

オリビン-クロマイト-スピネルの3種類の単結晶を用いた相境界拡散実験

Cr and Al diffusion in chromite-spinel-olivine tri-crystal phase boundary

鈴木 彩子 [1]; 安田 敦 [2]; 小澤 一仁 [3]; 永原 裕子 [4]; 橋 省吾 [5]

Ayako Suzuki[1]; Atsushi Yasuda[2]; Kazuhito Ozawa[3]; Hiroko Nagahara[4]; Shogo Tachibana[5]

[1] 東大・理・地球惑星; [2] 東大地震研; [3] 東大・理系・地惑; [4] 東大・院・理; [5] 東大・理・地球惑星

[1] Earth Planet. Sci., Univ. Tokyo; [2] Earthq. Res. Inst., Univ. Tokyo; [3] Univ. Tokyo, EPS; [4] Dept. Earth Planet. Sci., Univ. Tokyo; [5] Earth and Planet. Sci., Univ. of Tokyo

粒界・相境界は物質の輸送経路として重要な場である。相境界(粒界)拡散では、境界の幅が原子の輸送に大きく寄与して速い拡散経路となり得るため、鉱物が拡散クリープによって塑性変形をする場合、相境界(粒界)における元素の拡散速度が変形を律速する重要な因子となり得る。

相境界(粒界)拡散係数を実験によって決定する際に困難な点は、境界の幅(d)と相境界拡散係数(D_g)、相境界と結晶との濃度比(b)が未知であるという点が挙げられる。そのため多くの場合、 $b=1$ と仮定し、近似式を用いて dD_g をセットにして求められている。今回は、3種類の単結晶を使った相境界拡散実験から、 d と bD_g の情報をどの程度正確に求めることができるのかについて数値計算で検討した。また、実際にオリビン、スピネル、クロマイトの3種類の単結晶を用いて、相境界におけるCr,Alの拡散速度を求める実験を行った。

数値計算では、2次元の拡散方程式(Fisher, 1951ほか)に従って、あるイオンが固体内および相境界内を拡散するときの固体内の等濃度線マップを描き、3つの変数(d , bD_g および時間 t)による変化を検討した。境界条件は初期組成のまま固定とし、距離、時間についてはWhipple(1954)やJoesten(1991)と同様に無次元化して計算した。粒内拡散係数(D_v)と時間 t によって決まる体拡散の及ぶ特徴的距離を L ($L^2=D_v t$)として、 L を一定としたときの等濃度線マップの特徴を比較すると、プロファイルの特徴を決めるのに重要なパラメータは2種類あり、1つは無次元化パラメータ($=dbD_g/(2D_v L)$) (Joesten, 1991ほか)で、もう1つは L と境界の幅 d の比 k ($=L/d$)であることがわかった。無次元化パラメータによって、粒内拡散が卓越するAタイプ、粒内・粒界拡散の両方が働き固体内に等濃度線が広がるBタイプ、粒界拡散が卓越するCタイプに分類される(Joesten, 1991)が、さらに k が著しく小さいときには、Bタイプのプロファイルに変化が生じる場合があることがわかった。つまり、 L が d の数倍の範囲内であれば、プロファイルから d と D_g を分離することができる可能性が示唆される。実際に実験で情報を得ようとする場合には、nmオーダーでの濃度測定、実験時間 t の正確な調整、および適した D_v をもつ結晶が要求されることになる。micro mオーダーでの濃度測定で観察できるプロファイルからは、 dbD_g はセットで解析できることがわかった。

この結果から、スピネルの拡散クリープの流動則を決める目的で、スピネルを用いた実験を行う場合は、micro mオーダーでプロファイルを観察し、 dbD_g をセットにした拡散係数を得られるタイプとなることがわかったので、実際に実験を行って解析を試みた。

実験は、東京大学地震研究所のマルチアンビル型超高压発生装置を用いて行った。出発物質としては、ミャンマー産のスピネル($MgAl_2O_4$)、北海道枝幸産のクロマイト($(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4$, $Cr\#=0.87-0.93$)と合成フォルステライト(Mg_2SiO_4)を用いた。結晶のうち2つは、それぞれ直径1.5mmの半円、高さ1mm前後のかまぼこ型に整形し、2つの結晶を合わせることで、間に粒界の入った円柱となるようにした。更にその上に同じ大きさの円柱にくりぬいた3つ目の結晶を接しさせ、グラファイトカプセルに入れた。スピネルとクロマイトスピネルの粒界は(111)面を接面とし、オリビンの結晶軸の向きは、クロマイトスピネル方向に b 軸、スピネル方向に a 軸とした。また、粒界を伝わって結晶の端まで到達した元素の逆流を防ぐために、クロマイトとオリビンを磨り潰して細粒にした粉を50%ずつ混ぜて最下部に敷き詰めた。ヒーターのアセンブリは、Yasuda et al. (1990)に従っている。実験後、回収したサンプルは、EPMAによって面分析および組成分析を行ったところ、1600度では、 dbD_g は D_v の 10^4 倍のオーダーとなるという結果が得られた。

実験で得られた相境界拡散係数 dbD_g と、既に求めたスピネルの粒内拡散係数 D_v (Suzuki et al., 2005 AGU Fall Meeting)から、スピネルの拡散クリープの流動則が得られる。1600度で拡散クリープが生じる場合、粒径によっては、粒界拡散が寄与する変形メカニズムとなり得ることが示唆される。この結果を踏まえて、上部マントルかんらん岩中におけるスピネルの塑性変形メカニズムについても考察する。