

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03782

研究課題名(和文) 鉱物における非晶質化の新しいメカニズム

研究課題名(英文) New mechanism of degrading crystallinity

研究代表者

永島 真理子 (Nagashima, Mariko)

山口大学・大学院創成科学研究科 ・教授

研究者番号：80580274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：天然Cr+Vクリノゾイサイトで観察された放射性元素に起因しない結晶性低下という未知現象に関して、偏光顕微ラマン分光を用いて実態を把握し、その原因と発生メカニズムを検討した。本研究の結果、現象の実態は「原子配列の周期性に乱れない同方位を持つ結晶子が断片化して、それらの境界領域の結晶性が低下している状態」と理解された。結晶子の断片化は、M3八面体のV(+Cr)の分布によって無秩序配向が促進されたOH基の水素イオンが構造内ユニット間の結合を阻害するように作用した結果、規則性のある原子配列に欠陥を生じさせることで発生すると解釈される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然鉱物では含まれる放射性元素の壊変に起因する非晶質化がよく知られており、結晶質固体物質における結晶性の変化は物質の特性を大きく左右する重要な現象である。私は2011年に天然鉱物から放射性元素に起因しない未知の結晶性低下現象を見出したが、当時はそのメカニズムは未解明であった。しかし本研究により、現象の実態を正確に把握することに成功し、さらにその原因や発生メカニズムを提唱するに至った。今後、さらなる検証を要するが、本現象は結晶質物質に普遍的に起こり得るため、本研究成果は天然・合成問わず結晶質物質を扱う分野全体に波及すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Severe structural damage which is not attributed to self-radiation due to radioactive elements was observed in natural Cr+V-bearing clinozoisite. To investigate this phenomenon polarized Raman spectroscopy was applied in this study. This phenomenon is understood as "the fragmentation of the crystalline matter preserving the original atomic arrangement into crystalline nano regions with the non-crystalline boundary". The cause of this phenomenon is that the orientational disorder of the OH group is strongly promoted when the M3 octahedron is partially occupied by V(+Cr), and as a result, the linkages between the structural units are disturbed, leading to the periodicity fault and size reduction of coherent structural domains.

研究分野：鉱物学・結晶学・実験鉱物学

キーワード：結晶質 非晶質 メタミクト ラマン分光 クリノゾイサイト

1. 研究開始当初の背景

天然固体物質の最小単位である「鉱物」中の原子配列や元素分配は、物質が形成された化学的・物理的環境を反映する。鉱物に含まれる元素の種類や原子配列の変化と物性変化の関係を相互に理解することは、その鉱物を含む岩石形成場の推定を可能にするだけでなく、結晶質固体物質の特性に関する知見の蓄積につながる。

鉱物は一般に規則正しい原子配列を持つ結晶質物質だが、ウランやトリウムのような放射性元素を少量でも含むと、その放射壊変によって原子位置の規則性が乱されて変動したり、原子配列が無秩序化して部分的に非晶質化する(=メタミクト化)。これまでの知見では鉱物の部分的非晶質化はメタミクト化によるものとされてきたが、申請者は単結晶 X 線構造解析および高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)を用いたフィンランド Outokumpu 産天然クリノゾイサイト(Czo)の研究で放射性元素に起因しない結晶性低下という新しい非晶質化作用の存在を見出した(Nagashima et al. 2011)。当初、一般に結晶性の高い良結晶として産する Czo の著しい結晶性の低下はメタミクト化によると考えられたが、それは化学分析結果により否定され、HRTEM 観察でもメタミクト結晶で典型的にみられる非晶質化したナノスケールパッチも認められなかった。一方、加熱実験での Czo の結晶性向上は、原物質の原子配列の乱れや破壊を明示したが、その実態や原因は不明であった。結晶質固体物質で普遍的に起こると推定されるこの現象がこれまで見過ごされてきた原因として、発生範囲が限定的で偏光顕微鏡下では認識できないこと(図 1)、結晶性低下は放射性元素に起因すると盲目的に信じられてきたことが挙げられる。したがって、放射性元素に起因しない結晶性の低下という結晶質固体物質の特性を大きく変化させる本現象の実態の把握、原因やメカニズム解明は急務といえる。



図 1 偏光顕微鏡下の結晶性の低下を示すフィンランド産 Czo 結晶 (オープンニコルで淡緑色を呈する)

2. 研究の目的

放射性元素に起因しない原子配列の乱れの実態を詳細な観察や精密な解析で把握し、その原因と発生メカニズムを解明することを目的とする。これにより「放射性元素に起因しない原子配列の無秩序化」の新しいモデルを提案する。

3. 研究の方法

先行研究である Nagashima et al. (2011)で用いた長周期原子配列を対象とする X 線回折を用いた単結晶構造解析および高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)を用いたナノスケールの観察では本現象をとらえることが困難であったため、本研究は前述の 2 つの方法の中間スケールに当たる短周期原子配列を検討するため偏光顕微ラマン分光スペクトル解析を新たに適用した。さらに低結晶化再現実験のためにピストンシリンダー装置を用いた合成実験を行った。

(1) 偏光顕微ラマン分光分析およびスペクトル解析

ドイツ・ハンブルク大学設置の偏光顕微ラマン分光装置(Horiba Jobin-Yvon S.A.S. T64000)を用いてフィンランド Outokumpu 産 Czo の単結晶・薄片試料、さらに比較のため天然 Czo 族鉱物 4 試料、合成 V-Czo (Nagashima et al. 2019)を緑色 ($\lambda = 514.532\text{nm}$)もしくは青色($\lambda = 488.0\text{nm}$)のレーザー光測定した。Czo 族鉱物は *b* 軸方向に伸びた柱状結晶を呈する。測定は伸長方向に対して結晶を縦向きもしくは横向きにした結晶を、入射光の偏光方向(*E_i*)に対して平行もしくは垂直の偏光スペクトルでそれぞれ測定し、次の 3 つのジオメトリから得られたスペクトルを解析した：-

$x(yy)x$ (結晶 $\parallel E_i \parallel E_s$), $-x(yz)x$ (結晶 $\parallel E_i \perp E_s$), $-x(zz)x$ (結晶 $\perp E_i \parallel E_s$), なお y は b 軸に平行, x, z は (010)に対して直行する 2 つの方向でそれぞれ a, c 軸に相当する。これらのスペクトル解析は OriginPro で行われ, ピーク形は Pseudo-Voigt 関数でフィッティングされた。

(2) ピストンシリンダー装置を用いた合成実験

山口大学理学部設置の 16.0mm ピストンシリンダー装置を用いて高温高压合成実験を実施した。フィンランド Outokumpu 産 Czo は Cr と V に富むことが特徴であるため, Cr-Czo, V-Czo および Cr+V-Czo 組成を持つ酸化物およびゲル出発物質を準備した。実験条件は実験温度 600-900°C, 実験圧力 1.2-1.8GPa とし, 実験時間は 70-261 時間である。温度は Pt/Pt₈₇Rd₁₃ 熱電対を用いて制御され, 実験中の温度・圧力の変動は ±1% 以内である。実験生成物はエポキシ樹脂に埋め込んで鏡面研磨した後に, 山口大学機器分析実験施設の電子線マイクロプローブアナライザー (EPMA, JEOL JXA-8230) で相同定および組成分析を行った。

4. 研究成果

(1) 合成実験

Cr-Czo 合成実験

Cr-Czo は申請者によって初めて合成成功が報告されたが(600-800°C, 1.2-1.5GPa: Nagashima et al. 2009), ゲル出発物質から得られた結晶は <1μm の極細粒粉末状であったため, 本研究では偏光ラマン分光に適した大きさの結晶を得ることが求められた。本研究では良結晶を得るために酸化物混合物を用いて実験を試みたが, いずれの条件でも Cr-Czo は合成されなかった。これは天然の Cr に富む岩石でも観察される Cr の不動性に起因すると考えられる (e.g. Torres-Ruiz et al. 2003)。

V-Czo 合成実験

600-800°C, 1.2-1.5GPa の条件下で $Ca_{2.0}Al_{2.0}V_{1.0}Si_{3.0}O_{12.5}$ 組成を持つ酸化物混合物を出発物質に用いて V-Czo の合成実験を行い, 1.35GPa, 700°C および 1.5GPa, 800°C の条件下で合成に成功した (図 2, Nagashima et al. 2019)。合成 V-Czo は, X 線単結晶法を用いた結晶化学的検討では, 長周期原子配列の観点からは結晶質であった (Nagashima et al. 2019)。偏光顕微ラマン分光分析の結果は次頁(2)で述べる。



図 2 合成 V-Czo (Run20: 1.5GPa, 800°C, 261h)

Cr+V-Czo 合成実験

の実験で得られた Cr と V の挙動の違いに関する知見, さらにフィンランド産天然 Czo の化学的特徴や生成条件などを考慮して Cr と V を含む Czo の合成実験を行った。 $Ca_{2.0}Al_{2.5}Cr_{0.25}V_{0.25}Si_{3.0}O_{12.5}$ 組成を持つ酸化物混合物を出発物質として, 1.5GPa, 800°C の条件下で実験したところ, Czo は最も卓越する相として合成されたが, 石英, Cr⁶⁺を含むクロム酸塩, V⁵⁺を含むバナジン酸塩が共生する。Czo 中の Cr 含有量は 0.1-0.2 apfu (= atoms per formula unit), V 含有量は <0.05 apfu であった。酸素分圧を制御するために少量の炭素を混合した出発物質を用いた実験(Run CrV07: 1.8GPa, 900°C, 240h)の結果, 実験生成物に含まれるクロムとバナジウムは 3 価のみで酸素分圧の制御に成功したが, その組み合わせと化学組成は Czo (Cr_{0.07-0.18}+V_{0.08-0.19} apfu), ざくろ石 (Cr_{0.18-0.56}V_{0.46-0.69} apfu) > Al₂O₃ (未反応物質) > 石英,

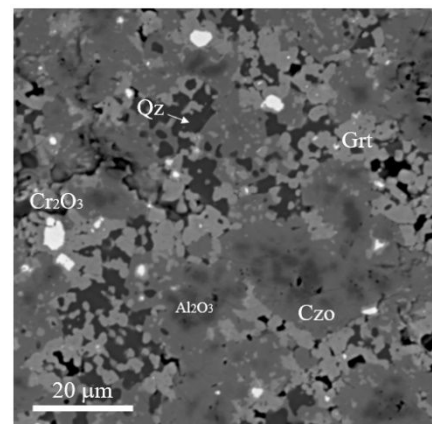


図 3 Run CrV07 の実験生成物 (Czo クリノゾイサイト, Grt ざくろ石, Qz 石英)

Cr₂O₃であった(図3)。ざくろ石が相対的に高 Cr, V 含有量を示すことは天然の産状と類似する。また Czo, ざくろ石の粒径はいずれも 5μm 程度で偏光ラマン分光に適した結晶を得ることができなかった(図3)。

合成実験 1 では初めて V-Czo の合成に成功した。一方, 合成実験 2 では偏光顕微ラマン分光分析に適した結晶を得ることができなかった。実験 2 に関しては今後も継続的に検討する。

これらの実験を通じて, Cr と V の挙動の違いが明らかとなり(合成実験 2), Cr+V-Czo の安定領域や共生相との関係や酸素分圧の影響を評価することができた(合成実験 1)。これは天然における形成条件を理解するための重要な成果といえる。

(2) 偏光顕微ラマン分光分析

薄片中の組成の異なる Cr+V-Czo (Czo-ts1 = 0.14Fe³⁺, Czo-ts2 = 0.46Cr+0.14V+0.02Fe³⁺, Czo-ts3 = 0.66Cr+0.45V+0.02Fe³⁺)のスペクトルを測定したところ, Cr+V 含有量の増加に伴いピークの半価幅の増加と S/N 比の低下を示した(図4)。このことは Cr+V 含有量の増加が構造欠陥を引き起こし, 結晶性が低下させることを示唆する。Cr+V を含む Czo 自形結晶から得られた偏光ラマンスペクトルは, ピークの半価幅が比較的大きく, 図4の Czo-ts2 と Czo-ts3 の中間に相当したこ

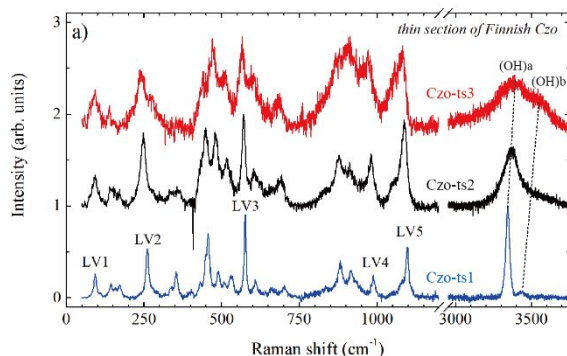


図4 Outokumpu 産 Cr+V-Czo の顕微ラマンスペクトル (Nagashima et al., 2021) . Cr+V 含有量は Czo-ts1 (下段), -ts2(中段), -ts3(上段)の順に増加 .

とから, 結晶性は低下していることがわかる。この自形結晶から得られた3つのジオメトリで測定したラマンスペクトルは明らかに互いに異なる。このことは Czo 結晶構造の原子配列の周期性が保たれていることを示す。したがって, Cr+V-Czo 自形結晶は多くの欠陥を持つ結晶質であると解釈できる。また2つの O-H 伸縮振動に帰属されるピーク OHa, OHb は, M3 八面体中の Cr+V 含有量増加に伴って半価幅の増加, 高波長側へのシフト, OHb ピークの相対強度の上昇が観察された(図4)。

次にバナジウムが Czo 結晶構造および O-H 結合に与える影響を検討するために(1) で得られた合成 V-Czo のラマンスペクトルを測定したところ, 3本の O-H ピークが観測された。解析の結果, 2本のピークが O10-H...O4 に, 1本が O10-H...O2 に帰属された。一般に Czo 構造中の水素結合は O10-H...O4 であることが知られている。2本の O10-H...O4 ピークは, M3 八面体にバナジウム, もしくはアルミニウムが分布する場合の異なる水素結合距離を反映している。一方, O10-H...O2 の発現は M3 八面体へのバナジウムの分布が, O10-H 結合の無秩序配向を促し, 一般に水素結合を形成する H...O4 に加えて, H...O2 結合を促進すると考えられる。さらに水素は無秩序化の進行に伴い, 構造内のユニットの結合を障害し, それが伝搬することで結晶質部の断片化が引き起こされると解釈できる。また V-Czo の 100cm⁻¹ 付近のピークが天然 Czo 族鉱物 4 試料でみられる同ピークと比べて半価幅が非常に大きいことも V-Czo における構造の部分的な無秩序化を支持する。

(3) 考察

偏光ラマン分光スペクトルの詳細な解析の結果, Czo 構造内の M3 八面体にバナジウムが存在する場合, OH 基を形成する水素イオンの無秩序配向が促進されることを見出した。さらに無秩序化した水素イオンが構造内ユニットの結合を障害することで原子配列の規則性の欠陥および周期性低下が引き起こされ, 最終的に結晶子の断片化に至るというメカニズムが提唱された

(Nagashima et al. 2021)。したがって、フィンランド Outokumpu 産 Cr+V-Czo 結晶は、構造内ユニットの結合が阻害された部分(= 非晶質部)と規則正しい原子配列が保持された結晶質部(= 結晶子)の断片とから成ると解釈できる。結晶質部は原子配列の規則性や方向を維持するため、断片化していても X 線回折でマクロに評価した際には結晶質と認識される。一方、ナノスケールで観察した際も断片内部を観察した場合、結晶質であるため規則正しい格子縞が観察される。結晶性の低下がみられる Cr+V-Czo 単結晶のラマンスペクトルの 3 つのジオメトリで異なるスペクトルが得られたことは Czo 構造の原子配列の規則性の保持を支持する。したがって、既存の X 線回折法および HRTEM 観察と新たに得られた偏光顕微ラマン分光スペクトル解析結果に基づき、フィンランド Outokumpu 産 Czo で観察された現象は「原子配列の周期性に乱れない同方位を持つ結晶子が断片化し、それらの境界領域である粒間相の結晶性が低下している状態」と理解される。

通常、6 配位で近いイオン半径を持つ V^{3+} と Fe^{3+} ($VI V^{3+} = 0.64 \text{ \AA}$, $VI Fe^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$, Shannon, 1976) は結晶構造内での似た挙動が推定されるにも関わらず、水素の顕著な無秩序配向は M3 八面体に Fe^{3+} が存在する天然 Czo および緑簾石では観察されなかった。両元素は類似したイオン半径を持つが、一方、化学結合の観点から違いがみられる。バナジウムは鉄に比べて相対的に電気陰性度の値が低いため ($V = 1.63$, $Fe = 1.83$, Pauling 1932), V-O 結合は Fe-O 結合よりも相対的にイオン結合性が高い。また V^{3+} , Fe^{3+} が配位する Czo 結晶構造の M3 八面体の幾何学的な特徴として、原子間距離、結合角の変形度がともに大きいことが知られている。今回観察された現象は、バナジウムと鉄の化学結合の特性の違いと Czo 構造の幾何学的特性の相互作用により発生したと考えられるが、クロムなど他の元素の影響を明らかにすることでさらに理解を深めて規則性を見出すことが今後の課題であり、結晶質固体物質に適用可能な一般則の確立を目指す。

フィンランド Outokumpu 産含 Cr+V クリノゾイサイトで観察された放射性元素に起因しない結晶性低下の現象は結晶質物質には普遍的に起こり得る現象であり、本申請課題で得られた成果は結晶質固体物質を用いる様々な分野への波及が期待される。また、今回解明されたメカニズムに基づく OH 基をもつ結晶質固体物質での本現象発現が予想されるため、例えば、沈み込み帯における含水鉱物からの脱水反応との関連が想定される。さらに本研究は、結晶質固体物質の性状を正確に理解するために長周期・短周期・ナノスケールなど多様なオーダーで多角的に観察・評価する必要があることを示している。

引用文献

- Nagashima et al. 2011 *Eur. J. Miner.* 23, 731-743
Nagashima et al. 2019 *Phys. Chem. Miner.* 46, 63-76
Nagashima et al. 2021 *Phys. Chem. Miner.* 48, article no. 5
Pauling 1932 *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 3570-3582
Shannon 1976 *Acta Crystallogr.* A32, 751-767
Torres-Ruiz et al. 2003 *Miner. Mag.* 67, 517-533

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 4件／うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Nagashima, M., Morishita, Y., Imoto, Y., Imaoka, T.	4. 巻 116
2. 論文標題 Ore and skarn mineralogy of the Eboshi deposit of the Naganobori copper mine, Yamaguchi, Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 26 ~ 44
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.200818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nagashima, M., Armbruster, T., Nishio-Hamane, D., Mihailova, B.	4. 巻 48
2. 論文標題 The structural state of Finnish Cr- and V-bearing clinozoisite: insights from Raman spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Minerals	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00269-020-01129-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Imaoka, T., Kimura, J-I., Chang, Q., Ishikawa, T., Nagashima, M., Takeshita, N.	4. 巻 116
2. 論文標題 Chemical and lithium isotope characteristics of murakamiite and Li-rich pectolite from Iwagi Islet, Southwest Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 9 ~ 25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.200721	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nagashima, M., Sano, Y., Kochi, T., Akasaka, M., Sano-Furukawa, A.	4. 巻 115
2. 論文標題 Crystal chemistry of Sr-rich piemontite from manganese ore deposit of the Tone mine, Nishisonogi Peninsula, Nagasaki, southwest Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 391 ~ 406
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.191122	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nagashima, M., Armbruster, T., Akasaka, M., Sano-Furukawa, A., Nishio-Hamane, D., Malsy, A., Imaoka, T., Nakashima, K.	4. 巻 47
2. 論文標題 Multi-methodical study of the Ti, Fe ²⁺ and Fe ³⁺ distribution in chevkinite-subgroup minerals: X-ray diffraction, neutron diffraction, ⁵⁷ Fe Moessbauer spectroscopy and electron-microprobe analyses	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Minerals	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00269-020-01096-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nagashima, M., Fukuda, C., Matsumoto, T., Imaoka, T., Odicino, G., Armellino, G.	4. 巻 32
2. 論文標題 Aluminosugilite, KNa ₂ Al ₂ Li ₃ Si ₁₂ O ₃₀ , an Al-analogue of sugilite, from the Cerchiara mine, Liguria, Italy.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Mineralogy	6. 最初と最後の頁 57-66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/ejm-32-57-2020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Endo, S., Nagashima, M., Enami, M.	4. 巻 114
2. 論文標題 Crystal chemistry and Raman spectroscopy of momoiite from Japan.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 161-169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.190219	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Akasaka, M., Takasu, Y., Handa, M., Nagashima, M., Hamada, M., Ejima, T	4. 巻 83
2. 論文標題 Distribution of Cr ³⁺ between octahedral and tetrahedral sites in synthetic blue and green (CaMgSi ₂ O ₆) ₉₅ (CaCrAlSiO ₆) ₅ -diopsides.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Mineralogical Magazine	6. 最初と最後の頁 497-505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1180/mgm.2019.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagashima, M., Nishio-Hamane, D., Nakano, N., Kawasaki, T.	4. 巻 46
2. 論文標題 Synthesis and crystal-chemistry of mukhinite, V-analogue of clinozoisite on the join Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)-Ca ₂ Al ₂ VSi ₃ O ₁₂ (OH).	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Minerals	6. 最初と最後の頁 63-76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00269-018-0988-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagashima, M., Nishio-Hamane, D., Nakano, N., Kawasaki, T.	4. 巻 46
2. 論文標題 Synthesis and crystal chemistry of mukhinite, V-analogue of clinozoisite on the join Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)-Ca ₂ Al ₂ VSi ₃ O ₁₂ (OH)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Minerals	6. 最初と最後の頁 63 ~ 76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00269-018-0988-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagashima, M., Matsumoto, T., Yamada, T., Takizawa, M., Momma, K.	4. 巻 113
2. 論文標題 Crystal chemistry of poppiite, V-analogue of pumpellyite, from the Komatsu mine, Saitama Prefecture, Japan	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 251 ~ 262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.180613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nagashima, M., Imaoka, T., Fukuda, C., Pettke, T.	4. 巻 30
2. 論文標題 Relationship between cation substitution and hydrogen-bond system in hydrous pyroxenoids with three-periodic single-chain of SiO ₄ tetrahedra: pectolite, murakamiite, marshallsusmanite, serandite and tanohataite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Mineralogy	6. 最初と最後の頁 451 ~ 463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1127/ejm/2018/0030-2744	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 永島真理子・井本裕二・森下幸菜
2. 発表標題 山口県美祢市長登銅山烏帽子坑に産するコバルト鉱石
3. 学会等名 日本鉱物科学会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nagashima, M., Nishio-Hamane, D., Nakano, N., and Kawasaki, T.
2. 発表標題 Crystal chemistry of synthetic mukhinite, V-analogue of clinozoisite, on the join $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ - $Ca_2Al_2VSi_3O_{12}(OH)$
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合 2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nagashima, M., Imaoka, T., Fukuda, C., and Pettke, T.
2. 発表標題 Crystal chemistry of hydrous pyroxenoids with three-periodic single-chain of SiO_4 tetrahedra.
3. 学会等名 IMA2018 Melbourne, Australia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スイス	University of Bern			
ドイツ	University of Hamburg			