

## 高圧下での金の結晶弾性測定：~5GPa領域弾性異常と一次圧力スケールの構築

### Single crystal elasticity of gold (Au) up to ~20 GPa: Bulk modulus anomaly below ~5 GPa and implication for a primary pressure scale

\*米田 明<sup>1</sup>、福井 宏之<sup>2</sup>、五味 斎<sup>1</sup>、鎌田 誠司<sup>4</sup>、Xie Longjian<sup>1</sup>、平尾 直久<sup>5</sup>、内山 裕士<sup>5</sup>、筒井 智嗣<sup>5</sup>、バロン アルフレッド<sup>3</sup>

\*Akira Yoneda<sup>1</sup>, Hiroshi Fukui<sup>2</sup>, Gomi Hitoshi<sup>1</sup>, Seiji Kamada<sup>4</sup>, Longjian Xie<sup>1</sup>, Naohisa Hirao<sup>5</sup>, Hiroshi Uchiyama<sup>5</sup>, Satoshi Tsutsui<sup>5</sup>, Alfred Baron<sup>3</sup>

1. 岡山大学惑星物質研究所、2. 兵庫県立大物質理学研究科、3. 理化学研究所、4. 東北大学理学研究科、5. 高輝度光科学研究センター

1. Institute for Planetary Materials, Okayama University, 2. Graduate School of Material Science, University of Hyogo, 3. Materials Dynamics Laboratory, RIKEN SPring-8 Center, 4. Graduate School of Science, Tohoku University, 5. Japan Synchrotron Radiation Research Institute

We measured single crystal elasticity of gold (Au) as well as its lattice parameters simultaneously under high pressure by using inelastic X ray scattering (IXS) technique. Generated pressure and elastic moduli of gold were obtained only from the present experimental data at five pressure points between 0 and 20 GPa by direct numerical integration. Pressure variation of the bulk modulus displays an anomalous behavior; it is nearly constant up to ~5 GPa, and then steeply increases toward higher pressure. Similar anomaly is observed in independent first-principles calculations as well. The absolute pressure scale determined from the present results gives systematically lower pressures than those from the previous pressure scales owing to the bulk modulus anomaly founded in this study.

キーワード：金、結晶弾性、体積弾性率、圧力スケール、非弾性X線散乱、ダイヤモンド・アンビル・セル

Keywords: gold, single crystal elasticity, bulk modulus, pressure scale, inelastic X ray scattering, diamond anvil cell

## High-pressure phase transitions of $\text{MgCO}_3$ under the lower mantle conditions

\*前田 郁也<sup>1</sup>、鎌田 誠司<sup>2</sup>、坂巻 竜也<sup>1</sup>、平尾 直久<sup>3</sup>、大石 泰生<sup>3</sup>、鈴木 昭夫<sup>1</sup>

\*Fumiya Maeda<sup>1</sup>, Seiji Kamada<sup>2</sup>, Tatsuya Sakamaki<sup>1</sup>, Naohisa Hirao<sup>3</sup>, Yasuo Ohishi<sup>3</sup>, Akio Suzuki<sup>1</sup>

1. 東北大学大学院理学研究科地学専攻、2. 東北大学学際科学フロンティア研究所、3. 高輝度光科学研究センター

1. Department of Earth Sciences, Graduate School of Science, Tohoku University, 2. Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, 3. Japan Synchrotron Radiation Research Institute

$\text{MgCO}_3$  is one of the important carbonate minerals in the deep Earth because it can be a carbon carrier from the surface to the mantle in subduction processes. Such deep carbonates may be involved in melting of subducted rocks and formation of deep diamonds in the mantle transition zone or lower mantle.  $\text{MgCO}_3$  has especially been suggested to be the most stable carbonate under the high-pressure and temperature conditions.

Recent experimental and theoretical studies reported high-pressure phase transitions of  $\text{MgCO}_3$  under the lower mantle conditions. A report of the high-pressure polymorph was started from ‘magnesite II’ at 115 GPa in Isshiki et al. (2004). Several recent studies supported a monoclinic  $\text{MgCO}_3$  (‘phase II’) as a post-magnesite phase above ~80 GPa.

Phase II was revealed to be composed of  $(\text{C}_3\text{O}_9)$ -ring units which were constituted by three  $\text{CO}_4$  tetrahedra sharing three oxygen atoms. However, the structure of phase II has a little difference between the previous studies: the space groups of phase II were reported as  $\text{C2/m}$  and  $\text{P2}_1/\text{c}$  in Oganov et al. (2008) and Boulard et al. (2011), respectively. Moreover the latest study by Pickard and Needs (2015) observed a new high-pressure polymorph having a triclinic lattice as a post-magnesite phase above 85 GPa, which changed to phase II at 101 GPa.

In addition to the difference of the post-magnesite phase and phase-II structures, none of the above studies decided the phase boundary of the high-pressure phase transitions at high temperature.

Therefore, we have been studied the phase relation of  $\text{MgCO}_3$  up to the lowermost mantle conditions based on high-pressure and temperature experiments. We especially focused on the phase boundary of the high-pressure polymorphs at high temperature and a true post-magnesite phase.

The starting material was a natural magnesite from Bahia in Brazil. The experimental conditions were up to 138 GPa and 2900 K generated using a double-sided laser-heated diamond anvil cell (LHDAC). Culet diameters of diamond anvils used were between 130 and 250  $\mu\text{m}$ . The sample was loaded into a sample chamber in a tungsten gasket which was pre-indented to 40–60  $\mu\text{m}$  in thickness and drilled a 60–80- $\mu\text{m}$  hole in diameter. Laser heating was conducted using a fiber laser. Pt or Au was used as a laser absorber. Run products were detected using synchrotron X-ray diffraction (XRD) measurements at beamline BL10XU of SPring-8 in Hyogo, Japan. Experimental pressures were measured using a thermal equation of state of Pt or Au (Fei et al., 2007) and thermal pressures were calculated using Mie-Grüneisen-Debye model (e.g., Fei et al., 1992). XRD patterns were analyzed using IPAnalyzer and PDIndexer software (Seto et al., 2010).

We observed the two high-pressure polymorphs of  $\text{MgCO}_3$ , which might be monoclinic phase II and triclinic phase reported in Oganov et al. (2008) and Pickard and Needs (2015), respectively. Phase II was observed mainly above 90 GPa and the lattice constants were estimated to be  $a = 8.209 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.575 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.978 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.06^\circ$ , and  $V = 365.3 \text{ \AA}^3$  at  $100 \pm 2 \text{ GPa}$  and  $2080 \pm 230 \text{ K}$  when fitted using the Oganov’s space group,  $\text{C2/m}$ . The triclinic phase might be appeared as a post-magnesite phase around 90 GPa: The XRD patterns were not explained only by magnesite and phase II. Strong peaks near 104 diffraction of magnesite are considered to be derived from the triclinic phase although we could not fit

their patterns and estimate the lattice constants due to lack of the peak number to fit the triclinic unit cell. We could estimate the phase boundaries of high-pressure polymorphs based on the above observations. The triclinic post-magnesite phase may have a very narrow stability field in the P-T phase diagram. The triclinic phase might buffer the significant structural change from magnesite ( $\text{CO}_4$  triangles) to phase II ( $\text{C}_3\text{O}_9$  rings composed of three  $\text{CO}_4$  tetrahedra).

キーワード：菱苦土石、高压多形、下部マントル、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル

Keywords: magnesite, high-pressure polymorph, lower mantle, LHDAC

## What can mineral physics tell us about the origin of ULVZs? What can mineral physics tell us about the origin of ULVZs?

\*McCammon Catherine<sup>1</sup>, Caracas Razvan<sup>2</sup>

\*Catherine McCammon<sup>1</sup>, Razvan Caracas<sup>2</sup>

1. Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, Germany, 2. Ecole Normale Supérieure de Lyon, France

1. Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, Germany, 2. Ecole Normale Supérieure de Lyon, France

The core-mantle boundary region is complex. In addition to large regions with reduced shear velocities (LLSVPs), there are small areas with shear velocities up to 30% lower than surrounding material, the so-called ultralow velocity zones (ULVZs). Although these heterogeneous regions are small (10 to 100 km), they have featured in speculation regarding an ancient global magma ocean, magnetic pole positions during reversals, core-mantle material exchange and the source of mantle plumes. Mineral physics provides important constraints in understanding the nature of ULVZs through the comparison of seismic data with experimental and computational studies of the relevant phases. Shear wave velocities are particularly important, and nuclear inelastic scattering (NIS) offers the attractive possibility to measure these velocities for iron-containing minerals in the laser-heated diamond anvil cell through direct measurement of the partial density of states (DOS). Complementary determination of the partial DOS using density functional theory (DFT) has shown the potential to identify experimental features that impact the velocity determination as demonstrated by our recent study on bridgmanite. We performed first-principles calculations to determine the iron partial DOS for  $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{SiO}_3$  post-perovskite. We calculated Debye sound velocities (which are closely related to the shear wave velocities) using the same approach as for experimental NIS data, and obtained velocities for  $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{SiO}_3$  post-perovskite that are consistent with literature values for  $\text{MgSiO}_3$  and  $\text{FeSiO}_3$  post-perovskite also calculated using DFT. In contrast, literature data on the Debye sound velocity determined experimentally using NIS is 35% lower than our calculated value, which led to previous suggestions that ULVZs originate from regions containing iron-rich post-perovskite. Our results show, however, that the lower NIS velocities in post-perovskite data likely arise from a similar artefact as the NIS bridgmanite data. The velocities derived from the DFT DOS of both bridgmanite and post-perovskite are consistent with seismic velocities of the bulk lower mantle, suggesting that ULVZs are likely not caused by iron-rich post-perovskite. Instead we favour previous suggestions that dense melts are a more plausible explanation.

キーワード : lower mantle、 density functional theory、 nuclear inelastic scattering、 shear wave velocity、 post-perovskite

Keywords: lower mantle, density functional theory, nuclear inelastic scattering, shear wave velocity, post-perovskite

## Single crystal synthesis of $\delta$ -(Al,Fe)OOH using multi-anvil apparatus

\*大平 格<sup>1</sup>、川添 貴章<sup>2</sup>、石井 貴之<sup>2</sup>、Boffa Ballaran Tiziana<sup>2</sup>、McCammon Catherine<sup>2</sup>、鈴木 昭夫<sup>1</sup>、大谷 栄治<sup>1,3</sup>

\*Itaru Ohira<sup>1</sup>, Takaaki Kawazoe<sup>2</sup>, Takayuki Ishii<sup>2</sup>, Tiziana Boffa Ballaran<sup>2</sup>, Catherine McCammon<sup>2</sup>, Akio Suzuki<sup>1</sup>, Eiji Ohtani<sup>1,3</sup>

1. 東北大学大学院理学研究科地学専攻、2. バイロイト大学 バイエルン地球科学研究所、3. ロシア科学アカデミー シベリア支部 ソボレフ地質学鉱物学研究所

1. Department of Earth and Planetary Materials Science, Graduate School of Science, Tohoku University, 2. Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, 3. V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences

$\delta$ -AlOOH is an important hydrous mineral for understanding the water cycle in the deep Earth. In a descending slab,  $\delta$ -AlOOH forms a solid solution with Phase H ( $\text{MgSiO}_4\text{H}_2$ ) and  $\varepsilon$ -FeOOH [e.g., 1, 2]. This solid solution can transport water stored in its crystal structure to the deep mantle because it can be stable at the lowermost mantle conditions [1, 3]. Therefore,  $\delta$ -AlOOH - Phase H -  $\varepsilon$ -FeOOH solid solution may affect the Earth's deep water cycles, chemical heterogeneity, and anomalies of seismic wave velocities at the lower mantle.

However, the stability, structure, elasticity, and spin state of this solid solution that are essential to discuss the issues above have not been constrained experimentally because of the difficulty to synthesize this solid solution as a homogeneous single phase.

In this study, we successfully synthesized Fe-bearing  $\delta$ -AlOOH ( $\delta$ -(Al, Fe)OOH) single crystals. Single crystals of pure  $\delta$ -AlOOH and  $\delta$ -(Al, Fe)OOH with dimensions up to  $\sim 0.6$  mm were synthesized by a high-pressure hydrothermal method. Synthesis experiments were performed at 21 GPa and 1480 K for 4 h using a Kawai-type multianvil apparatus. Mössbauer spectra showed 95-100%  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  at the octahedral site in  $\delta$ -(Al, Fe)OOH. Unit-cell parameters of  $\delta$ -AlOOH were consistent with those of previous studies, and they increased linearly with  $\text{Fe}/(\text{Al}+\text{Fe})$  of the starting materials. The crystals contain 1-2 wt.% of excess water compared to their ideal water content. The syntheses of large single crystals of  $\delta$ -(Al, Fe)OOH will facilitate investigations of their stability, elasticity, elastic anisotropy, spin state, and behavior of hydrogen bonding, which will improve our understanding of the water cycles, chemical heterogeneity, and anomalies of  $V_p$  and  $V_s$  in the deep Earth.

This work was supported by the JSPS Japanese-German Graduate Externship.

### Reference

- [1] Ohira et al. (2014) *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **401**, 12-17
- [2] Liu et al. (2016) *Goldschmidt Conference 2016*, **04d**, 10:45-11:00
- [3] Sano et al. (2008) *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L03303

キーワード：地球内部水循環、高温高压実験、 $\delta$ -AlOOH、 $\varepsilon$ -FeOOH、単結晶、川井型マルチアンビルプレス装置

Keywords: Water Cycle in the Earth's Interior, High Pressure and High Temperature Experiment,  $\delta$ -AlOOH,  $\varepsilon$ -FeOOH, Single Crystal, Kawai-type Multianvil Apparatus

## Boehmiteの圧力誘起積層不整と非対称な水素結合について Pressure-induced stacking disorder and non-symmetric hydrogen bond in boehmite

石井 優佑<sup>1</sup>、\*小松 一生<sup>1</sup>、中野 智志<sup>2</sup>、町田 真一<sup>3</sup>、服部 高典<sup>4</sup>、佐野 亜沙美<sup>4</sup>、鍵 裕之<sup>1</sup>  
Yusuke Ishii<sup>1</sup>, \*Kazuki Komatsu<sup>1</sup>, Satoshi Nakano<sup>2</sup>, Shinichi Machida<sup>3</sup>, Takanori Hattori<sup>4</sup>, Asami Sano-Furukawa<sup>4</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>

1. 東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設、2. 物質材料研究機構、3. 総合科学研究機構 中性子科学センター、4. 日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター

1. Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 2. National Institute for Materials Science, 3. Neutron Science and Technology Center, CROSS-Tokai, 4. J-PARC Center, JAEA

高温高圧実験やダイヤモンド包有物の研究から、地球内部に一特に沈み込み帯やマントル遷移層など一少なくとも局所的には、かなりの量の"水"が含水鉱物として存在していることが明らかになってきた (e.g., Peacock (2000) *Science*, **248**, 329; Pearson *et al.* (2014) *Nature*, **507**, 221)。地球深部の主要な造岩鉱物は酸化物やケイ酸塩であるから、含水鉱物中の水素は酸素に囲まれてO-H...O結合(O-Hは共有結合、H...Oは水素結合)を形成しながら存在していることになる。ところで高圧下では、O...O距離が短くなることで、水素結合と共有結合が等価となる水素結合の対称化が起こることが予想される。したがって、地球深部のような高圧条件下では、ある深度以深で水素結合の対称化が起きている可能性が高い。しかし、含水鉱物中の水素結合が高圧下で対称化するか、また、対称化にしたがってどのような物性変化を起こすかについての研究はdelta-AlOOH (e.g., Tsuchiya *et al.* (2002) *Geophys Res Lett*, **29**, 1; Sano-Furukawa *et al.* (2009) *Am Mineral*, **94**, 1255)やPhase H (Tsuchiya and Mookherjee (2015) *Sci Rep*, **5**, 15534)などについて、わずかに行われているのみであり、まだ理解が十分ではない。本研究では、層状水酸化物であるboehmite (gamma-AlOOH)に注目し、その高圧下での構造変化をX線・中性子回折およびラマン分光法により観察した。Boehmiteは、常圧下では空間群Cmcmの直方晶系で、AlO<sub>6</sub>八面体が辺共有した層がb軸方向に積層した層状構造を成しており、水素結合はちょうど層と層との空隙に存在する。圧力をかけると、優先的に層間距離が縮まり、水素結合の圧力変化を効率的に観察できると予想した。

BoehmiteのX線回折実験の結果、加圧に伴い、0kl 反射以外の反射、特に130反射について、顕著なブロードニングが見られた一方、0kl 反射についてはブロードニングは見られなかった。この現象は、AlO<sub>6</sub>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、37 GPaまでのラマンスペクトルの結果からは、対称化の兆候は見られておらず、中性子回折の結果とは一見矛盾しているように見える。これは積層不整によって、ドナーとアクセプターの酸素が結晶学的に等価ではなくなり、O...O距離が短くなっても水素を感じるポテンシャルは非対称のままになっていると解釈することができる。

キーワード：ベーム石、高圧、積層不整

Keywords: Boehmite, High Pressure, Stacking disorder

## ベーマイトとダイアスポアの脱水反応の速度論的研究 Dehydration kinetics of boehmite and diaspore

\*永井 隆哉<sup>1</sup>、服部 勘吉<sup>2</sup>、川野 潤<sup>1</sup>、篠崎 彩子<sup>1</sup>

\*Takaya Nagai<sup>1</sup>, Kankichi Hattori<sup>2</sup>, Jun Kawano<sup>1</sup>, Ayako Shinozaki<sup>1</sup>

1. 北海道大学大学院理学研究院地球惑星科学部門地球惑星システム科学分野、2. 北海道大学理学部地球惑星科学科

1. Department of Earth & Planetary Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University, 2. Division of Earth & Planetary Sciences, School of Science, Hokkaido University

Boehmite and diaspore are polymorphs of  $\text{AlOOH}$ . Dehydration kinetics of boehmite (H-boehmite), deuterated boehmite (D-boehmite) and diaspore were investigated by thermogravimetric measurements with various heating rates. During dehydration treatments, boehmite and diaspore convert to  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and corundum, respectively. The extent of dehydration as a function of temperature and heating rate was analyzed by integral isoconversional methods proposed in Vyazovkin et al.(2011). Because obtained isoconversional activation energies vary significantly with conversion extent, dehydration processes of these hydrous minerals are dominated by not a single reaction but multiple reaction steps. Comparison between H-boehmite and D-boehmite suggests the early stage of dehydration process is controlled by hydrogen migration from one O-H group to adjacent O-H (formation of adsorbed water molecule). On the other hand, comparison between H-boehmite and diaspore suggests the latter stage of dehydration process is controlled by migration of the adsorbed water molecule.

キーワード：脱水反応の速度論、ベーマイト、ダイアスポア

Keywords: dehydration kinetics, boehmite, diaspore

## Molecular Dynamics Study of Soret Effect in Calcium-Aluminosilicate glass

\*則竹 史哉<sup>1</sup>、吉田 幸弘<sup>2</sup>、比田井 洋史<sup>3</sup>、岸 哲生<sup>2</sup>、松下 伸広<sup>2</sup>、矢野 哲司<sup>2</sup>

\*Fumiya Noritake<sup>1</sup>, Yukihiro Yoshida<sup>2</sup>, Hirofumi Hidai<sup>3</sup>, Tetsuo Kishi<sup>2</sup>, Nobuhiro Matsushita<sup>2</sup>, Tetsuji Yano<sup>2</sup>

1. 山梨大学大学院総合研究部、2. 東京工業大学物質理工学院、3. 千葉大学大学院工学研究科

1. Graduate Faculty of interdisciplinary Research, University of Yamanashi, 2. Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 3. Department of Mechanical Engineering, Chiba University

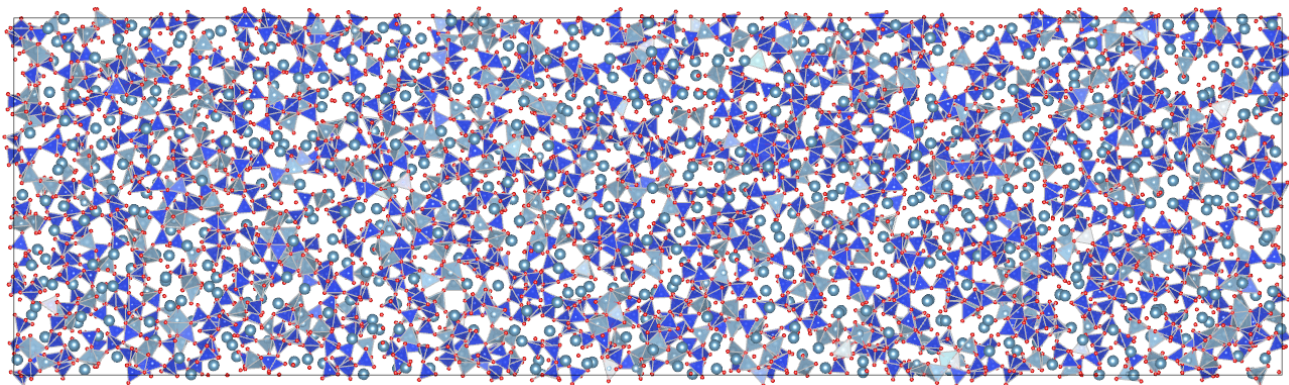
There are various transportation phenomena driven by a potential gradient. The Soret effect has been known as the diffusion driven by a temperature gradient (Soret, 1879; Ludwig, 1856). While the inverse one is known as Dufour effect. The Soret effect is sometime used in the explanation of fractionation phenomena in geology (Leshner, 1986; Dominguez et al., 2011). Recently Kishi et al. (2016, conference abstract) reports a distribution anomaly of composition around the trace of the migration of high-temperature metal sphere induced by laser irradiation in calcium aluminosilicate glass (Hidai et al., 2016). The rate of fractionation by temperature gradient is determined by both thermal diffusivity ( $D_T$ ) and mass diffusivities ( $D$ ) because the total net flux must be zero in a steady state. Consequently, understanding the Soret effect and determination of Soret coefficient ( $D_T/D$ ) are difficult because the coefficient is affected by not only atomic mass and inter-atomic interaction that affect activation energy but also geometric/structural factor. Calcium-aluminosilicate system is suitable for the investigation of the Soret effect because three oxides have different characteristics; namely, network former, network modifier, and intermediate oxide.

We applied the molecular dynamics (MD) simulations for this system to investigate the mechanism of fractionation by temperature gradient. The MD simulation is an appropriate method for this study because it gives trajectories of each atoms in the simulation cells and potentials of each atom at any point in simulation time. MD simulations of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  glass were performed using MXDORTO code (Sakuma & Kawamura, 2009). The simulation conditions are as follows: The inter-atomic potential model was taken from Noritake et al. (2015). System of approximately 30000 particles in rod-shaped (approximately 5 x 5 x 17 nm) simulation cell in periodic boundary condition was firstly annealed for 2 ns at 1873 K from randomly generated structure. Then the liquid was quenched to room temperature at the rate of  $10^{12}$  K/s. Then we started the simulations in temperature gradient. The temperatures in sliced regions (approximately 0.35 nm thickness) perpendicular to the longest axis at the end and the center of simulation cell were maintained 300 and 3500 K using the scaling procedure, respectively. After several tens nano-second simulations, we confirmed the changes in distribution of composition. The concentration of  $\text{SiO}_2$  in the high-temperature center part slightly increases as simulation proceeds. In contrast the concentration of  $\text{CaO}$  in that part slightly decreases. The distribution of concentration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  does not change apparently. Quantification of coefficient and mechanisms will be discussed in this presentation.

キーワード：分子動力学法、珪酸塩ガラス、珪酸塩メルト、ソレー効果

Keywords: Molecular Dynamics, Silicate Glass, Silicate Melt, Soret Effect





# AlPO<sub>4</sub>モガナイト相における相転移：高温その場ラマン分光法による研究

## Phase transition of AlPO<sub>4</sub>-moganite: In-situ high-temperature Raman spectroscopic study

\*神崎 正美<sup>1</sup>

\*Masami Kanzaki<sup>1</sup>

1. 岡山大学惑星物質研究所

1. Institute for Planetary Materials, Okayama University

Moganite構造のAlPO<sub>4</sub>が高圧相の1つとして発見された(Kanzaki and Xue, 2012)。MoganiteはSiO<sub>2</sub>のレアな多形の1つであり、その構造は石英（の双晶）と密接な関係がある。SiO<sub>2</sub>やAlPO<sub>4</sub>の多形と同様に、温度による変位型相転移が予想される。SiO<sub>2</sub>-moganiteについては既に相転移が報告されている(Heaney et al., 2007)。SiO<sub>2</sub>-moganiteは単相を得ることが困難なためにラマンおよび回折実験で良質のデータを得ることが難しい。AlPO<sub>4</sub>-moganiteは単相として合成できる利点があるが、常圧では準安定である（この点はSiO<sub>2</sub>-moganiteも同じであるが）。本研究ではAlPO<sub>4</sub>-moganiteにおける相転移の存在を確かめるために、高温その場ラマン測定を800 °Cまで常圧で行った。なお、2011年の同セッションの講演でこの相転移に簡単に触れているが、今回は測定をやり直し、低周波数におけるソフトモードの存在についても調べた。

使ったAlPO<sub>4</sub>-moganite相は以前に5 GPa, 1500 °Cで合成したものである(Kanzaki and Xue, 2012)。加熱にはワイヤーヒーターを使った(Kanzaki et al., 2012)。温度校正には5~6種類の融点既知の物質を使った。ラマン測定には自家製の共焦点顕微ラマン分光法システムを使った(488 nmレーザー, ~80 mW, f=500 mmポリクロメーター、液体窒素冷却CCD検出器)。最初は100 cm<sup>-1</sup>以上の周波数領域での測定を行ったが、その後、低周波数領域の測定ができるようになり、室温において2つのラマンピーク（約60と73 cm<sup>-1</sup>）を新たに見つけた（2016年同セッション講演参照）。これらのピークがソフトモードかどうかを調べるために100 cm<sup>-1</sup>以下領域の高温測定を追加で実施した。アンチストークス側も同時に測定することで、ラマンピークを装置起因ノイズと区別した。室温から25 °Cステップで800 °Cまでの昇温過程で測定した。

100 cm<sup>-1</sup>以上の周波数領域で測定したラマンスペクトルを解析したところ、いくつかのピークが温度とともにわずかに低周波数側にシフトすることが観察され、425 °C付近でシフト方向が反転するか、ほぼ一定になった。しかし不連続は見つからなかった。これらのハードモードの結果から、高次の相転移の存在が明らかとなり、転移点は約425 °Cと推定された。一方、100 cm<sup>-1</sup>以下における測定では、73 cm<sup>-1</sup>ピークは温度とともに大きく低周波数側へシフトし、同時にピーク幅が急激に増加することが観察された。約475 °Cではピークは消失した。これらの結果から73 cm<sup>-1</sup>ピークはソフトモードと考えられる。一方、60 cm<sup>-1</sup>のピークは、温度により少し低周波数にシフトし、73 cm<sup>-1</sup>ピークと一時オーバーラップするが、73 cm<sup>-1</sup>ピーク消失後も残り、温度によるシフトはほぼ一定になった。こちらは上記ハードモードの振る舞いとよく似ている。800 °C付近では常圧安定相であるberlinite（石英相）の出現が観察された。

本研究でAlPO<sub>4</sub>-moganite相においても高次の相転移が存在することが確認された。また、ソフトモードを観察することができた。SiO<sub>2</sub>-moganiteについてはハードモードの測定結果があり、転移点は~570 Kとされている(Heaney et al., 2007)。低周波数領域が測定されていないこともあり、ソフトモードは観察されていないが、AlPO<sub>4</sub>同様にソフトモードが存在する可能性がある。なお、ハードモードとソフトモードで転移温度が異なるが(425 °C vs 475 °C)、これは後者の測定時間間隔が短かったため、測定上の問題（熱的非平衡）である可能性が高い。今回の実験はberliniteが生じたために加熱過程のみであったが、冷却過程での測定を含め研究を続ける予定である。

Heaney, P.J. et al. (2007) Am. Mineral., 92, 631

Kanzaki, M. and Xue, X. (2012) Inorg. Chem., 51, 6164

Kanzaki, M. et al. (2012) J. Min. Petrol. Sci., 107, 114

キーワード：モガナイト型 $\text{AlPO}_4$ 、ソフトモード、ラマン分光法

Keywords:  $\text{AlPO}_4$ -moganite, soft mode, Raman spectroscopy

## Symmetry reduction of analcime with Al/Si ordering

菅野 音和<sup>1</sup>、\*興野 純<sup>1</sup>

Neo Sugano<sup>1</sup>, \*Atsushi Kyono<sup>1</sup>

1. 筑波大学大学院生命環境科学研究科地球進化科学専攻

1. Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

Analcime is a sodium aluminosilicate hydrate ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) with the ANA type of zeolite framework. It occurs widely in hydrothermal and diagenetic environments. Symmetry of analcime is well known to be changed with distribution of framework cations and extra-framework cations. Naturally occurring analcime generally exhibits cubic symmetry space group  $la\text{-}3d$ , which is the maximum topological symmetry, but it can crystallize in at least three different symmetries; tetragonal space group  $I4_1/acd$ , orthorhombic space group  $lbca$ , and monoclinic space group  $I2/a$ . However, crystallization conditions affecting the symmetry change have not been fully understood yet. In the study, we hydrothermally synthesized single crystals of analcime and hydrothermally re-heated under various heating time. Single crystals obtained from the different processes were refined by using single-crystal X-ray diffraction method.

Single crystals ranging in size from 50 to 120  $\mu\text{m}$  were grown from gels of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . They show deltoidal icositetrahedron habit with well-developed 24 equivalent  $\{2\ 1\ 1\}$  crystal faces. Single crystals grown from gels possess cubic  $la\text{-}3d$  symmetry, in which Si and Al are totally disordered over the framework  $T$  sites. Single crystals of analcime hydrothermally reheated for 24h, however, exhibit tetragonal  $I4_1/acd$  symmetry. The tetragonal analcime shows a weak site preference of Si for  $T1$  site and Al for  $T2$  site. Single crystals of analcime hydrothermally reheated for 48h display orthorhombic  $lbca$  symmetry. In the orthorhombic analcime, Si and Al are strongly ordered over the  $T$  sites. Si is preferentially distributed into  $T11$  and  $T12$  sites whereas Al is into  $T2$  site. The crystal structural analysis revealed continuous symmetry reduction from cubic  $la\text{-}3d$  to orthorhombic  $lbca$  through tetragonal  $I4_1/acd$  depending on heating time. On the other hand, Na atoms are equally distributed over the extra-framework sites during the symmetry reduction. The result of the study clearly shows the heating time significantly influences the Al/Si ordering over the framework  $T$  sites rather than the ordering of extra-framework cations. The symmetry reduction in analcime would be useful for understanding of petrological and geochemical history of rocks.

キーワード：アナルサイム、単結晶X線回折、Al/Si秩序配置

Keywords: analcime, single-crystal X-ray diffraction, Al/Si ordered distribution

# Artinite, $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_3$ の秩序配列の再検討

## Reexamination of the crystal structure of artinite, $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , with two-dimensional disorder

\*山本 弦一郎<sup>1</sup>、興野 純<sup>1</sup>

\*Gen-ichiro Yamamoto<sup>1</sup>, Atsushi Kyono<sup>1</sup>

1. 筑波大学生命環境

1. Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

### 【はじめに】

炭酸マグネシウム水和物には、多様な相が存在する (Hopkinson et al. 2012). その中で、artiniteは結晶構造中で $\text{H}_2\text{O}$ 基と $\text{CO}_3$ 基が無秩序配列する極めてユニークな構造を持つことが知られている (Akao and Iwai 1977). しかしながら、その特異性について十分な検討はなされていない. そこで、本研究ではartiniteの結晶構造中で $\text{H}_2\text{O}$ 基と $\text{CO}_3$ 基が無秩序配列しているのか、秩序配列しているのかを解明するという目的のもとに実験を行った.

### 【実験方法】

実験には、天然のartinite (San Benito, USA) を用い、高輝度単結晶自動X線回折装置 (Bruker APEXII ULTRA) により測定を行った. 単結晶構造解析は、固有位相決定法により原子位置を決定し、最小二乗プログラムShelxl-97 (Sheldrick 1997) により原子位置の精密化を行った. また、結晶構造解析は、無秩序配列モデルと秩序配列モデルについてそれぞれ行った. 第一原理計算は、汎用量子化学計算プログラムGaussian 09 (Frisch et al. 2009) を用いた. 波動関数には密度汎関数 (DFT), 基底関数には6-31Gを用いて有効電荷解析を行った.

### 【結果】

Artiniteは、単斜晶系、空間群 $C2/m$ 、格子定数は、 $a=16.468(8) \text{ \AA}$ ,  $b=3.1352(15) \text{ \AA}$ ,  $c=6.184(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta=98.702(5)^\circ$ であった.  $\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ の無秩序配置モデルで結晶構造を精密化した結果、 $R_1=0.0339$ ,  $wR_2=0.0937$ ,  $\text{Goof}=1.013$ であった. 一方で、 $\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ を秩序配置モデルで結晶構造を精密化した結果、構造精密化をすることができなかった. 第一原理計算により、無秩序配列モデルの電荷分布を計算した結果、 $\text{CO}_3$ 基同士が隣り合うO原子の電荷が-0.378, 隣り合わないO原子の電荷が-0.721,  $\text{MgO}_6$ 八面体に配位しているO原子の電荷が-0.845, C原子の電荷が1.296となった.

### 【考察】

Akao and Iwai (1977)では、artiniteの結晶構造中で $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_3$ は無秩序配列していると結論付けている. 本研究の結果は、彼らの結果を支持するものとなった. Mgの配位多面体の結合距離( $\text{\AA}$ )は、2.0345(9) ( $\times 2$ ), 2.0610(13), 2.1641(9) ( $\times 2$ ), 2.0135(13), Cの結合距離( $\text{\AA}$ )は、1.227(3), 1.2920(18) ( $\times 2$ )であり、この結合距離は、Akao and Iwai (1977)の結果と類似している. 一方、配位多面体の歪みを他のマグネシウム炭酸塩と比較すると、Nesquehonite  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と Hydromagnesite  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と同様にMagnesite  $\text{MgCO}_3$ の配位多面体に比べ歪んでいることがわかる. また、第一原理計算の結果は、 $\text{CO}_3$ 基同士の隣り合うO原子の有効電荷が隣り合わないO原子の有効電荷より小さくなっており、O原子同士の反発が抑制されていることを示唆する. このことは、無秩序配列している場合に $\text{CO}_3$ 基同士が隣り合えることを示している.

キーワード : Artinite、無秩序配列、単結晶構造解析、第一原理計算

Keywords: Artinite, disordered configuration, single crystal structure analysis, ab initio calculation

## Experimental investigation of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system in air

\*Pierre Hudon<sup>1</sup>, In-Ho Jung

1. McGill Univ.

Arsenic is notoriously harmful to the environment. In numerous deposits and mining concentrates, it is usually present in the form of sulfides such as arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>), arsenides such as loellingite (FeAs<sub>2</sub>) and nickeline (NiAs), arsenates such as scorodite (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), annabergite (Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) and erythrite (Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) and solid solution in ore minerals such as chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>), pyrite (FeS<sub>2</sub>), and sphalerite (Zn, Fe)S, for example. Currently, scorodite is the mineral of choice to immobilize arsenic from mine wastes because it has a very low solubility in water. Scorodite is also the most common arsenate known in nature where it is found in hydrothermal deposits and as a secondary mineral in gossans. Unfortunately, there is a lack of information in the literature regarding arsenate systems, which hamper the understanding of the complex chemical reactions involved in their genesis. In the last decades, much effort has thus been devoted to determine the thermodynamic properties and phase relations of arsenates in hydrous and anhydrous conditions. In this regard, the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system is of particular interest because it contains the compound FeAsO<sub>4</sub>, the anhydrous analog of scorodite. Surprisingly though, the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is still poorly known. This is due to the hygroscopic nature, slow kinetics, and high volatility of its phases, and to the presence of iron, which prevent the use of platinum crucibles at high temperature. The first (and only) experimental investigation of the whole phase diagram was performed by Kasenov and Mustafin [*Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 1997, 42, 1598-1599] using differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) up to 1100 °C. Unfortunately, experiments were performed in sealed but evacuated (to 10<sup>-6</sup> bar, i.e. 10<sup>-3</sup> mm Hg) silica crucibles and as a result, evaporation probably occurred during the runs. Moreover, the silica crucibles may have reacted with the starting materials, modifying the melting point of the solid phases and the oxidation state of both As and Fe in the system. Consequently, the experimental data collected by Kasenov and Mustafin (1997) may have produced a very different phase diagram than the one expected in air. To determine the correct Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase diagram in air and minimize most of the problems cited above (hygroscopicity, slow kinetics, high volatility, and presence of Fe reacting with crucibles), we prepared dry starting materials, carried out long duration experiments (up to 36 days) with non-evacuated sealed Au<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> crucibles up to 1000 °C using the quenching method and accomplished phase characterization using XRD, backscattered electron (BSE) imaging, and electron probe microanalysis (EPMA). Based on our experiments, new subsolidus phase relations are proposed for the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase diagram in air, which are significantly different from the ones published earlier by Kasenov and Mustafin (1997). We also report the existence of a new compound, Fe<sub>6</sub>As<sub>4</sub>O<sub>19</sub> (F<sub>3</sub>A<sub>2</sub>), which is a potential candidate for arsenic sequestration.

Keywords: Phase diagram, Iron arsenates, Scorodite, Fe<sub>6</sub>As<sub>4</sub>O<sub>19</sub>

# HARECXS法を用いた珪線石の微小領域におけるAl/Si秩序度の定量的決定

## Quantitative determination of Al/Si-order parameter in sillimanite from micrometric region using HARECXS method

\*伊神 洋平<sup>1</sup>、栗林 貴弘<sup>2</sup>、三宅 亮<sup>1</sup>

\*Yohei Igami<sup>1</sup>, Takahiro Kuribayashi<sup>2</sup>, Akira Miyake<sup>1</sup>

1. 京都大学大学院理学研究科、2. 東北大学大学院理学研究科

1. Graduate School of Science, Kyoto University, 2. Graduate School of Science, Tohoku University

Sillimanite is one of the polymorphs of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  which are valuable as indicators of pressure and temperature. Structure of sillimanite consists of  $\text{AlO}_6$  octahedral chains and  $\text{Si}/\text{AlO}_4$  tetrahedral double chains parallel to the *c*-axis. Although the tetrahedral Si/Al ions are normally ordered, a possibility of its disordering at high temperatures has been suggested (e.g. Zen, 1969). However, the Al/Si-order parameter of sillimanite has not been successfully quantified. The main problems are that one is the difficulty of separating mullite ( $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ ,  $x \approx 0.17-0.59$ ) from sillimanite, because mullite is very similar to sillimanite crystallographically, and another is the difficulty to distinguish Al from Si using XRD experiments because of similarity of their X-ray scattering factor.

On the other hand, Atom location by channeling-enhanced microanalysis (ALCHEMI) using TEM-EDS was carried out for determination of Al/Si-order parameter in orthoclase by Taftø & Buseck (1983). By ALCHEMI, it can distinguish the elements with similar atomic number, e.g. Al and Si, and it can be quantified the Al/Si-order parameter from the only sillimanite micrometric region. Furthermore, HARECXS (High Angular Resolution Electron Channeling X-ray Spectroscopy), which was developed from ALCHEMI recently (e.g. Soeda, 2000; Yasuda *et al.*, 2006), provides more quantitative information, because of many EDS measurements by varying the direction of incident electron beam. In this study, therefore, HARECXS experiments were carried out on sillimanite to establish the determination procedure for the Al/Si-order parameter in sillimanite.

Sillimanite crystals in Rundvågshetta, East Antarctica, which are homogeneous without characteristic textures, were examined using TEM-EDS (JEOL JEM-2100F, JED-2300T). HARECXS profiles were obtained by collecting X-ray signals as a function of electron-beam direction. The Al/Si-order parameter was determined by comparison between the obtained HARECX profiles and simulated HARECXS profiles by program ICSC (Oxley & Allen, 2003). Additionally, CBED (convergent-beam electron diffraction) patterns were also obtained to estimate sample thickness. Moreover, single crystal X-ray diffraction experiment using an automated four-circle X-ray diffractometer (Rigaku, AFC-7S, Tohoku Univ.) with  $\text{MoK}\alpha$  Radiation ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) was also carried out in order to evaluate the result obtained by HARECXS.

As the result, the HARECXS profiles were successfully obtained from  $1.5 \mu\text{m}$  diameter region. For quantitative analysis, two types of profiles were simulated; a profile of ordered sillimanite and that of disordered sillimanite, using the sample thickness determined by CBED. The experimental profiles were successfully fitted to linear combination of the two simulated profiles, and Al/Si-order parameter was determined. The determined results of 18 measurements were converged around 0.80 regardless of sample thickness. However, single crystal XRD experiment showed the Al/Si-O bond distances corresponding to the Al/Si-order parameter of 0.88. The discrepancy are thought to be caused by estimation error of absorption coefficient of incident electron for sillimanite which is one of the simulation parameter to affect the HARECXS simulation. It suggests that the additional absorption should be required for more precise simulation.

The above analytical procedure was also successfully applied to experimentally heat-treated sillimanite,



avoiding mullite or glasses formed by heat-treatment. Furthermore, the HARECXS method can also apply to various other minerals to determine site occupancies and estimate formation environment.

キーワード：アルケミ法、高角度分解能電子チャネリングX線分光法、珪線石、秩序度、透過型電子顕微鏡  
Keywords: ALCHEMI, HARECXS, sillimanite, order parameter, TEM

## Melting relations in the system of $\text{MgSiO}_3$ – $\text{SiO}_2$ at high pressures

\*森口 拓弥<sup>1</sup>、米田 明<sup>1</sup>、伊藤 英司<sup>1</sup>

\*Takuya Moriguti<sup>1</sup>, Akira Yoneda<sup>1</sup>, Eiji Ito<sup>1</sup>

1. 岡山大学惑星物質研究所

1. Institute for Planetary Materials, Okayama University

Melting relations in the  $\text{MgO}$ – $\text{SiO}_2$  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  $\text{MgO}$  to  $\text{MgSiO}_3$ , 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 ( $\sim 0.85$ ).

In this context, melting relations on compositions more  $\text{SiO}_2$  enriched than  $\text{MgSiO}_3$  are indispensable to clarify the mantle fraction. However, available information regarding phase relations in the system  $\text{MgSiO}_3$ – $\text{SiO}_2$  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  $\text{MgO}$ – $x\text{SiO}_2$  ( $x = 0.8$  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<sup>1</sup>、大藤 弘明<sup>1</sup>、平井 寿子<sup>2</sup>、大竹 道香<sup>3</sup>、山本 佳孝<sup>3</sup>

\*Hirokazu Kadobayashi<sup>1</sup>, Hiroaki Ohfuji<sup>1</sup>, Hisako Hirai<sup>2</sup>, Ohtake Michika<sup>3</sup>, Yoshitaka Yamamoto<sup>3</sup>

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, Ritssho 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<sup>1,2</sup>、黃 文正<sup>1</sup>、謝 文斌<sup>2</sup>

\*Keng-Hsien Chao<sup>1,2</sup>, Wen-Cheng Owen Huang<sup>1</sup>, Wen-Pin Hsieh<sup>2</sup>

1. 台灣中央大學、2. 台灣中央研究院

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、スピン転移、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<sup>1</sup>\*Masami Kanzaki<sup>1</sup>

1. 岡山大学惑星物質研究所

1. Institute for Planetary Materials, Okayama University

protoenstatite( $\text{MgSiO}_3$ )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 $\text{MgSiO}_3$ 試料を $^{29}\text{Si}$  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 $\text{MgO}$ と $\text{SiO}_2$ 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 $\text{MgSiO}_3$ 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, 20

Lee, W.E. and Heuer, A.H. (1987) J. Am. Ceram. Soc., 70, 349

Reynard, B. et al. (2008) J. Euro. Ceram. Soc., 28, 2459

Xue, 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の組み合わせによる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<sup>1</sup>、大平 俊明<sup>1</sup>

\*Toru Sugawara<sup>1</sup>, Toshiaki Ohirra<sup>1</sup>

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 $87.3 \pm 7.0$  kJ/molおよびAnorthiteの急冷ガラスについて $83.4 \pm 6.5$  kJ/molと求まった。また、アニールしたanorthiteガラスについては $78.0 \pm 8.5$  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 $138.7 \pm 7.0$  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 $145.0 \pm 6.5$  kJ/mol、アニールガラスの値を用いたときは $146.1 \pm 7.5$  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（ $137.0 \pm 7.0$  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℃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<sup>2</sup>、\*桑原 義博<sup>1</sup>、大塚 佳亮<sup>2</sup>、槇尾 雅人<sup>2</sup>

Wen Liu<sup>2</sup>, \*Yoshihiro Kuwahara<sup>1</sup>, Keisuke Ootsuka<sup>2</sup>, Masato Makio<sup>2</sup>

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℃から40℃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。BaSO<sub>4</sub>過飽和溶液もまた、AFM観察直前に、分析用高純度Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> およびBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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)℃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Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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℃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℃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<sup>1,2</sup>、吉朝朗 朗<sup>1</sup>、ネスポロ マッシモ<sup>2</sup>、本宮 秀朋<sup>1</sup>、磯部 博志<sup>1</sup>、奥部 真樹<sup>3</sup>、有馬 寛<sup>3</sup>、杉山 和正<sup>3</sup>

\*Tsubasa Tobase<sup>1,2</sup>, Akira Yoshiasa<sup>1</sup>, Massimo Nespolo<sup>2</sup>, Hidetomo Hongu<sup>1</sup>, Hiroshi Isobe<sup>1</sup>, Maki Okube<sup>3</sup>, Hiroshi Arima<sup>3</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>3</sup>

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

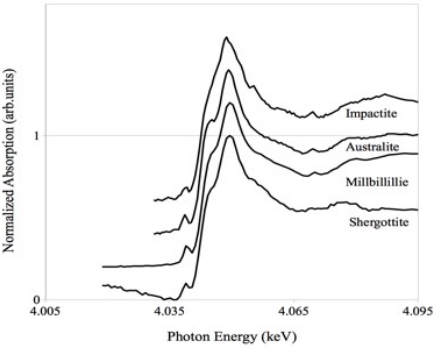
Tobase et al., (2016), IOP Conference series, 712, 012095.

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

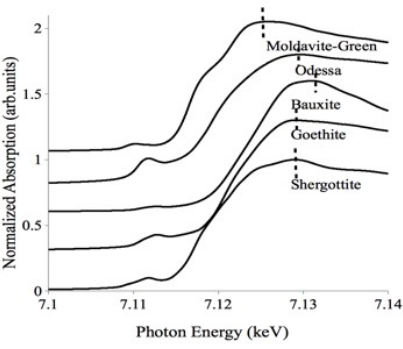
Okudera et al., (2012), J. Miner. Petro. Sci., 107, 127-132.

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

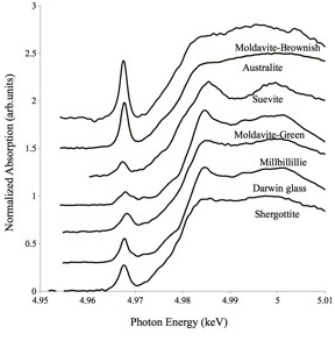
Keywords: Shergottite, Local structure of Ca, Ti, Fe, XANES, EXAFS, Fusion glass



(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<sup>1</sup>

\*Yasunori Miura<sup>1</sup>

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 Gong<sup>1</sup>, 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 resedimentation 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,  $\text{TiO}_2$  vs.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and Zr/ $\text{TiO}_2$  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<sup>1</sup>、浅野 奈津子<sup>1</sup>、鍵 裕之<sup>2</sup>

\*Hiroaki Ohfuji<sup>1</sup>, Natsuko Asano<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>2</sup>

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 ( $-25\sim-30\text{‰}$ ), 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  $\text{H}_2\text{O}$ -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

# CaO<sub>8</sub> and MgO<sub>8</sub> clustering in Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> garnet in diamond-bearing dolomite marble from the Kokchetav Massif

\*竹林 知大<sup>1</sup>、齋藤 武明<sup>2</sup>、坂巻 邦彦<sup>1</sup>、鈴木 啓士<sup>2,1</sup>、小笠原 義秀<sup>2,1</sup>

\*Tomohiro Takebayashi<sup>1</sup>, Takeaki Saito<sup>2</sup>, Kunihiro Sakamaki<sup>1</sup>, Hiroshi Suzuki<sup>2,1</sup>, Yoshihide Ogasawara<sup>2,1</sup>

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. Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub>) 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 Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> 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 Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> is Grs<sub>44</sub>Prp<sub>42</sub>Alm<sub>10</sub>. No exsolution and no symplectite were observed.

We conducted laser Raman spectrometry on this Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> garnet in the Kokchetav UHP dolomite marble. Among the obtained Raman bands at 366, 556, and 903 cm<sup>-1</sup>, we focused on the band at 366 cm<sup>-1</sup> that was assigned to R(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>. FWHM of this band was significantly large (24.5 cm<sup>-1</sup>), compared to those of Prp (14.3 cm<sup>-1</sup> at 365 cm<sup>-1</sup>) and Grs (14.0 cm<sup>-1</sup> at 372 cm<sup>-1</sup>). Such a large FWHM of Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> garnet suggested that two kinds of R(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> 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 SiO<sub>4</sub> tetrahedron is surrounded by six dodecahedra XO<sub>8</sub> (Geiger, 2013). A SiO<sub>4</sub> tetrahedron of grossular surrounded by six CaO<sub>8</sub>, and that of pyrope by six MgO<sub>8</sub>. The observed overlapping of two R(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> bands corresponding to Grs and Prp indicates two modes for R(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> in a single Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> crystal; R(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> of SiO<sub>4</sub> surrounded by six CaO<sub>8</sub> (CaO<sub>8</sub> clustering around SiO<sub>4</sub>) and that by six MgO<sub>8</sub> (MgO<sub>8</sub> clustering around SiO<sub>4</sub>). Such clustering stabilized garnet of ca. Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub>, 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 Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> 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-Pyropes Garnet、 Ultrahigh-pressure、 diamond、 Laser Raman spectroscopy、 clustering、 Kokchetav

Keywords: Grossular-Pyropes 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<sup>1</sup>、小暮 敏博<sup>1</sup>、菊池 亮佑<sup>1</sup>、宮脇 律郎<sup>2</sup>、湯口 貴史<sup>3</sup>

\*Takahiro Ishii<sup>1</sup>, Toshihiro Kogure<sup>1</sup>, Ryosuke Kikuchi<sup>1</sup>, Ritsuro Miyawaki<sup>2</sup>, Takashi Yuguchi<sup>3</sup>

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



## Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> garnet-bearing composite inclusion in Cr-rich pyrope from Garnet Ridge, the Colorado Plateau

\*鈴木 啓士<sup>1,2</sup>、竹林 知大<sup>2</sup>、齋藤 武明<sup>1</sup>、坂巻 邦彦<sup>2</sup>、小笠原 義秀<sup>1,2</sup>

\*Hiroshi Suzuki<sup>1,2</sup>, Tomohiro Takebayashi<sup>2</sup>, Takeaki Saito<sup>1</sup>, Kunihiro Sakamaki<sup>2</sup>, Yoshihide Ogasawara<sup>1,2</sup>

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 Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> composition is very rare in nature because of the large difference in ionic radii between Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>. 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 Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> garnet as a constituent of composite inclusions in pyrope-rich garnet in kimberlitic diatremes. In the Kokchetav UHP Massif, Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> garnet is a major constituent mineral of UHP dolomite marble, and contains abundant microdiamonds. Takebayashi *et al.* (2017) has stated that CaO<sub>8</sub> and MgO<sub>8</sub> clustering around a SiO<sub>4</sub> tetrahedron stabilized ca. Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> compositions on the basis of the overlapping of R(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> Raman bands corresponding to Grs (372 cm<sup>-1</sup>) and Prp (364 cm<sup>-1</sup>), 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 Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> 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 lherzolite 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 Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> garnet, and focused on the band attributed to R(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> at 365 cm<sup>-1</sup>. The overlapping of R(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> bands corresponding to Grs and Prp in a single Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> crystal was observed. Our results of Raman spectrometry were consistent with those of the Kokchetav Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> 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 Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> 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 Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> garnet described by Wang *et al.* (2000) could have formed by the same process from trapped carbonate-silicate melt, and the inclusion Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> garnet was not in equilibrium with the host pyrope-rich garnet. Their interpretation about the genesis of Grs<sub>50</sub>Prp<sub>50</sub> 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-pyrope garnet, Garnet Ridge, Kimberlite, Laser Raman spectroscopy, Colorado Plateau, Cr-rich pyrope

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