subbituminous coal ashes, REE contents are depleted in both of coal fly ashes.

We observed heterogeneous and homogeneous particles with backscattered electron images in coal fly ashes. However, the heterogeneous particles were not suitable for REE analyses by LA-ICP-MS. The homogeneous particles are divided into 3 types such as brown colored, yellow colored and colorless depend on their colors. These 3 types are correlated with their REE contents: the lowest concentrations for brown colored, middle for yellow colored and highest for colorless particles. The yellow colored particles have REE concentrations relatively close to those of bulk coal fly ashes, while colorless ones have twice concentrations of REE than bulk coal fly ashes.

The results of this study highlight the importance of coal fly ash as an alternative REE resource. Although the constituent minerals and chemical composition of feed coals and coal fly ashes are different between Baganuur and Shivee-Ovoo, chemical compositions of glassy particles in their coal fly ashes are similar. Especially REE contents of colorless particles in both coal fly ashes have been shown greater than those of coal fly ashes by two times. Therefore, if the effective method to extract colorless particles from bulk coal fly ash is developed, it represents a significant economic opportunity.

Keywords: coal, coal fly ash, rare earth elements, glassy particles, particle analysis.

Corresponding author: Bolor.hehe@gmail.com

# 兵庫県大屋地域産のアルビタイト中に見い出された ヒスイ輝石岩との接触による“アルバイト化”作用について

下林 典正（京大・院理）

“Albitization” of sodium-rich plagioclase in the albitite  
contacted with jadeitite from Oya-district, Hyogo Prefecture

Norimasa SHIMOBAYASHI\* (Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.)

アルビタイトを構成する Na に富む斜長石が、ヒスイ輝石岩との接触によって、より純粋なアルバイト組成へと変化したことを示唆する反応組織が見出されたので報告する。

兵庫県養父市大屋地域に分布する関宮超苦鉄質岩体は、ヒスイ輝石岩やアルビタイトなど各種の構造ブロックを含んだ蛇紋岩メランジェである。この地域のヒスイ輝石岩の成因は、流体から直接晶出したもの (P-type) と考えられている (Tsuji-mori & Harlow, 2012)。この地域では、長さ数 cm にも達する長柱状～針状のヒスイ輝石結晶が見られることが特徴で、その集合体やヒスイ輝石岩の小レンズがアルビタイト中に不規則に共生することが知られている。ただし、ヒスイ輝石岩とアルビタイトとの関係に関しては、必ずしも明らかにはなっていない。

今回報告するアルバイト化作用が見られるアルビタイト試料では、ヒスイ輝石岩と接したアルビタイト側に接触部から白い細脈が幾筋も伸びている様が観察される。また、接触部に沿ったアルビタイト側に反応縁のような帯状領域も確認できる【図 1】。

アルビタイトは  $Ab_{92}$  程度の Na に富む細粒の斜長石から構成されている。斜長石には微量の Sr も含まれている ( $SrO: 0.1-0.2 \text{ wt.}\%$ )。他にはソーダ雲母・黒雲母やソーダ雲母に内包されたコランダムなどが散在している。一方のヒスイ輝石岩は、粗粒のヒスイ輝石を主体として、灰礬ザクロ石・ソーダ雲母・黒雲母・単斜ゾイサイト・ストロナルシ石などから構成される。ストロナルシ石はソーダ雲母・黒雲母の周囲を取り囲むように存在し、一部は雲母の劈開面に沿って内部に侵入している。前述のようにこの地域のヒスイ輝石岩は流体から直接結晶化した P-type と考えられるため、ヒスイ輝石や雲母鉱物中に入れなかった Sr や Ba とを含む鉱物相が晶出の末期に雲母の周囲に overgrowth したものと考えられる。アルビタイト中にもソーダ雲母や黒雲母は点在するが、ストロナルシ石などの Sr-Ba 鉱物の overgrowth は見られない。

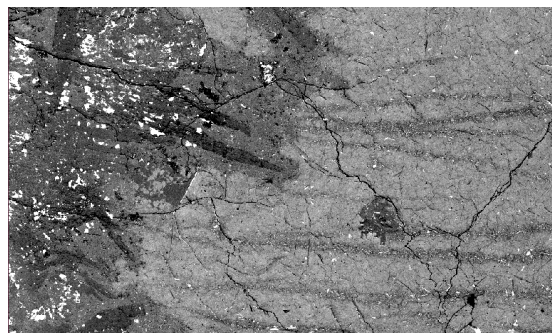


図 1 ヒスイ輝石岩(左)とアルビタイト(右)の接触部の後方散乱電子像。写真の横幅が 2 cm。

ヒスイ輝石岩との接触部に見られるアルビタイト中の帯状領域は、ほぼ端成分組成のアルバイト ( $Ab_{100}$ ) から成り、接触部からアルビタイト中に延びる白色の筋もまた、同様にほぼ端成分組成のアルバイトであった。これらのアルバイトは CL 発光しないという共通の特徴がある。ただし後者については、単斜ゾイサイトの微細粒を大量に含んでいる。この単斜ゾイサイトには少量の Sr も含まれている ( $SrO: 1-2 \text{ wt.}\%$ )。母相であった Na に富む斜長石が、ヒスイ輝石岩の成因となった流体の影響を受けて一部がアルバイト化されて、そのアルバイト中に固溶できなかった Ca や Sr などの受け皿として単斜ゾイサイト微細粒が析出したと考えられる。ただし、これらのアルバイトと母相の Na に富む斜長石との境界は不鮮明で、斜長石粒子の粒界に関係なく単斜ゾイサイト微細粒子の点状帯が一行に並ぶことによって、白色の筋となっている。これらの白色の筋は、裂罅などに沿っているわけではなく、いかなるメカニズムによってアルビタイト中に筋状に進入していったのかは不明である。また、接触部に見られるアルバイトの帯状領域においては単斜ゾイサイトの微細粒子が見られず、母相の斜長石に含まれていた Ca や Sr がどこに移動したのかもわからないままであり、引き続き精査・検討が必要である。

Keywords: albitization, jadeitite, albitite, Oya-district

\*Corresponding author: shimo@kueps.kyoto-u.ac.jp

## Stress accommodation mechanisms of quartz and calcite in shallow crustal deformations – A case study on Nalagarh and Bilaspur Thrusts, Himalayas, India

Sarkar, D.P. (Hiroshima Univ.), Ghosh, G. (Presidency Univ.),  
Ando, J. (Hiroshima Univ.) and Das, K (Hiroshima Univ.)

Himalayas, a typical example of active collisional orogenic belt, is dissected by several regional and local thrusts. Among the regional thrusts, Main Frontal Thrust (MFT) is an active shallow crustal thrust (Rockwell, 2013) that is evolving due to continued collision of the Indian Plate with the Eurasian Plate. MFT is located at the southernmost part of the Himalayas and forms the boundary between the Indo-Gangetic Plains and Himalayan Fold Thrust belt. The current study focuses on thrust splays developed at the hanging wall of the MFT sheet, near Pinjore Haryana and Parwanoo Himachal Pradesh, India. The lithologies of the study area comprises of unmetamorphosed Shale, Sandstone, and Limestones, of Paleogene - Neogene Sub - Himalayan Sequence and their thrust related pulverized forms. Hence, the study area provides a unique opportunity of studying the evolution of deformation structures in response to stress accommodations in shallow crustal thrusts.

The Nalagarh thrust near Pinjore, exhibits 130m thick brittle damage zone within the shale sandstone alternation. The zone displays progressive development of fractures to brecciated rocks to gouge zone. The dark gouge layer situated at about the central area of the damage zone is considered as the principle slip zone. Microstructural analysis suggests predominance of cataclasis and pressure solution as active deformation mechanisms. Absence of prominent veins both at mesoscopic and microscopic scale implies absence of fluid injection in syn- or post- deformational stage.

The Bilaspur thrust near Parwanoo, comprises of limestone - black shale alternation. In this location, the principle slip zone is not preserved. However, the damage zone rocks display intensive fracture development with numerous syn- to post- deformational injection veins of calcite. Predominance of Type-I and Minor Type-II deformation twin in calcite implies deformation temperature close to 170°C (Ferril et.al., 2004).

The thrust sheet bounded by these two thrusts comprises of Paleogene to Neogene sandstone-shale alternation with development of small scale thrust faults due to stress accommodations within the thrust sheet. This is also supported by paleostress analysis of the area using fault slip data in WinTensor (Delvaux and Sperner, 2003). However, EBSD analysis of the sandstones suggest random c-axis pattern suggesting no lattice preferred orientation.

Hence, the entire study area broadly portrays pulverized fault related rocks, with Nalagarh thrust exhibiting dominance of pressure solution and low temperature cataclastic deformation, while Bilaspur thrust displaying effects of cataclastic deformation at temperatures nearly 170°C with prevalent high fluid pressure condition resulting in conspicuous post deformational dilation.

Keywords: Himalayan thrusts, brittle deformation, paleostress analysis

Corresponding author: sarkardp16@hiroshima-u.ac.jp

## モンゴル国・湖水地域の超高压エクロジャイト

苗村 康輔\* (名古屋大) O. Javkhlan (蒙国科技大)、中村 大輔 (岡山大)

## Ultra-high pressure eclogite in the Lake Zone, W. Mongolia

K. Naemura\* (Nagoya Univ.), O. Javkhlan (MUST) &amp; D. Nakamura (Okayama Univ.)

An association of eclogite and granitic orthogneiss, with 2×8 km in size, occurs at the Chandmani village, W. Mongolia. We have shown that amphibole-poor eclogite at the northern part of the body records UHP condition (2.8 GPa at 580 °C) whereas amphibole-rich ones at the southern part experienced HP condition (<2.5 GPa and <550 °C). Our result and previous K-Ar geochronology data suggest that the UHP metamorphism at 600 Ma might take place prior to the HP one at 550 Ma.

テクトニック削剥モデルでは、地球上で最も分化した岩石である花崗岩質地殻が現在でも定常的にマントルに沈み込んでいると提案されている。一方、主に片麻岩からなる超高压変成帯の存在はコース石安定深度まで沈み込んだ花崗岩質地殻が再び地表に浮上したことを示しているが、先カンブリア時代の超高压変成岩の存在は稀である。従って地球史を通して花崗岩質地殻の沈み込み量がどのように変化したかを明らかにするには、古い造山帯から超高压変成岩を見いだすことが一つの鍵となる。湖水地域はモンゴル・アルタイ山脈の北側に約 800 km にかけて分布する地質帯であり、5 億年以前に形成された島弧火成岩、オフィオライトが分布する。この湖水地域・南端のチャンドマン村近郊から MORB の化学組成をもつエクロジャイトが見出されており、海洋プレートが 2 GPa, 600 °C に沈み込んで形成されたと結論されている (Stipska et al., 2010)。

チャンドマン(CM)エクロジャイトは約 2×8 km の花崗岩質片麻岩の縁辺部に分布し、超高压変成帯のエクロジャイトの産状に似ている。エクロジャイトは北縁で新原生代オフィオライト、南縁で浅海性堆積物と接する。本研究では、岩体内の 15 カ所からエクロジャイトを採集し、白雲母の化学組成を測定した。エクロジャイト中の白雲母の化学組成は、圧力増加に伴いマスコバイト ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) からセラドナイト ( $\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) 成分を多く含むフェンジャイトへ変化し、圧力計として有用である (Ravna & Terry, 2004)。岩体南部から採集した試料 (080502; 080510) は自形の石榴石、オンファス輝石、バロア閃石、白雲母、ルチル、石英で構成され、白雲母・角閃石が片理を形

成する。オンファス輝石と角閃石の間に反応関係は見られない。白雲母の Si 含有量は 3.45 apfu 以下 (O=11)、オンファス輝石の翡翠輝石成分は 43~48 mol. %、石榴石は正累帯構造を示し、リム組成は  $\text{Pyr}_{15}\text{Gross}_{30}\text{Alm}_{54}\text{Spe}_1$  である。この化学組成を用いて、Ravna & Terry (2004) および Nakamura (2009) の温度圧力計を適用したところ、最高変成時の温度圧力条件は約 2.3-2.5 GPa, 490-550 °C と制約された。一方で、岩体北部のエクロジャイト試料 (080914) は明瞭な片理を示さず、白雲母を囲んだアトール状石榴石が多く見られる。白雲母の Si 含有量は最高で約 3.55 apfu (O=11) と高い。バロア閃石はオンファス輝石 (翡翠輝石成分 39~44 mol %) を置換して 2 次的に生成している。石榴石の化学組成はほぼ均質であり、最も Ca に富んだコアの化学組成  $\text{Pyr}_{14}\text{Gross}_{30}\text{Alm}_{56}$  を高压時に安定だったと判断し、温度圧力計を適用したところ 2.8 GPa, 580 °C の条件が得られた。

これまで CM エクロジャイトでは K-Ar 年代測定が行われ、550 Ma (南部のエクロジャイト、Stipska et al., 2010) と 600 Ma (北部の角閃石脈、Javkhlan et al., 2014) の 2 つの年代値が報告されている。この事実は、少なくとも 2 回の異なる変成作用が存在した可能性を示唆する。南北の変成条件の違いを考慮すると、北部のエクロジャイトは 6 億年前の超高压変成作用を記録し、南部は 5 億 5 千万年前の高压変成作用で形成された可能性がある。

**References:** Stipska et al. (2010), JMG, 28, 915-933; Ravna & Terry (2004), JMG, 22, 579-592; Nakamura (2009), JMG, 27, 495-508; Javkhlan et al. (2014), Chiku Kagaku 68, 89-96.

**Keyword:** Ultrahigh-pressure metamorphism

**E-mail:** naemura@num.nagoya-u.ac.jp

## カレドニア造山帯トロムセ・ナップに産する 珪長質片麻岩中のジルコン年代学

門田康弘\*・平島崇男（京都大）、加藤涼介・小山内康人・中野伸彦・足立達朗（九州大）、坂田周平（学習院大）、大林秀行・平田岳史（京都大）、Jaroslav Majka（ウプサラ大）、Marian Janák（スロバキアカデミー）

### Zircon geochronology and geochemistry of felsic gneiss from the Tromsø Nappe in the Scandinavian Caledonides

Y. Monta\*, T. Hirajima (Kyoto Univ.), R. Kato, Y. Osanai, N. Nakano, T. Adachi (Kyushu Univ.), S. Sakata (Gakushuin Univ.), H. Obayashi, T. Hirata (Kyoto Univ.), J. Majka (Uppsala Univ.), M. Janák (Slovak Academy)

ジルコンは包有した鉱物（例えばコース石やヒスイ輝石）を後退変成作用から守り、最高変成作用時の情報を残しやすい鉱物である（例えば Tabata et al., 1998）。従って、ジルコン中の包有物やその領域の年代値、REE パターンを含む化学組成などを組み合わせて検討することで、最高変成作用時の詳細な地下深部の様相を得ることができる。

スカンジナビア半島カレドニア造山帯はオルドビス紀からデボン紀にローレンシア大陸とバルティカ大陸の衝突で形成した大陸衝突型造山帯で、複数のナップ群の積み重なりで構成されている。トロムセ・ナップはその構造的最上位に位置し、珪長質な片岩や片麻岩、少量のエクロジヤイトや角閃岩、超苦鉄質岩などからなる。一部のエクロジヤイトや炭質物に富む片麻岩から超高压変成作用の証拠が得られている（Ravna & Roux, 2006; Janák et al., 2012; 2013）。Corfu et al. (2003) はエクロジヤイトや正片麻岩に対して ID-TIMS 法を用いて  $490 \pm 5/-2$  Ma

（原岩年代）、 $452.1 \pm 1.7$  Ma（変成年代）のジルコン U-Pb 年代値を報告している。

研究試料はトロムセ・ナップのざくろ石-白雲母片岩帯に産する珪長質片麻岩を用いた。本試料は主にざくろ石、白雲母、斜長石、石英からなり、これらの鉱物の配列が片麻状構造を形成している。温度圧力計や

シュードセクション法（Perple\_X 6.7.2.）を用いて、ざくろ石のコアは  $640-700$  °C/ $1.5-1.7$  GPa、リムは  $550-570$  °C/ $1.1-1.2$  GPa で形成したことが分かった。

研究試料中においてジルコンはざくろ石中の包有物、あるいはマトリクスに産する。ジルコンは CL 像で振動累帯構造を示すコア、暗いマントル、明るいリムが認められる。コア/マントルには白雲母、黒雲母、石英、燐灰石が包有物として認められる。

LA-ICP-MS を用いて、ジルコンの U-Pb 年代測定と微量元素組成分析を行った。コア/マントルからは  $2800-950$  Ma の古い年代値、高い Th/U 比 ( $>0.10$ )、右上がりの HREE パターン、Ce の正の異常、Eu の負の異常が認められ、これらは火成岩起源の碎屑性粒子であることを示唆している（例えば Rubatto 2002）。リムからは  $480-430$  Ma の若い年代値、低い Th/U 比 ( $<0.10$ )、水平な HREE パターン、Eu の負の異常が認められ、斜長石安定領域での変成作用時に再結晶した領域であることを示唆している。

これらを先行研究の年代値と比較すると、碎屑性ジルコンの年代分布はローレンシアとバルティカ両大陸起源のものと類似し、どちらの大陸起源かは不明である。変成ジルコンの年代値は、先行研究のものと一致する結果となった。

Keywords: zircon geochronology, Caledonian orogeny

\*Corresponding author: montay@kueps.kyoto-u.ac.jp



# スリランカ・ハイランド岩体およびワンニ岩体に分布する 高温変成岩の地球化学的・年代学的特徴と 形成テクトニクス

北野 一平\*, 小山内 康人, 中野 伸彦, 足立 達朗 (九州大)

## Geochemical and geochronological characteristics and tectonic evolution of high temperature metamorphic rocks from the Highland and Wanni Complexes, Sri Lanka

Ippei Kitano\*, Yasuhito Osanai, Nobuhiko Nakano, Tatsuro Adachi (Kyushu Univ.)

スリランカの高温変成岩は Gondwana 超大陸形成に伴う衝突により形成され、Gondwana 超大陸中央部における衝突プロセスを記録している(例えば Kehelpannala, 1997). 近年、議論の多い Gondwana 超大陸の形成モデルに、変成岩の年代のみならず地球化学的・地球物理学の特徴をも組み込んだ新たなモデルが提唱されている(Jacobs et al., 2015). しかしながら、依然として Gondwana 超大陸におけるスリランカ変成岩体の帰属・衝突過程は不明瞭のままであり、超大陸中央部に位置することも相まって解決すべき重要な課題となっている. そこで、発表者らはスリランカ・ハイランド岩体およびワンニ岩体の高温変成岩の全岩化学組成分析およびジルコン U-Pb 年代測定を実施し、それらの解析結果および先行研究の成果に基づいてスリランカの変成岩体の形成テクトニクスモデルを検討した.

スリランカの変成岩は構成岩石、変成度、Nd モデル年代に基づいて西からワンニ岩体(WC)、ハイランド岩体(HC)、ビジャヤン岩体(VC)に区別されている(例えば Kehelpannala, 1997). 分析試料は HC と WC の境界付近に分布する高温変成岩で、変成堆積岩 17 試料、変成火成岩 28 試料合計 45 試料である. 主岩相は変成堆積岩および珪長質変成火成岩で、層状またはブロック状の苦鉄質変成火成岩を伴う. これらの変成岩は非調和的に花崗岩類に貫入されている.

全岩化学組成分析の結果、HC の変成堆積岩は比較的珪長質で成熟した後背地を起源とするのに対し、WC のものは比較的苦鉄質で未成熟な后背地を起源とすることが推定された. 一方、苦鉄質～珪長質の変成火成岩は両岩体で共通して島弧的な火成岩を原岩とすることが推定されたが、 $\text{Na}_2\text{O}$  含有量や Rb/Sr 比にやや異なる傾向が認められた.

ジルコン U-Pb 年代測定は明瞭に HC と WC の変成岩の年代学的特徴を示した. HC は主に 3500–1500 Ma の碎屑性ジルコン年代と 2000–1800 Ma の原岩火成年代で特徴づけられ、WC は主に 1100–700 Ma の碎屑性ジルコン年代と 1000–800 Ma の原岩火成年代で特徴づけられる. これらの年代学的特徴は Nd モデル年代による区分と一部一致せず、HC-WC 境界の褶曲が考慮されていないためと考えられる. 変成年代として両岩体の多くの試料が 650–500 Ma の年代幅を示した. この内、550–500 Ma の年代は変成・変形作用後の火成および流体活動の時期を示し、650–550 Ma の年代は各岩体の衝突時期を示すことが推察された.

以上の結果および先行研究の成果から、スリランカ HC, WC, VC の形成テクトニクスモデルを考察する. また、Gondwana 超大陸形成時に隣接していた南インドの地質体および東南極リュツォ・ホルム岩体との対比も検討する.

Keywords: Highland Complex, Wanni Complex, bulk chemistry, zircon U-Pb ages, tectonic evolution

Corresponding author: 3GS14010G@s.kyushu-u.ac.jp

## Deformation microstructure and chemical zoning in cataclastic garnet porphyroclast of a pseudotachylite-ultramylonite granitic gneiss from Eastern Ghats, India

Kaushik Das<sup>\*,1</sup>, Naotaka Tomioka<sup>2</sup>, Proloy Ganguly<sup>3</sup>, Gautam Ghosh<sup>3</sup>, Sankar Bose<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup>Hiroshima Univ., <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>Presidency Univ.)

The Phulbani domain in the north-western part of the Eastern Ghats Granulite Belt, India (EGB) is one of the least studied areas, so far. Recent petrological and geochronological works of our group on the metapelitic granulite-charnockite-granitic gneiss reveal the pressure-temperature-fluid evolution with time. Though this domain is differentiated from the Visakhapatnam domain situated further south-southwest, the overall evolutionary history is observed to be very similar in style and time of occurrence. The Si-poor aluminous granulites preserve exotic reaction textures implying prograde heating-dominated path culminating at UHT condition ( $\sim 1000^\circ\text{C}$  at 8 Kbar) followed by a retrograde cooling-decompression path, both in presence of  $\text{CO}_2$ -rich fluids [1]. The age of metamorphism and associated magmatism range between ca. 1000 Ma and 900 Ma [2].

This domain, however, is bound on its north by a pronounced east-west shear zone, known as the Ranipathar shear zone. This deep crustal shearing affected the granulites, dominated by pelitic granulite and granitic gneiss. The mylonitic garnet-bearing granite gneiss preserves east-west foliation-parallel ultramylonite layers. Moreover, there are broadly east-west and north-south oriented black veins in these rocks. Thick (cm-scale) to thin (mm-scale) veins (Fig. 1, left) have mesoscopic characters of a pseudotachylite, e.g. injection veins. The microscopic observations reveal that the vesicular groundmass of the veins is composed of micron-scale quartz-feldspar-biotite with clasts of garnet, at places. These veins, in certain cases, contain mm-scale clasts of the host granite mylonite gneiss. It is not yet clear whether the veins are fault-melting related “pseudotachylite” or the “anomalous ultramylonite” [3].

The host mylonite contains garnet porphyroclasts of few hundred  $\mu\text{m}$  to few mm in size. Close to the veins, these garnet grains show extensive brittle fracturing. These garnet grains show extensive brittle fracturing close to the veins and occur as clusters of broken clasts of different size (Fig. 1, right), and in many cases maintaining their erstwhile grain boundaries. In this study, we shall present the chemical zoning (Ca-Fe-Mg) patterns that vary with different clast size inside the cataclastic clusters, and their respective dislocation microstructures as revealed from the preliminary SEM-EBSD analysis and TEM observations to understand the depth and formation mechanism of the dark veins.

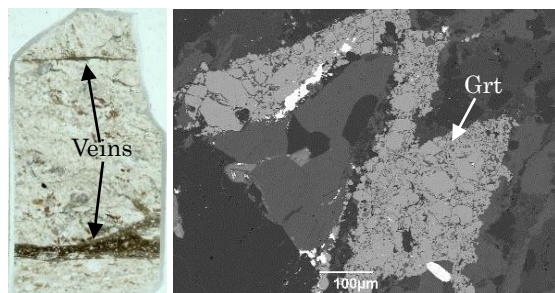


Figure 1. (left) Thin section of the mylonitized granitic gneiss having thick to thin veins. (right) SEM-BSE image showing cataclastic garnet porphyroblast occurring close to the vein.

**References:** [1] Ganguly et al. (under review), *J. Petrol.* [2] Ganguly et al. (under review) *Lithos.* [3] White (2012) *J. Struc. Geol.*, 38, 11–20.

**Keywords:** garnet cataclasite, pseudotachylite-ultramylonite, chemical zoning, deformation microstructure

\*Corresponding author: kaushik@hiroshima-u.ac.jp

## ミャンマー, Mogok 変成帯のグラニュライト相 変炭酸塩岩に記録された変成流体の変化

Ye Kyaw Thu\* (Magway Univ.)・榎並正樹\* (名古屋大・宇地研)

### Evolution of metamorphic fluid recorded in granulite facies metacarbonate rocks of the Mogok metamorphic belt, Myanmar

Ye Kyaw Thu (Magway Univ.), Masaki ENAMI\* (Nagoya Univ.)

ミャンマーを南北に縦断する Mogok 変成帯には、グラニュライト相に属する大理石、変石灰珪質岩や泥質片麻岩が広く分布している。そして、そのピーク時の変成条件は、泥質片麻岩を用いて、0.60–1.0 GPa/780–860 °Cと見積もられ、それらは H<sub>2</sub>O に富む変成流体の流入にともない角閃岩相低温部条件下(0.30–0.55 GPa/600–680 °C)でさまざまな程度に減圧・加水反応を被っている (例えば, Maw Maw Win et al., 2016; Ye Kyaw Thu et al., 2017)。

【ピーク・グラニュライト相】泥質片麻岩にもなって産する大理石および変石灰珪質岩のグラニュライト相での鉱物共生は、それぞれFに富む斜ヒューム石 (F = 3.6–4.1 wt%) + フォルステライト [ $X_{Mg} = (Mg/Mg + Fe) = 0.99–1.00$ ] + スピネル ( $X_{Mg} = 1.00$ ) + F に富むフロゴパイト ( $X_{Mg} = 0.96–1.00$ , F = 1.4–3.6 wt%) + 方解石 + ドロマイトおよびスカポライト (EqAn = 65–77) + 灰長石 (An<sub>90–96</sub>) + ディオプサイド + 石英 + 方解石で特徴付けられる。そして、フロゴパイトは、BaO と Na<sub>2</sub>O をそれぞれ最大 7.9 wt% および 1.9 wt% 含む。これらの組成共生関係からは、圧力を 0.8 GPa と仮定すると、温度および変成流体の  $X_{CO_2}$  [= CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)] 組成として、大理石では > 800 °C および > 0.54, 変石灰珪質岩では > 765 °C および > 0.22 の条件が得られる。なお、方解石の多くはドロマイト粒子をともなう離溶組織を示し、それらから再現した離溶する以前の

Mg に富む組成からは 720–865 °C が得られた。

【減圧・加水反応】降温時の再結晶作用を特徴付けるのは、斜ヒューム石と方解石の境界に認められるドロマイトとトレモラ閃石 (F = 0.5–1.5 wt%) のシンプレクタイト (大理石) およびスカポライトを置換する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に乏しい緑れん石 (変石灰珪質岩) である。これらの組織は、それぞれ次の反応によって説明される。



このうち、反応 (1) は 0.6 GPa 以下の条件下でのみ安定領域を持ち、0.5 GPa では < 0.049 / < 600 °C で進行する。一方、反応 (2) は石英を含む系においては、想定される条件下では完全に準安定であり、局所的な SiO<sub>2</sub> に不飽和な領域において低  $X_{CO_2}$  条件下で進行したと考えられる。

【結論】グラニュライト相のピーク変成作用時には、少なくとも変炭酸塩岩と泥質片麻岩の間には  $X_{CO_2}$  値に関して大きな違いがあり、岩相毎に変成流体組成は緩衝され、組成を広域的に均質化するような変成流体の大規模な流動は起こらなかった。一方、降温・減圧時には、H<sub>2</sub>O に富む変成流体の流入により、変成帯全体にわたって流体組成の均質化が起こり、変炭酸塩岩の  $X_{CO_2}$  値は著しく低下した。

Keywords: marble, metacalc-silicate rock, granulite facies, metamorphic fluid, Mogok metamorphic belt, Myanmar

\* Corresponding author: enami@nagoya-u.jp

# 四国三波川帯汗見川地域におけるエクロジャイトユニット境界

田口知樹\* (京大・院理), 榎並正樹 (名大・宇地研)

## The boundary of eclogite unit of the Sanbagawa belt from the Asemi-gawa region, central Shikoku, Japan

Tomoki TAGUCHI\* (Kyoto Univ.), Masaki ENAMI (Nagoya Univ.)

四国三波川帯は、泥質片岩中の鉱物共生に基づき、低変成度域から順に緑泥石、ザクロ石、曹長石-黒雲母及び灰曹長石-黒雲母の4帯に区分される。特に別子地域の高変成度域では、エクロジャイト相変成作用を経験した大小様々な苦鉄質岩体及び片岩類が点在するため、その分布域(エクロジャイトユニット)の制約を目的に多くの研究結果が報告されてきた。

一方、別子地域の南東約 15 km に位置する汗見川地域では、苦鉄質のエクロジャイト相岩体が認められないため、当地域にエクロジャイトユニットは分布しないと考えられてきた。近年、我々は汗見川沿いに産する泥質片岩中のザクロ石とその包有物の包括的研究を実施し、曹長石-黒雲母帯からヒスイ輝石+石英の明確なエクロジャイト相変成作用の証拠を発見した (Taguchi & Enami, 2014a, b)。その結果から、エクロジャイト相条件を経験した岩石は、高変成度域の一部に限り産出する可能性を示した。しかし、厚い苦鉄質片岩層が分布する灰曹長石-黒雲母帯全域も、熱力学的解析に基づきエクロジャイト相に達しているという報告がなされている (e.g. Aoki *et al.*, 2009)。そのため、両者の相違点を明確にするには同一指標による検証が必要である。本研究では、汗見川地域の灰曹長石-黒雲母帯に属する厚い苦鉄質片岩層及びその南部に分布する泥質片岩を対象に、エクロジャイトユニット境界に関する多面的解析を行ったのでその結果について報告する。

苦鉄質片岩に含まれるザクロ石の組成累帯構造は、Mn が結晶中心部から縁部へ単調減少する三波川帯で一般的な“正累帯構造”を示した。包有物として、オンファス輝石やヒスイ輝石は認められなかった。ザクロ石中の石英のラマンシフトから見積もられる残留圧力値  $\Delta\omega_1$  は、総じて緑簾石-角閃岩相相当の低い値 ( $\Delta\omega_1 < 8.5\text{cm}^{-1}$ ) を示した。一方、泥質片岩中のザクロ石は、全てマントル部で Mn が微増かつ融食再成長組織を保持する“複合累帯構造”を示し、融食再成長部を境界に Inner と Outer 部に区分できる。Inner 部は反復累帯構造を示す場合がある。包有物として Outer 部に高圧指標鉱物の存在は認められないが、Inner 部に限り Na 雲母のパラゴナイトそして本地域2例目のヒスイ輝石が発見された。さらに、石英の残留圧力値は、別子地域のエクロジャイト中の包有物と同程度 ( $\Delta\omega_1 > 10.0\text{cm}^{-1}$ ) の高い値を示した。石英ラマン圧力計の数値計算によると、この残留圧力値は 1.6–2.0 GPa の変成圧力条件に相当し、先行研究で見積もられた緑簾石-角閃岩相条件と比べて有意に高い (Enami *et al.*, 1994)。

上記の結果は、泥質片岩と苦鉄質片岩が異なる変成履歴を経験したことを示唆している。すなわち、汗見川地域における厚い苦鉄質片岩層(非エクロジャイト相)とその南側の泥質片岩層(エクロジャイト相)の境界が、エクロジャイトユニット境界に相当する可能性が高いと考えられる。

Keywords: Sanbagawa belt, eclogite unit, garnet, compositional zoning, inclusion

\*Corresponding author: taguchi-tomoki@kueps.kyoto-u.ac.jp

## 三波川帯・高越地域のローソン石を含む

## ざくろ石藍閃石片岩の変成履歴

遠藤俊祐\*, 田中大海, 高須 晃 (島根大)

## Metamorphic history of lawsonite-bearing garnet-glaucophane schist from the Kotsu area in the Sanbagawa belt

S. Endo\*, H. Tanaka and A. Takasu (Shimane University)

徳島県高越地域榎谷周辺には藍閃石エクロジャイトを産する (Matsumoto *et al.* 2003). Aoya *et al.* (2003) や Weller *et al.* (2014) は, ざくろ石成長時の角閃石組成変化 (バロア閃石⇒藍閃石) から傾き ( $dP/dT$ ) の大きいプログレード  $P$ - $T$  経路を提案した. 一方, Tsuchiya and Hirajima (2013) は, Mn に富むざくろ石の包有物としてローソン石 (Lws) を見出し, 昇圧期に Lws から緑簾石 (Ep) 安定領域へ至る  $P$ - $T$  経路を提案した. 前者の  $P$ - $T$  経路では Lws の存在を, 後者では初期のバロア閃石の存在を十分に説明できない問題が残る.

本研究では, 榎谷の西方約 200 m 地点から採集した Lws 包有物を多く含むざくろ石藍閃石片岩 (THK31) の岩石学的検討を行った. THK31 は, ざくろ石及び Ep の斑状変晶と細粒基質 (藍閃石+緑泥石+石英+パラゴナイト Pg) からなる. ざくろ石と Ep の斑状変晶は変形同時成長で, 後者の内部片理は基質の片理と連続する. Lws はざくろ石の結晶全体と Ep 斑状変晶のコアに含まれ, 未変質なものと仮像 (Ep+Pg) が混在する. 有効全岩組

成を推定してシュードセクション解析を行った結果, ざくろ石のコアがピーク圧力を記録し (2.2 GPa, 500°C), マントル〜リムは昇温減圧時 (ピーク温度: 1.8 GPa, 540°C) に成長したことを示す. ざくろ石リム成長時の予測された鉱物組合せは, 緑泥石+藍閃石+石英+Lws で, 観察と整合的である. コア〜マントル成長時は上記に加え微量のアクチノ閃石が予測されるが, 角閃石包有物は未確認である. Lws の分解時期はざくろ石の成長最末期 (減圧期) で, Ep と Pg が出現する. THK31 は全岩  $X_{Fe^{3+}}$  が非常に低く, Lws を安定化させた一つの要因と考えられる. THK31 は沈み込み時の記録がほとんど残されておらず, 初期にバロア閃石安定領域を経由したかは不明である. また, THK31 は榎谷の藍閃石エクロジャイトと比較して, ピーク圧力時の  $P/T$  比が高く, ピーク温度条件 (ざくろ石リム) が榎谷の藍閃石エクロジャイトにおいて推定されたピーク条件と近似する. 高越地域のエクロジャイト相変成岩の変成履歴は未解決問題が多く, さらなる検討が必要である.

Keywords: garnet glaucophane schist, epidote, lawsonite

\*Corresponding author: s-endo@riko.shimane-u.ac.jp

## Eclogitic metabasite as a block within the serpentinite body in the Gotsu area, Suo metamorphic belt, SW Japan

Md Fazle Kabir\*, Akira Takasu and Shunsuke Endo  
Department of Geoscience, Shimane University, Japan

Two major glaucophanic terranes are exposed in the Inner zone of SW Japan, i.e., the older Renge metamorphic belt (330–280 Ma, c. 300 Ma), and the younger Suo metamorphic belt (230–160 Ma, c. 200 Ma) (Nishimura, 1998). The Suo belt is distributed from northern and central Kyushu through the Chugoku district to the western Kinki district.

The Suo belt is characterized by high-*P/T* schists closely associated with a weakly metamorphosed Permian accretionary complex of the Akiyoshi belt. Lawsonite is rarely found in pelitic schists of the Suo belt, but lawsonite-glaucophane assemblage is absent (Watanabe *et al.*, 1989). Most of the Suo schists underwent metamorphism of pumpellyite-actinolite facies to epidote-blueschist facies (e.g. Nishimura, 1998; Ishiwatari & Tsujimori, 2003) with rare epidote-amphibolite facies (Hashimoto, 1972, 1973, 1990). Serpentinites and associated metagabbroic rocks occur sporadically as small blocks or lenses throughout the belt. The Suo belt in the Gotsu area consists mainly of pelitic schists with intercalations of basic, siliceous and psammitic schists. Most of the basic schists consist mainly of blueschists. A tentative *P–T* estimations for garnet-free blueschists have been obtained as 380–540 °C and 11–14 kbar, based on the mineral assemblage and chemical compositions of the minerals (Li *et al.*, 2017). Sengan (1985) reported that garnet and glaucophane-bearing epidote-barroisite schists occur in the serpentinite body, but eclogitic mineral assemblage (garnet+omphacite) have not been reported from the Gotsu area.

In the Gotsu area, a serpentinite body of about 500 meters across, occurs in pelitic schists. One small block of eclogitic metabasite occurs within the serpentinite body, and it is a first discovery of eclogite evidence in the Gotsu area. Eclogitic metabasite consists mainly of amphibole (sodic, sodic-calcic and calcic: Gln, Wnc, Brs, Mkt, Act, Mhb, Ed, Prg), albite, epidote, garnet, and chlorite, with minor amounts of omphacite, K-feldspar, rutile, titanite, hematite, and quartz. Garnet, up to 1 mm across, occurs as euhedral to subhedral grains and contains inclusions of omphacite ( $X_{Jd}$  0.14–0.46), epidote, chlorite, albite, K-feldspar, rutile, titanite, and quartz, and it is replaced by chlorite, albite, and K-feldspar along the rim and cracks. Epidote occurs as porphyroblast, containing inclusions of high-pistacite epidote, chlorite, glaucophane, and titanite, and it is partly replaced by chlorite, albite, and K-feldspar. Schistosity-forming amphiboles are up to 2 mm across, and they are mostly barroisite in composition. Few glaucophane occurs in the core of barroisite, and the barroisite is rimmed by actinolite. Phengites occurring as inclusion in porphyroblastic albite have slightly higher Si (6.84–7.32 pfu) than those as inclusion in epidote (Si 6.78–6.96 pfu). Albite occurs as large porphyroblast and contains all the matrix minerals.

The eclogitic metabasite suffered three stages of metamorphism, i.e. pre-peak, peak and retrograde stages. Garnet, omphacite, glaucophane, and phengite are the constituents of the peak metamorphic stage, and these suggest eclogite facies metamorphic condition. The garnet-clinopyroxene Fe<sup>2+</sup>-Mg exchange geothermometer (Ellis & Green, 1979) and garnet-clinopyroxene-phengite geobarometer (Waters & Martin, 1993) yielded 540–550 °C and 19 kbar for the peak metamorphic stage. The peak metamorphic conditions show obviously higher pressure than those of blueschists reported by Li *et al.* (2017).

### References

Ellis & Green, 1979. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 71, 13–22. Hashimoto, 1972. *Bulletin of the National Science Museum, Japan*, 15, 767–775. Hashimoto, 1973. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 68, 177–182. Hashimoto, 1990. *Journal of Mineralogy Petrology and Economic Geology*, 85, 37–42. Ishiwatari & Tsujimori, 2003. *Island Arc*, 12, 190–206. Li *et al.*, 2017. *Earth Science*, 71, 17–25. Nishimura, 1998. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 129–140. Sengan, 1985. *Geoscience Reports of Shimane University, Japan*, 4, 41–59. Watanabe *et al.*, 1989. *The Memoirs of the Geological Society of Japan*, 33, 107–124. Waters & Martin, 1993. *Terra Abstracts*, 5, 410–411.

Keywords: Suo metamorphic belt, Gotsu area, omphacite, eclogite, serpentinite body

\*Corresponding author: kabir@riko.shimane-u.ac.jp

# ざくろ石のケリファイト化はいかなる速さで起こるのか： ざくろ石累帯構造からの制約

小畑正明（京都大学大学院理学研究科）

## On the rate of kelyphitization of garnet: a constraint from compositional zoning of garnet

Masaaki Obata (Kyoto Univ., Prof. Emeritus)

ざくろ石のケリファイト化はざくろ石かんらん岩、エクロジャイト、ざくろ石輝岩といったマントル起源の高圧変成岩では普遍的に起こる現象であり、これまで多くの記載的、分析的研究がある。ケリファイト化は高圧で形成されたざくろ石が岩体上昇に伴う圧力低下により、単独で、あるいは隣接するかんらん石と反応しながら形成することは知られており、その形成過程についても多くの研究がある。しかしこの分解反応がいかなる速さで起こるのかといった速度論的研究はこれまで少なかった。本講演ではケリファイト縁内部で接しているざくろ石周縁の累帯構造の幅からケリファイト化反応速度に制約を加える試みを行うとともに、その反応速度を制御する物理的な要因の考察を行う。用いたサンプルは筆者等がこれまで研究してきたノルウェーとチェコのざくろ石かんらん岩、スペインのロンダかんらん岩体のざくろ石輝岩のデータである。

まずロンダ岩体の例について述べると、ざくろ石輝岩のケリファイトは斜方輝石、単斜輝石、斜長石、スピネルの集合体で、内側ではスピネル、単斜輝石が乏しく、外側では逆に斜長石が少ないというモースの累帯構造を示すものの、全体としてはざくろ石と組成はほぼ一致しており、ケリファイト帯での物質移動は伴うもののケリファイト全体としてはざくろ石単独の分解反応



で説明できる(小畑, 2016; 鉱物科学会講演)。ケリファイト形成温度は輝石温度計から950℃と見積もられており、ざくろ石は結晶の広い範囲で組成は均一であるが、ケリファイトに接する最周縁の部分だけ約3ミクロンの幅で鉄に富む顕著な累帯構造を示す。この累帯構造はざくろ石分解の反応前線で反

Keywords: kelyphite, garnet, kinetics, diffusion, zoning

\*Corresponding author: [obata@kueps.kyoto-u.ac.jp](mailto:obata@kueps.kyoto-u.ac.jp)

応生成物である斜方輝石、斜長石との界面局所平衡を保つことでざくろ石結晶内に発生する元素拡散とざくろ石結晶境界面の後退移動のせめぎ合いで成立した定常的な濃度勾配であると考えることができる。この定常拡散モデルでは、ざくろ石内の元素の拡散係数  $D$ 、界面の移動速度  $v$  とゾーニングの特徴的な長さ  $L$  との間には次のような簡単な関係が成立する (例えば Lasaga, 1998)。

$$D/v = L \quad (2)$$

いまざくろ石の Fe-Mg 相互拡散係数として1000℃での値  $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  (例えば Freer, 1981) を使い、 $L$  として観察された3ミクロンを代入すると、 $v=10 \text{ } \mu\text{m}/\text{year}$  を得る。これはすなわち1mmのざくろ石がケリファイトするのにわずか100年しかかからないということである。これはかんらん岩体の上昇速度に比べて極めて短時間である。仮にこの速度見積もりが妥当であるとしても、多くの天然のケリファイトの中心部にはざくろ石が残っており分解反応は最後まで進まず途中で止まったように見える。そこで次に問題となるのはざくろ石の分解反応の制御、すなわち反応の開始と終結をコントロールする要因は何かということである。温度の低下は必然的に拡散係数の急激な低下と反応速度の減速・凍結を招くが、かんらん岩体の場合は冷却のタイムスケールが明らかにあわないので反応終結は冷却に帰すのは無理である。ざくろ石の分解反応が体積増加であることを考えると、反応進行によるケリファイト内の局所的な応力上昇が反応の駆動力を低下させ終結させるというモデルが最も妥当であろう。

Freer, R.(1981) Contrib. Mineral. Petrol. 76, 440-454

Lasaga, A. (1998) Kinetic Theory in the Earth Sciences, Princeton Univ. Press.



## 過剰アルゴン波

板谷徹丸 (蒜山地質年代学研究所, 地球年代学ネットワーク)

### Excess Argon Wave

Tetsumaru ITAYA \* (Hiruzen Institute for Geology and Chronology & Japan Geochronology Network)

自然界で過剰アルゴン波が発生した現象を初めて捉えたのは Hyodo and York (1993) であろう。古地磁気学で言うコンタクトテストを実施するために貫入岩と母岩の境界から母岩を系統的に採集し、母岩中の黒雲母 (単結晶) Ar-Ar 年代測定を行った結果、境界から離れるにつれて年代が古くなるだけでなく極大を持つと共に極大値は母岩より古いことを示した (Fig. 1)。彼等はその現象を”Argonami” (津波をイメージ) と表現した。母岩より古い黒雲母年代は地質体の構造境界付近で見つかった (Wanless et al., 1970) が, Hyodo and York (1993) がそれを引用するまであまり知られていなかった。Hyodo and York (1993) もその後あまり引用されてきたとは言えない。むしろ、無視されていた気がする。年代測定を実施した研究者等は論文にしていなくても、母岩より古い黒雲母は普遍的だと個人的に思っている。

母岩より古い黒雲母年代は周囲の過剰アルゴン波を黒雲母が獲得したからであり, Fig. 1 の例は高いアルゴン分圧を発生させる機構として貫入岩による加熱がある。境界から適当な距離 (冷却過程で閉止温度にあるときに過剰アルゴン波が到達) にある黒雲母が過剰アルゴン波を獲得したと言える。過剰アルゴン波を発生させる別な機構として高度変成作用における白雲母の分解反応 (Itaya et al., 2009) や変成岩の上昇変形作用における白雲母からのアルゴン離散がある (Itaya et al., 2005, 2016)。これらの場合は当時一つの解釈でしかなかったが、西アルプスのドラマイラ岩体超高压変成岩ユニットの変成花崗岩の黒雲母に原岩年代より数倍古い黒雲母が見つかった (Itaya et al., 2017; 地質学会発表予定) ことから現実的な現象と捉えられる段階に来ている。一方、

三波川変成帯の石英エクロジヤイトの白雲母過剰アルゴンは沈み込み帯深部でのマントル橄欖岩 ( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}=3000\sim 8000$ ) と堆積岩との相互作用によると Itaya and Tsujimori (2015) は解釈したが過剰アルゴン波の発生が起因したと言える。鉱物が周囲のアルゴンを拡散過程で取り込む例は様々な地質体 (接触変成岩, 中圧・高圧・超高压変成岩) の黒雲母, 白雲母, カリ長石, 藍晶石で見いだされている。

Hyodo and York (1993) が”Argonami”と表現した現象を過剰アルゴン波 (Excess argon wave) と呼び改めているが、自然界では一般的な現象であると言える。しかしながら、未だこの名称は一般に認知されていないことから本公演ではこれまでの情報を整理して過剰アルゴン波の存在を訴えたい。

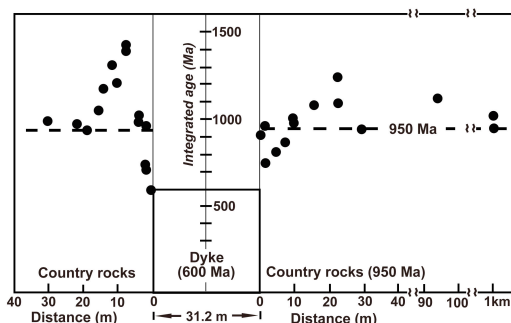


Fig. 1 Ar-Ar ages of biotite vs. distance from the dyke contact (modified from Hyodo and York, 1993)

#### 引用文献

- Hyodo & York (1993) GRL, 20 (1), 61-64.
- Itaya et al. (2005) GR, 8(4), 617-621.
- Itaya et al. (2009) Island Arc 18, 293-305.
- Itaya & Tsujimori (2015) IGR 57, 1014-1022.
- Itaya et al. (2016) JSPS, 112, 36-39.
- Itaya et al. (2017) Annual meeting of GSJ.
- Wanless et al. (1970) EGH, 63, 345-364.

**Keywords:** Excess argon wave, Contact aureol, Biotite Ar-Ar ages, Trapped Ar, Diffusion



## 東南極リュツォ・ホルム岩体の古原生代火山弧火成作用 からみた Gondwana 大陸形成テクトニス

高橋一輝\*、角替敏昭、高村悠介（筑波大学生命環境科学研究科）、

堤 之恭（国立科学博物館）

### Paleoproterozoic (ca. 1.8 Ga) arc magmatism in the Lützow–Holm Complex, East Antarctica: implications for the tectonics of Gondwana amalgamation

Kazuki Takahashi\*, Toshiaki Tsunogae, Yusuke Takamura (University of Tsukuba),

Yukiyasu Tsutsumi (National Museum of Nature and Science)

東南極リュツォ・ホルム岩体（LHC）は、 Gondwana 大陸集合時（約 6～5.5 億年前）に 形成された様々な高度変成岩から成り、その 変成度は北東部（角閃岩相）から南西部（グ ラニュライト相）へと上昇する（Hiroi et al., 1991）。最近の岩石学的、地質年代学的データ は、LHC が複数の沈み込みや衝突によって形 成された新始生代（約 25 億年前）及び新原 生代初期（約 10～8.5 億年前）の火山弧や微 小大陸の寄せ集めであることを示唆してい る（Shiraishi et al., 1994, 2003, 2008; Suda et al., 2008; Tsunogae et al., 2015, 2016; Kazami et al., 2016 など）。本研究では、岩体南西部のリュ ツォ・ホルム湾地域で採集された変火成岩の 新たな岩石学的、地球化学的、ジルコン U–Pb 地質年代学的データを提示し、Gondwana 大 陸の形成テクトニクスについて考察する。

全岩化学組成分析の結果、アウストホブデ 及びテーレンの多くの珪長質～苦鉄質正片 麻岩の微量元素データは、火山弧との類似性 を示した。これは原岩が珪長質～苦鉄質の火 山弧マグマに由来したことを示唆している。

ジルコン U–Pb 年代測定の結果、アウスト ホブデ、テーレン、スカレビークスハルセン、 スカーレンの珪長質～苦鉄質正片麻岩の原 岩形成年代として約 18 億年前（古原生代） が得られた。これは古原生代に火山弧火成作 用が広域的に生じたことを明示している。な お、珪長質正片麻岩中には約 25 億年前（ア

ウストホブデ）及び約 21 億年前（テーレン） を示すジルコン捕獲結晶が存在することか ら、約 18 億年前の火成作用は陸弧環境下で 生じたことが示唆される。また、変成年代と しては約 6.5～5.2 億年前が得られたが、過去 の研究と矛盾しない（Shiraishi et al., 1994, 2003, 2008; Tsunogae et al., 2015, 2016 など）。

以上から、LHC は約 25 億年前、約 18 億年 前、約 10～8.5 億年前の 3 回の火山弧火成作 用を経て形成されたことがわかる。そして LHC は、火成年代や岩相の分布と、Nogi et al. (2013) による地球物理学的データを組み合 わせることで、以下の 3 ユニットに分けるこ とができる。

- 1) LHC 北部（約 10 億年前に形成された ジュブナイルな火山弧）
- 2) LHC 中部（約 18 億年前や約 10 億年前 に形成された火山弧のブロックを含む スプラクスタルユニット）
- 3) LHC 南部（約 25 億年前に形成された 微小大陸）

ここで LHC 中部は、LHC 北部と LHC 南部の 衝突によって形成された縫合帯であると推 定される。そして LHC 北部は、火成年代及 び同位体データの類似性や、Gondwana 大 陸の復元モデル（Collins and Pisarevsky, 2005） から、スリランカのヴィジャヤン岩体と対比 することができる。従ってこれらは単一の岩 体を構成していたと考えられる。

Key words: Paleoproterozoic, Arc magmatism, Lützow–Holm Complex, Sri Lanka, Gondwana supercontinent

\*Corresponding author: kazuki\_takahashi@geol.tsukuba.ac.jp

# 中国東部蘇魯地域・栄成地区に産するエクロジャイトと ザクロ石カンラン岩の推定圧力ギャップ

山根創\* (岡山大学)、中村大輔 (岡山大学)、平島崇男 (京都大学)

## Estimated pressure gap between eclogite and garnet peridotite from Rongcheng County, in the Su-Lu region of eastern China

Hajime Yamane\*, Daisuke Nakamura (Okayama Univ.), Takao Hirajima (Kyoto Univ.)

中国東部の蘇魯地域は山東半島北東端から南西へ延びる広域的な片麻岩地帯であり、その中にエクロジャイトやザクロ石カンラン岩がレンズ状や塊状に点在している。栄成地区の Chijiadian に産するザクロ石カンラン岩は 700°C 以上では 4GPa 以上の著しく高い圧力を示すとの報告がある[1]。一方、同じ Chijiadian に産する藍晶石エクロジャイトは約 3GPa, 800°C という最高変成条件が推定されており[2]、両者の推定圧力にギャップがある。本研究では、この推定圧力ギャップが地質温度圧力計の不確定さによるものかを検討する。

[2]では[4]の熱力学データと[3]の固溶体モデルを使用して、藍晶石エクロジャイトの温度圧力を推定している。しかし、今回は、より新しい熱力学データ[5]を基に構築された Grt-Cpx-Ky-SiO<sub>2</sub> 相圧力計[6]とザクロ石-単斜輝石温度計[7]を組み合わせ、エクロジャイトの温度圧力推定を行った。

[6]の圧力計も[2]同様に熱力学データベースを基に構築されており、直接的な合成実験を基にしたものではない。そのため、まず第一に既存の合成実験データを用いて、[6]の圧力計の再現性を検証した。[8]は 2.5-3.7GPa で、[7]は 4GPa 以上の高圧下で合成実験を行っており、その実験生成物にはザクロ石、単斜輝石、藍晶石、コース石が含まれており、[6]の圧力計が適用可能である。上記の実験生成物に[6]の圧力計を適用した結果、[9]の 3.7GPa の実験結果では、実験圧力値と概ね一致する値を見積もることができた。[8]の 4.0GPa の実験結果に対しては 3.8GPa 程度と良好な再現性を示したが、6.0GPa の実験結果に対しては 4.5GPa を与え、再現性が悪かった。[6]を Chijiadian の藍晶石エクロジャイトに適用したところ、700°C で平均 4.0GPa の推定圧力となった。これは[1]が報告した

ザクロ石カンラン岩の温度圧力値に比べると低い圧力値となったが、[2]で見積もられた圧力の結果 (3GPa) と比べると約 1GPa 高くなり、同一露頭のエクロジャイトとカンラン岩の推定圧力差は緩和された。

ザクロ石カンラン岩は Grt-Opx 圧力計[10]と Grt-Cpx 温度計[7]の組み合わせにより 5.0GPa で 800°C という高温高压条件が得られた。ザクロ石カンラン岩に使用する圧力計の反応は温度圧力図上で正の勾配をもっていている。そのため、温度計による推定温度が下がれば、結果として推定圧力も低くなっていく。そのため使用する温度計の検討も必要になってくると考える。さらに、単斜輝石中の Fe<sup>3+</sup> 量の見積もりの精度も問題になってくるだろう。

### 引用文献

- [1]: Hiramatsu et al. (1995)  
Island Arc, 4, 324-333.
- [2]: Nakamura and Hirajima (2000)  
J.Petrol, 41, 4, 563-582.
- [3]: Nakamura and Banno (1997)  
Contrib. Mineral. Petrol., 130, 93-102.
- [4]: Holland and Powell (1990)  
J. metam Geol, 8, 89-124.
- [5]: Holland and Powell (1998)  
J metam Geol, 16, 309-343.
- [6]: Ravna and Terry (2004)  
J metam Geol, 22, 579-592.
- [7]: Nakamura (2009)  
J metam Geol, 27, 495-508.
- [8]: Konzett et al. (2008)  
Contrib. Mineral. Petrol., 155, 215-228.
- [9]: Thomsen and Schmidt (2008)  
EPSL, 267, 17-31.
- [10]: Taylor (1998)  
N.Jb.Mineral.Abh., 172, 381-408

Keyword : eclogite, Su-Lu region, geobarometry

\*Corresponding author: ppmq7gc7@s.okayama-u.ac.jp

# Metamorphic history of garnet amphibolite and pelitic schist from the Neldy Formation, Makbal district, Kyrgyz Northern Tian-Shan, Kyrgyzstan

Adil Kasymbekov<sup>1\*</sup>, Akira Takasu<sup>1</sup>, Md Fazle Kabir<sup>1</sup>, Shunsuke Endo<sup>1</sup>, Apas Bakirov<sup>2</sup>, Takao Hirajima<sup>3</sup>, Kenta Yoshida<sup>4</sup>, Rustam Orozbaev<sup>2</sup> and Kadyrbek Sakiev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shimane University, Japan, <sup>2</sup>Institute of Geology, Academy of Science, Kyrgyzstan, <sup>3</sup>Kyoto University, Japan, <sup>4</sup>JAMSTEC, Japan

The Tian-Shan Mountains are located in the southern segment of the Central Asian Orogenic Belt (CAOB). The Akdzhon Group in the Makbal Complex is divided into two metamorphic Formations, the structurally lower Makbal Formation, and the upper Neldy Formation. We have collected samples of garnet amphibolites and garnet and chloritoid-bearing pelitic schist from the Neldy Formation.

Garnet amphibolite consists mainly of garnet, amphibole (Act, Brs, Mhb Prg, Ts) and chlorite with small amounts of epidote, albite, and quartz. Biotite, paragonite, muscovite, oligoclase (An<18), titanite, hematite, and calcite occur as accessory minerals. The garnet contains orthorhombic-shaped polyphase inclusions of Ep+Pg, which are probably pseudomorphs after lawsonite. Garnet shows a compositional zoning;  $X_{\text{Sps}}$  (0.22-0.01) decrease and  $X_{\text{Prp}}$  (0.01-0.05) increase from core to rim. Amphibole in the matrix are zoned, Act/Mhb core, Brs mantle and Ts/Prg at the rim.

Garnet and chloritoid-bearing pelitic schist consist mainly of white mica (Ph, Ms), chlorite and quartz, with minor amounts of garnet and chloritoid. Albite, rutile, titanite and carbonaceous matter occur as accessory minerals. Garnet shows a zoning with gently increasing  $X_{\text{Prp}}$  (0.04-0.07) from the core towards the rim, slightly increasing  $X_{\text{Sps}}$  (0.10-0.12) at the core and subsequently decreasing outwards (0.12-0.03). Further, increase  $X_{\text{Sps}}$  (0.03-0.04) and antithetic zoning of  $X_{\text{Prp}}$  (0.07-0.05) at the outermost rim. White micas are zoned from phengite core (Si 6.33-6.81 pfu) to muscovite rim (Si 6.15-6.29 pfu).

Based on the texture and mineral composition the metamorphism of the garnet amphibolite is divided into three stages (Fig. 1). The prograde stage is characterized by core of the porphyroblastic garnets and inclusion minerals of amphibole (Act, Mhb), epidote, chlorite, titanite, calcite, and quartz. The presence of Act in the core of the garnet may suggest the prograde stage is stable in the greenschist facies (Otsuki & Banno, 1990). The peak-*P* stage is characterized by garnet, epidote, chlorite, quartz and the polyphase inclusions of Ep+Pg pseudomorph after lawsonite. The mineral assemblages of the peak-*T* stage are the rim of the garnet, amphibole (Ts, Prg), epidote and oligoclase suggesting equilibrium condition of 640-690°C and 9-10 kbar. The retrograde stage minerals are epidote, chlorite, albite, muscovite and biotite replacing garnet.

Based on the texture and mineral composition the metamorphism of garnet and chloritoid-bearing pelitic schists is divided into three stages. The prograde metamorphic stage of the first metamorphic event is defined by the core of garnet and mineral inclusions therein, such as chloritoid, chlorite, calcite, rutile, ilmenite, and quartz. The peak metamorphic stage is represented by inclusion minerals in the rim of the garnet, i.e. chloritoid, chlorite, and phengite. The peak *P-T* conditions are estimated using Grt-Ph geothermometer (Green & Hellman, 1982) and the pressure based on Si content in phengite (Massonne & Scheyer, 1987) yielding 390-430°C and >7-10 kbar. Garnet fractures are filled by the white mica (Ph core and Ms rim), chlorite, albite, and quartz developed after garnet during the retrograde metamorphic stage.

Rojas-Agramonte *et al.* (2013) reported, garnet amphibolite suffered a peak-*T* at 610-620°C and 14-16 kbar is similar peak-*T* obtained from this study, but there is no eclogite mineral assemblage have been found, although, Togonbaeva *et al.* (2010) reported eclogite from the Neldy Formation.

Keywords: Makbal Complex, Kyrgyz Northern Tien-Shan, Neldy Formation, garnet amphibolite, pelitic schist

\*Corresponding author: kasymbekov86@gmail.com

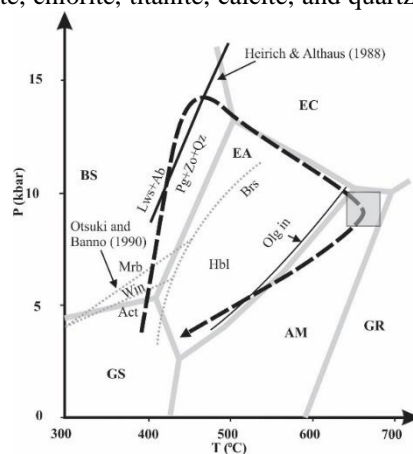


Fig. 1. Metamorphic P-T evolution of garnet amphibolite

# 島根県江津地域周防変成帯のざくろ石藍閃石片岩の 変成作用

高須 晃\*・Kabir, Md Fazle (島根大・総合理工)

## Metamorphism of the garnet-glaucophane schists from the Gotsu area, Suo metamorphic belt, SW Japan

Takasu, A.\* and Kabir, Md Fazle (Shimane Univ.)

島根県江津地域には周防帯の青色片岩をはじめとする高压型結晶片岩類が広範囲に分布する(Nishimura, 1998). 江津地域中向井には径約 500 m の蛇紋岩体が存在し、その内部または岩体に近接して含ざくろ石緑れん石-バロワ閃石片岩などの高変成度の変成岩が分布することが報告されている(千貫, 1985).

演者の一人高須は、1988 年に当時北大の渡辺暉夫氏の案内により、中向井の蛇紋岩体に近接する露頭より緑れん石-バロワ閃石片岩を採取した. 本講演ではこの岩石を詳しく記載した結果を報告する.

この岩石には局所的に最大径 8 mm 程度のざくろ石の斑状変晶が形成されており、ざくろ石藍閃石片岩とよぶべき岩石である. 主要構成鉱物は角閃石 (Gln, Wnc, Brs, Act, Mhb, Ed, Prg), ざくろ石, 緑れん石, 緑泥石, 曹長石であり、他に少量のオンファス輝石, カリ長石, ルチル, チタン石, 赤鉄鉱, 石英を含む. ざくろ石斑状変晶は、角閃石 (Gln, Wnc, Brs, Act), 緑れん石, オンファス輝石 (XJd 0.29-0.41), 緑泥石, 曹長石, カリ長石, ルチル, チタン石, 石英を包有する. ざくろ石は縁部及び割れ目に沿って緑泥石と曹長石に置換される. 基質の角閃石コア部は Gln でリムへ向かって Brs, Act へ累帯構造を示す. コアの Gln は半自形～他形の Act, Ed, Prg を包有す

る. 緑れん石は斑状変晶として産し、緑れん石, 緑泥石, Gln (半自形～他形の Act, Ed, Prg を包有), フェンジャイト (Si 6.60-6.76), チタン石を包有する. 基質のフェンジャイトは Si 6.67-7.31 で、包有物のものよりわずかに高い. 曹長石は角閃石 (Gln, Brs, Act), 緑れん石, フェンジャイトを包有する.

ざくろ石藍閃石片岩はピーク変成時にエクロジャイト相の変成条件に達しており、地質温度・圧力計 (Ellis & Green, 1979; Waters & Martin, 1993) の適用により 510°C, 18.5 kbar, が得られた. これは蛇紋岩体より離れて分布する青色片岩の変成条件 (380-540 °C, 11-14 kbar; Li et al., 2017) より有意に高压である. 一方、蛇紋岩体内で発見されたエクロジャイト質変塩基性岩の変成温度圧力条件 (540-550 °C, 19 kbar ; Kabir et al., 2017) とはよく似ている.

### 引用文献

Ellis & Green, 1979. CMP, 71, 13-22. Kabir et al. (2017) 本学会講演要旨. Li et al. (2017) Earth Sci. 71, 17-25. Nishimura (1998) JMG, 16, 129-140. 千貫 (1985) 島大研報, 4, 41-59. Waters & Martin (1993) Terra Abstracts, 5, 410-411.

\* Corresponding author:

e-mail: takasu@riko.shimane-u.ac.jp

# SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 系におけるイルメナイト およびルチルと共存する珪線石への Fe と Ti の 固溶反応の熱力学定式化

川崎 智佑\* (愛媛大)

## Thermodynamic formulation of the solubility of Fe and Ti in sillimanite coexisting with ilmenite and rutile in the SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO system

Toshisuke Kawasaki\* (Ehime Univ)

Thermodynamic formulation is carried out on the solubility of Fe and Ti in sillimanite coexisting with ilmenite and rutile. The ferric iron substitutes for the octahedral Al<sup>3+</sup> in sillimanite and never occupies the tetrahedral site due to the ionic radii constraint. Titanium is soluble into the octahedral site accompanied with Fe<sup>2+</sup> to preserve the local charge balance, resulting that sillimanite forms the complex solid solution: Al(AlSi)O<sub>5</sub>-Fe<sup>3+</sup>(AlSi)O<sub>5</sub>-(Ti<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub><sup>2+</sup>)(AlSi)O<sub>5</sub>. Rutile and ilmenite form the solid solutions TiTi□O<sub>4</sub>-Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>O<sub>4</sub> (□: occupancy) and Fe<sup>2+</sup>TiO<sub>3</sub>-Fe<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively.

### 1 はじめに

「珪線石中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量は温度とともに増加するが、圧力とともに減少し、共存する Fe<sup>3+</sup> 緩衝鉱物に依存する」という Grew (1980) の先行研究から 37 年も経過した現在、珪線石の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶反応に関する理論的実験的研究による定量化が未だになされていない。今回、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 系における珪線石の Fe と Ti 固溶反応の熱力学定式化を試みたので報告する。

### 2 珪線石, ルチル, イルメナイトの端成分

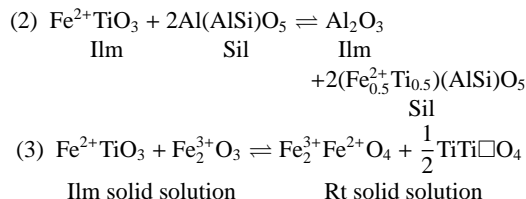
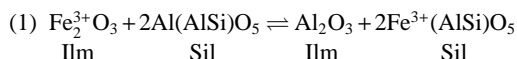
珪線石中で、Fe は 6 配位の Al を Fe<sup>3+</sup>, VI ≡ Al<sup>3+</sup>, VI, Fe<sup>2+</sup>, VI Ti<sup>4+</sup>, VI ≡ 2Al<sup>3+</sup>, VI で置換する。珪線石は Al<sup>3+</sup>(AlSi)O<sub>5</sub>-Fe<sup>3+</sup>(AlSi)O<sub>5</sub>-(Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)(AlSi)O<sub>5</sub> 固溶体を形成する\*1。

ルチルでは、電荷の保存則から、Ti<sup>4+</sup> は 6 価, 5 価, 3 価, 2 価のイオン (R<sup>6+</sup>, R<sup>5+</sup>, R<sup>3+</sup>, R<sup>2+</sup>) との 3Ti<sup>4+</sup> ≡ 2R<sup>3+</sup> + R<sup>6+</sup>, 3Ti<sup>4+</sup> ≡ 2R<sup>5+</sup> + Fe<sup>2+</sup>, 2Ti<sup>4+</sup> ≡ R<sup>6+</sup> + Fe<sup>2+</sup>, 2Ti<sup>4+</sup> ≡ R<sup>5+</sup> + Fe<sup>3+</sup> のような置換や空孔 (□) を伴った置換 2Ti<sup>4+</sup> + □ ≡ 2R<sup>3+</sup> + R<sup>2+</sup> の置換を行う (Bowles et al 2011)。今回取り扱う系では、対の置換 2Ti<sup>4+</sup> + □ ≡ 2Fe<sup>3+</sup> + Fe<sup>2+</sup> および 2Ti<sup>4+</sup> + □ ≡ 2Al<sup>3+</sup> + Fe<sup>2+</sup> を考えればよい。それ故、ルチルの端成分は TiTi□O<sub>4</sub>, Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup>O<sub>4</sub> および Al<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>O<sub>4</sub> となる。

イルメナイトは、対の置換 Fe<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup> ≡ Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup> ≡ Al<sup>3+</sup>Al<sup>3+</sup> を行うので、Fe<sup>2+</sup>TiO<sub>3</sub>-Fe<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体となる。

### 3 イルメナイトおよびルチルと共存する珪線石への Fe と Ti の固溶反応

珪線石, イルメナイトおよびルチルの平衡は以下の反応式:



で記述できる。

これらの反応 ( $i = 1, 2, 3$ ) の標準状態における Gibbs の自由エネルギー変化  $\Delta G_i^0$  は、それぞれ、

$$-\Delta G_1^0 = RT \ln \frac{X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Ilm}} (X_{\text{Fe}^{3+}(\text{AlSi})\text{O}_5}^{\text{Sil}})^2}{X_{\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3}^{\text{Ilm}} (X_{\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_5}^{\text{Sil}})^2} + RT \ln K_1^\gamma$$

$$-\Delta G_2^0 = RT \ln \frac{X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Ilm}} (X_{(\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Ti}_{0.5})(\text{AlSi})\text{O}_5}^{\text{Sil}})^2}{X_{\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3}^{\text{Ilm}} (X_{\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_5}^{\text{Sil}})^2} + RT \ln K_2^\gamma$$

$$-\Delta G_3^0 = RT \ln \frac{X_{\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4}^{\text{Rt}} (X_{\text{TiTi}\square\text{O}_4}^{\text{Rt}})^{0.5}}{X_{\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3}^{\text{Ilm}} X_{\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3}^{\text{Ilm}}} + RT \ln K_3^\gamma$$

で与えられる。ここで、 $X$  は反応に関与したそれぞれの相における各成分のモル分率である。 $RT \ln K_i^\gamma$  は反応 ( $i = 1, 2, 3$ ) に関与した成分の非理想性から生じる過剰項である。 $R$  および  $T$  は、それぞれ、気体定数および温度 (K) である。

### References

Bowles et al 2011 Rock-forming Minerals 5A  
Grew 1980 J Pet 21 39-68

### Keywords:

sillimanite, rutile, ilmenite, Fe and Ti solubility, ultrahigh-temperature metamorphism

\*Corresponding author: toshkawa\_kuma@yahoo.co.jp

\*1 配位を示す IV と VI は省略した。(AlSi) は 4 配位, (AlSi) の左は 6 配位の陽イオン

## 磁硫鉄鉱の大気との酸化反応：

## 火山噴火における大気混合の指標

松本恵子\* (産総研), 中村美千彦 (東北大)

Pyrrhotite oxidation as an indicator of magma-air interaction  
during a volcanic eruption

Keiko Matsumoto\* (AIST) and Michihiko Nakamura (Tohoku Univ.)

火山噴出物中の微細組織は、その形成環境やメカニズムを明らかにすることで、火山噴火プロセスを定量的に知る指標となる。本研究では、噴出物中の磁硫鉄鉱 (Po) の酸化分解組織に着目し、その形成メカニズムから噴火時の大気との接触の指標になることを提案する。

今回は、大気接触程度の違いを見るため、桜島大正噴火における3種類の噴出物について、斑晶Poとその酸化分解組織を反射顕微鏡と電子顕微鏡で観察した。破碎したマグマが急冷した軽石には、一粒子にPo + magnetite (Mt) ± hematite (Hm) または Mt + Hmの組合せが見られる粒子が、全体の約7割存在した。マグマが破碎後再溶結した火砕成溶岩では、Hmのみの粒子が約7割を占めた。両噴出物の酸化生成物は、分解前のPo粒子の側面から空隙を持つはしご状 (ladder type) を呈していた。この組織はPoの加熱実験 (1気圧, 大気中, ~550°C) でも観察され (Thornhill and Pidgeon, 1957), Po-気体間の反応を示唆する。これに対し、破碎

を経験しなかった溢流溶岩には、Po+Mtの粒子が約3割観察されたものの、その多くは1-10 μmの自形～半自形Mtの集合体様の組織 (framboidal type) であった。

今回は破碎マグマへの大気の混合過程の理解に繋がるladder type組織に着目し、先行研究 (e.g., Dunn and Chamberlain 1991) から形成メカニズムを推定した：(1) Poが気体O<sub>2</sub>と反応しMtと気体SO<sub>2</sub>を生成(2) SO<sub>2</sub>はPoの結晶構造に沿って空隙を形成(2') MtがO<sub>2</sub>と反応しHm生成。(2)において、空隙によりSO<sub>2</sub>排出と気体O<sub>2</sub>の供給が瞬時に行えるので、大気のような気体O<sub>2</sub>存在環境下ではPo-Mt境界の表面反応律速過程となり、反応開始点から瞬時にMtが生成すると考えられる。これは、ladder typeの酸化組織が大気接触を経験した軽石と火砕成溶岩に見られたことと整合的である。よって、Poのladder type酸化組織は大気接触を判定する指標となる。

今後、ladder type酸化組織の形成速度を求められれば、マグマの破碎～冷却の過程を評価する速度計となる可能性がある。

Keywords: pyrrhotite, oxidation, ladder type

\*Corresponding author: [k.matsumoto@aist.go.jp](mailto:k.matsumoto@aist.go.jp)

# 含水石英ガラス中における水素同位体交換反応

黒田 みなみ<sup>\*1</sup>, 橘 省吾<sup>1</sup>, 坂本 直哉<sup>1</sup>, 圀本 尚義<sup>1</sup>

(1. 北海道大学)

## Hydrogen isotopic exchange in hydrated silica glass

M. Kuroda<sup>\*1</sup>, S. Tachibana<sup>1</sup>, N. Sakamoto<sup>1</sup> and H. Yurimoto<sup>1</sup>

(1. Hokkaido University)

### 1. はじめに

上昇マグマ中の水の挙動は、脱ガス過程や破碎様式、火山噴火に大きな影響を与える。火道内や火山噴火様式における脱ガス過程は、気泡とメルト中に溶解した水分子との間の同位体交換反応により、水素同位体比の変化として記録される。水素同位体比の変化は脱ガス様式（閉鎖系・開放系）の違いに加え、拡散や同位体交換によっても引き起こされる可能性があり、素過程からの理解が重要となる。

本研究では、ケイ酸塩ガラス中の水の水素同位体交換反応を理解するために、ケイ酸塩ガラスの骨格構造を形成する  $\text{SiO}_2$  組成をもつ石英ガラスに対し  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  を用いた水素同位体交換反応実験をおこなった。

### 2. 実験方法

石英ガラスと  $\text{H}_2\text{O}$  (または  $\text{D}_2\text{O}$ ) を石英管に封入し、750-900°C、水蒸気圧 50bar の条件で一段階目の拡散実験を 20 時間おこない、石英ガラスを含水化させた。次に、一段階目の拡散実験と同一条件下で含水ガラス中への  $\text{D}_2\text{O}$  (または  $\text{H}_2\text{O}$ ) 拡散実験を 4 時間おこない、含水ガラス中の水素同位体交換実験をおこなった。実験後、ガラス中の H、D の濃

度プロファイルを二次イオン質量分析計（北海道大学 Cameca ims-6f）で測定した。

### 3. 結果と考察

一段階目の拡散実験（20 時間）は  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$  ともにいずれの条件でも同程度の拡散距離のプロファイルが得られた。また、強い含水量依存性を示し、低含水量域で拡散係数が小さくなる傾向を示した。

一方、同位体交換実験（4 時間）で得られた H、D の濃度変化プロファイルは、誤差関数でフィッティング可能であり、拡散係数一定の半無限次元拡散により、含水ガラス中の水素同位体交換反応が起きていることが示唆された。プロファイルのフィッティングにより得られた拡散律速の同位体交換速度は、 $\text{D}_2\text{O}$  含水ガラスに  $\text{H}_2\text{O}$  を拡散させた場合の方が、 $\text{H}_2\text{O}$  含水ガラスに  $\text{D}_2\text{O}$  を拡散させた場合より 1.5～2 倍ほど速いことが実験の全温度範囲において認められた。

第一段階の実験から示唆されるように、同位体交換反応速度の違いは拡散の同位体効果のみでは説明できず、ガラス中の水酸基形成反応 ( $\text{H}_2\text{O}$  分子 +  $\text{Si-O-Si} = 2\text{Si-OH}$ ) の同位体依存性等の影響も受けている可能性があると考えられる。

Key words: Water, Silica glass, Hydrogen isotope, Isotope exchange, SIMS

Corresponding: minami@ep.sci.hokudai.ac.jp

# 斜長石単結晶での鉄化学種分析：斜長石中でのマグネタイト離溶条件解明に向けて

中田亮一<sup>1\*</sup>, 佐藤雅彦<sup>2</sup>, 潮田雅司<sup>2</sup>  
(1 JAMSTE・高知コア, 2 産総研)

## Iron species analysis on single plagioclase grain: Toward the understanding on magnetite exsolution in plagioclase

Ryoichi Nakada<sup>1\*</sup>, Masahiko Sato<sup>2</sup>, and Masashi Ushioda<sup>2</sup> (1 JAMSTEC, 2 AIST)

X-ray absorption near edge structure (XANES) analyses on Fe in single plagioclase grain was performed to discuss the relationship between Fe valence state and the exsolution of magnetite in plagioclase. The current study found that averaged Fe valence state of plagioclase collected from three different gabbro body decreased with increasing the amount of exsolution of magnetite.

### 《はじめに》

天然の斜長石中には離溶マグネタイトがしばしば含まれている事が知られている。離溶マグネタイトは深成岩中にミクロンサイズ以下のマグネタイトを晶出する特異なプロセスであり、古地磁気情報の記録媒体、地殻深部に存在する磁気異常ソースとして注目を集めている。しかし、離溶マグネタイトに関する研究は少なく、その晶出メカニズムは未解明である。本研究では、マグネタイト離溶条件決定を目指し、複数の分析手法による斜長石単結晶試料の鉄科学種分析を行う。

### 《試料と分析》

本研究では、複数の斑レイ岩（ミネソタ Duluth complex, オマーンオフィオライト、室戸岬斑レイ岩体）から斜長石粒子を分離し、交番磁場勾配磁力計で斜長石中のマグネタイト含有量を測定した後、SPRING-8 BL27SU で Fe-L3 吸収端 XANES 分析を行った。

### 《結果と考察》

Key words: XANES, plagioclase, magnetic anomaly

\*Corresponding author: nakadar@jamstec.go.jp

ミネソタ、オマーン、室戸の斑レイ岩から分離した斜長石中のマグネタイト含有量はそれぞれ 310, 80, <10 ppm で、全鉄に占める三価鉄成分の割合は、0.62, 0.80, 0.89 であった。つまり、三価鉄成分の最も多い室戸斑レイ岩中の斜長石では離溶マグネタイト晶出量が少なく、一方で三価鉄成分が最も少ないミネソタ斑レイ岩中の斜長石では離溶マグネタイト晶出量が多いという結果であった。この事実は、斜長石中の鉄の平均価数がマグネタイトの平均価数（2.67）よりも高い場合、マグネタイトの晶出に必要な二価鉄成分を斜長石粒子内からは供給できないため、離溶マグネタイト晶出量が少なくなること示唆している。実際、最もマグネタイト含有量の多かった粒子（740ppm）では、鉄の平均価数が 2.5 価であった。従って、斜長石晶出時の fO<sub>2</sub> と離溶マグネタイト晶出量との関係を明らかにすることで、新たな fO<sub>2</sub> 指標となりうる事が示唆された。



## LA-ICP-MS によるメルト包有物の鉛同位体比の高精度局所分析

浜田 盛久<sup>1\*</sup>, 木村 純一<sup>1</sup>, 常 青<sup>1</sup>, 羽生 毅<sup>1</sup>, 牛久保 孝行<sup>2</sup>, 清水 健二<sup>2</sup>,  
伊藤 元雄<sup>2</sup>, 小澤 恭弘<sup>3</sup>, 岩森 光<sup>1,3</sup> (1 海洋研究開発機構地球内部物質循環研  
究分野, 2 海洋研究開発機構高知コア研究所, 3 東京工業大学・地球惑星科学専攻)

High-precision *in situ* analysis of Pb isotopes in melt inclusions by LA-ICP-MS

M. Hamada<sup>1\*</sup>, J.-I. Kimura<sup>1</sup>, Q. Chang<sup>1</sup>, T. Hanyu<sup>1</sup>, T. Ushikubo<sup>2</sup>, K. Shimizu<sup>2</sup>, M. Ito<sup>2</sup>, T. Ozawa<sup>3</sup>, H. Iwamori<sup>1,3</sup> (<sup>1</sup>Department of Solid Earth Geochemistry, JAMSTEC; <sup>2</sup>Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC; <sup>3</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology)

We report preliminary analytical results of <sup>206</sup>Pb-based lead isotope ratios of olivine-hosted melt inclusions in basalt lavas from Rarotonga Island, Cook-Austral Islands in Southern Pacific, using femtosecond laser ablation-multiple Faraday collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. This method enables high-precision analysis of Pb isotopes from low-Pb ( $\leq 10$  ppm) melt inclusions with a crater size of  $\sim 30$   $\mu\text{m}$  diameter and depth. The small crater size allows for further analysis of major and trace elements from the same melt inclusions.

## 研究目的

火山岩の鉛同位体 (<sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb) はマントルや地殻の進化を議論する上で重要な情報である。しかし、火山岩中の鉛は一般に微量 ( $\leq 10$  ppm) であるため、鉛同位体比を高精度で分析することは容易ではない。斑晶中のメルト包有物 (直径は数十  $\mu\text{m}$ ) の鉛同位体比の局所分析に関しては、西暦 2000 年頃以降、二次イオン質量分析法による分析が先行したが、現在では、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS) による高精度の分析も並行して進められている。

現在、我々は同一のメルト包有物から多元素・多同位体比の情報を得ることにより、地球内部の物質循環を解明するための研究を進めている。この研究の一環で、LA-ICP-MS を用いて 2 つのメルト包有物 (rtg13-mi2 と rtg41-mi1) の鉛同位体比を高精度に局所分析したので、ここに予察的な結果を報告する。

## 試料と分析手法

本研究で分析に用いた試料は、南太平洋のクック・オーストラル諸島のラロトンガ島の前期火山活動 (1.6~2.3 Ma) によって噴出した玄武岩中のカンラン石メルト包有物である。マグマが噴出した際に試料が急冷されなかったために、メルト包有物からはカンラン

石がオーバークロスし、娘鉱物 (単斜輝石、斜長石、Fe-Ti 酸化物) が晶出している。

メルト包有物の鉛同位体比は、フェムト秒レーザーを用いた LA-ICP-MS により分析を行った (分析法の詳細は Kimura *et al.* 2016, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **27**, 1549-1559)。上述したようにメルト包有物は不均質であるが、鉛は液相濃集元素であるため、メルト包有物の鉛同位体比の分析値は、メルトそのものの鉛同位体比と見なすことができる。

## 結果

分析の結果、メルト包有物 rtg13-mi2 の鉛同位体比は  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8355 \pm 0.0015$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.0888 \pm 0.0026$  であり、メルト包有物 rtg41-mi1 の鉛同位体比は  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8504 \pm 0.0029$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1078 \pm 0.0035$  であった。両者は、既報のラロトンガ島の火山岩全岩の鉛同位体比のバリエーションの範囲内ではあるが、有意に異なる鉛同位体比を示している。

メルト包有物の鉛同位体比を高精度に局所分析した本成果を足掛かりとして、今後は、メルト包有物を加熱・均質化し、揮発性成分の量や水素同位体比、鉛同位体比、主要元素・微量元素などの関係を、統計解析の手法も交えて明らかにしていく予定である。

Keywords: Rarotonga Island, Ocean island basalt, Pb isotope, Laser ablation ICP-MS

\*Corresponding author: mhamada@jamstec.go.jp

# オマーンマントルかんらん岩からみた初期島弧マントルの酸化還元状態とフラックス溶融との関係

高澤栄一\* (新潟大, JAMSTEC)・谷雅史(新潟大・理)・田村芳彦 (JAMSTEC)

## Relationship between the redox state in the early stage of arc mantle and flux melting observed in the Oman mantle peridotite

Eiichi Takazawa\* (Niigata Univ; JAMSTEC), Masafumi Tani, (Facul Sci, Niigata Univ), Yoshihiko Tamura (JAMSTEC)

上部マントルの酸化還元状態は、FMQ から IW バッファー付近まで幅広い範囲をもつことが推定されている (例えば, [1])。大陸の楯状地のかんらん岩がもっとも還元的で、大陸縁辺および深海底かんらん岩で FMQ バッファーの近傍にあり、島弧リソスフェアでは FMQ からやや酸化的な状態にある。しかしながら、これらはリソスフェリックマントル由来のかんらん岩に基づくであり、アセノスフェアの結果を直接示すものではない。

Lee et al. [2, 3]は、アセノスフェアの酸化還元状態を凍結する指標として、V/Sc 比および Zn/Fe 比を提案した。V は、酸化還元状態に敏感で、酸化状態ではマントルかんらん岩-メルト間の分配係数が小さくなり、還元状態で逆に大きくなる。したがって、マントルが酸化的な状態下で部分溶融をすると、還元的な状態におけるよりも、メルトの V/Sc 比は大きくなり、溶け残りかんらん岩では逆に小さくなる。一方、Zn は酸化還元の影響を受け難いが、Fe は酸化還元状態に依存して、三価鉄/全鉄比が変化する。マントルかんらん岩の Zn/Fe 比は 7.5-10.5 の範囲にあり、ほぼ一定で、部分溶融によってほとんど変化せず、初生的な MORB と島弧玄武岩の Zn/Fe 比もほぼ同様である[3]。Lee et al. [2, 3]は、マントル捕獲岩の V/Sc 比および Zn/Fe 比は部分溶融度が変化してもほとんど変わらないこと、初生的な MORB と島弧玄武岩の V/Sc 比および Zn/Fe 比はほぼ一定で、マントルかんらん岩と一致することから、中央海嶺下のアセノスフェアも島弧のマントルウェッジも酸化還元状態に大きな違いはないと結論付けた。

マントル捕獲岩からの情報を補完するものが、オフィオライトや造山帯のマントル

かんらん岩体からの情報である。オマーンオフィオライトのマントルセクションから採取したかんらん岩の V/Sc 比と Zn/Fe 比を XRF および ICP-MS で測定した。その結果、V/Sc 比は 2.5-5.5 で、Zn/Fe 比は 7-10 であった。V/Sc 比と Zn/Fe 比は、各岩石のかんらん石とスピネルの組成から Ballhaus et al. [4] の計算式を用いて算出した  $\Delta \log f_{O_2 (FMQ)}$  とそれぞれ負および正のよい相関を示し、酸化還元状態の傾向は一致することが明らかになった。さらに、V/Sc 比と Zn/Fe 比同士は、お互いに負の相関を示し、高 V/Sc & 低 Zn/Fe のものは酸化的な状態下で、低 V/Sc & 高 Zn/Fe のものはより還元的な状態下で形成された可能性を示す。一方、これらのかんらん岩全岩の REE 量と V/Sc 比および Zn/Fe 比との関係を見ると、酸化的なものほど La 量は高く、Yb 量は低くなる傾向を示す。

オマーンオフィオライトでは、約 95Ma に新期テチス海が拡大から縮小に転換し、形成まもない海洋プレート同士の衝突によって高温の沈み込み帯が形成された。かんらん岩の REE 量と酸化還元状態の指標との関係は、マントルウェッジ内のフラックス溶融の結果を反映している可能性が考えられる。すなわち、沈み込んだスラブから酸化的な流体がもともと還元的なマントルウェッジに流入し、フラックス溶融を引き起こし、溶け残りかんらん岩に酸化的な状態を記録したというものである。これらの結果は従来提案されてきたモデルとも調和的である。

引用文献: [1] Foley (2011) J Petrol, 52, 1363-1391. [2] Lee et al. (2005) J Petrol, 46, 2313-2336. [3] Lee et al. (2010) Nature, 468, 681-685. [4] Ballhaus et al. (1991) CMP, 107, 27-40.

Keywords: ophiolite, mantle wedge, peridotite, redox state, oxygen fugacity

\*Corresponding author: takazawa@geo.sc.niigata-u.ac.jp

## S1-P01

## Structural state of plagioclases within volcanic ash from Sakurajima volcano during 2013 to 2015: Preliminary investigation of monitoring volcanic activity through mineral science

Tomoaki Matsui<sup>\*</sup>, Keisuke Marumoto, Miyu Nakamura, Keisuke Todaka (Kagoshima Univ.)

Sakurajima volcano, one of the most active volcanoes in Japan, has seen an increase in the magnitude and frequency of activity over the past decade. This activity has been studied by many geophysicists, with most focusing on seismic waves and crustal movement that occurred nearby. Many geochemists have approached igneous activity from the viewpoint of whole-rock chemical analysis and mineral composition analysis of direct products, such as volcanic ash and lapilli, but few studies have applied crystallography in analysis. The goals of this study are to obtain basic mineralogical data for understanding magmatism just under the Sakurajima volcano and to construct a new and efficient method for investigating and monitoring volcanic activity, focusing on the crystal structure of constituent minerals within the volcanic ash.

Toward these goals, the structural state of plagioclases within volcanic ash erupted from Sakurajima volcano was preliminarily investigated. Samples were collected for about 27 months starting in May 2013 at Higashi-Sakurajima Junior High School, which is located about 4 km southwest of Showa crater. It is known that  $B(2\theta_{(1-11)} - 2\theta_{(-201)})$  versus  $\Gamma(2\theta_{(131)} + 2\theta_{(220)} - 4\theta_{(1-31)})$  for plagioclases, as determined from X-ray powder diffraction data (CuK $\alpha$  radiation), distinguishes among structural states and gives a rough estimate of plagioclase composition. The B/ $\Gamma$  plot measured for the plagioclases in the volcanic ash suggests a gradual change in degree of order in the crystal structure during this period.

While the present research showed that it is convenient to monitor volcanic activity by using X-ray powder diffraction from plagioclase within volcanic ash, the data is still insufficient and the investigation is still in progress. Further results from long-term analysis of volcanic ash through mineral science are expected to clarify aspects of the volcanic activity of Sakurajima volcano.

Key-words: Sakurajima, volcanic ash, plagioclase, X-ray powder diffraction, structural state

<sup>\*</sup>Corresponding author: matsui@edu.kagoshima-u.ac.jp

# 灰長石巨晶の包有物から探る島弧マグマの揮発性成分： 佐渡島小木半島産灰長石巨晶を例として

越後 拓也(秋田大・国際資源)・西間木 志野(筑波大院・(旧)理工学研究科)・  
星野 美保子(産総研・鉱物資源)・木股 三善(筑波大院・地球進化)・  
清水 雅浩(筑波大院・地球進化)・齋藤 静夫(筑波大院・(旧)物質工学系)・  
西田 憲正(筑波大・研究基盤セ)・

## Volatile components in island arc magma indicated by mineral and melt inclusions in anorthite megacrysts: case study from Ogi peninsula, Sado Island

Takuya Echigo\* (Akita Univ.), Shino Nishimaki (Univ. of Tsukuba), Mitsuyoshi Kimata (Univ. of Tsukuba),  
Masahiro Shimizu (Univ. of Tsukuba), Shizuo Saito (Univ. of Tsukuba), Mihoko Hoshino (AIST)

An成分( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 端成分)に富むCa-rich斜長石 (An > 90 %) で、粒径が1cm以上の粗粒な自形の斜長石斑晶は「灰長石巨晶」と呼ばれ、日本列島の玄武岩～安山岩に多数産出する特有な鉱物である (e.g., Ishikawa 1951, Kimata et al. 1995, Matsui 2007)。日本列島に産する灰長石巨晶は、融食形のカンラン石を包有物として含むことが多いが、それ以外に特徴的な包有物として、三宅島産灰長石巨晶には自然銅 (Cu) (Murakami et al. 1991)、八丈島産灰長石巨晶には自然亜鉛 (Zn) と自然真鍮 (Zn-Cu合金) などが包有されている (Nishida et al. 1993)。さらに、炭化水素が灰長石巨晶内部から検出されたことから、灰長石巨晶の生成に対するスラブ物質の寄与が示唆されている (Kimata et al. 1993, 西田・木股 1997)。このように、日本列島産灰長石巨晶には多様な包有物が発見されているため、これらを詳細に検討することで、島弧マグマ深部における初期晶出相や揮発性成分に関する知見を得ることができる。本研究では、日本列島の背弧に位置する新潟県佐渡島的小木半島に産出する灰長石巨晶に着目し、背弧で発生するマグマ中の揮発性成分に関する考察を行った。

新潟県佐渡島の南端に位置する小木半島には、中期中新世 (11 – 13 Ma) に活動した玄武岩が広く分布する (新村ら 1995)。これらの玄武岩の一部には灰長石巨晶も産出しているが (山川・茅原 1968)、その化学組成や包有物、内部組織などの詳細は不明である。本研究では、小木半島産玄武岩に含まれる灰長石巨晶

中の鉱物包有物やメルト包有物を波長分散型電子線プローブマイクロアナライザー (FE-EPMA: JEOL JXA-8530F) により組織観察と化学分析を行い、灰長石巨晶の晶出時に共存していた揮発性成分を検討した。

小木半島産玄武岩に含まれる粒径1cm以上の粗粒な斜長石斑晶の化学組成はAn成分が92–94%の灰長石に相当するのに対し、粒径が100–200 $\mu\text{m}$ の長柱状斜長石斑晶はAn成分が79–84%の亜灰長石に相当し、明確に区別できる。灰長石巨晶の化学組成は中心部から縁辺部に至るまで均質で累帯構造や反応縁はみられない。また、今回調べた灰長石巨晶には多くの多孔質メルト包有物が観察されたが、カンラン石は観察されなかった。これらのメルト包有物をFE-EPMAで分析した結果、 $\text{SiO}_2$ 量は48–56%の範囲を示し、Cl量は0.01–0.12%の範囲を示した。また、メルト包有物中の $\text{SiO}_2$ 量とCl量は正の相関を示していた。このようなClに富むメルト包有物は、太平洋–オーストラリアプレート境界の背弧海盆であるラウ海盆の海底火山で噴出する玄武岩中のカンラン石斑晶からも報告されており (Kamenetsky et al 1997)、これらの揮発性成分は、沈み込むスラブからマントルウェッジに供給されたものと考えられている (e.g., Wallace 2005)。以上の結果から、本研究で調べた灰長石巨晶も、沈み込むスラブから離脱した揮発性成分に富む環境で結晶化した可能性が示唆された。

Key words: anorthite, megacrysts, melt inclusion, volatile components, back-arc  
Corresponding author: echigo@gipc.akita-u.ac.jp

## 等化学ポテンシャルモデルから予想される地殻流体組成 ：堆積盆流体の例

吉村俊平（北大・地惑）

### Fluid compositional distribution in the crust estimated from isochemical potential modelling

S. Yoshimura\* (Dept. Earth Planet. Sci., Hokkaido Uni)

Fluids in the crust play significant roles in various geological phenomena. However, the fluid composition, its spatial distribution, and the controlling factors are not well understood because of lack of data. One possible way to understand this is to investigate sedimentary fluids, for which abundant data set has been presented. Geochemical studies revealed that the sedimentary fluid is rich in NaCl, and the salinity generally increases with depth, irrespective of presence or absence of underlying halite bed. In this study, a thermodynamic model, which simulates the most stable salinity distribution under pressure and temperature gradients, was established. The model showed that the salinity increases with depth, and the salinity gradient is positively dependent on the temperature gradient. The calculated profiles are roughly consistent with the observed salinity distribution. Therefore, this distribution may be a first-order approximation of the fluid composition in the crust.

地殻の内部では、岩石の隙間に流体が存在し、様々な地質現象の発生要因となっている。その詳細な仕組みを理解するには、地殻内のどの深度に、どのような組成の流体が存在するかを解明しなければならない。しかし、流体組成の空間分布に関するデータは殆どないため、この課題を解くのは簡単ではない。1つの有力な方法は、比較的データが揃っている堆積盆の流体を研究することである。堆積盆では堆積物粒子の隙間に流体が存在し、NaClに富む組成を持つ。また、塩分濃度は深部ほど増加する傾向がある（数kmで数百g/Lに達する）（e.g. Kharaka & Hanor, 2003）。このような高塩分濃度の流体の成因としては、堆積盆深部の岩塩層の溶出および上方への輸送が有力とされてきたが、実際の塩分濃度分布は、岩塩溶出モデルで予測される分布形状（Ranganathan & Hanor, 1987）とは一致しないことが多い。また、岩塩が存在しない堆積盆でも同様の塩分濃度分布を持

つことが知られている（Stueber & Walter 1991）。したがって、塩分濃度分布は、岩塩の有無に依らず、別の原理により支配されている可能性がある。

本研究では、堆積盆の内部では深部ほど塩分濃度が増加する分布が自然に作られることを熱力学モデルで示す。流体を地温勾配・圧力勾配下に置いたとき、最終的に安定な塩分濃度分布は、各溶質の化学ポテンシャルがどの深度でも一定であるような分布である。そこで堆積盆流体をNaCl水溶液で代表させ、NaClの化学ポテンシャルを温度・圧力・深度の関数として表し、それが一定となるよう計算した結果、NaCl濃度は深部ほど増加することが示された。また、温度勾配が強いほど、塩分濃度勾配は急であった。実際の地温勾配のデータを用いると、塩分濃度分布は実際と計算でおおむね一致した。したがって、最も基本的な流体組成分布は等化学ポテンシャル分布であり、塩分の起源に依らず同様の分布が形成されることが考えられる。

Keywords: fluid, sedimentary basin, salinity

\*Corresponding author: shumpyos@sci.hokudai.ac.jp

# オマーンオフィオライト南部 Wadi Tayin 岩体マントルセクションの岩石学的研究 —特に島弧火成活動の影響について—

石井慶佑\* (新潟大)・高澤栄一(新潟大・理, JAMSTEC)・田村芳彦 (JAMSTEC)

Petrological study of the Wadi Tayin mantle section in the southern Oman mantle section with special reference to the influence of the suprasubduction zone magmatism

Keisuke Ishii\* (Niigata Univ), Eiichi Takazawa (Facul Sci, Niigata Univ; JAMSTEC), Yoshihiko Tamura (JAMSTEC)

オマーンオフィオライトは、ネオテチス中央海嶺で生産された海洋リソスフェアの断片がアラビア半島に衝上して形成されたと考えられている。また、中央海嶺で生産されたリソスフェアマントルはアラビア半島への衝上の過程で島弧的な火成活動の改変を受けたと考えられている。このような中央海嶺-島弧火成活動の変遷は、オフィオライト層序の噴出溶岩類で最もよく観察されると考えられるが、オマーンオフィオライト南部岩体には、噴出溶岩類の露出が乏しい。マントルセクションかんらん岩は溶岩類を形成したマグマの通り道であり、火成活動の変遷を記録していると考えられる(高澤, 2012)。本研究では、南部岩体の Wadi Tayin 岩体のかんらん岩の鉱物化学組成を用いて火成活動の変遷を探った。

スピネルの鉱物化学組成を分析したところ、ハルツバージャイトのスピネル  $Cr\#=[Cr/(Cr+Al) \text{ atomic ratio}]$  は 0.22-0.58 を示す。ダナイトのスピネル  $Cr\#$  は 0.55-0.60 に頻度のピークを持ち、0.60 を越えるようなスピネルは少数である。スピネル  $Cr\#$  を Wadi Tayin 岩体の地質図上にプロットすると、ハルツバージャイトは基底部からモホ面に向かって徐々に上昇するような傾向を示す。一方でダナイトの分布を見るとその分布は不規則で、スピネル  $Cr\#>0.60$  の高い値を示すものが、マントルセクション基底部の一部と、中部の Wadi Dima 南部に存在する剪断帯周辺に集中して分布することがわかった。基底部では、露頭スケールにおいて壁岩のハルツバージャイトとダナイトの間にスピネル  $Cr\#$

に大きな差が見られる。また、本研究地域では Arai et al. (2006) による、壁岩のハルツバージャイトの構造と平行な接触関係を持つ調和性ダナイトとそれと斜交するような非調和性ダナイトとの間に見出される  $Cr\#$  の違いも見られた。調和性ダナイトで  $Cr\#=0.38-0.40$ 、非調和性ダナイトで  $Cr\#=0.52-0.54$  と、後者が有為に高くなる。

また、ハルツバージャイトとダナイトに含まれる単斜輝石の微量元素濃度を測定し、C1 コンドライト(Sun and McDonough, 1989)で規格化した。規格化パターンは HREE から LREE に向かって減少する左下がりを示し、La や Ce などの LREE で大きな組成幅が見られる。 $Cr\#=0.28$  の低いハルツバージャイトは、MREE から LREE に向かって急激に枯渇するようなパターンを示す。一方、スピネル  $Cr\#=0.45-0.55$  を示すハルツバージャイトは、相対的に HREE に枯渇し、MREE から LREE に富む緩い左下がりパターンを示す。ダナイトにおいても同様にスピネル  $Cr\#$  の上昇に伴って MREE から LREE の存在度が上昇する傾向を示す。このような単斜輝石微量元素組成の傾向は、マントルかんらん岩が衝上時に基底スラスト面からもたらされた流体と反応しつつ溶融するフラックス溶融の可能性を支持する。また、 $Cr\#=0.68$  を示すダナイトの単斜輝石の全微量元素組成は、Nb, Ta のような HFS 元素に負の異常が見られる。今後、本研究により得られたデータをパラメータとし、開放系における溶融モデルを用いて、本岩体のマントルかんらん岩の溶融過程について検討を行う予定である。

Keywords: Oman ophiolite, peridotite, clinopyroxene, spinel, flux melting

\*Corresponding author: f17e061a@mail.cc.niigata-u.ac.jp

## 苦鉄質・超苦鉄質高度變成岩類に伴うホウ珪酸塩鉱物の B 同位体組成から制約する變成流体の起源

河上哲生\* (京都大・理)・Simon L. Harley (エジンバラ大)

### Origin of metamorphic fluids constrained by B isotope composition of borosilicates in high-grade metamafic and meta-ultramafic rocks

Tetsuo KAWAKAMI\* (Kyoto Univ.), Simon L. Harley (The Univ. of Edinburg)

In Akarui Point, Lützow-Holm Complex (LHC), East Antarctica where peak metamorphic conditions of ~800-900 °C at ~8-11 kbar have been estimated [1-3], rare kornéupine-plagioclase-corundum (Krn-Pl-Crn) lens is developed in a Hb-gneiss or between an amphibolite lens and the Hb-gneiss [1]. The lens has high B content as suggested by the presence of large Krn crystal (up to 4 cm in diameter, ~1.9 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as a major constituting mineral. Because B is highly incompatible and because B concentration in mafic and ultramafic rocks is generally low, the Krn-Pl-Crn lens is likely a product of interaction between a B-bearing fluid and mafic to ultramafic rocks. Two possible scenarios have been proposed for introducing B into the Krn-Pl-Crn lens [1]: (1) Boron infiltrated into the lens was released through prograde dehydration of muscovite (Ms) in surrounding metasediments. (2) Hydrothermal alteration of the mafic and ultramafic rocks by seawater added B prior to peak metamorphism. The second scenario is consistent with a previous suggestion by [4] that ultramafic rocks in the LHC could be part of an ophiolite complex developed between the Yamato-Belgica and Rayner Complexes. In order to test these scenarios, we determined B isotope compositions of Krn and Tur in the Krn-Pl-Crn lens by SIMS.

Two Krn-Pl-Crn lenses were analyzed in this study. The Krn and coexisting corundum (ruby) include 'prograde Tur' that is either a precursor of Krn or a contemporaneous product with Krn under nearly constant *P-T* conditions during the infiltration of fluid. Prograde Tur is exclusively found as inclusions in Krn and Crn. At the rim or along cracks, Krn is partly retrogressed to secondary Tur, corundum (sapphire), andalusite and magnesite possibly through a reaction with a retrograde CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid [1]. The  $\delta^{11}\text{B}$  values of Krn are -11.6 to -7.8 ‰ ( $\pm 0.3$ -0.5 ‰) and -9.8 to -5.3 ‰ ( $\pm 0.3$ -0.5 ‰) in two separate samples. The prograde Tur in the latter sample yielded -2.0 to +0.6 ‰ ( $\pm 0.2$ -0.3 ‰), and the secondary Tur yielded -4.6 to -3.7 ‰ ( $\pm 0.2$ -0.3 ‰). Kornéupine gives lower  $\delta^{11}\text{B}$  values than Tur, which is consistent with results from Larsemann Hills [5]. Based on [5], the Kur and prograde Tur in this study can be interpreted as isotopically in equilibrium. Tourmaline in subduction zone metasediments (Sanbagawa, Catalina, and Cignana) formed by using B released from Ms commonly show  $\delta^{11}\text{B}$  values around -10 ‰ [6]. Therefore, assuming that the prograde Tur grew under sufficiently high-*T* under which B isotope fractionation can be ignored, origin of B in the Krn-Pl-Crn lens may not be explained by the scenario (1). Alternatively, the prograde Tur shows  $\delta^{11}\text{B}$  values similar to MORB, mantle rocks and blackwall Tur that is formed at the decompression stage of high-*P* metamorphism [e.g. 7]. Therefore, fluids related to the oceanic plate subduction may have been responsible for introducing B to the Krn-Pl-Crn lens.

**References:** 1. Kawakami et al. 2008 *GSL Sp Pub*; 2. Iwamura et al. 2013, *JMPS*; 3. Nakamura et al. 2014, *Min Mag*; 4. Hiroi et al. 1991, *Geological Evolution of Antarctica*; 5. MacGregor et al. 2013, *GCA*; 6. Marschall et al. 2009, *J Geol Soc London*; 7. van Hinsberg et al. 2011, *Can Min*.

**Keywords:** boron isotope, metamorphic fluid, tourmaline, continental collision, lower crust.

\*Corresponding author, t-kawakami@kueps.kyoto-u.ac.jp

## 沈み込み帯巨大分岐断層周辺の石英脈形成時間と地震周期の比較：宮崎県延岡衝上断層の例

最首花恵\* (産総研), 岡本 敦 (東北大), 大坪 誠 (産総研)

Comparison of timescales between formation of extension quartz veins along megaspray fault and recurrence interval of earthquakes in subduction zones: a case study of Nobeoka Thrust, SW Japan

Hanae Saishu\* (FREA/GSJ/AIST), Atsushi Okamoto (Tohoku Univ.) and Makoto Otsubo (GSJ/AIST)

Ubiquitous occurrences of quartz dissolution-precipitation has been expected to control spatial and temporal change of permeability in the Earth's crust. Quartz veins in seismogenic zone may indicate the processes that quartz precipitation seals cracks in post-seismic period, decreases rock permeability, increases fluid pressure, and provides the conditions of earthquake occurrence (in pre-seismic period). However, the relationship between the Water-Rock Interaction and the seismic cycle is still unclear. In this study, we present the timescale correlation between formation of quartz veins and seismic cycle.

The Nobeoka Thrust, an on-land example of an ancient megasplay fault, is a major fault bounding the northern and southern Shimanto belts in Kyushu, southwestern Japan (Kondo *et al.*, 2005). The microchemical features of syn-tectonic quartz veins filling mode I cracks (extension quartz veins), along fault zones of the Nobeoka Thrust showed the temporal fluctuations in redox state during repeated earthquake cycles within a seismogenic megasplay fault in an ancient subduction zone (Yamaguchi *et al.* 2011; Otsubo *et al.*, 2016). To estimate the timescale of formation of extension quartz vein around Nobeoka Thrust, we suggest “the Crack in a Reservoir with Advection and Kinetic reactions model” (or “CRACK model”); an isolated disk-shaped crack is at the center of a spherical host-rock reservoir and quartz precipitates in a crack due to fluid pressure drop. Crack sizes are set based on measurements of vein samples. By using the kinetic equation for surface reaction (Rimstidt and Barnes, 1980; Okamoto *et al.*, 2010), the timescales of the formation of a quartz vein and the recovery of permeability correlate to the extensional stress period (~30 years) and the recurrence interval of mega-earthquakes in the Nankai Trough (~300 years), respectively. These results indicate the quartz precipitation-controlling the recurrence interval of large earthquakes in subduction zones.

**References:** Kondo *et al.* (2005) *Tectonics*, **24**; Okamoto *et al.* (2010) *GCA*, **74**; Otsubo *et al.* (2016) *Island Arc*, **25**; Rimstidt and Barnes (1980) *GCA*, **44**; Yamaguchi *et al.* (2011) *Earth Planet. Sci. Lett.*, **302**.

**Keywords:** Quartz vein, Precipitation, Kinetics, Nobeoka Thrust, Seismic cycle

\*Corresponding author: saishu.h@aist.go.jp



## 超臨界珪化作用と地殻の透水性

○土屋範芳, 清水正太, 山田亮一(東北大・環境)

### Supercritical Silicification and Permeability of the Earth's Crust

N. Tsuchiya, S. Shimizu and R. Yamada (Tohoku Univ.)

Supercritical geothermal resources could be evaluated in terms of present volcanic activities, thermal structure, dimension of hydrothermal circulation, properties of fracture system, depth of heat source, depth of brittle fractures zone, dimension of geothermal reservoir. On the basis of the GIS, potential of supercritical geothermal resources could be characterized into the following four categories. 1. Promising: surface manifestation and shallow high temperature, 2 Probability: high geothermal gradient, 3 Possibility: Aseismic zone which indicates an existence of melt, 4 Potential: low velocity zone which indicates magma input. Based on geophysical data for geothermal reservoirs, we have proposed adequate tectonic model of development of the supercritical geothermal reservoirs.

超臨界地熱貯留層は、従来型の地熱貯留層よりもより高温（より深部）での地熱貯留層であるため、花崗岩-斑岩とこれに認められる熱水活動の痕跡について検討を行ってきた。花崗岩-斑岩システムは、超臨界地熱貯留層のナチュラル・アナログ研究として考えることができ、完晶質岩（花崗岩）や斑岩内に認められる鉱物充填脈の産状を観察して、超臨界地熱貯留層で想定されるき裂形成とそこでの流体流動について検討することができる(Tsuchiya *et al.*, 2016; Watanabe *et al.*, 2017)。

シリカ（石英）の溶解度は、温度とともに上昇するが、350℃程度の亜条件で最高溶解度に達した後、30-50MPa程度の圧力条件では、超臨界状態の400-430℃程度で急減する (Saishu *et al.*, 2014, 最首ら, 2016)。このため、シリカの沈殿は二度起こることになる。すなわち、地殻深部からもたらされる、超臨界流体中のシリカは、400-430℃程度で沈殿し、珪化帯を形

成する。さらに、350℃条件では、岩石の溶解能力が高くなり、シリカ濃度は上昇する(Saishu *et al.*, 2014 最首ら, 2016)。この流体は地殻浅部にもたらされると、溶解度が減少し沈殿する。これが亜臨界珪化作用であり、浅熱水性鉱床の要因ともなる。本発表では、野外調査と室内実験から、高温珪化（超臨界珪化作用）の実態について明らかにする。

Saishu, H. *et al.*, (2014) The significance of silica precipitation on the formation of the permeable-impermeable boundary within Earth's crust, *Terra Nova*, doi: 10.1111/ter.12093

最首ら, (2016) 地熱地域の地殻の透水-不透水境界と水の状態変化にともなう鉱物析出の関係性, *日本地熱学会誌*, **28**, 17-26.

Tsuchiya, N. *et al.*, (2016), Supercritical geothermal reservoir revealed by a granite-porphphy system, *Geothermics*, **63**, 182-194.  
Watanabe, N. *et al.*, (2017), Potentially exploitable supercritical geothermal resources in the ductile crust, *Nature Geoscience*, DOI: 10.1038/NGEO2879

Keyword: Supercritical geothermal reservoir

## 交換モンテカルロ法による かんらん石の熱水変質速度の最適化

大柳良介 (東北大・院・環境), 岡本敦 (東北大・院・環境),  
土屋範芳 (東北大・院・環境)

### Optimization of hydrothermal alternation rate of olivine using exchange Monte Carlo method.

Ryosuke Oyanagi\* (Tohoku Univ., Env.), Atsushi Okamoto (Tohoku Univ., Env.), Noriyoshi Tsuchiya  
(Tohoku Univ., Env.)

Hydrothermal experiments were carried out in olivine-quartz-H<sub>2</sub>O system. By using unique tube-in-tube type hydrothermal experiments vessel, spatial and temporal data were obtained.

The observed mineral distribution was modeled by reaction-diffusion equation. To model our experiments, we set eight unknowns. However, this optimization problem on such many parameters would have several local minimums or broad minimum. Here, to overcome this problems, we use an optimization algorithm of the exchange Monte Carlo method rate law during serpentinization will be discussed.

岩石-水相互作用は地球表層で主要なプロセスであり、その反応速度は地球規模物質循環など地圏・水圏・生命圏にわたる理解のために重要である。岩石の変質反応速度は、実験により得られたデータから決定される。しかし、実験で得られたデータはスパースかつノイズが多く、また、与えたモデルの不確実性により、複数の鉱物が関与する不均一反応システムを解析することは非常に難しい。

本研究では、機械学習的アプローチを用いて、水熱実験で得られたデータを再現する数理モデルの最適化を試みる。地球内部における代表的な熱水変質反応である、かんらん石の熱水変質を対象とし、変質反応速度の推定とモデル選択を試みる。

下部地殻-上部マントル境界を模擬し、かんらん石-石英-水系のバッチ式水熱実験を行った(c.f. Oyanagi et al., 2015)。実験条件は300°C、飽和蒸気圧(=8.59 MPa)である。水熱反

応を行う圧力容器に鉱物粉末(石英、かんらん石)を装填した内管を封入した。反応溶液は純水であり、最大反応時間は2224,3184時間である。実験後、石英との境界から反応生成物の系統的な変化が観察された。かんらん石の最も石英に近い領域では滑石、離れると滑石と蛇紋石の混合物、より離れると蛇紋石+ブルース石+磁鉄鉱が生成した。

観察された生成物の空間・時間変化を再現するような反応拡散方程式モデリングを行い、交換モンテカルロ法(Hukushima and Nemoto, 1996; Okamoto et al., 2015)を用いた反応速度定数の導出を試みる。人口データによる検証では、8つの未知数を<5%の誤差で見積もることに成功している。今後、このアルゴリズムを実データに適用し、変質反応速度の推定とモデル選択を試みる。その後、海洋底蛇紋岩反応速度のタイムスケールの議論をおこなう。

#### References

- Oyanagi R., Okamoto A., Hirano N. and Tsuchiya N. (2015) Earth Planet. Sci. Lett. 425, 44–54.  
Okamoto A., Kuwatani T., Omori T. and Hukushima K. (2015) Phys. Rev. E 92, 42130.  
Hukushima K. and Nemoto, K. (1996) J. Phys. Soc. Jpn, 65, 1604

Key words: serpentinization, mass transfer, crust – mantle boundary, metasomatism, hydration.

\*Corresponding author: oyanagi@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

## 北上山地, 田野畑接触帯の流体系: 酸素同位体データの再検討

奥山康子\* (産総研・地質調査総合センター)

## Re-examination of oxygen isotope systematics in the contact metamorphic aureole around the Tanohata plutonic complex

Y. Okuyama\* (Institute for Geo-Resources and Environment, GSJ, AIST)

固結するマグマが含水鉱物などとして固定しきれなかった揮発性成分は、最終的にマグマから分離・放出される。マグマから分離・移動した流体の存在は、含水鉱物を中心とする変質帯や、また熱水鉱床が深成岩体内外に形成されている場合は、比較的認識されやすい。一方で、深成岩体の周囲に形成される接触変成帯では、広範にわたるマグマ起源流体との相互作用は通常は考慮されない。マグマ的な高温で分離した流体でも砕屑岩類に普遍的な水を主体とする場合、移動経路で安定に形成しうる鉱物は通常の変成鉱物であって、岩石学的・鉱物学的に流体との相互作用の効果を識別することは困難と考えられるからであろう。しかしこういった場合でも、マグマ起源流体の痕跡は軽元素安定同位体組成として変成岩にとどめられる可能性もある。北上山地白亜紀深成岩類に伴う接触変成帯は、接触変成作用とマグマ起源流体の関係を検討するのに好適なフィールドである。この地域の白亜紀深成岩類は規模が大きく、周囲に接触変成帯がよく発達している。深成岩類の全岩酸素同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ) は  $+6 \sim +8\text{‰}$  ( $\text{SiO}_2$  50~70%の範囲) と非常に低く、砕屑岩類(同じく  $+14 \sim 20\text{‰}$ ) とのコントラストが大きい (Matsuhisa et al., 1982)。このため、深成岩体起源の水質流体が壁岩に浸透すると、同位体交換により壁岩側に大きな変化を生じることが期待される。こういった観点から、北部北上山地、田野畑累帯深成岩体 (林, 1986: 以下、田野畑岩体と略称) 周囲の変成岩類を同位体的に検討してきた。

北部北上山地、田野畑累帯深成岩 (林, 1986: 以下は、田野畑岩体) は、周囲に最大幅約 7km にのぼる接触変帯をともなっている。接触帯は泥

質変成岩での鉱物組み合わせにより、低温側から、黒雲母帯・堇青石帯・堇青石・カリ長石帯・ざくろ石・堇青石帯の4帯に分帯される (奥山, 1999)。ざくろ石・堇青石帯の泥質変成岩は、部分熔融し、火成岩的な組織を持つ優白色の細脈を発達させている。田野畑岩体の側面では 4 つの鉱物帯すべてが認められるが、接触帯北部に分布し構造上深成岩体の上部に位置するルーフペンダント部分には、高温の 2 鉱物帯 (堇青石・カリ長石帯およびざくろ石・堇青石帯) しか分布しない。泥質変成岩の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  は、岩体側面接触帯で  $+14.6\text{‰}$  以上の値で (平均  $+18.7\text{‰}$ )、非変成泥質岩類の変化幅の範囲内にある。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  は全岩  $\text{SiO}_2$  増加とともに増大するが、変成度との間には系統的な関係は認められない。このことは、深成岩体からの  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  の低い流体との相互作用がなかったことを示す。ルーフペンダント部分の泥質変成岩の全岩  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  は広範にわたるが、 $+21\text{‰}$  を下回る。特にざくろ石・堇青石帯の泥質岩の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  は低く、 $\text{SiO}_2$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  図で岩体側面接触帯の泥質変成岩と田野畑岩体を含む北上山地白亜紀深成岩類との間にプロットされる ( $\text{SiO}_2$  50~70%の範囲)。この結果は、ルーフペンダント部分のざくろ石・堇青石帯泥質岩が深成岩体からの  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  の低い流体の影響を受けていることを示唆する。このように、深成岩体からの流体の移動は等方的ではなかったと考えられる。

Keywords: Oxygen isotope, Contact metamorphic rock, Tanohata Plutonic Rock, Heat transfer

Corresponding author: okuyama-gsj@aist.go.jp

# 中性子散乱による含水鉱物の水素配置と水素拡散の統合解析

奥地拓生<sup>1</sup>, プレジャブ・ナランゴー<sup>1</sup>, 富岡尚敬<sup>2</sup>, 柴田薫<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>岡山大学惑星研, <sup>2</sup>海洋研究開発機構高知コア研, <sup>3</sup>原子力機構 J-PARC セ)

## Crystallography and diffusion dynamics of hydrogen in hydrous minerals by combination analysis of neutron diffraction and quasielastic scattering

Takuo Okuchi\*, Purejav Narangoo<sup>1</sup>, Naotaka Tomioka<sup>2</sup>, and Kaoru Shibata<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>IPM Okayama University, <sup>2</sup>KOCHI JAMSTEC, <sup>3</sup>J-PARC Center JAEA)

Hydrogen site geometry in various types of hydrous minerals is important for understanding their water storage mechanism. Diffusion dynamics of hydrogen in these minerals is important for understanding their hydration and dehydration processes. Here we summarize our recent neutron diffraction and quasielastic scattering results obtained at J-PARC MLF and also at another spallation neutron source, where high-resolution crystallography of hydrogen and its diffusion dynamics (jump frequency and distance) were successfully analyzed. Our current list of successfully-analyzed mineral species include brucite, serpentine, and several synthetic dense hydrous minerals. Temperature range of quasielastic scattering analysis for these minerals has now increased to 550 K.

地球の水は海洋に加えて、地殻やマントルにも含水鉱物として多量に存在する。これらの含水鉱物には、一定量の OH 基があって初めて安定な構造と、既存の陽イオンと H<sup>+</sup>が不定比で交換する構造がある。前者は浅い場所、後者は深い場所で安定な場合が多い。この二種の構造内の水素の配置と輸送を、原子スケール空間分解能で観察することで、それぞれの内部での吸水反応、脱水反応、水素イオン輸送の過程と速度を決定し、さらには予言したい。そのために中性子回折と準弾性散乱を組み合わせた解析を進めている[1-4]。

中性子準弾性散乱は、水素原子の結晶構造中のサイト間移動距離と跳躍頻度を定量的に計測することができる手法である。このような水素の拡散ダイナミクスに関する情報は、中性子が軽水素の原子核によって非干渉性散乱される際の運動エネルギーのわずかな変化を、運動量の変化と併せて計測することで得られる。我々は J-PARC MLF の高分解能非弾性散乱分光器・DNA[5]において、これまでに 550 K までの温度における以下の含水鉱物の計測に、いずれも初めて成功した。

ブルーサイト[Mg(OH)<sub>2</sub>]は層構造内に大量の OH 基を含む代表的な含水鉱物である。また Phase E [Mg<sub>2</sub>SiH<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]は、地球深部で安定な高含水量の含水鉱物の代表例であり、その水素の配置は圧縮されたブルーサイトとよく似ている[2,3]。ただし Phase E では層構造を

互いに連結する Si の存在によって、OH 基を含む構造がブルーサイトよりも安定になり、圧力によっては 1100°C以上まで脱水分解が起こらない。Wadsleyite はマントル遷移層上部を代表する鉱物であり、重量にして 3wt.% の H<sub>2</sub>O を、Phase E よりもさらに高い温度に至るまで結晶構造内に保持する。我々は、これらの含水鉱物の中性子準弾性散乱の結果から、結晶構造内部を拡散する水素の原子スケールのふるまいを計測した。ブルーサイト中の水素においては、230K の温度において 3~5Å 程度のスケールの制限空間の拡散運動が存在し始め、温度とともにこの空間スケールが拡大し、かつ跳躍の頻度が増加した。跳躍距離が隣接サイト距離よりも大きいと、空孔機構による拡散では説明が難しく、格子間水素イオン(H<sup>+</sup>)の出現が強く示唆された。Phase E や wadsleyite においては、450K 程度の温度において同様の制限空間内の拡散運動の存在を発見した。これらの準弾性の結果を上記の水素配置と比較検討して議論する。

### References:

- 1) Purejav et al. (2016) Sci. Rep. 6, 34988.
- 2) Tomioka et al. (2016) Phys.Chem.Mineral. 43, 267.
- 3) Okuchi et al. (2014) High Press. Res. 34, 273.
- 4) 奥地ほか (2016)、日本鉱物科学会年年会講演要旨集, S2:岩石-水相互作用, 03, p17.
- 5) Shibata et al. (2015) JPS Conf. Proc. 8, 036022.

Keywords: hydrous minerals, hydrogen site geometry, hydrogen diffusion, quasielastic neutron scattering

\*Corresponding author:okuchi@misasa.okayama-u.ac.jp

# 亜臨界-超臨界状態からの流体急減圧によるシリカ析出

天谷宇志(東北大・環境), 岡本敦(東北大・環境), 平野伸夫(東北大・環境),  
最首花恵(産総研), 土屋範芳(東北大・環境)

## Silica precipitation induced by flash vaporization from sub- to supercritical conditions

Takashi Amagai<sup>1\*</sup>, Atsushi Okamoto<sup>1</sup>, Nobuo Hirano<sup>1</sup>, Hanae Saishu<sup>2</sup>, Noriyoshi Tsuchiya<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, <sup>2</sup>AIST)

Decompression of hydrothermal fluid plays important roles for the forming quartz veins in hydrothermal ore deposits and silica scale in geothermal power plant. However, there is no study on silica precipitation under extremely high-supersaturated condition. In this study, we conducted silica-precipitation experiments by flashing of silica supersaturated conditions under sub- to supercritical conditions (250 to 450 °C, 30 MPa). Initially, we enclosed the fluids (SiO<sub>2</sub>: 716 ppm) into the vessel, elevated pressure and temperature, and then, flashed fluids by opening the valve. Alumina filter with pore size of 10-30 micron was placed on the flow path to catch precipitates during vaporization. silica precipitates did not include quartz but occurred as spherical particles of amorphous silica with size of 1-3 micron. Silica concentration of the solution after flashing from liquid to vapor phase does not decrease to the solubility of the vapor phase, and flashing from supercritical to vapor phase does not decrease significantly from the solubility of supercritical condition. These results indicate that amorphous silica particles are formed by rapid decompression and show the possibility of forming quartz veins and silica scale and phase change is important for silica precipitation.

地殻の断層やき裂を通る流体は、元素や熱エネルギーの輸送に関与するが、特に水中のシリカ溶解度は温度および圧力条件により大きく変化するため、地殻流体の減圧沸騰は、シリカおよび金属種の沈殿の原因となり、鉱脈鉱床を形成するほか、地熱発電におけるシリカスケールの原因となる。Weatherley and Henley (2013) は、地震時の断層形成による流体の急減圧(Flash vaporization)での鉱化説を提案している。

しかし、急減圧沸騰による高い過飽和状態でのシリカの析出と鉱脈形成との関係は研究されていない。本研究の目的は、Flash Vaporization によるシリカ析出のメカニズムと熱水鉱床との関係を実験的に明らかにすることである。

Ti 合金内張のオートクレーブにシリカ過飽和流体 (SiO<sub>2</sub>: 716 ppm) を封入し、圧力と温度を上昇させた後、バルブを開くことで流体を急減圧させた。P-T 条件はそれぞれ 30MPa, 250°C~450°C までである。また孔隙径 10~30 μm のアルミナフィルタを流路上に設置し、気化中の析出物を回収・観察した。実験では流体は、数秒で液相・超臨界から

気相へ変化する。流体の温度上昇による水の相変化によるシリカ析出実験 (Okamoto et al. 2010) とは対照的に、シリカ析出物は石英を含まず、1-3 μm ほどの非晶質シリカの球状粒子として観察され、これはより安定した相への結晶成長時間の欠如に起因すると思われる。減圧後の溶液の SiO<sub>2</sub>濃度は、気相のシリカ溶解度まで落ちず、飽和蒸気圧曲線上のシリカ溶解度の範囲にプロットされるが、超臨界状態からの減圧では、SiO<sub>2</sub>濃度は超臨界状態でのシリカ濃度から大きく変化しない。この結果は、非晶質シリカ粒子が流体の急減圧によって形成され、蒸気中を輸送され、鉱脈やシリカスケールの形成をもたらすことを示すが、シリカ析出には水の相変化が特に重要であることを示している。

### References

- Weatherley, D.K., Henley R.W., (2013). Flash vaporization during earthquakes evidenced by gold deposits., *Nature Geoscience*, 6, 294-298.
- Okamoto, A., Saishu, H., Hirano, N., Tsuchiya, N., (2010). Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3692-3706.

Keywords: Flash vaporization, Quartz vein, Silica scale

\*Corresponding author: amagai@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

## モンモリロナイト - 水系のせんだんすべりと粉砕挙動

藤本光一郎\* (東京学芸大学)

### Behavior of montmorillonite-water system under shear deformation and pulverization

Koichiro Fujimoto\* (Tokyo Gakugei University)

粘土 - 水系は、含水比（粘土の質量に対する水の質量の重量%）によってその状態を固体、半固体、塑性体、液体と変化させる、それぞれの状態の境界をコンシステンシー限界と呼び、その値は土質力学の分野では重要な指標となっている。特にモンモリロナイトは雲母やカオリナイトなどに比べて高い含水比まで、水を保持して塑性体で存在しうる。

一方で、地すべりや地震などのスリップゾーンには粘土鉱物が多く含まれており、すべり挙動に大きな影響を与えている。多くのケイ酸塩鉱物に比較して粘土鉱物は低い摩擦係数を持ち、一種の潤滑剤の役割を果たすからと考えられている。ただ含水比の影響については十分検討されていない。本研究ではモンモリロナイトを対象として含水比と粘度、非晶質化のされやすさの関連を考察する。

実験には月布産のNa型のモンモリロナイト（日本粘土学会参照試料 JCSS-3101）を用いた。回転粘度計（ブルックフィールド社 R T S レオメータ）を応力制御モードで用いた。含水比は、100%から液状化するまで100%刻みの試料を調整した。また、NaCl水溶液も使って塩濃度の影響も考察した。含水比の増加とともに降伏応力、粘性係数が低下し、降伏応力が1 kPa程度で液状化した。これは従来のコンシステンシー特性と調

和的である。また、塩濃度が2%を超えると液性限界が200%程度に大幅低下し、わずかな塩濃度変化、含水比変化で強度弱化的可能性が示唆された。

また、遊星型ボールミルを用いた粉砕実験を行い、粉砕前後のX線回折と電顕観察、赤外分光分析を実施した。含水比が0%および25%の場合は数時間の粉砕で非晶質化が進行したが、それ以上の含水比になるとほとんど非晶質化が進行しなかった。さらに600%以上になると再び非晶質化がみられた。25%という含水比は、モンモリロナイトのコンシステンシーの収縮限界に相当し、それ以上水がはいるとモンモリロナイトは塑性的にふるまうことが知られている。含水比が25%までは、ほとんど無水状態と同じようにふるまい、容器内の衝突エネルギーが有効に粉砕や非晶質化に使われるが、25%以上になると、分散系となって衝突エネルギーが散逸してしまい、個々の粒子の粉砕が進まないと考えられる。一方で、600%は液性限界に相当し、それ以上の含水比では液体としてふるまう。したがって再度衝突エネルギーが有効に作用するようになると考えられる。このことは、モンモリロナイトを多く含む断層ガウジの力学特性を考えるうえで重要な視点である。

key words: montmorillonite-water system, consistency, slip zone, viscosity, amorphization

\*Corresponding author: [koichiro@u-gakugei.ac.jp](mailto:koichiro@u-gakugei.ac.jp)

## ピナツボカンラン岩ゼノリスの変形履歴

迫田夜空\* (広島大)、山本貴史 (コベルコ科研)、安東淳一 (広島大)、  
富岡尚敬 (高知コア研)、芳川雅子 (京都大)

### Deformation history of Pinatubo peridotite xenolith inferred from the microstructures

Y. Sakoda\* (Hiroshima Univ.), T. Yamamoto, J. Ando (Hiroshima Univ.),  
N. Tomioka, (Kochi Core Center), M. Yoshikawa (Kyoto Univ.)

オリビンのすべり系は、変形時の温度、圧力、含水量等に依存して変化するため (Karato et al., 2008 など)、変形したオリビンのすべり系は、上部マントルの変形条件を考察するのに良い指標となる。すべり系の決定には、転位、亜結晶粒界、格子選択配向 (LPO) の3つの微細組織が利用されるが、これらの微細組織は変形時の異なる段階 (歪量) において変形条件と平衡に達する。転位は遷移クリープの初期段階で、亜結晶粒界は定常状態に至る前の遷移クリープ段階で、LPO は定常状態に達した後に平衡状態に至る。このことを利用して、複数の変形場にもたらされた天然試料の変形履歴を明らかにしうる。本研究では、フィリピン・ルソン島に位置するピナツボ火山から採取した7つのカンラン岩ゼノリスを構成するオリビンのすべり系を決定し、この岩石が経た変形履歴を求めることを目的とした。

オリビンの化学組成分析は電子プローブマイクロアナライザーを、微細組織の観察には偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いた。オリビンの結晶方位と亜結晶粒界の方位の測定は、電子線後方散乱解析装置を、転位の直接観察には透過型電子顕微鏡を用いた。

研究に用いたゼノリスは主に、流体包有物を含む粗粒 (数 mm) なオリビンと、交代作用によって生成された細粒 (十数  $\mu\text{m}$ ) な斜方輝石と角閃石の集合体、それとスピネルで構成されている。

微細組織観察から交代作用の程度に差異があることが認められた。亜結晶粒界、流体包有物、波動消光、ポリゴナルな粒界を持つオリビンは試料ごとで量は異なるものの、すべての試料で確認できた。オリビン中に発達する亜結晶粒界を切るよう

に配列した流体包有物も確認できた。LPO から求めたすべり系は、1 試料はメルトの関与が示唆される AG-type (道林, 2012) で、他の試料は低応力-低含水量下で卓越する [100](010) (A-type)、低応力-中含水量下で卓越する [001](100) (C-type)、高応力-低含水量で卓越する [100]{hk0} (D-type)、低応力-高含水量下で卓越する [100](001) (E-type) であった。一方、亜結晶粒界の解析から求めた支配的なすべり系は、全ての試料において高応力-低含水量下で卓越する [100]{0kl} (D-type) であった。転位の直接観察から求められたすべり系は、比較的高含水量下で卓越する [100](001) (E-type)、[001](010) (B-type)、[001](100) (C-type) が卓越していた。

以上の結果からピナツボカンラン岩ゼノリスが経た変形履歴を考察した。(1) まず、上部マントルにおいて比較的低応力条件下で、かつゼノリス毎に含水量が異なる場において、転位クリープによる定常クリープを行った (LPO に記録)。このことは、ピナツボ火山下部の上部マントルの含水量は、地域的あるいは深さ方向に異なることを示唆する結果である。その後、(2) 高応力-低含水量条件下にもたれされた (亜結晶粒界に記録)。この変形は定常クリープには達せず終了し、(3) 流体の浸透に伴いかんらん岩中のすべり系が変化する (転位に記録)。(4) 交代作用を受けると共に、流体包有物を含有した。その後、安山岩質マグマに取り込まれたと考えられる。

この履歴は、マントルウエッジを構成している岩石が、コーナー流によって背弧側から前弧側に移動し、その後、ゼノリスとしてマグマに取り込まれたことに対応していると考えられる。

Key words: Olivine, Slip system, LPO, Subgrain boundary, Dislocation

\*Corresponding author: m171210@hiroshima-u.ac.jp

## S2-P01

# C 存在下での H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 熱水流体への fayalite の溶解反応による表面組織形成過程

矢野実\* (熊本大院自然科学)・磯部博志 (熊本大院先端科学)

## Surface texture of fayalite formed in dissolution to H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> hydrothermal fluid with graphite

Minoru Yano and Hiroshi Isobe(Kumamoto Univ.)

Hydrothermal alteration experiments in sulfuric acid solution with graphite and CO<sub>2</sub> atmosphere were carried out. Fayalite particles were dissolved to the fluid, and leached layers were formed on the particle surface. With pH1 sulfuric acid solution, goethite occurs regardless of presence of graphite. Graphite can inhibit ferric iron oxides in moderate sulfuric acid solution.

olivine は熱水流体に対し高い反応性を示す。特に fayalite は酸化還元条件に規定される鉄の挙動と熱水条件における Si の挙動によって多様な溶解/溶脱組織を示す。本研究では、C 及び CO<sub>2</sub> が存在する硫酸酸性熱水条件下で fayalite が溶解する際に粒子表面に形成される組織と、その形成条件を解明することを目的とする実験を行った。

出発物質は福島県伊達郡川俣町水晶山産の、Mn を 18.5mol%程度含む fayalite を用いた。粒径が最大 50~60μm 程度になるように乳鉢で荒く粉碎し、pH1, 3 の硫酸溶液または、pH7 の蒸留水と反応させた。また、一辺 2mm 程度に切り出した fayalite のブロックを用いた実験も行った。CO<sub>2</sub> は蓼酸銀の解離によって供給した。CO<sub>2</sub>:1.74mg, graphite:1.5mg, fayalite:8mg, 反応溶液 16mg を金キャプセルに封入し、加熱した。実験温度は 150, 200, 250℃とし、実験期間は 1, 4, 16 週間とした。

実験生成物の走査電子顕微鏡観察の結果、fayalite 粒子表面には、概ね粒子の形状に沿った反応層/不均質な溶脱層が形成していた。反応層では、fayalite の結晶方位に依存していると思われる繊維状の構造が観察された。この組織を示す部分には、出発物質と同程度の Mn を含む部分と Mn をほとんど含まない Fe に富んだ組成の部分が存在する。fayalite 結晶構造は、反応の進行が遅い条件の実験において観察される反応層と未変質部の境界にも影響を与えている。

pH1 の硫酸酸性溶液を用いた実験では、特徴的な生成物として針状の Fe-oxide 微粒子が生成された。この Fe-oxide は O を含めた定量分析の結果、Fe と O のモル比が 1 : 2 であることから goethite であると考えられる。硫酸に富む pH1 の条件では、graphite が存在していても goethite が形成されるが、それ以外の条件では表面層の形成過程において Fe<sup>2+</sup>の酸化が妨げられていると考えられる。

Keyword: fayalite, hydrothermal alteration, sulfuric acid, Fe-oxide

\*Corresponding author: [163d8065@st.kumamoto-u.ac.jp](mailto:163d8065@st.kumamoto-u.ac.jp)



## 平尾石灰岩層における接触変成作用と地殻流体の影響

原田英和\* (広島大)、安東淳一 (広島大)、Das Kaushik (広島大)

### Influence of contact metamorphism and Geofluid on Hirao Limestone

H. Harada (Hiroshima Univ.), J. Ando (Hiroshima Univ.), K. Das (Hiroshima Univ.)

北九州市小倉南区に位置する平尾台は、平尾石灰岩層（結晶質石灰岩）からなる、大規模なカルスト台地である。調査地域の平尾石灰岩層の北部および西部には、秋吉帯の呼野層群の頂吉層が、南部には三郡変成帯の田川変成岩類が、東部には後期白亜紀期深成岩体である平尾花崗閃緑岩が分布している。平尾石灰岩層は、平尾花崗閃緑岩の貫入による接触変成作用を受けており、粗粒化していることが知られている。

平尾台は県立自然公園、北九州国定公園、天然記念物に指定され、環境の保護が図られており、自由に岩石試料を採取することはできないため、露頭における岩石の観察を入念に行った。平尾石灰岩層における接触変成作用の影響を明らかにするため、約 50 地点において方解石の粒径測定を行い、調査地域における粒径分布を明らかにした。周囲より粗粒な方解石で構成された脈が見られた露頭では、クリノメーターを用いてその脈の方位を測定した。また、EPMA を用いて、平尾花崗閃緑岩近傍で採取した、田川変成岩類の泥質片岩中のガーネットと黒雲母の化学組成を測定し、ガーネット-黒雲母地質温度計による接触変成作用のピーク温度の推定を行った。

方解石の粒径は、接触変成作用の熱源と考えられる、東部に露出する平尾花崗閃緑岩に近いほど大きくなるという傾向が明確に認められた。接触部付近では粒径が 1 cm にも達しているが、調査地域東部の花崗閃緑岩から約 1 km 離れた地点では 1 mm 以下であった。ガーネット-黒雲母地質温度計によって推定された、接触変成作用のピーク温度はおよそ 600°C と考えられる。

調査地域北部の露頭には、周囲の粒径分布（約 2 mm）と不連続な局所的な粒成長領域が確認できた。その地域では、粗粒な方解石（3-4 mm）で構成される脈が多く存在し、その走向はランダムな方位を示した。また、強く破碎した露頭も観察された。以上の観察結果から、脈は地殻流体の圧力によって開いたクラックであり、この領域では地殻流体の影響による方解石の粗粒化が生じたと考えられる。

本研究では、平尾石灰岩層を構成する大理石の粒成長が接触変成作用の影響のみではなく、地殻流体の影響によっても生じていることが明らかになった。

Keywords: Marble, Calcite, Grain growth, Contact metamorphism, Geofluid

\*Corresponding author: ml176879@hiroshima-u.ac.jp

## 白亜紀の玄武岩溶岩の風化過程は進行中？ ナノ鉱物解析と粘土鉱物同定による解明

山下誠矢<sup>\*1</sup>, 向井広樹<sup>1</sup>, 鍵裕之<sup>1</sup>, 鈴木庸平<sup>1</sup>

(1. 東大・院理)

### Subseafloor weathering of cretaceous basaltic basement revealed by nanomineralogical and conventional clay characterizations

Yamashita, S.<sup>\*1</sup>, Mukai, H.<sup>1</sup>, Kagi, H.<sup>1</sup>, Suzuki, Y.<sup>1</sup>

(1. The University of Tokyo)

海洋地殻上部の玄武岩溶岩は海水との反応により元素循環に大きな影響を与えている。我々の研究グループは、約 100 Ma の玄武岩溶岩の鉱物充填された空隙中に微生物が生息していることを発見した。この結果は、二次鉱物が亀裂を充填するために海水との反応が起らないと考えられていた > 10 Ma の玄武岩溶岩中で風化反応が起きていることを示唆する。本研究では、自由水の存在を示す微生物細胞の周辺に、玄武岩との風化産物である粘土鉱物が存在するかを明らかにし、その粘土鉱物の同定を目的とした。

南太平洋環流域の形成年代 84-120 Ma の玄武岩基盤のコアのうち、亀裂から微生物細胞が見つかった 2 試料 (U1365E8R-4, U1365E12R-2) について亀裂中の鉱物相の特徴を解析した。集束イオンビーム (FIB) 加工を用いて薄片から微生物細胞近傍の超薄薄片を切り出し、エネルギー分散型分光装置 (EDS) 搭載の透過電子顕微鏡 (TEM) で化学組成と制限視野回折パターンを測定した結果、U1365E8R-4 の微生物細胞周辺の二次鉱物は K を含み Fe に富む粘土鉱物であるこ

とがわかった。ラマン分光スペクトルを測定した結果、Fe に富む粘土鉱物は熱水変質由来のセラドナイトでないことが示された。

亀裂中の粘土鉱物をコア試料から水ひで回収し、粉末 X 線回折パターンの解析を行った結果、どちらの試料も  $d_{001} = 1.5 \text{ nm}$  の回折ピークがエチレングリコール処理で 1.7 nm に膨張した。粘土鉱物の (060) 面の回折ピークの位置から、どちらの試料の粘土鉱物もノントロナイトであることがわかった。両試料のノントロナイトの化学組成を TEM-EDS で測定すると K, Ca を含み Fe に富むことから、微生物細胞近傍の粘土鉱物はノントロナイトであることが考えられる。

薄片試料と粉末試料の分析の結果、微生物細胞が生息する玄武岩の亀裂中で現在でも海水との反応が進み、K を含むノントロナイトが生成されていることが明らかとなった。ノントロナイト中の K は、亀裂に浸透した海水から吸着したものであると考えられ、本研究により、海洋の 90% を占める > 10 Ma の海底玄武岩溶岩が元素の地球規模の挙動に影響を及ぼしている可能性が示された。

Keywords : uppermost oceanic crusts, weathering, FIB-TEM

\*Corresponding author : [S.yamashita69@eps.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:S.yamashita69@eps.s.u-tokyo.ac.jp)

## 沈み込み帯プレート境界における Si 流体交代作用による Talc CPO の形成

永治方敬\* (東北大)・岡本敦 (東北大)・ウォリス=サイモン (名古屋大)・大柳良介 (東北大)・武藤潤 (東北大)・宇野正起 (東北大)

### Talc CPO formed by Si-metasomatism at the slab-mantle interfaces in subduction zones

T. Nagaya\* (Tohoku Univ.), A. Okamoto (Tohoku Univ.), S.R. Wallis (Nagoya Univ.), R. Oyanagi (Tohoku Univ.), J. Muto (Tohoku Univ.), M. Uno (Tohoku Univ.)

**【背景】**沈み込み帯プレート境界において滑石(Talc)は、アンチゴライト(Atg)の脱水分解反応によって形成されるほか、沈み込むスラブからウェッジマントルに供給される Si 流体による交代変成作用によっても形成が予想される。Talc はウェッジマントルに分布する含水鉱物の中でも 0.05-0.2 の低い摩擦係数を示す。加えて(001)の法線方向の体積弾性率は Atg の 40-50%程度であり Atg に比べ面構造をつくりやすく、高温領域でも安定である。また(001)面上に強い異方性を示すことから talc が定向配列することで沈み込み帯プレート境界の摩擦異方性及び地震学的異方性に大きく影響を与える可能性がある。しかし沈み込み帯プレート境界で発達する talc の結晶軸選択配向(CPO)は明らかになっておらず、当該領域での異方性の定量評価する上での懸念事項となっている。

**【目的・研究方針】**本研究では沈み込むスラブからウェッジマントルへの Si 流体による交代変成作用によって形成されたと考えられる天然試料中の talc を用いて、EBSD による talc の CPO を評価する。

**【結果・議論】**これまでアメリカ・カリフォルニア州ジェードコーブ及び埼玉県釜伏山周辺から採取した、変泥質片岩と含アンチゴライト蛇紋岩の境界に産する talc 片岩に対して EBSD による talc の方位マッピングを行った。本研究では、面構造は talc の形状から、線構造は talc 及び actinolite の鉱物伸長方向から決定し、測定に使用した薄片試料は

面構造に平行な面を使用した。

EBSD 測定の結果は両地域の試料で Atg など他の板状鉱物と同様に(001)面の法線が面構造に垂直な方向に強く集中する talc CPO が得られた。また[100]は線構造に平行な方向に最も強く集中し、また[010]方向が面構造に平行かつ線構造に垂直な方向に最も強く集中する。一方で[100]、[010]ともに最も集中する方位から(001)面上で 90 度回転する方向にも強い集中が見られる。また talc 片岩中の actinolite の CPO は[100]が面構造に垂直な方向に強く集中し、(001)の法線が線構造に平行な方向に強く集中する CPO を示す。これは tremolite の(001)面が断層岩中で面構造及び talc の(001)面に垂直に配列することを示した先行研究と整合的である。

本研究で得られた強い CPO を示す talc の存在はプレート境界面が talc の(001)面上の低い摩擦係数に支配される可能性を示唆し、これまでの配列していない試料を用いた実験による推定値より低い摩擦係数(<0.05)の可能性を示している。talc の Mg を Al で置換した pyrophyllite は(001)面上で 0.03 の摩擦係数を示しこれを支持している。

ただ本結果は、talc の(001)面が剪断面に平行であり、talc の形態定向配列から talc 粒子の長径が剪断方向に平行に配列する摩擦実験と整合的である一方、talc fibre の長軸が一般に[100]と平行であることから、本 CPO パターンが talc の形成時にすでに発達していたのか、プレート境界での変形によって形成されたのかは今後の課題である。

**Key words:** Talc, Si-metasomatism, CPO, EBSD  
**E-mail:** t.nagaya@geo.kankyo.tohoku.ac.jp

## 南西インド洋海嶺 Atlantis Bank の斑レイ岩類中の Mg-Fe 雲母と変質鉱物

秋藤哲・野坂俊夫\* (岡山大)

### Mg-Fe Mica and alteration minerals in gabbroic rocks from Atlantis Bank, Southwest Indian Ridge

T. Akitou and T. Nozaka\* (Okayama Univ.)

We report paragenesis and chemical compositions of Mg-Fe mica (biotite/aspidolite) and associated minerals in gabbroic rocks recovered from Atlantis Bank during IODP Expedition 360. Many Mg-Fe mica are deficient in Na and K, showing a mixing trend with chlorite. In addition, they show an interference color lower than that of typical biotite, suggesting submicroscopic interlayering with chlorite. A close association of the Mg-Fe mica with felsic veins suggests that metasomatism by siliceous fluids pervasively took place in the lower crustal gabbroic rocks of Atlantis Bank.

海洋とリソスフェアの反応過程の解明は地球科学における最重要課題の一つである。特に中央海嶺周辺の下部地殻における熱水変質作用と拡大速度との関係は興味深いテーマである。我々は、超低速拡大軸である南西インド洋海嶺近傍の Atlantis Bank において IODP Expedition 360 で採取された斑レイ岩類の変質作用の岩石学的研究を行った。

船上での記載によれば(MacLeod et al., 2017: Proceedings of IODP 360), 角閃岩相から沸石相までの変質作用が観察されている。今回新たに褐色と緑色ないし淡緑色の Mg-Fe 雲母を発見した。このような雲母の海洋底の斑レイ岩類中からは報告例は少ないので、その組成と共存鉱物について詳しく分析を行った。

Atlantis Bank の斑レイ岩類中の Mg-Fe 雲母の多くは、初生カンラン石の周囲に生じたコロナ状の緑色および淡緑色～無色の角閃石と共存する。褐色の Mg-Fe 雲母は緑色のものに比べて Ti が多い傾向がある。また褐色、緑色を問わず、K よりも Na に富む aspidolite 質のものが存在する。Mg-Fe 雲母の多くは一般的な黒雲母に比べてアルカリに

不足しており、緑泥石の組成に向かうトレンドを示す。その一部は典型的な黒雲母よりも干渉色が低いので、緑泥石との混合層を形成している可能性がある。

Atlantis Bank の Mg-Fe 雲母は、珪長質脈の近傍で多産する傾向がある。これらの珪長質脈は主に石英、Ab成分に富む斜長石、および少量の黒雲母、角閃石、ジルコンを含んでおり、マグマ活動最終期の火成流体起源であると考えられる。母岩のカンラン石斑レイ岩においても、Mg-Fe 雲母の周辺には Ab 成分に富む斜長石や石英の微小な結晶が産出する。このことは珪長質脈と関連した流体による交代作用を強く示唆している。多数の試料に Mg-Fe 雲母が産出するので、Atlantis Bank の下部地殻における交代作用は広範囲に及んでいる可能性がある。

Keywords: Mg-Fe mica, metasomatism, oceanic lower crust

\*Corresponding author. nozaka@cc.okayama-u.ac.jp

## S3-01 (招待講演)

# SPring-8 の LVP ビームライン (BL04B1) における 高圧鉱物科学研究

入舩徹男

(愛媛大GRC・東工大ELSI)

## High-pressure mineralogical studies at the Large-Volume Press beamline (BL04B1), SPring-8

Tetsuo Irifune

(GRC, Ehime Univ. & ELSI, TiTech)

History and activities relevant to high-pressure mineralogical sciences of the LVP beamline (BL04B1), one of the 10 preceding beamlines constructed over 20 years ago at SPring-8, will be reviewed with some future perspectives.

### 1. はじめに

BL04B1 は SPring-8 における 10 本の「先行ビームライン」の一つとして予算化され、1997 年 9 月にユーザーへの供用が開始された。本講演では、SPring-8 建設当時から現在に至る、この大型マルチアンビル装置を備えたビームラインにおける高温高圧実験技術開発や、鉱物科学的応用について概観するとともに、その近未来についての私見を述べる。

### 2. BL04B1 の概要と高圧鉱物科学研究

BL04B1 では放射光実験施設としては世界最大の、建設と同時に 1500 トンプレス駆動マルチアンビル高圧装置 (SPEED-1500) が設置され、供用開始直後から稼働している。その後より高圧発生を目指した新たな装置 (SPEED-MkII) が設置され、またそのガイドブロックを高圧下における変形実験が可能な D-DIA 型 (MADONNA 型) に交換するとともに、光源や検出器、また周辺測定装置などの不断の高度化を行い今日に至っている。

当初は、高圧下 X 線回折その場観察実験による鉱物相転移圧力の精密決定が主なターゲットであり、SPring-8 全体で最

初の研究成果も発表された。その後鉱物・メルトの密度や粘性、弾性波速度などの物性測定、また最近では、高圧下での変形実験や破壊に伴う AE 測定など、鉱物のよりダイナミックな挙動の観察に研究テーマの重点がシフトしている。一方で、より高い圧力の発生を目指して、焼結ダイヤモンド (SD) アンビルを用いた技術開発も進められ、最近では 120 万気圧を越える圧力発生も報告されている。

### 3. おわりに・謝辞

放射光高圧 X 線その場観察技術は、高圧鉱物科学の進展にとって不可欠になっている。SPring-8 全体の光源の抜本的見直し (SPring-8 II) が計画される中、当該及び関連分野の新たな発展のためには、研究室間の連携を強め、コミュニティとしてのビームライン高度化計画の早急な立案とその実現が求められる。

BL04B1 の計画から建設、またその高度化や運用、維持・管理においては、多数の研究者が貢献している。これらの諸氏に心より感謝するとともに、本講演で、その総てに言及することは困難であることに、予めお詫び申し上げる。

Keywords: SPring-8, in situ X-ray observations, multi-anvil apparatus, mineral physics, deep Earth mineralogy

\*Corresponding author: irifune@dpc.ehime-u.ac.jp

## S3-02 (招待講演)

# SPring-8 における DAC を用いた高圧 X 線結晶構造解析

大石泰生\*, 平尾直久, 河口沙織(JASRI)

## Diamond anvil cell x-ray diffraction beamline at SPring-8

Yasuo Ohishi\*, Naohisa Hirao, Saori Imada Kawaguchi (JASRI)

### 1. はじめに : BL10XU/SPring-8

SPring-8 の BL10XU は、DAC を高圧発生装置とする高圧構造物性ビームラインであり、放射光単色 X 線回折を主要な測定手段として高圧環境下で試料状態のその場観察実験研究が行われている。1997 年に供用が開始されて以来 20 年に渡り、鉱物科学分野に対しては、主に固体地球科学からの視点から高圧現象に関連した結晶構造解析研究が実施されている。今回、BL10XU の構成装置の概要と高圧 X 線結晶構造解析研究例を紹介し、さらに将来展望について議論する。

### 2. BL10XU における X 線結晶構造解析

BL10XU には主力測定装置として DAC 用の放射光単色 X 線回折計が設置されており、精密構造解析用にイメージングプレート検出器と高速データ取得のためのフラットパネル 2 次元検出器が搭載されている。DAC 試料サイズは数~100  $\mu\text{m}$  程度であるので、レンズを使った X 線集光によって約 1  $\mu\text{m}$  径のマикроビーム (@30keV) を利用している。BL10XU の大きな特徴は、多重極限環境 (P<400GPa, 7<T<7000K)・複合同時測定 (ラマン・ブリルアン分光、メスバウアー分光、

電気伝導測定等) 装置系が形成されていることで、その場 X 線構造解析と同時に格子振動や物性観測を実施可能なことである。例えば、レーザー加熱法でマントル最下部 D”層環境でのポストペロブスカイト相が発見<sup>[1]</sup>されただけでなく、電気伝導度のその場測定を組み合わせた実験では同相の金属的様相が判明した<sup>[2]</sup>という一連の成果は、本装置利用の有効性を示したものである。

### 3. SPring-8 次期計画に向けた検討

SPring-8 では光源加速器の極低エミッタンス化を中心とする次期改造計画が提案されている。BL10XU では、nm-X 線集光光学系形成による微細領域観測や、高フラックス X 線を利用した  $\mu\text{sec}$  時分割測定による高圧環境下でのカイネティックスやダイナミック構造解析の実現が検討されている。また、放射光 X 線のコヒーレント特性を利用したメゾ (メタ) スケール構造観察、結晶内のナノドメイン構造の解析等は、高圧 X 線結晶構造解析での新分野開拓に貢献すると考えている。現在、ビームラインではそのために必要なビームライン技術の検討と開発を積極的に行っているところである。

[1] M. Murakami *et al.*, *Science* **304**, 855 (2004).

[2] K. Ohta *et al.*, *Science* **320**, 89 (2008).

Keywords: SPring-8, Synchrotron Radiation, High-pressure X-ray Diffraction, Diamond anvil cell

\*Corresponding author:ohishi@spring8.or.jp

## S3-03 (招待講演)

# フォトンファクトリーにおける鉱物科学の将来展望

若林大佑\*, 亀卦川卓美, 船守展正 (KEK 物構研)

Future perspective in mineralogical science at Photon Factory

Daisuke Wakabayashi\*, Takumi Kikegawa, Nobumasa Funamori (IMSS, KEK)

### 1. はじめに

フォトンファクトリー (PF) は、日本初の X 線領域をカバーする放射光施設であり、放射光 X 線の取り出しに成功してから今年で 35 年を迎えた。大型プレス装置 MAX80 による高温高压 X 線回折実験が世界に先駆けて実施されたことを皮切りに、PF は、様々な鉱物科学研究に利用され、その発展に大きく貢献してきた。本講演では、高压ビームラインを中心に、PF における鉱物科学関連ビームラインの現状と高度化計画について紹介する。

### 2. ビームラインの現状

PF (および PF-AR) には、現在、4 本の高压ビームライン BL-18C、AR-NE1A、AR-NE5C、AR-NE7A があり、鉱物科学研究の一翼を担っている。また、AR-NW2A や AR-NW14A では、シングルバンチの放射光 X 線とパルスレーザーを組み合わせた時間分解ポンププローブ実験のための技術開発が進められ、動的圧縮下におけるその場観察も可能となっている。一昨年度には、構造物性研究センターの「P-V-T-d $\epsilon$ /dt 構造物性」プロジェクトがスタートして、静的圧縮と動的圧縮、回折と吸収分光の専門家の協力体制が構築

されている。

その他、多くのビームラインが天然の鉱物の分析などに利用されている。その中で、蛍光 X 線分析や X 線回折・散乱、単結晶 X 線回折のための BL-4A、BL-6A、BL-10A は、高压の BL-18C と同様に、ユーザーグループによって運営されている。

### 3. ビームラインの高度化計画

高压ビームラインでは、従来の X 線回折に加えて、小角散乱や核共鳴散乱、X 線吸収微細構造分光、吸収イメージングなどの各種測定が可能になり、それらを組み合わせた複合測定系の立ち上げが行われている。また、昨年度には、AR-NE7A の大型プレス装置 MAX-III がユーザーグループによる運営になり、レオロジー実験用に D111 タイプのガイドブロックの導入が進められている。

その他、可変偏光アンジュレータによる軟 X 線ビームライン BL-19A が新しく建設されることが決まっている。このビームラインには、BL-13A において、天然の鉱物の分析などでも成果を挙げている走査型透過 X 線顕微鏡システムの常設が計画されており、今後、鉱物科学分野の利用が拡大するものと期待される。

Keywords: Photon Factory, Synchrotron X-ray, High pressure

\*Corresponding author: daisuke.wakabayashi@kek.jp

## S3-04 (招待講演)

## 中性子の特性と鉱物科学への応用

服部高典, 佐野亜沙美(JAEA), 町田真一, 阿部淳, 舟越賢一(CROSS)

## Characters of Neutron and the Application to Mineral Science

Takanori Hattori\*, Asami, Sano-Furukawa(JAEA), Shinichi Machida, Jun Abe, Ken-ichi

Funakoshi(CROSS)

Neutron is a unique particle that interacts with materials in a different way than X-rays. Therefore, it is widely used to investigate properties of materials that are not observable with X-rays, such as position and amount of hydrogen in hydrous minerals and its vibration/diffusion properties. In this talk, we introduce results obtained in Materials and Life Science Experimental Facility in J-PARC.

## 1. 中性子とは

中性子は、陽子とほぼ同じ質量を持つが電荷が無く、また核スピンをもつ。X線と同様、物質と相互作用させることで、物質の Characterization に利用できる。X線と異なる相互作用をするため、X線実験では得られない情報を得ることができる。本講演では、これらとともに実際の応用例を紹介する。

## 2. 静的構造の探査

X線と同様、回折現象を用いて物質の構造解析ができる。中性子回折は、X線回折と比べて以下の特長を持つ。

結晶構造解析

- ・(電子雲ではなく)原子核を観測。そのため含水鉱物中の水素( $H^+$ )を観測可能。
- ・ $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ 等の電子イオンを区別可能。
- ・重元素と軽元素が混在した構造を観測可能。
- ・磁気構造を観測可能

液体・非晶質構造解析

- ・散乱長が波数  $Q$  により減衰しないので高波数までの  $S(Q)$ を測定可能→ $g(r)$ の分解能の向上。
- ・X線と組み合わせで部分構造の導出が可能。

## 3. 動的構造の探査

原子間距離と同程度の波長をもつ中性子波は、原子振動と同程度のエネルギーを持つため、そのエネルギーの得失から励起を観測できる。

非弾性散乱

- ・振動励起、磁気励起を観測可能。

準弾性散乱

- ・距離に依存した拡散モードの観測が可能(ラムン散乱は  $Q=0$  の mode のみ)。

## 4. 中性子施設と高圧中性子実験

2008年に茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 J-PARC にパルス中性子施設が建設された。そこでは、これまでの国内の中性子施設の約 10-100 倍もの早さでの測定が可能であるため、中性子実験がより身近になっている。ビーム強度の増大はこれまで困難であった高圧中性子実験を可能するため、2013年に高圧中性子実験専用のビームライン PLANET が建設された。そこでは、高圧下での含水鉱物中の水素の振舞い等、これまで X線では見ることはできなかった情報が観測され、研究がなされている。

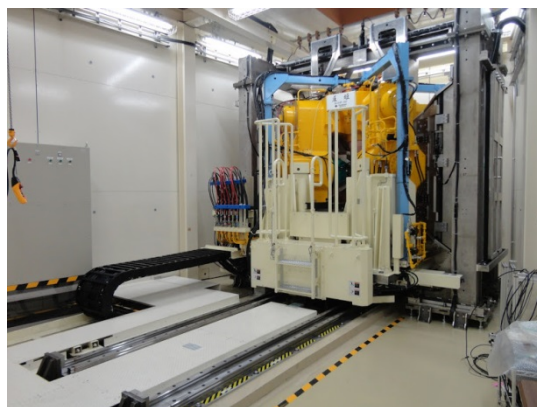


Fig. PLANET, neutron beamline dedicated to high-pressure experiments.

**Keywords:** neutron, diffraction, inelastic scattering, quasi-elastic scattering, J-PARC, PLANET

\*Corresponding author: hattori.takanori@jaea.go.jp



## X線・中性子回折を用いた Boehmiteの圧力誘起積層不整に関する研究

石井優佑, 小松一生\* (東大院理), 中野智志 (NIMS), 町田真一 (CROSS),  
服部高典, 佐野亜沙美 (J-PARC センター), 鍵裕之 (東大院理)

### Study on pressure-induced stacking disorder of boehmite by using x-ray and neutron diffraction

Yusuke Ishii, Kazuki Komatsu\* (GcRC, UTokyo), Satoshi Nakano (NIMS), Shin-ichi  
Machida (CROSS), Takanori Hattori, Asami Sano-Furukawa (J-PARC center, JAEA),  
Hiroyuki Kagi (GcRC, UTokyo)

地球深部における主要な造岩鉱物は酸化物であるため、地球深部の水素は O-H...O 水素結合を形成する形で鉱物中に取り込まれていると考えられる。一方、高压下では酸素間距離の収縮にともなって、O-H 共有結合と H...O 水素結合の距離が等価となる水素結合の対称化が起こることが知られている (e.g., Benoit et al., Nature, 1998)。水素結合の対称化にともなって、弾性定数や軸比の不連続な変化が起こる可能性も指摘されており (e.g, Tsuchiya and Mookherjee, Sci Rep, 2015; Sano-Furukawa et al., Am Mineral, 2009)、ミクロな結合の変化がマクロな鉱物の物性に影響を与える点で大変興味深い。水素結合の対称化については、これまで高压氷や  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) など強い水素結合を持つ物質で多くの研究があるが、含水鉱物を対象にした研究はまだ少ない。本研究では、層状アルミニウム水酸化物である Boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) について、その高压下での挙動を放射光 X 線および中性子回折を用いて調べた。

ヘリウム圧媒体を用いた準静水压条件下での Boehmite の放射光 X 線回折パターンを 40 GPa まで測定した。その結果、25 GPa 以上で、 $h \neq 0$  の条件を満たすピークのみ、ピーク幅の増加およびそれに引き続くピークの分裂が見られた。この現象は、 $\text{AlO}_6$  八面体層が、隣り合う層について  $a$  方向に  $dx$  だけ正負ランダムに変位する積層不整を考えることで説明可能であることがわかった。変位量  $dx$  を 0 - 0.5 まで変化させてシミュレーションした散乱パターンと、実測された X 線回折パターンとを比較することにより、変位量  $dx$  の圧力依存性を見積もった。また、10 GPa 程度までの中性子回折実験から、O...O, O-D, D...O 距離はそれぞれ線形に変化しており、これを単純に直線で外挿すると 20 GPa 程度で O-D 距離と D...O 距離は一致することになる。しかしながら、層の変位によってドナーとアクセプターを担う酸素が結晶学的には等価でなくなるため、20 GPa 以上でも非対称な水素結合を保つと予想される。

**Keyword:** Boehmite, Stacking disorder, High Pressure, x-ray, neutron

\*Corresponding author: kom@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

## NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> メルトの高圧中性子回折実験

山田明寛\* (滋賀県立大・工)、服部高典、佐野亜沙美 (JAEA)、町田真一 (CROSS)、  
井上徹 (広島大院・理)

### High-pressure neutron diffraction on the NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> melt

Akihiro Yamada\* (School of Engineering, Univ. of Shiga Pref.), Takanori Hattori, Asami

Sano-Furukawa (JAEA), Shin-ichi Machida (CROSS), Toru Inoue (Hiroshima Univ.)

High-pressure and temperature neutron diffraction on the albite (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) melt has been performed up to 2 GPa. The structure factors from neutron diffraction were successfully derived over 25 Å<sup>-1</sup>, which is much wider Q-region comparing with the one from X-ray diffraction. The first peak in the total radial distribution function, which corresponds to Si-O and Al-O correlation, appeared as single peak at 1.64 Å, suggesting that the coordination number of Al is almost 4 at least in this pressure interval.

マグマ中のAlの配位数や重合度は密度、粘性などマグマの挙動に関わる重要な物性を支配している。しかしながら、珪酸塩融液中の4配位AlはSiとサイトサイズがよく似た構造を有するため、両者の区別をつけることが困難である。従って、X線のみからではなく、中性子回折と併せた多方面からの構造解析が望まれる。そこで本研究では、J-PARCに導入された大容量プレス(圧姫)を用いて、NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 融液の高温高圧中性子回折測定を行った。

出発試料はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>をそれぞれモル比で1:1:6の割合で混合し、白金るつぼ中で900°C、20時間脱CO<sub>2</sub>処理を行った酸化粉末を用意した。この酸化粉末を4.0 mmのペレットにし、600°Cで焼結したものを実験セル中のグラファイト製容器に高さ5.0 mmとなるように封入した。高温高圧実験はJ-PARC、BL11 (PLANET)設置の6軸型油圧プレス(圧姫)を用いて、6-6型加圧方式

(TEL= 10.0 mm)により行った。高温高圧セルには一辺17 mmのZrO<sub>2</sub>製圧力媒体に6.0-5.5-9.0 mm (外径-内径-高さ)のグラファイト製ヒーターを設置した。発生圧力は試料容器上下に設置したMgOの格子定数より見積もった。発生温度は同じセル構成で行った予備実験の電力-発生温度曲線より見積もった。融液の回折線は1 GPaおよび2 GPaで、約10時間の露光で収集した。

中性子回折ではX線で得られたものより広いQ空間(< 25 Å<sup>-1</sup>)で構造因子を取得することができた。1 GPaの動径分布関数ではT-Oピーク(T=Al, Si)は1.64 Åで1気圧のものと同値であった。このことは少なくともこの圧力領域ではAl-Oサイトに大きな構造変化が起こっていないことを示唆している。講演では、動径分布関数をはじめとする解析の結果を紹介する。

Keywords: neutron diffraction, albite melt, melt structure, high-pressure and high-temperature

\*Corresponding author: yamada.ak@mat.usp.ac.jp

## 圧力起因の玄武岩質ガラスの構造変化

大橋智典, 坂巻竜也(東北大), 服部高典, 佐野亜沙美(JAEA),  
小澤信(東北大), 舟越賢一(CROSS 東海), 鈴木昭夫(東北大)

### Pressure-induced structural changes of basaltic glass

Tomonori Ohashi\*, Tatsuya Sakamaki (Tohoku Univ.), Takanori Hattori, Asami Sano-Furukawa (JAEA), Shin Ozawa (Tohoku Univ.), Ken-ichi Funakoshi (CROSS) and Akio Suzuki (Tohoku Univ.)

様々な地球物理学的観測によって地球深部にはメルトの存在がほめかされており, これは周囲のマントルに対してマグマが重力的に安定である事を示唆している. マグマの高密度化現象はその微視的な構造の圧縮に起因しており, 量子ビームと高圧実験を組み合わせたマグマの構造解析は, マグマの物性や物質運搬の観点から地球の分化過程を考察する上で重要である. そこで, 玄武岩質ガラスの構造を X 線と中性子回折法によって約 6 GPa までの圧力条件で測定し, 構造の圧力依存性を解明した.

出発試料は粉末の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の混合物を熔融後に急冷, 再び粉末状にして作成した. X 線回折実験は高エネルギー加速器研究機構の PF-AR の NE5C で実施し, 高圧発生装置には MAX80 を使った. 中性子回折実験は J-PARC の BL11 (PLANET) で行い, 高圧発生には Paris-Edinburgh プレスを用いた.

まず, X 線・中性子回折実験の両方において得られた結果としては, 干渉関数の第 1 ピーク

(FSDP) は非晶質体の中距離構造(ネットワーク形成イオン T を中心とした多面体ユニットが成す構造)を反映しているが, FSDP は高圧になるほど高波数側にシフトしていた事が挙げられる. また, 動径分布関数において T-O, T-T 距離を示すピークは, 高圧になるにつれ T-T 距離のみ収縮していた. よって, 0-6 GPa における玄武岩ガラスの構造変化は加圧に従い T-O-T 結合角を狭め, 中距離構造が収縮するような緻密化が卓越していると判明した.

そして, 中性子回折実験で得られた特徴的な結果は, X 線回折では顕著に見られなかった, 最近接原子 T, O の成す構造である短距離構造の情報を反映する, 第 2 ピークが干渉関数で判然と現れた事である. また, この第 2 ピークの強度が高圧になるにつれて増した一方, FSDP の強度は弱くなった. 更に, FSDP の形は高圧になるほど幅が広がっていった. これは, 圧力上昇によって中距離構造の崩壊及び短距離構造周期の秩序化が起きた事を反映していると考えられる.

Keywords: silicate glass, in-situ XRD, neutron diffraction, structure, density

\*Corresponding author: tomonori.ohashi.s8@dc.tohoku.ac.jp

# C-H-O 系における氷惑星内部条件下での ダイヤモンド生成条件の解明

門林宏和\*, 大藤弘明 (愛媛大・GRC)

平井寿子(立正大・地球環境科学部), 大竹道香, 山本佳孝(産総研)

## Experimental investigation of diamond formation conditions in the C-H-O system under high pressure and temperature

Hirokazu Kadobayashi\*, Hiroaki Ohfuji (GRC, Ehime Univ.), Hisako Hirai (Department of Environment Systems, Rissho Univ.), Michika Ohtake, Yoshitaka Yamamoto (AIST)

High-temperature and high-pressure experiments were performed to investigate the formation conditions of diamond in the C-H-O system under the mantle conditions of giant icy planets such as Neptune and Uranus. The results show that diamond formation through the dissociation of methane occurs above 1500 K between 2 and 90 GPa. This suggests that diamond potentially forms from methane in the icy mantle of Neptune and Uranus.

水やメタンは天王星や海王星などの巨大氷惑星の主要な構成成分である。メタンの高温高压挙動は、その分子解離により起こるダイヤモンドの生成とも相まって、惑星科学のみならず物質科学的にも注目され、多くの先行研究が行われている(e.g. Hirai *et al.*, 2009)。しかしながら、水-メタン混合系でのダイヤモンドをはじめとする高温高压生成物の生成条件や安定性に関する実験的研究は、氷惑星の内部構造を推定する上で重要であるにも関わらず、ほとんど行われていない。そこで本研究は、氷惑星内部条件下における水-メタン混合系での高温高压生成物とその安定性、特にダイヤモンドの生成条件の解明を目的とし、放射光を用いた X 線回折とラマン分光を行った。

圧力発生にはダイヤモンドアンビルセル、圧力測定にはルビー蛍光法および金の状態方程式を用いた。出発物質は、産業技術総合研究所(AIST)において界面接触法で合成されたメタンハイドレートの粉末試料を用いた。試料加熱は CO<sub>2</sub> レーザおよびファイバーレーザにより行った。圧力温度条件は 2-90 GPa・298-3000 K である。生成相の評価は放射光 X 線その場観察(KEK-PF(BL18C), SPring-8(BL-10XU))とその場ラマン分光観察(愛媛大 GRC)により行った。

CO<sub>2</sub> レーザ加熱前後の試料室内の変化を図 1 に示す。約 19 GPa において加熱前は均質かつ透明なメタンハイドレートの高压相

が観察されていたが、1500 K 以上の加熱を行ったところ加熱中心部が黒色に変化した。室温へクエンチ後、この黒色部に対しラマン分光を行ったところ典型的な固体水素および水素とメタンから成る分子化合物の生成が観察された。これらの結果は、高温高压下においてメタンハイドレートが固体メタンと氷 VII 相へ分解後、さらなる高温下でメタン分子が解離し、水素を放出したことを示している。また X 線回折により黒色部において明瞭なダイヤモンドの回折線が観察されたことから、約 19 GPa では 1500 K 以上でダイヤモンドの生成が起こることが明らかとなった。本研究の結果は、氷惑星内部においてメタン分子の解離によるダイヤモンドの生成が氷マンツルの最上部でも起こる可能性を示唆している。

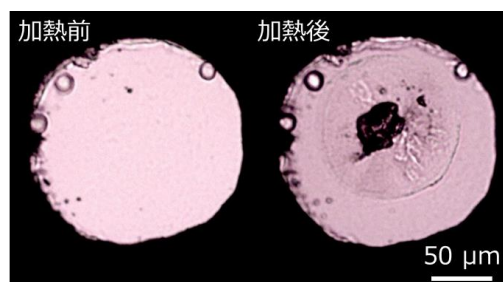


図 1. CO<sub>2</sub> レーザ加熱前後の試料室内の変化。加熱前は均質かつ透明であったが (左), 加熱により加熱中心部の黒色化が観察された (右)。

Keywords: Diamond; Methane; Dissociation; Diamond anvil cell; Icy planet

\*Corresponding author: kadobayashi@sci.ehime-u.ac.jp

## S3-09 (招待講演)

## 放射光イメージングを用いた地球外物質の研究

土山 明\* (京大・理)

## Studies on extraterrestrial materials using synchrotron radiation imaging

A. Tsuchiyama\* (Kyoto U., Sci.)

X線CTは物体の3次元内部構造を非破壊で得る手法である。単色化した放射光を用いることにより、その高い光束密度とコヒーレンスにより、吸収や位相コントラストなどに関する3次元像を定量的に高S/N比、高分解能で得ることができる。我々の研究グループは、SPRING-8の放射光を用いて、この手法を隕石や宇宙塵の研究に応用するとともに、「スターダスト」や「はやぶさ」計画により彗星や小惑星から地球に持ち帰られた貴重なサンプルを効率よく分析し(例、[1,2])、「アポロ」や「ルナ」計画により持ち帰られた月粒子の分析に適用した[3]。また、「はやぶさ2」や「オシリスレックス」計画により持ち帰られる予定のサンプル分析に応用するため、新たな手法の開発をおこなっている。

X線CTにおいては、物質によるX線の吸収の情報を用いることにより、物質のX線線吸収係数(LAC: linear attenuation coefficient)の空間分布、 $\mu(x,y)$ 、として、吸収CT像が得られる(吸収CT)。LACは物質の元素組成に依存するが、我々は特定の元素(とくにFe)の吸収端を利用することにより、多くの鉱物の識別や化学組成(Fe/Mg比など)の推定を可能とするdual-energy tomography(DET)を開発し[4]、はやぶさサンプル分析に応用した。

一方、X線の位相情報からは、物質によるX線の屈折率の空間分布が得られる。X線の屈折率は $1-\delta$ として表されるが、1からの減分(RID: refractive index decrement)、 $\delta$ 、は物質の元素組成によらずほぼ密度に比例するため、位相CT像、 $\delta(x,y)$ 、は密度の空間分布を表すことになる。これにより、吸収CTではできない水や有機物の識別が可能となる。

また、蛍光X線やX線回折の情報より、元素や結晶方位などの空間分布を得ることも可能である(例、[5])。しかしながら、地球外物質のような複雑な組織をもつ物質に関しては、現実的な3次元への応用はこれからの課題である。

地球外物質とくに彗星塵や炭素質コンドライトのような始原的な物質は微細な組織をもち、サブミクロンの空間分解能が必要不可欠となる。吸収CTでは、サンプルを回転させることにより様々な方向から得られたX線透過像を可視光に変換し、再構成することによりCT像を得る。従って、平行X線光を用いる限り(投影CT)、原理的には可視光の波長より短い空間分解能を得ることはできない。一方、フレネルゾーンプレート(FZP)などによるX線結像光学系を用いることにより(結像CT)、SPRING-8では現時点で40nmの画素サイズでのCT撮影が可能となっている。一方、高空間分解能では投影像の視野が小さくなるために、サンプルサイズも小さくなる(画素サイズの1000倍程度)。このため、我々はSEM観察後の薄片から関心領域を収束イオンビーム(FIB)により切り出す手法を開発した[6]。また、大きな試料について、広視野・低分解能CTと狭い視野での高分解能CTを組み合わせる手法(関心領域CT)の開発も行われている[7]。

発表では、吸収像と位相像を同時に取得できる走査-結像X線顕微法(SIXM)[8]を用いた、炭素質コンドライトから太陽系初期の水(流体包有物)の探索や、水質変成鉱物粒子中の有機物包有物の発見[9]、またDETとSIXMを組み合わせた3色CTの開発と、これを用いた始原炭素質コンドライトであるAcfer 09隕石からの超多孔質岩相の発見[10]などについて述べる。

[1] Nakamura et al. (2008) *Science*, 321: 1664. [2] Tsuchiyama et al. (2011) *Science*, 333, 1125. [3] Katagiri et al. (2014) *J. Aerosp. Eng.*, 10: 1061. [4] Tsuchiyama et al. (2013) *GCA*, 116, 5. [5] Uesugi et al. (2013) *GCA*, 116, 17. [6] Miyake et al. (2014) *Microscopy*, 63: i24. [7] 土山・上梶 (2016) 光学, 45: 347-354. [8] Takeuchi et al. (2013) *J. Synch. Rad.*, 20: 793. [9] 土山ら (2017) 本要旨. [10] 松本ら (2017) 本要旨.

Key words: X-ray tomography, SPRING-8, sample return, carbonaceous chondrites, three-dimensional structure

\*Corresponding author: atsuchi@kueps.kyoto-u.ac.jp