

Melting relations in the system of MgSiO_3 – SiO_2 at high pressures

*森口 拓弥¹、米田 明¹、伊藤 英司¹

*Takuya Moriguti¹, Akira Yoneda¹, Eiji Ito¹

1. 岡山大学惑星物質研究所

1. Institute for Planetary Materials, Okayama University

Melting relations in the MgO – SiO_2 system at high pressures have been extensively studied to simulate chemical differentiation in a deep magma ocean formed in the early stage of the Earth (e.g. Kato and Kumazawa, 1985; Ito and Katsura, 1992). Almost all of these works have been carried out on the compositions ranging from MgO to MgSiO_3 , assuming that the bulk mantle composition is peridotitic or close to that derived from CI chondrite. Recently enstatite chondrite (E-chondrite) was proposed as the bulk earth source material (Javoy et al., 2010) because the isotope systematics over O, N, Mo, Re, Os, and Cr for the Earth and Moon are almost identical to that of E-chondrite. In E-chondrite, the silicate composition is characterized by $\text{MgO}/\text{SiO}_2 = 0.5$ (in weight ratio) which is substantially lower than that of the peridotitic mantle (~ 0.85).

In this context, melting relations on compositions more SiO_2 enriched than MgSiO_3 are indispensable to clarify the mantle fraction. However, available information regarding phase relations in the system MgSiO_3 – SiO_2 is so far limited to 1 GPa. In the present study, therefore, we would determine the melting relations at pressures 5 to 20 GPa, focusing on the compositions of MgO - $x\text{SiO}_2$ ($x = 0.8$ to 1.2). We expect to present some new results.

キーワード：エンスタタイトコンドライト、溶融関係、マグマオーシャン、マントル分化、高圧

Keywords: enstatite chondrite, melting relation, magma ocean, mantle differentiation, high pressure

高温高圧下におけるメタンハイドレートの安定性と分解挙動

Experimental study on the stability and physicochemical behavior of methane hydrate under high pressure and high temperature

*門林 宏和¹、大藤 弘明¹、平井 寿子²、大竹 道香³、山本 佳孝³

*Hirokazu Kadobayashi¹, Hiroaki Ohfuji¹, Hisako Hirai², Ohtake Michika³, Yoshitaka Yamamoto³

1. 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター、2. 立正大学地球環境科学部環境システム学科、3. 産業技術総合研究所
1. Geodynamics Research Center, Ehime University, 2. Department of Environment Systems, Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Methane hydrate are thought to be an important constituent of icy bodies and their satellites, such as Neptune, Uranus and Titan. It is a clathrate compound composed of hydrogen-bonded water cages (host) and molecules or atoms (guests) included in the cages. Methane hydrate has an sI cage structure at low (< 0.8 GPa) pressures and room temperature. It transforms to an sH cage structure at approximately 0.8 GPa, which further transforms to a filled-ice Ih structure at approximately 1.8 GPa. The Ih structure consists of an ice framework similar to ice Ih and voids that are filled with methane molecules (e.g. Loveday et al. 2001; Shimizu et al. 2002). This structure was found to be stable up to at least 86 GPa, supporting that methane hydrate may be stable in the deep interior of icy bodies. Although the sequence of the phase transitions with pressure have been studied well at room temperature, there are only a few studies that addressed the stability of methane hydrate under high pressure and high temperature (Kurnosov et al., 2006; Bezacier et al., 2014). In addition, the pressure range of these previous studies is only limited to < 5 GPa. Therefore, a further investigation is needed to understand the stability and physicochemical behavior of methane hydrate under extreme conditions corresponding to the interior of icy bodies.

In this study, we carefully investigated the stability and decomposition mechanism of methane hydrate in an externally-heated diamond anvil cell in the range of 2-51 GPa and 298-653 K using in-situ Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The results show that methane hydrate decomposes to ice VII and solid methane at temperatures considerably lower than the melting curves of solid methane and ice VII in the pressure range of 2-51 GPa. The decomposition conditions of methane hydrate that were obtained at high pressure may help in the modeling of the accretion process and evolutions of icy bodies.

キーワード：メタンハイドレート、高温高圧、ガスハイドレート、ダイヤモンドアンビルセル

Keywords: methane hydrate, high pressure and high temperature, gas hydrate, diamond anvil cell

Spin transition and thermal conductivity anisotropy of siderite under high pressure

*趙 耕賢^{1,2}、黃 文正¹、謝 文斌²

*Keng-Hsien Chao^{1,2}, Wen-Cheng Owen Huang¹, Wen-Pin Hsieh²

1. 台湾中央大学、2. 台湾中央研究院

1. National Central University, Taiwan, 2. Academia Sinica, Taiwan

Deep carbon cycle plays an important role in controlling the distribution of carbon between Earth's surface and interior. The subduction slabs transport the carbonates on seafloor into Earth's interior. Most of the carbons could be trapped in Earth's interior, and carbons recycled to the ground surface are rare. According to recent studies, Fe-bearing carbonates, for instance siderite, have been considered to be potential carbon hosting minerals inside the Earth's interior. Previous studies showed that the distribution of Fe-bearing carbonates in mantle is difficult to be detected by seismic observation due to their low concentration, yet there is strong elastic anisotropy in Fe-bearing carbonate which could be a potential diagnostic feature. In addition to their intrinsic elastic anisotropy, spin transition of Fe driven by extremely high pressure is another factor that could change the physical properties of siderite. For instance, the volume of siderite collapses sharply across spin transition and bulk modulus changes. However, thermal conductivity, which could control the thermal structure in Earth's interior and is related to the elastic properties of Fe-bearing carbonates, remains rarely studied. In this work, we study the vibrational spectrum and thermal conductivity of siderite along a-axis and c-axis from ambient condition to 65GPa under room temperature by Raman spectroscopy and Time-domain thermoreflectance combined with diamond anvil cell techniques. We found that the range of spin transition is 46GPa~52GPa, which is similar to previous studies, suggesting that iron concentration in siderite has minor effect on the pressure range of spin transition. Preliminary results show that the thermal conductivity of siderite along a-axis decreases across spin transition.

キーワード：菱鉄鉱、スピントランジション、熱伝導率

Keywords: siderite, spin transition, thermal conductivity

常温に急冷したプロトエンスタタイトの構造について

Crystal structure of protoenstatite quenched to ambient temperature

*神崎 正美¹*Masami Kanzaki¹

1. 岡山大学惑星物質研究所

1. Institute for Planetary Materials, Okayama University

protoenstatite(MgSiO₃)は一般には常温に回収できないとされているが、急冷した例がいくつか報告されている(e.g., Lee and Heuer, 1987)。我々も以前に炉外に取り出し放冷したMgSiO₃試料を²⁹Si MAS NMR測定したところ、low-clinoenstatite以外にprotoenstatiteが存在することを見出した(Xue et al., 2002)。しかしながら、室温に回収したprotoenstatiteの結晶構造やその定量は行われていない。本研究では異なる冷却速度で1500 °Cから室温まで冷却した試料を粉末X線回折法と顕微ラマン分光法で調べた。

出発物質はMgOとSiO₂試薬を混合し、ペレットを作り、1500 °Cで2度加熱処理したものである。以前の報告(Lee and Heuer, 1987; Reynard et al., 2008)では、ガラスまたはメルトを急冷したものからprotoenstatiteが得られていたが、我々の実験では通常の固相合成法を使っている。得られた試料を出発物質として、1500 °Cに5時間保持して、4つの異なる冷却速度(150 K/h, 15K/h, 白金るつぼの底を水で急冷、試料自体を水で急冷)で室温に回収した。protoenstatiteはすり潰すことでlow-clinoenstatiteへ変化することが報告されているので、試料は注意して扱った。回収した試料は粉末状であり、粉末X線回折法用試料も粉砕する必要なく、ガラスホルダーに詰めることができた。粒径は全ての試料でほぼ同じで、5ミクロン程度の角ばった結晶であった。測定した回折データはRietveld法を使って、構造精密化および定量分析を行った(RIETAN-FPプログラム使用)。ラマン分光法ではReynard et al. (2008)を参照して、enstatite多形を同定した。

粉末X線回折パターンからは、全ての試料においてprotoenstatiteがlow-clinoenstatiteとともに存在することが分かった。protoenstatiteとlow-clinoenstatiteの存在は顕微ラマン分光法においても全ての試料(および出発物質)で確認された。protoenstatiteを最も多く含む試料を使い、protoenstatiteの室温での結晶構造をRietveld法で精密化した。格子定数は過去の高温測定データ(Jiang et al., 2002)を室温に外挿したものとよい一致を示し、構造に大きな変化がないことを示す。精密化された結晶構造はこれまでに知られている高温での構造と大きな違いはなく、また、第一原理計算から予測されたもの(0 K)ともよく一致した。Rietveld法で定量分析を行い、白金るつぼの底を水で急冷した試料においては、protoenstatiteが約40%、ごく普通の冷却速度(15 K/h)の試料についても30%程度含まれることが分かった。3つの試料については、冷却速度が早い方がprotoenstatiteが多い傾向があったが、一方で直接水に接触させて急冷した試料では30%と低い値となった。

本研究は、ごく普通の固相合成法を利用していても、protoenstatiteがかなりの量含まれていることを明らかにした。これは従来のMgSiO₃系相平衡実験の出発物質にprotoenstatiteが知らずに含まれていた可能性を示唆し、場合によっては結果の再吟味が必要であろう。そのような例として、low-clinoenstatiteとortho-enstatiteの相平衡実験において、見過ごされたprotoenstatiteが誤った相関係を導いた可能性について議論する。

Jiang, D. et al. (2002) *J. Min. Petrol. Sci.*, 97, 20Lee, W.E. and Heuer, A.H. (1987) *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 349Reynard, B. et al. (2008) *J. Euro. Ceram. Soc.*, 28, 2459Xue, X. et al. (2002) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, A853

キーワード：プロトエンスタタイト結晶構造、リートベルト法による定量分析、エンスタタイトの相関係

Keywords: crystal structure of protoenstatite, quantitative analysis by Rietveld method, enstatite phase relation

落下法熱量測定と溶解熱測定を組み合わせたによるAnorthiteとDiopsideの融解熱の決定

Measurements of fusion enthalpy of anorthite and diopside by combining techniques of drop calorimetry and solution calorimetry

*菅原 透¹、大平 俊明¹

*Toru Sugawara¹, Toshiaki Ohirra¹

1. 秋田大学大学院理工学研究科

1. Graduate School of Engineering Science, Akita University

DiopsideとAnorthiteの融解熱はマグマのエンタルピーの大きさを定める重要な熱力学量であり、火成作用の熱力学的考察や相平衡計算をする上ではそれらの精密な値が必要とされる。これまでに、Diopsideの融解熱は多くの研究があるが、Anorthiteについては報告が少ない。本研究では双子伝導型熱量計を製作し、DiopsideとAnorthiteについて落下熱量測定と室温での溶解熱測定を行い、それぞれの融解熱を決定した。

はじめに、氷熱量計を用いた落下法熱量測定により1773-1873Kとメルトと273Kのガラスのエンタルピーの差を測定した。次に、回収した急冷ガラスならびにAnorthiteとDiopsideの合成結晶のフッ化水素酸溶液に対する溶解熱を測定した。本研究で用いた双子伝導型熱量計の検出器は銅製の均熱ブロック上に対称的に配置されたテフロン製の測定容器および参照容器から成り、二重の恒温水槽により囲まれている。それぞれの容器に23wt%のフッ化水素酸水溶液を100ml入れ、温度の安定後に測定容器の溶液中に40-60mgの粉末試料の投入し、温度変化をサーミスタで測定した。試料の測定と校正ヒーターによる測定を繰り返して溶解熱を求めた。Anorthiteについては1100°Cで72時間アニールしたガラスについても測定した。

ガラスと結晶の溶解熱の差から、298Kのガラス化のエンタルピーはDiopsideについて 87.3 ± 7.0 kJ/molおよびAnorthiteの急冷ガラスについて 83.4 ± 6.5 kJ/molと求めた。また、アニールしたanorthiteガラスについては 78.0 ± 8.5 kJ/molであった。これらの値を落下熱量測定の結果、結晶の熱容量の文献値と組み合わせて、融点における融解熱を求めた。Diopsideの融解熱は融点1665Kにおいて 138.7 ± 7.0 kJ/molであった。Anorthiteの融点（1830K）での融解熱は、溶解熱について急冷ガラスの値を用いたときは 145.0 ± 6.5 kJ/mol、アニールガラスの値を用いたときは 146.1 ± 7.5 kJ/molであり、両者はほぼ一致した。Diopsideの融解熱は既報の4文献での報告値（137-139 kJ/mol）と矛盾しない。一方で、Anorthiteの融解熱はRichet et al. (1984)による値（ 137.0 ± 7.0 kJ/mol）よりも10%ほど大きな値であった。これは、Richet et al. (1984)が見積もった溶解熱測定に用いられたガラスのガラス転移温度に大きな誤差があったことに由来していると考えられる。

キーワード：シリケートメルト、融解熱、溶解熱、熱量測定

Keywords: Silicate melt, Enthalpy of fusion, Enthalpy of solution, Calorimetry

温度可変AFMその場観察法による10–40°Cでのbariteの結晶成長ナノスケール解析

In situ hot/cool-stage AFM study on crystal growth of barite at 10 - 40°C

劉 雯²、*桑原 義博¹、大塚 佳亮²、槇尾 雅人²

Wen Liu², *Yoshihiro Kuwahara¹, Keisuke Ootsuka², Masato Makio²

1. 九州大学大学院比較社会文化研究院、2. 九州大学大学院地球社会統合科学府

1. Faculty of Social and Cultural Studies, Kyushu University, 2. Graduate School of Integrated Sciences for Global Society, Kyushu University

bariteは地球で最も豊富なBa鉱物であり、その生成と溶解作用は地球の表層水におけるBaの地球化学的サイクルをコントロールする。また、Baイオンと放射性元素であるRaイオンはイオン半径と電気陰性度が似ているので、bariteの成長・溶解はRaイオンの挙動にも影響を及ぼす。bariteは、主要なスケール鉱物でもあり、水に対するその著しい低溶解度 ($K_{sp} = 10^{-9.99}$ at 25°C) のため、石油、ガス、水などの生産システムにとってやっかいな鉱物とされている。このようにバライトの結晶成長と溶解に関する反応過程、成長速度、成長機構を明らかにすることは重要である。ただし、バライトの結晶成長の詳細については不明な点が多い。一般に、鉱物の成長は顕微的な表面形状に支配される。したがって、結晶成長の詳細を理解するためには、成長反応を顕微的に捉える必要がある。これには原子間力顕微鏡 (AFM) その場観察法が有効である。ただし、この方法は、特に、室温以下の低温条件でのその場観察が難しいという問題点があって、そのような条件での結晶成長その場観察に関する研究が遅れている。以上のような重要性や問題点を踏まえて、我々は、新しいAFM走査法である温度可変AFM法を用いて、barite (001) 表面で起こる結晶成長のその場観察を10°Cから40°Cまでの溶液温度条件で試みた。ここでは、これまでに得られた結果を報告する。

barite試料は、アメリカ・コロラド州ストーンヘム鉱床産で、やや青みがかった透明の結晶である。AFM実験開始直前にナイフで新たな(001)劈開面を露出させ、AFM試料台に固定した。BaSO₄過飽和溶液もまた、AFM観察直前に、分析用高純度Na₂SO₄ およびBa(NO₃)₂ 試薬と純水により調整した。過飽和度は、プログラムソフトPHREEQCにより計算した。AFM観察は、Digital Instruments社製のMultimode SPMユニットを搭載したNanoscope IIIで行った。結晶成長実験は Bruker AXS社製のair/fluid heater/coolerを搭載した液中セルを用いてフロースルー法で行い、溶液をシリンジポンプで約0.6 ml/hの流速で流した。実験温度は10(±0.3)、25(±0.2)、40(±0.3)°Cで、温度制御はBio-HeaterとThermal Applications Controllerで行い、また、液中セル内にセットした熱電対温度計 (Cole Parmer社製) で溶液温度を監視した。走査法はコンタクト・モードを用い、カンチレバーはSi₃N₄製、スキャナーは温度可変対応J-headを用い、走査速度は1~4 Hzを選択した。

各温度における異なる過飽和度溶液でのバライト(001)表面の成長機構は、主にラセン転位点から形成される菱形のスパイラル成長丘と半層分の高さを持つ[120]方向のステップと[010]方向に接する湾曲ステップからなる扇形の二次元核の各成長機構で特徴付けられる。両者は、その成長速度に異方性を持つことも確認された。

バライト (001) 表面で起こる結晶成長の速度則は、結晶方位と成長機構によって異なる。[uv0]方向の成長に関しては、スパイラル成長丘上の極めて狭いステップ間隔を持つ平行ステップの前進速度は過飽和度指数の二乗に比例する。それに対して、二次元核の二つのステップは、過飽和度指数に比例する。一方、[001]方向の成長に関しては、スパイラル成長丘の成長速度が過飽和度指数に比例するのに対し、二次元核の成長速度は高過飽和度条件で指数関数的に増加するような速度則を示した。また、10°C実験を除けば、二次元核の核生成速度の過飽和度依存性は成長速度と同様に指数関数的であった。

バライトの結晶成長機構・速度に対する温度変化の影響については、以下の二つのことが明らかとなった。一つ目は、主要結晶成長機構の変化が起こる臨界過飽和度及びその時の成長速度が、溶液温度の低下

とともに減少することである。最も低い温度条件の10°C実験では、主要成長機構が二次元核成長機構から付着成長機構に変化する第2臨界過飽和度が確認できるほど、両者が低下した可能性を指摘する。二つ目は、結晶成長機構の変化の影響が少ない低過飽和度条件（Si 3）では、[uv0]方向のステップの前進速度の温度依存性が確認でき、同じ過飽和度条件では、溶液温度が高いほどステップの前進速度が大きくなることを突き止めた。また、それらの反応に対する活性化エネルギーを決定し、単独で存在するステップの前進と後退反応の活性化エネルギーがほぼ等しいことも解った。

キーワード：重晶石、結晶成長、原子間力顕微鏡

Keywords: Barite, Crystal Growth, AFM

シャルゴッタイトの溶融ガラス部に見られるCa, Ti, Fe局所構造特性 Characteristic local structures of Ca, Ti, Fe were observed in fusion glass of shergottite

*鳥羽瀬 翼^{1,2}、吉朝朗 朗¹、ネスポロ マッシモ²、本宮 秀朋¹、磯部 博志¹、奥部 真樹³、有馬 寛³、杉山 和正³

*Tsubasa Tobase^{1,2}, Akira Yoshiasa¹, Massimo Nespolo², Hidetomo Hongu¹, Hiroshi Isobe¹, Maki Okube³, Hiroshi Arima³, Kazumasa Sugiyama³

1. 熊本大学大学院自然科学研究科、2. ロレーヌ大学結晶学研究室、3. 東北大学金属材料研究所

1. Graduate School of Science, Kumamoto University, 2. Université de Lorraine, CRM2, UMR 7036, 3. Institute of Materials Research, Tohoku University

シャルゴッタイトは火星起源の隕石である。地球突入の際に表面が溶融することで特異なガラス構造を持つことがある。溶融ガラス部の局所構造には、大気圏突入時に受けた特別な高温急冷環境による変化が認められる (Tobase et al., 2016)。XAFS法を用いてシャルゴッタイトのCa, Ti, Feの局所構造解析を行い、それぞれイオン種の配位数や原子間距離、価数の変化など情報を得られることで、火星由来のシャルゴッタイトの火星離脱時や地球大気圏突入の際に受けた環境の推定を行った。本研究で様々な天然ガラスや鉱物との局所構造の比較により、溶融ガラス部の形成環境解析を行った。

シャルゴッタイトのCa XANESスペクトルよりシャルゴッタイトの溶融ガラスはテクタイトや隕石溶融ガラスにわずかな違いはあるが、似た局所構造を持っている。シャルゴッタイトの局所構造は全岩組成が異なることなどの影響はみられるが、他の大気圏突入溶融部とよく似たガラス形成環境を経ていると推測できる。Okudera et al., (2012); Wang et al., (2013) では、Feの酸化状態である価数は形成時の周囲の酸素の影響を受けて、明瞭な変化がXANESスペクトルのピークの位置に現れることが示されている。シャルゴッタイトのFe XANESスペクトルのピークの類似性からシャルゴッタイトの溶融ガラスは他の溶融ガラスと同様に地球大気下で形成されたと推測される。それに反して、Tiの局所構造からCaやFeの傾向とは異なる情報が得られた。シャルゴッタイトのXANESスペクトルは、クレーター周辺で発見されているダーウィンガラスと似ており、テクタイトともインパクトガラスとも異なる独特な形成過程を経ていると判断できる。火星由来のシャルゴッタイトには、大気圏突入時にできた溶融ガラス部や火星離脱時に受けた急冷構造起源のガラス部位も含まれ、独特な局所構造を持っている。

Reference

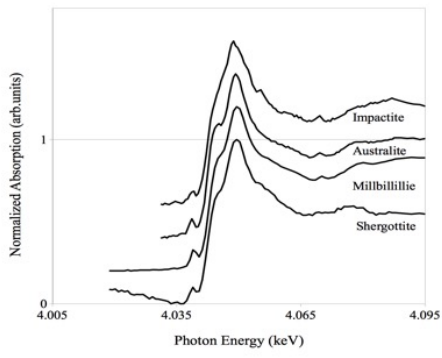
Tobase et al., (2016), IOP Conference series, 712, 012095.

Wang et al., (2013), J. Miner. Petro. Sci., 108, 288-294.

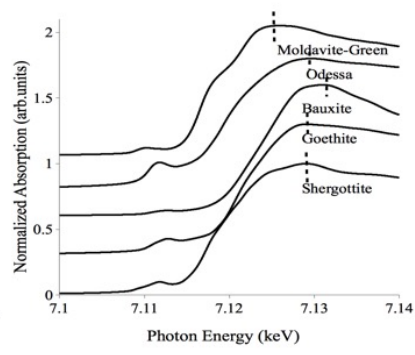
Okudera et al., (2012), J. Miner. Petro. Sci., 107, 127-132.

キーワード : Shergottite, Ca, Ti, Feの局所構造、XANES、EXAFS、溶融ガラス

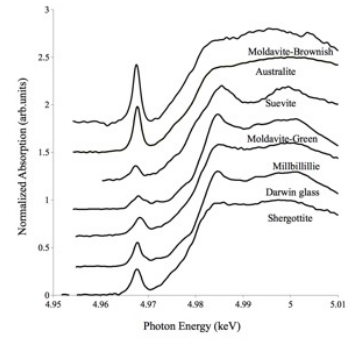
Keywords: Shergottite, Local structure of Ca, Ti, Fe, XANES, EXAFS, Fusion glass



(a) Ca XANES spectra



(b) Fe XANES spectra



(c) Ti XANES spectra

地球惑星の鉱物の形成と反応の対比的な特異性

Anomalous characteristics of relative formation and reaction for terrestrial mineral crystals

*三浦 保範¹

*Yasunori Miura¹

1. 客員 (山口, AIC大学)

1. Visiting (Yamaguchi, Foreign University (AIC University))

鉱物結晶は、地質・岩石・鉱物を構成する物理化学的最小単位であり世界的に記載されデータベース化されている。しかし、その同定した鉱物の生成は、現在の地球の環境の変化で生成したマクロ固体結晶で記載された環境指標物で、地球の各時代の変化時や地球外天体（月・火星等）の環境によって全て異なる固体である。本研究の目的は、鉱物が水惑星地球の継続的で特異な生成環境固体である事と、そのため創成期地球や地球外環境（水圏の有無）で対比的に議論する事である。

1. 活動的な水惑星地球で形成された鉱物は、生成変化の時間と採取した場所の環境情報を持ち、詳細には全て異なった要素からできている。そのため、地球の代表の鉱物は物理化学的には存在しないが同定データベース上では鉱物名として登録されている。

2. 地球上で、異なった時間（地質時代）に生成した鉱物は鉱物名が同じであるが、生成する物理化学的環境情報は異なる。

3. 地球内外天体において同じ鉱物名のデータベースが記載できても、地球に比べて生成の物理化学的情報は異なる。そのため、地球と同じ大気・海水圏で生成し更に分別進化した鉱物か、特異な水惑星地球と異なる地球外に普遍的な岩石圏で生成されたかは、正確にはいずれも地球外環境データが完備しないと議論ができないが、記載的な少数の鉱物名の記載だけでも少なくとも過去に地球型海水圏が存在していた根拠にはなりにくい。

4. 本研究では、地球の鉱物が固体岩石圏から結晶構造に位置しない気体・流体を上空物質圏に蒸発させる過程を継続的に繰り返した後に形成された全圈的な固体残存物質であり、太陽系では特異的な鉱物であることがわかる。

5. それらの考えを示す地球の各種岩石鉱物と月面・隕石中の岩石鉱物の組成と残留した揮発急冷固化物（炭素含有物）について、本会議で電子顕微鏡等によるナノテク観察画像等を紹介する。

6. 衝撃過程で形成された揮発急冷固化物（炭素含有物）の元素（炭素）が分解されてできた天体の表面又地下浅所および深所のマントル岩の内部揮発性元素（ダイヤモンド炭素）の起源については、大きく成長移動した惑星天体ほど現在の地下の深さだけでの解明は難しい。

7. 以上の成果から、揮発急冷固化物（炭素含有物）が衝撃時に残留して創成期の天体のままで残存する天体試料（月・小惑星・火星）にも観察できることは、それらの天体に地球惑星の活動的な海水圏の形成されず、消去されないで残存していることを示す新しい証拠である。

キーワード：地球の鉱物、揮発性急冷固化物、多様な鉱物特性

Keywords: Earth's minerals, Quenched solids with volatiles, Various mineral characteristics

CLAY MINERALOGY OF ALTERED VOLCANIC ASH BEDS AND FACIES CORRELATION BETWEEN THE PERMIAN TO TRIASSIC BOUNDARY STRATIGRAPHIC SETS IN GUIZHOU AND SICHUAN PROVINCE OF SOUTH CHINA

*Ni na Gong¹, qian Fang

1. China University of Geosciences

Permian to Triassic is the important stage for the Earth from Paleozoic to Mesozoic, and the extinction among the Permian to Triassic is a hot topic by researchers. Many researchers had been study it by different aspect. The view of volcanism to P-T extinction was accepted to more and more researchers, and the wide distribution of Permian to Triassic nearby boundary is the important record of extinction. The mineralogy characteristic of clay mineral can provide important information of sedimentary source, and the research about it has important research significance. Successions of the Permian-Triassic boundary (PTB) altered volcanic ash beds exist in south China.

The Permian-Triassic boundary (PTB) successions in south China contain numerous altered volcanic ash beds (K-bentonites), which presents the opportunity to correlate the PTB position in both marine and non-marine PTB sections. Clay mineralogical and geochemical studies of two altered ash beds in the Chahe(CH), in Guizhou Province and Shangsi (SS) in Sichuan Province sections, in south China, deposited in littoral and interactive marine-terrestrial environments respectively, permit an investigation of the alteration of ashes and correlation of ash beds between disparate facies. The results show that the two CH altered ashes are dominated by R2 and R3 I/S clays, with 86.3 % and 84.04 % illite layers for samples SS and 57.83 % and 68.19% illite layers, respectively. The CH ash samples contain mainly kaolinite and mixed-laye illite/smectite (I/S) clays. The poorly-crystallized kaolinite is present in pseudo-hexagonal plates, and the well-crystallized kaolinite occurs in book-like aggregates in veins or cavities. Obviously, the CH ashes experienced terrestrial weathering and re-sedimentation prior to final burial and preservation, and local microenvironmental conditions control the formation of clay minerals. The SS ash samples have markedly lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (0.721708 for SS-1 and 0.717225 for SS-2) than those of the CH samples (0.761077 and 0.742332). The notable difference in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of ash beds between the sections is attributed to variations in Rb-Sr partitioning during the chemical weathering process in different environments. The CH ash samples have notably higher $^{149}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios (0.512376 for CH-1 and 0.512424 for CH-2) than those of the SS samples (0.512034 for SS-1 and 0.512043 for SS-2), suggesting that the CH ashes are likely derived from continental crust and the SS ashes originate from new continental island arcs, in agreement with the REE distributions and the Ti vs. Zr, TiO_2 vs. Al_2O_3 , and Zr/ TiO_2 vs. Nb/Y discrimination plots. The occurrence of different volcanisms in PTB stratigraphic sets previously believed to be synchronous, south China, suggests that correlation between disparate facies by an ash marker is unwise without geochemical fingerprinting of the materials.

Keywords: Altered volcanic ash, illite-smectite, Sr isotopic composition, Nd isotopic composition, weathering

包有物から探る多結晶ダイヤモンド、カーボナードの起源 Understanding the origin of polycrystalline diamond, carbonado through analysis of nano-inclusions

*大藤 弘明¹、浅野 奈津子¹、鍵 裕之²

*Hiroaki Ohfuji¹, Natsuko Asano¹, Hiroyuki Kagi²

1. 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター、2. 東京大学大学院理学系研究科

1. Geodynamics Research Center, Ehime University, 2. Graduate School of Science, University of Tokyo

Carbonado is a type of polycrystalline diamond, which shows a grayish to black color and a massive and irregular morphology with a porous internal texture. It is distinct from ordinary mantle-derived diamonds in the following respects: extremely low carbon isotope composition (-25~-30 ‰), absence of mantle-derived primary inclusions, high concentration of radiogenic noble gases, etc. Therefore, the origin of carbonado has long been controversial. A recent study (Ishibashi et al., 2010) found several lines of evidence that H₂O-rich fluid is present within constituent diamond grains of carbonado, suggesting its formation in close association with C-H-O fluid in the Earth's mantle. However, the detail of the formation process and condition of carbonado is still unclear.

Here, we found, for the first time, primary mineral inclusions (majoritic garnets, phengite, rutile, apatite, etc.) in nano-sized negative crystals within diamond grains by detailed FE-SEM and TEM observations. Those precipitates usually occur as an assemblage of a few to several mineral phases that are mostly in euhedral forms in the negative crystals. They are most likely quenched products from silicic fluid that were trapped during the crystal growth of diamonds that comprise carbonado. The presence of these mineral phases in negative crystals suggests that the formation of carbonado occurred in fluid-saturated environments to which crustal materials (e.g. basalt) are supplied potentially by the subduction of oceanic plates or extensive collision of continental plates to form a thick mantle keel.

キーワード：ダイヤモンド、カーボナード、包有物

Keywords: Diamond, Carbonado, inclusion

CaO₈ and MgO₈ clustering in Grs₅₀Prp₅₀ garnet in diamond-bearing dolomite marble from the Kokchetav Massif

*竹林 知大¹、齋藤 武明²、坂巻 邦彦¹、鈴木 啓士^{2,1}、小笠原 義秀^{2,1}

*Tomohiro Takebayashi¹, Takeaki Saito², Kunihiko Sakamaki¹, Hiroshi Suzuki^{2,1}, Yoshihide Ogasawara^{2,1}

1. 早稲田大学大学院創造理工学研究科地球・環境資源理工学専攻、2. 早稲田大学教育学部理学科地球科学専修

1. Department of Earth Sciences, Resources and Environmental Engineering, Graduate school of Creative Science and Engineering, Waseda University, 2. Department of Earth Sciences, Waseda University

Grossular-pyrope garnet (ca. Grs₅₀Prp₅₀) has long been attracted about crystal chemistry, mixing properties, and P-T stabilities. Many experimental and thermodynamic studies on grossular-pyrope garnet have been conducted (e.g., Ganguly et al., 1996; Geiger, 2013; Du et al., 2016). Garnet having near the Grs₅₀Prp₅₀ composition is extremely rare in nature. Only two occurrences have been reported, so far; (1) xenocrysts in the kimberlite from Garnet Ridge, Arizona (Wang et al., 2000) and (2) diamond-bearing dolomite marble from the Kokchetav UHP Massif, Kazakhstan (e.g., Ogasawara et al., 2000; Sobolev et al., 2001). This strange garnet from the Kokchetav Massif is a main constituent silicate mineral of dolomite marble (P > 6 GPa, T = ca. 1000 °C) and is a main host mineral of abundant microdiamond (Ogasawara et al., 2000; 2005). This garnet is chemically homogeneous and has its composition range: Grs: 43-46, Prp: 39-42, and Alm: 10-16 mol%. The closest composition to Grs₅₀Prp₅₀ is Grs₄₄Prp₄₂Alm₁₀. No exsolution and no symplectite were observed.

We conducted laser Raman spectrometry on this Grs₅₀Prp₅₀ garnet in the Kokchetav UHP dolomite marble. Among the obtained Raman bands at 366, 556, and 903 cm⁻¹, we focused on the band at 366 cm⁻¹ that was assigned to R(SiO₄)⁴⁻. FWHM of this band was significantly large (24.5 cm⁻¹), compared to those of Prp (14.3 cm⁻¹ at 365 cm⁻¹) and Grs (14.0 cm⁻¹ at 372 cm⁻¹). Such a large FWHM of Grs₅₀Prp₅₀ garnet suggested that two kinds of R(SiO₄)⁴⁻ bands corresponding to Grs and Prp were obtained as one overlapped broad band because the peak positions of both bands are very close. The synthesized band from Grs and Prp end-member was well fitted to the observed band.

In the crystal structure of garnet, a SiO₄ tetrahedron is surrounded by six dodecahedra XO₈ (Geiger, 2013). A SiO₄ tetrahedron of grossular surrounded by six CaO₈, and that of pyrope by six MgO₈. The observed overlapping of two R(SiO₄)⁴⁻ bands corresponding to Grs and Prp indicates two modes for R(SiO₄)⁴⁻ in a single Grs₅₀Prp₅₀ crystal; R(SiO₄)⁴⁻ of SiO₄ surrounded by six CaO₈ (CaO₈ clustering around SiO₄) and that by six MgO₈ (MgO₈ clustering around SiO₄). Such clustering stabilized garnet of ca. Grs₅₀Prp₅₀, and could be controlled by two factors: (1) bulk chemistry near Ca:Mg = 1:1 and (2) UHP conditions. No exsolution lamella and no symplectite mean that Grs₅₀Prp₅₀ garnet was stable under low P and T once it formed at high P and T.

Reference

- Du, W., Clark, S.M., Walker, D., 2016, *American Mineralogist*, **101**, 193-204.
 Ganguly, J., Cheng, W., Tirone, M., 1996, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **126**, 137-151.
 Geiger, C.A., 2013, *Elements*, **9**, 447-452.
 Ogasawara, Y., 2005, *Elements*, **1**, 91-96.
 Ogasawara, Y., Ohta, M., Fukasawa, K., Katayama, I., Maruyama, S., 2000, *Island Arc*, **9**, 400-416.
 Sobolev, N.V., Schertl, H.-P., Burchard, M., Shatsky, V.S., 2001, *Doklady Earth Science*, **380**, 791-794.
 Suzuki, H., Takebayashi, T., Saito, T., Sakamaki, K., Ogasawara, Y., 2017, *JpGU Meeting abstract*.
 Wang, L., Essene, E.J., Zhang, Y., 2000, *American Mineralogist*, **85**, 41-46.

キーワード : Grossular-Pyrope Garnet, Ultrahigh-pressure, diamond, Laser Raman spectroscopy, clustering, Kokchetav

Keywords: Grossular-Pyrope Garnet, Ultrahigh-pressure, diamond, Laser Raman spectroscopy, clustering, Kokchetav

熱水変質を受けた花崗岩中黒雲母の緑泥石化機構に関する新しい知見

A new insight on the chloritization mechanism of biotite in hydrothermally altered granite

*石井 貴大¹、小暮 敏博¹、菊池 亮佑¹、宮脇 律郎²、湯口 貴史³

*Takahiro Ishii¹, Toshihiro Kogure¹, Ryosuke Kikuchi¹, Ritsuro Miyawaki², Takashi Yuguchi³

1. 東京大学、2. 国立科学博物館、3. 山形大学

1. University of Tokyo, 2. National Museum of Nature and Science, 3. Yamagata University

花崗岩中の熱水変質による黒雲母の緑泥石化機構は、花崗岩の変質史を理解するためにこれまでも多くの研究が行われてきた。しかしその研究は、結晶学的な手法と組成分析を主とする手法のどちらかに偏ったものに限られていた。本研究では、この黒雲母の緑泥石化の過程を結晶構造と化学組成変化の両面から検討した。その結果、黒雲母の緑泥石化には2種類の転移機構が同時に起きていることが強く示唆された。

調べた試料は日本中部に位置する土岐花崗岩帯で、岐阜県瑞浪市に位置する超深地層研究所の坑道の海拔-274 mから-314 m付近で採取された。薄片観察により、この花崗岩は様々な緑泥石化の程度を持つ黒雲母を含んでいることが判った。未変質に近い黒雲母粒子と完全に緑泥石化した粒子を薄片から切り出し、ガンドルフィカメラを用いてX線回折パターンを取得した。その結果、ほぼ未変質の黒雲母粒子のポリタイプは1M、完全に緑泥石化した粒子のポリタイプグループはII bbであることが判明した。EPMAによる分析により、この完全に緑泥石化した粒子には黒雲母には含まれているTiがまったく含まれていないことが分かった。一方で一部が緑泥石化した黒雲母の組成マッピングからは、Kを含んでいない(黒雲母ではない)が、Tiを含んでいる部分が含まれていることが判った。他の元素を比べると、この部分もまた緑泥石と考えられた。これらを定量分析したところ、Tiの有無によってAlの量やFe/Mg比に違いが見られることが確かめられた。またTEMによる電子回折パターンと高分解能像の観察から、これらのTiを含む部分と含まない粒子はどちらも緑泥石であることが確認できた。

我々は、この組成の違いは黒雲母の緑泥石化の機構の違いによるものだと考えた。つまり、Tiを含む緑泥石化は黒雲母の2:1層を引き継ぎ、Tiを含まない緑泥石は溶解と再析出の過程を経て形成されたと推察した。Tiは黒雲母中では2:1層の八面体シート中にあるので、緑泥石化でこの2:1層を引き継げば、緑泥石はTiを含むことになる。一方で一度黒雲母が熱水に溶解し、再析出で形成された緑泥石はTiを含まず、この場合Tiは熱水中のカルシウム・ケイ素と共にチタナイトを形成する。電子回折を見ると、Tiを含む緑泥石は、異なる複数のポリタイプグループが混ざった回折パターンを示し、これは完全に緑泥石化したII bbの粒子とは構造的に不連続であることを示唆する。II bbは緑泥石の最も安定な積層構造なので、溶解再析出した場合はII bbが形成されるが、緑泥石が黒雲母の2:1層を引き継いだ場合、黒雲母と緑泥石の層間の構造の違いにより完全なII bbの形成は難しいと考えられる。さらに高分解能TEM像を詳細に調べると、Tiを含む緑泥石は2:1層の方向が揃っており、これは1Mのポリタイプを持つ黒雲母から2:1層が引き継がれたと考えることで説明できる。これに対してTiを含まない緑泥石は2:1層の向きが揃っておらず、構造的に明瞭な違いが観察された。

キーワード：緑泥石化、黒雲母、熱水変質、花崗岩

Keywords: chloritization, biotite, hydrothermal alteration, granite

Grs₅₀Prp₅₀ garnet-bearing composite inclusion in Cr-rich pyrope from Garnet Ridge, the Colorado Plateau

*鈴木 啓士^{1,2}、竹林 知大²、齋藤 武明¹、坂巻 邦彦²、小笠原 義秀^{1,2}

*Hiroshi Suzuki^{1,2}, Tomohiro Takebayashi², Takeaki Saito¹, Kunihiko Sakamaki², Yoshihide Ogasawara^{1,2}

1. 早稲田大学教育学部理学科地球科学専修、2. 早稲田大学大学院創造理工学研究科地球・環境資源理工学専攻

1. Department of Earth Sciences, Waseda University, 2. Department of Earth Sciences, Resources and Environmental Engineering, Graduate school of Creative Science and Engineering, Waseda University

Garnet having near Grs₅₀Prp₅₀ composition is very rare in nature because of the large difference in ionic radii between Ca²⁺ and Mg²⁺. So far, only two occurrences have been reported from Garnet ridge, Arizona (Wang *et al.*, 2000) and the Kokchetav UHP Massif, Kazakhstan (e.g., Ogasawara *et al.*, 2000; Sobolev *et al.*, 2001). At Garnet Ridge, Wang *et al.* (2000) described four grains of Grs₅₀Prp₅₀ garnet as a constituent of composite inclusions in pyrope-rich garnet in kimberlitic diatremes. In the Kokchetav UHP Massif, Grs₅₀Prp₅₀ garnet is a major constituent mineral of UHP dolomite marble, and contains abundant microdiamonds. Takebayashi *et al.* (2017) has stated that CaO₈ and MgO₈ clustering around a SiO₄ tetrahedron stabilized ca. Grs₅₀Prp₅₀ compositions on the basis of the overlapping of R(SiO₄)⁴⁻ Raman bands corresponding to Grs (372 cm⁻¹) and Prp (364 cm⁻¹), and considered that two main factors controlled the formation of this strange garnet; (1) the bulk chemistry of the host rock (Ca:Mg = 1:1) and (2) UHP conditions.

Recently, we discovered one grain of Grs₅₀Prp₅₀ garnet from the Garnet Ridge; the garnet occurs as a constituent of composite inclusion in the host Cr-rich pyrope (Group A by Sakamaki *et al.*, 2016), which is of garnet Iherzolite origin. Cr-rich pyrope (Group A) is an original material for Cr-poor pyrope (Group B) during mantle metasomatism. The found composite inclusion, which shows spherical form measuring 150 μm across, consists of pargasite and dolomite with minor Cr-spinel, phlogopite and apatite. The other composite inclusions consist of pargasite, dolomite, Cr-spinel with minor apatite and magnesite. We conducted laser Raman spectrometry on this Grs₅₀Prp₅₀ garnet, and focused on the band attributed to R(SiO₄)⁴⁻ at 365 cm⁻¹. The overlapping of R(SiO₄)⁴⁻ bands corresponding to Grs and Prp in a single Grs₅₀Prp₅₀ crystal was observed. Our results of Raman spectrometry were consistent with those of the Kokchetav Grs₅₀Prp₅₀ garnet by Takebayashi *et al.* (2017).

Almost all composite inclusions contain dolomite/magnesite and show rounded or spherical form. This suggests that these composite inclusions was trapped carbonate-silicate melt during the mantle metasomatism. The Grs₅₀Prp₅₀ garnet in the found composite inclusion was formed from such trapped melt which had the bulk chemistry, near Ca:Mg = 1:1, at very high pressure.

The Grs₅₀Prp₅₀ garnet described by Wang *et al.* (2000) could have formed by the same process from trapped carbonate-silicate melt, and the inclusion Grs₅₀Prp₅₀ garnet was not in equilibrium with the host pyrope-rich garnet. Their interpretation about the genesis of Grs₅₀Prp₅₀ garnet including very low formation temperature based on the coexistence with the host may be wrong.

References

- Ogasawara, Y., Ohta, M., Fukasawa, K., Katayama, I., Maruyama, S., 2000, *Island Arc*, **9**, 400-416.
 Ogasawara, Y., Sakamaki, K., Takebayashi, T., Suzuki, H., Saito, T., 2016, *AGU Fall Meeting*, SR33A-2673.
 Sakamaki, K., Sato, Y., Ogasawara, Y., 2016, *Progress in Earth and Planetary Science*, **3**, 1-17.
 Sobolev, N.V., Schertl, H.-P., Burchard, M., Shatsky, V.S., 2001, *Doklady Earth Science*, **380**, 791-794.
 Takebayashi, T., Saito, T., Suzuki, H., Sakamaki, K., Ogasawara, Y., 2017. *JpGU Meeting Abstract*.

Wang, L., Essene, E.J., Zhang, Y., 2000, *American Mineralogist*, **85**, 41-46.

キーワード : Grossular-pyropes garnet、 Garnet Ridge、 Kimberlite、 Laser Raman spectroscopy、 Colorado Plateau、 Cr-rich pyrope

Keywords: Grossular-pyropes garnet, Garnet Ridge, Kimberlite, Laser Raman spectroscopy, Colorado Plateau, Cr-rich pyrope