

SMP044-P01

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

スティショバイト焼結多結晶体の合成とその物性測定 Synthesis of polycrystalline sintered stishovite and its physical property measurements

西山 宣正^{1*}, 清家 郷詩¹, 河野 義生¹, 根岸 嶺¹, 入船 徹男¹, 山田 幾也²

Norimasa Nishiyama^{1*}, Satoshi Seike¹, Yoshio Kono¹, Ryo Negishi¹, Tetsuo Irifune¹, Ikuya Yamada²

¹ 愛媛大学・地球深部研, ² 愛媛大学・理学部化学科

¹Geodynamics Research Center, Ehime Univ., ²Department of Chemistry, Ehime Univ.

We synthesized polycrystalline sintered stishovite at pressure of 15 GPa and temperature of 1473 K. The starting material was a silica glass rod with diameter of 2.5 mm and height of 2.7 mm in. This was enclosed in a platinum capsule. The recovered sample was a whitish translucent rod with diameter of about 2 mm and height of about 2.3 mm. The recovered sample was examined by micro-focused X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopic measurements. The results indicate that the recovered sample is a pure polycrystalline stishovite. Ultrasonic measurements were carried out at ambient conditions. We determined compressional wave velocity of 11.776 km/s and shear wave velocity of 7.174 km/s. We measured bulk density of this sintered stishovite by Archimedian method. The density is 4.282 g/cm³. Using these parameters, we calculated elastic moduli of this sample: Bulk modulus, 300 GPa; shear modulus, 220 GPa; Youngs modulus, 531 GPa; Poissons ratio, 0.204. These values are consistent with those obtained by previous studies. We have also conducted X-ray diffraction measurements under low and high temperature between 90 and 1000 K at BL02B2, SPring-8. We are going to report temperature dependence of thermal expansivity of stishovite in the session.

キーワード: スティショバイト, 焼結多結晶体, 弾性波速度, 熱膨張率

Keywords: stishovite, sintered polycrystalline sample, elastic wave velocity, thermal expansivity

SMP044-P02

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

低密度 SiO₂ のヘリウム中での異常な圧縮挙動 Anomalous behavior of low-density SiO₂ in helium under high pressure

佐藤 友子^{1*}, 八木 健彦¹, 岡田 卓¹, 後藤 弘匡¹, 高田 啓人², 若林 大佑², 中山 和也², 船守 展正²
Tomoko Sato^{1*}, Takehiko Yagi¹, Taku Okada¹, Hiroitada Gotou¹, Hiroto Takada², Daisuke Wakabayashi², Kazuya Nakayama²,
Nobumasa Funamori²

¹ 東大物性研, ² 東大理

¹ISSP, Univ. Tokyo, ²Dept. EPS, Univ. Tokyo

SiO₂ の結晶およびガラスに関する研究は、地球科学の最も古典的で重要な課題の一つである。高圧下におけるこれらの物質の振る舞いは、地球科学だけでなく材料科学、凝縮系物理学的にも重要な課題であり、これまでに数多くの研究がなされてきた。クリストバライト・トリディマイト・クォーツなどの常圧下で観察される SiO₂ 結晶、および、液体を急冷して得られる SiO₂ ガラスは、SiO₄ 四面体を基本単位とした三次元ネットワーク構造を持っている。クォーツの密度が 2.65g/cm³ (常圧値、以下同様) であるのに対し、高圧下で安定な六配位の結晶であるスティショパイトの密度が 4.29g/cm³ であることを考えると、四配位の結晶・ガラスの構造は、かなり多くの空隙を含んでいると考えられる。これらの空隙に、ヘリウムや水素といった小さなガス分子が入り込んだならば、圧縮挙動の変化や新奇構造の出現が期待される。今回、四配位の SiO₂ の中でも、特に低い密度を持つ SiO₂ ガラス (2.20g/cm³) とクリストバライト (2.33g/cm³) を、ヘリウムを圧力媒体とし、ダイヤモンドアンビル装置を用いて加圧した結果を報告する。

SiO₂ ガラスの体積の圧力依存性は、顕微鏡写真から判読したバルク試料のサイズの変化から測定された [Meade & Jeanloz, 1987]。10GPa までの加圧を行った結果、メタノール・エタノール圧力媒体中と比べ、体積変化が非常に小さいことが明らかになった。小さなヘリウムの分子が、空隙に大量に入り込むことで、空隙の収縮を阻害していることが強く示唆される。溶解量は 10GPa において SiO₂ ガラス 1mol あたりヘリウム 1mol 以上と見積もられた。また、X 線回折測定の結果、SiO₂ ガラスの第一ピーク (FSDP) 位置の圧力変化量が通常と比べ極めて小さいことが明らかになった。FSDP は、非晶質の中距離構造を反映するピークであり、SiO₄ 四面体からなる環の整列の周期と対応すると考えられている [Elliott, 1991; Mei et al., 2008]。この結果は、体積変化が非常に小さいことと調和的である。ラマン散乱測定の結果も、他の圧力媒体で行われた実験の結果と大きく異なっていた。

クリストバライトについては、X 線回折測定のみ実施された。10GPa 付近において d 値の大きい領域に新しい回折線が出現し、未知の相への転移が観察された。ヘリウムの溶解により体積が増加した可能性が示唆される。20GPa 以上では、さらに別の未知相への転移が観察された。この相の回折線は非常にブロードであった。この圧力領域では、アルゴン等の圧力媒体を用いた実験で、スティショパイトに類似の相への転移が報告されている [Yamakata & Yagi, 1997]。この未知相も、六配位の構造を持っているかもしれない。今後、二つの未知相の構造を決定するため、より精度の良いデータの測定を試みる予定である。

References

- C. Meade & R. Jeanloz, Phys. Rev. B 35, 236-244 (1987).
- S. R. Elliott, Nature 354, 445-452 (1991).
- Q. Mei et al., Phys. Rev. B 78, 144204 (2008).
- M. Yamakata & T. Yagi, Proc. Japan Acad. 73, B, 85-88 (1997).

SMP044-P03

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

磁鉄鉱，ウルボスピネル，クロム鉄鉱の高圧X線回折および高圧ラマン分光分析 High-pressure X-ray diffraction and Raman spectroscopic studies of magnetite, ulvospinel, and chromite

興野 純^{1*}, 山中高光², Muhtar Ahart², Bjorn O. Mysen², Stephen Gramsch², Yue Meng², Ho-kwang Mao², Russell J. Hemley²
Atsushi Kyono^{1*}, Takamitsu Yamanaka², Muhtar Ahart², Bjorn O. Mysen², Stephen Gramsch², Yue Meng², Ho-kwang Mao²,
Russell J. Hemley²

¹ 筑波大学大学院生命環境地球進化科学, ² ワシントン・カーネギー地球物理学研究所

¹University of Tsukuba, ²Carnegie institution of Washington

Magnetite Fe_3O_4 , ulvospinel Fe_2TiO_4 , and chromite FeCr_2O_4 have been investigated by high-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopy with diamond anvil cell techniques. The crystals used as starting materials were synthesized in a 1-atm furnace at 1100 °C for 48 hours with a CO/CO₂ gas flow from dried powdered oxides of Fe, Ti and Cr. A powder x-ray diffraction study of magnetite was performed up to 154 GPa with and without laser heating. The x-ray diffraction profiles showed changes at 28 GPa. With further compression up to 154 GPa, a phase change occurred above 80 GPa. Powder x-ray diffraction measurements of ulvospinel were carried out up to 60 GPa at ambient temperature. Phase transitions in ulvospinel were found near 9 GPa, 12 GPa, and 50 GPa, respectively where the crystal structure transforms from cubic to orthorhombic through a tetragonal phase. The phase observed above 50 GPa was reversibly changed to the lower-pressure phase with decompression. The x-ray diffraction profile above 50 GPa can be explained by the high pressure phase of the CaTi_2O_4 type structure (space group $Cmcm$) with lattice parameters $a = 2.65$, $b = 9.25$, $c = 9.30$ Å, and $V = 228$ Å³. Structural refinements of chromite were obtained from single-crystal x-ray diffraction measurements collected at several pressures up to 15 GPa. A phase transition in chromite was found at 12 GPa. The crystal structure of chromite transforms from cubic to tetragonal in a manner similar to the pressure induced phase transitions in ulvospinel. Fitting of the P-V data to a Birch-Murnaghan equation of state (EoS) results in $K_0 = 196(5)$ GPa, $K' = 4.0$ (fixed), and $V_0 = 589.2(1)$ Å³. The K_0 value for chromite is in fair agreement with the experimental results of spinels and theoretical predictions of chromium spinels. From the structural refinements the tetrahedral site (T) is occupied by Fe^{2+} cation with a greater compressibility than the octahedral site (M) occupied by the Cr^{4+} cation owing to the Jahn-Teller effect at Fe^{2+} . The resulting EoS parameters for the T-site and M-site are $K_0 = 141(3)$ GPa, $K' = 4.0$ (fixed), $V_0 = 4.1(1)$ Å³ and $K_0 = 256(9)$ GPa, $K' = 4.0$ (fixed), $V_0 = 10.4(1)$ Å³, respectively.

The three spinels were studied by laser Raman spectroscopy using a laser power of the 532 nm laser line of 1-2 mW on the sample. There are five Raman-active modes ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$) in the $Fd-3m$ space group of the cubic spinel according. Two Raman active modes assigned to A_{1g} and F_{2g} are clearly observed around 500 and 700 cm^{-1} under ambient conditions. The A_{1g} mode in the cubic structure transforms to the A_g mode in the tetragonal and orthorhombic structures. In contrast, the F_{2g} mode in the cubic structure splits into $B_{1g} + E_g$ modes in the tetragonal structure, and then into $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ modes in the orthorhombic structure. With increasing pressure, in the Raman spectra of chromite, the A_{1g} and F_{2g} modes in chromite do not change up to 20 GPa except for a continuous shift to higher frequencies. The Raman spectra of ulvospinel and magnetite start to broaden gradually with increasing pressure. It seems reasonable to attribute the observed broadening to the peak splitting caused by the structural phase transitions. The most striking characteristic of the Raman spectrum of ulvospinel is that compression leads to the extinction of the Raman active mode derived from F_{2g} symmetry. The F_{2g} mode in ulvospinel disappears completely at 20 GPa, but its A_{1g} mode can be observed continuously up to 57 GPa. The Raman spectra of both A_{1g} and F_{2g} modes in magnetite disappear at 30 GPa.

キーワード: 磁鉄鉱, ウルボスピネル, クロム鉄鉱, 相転移, 高温高圧, ダイヤモンドアンビルセル

Keywords: magnetite, ulvospinel, chromite, phase transition, high-pressure & high-temperature, diamond anvil cell

SMP044-P04

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

高周波共振法によるクロムスピネル単結晶の弾性定数測定

Measurement of elastic constants of single-crystal chromian spinel by high frequency resonant ultrasound spectroscopy

原田 裕也¹, 米田 明², 山本 順司³, 山崎 大輔², 芳野 極², 奥地 拓生², 渡辺 了^{1*}

Yuya Harada¹, Akira Yoneda², Junji Yamamoto³, Daisuke Yamazaki², Takashi Yoshino², Takuo Okuchi², Tohru Watanabe^{1*}

¹ 富山大学, ² 岡山大学, ³ 京都大学

¹University of Toyama, ²Okayama University, ³Kyoto University

Chromian spinel found in mantle xenoliths contains fluid inclusions whose residual pressure (fluid density) can provide us the origin depth of the xenoliths. A host chromian spinel grain should have deformed in response to a change in ambient temperature and pressure during its transport, and changed the fluid density. Elastic and plastic properties of chromian spinel are essential for evaluation of the deformation and precise estimation of the origin depth. Although elastic constants of spinel (MgAl_2O_4) and chromite (FeCr_2O_4) have been already reported, few studies have been done on chromian spinel. We thus have studied elastic constants of a single-crystal chromian spinel using a resonance method. Chromian spinel crystals were collected from mantle xenoliths from Sveyagin, Russia (Yamamoto et al., 2009, Island Arc). One crystal was selected in terms of the uniformity of crystallographic orientation examined by SEM-EBSD. Each face was polished flat (< 1 micrometer) in an orientation parallel or perpendicular to $\{100\}$ by the X-ray precession method. The selected crystal was shaped into a rectangular parallelepiped ($0.412 \times 0.407 \times 0.497$ mm³). The Mg/(Mg+Fe(II)) ratio is 0.75, and the Cr/(Cr+Al) ratio 0.08. The density is 4.3×10^3 kg/m³. The resonant frequency was measured from 3 to 11 MHz using a system specially designed for such a small sample (Yoneda et al., 2007, JJAP). Preliminary analysis has shown that C_{11} , C_{12} , and C_{44} are 263.26, 137.96, and 123.71 (GPa), respectively. Comparison with elastic constants of spinel and chromite will be discussed in terms of the compositional difference.

キーワード: 弾性定数, 共振法, クロムスピネル

Keywords: elastic constants, resonance method, chromian spinel

SMP044-P05

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

Anhydrous phase B (Mg₁₄Si₅O₂₄) の高圧安定領域と熱力学特性に関する研究 High-pressure stability field and thermodynamic properties of anhydrous phase B (Mg₁₄Si₅O₂₄)

寺田 早希^{1*}, 梶谷 浩¹, 稲熊 宣之¹, 森 大輔¹, 但住 俊明¹, 赤荻 正樹¹
Saki Terata^{1*}, Hiroshi Kojitani¹, Nobuyuki Inaguma¹, Daisuke Mori¹, Toshiaki Tazumi¹, Masaki Akaogi¹

¹ 学習院大理

¹ Dept. of Chem. Gakushuin Univ.

anhydrous phase B (Anh-B; Mg₁₄Si₅O₂₄) は、高温高圧下で安定なマグネシウム珪酸塩である。Ganguly and Frost (2006) は 5forsterite(Fo)+4Periclase (Per)=Anh-B の相境界線を高温高圧実験により決定した。Ottonello et al. (2010) は第一原理計算から Anh-B の物性を決定した。しかし、Anh-B の物性の実測値は未だに明らかになっていないことが多い。本研究では、Mg₁₄Si₅O₂₄ 組成の高温高圧実験を行うと同時に、Anh-B の落下溶解熱、エントロピー、熱容量、熱膨張率を決定した。得られた物性データを用いて熱力学計算と高圧実験の双方から、Fo + Per = Anh-B と Anh-B = wadsleyite (Wads) + Per の相境界線を検討することを目的とした。

高温高圧実験は Fo+Per(モル比 4 : 5) を出発物質とし、圧力 12-23 GPa、温度 1673-2073K の範囲で実験を行った。試料の回収には急冷法を用いた。装置は 6-8 型マルチアンビル高圧発生装置 (油圧式 700t プレス) を用いた。分析装置は微小領域 X 線回折装置、粉末 X 線回折装置、SEM-EDS を用いた。反応のエントロピー変化を求めるために、Anh-B の落下溶解熱の測定を行った。装置は 978K に保たれているカルベ型熱量計を用いた。反応容器内の溶媒 (2PbO₂B₂O₃) に Anh-B を落とし、そのときの試料の熱含量と溶解熱の和を測定した。溶解促進のために、溶媒中に Ar ガスによる bubbling 法を併用した。Anh-B の熱容量測定では、示差走査型熱量計 (DSC) を用いた。温度範囲 300-770K における熱容量を測定した。熱膨張測定は、高温 X 線回折装置 (CuK α) を用いて行った。温度範囲は 303-773K で、50K 毎に測定を行った。常圧の Anh-B のエントロピーの計算を Kieffer モデルで行うための基礎データとしてラマン測定を行った。装置は顕微ラマン分光装置を用いた。得られたラマンスペクトルから格子振動モードの振動数を決定した。

高温高圧実験の結果、5 Fo + 4 Per = Anh-B と Anh-B = 5 Wads + 4 Per の転移圧は、1873K で 13 GPa、19 GPa であった。Anh-B の落下溶解熱は、844.3 +/- 29.9 kJ/mol であった。Fo、Per、Wads の落下溶解熱の値はそれぞれ 168.2 +/- 0.9 kJ/mol、33.7 +/- 1.0 kJ/mol (H. Kojitani, unpublished data)、142.2 +/- 2.7 kJ/mol (Akaogi et al., 2007) であるので、5 Fo + 4 Per = Anh-B と Anh-B = 5 Wads + 4 Per の反応のエントロピー変化はそれぞれ 130.9 +/- 30.5 kJ/mol、-1.46 +/- 33.08 kJ/mol、と得られた。Anh-B の熱容量は、 $C_{P(Anh-B)} = 1.531 \times 10^3 - 1.315 \times 10^4 T^{-0.5} - 7.925 \times 10^8 T^{-3}$ と決定された。高温 X 線回折から得られた格子体積の温度変化から、Anh-B の熱膨張率は $2.07 \times 10^{-5} + 1.75 \times 10^{-8} T$ と決定された。Anh-B のラマンスペクトルは、第一原理計算から求められた Anh-B の格子振動モードの振動数 (Ottonello et al., 2010) と調和的である。得られた熱膨張率、 C_P と $K_{(T)}$ (Crichton et al., 1999) を用いた Kieffer model 計算の結果から、298 K での Anh-B のエントロピーは 563.37 J/(mol K) と求められた。したがって、5 Fo + 4 Per = Anh-B Anh-B = 5 Wads + 4 Per の 298K での反応のエントロピー変化はそれぞれ、-14.43 kJ/(mol K)、-24.07 kJ/(mol K) となる。本研究で決定した Anh-B の物性を用いて、熱力学計算を行い Anh-B の安定領域を検討した。高温高圧実験と熱力学計算の結果から、温度 1873K、圧力 13-19 GPa の範囲に Anh-B の安定領域が存在する。

キーワード: 無水 B 相, 高温高圧実験, 熱力学計算

Keywords: anhydrous phase B, high pressure high temperature experiment, thermodynamic calculation

SMP044-P06

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

含水鉱物の高圧下の熱的性質 Thermal properties of hydrous minerals under pressure

大迫 正弘^{1*}, 米田 明², 伊藤 英司²

Masahiro Osako^{1*}, Akira Yoneda², Eiji Ito²

¹ 国立科学博物館 理工学研究部, ² 岡山大学 地球物質科学研究センター

¹National museum of nature and science, ²Inst. Study Earth's Interior, Okayama U

含水鉱物の熱拡散率と熱伝導率、それに比熱を高圧下で測定しそれに特徴的な熱的性質を見た。対象となる含水鉱物の種類は多いが、含水鉱物のなかでもジャモン石 ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)、とタルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) をカンラン石 (カンラン岩) とのマンテル内での水のやり取りという点で重要であるとして、これらについて測定した。測定方法は一次元のパルス加熱法により川井型装置を用いるものである。アンチゴライトはカンラン石のような無水マンテル鉱物にくらべてかなり小さい ($1/2$ 以下) の熱伝導率をもつことがわかった。また圧力効果がほとんど見られないという結果となった。一方、タルクではカンラン石をしのぐような大きな熱伝導率を得た。アンチゴライトとタルクは同じような層状含水鉱物である。タルクはアンチゴライトより硬度が低くまた小さい音波速度をもつのに、熱伝導率ではアンチゴライトの2ないし3倍の大きさがある。この齟齬はアンチゴライトの数ナノメートルの大きさの波状的結晶構造からくるものかもしれない。簡単な見積もりで、300 Kでの励起フォノンの波長は1 nmより短く、アンチゴライトの結晶の格子にとらえられ、それが低い熱伝導率となるということが考えられる。熱拡散率と熱伝導率を同時に測定しているため、各温度圧力での比熱が求まる。室温でのアンチゴライトの比熱は圧力によらず $1.0 \times 10^3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ で、圧力微分がほとんど0である。これはカンラン石では比熱の圧力微分が負になるということとは対照的である。一方、タルクの比熱の圧力微分はデータのばらつきが大きい、正という傾向が見られる (実験継続中)。比熱の圧力微分から熱力学の関係を用いて熱膨張率の特性を見ることが出来る。アンチゴライトでは圧力微分がほとんど0ということから、ほぼ一定の熱膨張率をもち体積は温度上昇にたいして直線的に増加するという結果となる。格子力学では振動モードごとのグリューナイゼン定数を規定することができ、それが正のものは正の熱膨張に寄与することになる。カンラン石では熱膨張の温度微分が正なので大方のモードグリューナイゼン定数は正である。一方アンチゴライトとタルクのモードグリューナイゼン定数のあるものは負である。水素や水酸基に関するモードが負のモードグリューナイゼン定数をもつという可能性がある。このように含水鉱物の熱的性質は無水の主要マンテル鉱物カンラン石などとは様相が異なり、また鉱物ごとに違う特異性をもっているようである。

キーワード: 熱拡散率, 熱伝導率, 比熱, 高圧力, 含水鉱物

Keywords: thermal diffusivity, thermal conductivity, heat capacity, high-pressure, hydrous mineral

SMP044-P07

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

高温高圧におけるアンチゴライトの状態方程式 Equation of state of antigorite at high pressure and temperature

渡辺 了^{1*}, 浦川 啓², 安東 淳一³, 水上 知行⁴, 亀掛川 卓美⁵

Tohru Watanabe^{1*}, Satoru Urakawa², Jun-ichi Ando³, Tomoyuki Mizukami⁴, Takumi Kikegawa⁵

¹ 富山大学, ² 岡山大学, ³ 広島大学, ⁴ 金沢大学, ⁵ 高エネルギー加速器研究機構

¹University of Toyama, ²Okayama University, ³Hiroshima University, ⁴Kanazawa University, ⁵KEK

Antigorite plays key roles in subduction zone processes including transport of water and seismogenesis. The equation of state (EoS) of antigorite is critical for understanding of its stability field and for interpretation of seismological observations. Although a few compression tests have been conducted at room temperature, EoS is still poorly understood at high temperatures. We have investigated EoS of antigorite by in-situ synchrotron X-ray powder diffraction. Measurements were conducted at a beamline NE5C of Photon Factory-Advanced Ring (KEK, Tsukuba).

The sample was a natural antigorite collected from Inner Mongolia, China. Most of the Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns show the presence of the polysomes $m=15$, where m is the number of tetrahedral along a wave (Mellini et al., 1987). Some have $m=16$ and 17. The sample was finely ground and mixed with NaCl, and pressurized in a multi-anvil type high-pressure apparatus (MAX80). Measurements were made at pressures of 0~6 GPa and temperatures of 25~500 C. The pressure was estimated from the compression of NaCl. Diffraction peaks of antigorite were indexed with the aid of indices reported by Uehara and Shirozu (1985) and Capitani and Mellini (2004). Lattice parameters A , a , b , c and β were estimated by the least square method.

The compression in the c -axis dominates the isothermal compression in bulk. The compressibility in the c -axis is larger than those in the a - and b -axes by a factor of ~3. This is consistent with Hilairet et al. (2006). The linear compressibility in the c -axis significantly increases with increasing temperature ($(6+3) \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \text{ K}^{-1}$), while those in a - and b -axes are almost independent of temperature. The isothermal bulk modulus is estimated to be 60 GPa at room temperature, which is close to the previously reported value.

The expansivity in the c -axis is the largest and largely decreases with increasing pressure, while that in the b -axis the smallest and almost independent of pressure. No significant difference can be seen between axes at the pressure of 5 GPa. The volumetric thermal expansivity is calculated to be $(3.8+0.6) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ at $P=0$ GPa, which is consistent with the previous estimation (Holland and Powell, 1998). Our result clearly shows that the expansivity decreases with increasing pressure.

キーワード: 状態方程式, アンチゴライト, 蛇紋石, 圧縮率, 熱膨張率

Keywords: equation of state, antigorite, serpentine, compressibility, thermal expansivity

珪線石のムライトへの分解過程の微細組織観察 Microstructure in mullitization from sillimanite

伊神洋平¹, 三宅 亮^{1*}, 瀬戸 雄介²

Yohei IGAMI¹, Akira Miyake^{1*}, Yusuke Seto²

¹京大・理・地惑, ²神戸大・理・地惑

¹Graduate school of Science, Kyoto Univ., ²Graduate school of Science, Kobe Univ.

[はじめに]

珪線石 (Al_2SiO_5) は地質学的に重要な Al_2SiO_5 多形の一つで、特に高温の指標となる鉱物である。 AlO_6 八面体鎖と $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ 四面体鎖が互いにリンクしながら c 軸に伸張した構造をしており、四面体サイトの Al/Si は交互に秩序配列している。この Al/Si は高温で無秩序化することが考えられ、この珪線石中の四面体サイトの Al/Si の秩序度が SiO_2 - Al_2O_3 の相関係に大きく影響すると考えられている。例えば、珪線石は高温でムライト ($\text{Al}_2(\text{Al}_2+2x\text{Si}_2-2x)\text{O}_{10-x}$) に分解するとされているが、Navrotsky et al. (1973) は珪線石の結晶構造のまま完全に Al/Si が無秩序化することによって、ムライトとは異なる高温型珪線石が存在する可能性を示唆している。そのため、珪線石の高温での振る舞いについては多くの研究が行われてきた。Holm & Kleppa (1966) は、熱量計算から「珪線石 ムライト+石英」の反応を約 1130 °C で起こることを示している。しかし、Tomba et al. (1999) は、X 線回折実験において、ムライトのピークが出現し始める温度が 1500 °C としている。また、Holland & Carpenter (1986) は、1300-1685 °C・18-20 kbar で加熱した珪線石について、X 線回折実験から格子定数の変化を、透過型電子顕微鏡 (TEM) により反位相構造のような特徴的な組織とガラス質の析出物を観察し、珪線石はムライトと連続的に固溶体を形成したとしている。この様に、珪線石が高温で変化することは知られているが、その高温での相関係や変化の過程の組織は明らかになっていない。そこで本研究では、珪線石の高温での振る舞いを明らかにすることを目的として、さまざまな条件で加熱した珪線石について高い角度分解能を有する放射光 X 線回折実験と TEM による微細組織観察を行った。

[手法]

実験は、1000-1500 °C で 10-1751 時間等温保持した試料を急冷し、X 線回折実験と TEM 観察を行った。X 線回折実験は、放射光施設 Photon Factory (PF) に設置されている高分解能多連装粉末回折計と電気炉を用いた。TEM 観察は HITACHI H-8000 および JEOL JEM-2010 を用い、加速電圧 200 kV で行った。初期試料は南極の Rundvagshetta 産の珪線石結晶を用いた。この珪線石からはムライトのピークが見られず、特徴的な組織も見られないことを確認している。

[結果・考察]

高温でのその場観察の結果、珪線石のピークに加えムライトのピークが検出された。 SiO_2 ガラスのピークをわずかに示すものもあった。また TEM 観察により、1470 °C で 1150 時間保持した試料からは、ムライトと SiO_2 -rich な析出物が観察され、電子線回折からこの析出物はガラスであることが分かった。以上から、ある温度以上の高温で、「珪線石 ムライト+ SiO_2 -rich メルト」の反応が起こることが明らかになった。この試料からはムライトの出現領域の他に、珪線石に特徴的な反射 (l =奇数反射) が出現する領域も見られた。その領域では珪線石に特徴的な反射による暗視野像において、Holland & Carpenter (1986) の試料と同様な反位相構造に似た組織が見られ、また、 SiO_2 -rich なガラス質の析出物も微小ながら観察された。そのため、ホスト部は Al -rich であり、この領域の組織はムライトへの分解過程にある状態を急冷したことによるものであると考えられる。つまり、珪線石中の反位相構造に似た組織は、ムライト+ SiO_2 -rich メルトが安定な温度に達していたことを示す組織であると言える。

キーワード: 珪線石, ムライト, 微細組織

Keywords: sillimanite, mullite, microstructure

SMP044-P09

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

グラファイトからの六方晶ダイヤモンド直接変換合成と相転移メカニズム Experimental study on the phase transition of graphite to hexagonal diamond

大藤 弘明^{1*}, 竹内洋貴¹

Hiroaki Ohfuji^{1*}, Hiroki Takeuchi¹

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 occurs as microscopic crystals associated with cubic diamond in some meteorites such as the Canyon Diablo meteorite. Recent theoretical studies reported a possibility that hexagonal diamond has indentation strength and a bulk modulus comparable to or even greater than those of cubic diamond. However, such physical properties of hexagonal diamond have not experimentally investigated due to a difficulty in synthesizing a single-phase bulk sample. Here, we investigated the P-T conditions required to obtain single-phase hexagonal diamond from graphite.

We performed a series of high-pressure and -temperature experiments using a laser-heated diamond anvil cell (DAC) at pressures of 25 and 50 GPa and temperatures ranging from 1400-3300 K. Highly oriented graphite (starting material) was compressed in a DAC without using a pressure transmitting medium and rapidly heated to a target temperature for ~1min using fiber laser. The sample became transparent upon laser heating above 2300 K at 25 GPa and above 1400 K at 50 GPa, suggesting that the phase transition of graphite to diamond phase(s) occurred under those P-T conditions. Interestingly, the transparent area became apparently smaller or almost disappeared (especially in the case of the experiments at 50 GPa) after decompression to room pressure.

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. The Raman spectra collected from the transparent area in the samples showed a broad peak at 1350-1450 cm^{-1} , but no cubic diamond peak (at 1332 cm^{-1}). TEM observation revealed that the transparent area in each recovered sample consists of hexagonal diamond with a layered structure similar to that of the graphite starting sample. The electron diffraction pattern collected from the sample is complex and can be interpreted as a superposition of three types of reciprocal patterns in which [100], [002] and [-212] of hexagonal diamond are all arranged in a coaxial relation with graphite [002]. This suggests that the martensitic phase transition from graphite to hexagonal diamond proceeds as a result of $1/2a$ or $1/3(1/2)a$ layer shifts of graphene layers along graphite [100].

キーワード: 六方晶ダイヤモンド, 高配向グラファイト, レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル

Keywords: Hexagonal diamond, Highly oriented graphite, Laser-heated diamond anvil cell

SMP044-P10

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

下部マントル構成ペロブスカイト関連化合物 BaTiO₃, SrTiO₃, TiO₂ の Ti-K 端 XAFS スペクトルの温度依存性と相転移

Temperature dependence of XANES spectra for BaTiO₃, SrTiO₃ and TiO₂ with structural phase transitions

平床 竜矢^{1*}, 仲谷 友孝¹

Tatsuya Hiratoko^{1*}, Tomotaka Nakatani¹

¹ 熊本大学大学院自然科学研究科

¹ Kumamoto university

現在, (Mg, Fe)SiO₃ や CaSiO₃ ペロブスカイトが下部マントルの主要構成鉱物と考えられている。ペロブスカイト構造は、以前から機能性材料としての研究が行われてきた。また、地球科学的観点からも熱心に研究されている。下部マントルのような高温高压で安定である物質に関して研究を行う場合、実験的困難を避けるために、より低圧条件で合成可能であり、同じペロブスカイト構造を持つ物質を用いて、もとのケイ酸塩鉱物の未知の性質や物性などについて推定する方法がとられる。ペロブスカイト構造中の局所構造についての情報を得るため、X線吸収分光法による局所構造解析を行った。

ペロブスカイト構造は、天然鉱物 CaTiO₃(Perovskite) の結晶構造であり、ABX₃ の化学組成を持つ化合物の中で、陽イオン A のイオン半径が陰イオン X のイオン半径と同程度であり、かつ陽イオン B が 6 配位の陰イオン配位数を持つときによくみられる結晶構造である。理想格子は立方晶構造は、BX₆ 八面体が頂点共有で三次元網目構造を形成し、A は網目構造の空孔、すなわち、12 個の X で囲まれる体心位置を占める。AX₃ 層が立方格子の 111 方向に立方最密充填の様式で積層し、それによって生じる X₆ 八面体席のすべてを小さな B が占有した構造である。

室温で、立方晶の構造をとるものは比較的すくなく、多くの化合物が正方晶、斜方晶、三方晶など、立方格子から歪んだ構造をとる。その歪みの大きさや対称性と許容因子 (t) とは密接な関係がある。

(A のイオン半径 + X サイトのイオン半径) = 2t(B のイオン半径 + X のイオン半径)

理想的な値は t=1 であるが、実際には 0.75 < t < 1 の範囲でペロブスカイト構造が出現し、t が小さくなるにつれて立方晶からの歪みの度合いが大きくなる。歪みは現象的には、BX₆ 八面体の連結における微小なねじれ、各イオン種の相対的な微小変位であると考えられるが、それらの原因となる許容因子 t の 1 からのずれは温度や圧力に依存して変化する。過去の研究から、圧力下で BaTiO₃ ペロブスカイトの正方晶から立方晶への相転移を起こすと、TiO₆ 八面体の中心位置から離れていた Ti 原子 (オフセンター位置) が中心に戻ってくる (Itie et al. 2007) と言われていたので、今回温度変化に対して BaTiO₃ ペロブスカイトの XAFS スペクトルはどういった変化を示すのか、また他のペロブスカイト鉱物や TiO₆ 八面体である TiO₂ ルチル・アナターゼと比較した。

キーワード: X線吸収端構造, チタン酸バリウム, ペロブスカイト, 相転移

Keywords: XANES, BaTiO₃, Perovskite, Phase transition