

高温高压下での石英-コーサイト相転移のその場観察

Direct observation of the quartz-coesite transformation by using IH-DAC

野口 直樹 [1]; 篠田 圭司 [1]

Naoki Noguchi[1]; Keiji Shinoda[1]

[1] 大阪市大・理・地球

[1] Geosciences, Osaka City Univ.

高温高压下での鉱物の相転移のカイネティクスを実験的に研究することは、地球内部の物質循環を理解するうえで重要である。我々は、鉱物の高温高压下での相転移をその場観察するために、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使った実験装置を作製した。この装置は高温 DAC と顕微ラマン分光器 (励起光: Ar+レーザー 488nm 発振線, 分光器: シングルモノクロメーター+冷却 CCD カメラ) を組み合わせたもので、DAC の加熱に誘導加熱方式を採用している。この加熱方式では、加熱コイル内のダイヤモンドの台座とガスケット全体が発熱体になるため、試料室内を均一に安定して加熱することができる。しかし、測温に熱電対が使えないという制約がある。そこで、ストークスラマンバンドとアンチストークスラマンバンドの強度比が温度に依存することに着目し、試料とダイヤモンドのラマンスペクトルから温度が算出できることを予備実験で確かめた。これにより、ダイヤモンドの炭化が顕著になり始める 1200K までの温度範囲内で高温環境を精密に再現できる。今回の発表では、この装置を用いて、試験的に石英-コーサイト相転移のその場観察を行ったことを報告する。

圧力媒体に NaCl (700K で加熱脱水したものを使用)、圧力スケールに SrB₄O₇ (:+ Sm²⁺) を使い、実験を行った。出発物質として、合成石英の 1) 定方位薄片、および、2) 粉末を用いた。

1) 出発物質: 定方位薄片

厚さ 0.03-0.05mm の c 軸に平行な定方位薄片を出発物質として、相転移していく様子を偏光顕微観察した。650-1000K, 4-6GPa の温度圧力条件で実験を行った。加熱開始と同時にクラックが発達していき、薄片の縁から徐々に干渉色が変わり始め、内側へと変化が及んでいく様子が観察された。この変色した部分をラマン分光測定するとコーサイトのラマンバンドが確認された。このことから、結晶表面から内部へ向かって、相転移が進んだと解釈できる。また、比較的サイズの大きな試料に関しては縁からだけではなく、中央部分から干渉色が変わり始める様子が観察された (Fig.1)。これについては、試料室内に圧力分布が生じ、周囲より圧力が高くなっている部分が大きな駆動力を持ち、優先的に反応が進んだのではないかと考えている。

2) 出発物質: 粉末試料

石英を粉末にすることによって、ラマンバンド強度の方位依存性を無視してラマンスペクトルを解釈できる。予めコーサイトの体積比と石英のメインバンドに対するコーサイトのメインバンドの相対強度の関係を表した検量線を作成しておいた。合成石英粉末 (粒径: 約 0.001mm) の錠剤を砕いてできた破片を出発試料として使い、5.4GPa, 650K の温度圧力条件で実験を行った。一回の測定時間を 60-100s として、加熱開始から 3-10 分の間隔でラマン分光測定を行った。測定は圧力スケール近傍で行うようにした。得られたスペクトルは分光器の検出効率を考慮して感度補正を行い、検量線を使って転移率 (= 転移した部分の体積/出発物質の体積) の時間変化を推定した (Fig.2)。Avrami の式 (Avrami, 1939, 1940, 1941) で解析を行ったところ、反応次数 n は 1 に落ち着いた。これは、境界面の成長が相転移を律速することを示唆しており (Chan, 1956)、単結晶を出発物質とした実験の結果と矛盾しない。現在、活性化エネルギーを算出するために温度圧力を変えて実験を行っているが、この方法で得られるカイネティクスに関する熱力学的パラメーターは、サイズの影響を考慮すると単結晶の実験には適応できない可能性がある。しかし、圧力媒体を水や二酸化炭素に変えて同様に実験を行うことによって、これらの揮発成分が相転移カイネティクスに及ぼす影響を定量的に議論できるのではないかと考えている。

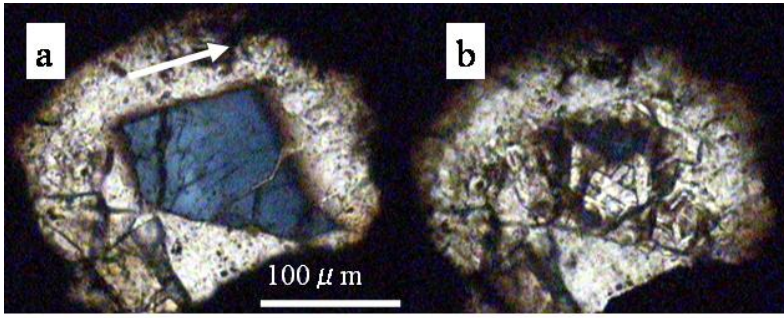


Fig.1

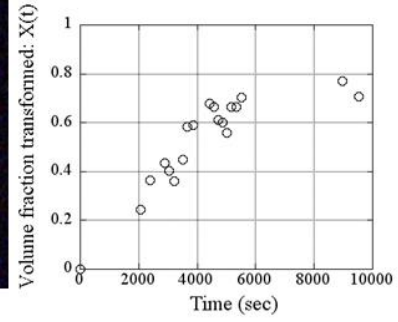


Fig.2

Fig. 1 Polarizing microphotograph of the sample at 3.5GPa and 480°C. (a)28 minutes and (b)63 minutes after starting to heat. The arrow in Fig.1(a) shows the direction of c axis.

Fig. 2 Transformation-Time data at 5.4GPa and 380°C