

斜方輝石の高温その場ラマン分光実験

High temperature in situ Raman spectrum experiment of orthopyroxene

大井 修吾 [1]; 小林 記之 [2]; 柳瀬 隆文 [3]; 三宅 亮 [4]; 下林 典正 [5]; 北村 雅夫 [6]; 平島 崇男 [7]

Shugo Ohi[1]; Tomoyuki Kobayashi[2]; Takafumi Yanase[3]; Akira Miyake[4]; Norimasa Shimobayashi[5]; Masao Kitamura[6]; Takao Hirajima[7]

[1] 京大・理・地球科学; [2] 京大・理・地球惑星; [3] 京大・理; [4] 京大・理・地球惑星; [5] 京大・理・地鉱; [6] 京大・理・地鉱; [7] 京大・理・地鉱

[1] Earth and Planetary Sci., Kyoto Univ.; [2] Earth and Planetary Sci., Kyoto Univ; [3] Science,Kyoto Univ.; [4] Earth and Planetary Sci., Kyoto Univ.; [5] Dept. of Geol. & Mineral., Kyoto Univ.; [6] Dept. Geology and Mineralogy, Kyoto Univ.; [7] Geology & Mineralogy, Kyoto Univ.

エンスタタイト ($Mg_2Si_2O_6$)-ディオプサイド ($CaMgSi_2O_6$) 系において相図は古くから研究が行われている。その中で 1970 年代から 1400 °C 付近で安定領域を持つ斜方輝石 (Opx) 相が注目され続けており、当時は低温領域に安定領域を持つ Opx 相と同一の相であるとされていた。1980 年代の論争の中、Opx は 1000 °C 以下の温度と 1370 °C から 1445 °C の離れた温度で安定領域をもつことが確認されたが、高温・低温の両相が同一のものであると考えると熱力学的に矛盾が生じるため、Carlson(1988) により高温相は低温型斜方輝石相 (LT-Opx) とは異なる高温型斜方輝石相 (HT-Opx) であると提案された。しかし、現在に至るまで、低温型と高温型の違い、あるいは高温型の結晶構造が確認できず、この問題は解決を迎えることができなかった。近年、この相に関して Jackson et al. (2004) と Miyake et al. (2004) はそれぞれ Oen の高温相である HT-Oen を確認し、HT-Opx と HT-Oen は同じ相ではないかと示唆した。Ohi et al. (2006) では、 $Ca_{0.06}Mg_{1.94}Si_2O_6$ の組成を持つ Opx を用いた高温その場粉末 X 線回折実験により、低温相から高温相への転移を確認し、その温度を 1170 °C から 1364 °C であると示した。本研究では、高温その場ラマン分光実験により転移温度を確認することを目的として行っている。

実験に使われた試料は $Ca_{0.06}Mg_{1.94}Si_2O_6$ の組成を持つ Opx 単結晶であり、重量比で $SiO_2: CaCO_3: MgO: V_2O_5 = 1.731: 8.003: 2.614: 0.095$ で混ぜたものを出発物質として 1425 °C で 24 時間保持した後、一時間あたり 0.5 °C の割合で 1410 °C まで冷却して合成したものからピックアップした。

高温その場ラマン分光実験は、日本分光株式会社製のレーザーラマン分光光度計 NRS-3100 の試料ステージに、ヒーティングステージ Linkam TS1500 を取り付けて行った。使用したレーザーは 514.5nm のアルゴンレーザーで、出力は最大で 118.6mW である。

実験は、上昇時は 22・400・800・900・1000・1100・1140・1180・1220・1260 °C で行い、冷却時は 1220・1180・1140・1100・1060・1000・900 °C で行った。高温領域では、ピークが広がりを持つ、黒体輻射の影響でバックグラウンドが高くなるなど、ピークの確認が困難になる。本研究の一番温度の高い実験である 1260 °C では、400 cm^{-1} 付近・650 cm^{-1} 付近・1000 cm^{-1} 付近の 3 つのピークしか確認できなかった。したがって、この 3 つのピークを用いて相転移に関する考察を行った。

ピークの解析は fityk というソフトウェアを用いて行った。650 cm^{-1} 付近・1000 cm^{-1} 付近のピークは 2 つのピークが重なったものであり、高温領域では 2 つのピークをうまく分解することができなかった。一方、400 cm^{-1} 付近のピークは単一のピークであり、容易に解析することができた。したがって転移に関する考察は、400 cm^{-1} 付近のピークを用いて行う。

400 cm^{-1} 付近のピークの波数は、温度が上昇するとともに減少していくが、その変化量は 1100 °C から 1180 °C の間の温度で不連続であった。このことは、斜方輝石の低温相から高温相への転移が 1100 °C から 1180 °C の間の温度で起こったことを示している。これは Ohi et al. (2006) の結果と矛盾しない。