

クロマイトスピネル中の元素の拡散：蒸発法による解析

Cation diffusion in chromian spinel: analyses based on evaporation method

小澤 一仁[1], 永原 裕子[2]

Kazuhito Ozawa[1], Hiroko Nagahara[2]

[1] 東大・理系・地惑, [2] 東大・院・理

[1] Univ. Tokyo, EPS, [2] Dept. Earth Planet. Sci., Univ. Tokyo

1. はじめに

鉱物中の元素の拡散係数は、地球科学・惑星科学において、その岩石や鉱物のたどった温度・圧力・変形履歴などの追跡に重要である。鉱物中の元素の拡散係数の決定には様々な方法があるが、もっともスタンダードな方法としては、相互拡散係数の場合は拡散対を用い、自己拡散あるいはトレーサー拡散係数の場合は薄膜を用いる。前者は異方性のある鉱物の場合は、その方位をそろえること、拡散対の接触状態、良質な2種の結晶の入手等の点で困難がある。一方後者の場合は、界面状態が不明なこと、すなわち解析において境界条件が不明なことが最大の難点である。

われわれは、真空蒸発法という方法をあらたに開発し、かんらん石中の Mg-Fe 相互拡散の決定に適用し興味深い結果を得ている (Ozawa and Nagahara, 2000)。本論では、この方法をスピネル中の拡散過程の解明に適用した。スピネルはかんらん岩、玄武岩、コンドライトをはじめ種々の隕石などにとって微量ではあるが重要な構成鉱物であり、その拡散係数は熱・変形履歴解析にとりわけ貴重な情報を提供する (Ozawa, 1984, 1989)。しかしスピネル中の2価、3価陽イオンの拡散係数は Freer and O'Reilly (1980)による実験のほかはほとんど決定されていない。

真空蒸発法の利点は、単独の均質結晶で実験が可能であること、蒸発と拡散の異方性が顕著に確認できることがあげられる。一方難点としては、蒸発反応の活性化エネルギーが大きいこと、高温では顕著に反応が進行するが、低温になると反応速度が著しく小さくなることがあげられる。主要な珪酸塩鉱物の平均的な蒸発の活性化エネルギーは 600 kJ/mol 程度、それに対し拡散の活性化エネルギーは 200-400 kJ/mol 程度である。このため、低温の拡散係数の推定には、適していない。また、真空中で実験するために、結晶中の点欠陥（空孔や格子間原子）濃度が常圧や高压に比べてかなり異なっている可能性がある。

2. 実験方法

実験は、真空容器中に作られた高温炉を用いておこなった。真空容器は直径 25cm, 高さ 30cm, 炉はタングステンメッシュ製で、直径 5cm, 高さ 10cm である。試料は炉の中央部のモリブデンメッシュの上に保持した。実験の出発物質としてカムイコタン帯幌加内オフィオライト産の{111}面より成る8面体自形クロマイトを用い、1300, 1400, 1500 度Cにおいて7-100 時間の実験をおこなった。

3. 実験結果

実験後、クロマイトは表面付近に顕著な累帯構造を示すようになった。この累帯構造は、外側で Al, Cr, Mg に富み、Fe (Fe²⁺ および Fe³⁺) に乏しい傾向を示す。表面に近い部分は、実験条件に応じてかなり均質である場合と濃度勾配のある場合とがある。濃度勾配がある場合には、この部分では Al のアップヒル拡散が認められ、その傾向は低温でより顕著である。累帯構造はかんらん石の真空蒸発によって生じるものと異なり、内側で非常にシャープな境界を介して累帯構造のない部分と接している。この顕著な組成差の存在は、その部分で結晶内反応が起きていることを示唆している（以後これより外部を反応帯と呼ぶ）。急速に Fe³⁺が減少し、殆ど濃度が0になることから、反応は基本的に還元反応であると推察される。

Fe³⁺濃度がほとんど0になると同時に、Fe²⁺も減少していることから、スピネル中の Fe²⁺+Fe²³⁺⁰⁴ (magnetite) 成分が選択的に蒸発したものといえる。反応帯の厚さと時間の関係から放物線則を仮定して求めた反応帯中の拡散の活性化エネルギーは約 200kJ/mol である。この値は珪酸塩鉱物中の2価金属元素の拡散の活性化エネルギーの範囲内である。累帯構造の特徴として、一般に Mg や Fe に比べて遅いとされる Al の拡散係数が Mg や Fe と同じくらいであることがあげられる。これは、鉄の還元に伴って格子欠陥が形成されたことに起因すると思われる。

蒸発にともなう累帯構造の形成において、考えられる反応過程は、表面で、鉄と酸素の選択的蒸発によって形成された電子が反応帯の内側まで運ばれて、Fe³⁺を還元し Fe²⁺を格子間原子として放出し、八面体（あるいは四面体配位）の空孔を形成するものである。空孔が表面に向かって移動するのに対して、Fe と O²⁻の選択的蒸発によって濃縮した Al と Cr がこの空孔を用いて内側に輸送されてこれらの元素に富んだ反応帯を形成する。格子間原子の Fe²⁺は表面まで移動して Fe として蒸発する。この時、Al の移動度が Cr より圧倒的に大きいため、Al のアップヒル拡散が形成されると考えられる。Al と Cr の移動度の違いは、クロマイトスピネルの拡散クリープによって形成される累帯構造 (Ozawa, 1989) から推定されるものと調和的である。