

High-Pressure Phase Transitions in AlPO_4 from First-Principles High-Pressure Phase Transitions in AlPO_4 from First-Principles

Riping Wang^{1*}, Masami Kanzaki¹
WANG, Riping^{1*}, KANZAKI, Masami¹

¹ISEI, Okayama University

¹ISEI, Okayama University

Based on first-principles density functional theory calculations, we predicted a ferroelastic transition in AlPO_4 between stishovite-like and $m\text{-CaCl}_2$ phases by confirming the energetic stability of stishovite-like phase and witnessing a pressure-induced phenomena of symmetry-breaking spontaneous strain, and furthermore, we established a new pressure-induced phase transition sequence for AlPO_4 up to 100 GPa at 0 K as follow: berlinite to moganite, to AlVO_4 , to $P2_1/c$, to CrVO_4 , to stishovite-like, and to $m\text{-CaCl}_2$ phase, with the corresponding transition pressure 4.1, 5.0, 7.0, 7.3, 31.9 and 46.4 GPa, respectively. For all these phases, equation of state parameters are reported. This transition sequence largely revises the previous one based on in-situ cold-compression experiments, by incorporating four new phases, moganite, AlVO_4 , the $P2_1/c$, and stishovite-like, the former three of which were synthesized by our recent quench experiments and are theoretically investigated here for the first time. This newly-established phase transition sequence would serve as a model case because it is the most detailed one among all the berlinite-type ABO_4 compounds to date. This study would also provide deep insight into the polymorphism behavior of SiO_2 because of some instructive dissimilarities discerned between these two isoelectronic compounds, such as that all the mixed-coordinated phases in AlPO_4 exceptionally lack counterparts in SiO_2 , and that moganite is stable after quartz phase in AlPO_4 but metastable in SiO_2 .

キーワード: AlPO_4 , SiO_2 , phase transitions, high-pressure, first-principles, equation of state

Keywords: AlPO_4 , SiO_2 , phase transitions, high-pressure, first-principles, equation of state

第一原理計算による NMR パラメータの予測：K-cymrite と AlPO_4 多形
Prediction of NMR parameters by first-principles calculation: K-cymrite and polymorphs of AlPO_4

神崎 正美^{1*}, 薛 献宇¹

KANZAKI, Masami^{1*}, XUE, Xianyu¹

¹ 岡山大学地球物質科研セ

¹ISEI, Okayama Univ.

See English abstract.

キーワード: 核磁気共鳴法, 第一原理計算, 化学シフト, 結晶構造, AlPO_4 , K-cymrite

Keywords: NMR, first-principles calculation, chemical shift, crystal structure, AlPO_4 , K-cymrite

ガーネット・ペロフスカイト相転移境界の決定 Determination of Transition Boundary between Garnet and Perovskite in CaGeO₃

小野 重明^{1*}

ONO, Shigeaki^{1*}

¹ (独) 海洋研究開発機構

¹JAMSTEC

It is known that some ABO₃ compounds are excellent analogues of MgSiO₃ or CaSiO₃, which are major constituents of the Earth's mantle. Calcium germinate (CaGeO₃) exhibits a sequence of phase transitions from a pyroxenoid to a tetragonal garnet phase, and subsequently to an orthorhombic perovskite phase. The phase boundaries in CaGeO₃ have been also used as a pressure calibration point at high temperatures in high-pressure experiments, such as for SiO₂ and Mg₂SiO₄. Therefore, the precise phase boundary of CaGeO₃ needs to be determined. The transition pressure of CaGeO₃ has been investigated in static high-pressure experiments using quench [1] and in situ methods [2]. According to previous high-pressure experiments, the transition pressure is ~6 GP and this boundary had a negative slope. In contrast, Ross et al. [1] also estimated the value of dP/dT slope of this transition using calorimetry data, and calculated the slope to be 2-3 times more negative than the value determined from high-pressure experiments. Therefore, we reinvestigated the dP/dT slope of garnet-perovskite transition in CaGeO₃ using the high-pressure experiments.

In this study, the use of a multi-anvil high-pressure system combined with a synchrotron radiation source made it possible to acquire precise data from samples under high-pressure and high-temperature conditions [3]. The starting material was CaGeO₃ wollastonite, synthesized at 1473 K for 5 hours from a starting mixture composed of finely powdered CaCO₃ and GeO₂. In our experiments, pressure was applied to the sample by generating an anvil load from the desired oil pressure in the press. The sample was then slowly heated to avoid the temperature overshoot until it reached the desired temperature for a given oil pressure. After reaching the required pressure and temperature, we performed in situ measurements using the synchrotron X-rays. The duration of heating was 0.5-2.0 hours. At the end of the experimental runs, the sample was quenched by cutting off the electrical power. This heating procedure was the same as that used in typical quench experiments.

We performed approximately 30 experimental runs, and the boundary determined in this study is in general agreement with that reported in previous high-pressure experiments [1,2]. However, the value of our dP/dT slope was 2-3 times more negative than that in previous experiments [3]. The calculated value of the dP/dT slope using calorimetry data [1] is consistent with our value of dP/dT [3]. It is likely that the discrepancy between previous and our high-pressure experiments is due to the kinetics of the structural phase transition. In previous in situ experiments [2], the P-T condition was changed several times during each run while observing the transition from the garnet to the perovskite structure. It is known that a metastable overshoot (pressure and/or temperature) is required to provide a sufficiently large energy driving force to overcome a nucleation and/or growth barrier for the transition in previous experiments [2]. To avoid any influence of the kinetic effect, we used the same heating cycle as that used in conventional quench experiments.

References

- [1] Ross et al. (1986) *J. Geophys. Res.*, 91, 4685-4696.
- [2] Susaki et al. (1985) *Geophys. Res. Lett.*, 12, 729-732.
- [3] Ono et al. (2011) *Phys. Chem. Minerals*, 38, 735-740.

キーワード: ガーネット, ペロフスカイト, 相転移, 高温高圧

Keywords: Garnet, Perovskite, Phase transformation, High pressure and high temperature

高温高压下における弾性波速度と密度の同時精密測定による NaCl の温度 - 圧力 - 体積状態方程式 T-P-V equation of state of NaCl based on simultaneous measurements of elastic wave velocities and density of NaCl

松井 正典^{1*}, 岡本義広¹, 肥後 祐司², 入船 徹男³, 舟越賢一²
MATSUI, Masanori^{1*}, Yoshihiro Okamoto¹, HIGO, Yuji², IRIFUNE, Tetsuo³, Ken-ichi Funakoshi²

¹ 兵庫県大学院生命理学, ²JASRI, ³ 愛媛大地球深部研
¹Univ. Hyogo, ²JASRI, ³Ehime Univ.

高温高压実験において、圧力を見積もる際の標準物質としては、NaCl(Decker, 1971 など)が従来良く用いられてきた。Brown(1999), Matsui(2009)は、彼らが再評価した NaCl の温度 - 圧力 - 体積状態方程式と Decker による状態方程式との差は、常温常圧から温度 1200 K, 圧力 30 GPa までの範囲において、最大 1 GPa であることを報告した。しかしながら、Li et al.(2005, 2006)は、NaCl と BN の混合物を高圧セル内に含んだ試料(試料はそれぞれ、Mg₂SiO₄ wadsleyite と MgO)について、試料の密度と P 及び S 波速度を室温において、種々の圧力下で同時測定することにより、圧力の絶対測定を行い、得られた結果に基づいて、従来の NaCl(Decker, 1971) 圧力スケールが、11 GPa で 5 - 8%、20GPa で 10%以上も圧力を低く見積もり過ぎているとの驚くべき結果を報告した。

我々は今回、SPring-8 に設置の川井型大容量マルチアンビル高圧発生装置を用いて、放射光 X 線その場観察技術と超音波測定技術を組み合わせることにより、NaCl 結晶の X 線パターンと、P 及び S 波速度を、室温下で圧力 12 GPa まで、473 及び 673 K の高温下で圧力 8 GPa まで同時精密測定することにより、圧力の絶対測定を行い、その結果を用いて従来報告されている NaCl 圧力スケールの検証を行ったのでその結果を報告する。

X 線回折は白色光と Ge-SSD を用いたエネルギー分散法で行い、種々の温度圧力条件下における試料の長さは CCD カメラによる直接測定により求めた。第 2 段アンビルに貼り付けた LiNbO₃ の超音波発振子を高周波の電気信号で駆動し、圧媒体内部からの反射エコーから試料のトラベルタイムを測定し、先に求めた CCD カメラによる試料長と組み合わせ、種々圧力条件下における P, S 波速度を求めた。なお、高压下における差応力を最少化すべく、各圧力下での測定は試料を 873K にアニールした後に室温下で行った。

NaCl の高温高压状態方程式を求めべく、300 K における 4 次の Birch - Murnaghan 有限歪み式と Mie - Gruneisen - Debye 型熱圧力関係式を組み合わせた。必要な状態方程式パラメータ(常温常圧下における体積弾性率の 1 次圧力微分、2 次圧力微分、グルナイゼン定数の圧力依存等)は、今回測定により求められた密度と P, S 波速度の同時測定データを用いて、圧力値に依存することなしに、最小 2 乗法等を用いて求めた。また、このようにして得られた状態方程式モデルが、今回測定された高温高压下における密度と P, S 波速度の関係のみならず、既存の、常圧下における NaCl の体積熱膨張(Enck and Dommel, 1965)と体積弾性率の温度依存(Spetzler et al., 1972; Yamamoto et al., 1987)を極めて高精度で再現できることを見出した。このことは、今回の NaCl(絶対)圧力スケールの信頼性を保証するものであろう。既存の圧力スケール(Decker, 1971; Birch, 1986 など)との詳細な比較も併せて報告する。

キーワード: 高温高压, 弾性波速度, 密度, NaCl, 状態方程式

Keywords: high temperature and high pressure, elastic wave velocity, density, NaCl, equation of state

高压下における珪酸塩ガラスの音速・構造測定 Sound velocity and structure measurement of silicate glasses under pressure

坂巻 竜也^{1*}, 河野 義生², WANG, Yanbin¹, PARK, Changyong², YU, Tony¹, JING, Zhicheng¹, SHEN, Guoyin²
SAKAMAKI, Tatsuya^{1*}, KONO, Yoshio², WANG, Yanbin¹, PARK, Changyong², YU, Tony¹, JING, Zhicheng¹, SHEN, Guoyin²

¹GeoSoilEnviroCARS, Center for Advanced Radiation Sources, The University of Chicago, ²HPCAT, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington

¹GeoSoilEnviroCARS, Center for Advanced Radiation Sources, The University of Chicago, ²HPCAT, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington

The degree of polymerization in silicate melt/glass is one of the most important parameters to understand the magma behavior. For silicate melts at ambient pressure, the degree of polymerization is highly related to composition, which is quantitatively described by a ratio of non-bridging oxygen (NBO) to tetrahedrally cation (T). In particular, the NBO/T is widely used to obtain viscosity information of various silicate melts and discuss the magma mobility in the Earth's interior. Several viscometry studies reported that polymerized melts showed much higher values of viscosity than those of depolymerized ones. Interestingly, it should be noted that the pressure dependence of the high viscosity of polymerized melts was shown to be negative. This gives important questions of the compression effect on the degree of polymerization and its effects on properties of silicate melts. In this study, we have measured the sound velocity of polymerized glass (jadeite and albite glass: NBO/T=0) and depolymerized glass (diopside glass: NBO/T=2) at pressures up to 10 GPa by using ultrasonic technique and synchrotron radiation with a Paris-Edinburgh press. We have also obtained the X-ray structure factor, $S(Q)$, of these glasses by using energy-dispersive X-ray diffraction method in order to understand structural changes in the intermediate-range order with pressure.

All experiments were conducted using a Paris-Edinburgh press, which is installed at the HPCAT 16-BM-B beamline, Advanced Photon Source (APS). High pressure sound velocity measurements were carried out using the ultrasonic pulse-echo-overlap method. The outer pressure media consisted of machinable zirconia pallets and sintered boron-epoxy. Graphite cylinder was used as a sample container, with a gold foil placed on top and bottom of the capsule as markers for sample length measurement. Radiography images taken by CCD camera allowed us to calculate the sample length under high pressure. Pressure was determined by the equation of state of gold, which was located below the sample. The scattered X-rays were detected using a Ge solid state detector (Ge-SSD) with a 4096 multi-channel analyzer. Alumina above the sample was used as a buffer rod. The glass sample and the alumina buffer rod were polished with 0.001 mm diamond paste. Ultrasonic signals were generated and received by a LiNbO₃ transducer. The signals were collected with a sampling rate of 5×10^9 point/second. Structure measurements were performed using the energy dispersive X-ray diffraction technique. The 16-BM-B is a bending magnet beamline which provides white X-rays (5-120 keV) with high brightness. The incident X-ray was collimated by two sets of vertical (0.1 mm) and horizontal (0.1 mm) slits. The diffracted signal was collimated with a 0.1 mm gap scattering slit 80 mm downstream from the sample and a 0.1 mm x 5.0 mm receiving slit 400 mm further downstream from the scattering slit. The Ge-SSD was mounted on a two-theta arm on a large Huber rotation stage, which allows accurate control on two-theta angle. The diffraction patterns were collected for 9 fixed diffraction angles ($2\theta = 3, 4, 5, 7, 9, 11, 15, 20, 25$ degrees). Collecting time varied with the diffraction angles, as intensities decreased with increasing angle. All patterns were collected until the maximum intensity reached at least 2000 counts. Structure factor, $S(Q)$, was obtained by combining X-ray diffraction profiles collected for 9 diffraction angles.

Pressure dependence of sound velocity of jadeite, albite and diopside glasses will be presented, along with structure factor $S(Q)$ of the glasses at high pressure. We would like to discuss a direct correlation between the intermediate-range order structure and sound velocity in these glasses, and the influence of the degree of polymerization.

キーワード: 音速, 構造, ガラス, 珪酸塩, 高压

Keywords: sound velocity, structure, glass, silicate, high pressure

蛍光分光法によるサファイア中の包有物周辺の残留圧力マッピング Mapping of residual pressure around an inclusion in sapphire by fluorescence spectroscopy

亀形 菜々子^{1*}, 野口 直樹¹, 鍵 裕之¹, 阿依アヒマディ²

KAMEGATA, Nanako^{1*}, NOGUUCHI, Naoki¹, KAGI, Hiroyuki¹, Abduriyim Ahimadjan²

¹ 東京大学大学院理学系研究科付属地殻化学実験施設, ² 米国宝石学会

¹Geochemical Research Center, University of Tokyo, ²Gemological Institute of America

マントル由来物質を代表するダイヤモンド中の鉱物包有物の周辺には 1GPa オーダーにも及ぶ残留圧力が見られる (Nasdala et al., 2003 など)。これは、ホスト鉱物と包有物の熱膨張率と圧縮率の違いから、地表に上昇する際に温度や圧力が低下する過程で生じるものである。これまで顕微ラマン分光法を用いて、ダイヤモンド中の鉱物包有物周辺の残留圧力を求めることによって、ダイヤモンドの深さ起源についての議論が既に報告されている (Kagi et al., 2009 など)。ところで、地殻下部に起源を持つコランダムは、モース硬度がダイヤモンドに次いで高く、幾つかの鉱物包有物も記載されており、包有物周辺に残留圧力が観察される可能性が期待できる。コランダム (Al_2O_3) の結晶中には Cr^{3+} が微量に含まれており、この Cr^{3+} に由来する蛍光スペクトルを得ることができる。コランダムには R1 線 (694.3 nm)、R2 線 (692.9 nm) の 2 本の蛍光線が観測される。R1 線のピークシフトは差応力の影響を受けるが、R2 線はほとんど影響を受けないことが知られており (Chai and Brown, 1996)、この Cr^{3+} に由来する蛍光スペクトルの R2 線のピーク位置から残留圧力を見積もることができる。この手法はダイヤモンドアンビルを用いた高压実験で広く用いられている。

本研究ではコランダム的一种であるサファイアをサンプルとして使用した。サファイア中に含まれる鉱物包有物周辺において、三次元蛍光マッピングシステムを用いて 5 μm または 10 μm 間隔で蛍光スペクトルを測定し、圧力校正曲線 (Mao et al., 1986) より R2 線のピークシフトから各測定点の残留圧力分布を得た。サンプルとして用いたサファイアは 2 種類あり、一つはオーストラリアの Kings plains creek で産出したサファイアで、もう一つはタイの Kanchanaburi で産出されたものである。鉱物包有物として、数 100 μm 程度の自形を持つアルバイト、ジルコン、ルチルが確認できる。これらの鉱物包有物のなかには放射状のクラックが見られるものも数多く存在する。オーストラリア産のジルコンとタイ産のアルバイトの包有物周囲の最大残留圧力は、それぞれ 0.60GPa、0.25GPa であった。発表では包有物周辺の圧力分布から、包有物の取り込み過程やホストのサファイアの結晶成長プロセスについて考察する。また、本方法の宝石の産地判別の応用可能性についても議論する。

キーワード: 包有物, サファイア, 残留圧力, 蛍光分光法

Keywords: inclusion, sapphire, residual pressure, fluorescence spectroscopy

グラファイト 六方晶ダイヤモンドの相転移メカニズムの実験的考察 - グラファイトの結晶性と静水圧性の影響 - Experimental study on the phase transition of graphite to hexagonal diamond

大藤 弘明^{1*}, 山下智晴¹

OHFUJI, Hiroaki^{1*}, Tomoharu Yamashita¹

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター

¹GRC, Ehime University

Hexagonal diamond (lonsdaleite) is a metastable polymorph of carbon and consists of ABAB... stacked sp³-bonded (tetrahedral) carbons. It occurs as microscopic crystals associated with graphite and cubic diamond in carbonaceous meteorites such as the Canyon Diablo meteorite and impact craters and can also be synthesized from well-crystalline graphite by high pressure experiments (e.g. Bundy and Kasper, 1967; Yagi et al., 1992). The phase transition of graphite to hexagonal diamond is considered to be a martensitic process, where [100] of hexagonal diamond is located parallel to [001] of the host graphite. However, we recently found a variety of such coaxial relations between graphite and hexagonal diamond based on TEM observations of samples synthesized by laser-heated diamond anvil cell (DAC). This suggests that the martensitic phase transition process is not always simple, but can be complex. Here, we conducted further research on the transition mechanism by using highly-oriented graphite samples with different crystallinities under different hydrostatic conditions.

We performed a series of high-pressure and high-temperature experiments at a pressure of 25 GPa and temperatures of 1800-2200K. Three types of highly-oriented graphite were used as starting materials: 1) highly-oriented graphite (HOG, Murakami et al, 1992), 2) highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG) and 3) Kish graphite. Each sample was compressed in a DAC with/without an ethanol/methanol pressure transmitting medium and rapidly heated to a target temperature using fiber laser (1072 nm). The sample became transparent after laser heating, suggesting that the phase transition of graphite to diamond phase(s). The recovered samples were first examined by Raman spectroscopy for phase identification and then by transmission electron microscopy (TEM) for microtextural observations and electron diffraction analysis.

TEM observation revealed that the transparent area of recovered samples consists purely to mostly of hexagonal diamond with a layered structure similar to that of the graphite starting sample. A trace amount of cubic diamond also coexists in some cases. The electron diffraction (ED) patterns collected from pure hexagonal diamond synthesized from HOG and HOPG samples are complex and can be interpreted as a superposition of several types of reciprocal patterns in which [100], [002] and [-212] of hexagonal diamond are all arranged in a coaxial relation with graphite [001]. This suggests that the phase transition from graphite to hexagonal diamond proceeds mostly by $1/2(3a)^{1/2}$ or $1/(3a)^{1/2}$ shifts of graphene layers along graphite [100]. On the other hand, the ED patterns collected from Kish graphite are simple and can be indexed as a single reciprocal lattice where [100] of hexagonal diamond is parallel to [001] of the host graphite. It is likely that the crystallite size of hexagonal diamond synthesized correlates positively to the crystallite size (particularly in the a-axis direction) of initial graphite sources. Furthermore, the variety of the coaxial relation and transition process seems to be originated from the mosaicity (misorientation along c-axis) of the graphite sources.

キーワード: 六方晶ダイヤモンド, グラファイト, レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル, 透過電子顕微鏡

Keywords: hexagonal diamond, graphite, laser-heated diamond anvil cell, TEM

シリカゲルの圧縮によるナノ構造の変化 Structural changes of silicagel by compression

村井 拓朗^{1*}, 奥野 正幸¹, 奥寺 浩樹¹, 荒砂 茜¹, 水上 知行¹, 荒井 章司¹

MURAI, Takuro^{1*}, OKUNO, Masayuki¹, OKUDERA, Hiroki¹, ARASUNA, Akane¹, MIZUKAMI, Tomoyuki¹, ARAI, Shoji¹

¹ 金沢大学大学院自然科学研究科

¹ Graduate school of Natural Science and Technology, Kanazawa university

珪藻殻や放散虫骨格は主に含水非晶質シリカから構成され、堆積や変成作用により珪藻土やチャートを形成することが知られている。こういったプロセスの初期段階についての情報は地球表層部での含水物質の変化を考える上で非常に重要である。本研究では、含水非晶質物質としてシリカゲルを用いて約 1 GPa までの構造変化を明らかにした。

圧縮実験は、Silicacycle 社製の UltraPure シリカゲルをアルミ合金製チューブに詰め、油圧プレス機（リガク製、型式 9302/30）を用いて行った。圧縮は 25 から 200 kN の加重で行った。回収したサンプルについて粉末 X 線回折測定、顕微鏡 Raman 及び赤外測定を行い、圧縮によるナノ構造の変化を調べた。

X 線回折強度の測定から、 $2\theta / \text{Cu-K}\alpha = 23^\circ$ 付近にブロードな極大を持つシリカガラス類似の散乱曲線が得られた。圧力増加に伴い、この極大 (First Sharp Diffraction Peak : FSDP) 位置が高角度側にシフトすることが観測された。シリカガラスの圧縮に関する研究 (Tan and Arndt, 1999) から FSDP 位置の高角度側へのシフトは、中距離秩序構造の縮小によるガラスの高密度化に対応すると報告されており、シリカゲルの圧縮においても同様な現象が生じた可能性が示唆される。

Raman スペクトルの測定結果から、圧力増加に伴い Si-O-Si の対称伸縮振動に対応する $\nu_1 = 430 \text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなバンドの低波数成分が減少しシャープになることが明らかになった。この結果は圧力増加に伴う $(\text{SiO}_{4-x}(\text{OH})_x)$ 四面体リンケージの角度分布が狭くなったことを示す。さらに 100 kN 以上の圧縮で、 $\nu_2 = 600 \text{ cm}^{-1}$ 付近に SiO_4 四面体の三員環に起因するバンド (Galeener 1984) が出現し、圧力の増加に伴いその強度を増すことがわかった。また、シラノール基内の Si-OH 振動に起因する $\nu_3 = 980 \text{ cm}^{-1}$ のバンド強度が圧力の増加に伴い減少することが観測され、これは SiO_4 四面体の三員環構造の形成にシラノール基が関与していることを示している。Costa et al. (1996) は、シリカゲルの 4.5 GPa での静水圧縮実験で、圧縮により表面シラノール基の脱水重合が起こると報告している。また、Brinker et al. (1986) は、シリカゲルは加熱により、近接シラノール基及び表面孤立シラノール基の脱水重合が起り SiO_4 四面体の三員環構造が形成されると報告している。これらのことから、本研究でも表面シラノール基の脱水重合により SiO_4 四面体の三員環構造が形成されたと考えられる。しかし、一部のシラノールだけに起因するバンドの強度が減少すること、水分子に関するラマンバンドの減少が小さいことから、脱水重合は一部のシラノール基に限定され、ほとんどのシラノール基や水分子は残存していると考えられる。

シリカゲルの圧縮に伴う赤外スペクトルにおける Si-O-Si 変角振動 $\nu_4 = 800 \text{ cm}^{-1}$ に起因するバンドの強度の増加は、Raman スペクトルの結果から示唆された脱水縮合による SiO_4 四面体の三員環構造の形成を支持する。Si-O 非対称振動 ($\nu_5 = 1080 \text{ cm}^{-1}$) のバンドは圧縮に伴い、バンド幅が増加し、ピーク位置が低波数側にシフトしている。これは圧縮により SiO_4 四面体が歪み、平均 Si-O 距離が長くなったことを示している。この結果は Devine and Arndt (1987) の高密度化した非晶質シリカでの Si-O 間距離の伸びは、 SiO_4 四面体間の角度の減少に関係しているとの報告と矛盾しない。

References

- [1] Tan, C. Z. and Arndt, J. (1999) J. Non-Cryst. Solids, 249, 47-50
- [2] Galeener, F. L. (1982) J. Non-Cryst. Solids, 49, 53-62
- [3] Costa, T.M.H. et al (1997) J. Non-Cryst. Solids, 220, 195-201
- [4] Brinker, C.J. et al (1986) J. Non-Cryst. Solids, 82, 117-126
- [5] Devine, R.A.B. and Arndt, J. (1987) Phys. Rev., B35, 9376-9379

温泉炭酸塩岩中のイオウ含有方解石の結晶学的評価 Characterization of sulfur-containing calcite in a travertine carbonate rock

金 恵眞^{1*}, Jinwook Kim², 小暮敏博¹
KIM, Hye-jin^{1*}, Jinwook Kim², Toshihiro Kogure¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 延世大学大学院地球システム科学科

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, the University of Tokyo, ²Department of Earth System Sciences, Yonsei University

Since the first documentation by Reeder and Wenk (1979), a number of studies reported weak extra reflections in rhombohedral carbonates in electron diffraction (ED) and referred to them as *c*-reflections. It was suggested that *c*-reflections are formed by the ordering of impurity cations such as Mg²⁺, Fe²⁺ and Mn²⁺ substituting Ca²⁺ (e.g. Reeder, 1981). Recently we have also found weak extra reflections similar to *c*-reflections in the ED patterns of calcite precipitated in a hot-spring (La Duke) near Yellow Stone National Park. The Selected-area ED pattern along the [001] direction indicated that the extra reflections appear holding the three-fold symmetry of calcite. Those weak reflections were found halfway between principal reflections. However, X-ray microanalysis indicated that the amount of impurity cations such as Mg²⁺ is very small and sulfur (S) is the major impurity element. S/Ca atomic ratio is about 3%. The cell parameters of the La Duke sample were determined by synchrotron X-ray powder diffraction (wavelength = 0.7749 angstrom) and Rietveld refinement. It showed that the *a*-length (4.9757 angstrom) slightly decreased and the *c*-length (17.0998 angstrom) slightly increased compared to the pure calcite (*a* = 4.9906 angstrom, *c* = 17.0621 angstrom), or the *c/a* axial length (3.437) of La Duke calcite is longer than that of pure calcite (3.419). The TG-DTA analysis was performed to find whether the sulfur exists in the calcite crystal or as organic matter. The anhydrite (CaSO₄) was detected at 600 degrees C and the *c*-length has recovered to that of pure calcite, suggesting that sulfur are incorporated in the calcite as a solid solution. XPS analysis was used to determine the chemical species of sulfur. Since the sulfur 2p_{3/2} peak of La Duke is located at 168.35 eV, the sulfur is involved in the ions of sulfate (SO₄²⁻). The crystal structure of La Duke calcite has been investigated using a four-circle X-ray diffractometer (Mo, wavelength = 0.71075 angstrom). Weak electron density around the oxygen was found, which may be related to the SO₄²⁻.

Keywords: calcite, electron diffraction, sulfur, superstructure, travertine

微粒子加熱 / 急冷実験により生成した樹枝状磁鉄鉱を含む球状粒子 Dendritic magnetite spherules produced by fine particle heating / quenching experiments

磯部 博志^{1*}, 権藤 貴明¹

ISOBE, Hiroshi^{1*}, GONDO, Takaaki¹

¹ 熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻

¹ Grad. Sch. Sci. Tech., Kumamoto Univ.

磁鉄鉱は、副成分鉱物として多くの岩石に産出し、形成条件に応じて様々な結晶形態を示すことが知られている。火成岩においては、しばしばメルトから結晶化するリキダス相として産出するため、正八面体の自形結晶を示す。しかし、噴出した溶岩の急冷縁など、極めて高い冷却速度を経て結晶化した場合、特徴的な樹枝状または骸晶組織を示す (e.g. Szramek et al., 2010)。また、超高層大気への突入による急加熱及び急冷却を受けた微小隕石にも、樹枝状組織を示す磁鉄鉱が存在する (e.g. Genge, 2008, 2006, Toppani and Libourel, 2003)。

本研究では、高温炉中で微粒子を自由落下させる実験系を構築し、急加熱 / 急冷却による結晶組織を再現するための実験を行った。火山灰粒子を用いた急加熱 / 急冷却実験により、極めて特徴的な組織を示す樹枝状磁鉄鉱からなる粒子を得たため、その結果を報告する。また、隕石粉末を用いた実験では、溶融した微小隕石を再現することに成功した (権藤・磯部, 2012)。

実験は、酸素分圧及び総ガス流量を制御するための CO₂, H₂ 及び Ar ガスのコントローラを設置したケラマックス縦型小型管状炉を用いた。炉心管上部には、先端部を直径約 0.5mm のオリフィス状に加工した石英ガラス管を設置した。これにより直径約 0.1mm の粉末試料を一定の割合で炉心管内に落下させ、炉心管下端に設置したアルミナるつぼ内に回収する。

粒子の落下速度は、炉心管下端から標準状態で総量約 1 l/min のガスを供給することによって制御した。炉心管内でガス温度が 1200 °C となったとき、ガスの上昇速度は約 11 cm/sec となる。高温時のガスの粘性を考慮すると、静止気体中で落下するケイ酸塩粒子の終端速度は、直径 60 μm で約 6.5 cm/sec, 100 μm で 18 cm/sec, 150 μm で 41 cm/sec となるため、上昇ガス流を伴う炉心管内では、直径 100 μm の粒子の落下速度は約 7 cm/sec となる。このため、炉心管内最高温度を約 1520 °C に設定した状態で、高温部の約 10cm 上から落下させた直径約 100 μm の粒子は、2 秒以内に 1400 °C に達し、約 1 秒間 1400 °C 以上の高温を経験した後、1 秒以内で急冷されることとなる。直径 0.1mm 程度の微粒子であれば、放射による熱輸送によって温度平衡に達するまでの時間は十分短く、このような温度履歴は実現可能である。

この実験系を用いて、粒径 60 ~ 160 μm に分級した桜島火山灰の急加熱 / 急冷却実験を行った。個々の火山灰粒子には、斜長石、輝石、磁鉄鉱、ガラス質石基が様々な割合で含まれ、中には磁鉄鉱を極めて高い体積比で含むものも存在する。実験の結果、回収された火山灰粒子はその過半がよく溶融し、極めて整った球形を示した。ガラス質石基や斜長石を主とする粒子は、透明なガラス粒子となっていた。

磁鉄鉱を主に含む粒子では、急冷組織である樹枝状結晶が粒子全体にわたる構造を示して存在し、極めて特徴的な外観を呈していた。また、粒子表面に特定の結晶方位を向けて成長している樹枝状磁鉄鉱を持つ粒子も得られた。これら特徴的な磁鉄鉱結晶組織について報告すると共に、微粒子の加熱 / 冷却速度等と磁鉄鉱組織の関係について議論する。

キーワード: 磁鉄鉱, 樹枝状結晶, 急冷組織, 微粒子

Keywords: magnetite, dendritic crystal, quench texture, fine particles