

高温高压 XAFS 測定による SrGeO₃ 融体の圧力誘起局所構造変化のその場観察

In situ XAFS study on pressure-induced local structure change of SrGeO₃ melt

有馬 寛[1]; 大高 理[1]; 福井 宏之[2]; 内海 渉[3]; 片山 芳則[3]; 吉朝 朗[4]

Hiroshi Arima[1]; Osamu Ohtaka[1]; Hiroshi Fukui[2]; Wataru Utsumi[3]; yoshinori katayama[3]; Akira Yoshiasa[4]

[1] 阪大・理・宇宙地球; [2] 岡大・固地研; [3] 原研・関西研; [4] 熊本大・理

[1] Earth and Space Science, Osaka Univ; [2] ISEI, Okayama Univ.; [3] JAERI; [4] Sci., Kumamoto Univ.

地球の進化やダイナミクスにはシリケート融体（マグマ）の密度や粘性等の物性が密接に関わっている。近年、マグマのモデル物質としての各種シリケートメルトについて高压下での粘性や密度の測定が行われており、それら物性の圧力変化とさらには物性の変化と融体の構造の関心に興味もたれている。しかし高压下でのシリケートメルトの構造の解明は実験的困難さから進んでおらず、顕著な構造変化は観察されていない。我々はこれまでにシリケートのアナログ物質として Li₂Ge₄O₉ 組成のジャーマネート融体について高压下での構造変化を XAFS 法によって直接観察し、3-4 GPa 間での急激な配位数変化を発見した。本研究では地球内部を構成する主要物質である MgSiO₃、CaSiO₃ のアナログ物質として SrGeO₃ ジャーマネートに着目し、高温高压 XAFS 測定によって SrGeO₃ の固相と液相のそれぞれにおける局所構造の圧力変化を観察した。

高温高压 XAFS 測定を SPring-8 のビームライン BL14B1 において、Ge の K 吸収端について行った。試料として SrGeO₃ (pseudowallastnite) に B₂O₃ を混合し、BN で希釈したものを用いた。B₂O₃ は試料の還元反応を抑えるため、BN は試料を希釈し XAFS 測定に適した濃度にするためにそれぞれ混合した。高温高压発生にはビームライン設置のキュービック型 180 ton プレス SMAP2 を使用した。XAFS 測定は室温および 1500 K において 0.1 MPa から 10 GPa まで行った。各データ点の測定時間は約 30 分であった。発生圧力は室温でのプレス荷重 - 発生較正曲線より推定した。室温での XAFS 測定は目標圧まで加圧後、試料を 600 K でアニールしてから行った。測定した各 XAFS スペクトルについて EXAFS 解析を行い、各温度圧力条件における構造を求めた。

室温での測定では 5 GPa 以上において XAFS スペクトル形状の変化が見られた。5 GPa を境界として XANES スペクトルは 4 配位構造に特徴的な形状から 6 配位構造に特徴的な形状へと変化した。また、EXAFS 解析より求めた第一近接 Ge-O 原子間距離は 5 GPa の前後で加圧により急激に増加した。以上の二点より 室温では 5 GPa で SrGeO₃ II 相（4 配位構造）からペロプスカイト相（6 配位構造）への転移が起こっていると考えられる。この値は過去に報告されている転移圧と調和的である。1500 K での測定については EXAFS 解析によって求めた動径構造関数から試料の融解を確認した。融体中の第一近接 Ge-O 原子間距離について、3 GPa では 1.79 Å であった。この値は同じ圧力における固相での Ge-O 原子間距離とほぼ一致している。10 GPa での Ge-O 原子間距離は 1.86 Å であり、3 GPa での値と比較して大きかった。原子間距離の圧力変化より、融体では少なくとも 3 GPa までは Ge 周りの局所構造が 4 配位的であるのに対して、10 GPa では Ge 周りの局所構造がそれよりも高配位であると考えられる。