

High-Pressure Phase Transitions in AlPO_4 from First-Principles High-Pressure Phase Transitions in AlPO_4 from First-Principles

Riping Wang^{1*}, Masami Kanzaki¹
WANG, Riping^{1*}, KANZAKI, Masami¹

¹ISEI, Okayama University

¹ISEI, Okayama University

Based on first-principles density functional theory calculations, we predicted a ferroelastic transition in AlPO_4 between stishovite-like and $m\text{-CaCl}_2$ phases by confirming the energetic stability of stishovite-like phase and witnessing a pressure-induced phenomena of symmetry-breaking spontaneous strain, and furthermore, we established a new pressure-induced phase transition sequence for AlPO_4 up to 100 GPa at 0 K as follow: berlinite to moganite, to AlVO_4 , to $P2_1/c$, to CrVO_4 , to stishovite-like, and to $m\text{-CaCl}_2$ phase, with the corresponding transition pressure 4.1, 5.0, 7.0, 7.3, 31.9 and 46.4 GPa, respectively. For all these phases, equation of state parameters are reported. This transition sequence largely revises the previous one based on in-situ cold-compression experiments, by incorporating four new phases, moganite, AlVO_4 , the $P2_1/c$, and stishovite-like, the former three of which were synthesized by our recent quench experiments and are theoretically investigated here for the first time. This newly-established phase transition sequence would serve as a model case because it is the most detailed one among all the berlinite-type ABO_4 compounds to date. This study would also provide deep insight into the polymorphism behavior of SiO_2 because of some instructive dissimilarities discerned between these two isoelectronic compounds, such as that all the mixed-coordinated phases in AlPO_4 exceptionally lack counterparts in SiO_2 , and that moganite is stable after quartz phase in AlPO_4 but metastable in SiO_2 .

キーワード: AlPO_4 , SiO_2 , phase transitions, high-pressure, first-principles, equation of state

Keywords: AlPO_4 , SiO_2 , phase transitions, high-pressure, first-principles, equation of state

第一原理計算による NMR パラメータの予測：K-cymrite と AlPO_4 多形
Prediction of NMR parameters by first-principles calculation: K-cymrite and polymorphs of AlPO_4

神崎 正美^{1*}, 薛 献宇¹

KANZAKI, Masami^{1*}, XUE, Xianyu¹

¹ 岡山大学地球物質科研セ

¹ISEI, Okayama Univ.

See English abstract.

キーワード: 核磁気共鳴法, 第一原理計算, 化学シフト, 結晶構造, AlPO_4 , K-cymrite

Keywords: NMR, first-principles calculation, chemical shift, crystal structure, AlPO_4 , K-cymrite

ガーネット・ペロフスカイト相転移境界の決定 Determination of Transition Boundary between Garnet and Perovskite in CaGeO₃

小野 重明^{1*}
ONO, Shigeaki^{1*}

¹ (独) 海洋研究開発機構
¹JAMSTEC

It is known that some ABO₃ compounds are excellent analogues of MgSiO₃ or CaSiO₃, which are major constituents of the Earth's mantle. Calcium germinate (CaGeO₃) exhibits a sequence of phase transitions from a pyroxenoid to a tetragonal garnet phase, and subsequently to an orthorhombic perovskite phase. The phase boundaries in CaGeO₃ have been also used as a pressure calibration point at high temperatures in high-pressure experiments, such as for SiO₂ and Mg₂SiO₄. Therefore, the precise phase boundary of CaGeO₃ needs to be determined. The transition pressure of CaGeO₃ has been investigated in static high-pressure experiments using quench [1] and in situ methods [2]. According to previous high-pressure experiments, the transition pressure is ~6 GP and this boundary had a negative slope. In contrast, Ross et al. [1] also estimated the value of dP/dT slope of this transition using calorimetry data, and calculated the slope to be 2-3 times more negative than the value determined from high-pressure experiments. Therefore, we reinvestigated the dP/dT slope of garnet-perovskite transition in CaGeO₃ using the high-pressure experiments.

In this study, the use of a multi-anvil high-pressure system combined with a synchrotron radiation source made it possible to acquire precise data from samples under high-pressure and high-temperature conditions [3]. The starting material was CaGeO₃ wollastonite, synthesized at 1473 K for 5 hours from a starting mixture composed of finely powdered CaCO₃ and GeO₂. In our experiments, pressure was applied to the sample by generating an anvil load from the desired oil pressure in the press. The sample was then slowly heated to avoid the temperature overshoot until it reached the desired temperature for a given oil pressure. After reaching the required pressure and temperature, we performed in situ measurements using the synchrotron X-rays. The duration of heating was 0.5-2.0 hours. At the end of the experimental runs, the sample was quenched by cutting off the electrical power. This heating procedure was the same as that used in typical quench experiments.

We performed approximately 30 experimental runs, and the boundary determined in this study is in general agreement with that reported in previous high-pressure experiments [1,2]. However, the value of our dP/dT slope was 2-3 times more negative than that in previous experiments [3]. The calculated value of the dP/dT slope using calorimetry data [1] is consistent with our value of dP/dT [3]. It is likely that the discrepancy between previous and our high-pressure experiments is due to the kinetics of the structural phase transition. In previous in situ experiments [2], the P-T condition was changed several times during each run while observing the transition from the garnet to the perovskite structure. It is known that a metastable overshoot (pressure and/or temperature) is required to provide a sufficiently large energy driving force to overcome a nucleation and/or growth barrier for the transition in previous experiments [2]. To avoid any influence of the kinetic effect, we used the same heating cycle as that used in conventional quench experiments.

References

- [1] Ross et al. (1986) *J. Geophys. Res.*, 91, 4685-4696.
- [2] Susaki et al. (1985) *Geophys. Res. Lett.*, 12, 729-732.
- [3] Ono et al. (2011) *Phys. Chem. Minerals*, 38, 735-740.

キーワード: ガーネット, ペロフスカイト, 相転移, 高温高圧

Keywords: Garnet, Perovskite, Phase transformation, High pressure and high temperature

高温高压下における弾性波速度と密度の同時精密測定による NaCl の温度 - 圧力 - 体積状態方程式 T-P-V equation of state of NaCl based on simultaneous measurements of elastic wave velocities and density of NaCl

松井 正典^{1*}, 岡本義広¹, 肥後 祐司², 入船 徹男³, 舟越賢一²
MATSUI, Masanori^{1*}, Yoshihiro Okamoto¹, HIGO, Yuji², IRIFUNE, Tetsuo³, Ken-ichi Funakoshi²

¹ 兵庫県大学院生命理学, ²JASRI, ³ 愛媛大地球深部研
¹Univ. Hyogo, ²JASRI, ³Ehime Univ.

高温高压実験において、圧力を見積もる際の標準物質としては、NaCl(Decker, 1971 など)が従来良く用いられてきた。Brown(1999), Matsui(2009)は、彼らが再評価した NaCl の温度 - 圧力 - 体積状態方程式と Decker による状態方程式との差は、常温常圧から温度 1200 K, 圧力 30 GPa までの範囲において、最大 1 GPa であることを報告した。しかしながら、Li et al.(2005, 2006)は、NaCl と BN の混合物を高圧セル内に含んだ試料(試料はそれぞれ、Mg₂SiO₄ wadsleyite と MgO)について、試料の密度と P 及び S 波速度を室温において、種々の圧力下で同時測定することにより、圧力の絶対測定を行い、得られた結果に基づいて、従来の NaCl(Decker, 1971) 圧力スケールが、11 GPa で 5 - 8%、20GPa で 10%以上も圧力を低く見積もり過ぎているとの驚くべき結果を報告した。

我々は今回、SPring-8 に設置の川井型大容量マルチアンビル高圧発生装置を用いて、放射光 X 線その場観察技術と超音波測定技術を組み合わせることにより、NaCl 結晶の X 線パターンと、P 及び S 波速度を、室温下で圧力 12 GPa まで、473 及び 673 K の高温下で圧力 8 GPa まで同時精密測定することにより、圧力の絶対測定を行い、その結果を用いて従来報告されている NaCl 圧力スケールの検証を行ったのでその結果を報告する。

X 線回折は白色光と Ge-SSD を用いたエネルギー分散法で行い、種々の温度圧力条件下における試料の長さは CCD カメラによる直接測定により求めた。第 2 段アンビルに貼り付けた LiNbO₃ の超音波発振子を高周波の電気信号で駆動し、圧媒体内部からの反射エコーから試料のトラベルタイムを測定し、先に求めた CCD カメラによる試料長と組み合わせ、種々圧力条件下における P, S 波速度を求めた。なお、高压下における差応力を最少化するべく、各圧力下での測定は試料を 873K にアニールした後に室温下で行った。

NaCl の高温高压状態方程式を求め、300 K における 4 次の Birch - Murnaghan 有限歪み式と Mie - Gruneisen - Debye 型熱圧力関係式を組み合わせた。必要な状態方程式パラメータ(常温常圧下における体積弾性率の 1 次圧力微分、2 次圧力微分、グルナイゼン定数の圧力依存等)は、今回測定により求められた密度と P, S 波速度の同時測定データを用いて、圧力値に依存することなしに、最小 2 乗法等を用いて求めた。また、このようにして得られた状態方程式モデルが、今回測定された高温高压下における密度と P, S 波速度の関係のみならず、既存の、常圧下における NaCl の体積熱膨張(Enck and Dommel, 1965)と体積弾性率の温度依存(Spetzler et al., 1972; Yamamoto et al., 1987)を極めて高精度で再現できることを見出した。このことは、今回の NaCl(絶対)圧力スケールの信頼性を保証するものであろう。既存の圧力スケール(Decker, 1971; Birch, 1986 など)との詳細な比較も併せて報告する。

キーワード: 高温高压, 弾性波速度, 密度, NaCl, 状態方程式

Keywords: high temperature and high pressure, elastic wave velocity, density, NaCl, equation of state

高压下における珪酸塩ガラスの音速・構造測定 Sound velocity and structure measurement of silicate glasses under pressure

坂巻 竜也^{1*}, 河野 義生², WANG, Yanbin¹, PARK, Changyong², YU, Tony¹, JING, Zhicheng¹, SHEN, Guoyin²
SAKAMAKI, Tatsuya^{1*}, KONO, Yoshio², WANG, Yanbin¹, PARK, Changyong², YU, Tony¹, JING, Zhicheng¹, SHEN, Guoyin²

¹GeoSoilEnviroCARS, Center for Advanced Radiation Sources, The University of Chicago, ²HPCAT, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington

¹GeoSoilEnviroCARS, Center for Advanced Radiation Sources, The University of Chicago, ²HPCAT, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington

The degree of polymerization in silicate melt/glass is one of the most important parameters to understand the magma behavior. For silicate melts at ambient pressure, the degree of polymerization is highly related to composition, which is quantitatively described by a ratio of non-bridging oxygen (NBO) to tetrahedrally cation (T). In particular, the NBO/T is widely used to obtain viscosity information of various silicate melts and discuss the magma mobility in the Earth's interior. Several viscometry studies reported that polymerized melts showed much higher values of viscosity than those of depolymerized ones. Interestingly, it should be noted that the pressure dependence of the high viscosity of polymerized melts was shown to be negative. This gives important questions of the compression effect on the degree of polymerization and its effects on properties of silicate melts. In this study, we have measured the sound velocity of polymerized glass (jadeite and albite glass: NBO/T=0) and depolymerized glass (diopside glass: NBO/T=2) at pressures up to 10 GPa by using ultrasonic technique and synchrotron radiation with a Paris-Edinburgh press. We have also obtained the X-ray structure factor, $S(Q)$, of these glasses by using energy-dispersive X-ray diffraction method in order to understand structural changes in the intermediate-range order with pressure.

All experiments were conducted using a Paris-Edinburgh press, which is installed at the HPCAT 16-BM-B beamline, Advanced Photon Source (APS). High pressure sound velocity measurements were carried out using the ultrasonic pulse-echo-overlap method. The outer pressure media consisted of machinable zirconia pallets and sintered boron-epoxy. Graphite cylinder was used as a sample container, with a gold foil placed on top and bottom of the capsule as markers for sample length measurement. Radiography images taken by CCD camera allowed us to calculate the sample length under high pressure. Pressure was determined by the equation of state of gold, which was located below the sample. The scattered X-rays were detected using a Ge solid state detector (Ge-SSD) with a 4096 multi-channel analyzer. Alumina above the sample was used as a buffer rod. The glass sample and the alumina buffer rod were polished with 0.001 mm diamond paste. Ultrasonic signals were generated and received by a LiNbO₃ transducer. The signals were collected with a sampling rate of 5×10^9 point/second. Structure measurements were performed using the energy dispersive X-ray diffraction technique. The 16-BM-B is a bending magnet beamline which provides white X-rays (5-120 keV) with high brightness. The incident X-ray was collimated by two sets of vertical (0.1 mm) and horizontal (0.1 mm) slits. The diffracted signal was collimated with a 0.1 mm gap scattering slit 80 mm downstream from the sample and a 0.1 mm x 5.0 mm receiving slit 400 mm further downstream from the scattering slit. The Ge-SSD was mounted on a two-theta arm on a large Huber rotation stage, which allows accurate control on two-theta angle. The diffraction patterns were collected for 9 fixed diffraction angles ($2\theta = 3, 4, 5, 7, 9, 11, 15, 20, 25$ degrees). Collecting time varied with the diffraction angles, as intensities decreased with increasing angle. All patterns were collected until the maximum intensity reached at least 2000 counts. Structure factor, $S(Q)$, was obtained by combining X-ray diffraction profiles collected for 9 diffraction angles.

Pressure dependence of sound velocity of jadeite, albite and diopside glasses will be presented, along with structure factor $S(Q)$ of the glasses at high pressure. We would like to discuss a direct correlation between the intermediate-range order structure and sound velocity in these glasses, and the influence of the degree of polymerization.

キーワード: 音速, 構造, ガラス, 珪酸塩, 高压

Keywords: sound velocity, structure, glass, silicate, high pressure

蛍光分光法によるサファイア中の包有物周辺の残留圧力マッピング Mapping of residual pressure around an inclusion in sapphire by fluorescence spectroscopy

亀形 菜々子^{1*}, 野口 直樹¹, 鍵 裕之¹, 阿依アヒマディ²

KAMEGATA, Nanako^{1*}, NOGUUCHI, Naoki¹, KAGI, Hiroyuki¹, Abduriyim Ahimadjan²

¹ 東京大学大学院理学系研究科付属地殻化学実験施設, ² 米国宝石学会

¹Geochemical Research Center, University of Tokyo, ²Gemological Institute of America

マントル由来物質を代表するダイヤモンド中の鉱物包有物の周辺には 1GPa オーダーにも及ぶ残留圧力が見られる (Nasdala et al., 2003 など)。これは、ホスト鉱物と包有物の熱膨張率と圧縮率の違いから、地表に上昇する際に温度や圧力が低下する過程で生じるものである。これまで顕微ラマン分光法を用いて、ダイヤモンド中の鉱物包有物周辺の残留圧力を求めることによって、ダイヤモンドの深さ起源についての議論が既に報告されている (Kagi et al., 2009 など)。ところで、地殻下部に起源を持つコランダムは、モース硬度がダイヤモンドに次いで高く、幾つかの鉱物包有物も記載されており、包有物周辺に残留圧力が観察される可能性が期待できる。コランダム (Al_2O_3) の結晶中には Cr^{3+} が微量に含まれており、この Cr^{3+} に由来する蛍光スペクトルを得ることができる。コランダムには R1 線 (694.3 nm)、R2 線 (692.9 nm) の 2 本の蛍光線が観測される。R1 線のピークシフトは差応力の影響を受けるが、R2 線はほとんど影響を受けないことが知られており (Chai and Brown, 1996)、この Cr^{3+} に由来する蛍光スペクトルの R2 線のピーク位置から残留圧力を見積もることができる。この手法はダイヤモンドアンビルを用いた高压実験で広く用いられている。

本研究ではコランダム的一种であるサファイアをサンプルとして使用した。サファイア中に含まれる鉱物包有物周辺において、三次元蛍光マッピングシステムを用いて 5 μm または 10 μm 間隔で蛍光スペクトルを測定し、圧力校正曲線 (Mao et al., 1986) より R2 線のピークシフトから各測定点の残留圧力分布を得た。サンプルとして用いたサファイアは 2 種類あり、一つはオーストラリアの Kings plains creek で産出したサファイアで、もう一つはタイの Kanchanaburi で産出されたものである。鉱物包有物として、数 100 μm 程度の自形を持つアルバイト、ジルコン、ルチルが確認できる。これらの鉱物包有物のなかには放射状のクラックが見られるものも数多く存在する。オーストラリア産のジルコンとタイ産のアルバイトの包有物周囲の最大残留圧力は、それぞれ 0.60GPa、0.25GPa であった。発表では包有物周辺の圧力分布から、包有物の取り込み過程やホストのサファイアの結晶成長プロセスについて考察する。また、本方法の宝石の産地判別の応用可能性についても議論する。

キーワード: 包有物, サファイア, 残留圧力, 蛍光分光法

Keywords: inclusion, sapphire, residual pressure, fluorescence spectroscopy

グラファイト 六方晶ダイヤモンドの相転移メカニズムの実験的考察 - グラファイトの結晶性と静水圧性の影響 - Experimental study on the phase transition of graphite to hexagonal diamond

大藤 弘明^{1*}, 山下智晴¹

OHFUJI, Hiroaki^{1*}, Tomoharu Yamashita¹

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 consists of ABAB... stacked sp³-bonded (tetrahedral) carbons. It occurs as microscopic crystals associated with graphite and cubic diamond in carbonaceous meteorites such as the Canyon Diablo meteorite and impact craters and can also be synthesized from well-crystalline graphite by high pressure experiments (e.g. Bundy and Kasper, 1967; Yagi et al., 1992). The phase transition of graphite to hexagonal diamond is considered to be a martensitic process, where [100] of hexagonal diamond is located parallel to [001] of the host graphite. However, we recently found a variety of such coaxial relations between graphite and hexagonal diamond based on TEM observations of samples synthesized by laser-heated diamond anvil cell (DAC). This suggests that the martensitic phase transition process is not always simple, but can be complex. Here, we conducted further research on the transition mechanism by using highly-oriented graphite samples with different crystallinities under different hydrostatic conditions.

We performed a series of high-pressure and high-temperature experiments at a pressure of 25 GPa and temperatures of 1800-2200K. Three types of highly-oriented graphite were used as starting materials: 1) highly-oriented graphite (HOG, Murakami et al, 1992), 2) highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG) and 3) Kish graphite. Each sample was compressed in a DAC with/without an ethanol/methanol pressure transmitting medium and rapidly heated to a target temperature using fiber laser (1072 nm). The sample became transparent after laser heating, suggesting that the phase transition of graphite to diamond phase(s). 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.

TEM observation revealed that the transparent area of recovered samples consists purely to mostly of hexagonal diamond with a layered structure similar to that of the graphite starting sample. A trace amount of cubic diamond also coexists in some cases. The electron diffraction (ED) patterns collected from pure hexagonal diamond synthesized from HOG and HOPG samples are complex and can be interpreted as a superposition of several types of reciprocal patterns in which [100], [002] and [-212] of hexagonal diamond are all arranged in a coaxial relation with graphite [001]. This suggests that the phase transition from graphite to hexagonal diamond proceeds mostly by $1/2(3a)^{1/2}$ or $1/(3a)^{1/2}$ shifts of graphene layers along graphite [100]. On the other hand, the ED patterns collected from Kish graphite are simple and can be indexed as a single reciprocal lattice where [100] of hexagonal diamond is parallel to [001] of the host graphite. It is likely that the crystallite size of hexagonal diamond synthesized correlates positively to the crystallite size (particularly in the a-axis direction) of initial graphite sources. Furthermore, the variety of the coaxial relation and transition process seems to be originated from the mosaicity (misorientation along c-axis) of the graphite sources.

キーワード: 六方晶ダイヤモンド, グラファイト, レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル, 透過電子顕微鏡

Keywords: hexagonal diamond, graphite, laser-heated diamond anvil cell, TEM

シリカゲルの圧縮によるナノ構造の変化 Structural changes of silicagel by compression

村井 拓朗^{1*}, 奥野 正幸¹, 奥寺 浩樹¹, 荒砂 茜¹, 水上 知行¹, 荒井 章司¹

MURAI, Takuro^{1*}, OKUNO, Masayuki¹, OKUDERA, Hiroki¹, ARASUNA, Akane¹, MIZUKAMI, Tomoyuki¹, ARAI, Shoji¹

¹ 金沢大学大学院自然科学研究科

¹ Graduate school of Natural Science and Technology, Kanazawa university

珪藻殻や放散虫骨格は主に含水非晶質シリカから構成され、堆積や変成作用により珪藻土やチャートを形成することが知られている。こういったプロセスの初期段階についての情報は地球表層部での含水物質の変化を考える上で非常に重要である。本研究では、含水非晶質物質としてシリカゲルを用いて約 1 GPa までの構造変化を明らかにした。

圧縮実験は、Silicacycle 社製の UltraPure シリカゲルをアルミ合金製チューブに詰め、油圧プレス機（リガク製、型式 9302/30）を用いて行った。圧縮は 25 から 200 kN の加重で行った。回収したサンプルについて粉末 X 線回折測定、顕微鏡 Raman 及び赤外測定を行い、圧縮によるナノ構造の変化を調べた。

X 線回折強度の測定から、 $2\theta / \text{Cu-K}\alpha = 23^\circ$ 付近にブロードな極大を持つシリカガラス類似の散乱曲線が得られた。圧力増加に伴い、この極大 (First Sharp Diffraction Peak : FSDP) 位置が高角度側にシフトすることが観測された。シリカガラスの圧縮に関する研究 (Tan and Arndt, 1999) から FSDP 位置の高角度側へのシフトは、中距離秩序構造の縮小によるガラスの高密度化に対応すると報告されており、シリカゲルの圧縮においても同様な現象が生じた可能性が示唆される。

Raman スペクトルの測定結果から、圧力増加に伴い Si-O-Si の対称伸縮振動に対応する $\nu_1 = 430 \text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなバンドの低波数成分が減少しシャープになることが明らかになった。この結果は圧力増加に伴う $(\text{SiO}_{4-x}(\text{OH})_x)$ 四面体リンケージの角度分布が狭くなったことを示す。さらに 100 kN 以上の圧縮で、 $\nu_2 = 600 \text{ cm}^{-1}$ 付近に SiO_4 四面体の三員環に起因するバンド (Galeener 1984) が出現し、圧力の増加に伴いその強度を増すことがわかった。また、シラノール基内の Si-OH 振動に起因する $\nu_3 = 980 \text{ cm}^{-1}$ のバンド強度が圧力の増加に伴い減少することが観測され、これは SiO_4 四面体の三員環構造の形成にシラノール基が関与していることを示している。Costa et al. (1996) は、シリカゲルの 4.5 GPa での静水圧縮実験で、圧縮により表面シラノール基の脱水重合が起こると報告している。また、Brinker et al. (1986) は、シリカゲルは加熱により、近接シラノール基及び表面孤立シラノール基の脱水重合が起り SiO_4 四面体の三員環構造が形成されると報告している。これらのことから、本研究でも表面シラノール基の脱水重合により SiO_4 四面体の三員環構造が形成されたと考えられる。しかし、一部のシラノールだけに起因するバンドの強度が減少すること、水分子に関するラマンバンドの減少が小さいことから、脱水重合は一部のシラノール基に限定され、ほとんどのシラノール基や水分子は残存していると考えられる。

シリカゲルの圧縮に伴う赤外スペクトルにおける Si-O-Si 変角振動 $\nu_4 = 800 \text{ cm}^{-1}$ に起因するバンドの強度の増加は、Raman スペクトルの結果から示唆された脱水縮合による SiO_4 四面体の三員環構造の形成を支持する。Si-O 非対称振動 ($\nu_5 = 1080 \text{ cm}^{-1}$) のバンドは圧縮に伴い、バンド幅が増加し、ピーク位置が低波数側にシフトしている。これは圧縮により SiO_4 四面体が歪み、平均 Si-O 距離が長くなったことを示している。この結果は Devine and Arndt (1987) の高密度化した非晶質シリカでの Si-O 間距離の伸びは、 SiO_4 四面体間の角度の減少に関係しているとの報告と矛盾しない。

References

- [1] Tan, C. Z. and Arndt, J. (1999) J. Non-Cryst. Solids, 249, 47-50
- [2] Galeener, F. L. (1982) J. Non-Cryst. Solids, 49, 53-62
- [3] Costa, T.M.H. et. al (1997) J. Non-Cryst. Solids, 220, 195-201
- [4] Brinker, C.J. et.al (1986) J. Non-Cryst. Solids, 82, 117-126
- [5] Devine, R.A.B. and Arndt, J. (1987) Phys. Rev., B35, 9376-9379

温泉炭酸塩岩中のイオウ含有方解石の結晶学的評価 Characterization of sulfur-containing calcite in a travertine carbonate rock

金 惠眞^{1*}, Jinwook Kim², 小暮敏博¹
KIM, Hye-jin^{1*}, Jinwook Kim², Toshihiro Kogure¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 延世大学大学院地球システム科学科

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, the University of Tokyo, ²Department of Earth System Sciences, Yonsei University

Since the first documentation by Reeder and Wenk (1979), a number of studies reported weak extra reflections in rhombohedral carbonates in electron diffraction (ED) and referred to them as *c*-reflections. It was suggested that *c*-reflections are formed by the ordering of impurity cations such as Mg²⁺, Fe²⁺ and Mn²⁺ substituting Ca²⁺ (e.g. Reeder, 1981). Recently we have also found weak extra reflections similar to *c*-reflections in the ED patterns of calcite precipitated in a hot-spring (La Duke) near Yellow Stone National Park. The Selected-area ED pattern along the [001] direction indicated that the extra reflections appear holding the three-fold symmetry of calcite. Those weak reflections were found halfway between principal reflections. However, X-ray microanalysis indicated that the amount of impurity cations such as Mg²⁺ is very small and sulfur (S) is the major impurity element. S/Ca atomic ratio is about 3%. The cell parameters of the La Duke sample were determined by synchrotron X-ray powder diffraction (wavelength = 0.7749 angstrom) and Rietveld refinement. It showed that the *a*-length (4.9757 angstrom) slightly decreased and the *c*-length (17.0998 angstrom) slightly increased compared to the pure calcite (*a* = 4.9906 angstrom, *c* = 17.0621 angstrom), or the *c/a* axial length (3.437) of La Duke calcite is longer than that of pure calcite (3.419). The TG-DTA analysis was performed to find whether the sulfur exists in the calcite crystal or as organic matter. The anhydrite (CaSO₄) was detected at 600 degrees C and the *c*-length has recovered to that of pure calcite, suggesting that sulfur are incorporated in the calcite as a solid solution. XPS analysis was used to determine the chemical species of sulfur. Since the sulfur 2p_{3/2} peak of La Duke is located at 168.35 eV, the sulfur is involved in the ions of sulfate (SO₄²⁻). The crystal structure of La Duke calcite has been investigated using a four-circle X-ray diffractometer (Mo, wavelength = 0.71075 angstrom). Weak electron density around the oxygen was found, which may be related to the SO₄²⁻.

Keywords: calcite, electron diffraction, sulfur, superstructure, travertine

微粒子加熱 / 急冷実験により生成した樹枝状磁鉄鉱を含む球状粒子 Dendritic magnetite spherules produced by fine particle heating / quenching experiments

磯部 博志^{1*}, 権藤 貴明¹

ISOBE, Hiroshi^{1*}, GONDO, Takaaki¹

¹ 熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻

¹ Grad. Sch. Sci. Tech., Kumamoto Univ.

磁鉄鉱は、副成分鉱物として多くの岩石に産出し、形成条件に応じて様々な結晶形態を示すことが知られている。火成岩においては、しばしばメルトから結晶化するリキダス相として産出するため、正八面体の自形結晶を示す。しかし、噴出した溶岩の急冷縁など、極めて高い冷却速度を経て結晶化した場合、特徴的な樹枝状または骸晶組織を示す (e.g. Szramek et al., 2010)。また、超高層大気への突入による急加熱及び急冷却を受けた微小隕石にも、樹枝状組織を示す磁鉄鉱が存在する (e.g. Genge, 2008, 2006, Toppani and Libourel, 2003)。

本研究では、高温炉中で微粒子を自由落下させる実験系を構築し、急加熱 / 急冷却による結晶組織を再現するための実験を行った。火山灰粒子を用いた急加熱 / 急冷却実験により、極めて特徴的な組織を示す樹枝状磁鉄鉱からなる粒子を得たため、その結果を報告する。また、隕石粉末を用いた実験では、溶融した微小隕石を再現することに成功した (権藤・磯部, 2012)。

実験は、酸素分圧及び総ガス流量を制御するための CO₂, H₂ 及び Ar ガスのコントローラを設置したケラマックス縦型小型管状炉を用いた。炉心管上部には、先端部を直径約 0.5mm のオリフィス状に加工した石英ガラス管を設置した。これにより直径約 0.1mm の粉末試料を一定の割合で炉心管内に落下させ、炉心管下端に設置したアルミナつぼ内に回収する。

粒子の落下速度は、炉心管下端から標準状態で総量約 1 l/min のガスを供給することによって制御した。炉心管内でガス温度が 1200 °C となったとき、ガスの上昇速度は約 11 cm/sec となる。高温時のガスの粘性を考慮すると、静止気体中で落下するケイ酸塩粒子の終端速度は、直径 60 μm で約 6.5 cm/sec, 100 μm で 18 cm/sec, 150 μm で 41 cm/sec となるため、上昇ガス流を伴う炉心管内では、直径 100 μm の粒子の落下速度は約 7 cm/sec となる。このため、炉心管内最高温度を約 1520 °C に設定した状態で、高温部の約 10cm 上から落下させた直径約 100 μm の粒子は、2 秒以内に 1400 °C に達し、約 1 秒間 1400 °C 以上の高温を経験した後、1 秒以内で急冷されることとなる。直径 0.1mm 程度の微粒子であれば、放射による熱輸送によって温度平衡に達するまでの時間は十分短く、このような温度履歴は実現可能である。

この実験系を用いて、粒径 60 ~ 160 μm に分級した桜島火山灰の急加熱 / 急冷却実験を行った。個々の火山灰粒子には、斜長石、輝石、磁鉄鉱、ガラス質石基が様々な割合で含まれ、中には磁鉄鉱を極めて高い体積比で含むものも存在する。実験の結果、回収された火山灰粒子はその過半がよく溶融し、極めて整った球形を示した。ガラス質石基や斜長石を主とする粒子は、透明なガラス粒子となっていた。

磁鉄鉱を主に含む粒子では、急冷組織である樹枝状結晶が粒子全体にわたる構造を示して存在し、極めて特徴的な外観を呈していた。また、粒子表面に特定の結晶方位を向けて成長している樹枝状磁鉄鉱を持つ粒子も得られた。これら特徴的な磁鉄鉱結晶組織について報告すると共に、微粒子の加熱 / 冷却速度等と磁鉄鉱組織の関係について議論する。

キーワード: 磁鉄鉱, 樹枝状結晶, 急冷組織, 微粒子

Keywords: magnetite, dendritic crystal, quench texture, fine particles

東南極大陸ナピア岩体 Riiser Larsen に産する珪長質片麻岩中の oligoclase と ternary feldspar の成因

The formation process of the oligoclases and ternary feldspars in the felsic gneiss from Mt. Riiser-Larsen in Napier Com

兒玉 優^{1*}, 三宅 亮¹

KODAMA, Yu^{1*}, MIYAKE, Akira¹

¹ 京都大学大学院理学研究科

¹Kyoto Univ.

東南極大陸 Riiser Larsen 山は超高温変成岩体であるナピア岩体に属し、そこに産する珪長質片麻岩に含まれる oligoclase($An_{29}Ab_{70}Or_1$; 以下 Olg) と orthoclase($An_2Ab_8Or_{90}$; 以下 Or) のラメラから構成されるアンチ-メソパーサイト (ternary feldspar; 以下 TF) のバルク組成での固溶可能温度から、変成温度は少なくとも 1070-1110 °C 以上であったと見積もられている (Hokada, 2001)。Riiser Larsen 山に産する珪長質片麻岩のうち、岩石のほとんどが長石類で構成される岩石 (TH97012006; 以下 12006) 中には、Olg 粒子および多様な組織を呈する TF 粒子が不均質に分布し、その多様な長石の組織解釈から超高温変成作用後の冷却過程に関する多くの情報を引き出すことが期待される。

兒玉他 (2010, 日本鉱物科学会年会) は 12006 に含まれる TF 粒子を離溶組織の産状に基づき分類を行い、典型的に見られた (-901) の界面方位を持つ Olg ラメラと Or ラメラからなる離溶組織の方位解析および透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察から、その組織がスピノーダル分解によって形成されたものであると報告している。しかし TF 粒子中に上記の Olg ラメラと Or ラメラの安定界面 (-901) では説明できない組織も存在しているほか、さらに 12006 中には化学組成の異なる Olg 粒子と TF 粒子が共生している。

本研究では、(-901) とは異なる界面を持つ離溶組織、および Olg 粒子と初生的な TF 粒子について、走査型電子顕微鏡 (SEM) および波長分散型 X 線分析法 (WDX) による元素マッピングと cathodo luminescence (以下 CL 発光) の観察をおこない、その結果からそれらの成因について詳細な検討をおこなった。

今回観察をおこなった試料には Olg 粒子と TF 粒子が不均質に分布する。12006 に含まれる Olg の化学的特徴は粒子やラメラを問わず変化がないとされていたが (Hokada, 2001; 兒玉他, 2010 日本鉱物科学会年会)、化学的特徴の異なる Olg 粒子を見出した。今回観察をおこなった複数の Olg 粒子に K の分布と CL 発光に明瞭な差が認められ、化学的特徴の異なるこれらの Olg 粒子は形成時期が異なると考えられる。このことは、12006 が高温変成作用を被った際、Olg に近い組成を持つ源岩が部分溶融により Olg-rich な組成の固相と Or-rich な組成の液相を発生し、その後の冷却過程において液相からやや K-rich な Olg 粒子が晶出したことによると考えられる。

また、観察をおこなった TF 粒子の中に、バルク組成として $An_{23}Ab_{56}Or_{21}$ の組成を持ち、100 μm 程度の Olg ラメラと、その内部に (-901) の界面を持つ 10 μm 以下の Olg と Or の分相組織を含む TF ラメラ状組織 (以下 TF ラメラ) を持った粒子を見出した。この TF ラメラは界面方位だけでなく、バルク組成 ($An_{17}Ab_{43}Or_{40}$) もこの岩石中に典型的に見られる (-901) の界面方位で接する離溶組織を持つ TF 粒子のバルク組成 ($An_{21}Ab_{48}Or_{31}$) と調和的であり、ラメラも周期性を持つことから、TF の組成を持つ長石がスピノーダル分解によって形成された組織と考えられる。粗大な Olg ラメラと TF のラメラ状組織の界面方位は (-901) と異なる。組織のスケールを考慮すると、12006 に含まれる TF 粒子の離溶組織は、まず高温で粗大な Olg ラメラと TF ラメラが分相したのち、より低温下で TF ラメラがスピノーダル分解により Olg ラメラと Or ラメラに分相して形成されたと考えられる。この岩石に含まれる長石粒子の化学組成はバルクとして先に示した Olg および K-rich Olg から TF まで幅広い組成範囲を持っており、Olg 成分に乏しい TF 粒子では、Olg 粒子と TF ラメラに分相せず、低温下でのスピノーダル分解のみ発生し、(-901) の界面方位のみの離溶組織を形成する。この 2 回起こる分相のうち、より高温で起こる分相は現在多く用いられている相図では説明できないため、Olg 組成近傍の関係の検証が必要である。

キーワード: ternary feldspar, 離溶組織

Keywords: ternary feldspar, exsolution texture

メスbauer分光法による天然マグネタイトの空孔量測定

Measurements of the vacant sites in crystal structure of magnetite by Mossbauer spectroscopy

富田 千尋^{1*}, 篠田 圭司¹, 小林 康浩²

TOMITA, Chihiro^{1*}, SHINODA, Keiji¹, Yasuhiro Kobayashi²

¹ 大阪市立大学大学院理学研究科, ² 京都大学 原子炉研究所

¹Graduate school of Department of Geosciences, Faculty of Science, Osaka City University, ²Kyoto University Research Reactor Institute

マグネタイト ($[\text{Fe}^{3+}] [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}] \text{O}_4$) は、強い磁性をもつ鉄酸化鉱物であり、岩石中に多く分布する。また天然のマグネタイトには主として Ti^{4+} や Al^{3+} が固溶原子として含まれ、ウルボスピネル ($[\text{Fe}^{2+}] [\text{Fe}^{2+} \text{Ti}^{4+}] \text{O}_4$) との間での固溶体はチタノマグネタイト ($\text{Fe}_{3-x} \text{Ti}_x \text{O}_4$) と称される。マグネタイトは 400 度以下の低温で酸化されると六配位席に空孔が導入され、マグヘタイト ($[\text{Fe}^{3+}] [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}_{2/3} \text{O}_4$ (は空孔を示す)) となる。マグネタイトは空孔の増加につれて、マグヘタイトへ変化していくため、試料中のマグネタイトの空孔量を調べることで、そのマグネタイトがどれだけ低温酸化を受けているかを推定することが可能となる。Nishitani and Kono(1982) によればチタノマグネタイトの低温酸化は粒子径が大きく影響するとされている。チタノマグネタイトを $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径で加熱するとチタノマグヘタイトになり、 $1 \mu\text{m}$ 以上ではチタノマグネタイトとイルメナイト ($\text{Fe}^{2+} \text{Ti}^{4+} \text{O}_3$) の二層に分離することが分かっている (Nishitani, T. and M. Kono. 1982)。Nishitani and Kono(1982) の研究では X 線回折法で求めた格子定数とキュリー温度からチタノマグネタイトの酸化の程度を推定した。チタノマグネタイトの空孔量を求める方法としてメスbauer分光法がある。メスbauer分光法を用いると X 線回折法より精密な酸化状態が測定出来ることが期待されている。本研究ではメスbauer分光法を用い、チタノマグネタイト中の空孔量を精密測定することを目的とした。

本研究で使用したのは、茨城県大洗で採取した砂鉄試料である。複数の粒子径を用意した試料を同じ温度・時間で加熱した。その後粉末 X 線回折法で加熱した試料を測定し、低温酸化、もしくは二層分離したか測定した。低温酸化を受けたと考えられる試料をメスbauer分光法で測定し、酸化の程度を推定する。

メスbauer分光法の場合、磁鉄鉱の内部磁場により、6本の吸収ピークからなる磁気分裂スペクトルが2組観測される。1組の吸収スペクトルは6配位席にある Fe^{2+} と、その等量の Fe^{3+} による吸収ピークで、その面積を P2 とする。もう1組の吸収スペクトルは4配位席の Fe^{3+} と6配位席の残りの Fe^{3+} によるピークで、その面積を P1 とする。P1 と P2 の比から空孔を算出できる。天然のマグネタイトには主として Ti^{4+} や Al^{3+} が固溶原子として含まれるが、メスbauer分光法において固溶原子は空孔として測定される。このように固溶原子は空孔量の測定に影響を与えるが、空孔量算出の補正法は確立されていない。そのため独自に補正式を作り、空孔量の補正を行った。補正に必要な固溶原子の測定には SEM/EDS を用いて、試料に含まれる $\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ 量を測定し、その測定結果を用いた。

キーワード: メスbauer分光法, 磁鉄鉱, チタノ磁鉄鉱

Keywords: Mossbauer spectroscopy, Magnetite, Titanomagnetite

FeSの高圧下X線吸収スペクトル測定: FeのK吸収端近傍構造 High-pressure X-ray absorption measurement of FeS: K-edge absorption spectra of Fe

近藤 忠¹, 藤井 敦大^{1*}, 松本 成史¹, 田中 一徳¹, 中尾 裕則², 山崎 裕一²

KONDO, Tadashi¹, FUJII, Atsuhiko^{1*}, Shigefumi matsumoto¹, KAZUNORI, Tanaka¹, Hironori Nakao², Yuichi Yamasaki²

¹ 大阪大学大学院理学研究科, ²KEK-IMSS

¹Graduate school of science, Osaka University, ²KEK-IMSS

Iron sulfide (FeS) is important material to consider the cores of terrestrial planets such as Earth and Mars. FeS has been known to undergo several structural and electro-magnetic phase transformations with increasing with pressure and temperature. FeS takes a troilite structure (FeS I) and antiferromagnetic insulator ($T_N = 598$ K) at ambient condition, and it undergoes three pressure-induced transitions from FeS I to FeS II (orthorhombic MnP related structure) above 3.4 GPa and then to FeS III (monoclinic phase), and further transition to FeS VI reported recently above 36 GPa. The structural transition from FeS II to III is accompanied by a loss of magnetic ordering induced by high-spin to low-spin transition of Fe. In this study, we observed electronic state of Fe in high pressure by X-ray absorption near edge structure (XANES) experiment combined with diamond anvil cell (DAC), for understanding the relation between structural transition up to FeS VI and electronic transition.

X-ray absorption experiments under high pressure were performed at the BL-3A in KEK-PF, Tsukuba, Japan. We compressed powdered FeS sample with NaCl and measured X-ray energy dependence of absorption in the range of X-ray absorption near edge structure (7.0-7.2 keV) until 47 GPa. It was irradiated in three different beam diameters 0.1 mm, 0.3 mm and over 0.5 mm. We analyzed the difference of spectral patterns caused by change of structure and beam size. Absorption edges did not show a significant difference in each structure. But the pre-edge of absorption edge became sharp with structural transformation to high pressure phase.

キーワード: FeS, XANES

Keywords: FeS, XANES

高周波共振法によるガーネット単結晶弾性定数の測定 Measurements of Elastic Constants of Single-crystal Garnet by High Frequency Resonant Ultrasound Spectroscopy

小野 謙弥^{1*}, 米田 明², 山崎 大輔², 富岡 尚敬², 芳野 極², 渡辺 了¹

ONO, Kenya^{1*}, YONEDA, Akira², YAMAZAKI, Daisuke², TOMIOKA, Naotaka², YOSHINO, Takashi², WATANABE, Tohru¹

¹ 富山大学 理学部 地球科, ² 岡山大学

¹Department of Earth Science, University of Toyama, ²Okayama University

Garnet is a major constituent mineral in the lower continental crust, upper mantle, and subducted slab. Gabbroic rock in slab transforms to denser eclogitic rock along with subduction. This larger density, which gives a negative buoyancy to slab, is attributed to the existence of garnet. The abundance of garnet is thus a key to understand the dynamics of subduction. Elastic property of garnet is critical to constrain its abundance in subducted slab from seismic observations. We thus have studied elastic constants of a single-crystal garnet using a resonance method.

We used a natural single-crystal garnet of composition Alm80Py16Sps4 (source unknown). It was selected in terms of the uniformity of crystallographic orientation examined by SEM-EBSD. The orientation of the single crystal was determined by the X-ray precession method. The crystal was shaped into a rectangular parallelepiped (0.890x0.690x0.440 mm³). Each face was polished flat (< 1 micrometer) in an orientation parallel or perpendicular to {100}. The density, which is calculated from the chemical composition analyzed with EPMA and the lattice parameter (a= 1.154(1) nm) measured by XRD, is 4.091(8) x 10³ kg/m³.

The resonance spectrum was obtained from 3 to 11 MHz by using a measurement system specially designed for such a small sample (Yoneda et al., 2007, JJAP). Elastic constants were determined by repeatedly comparing the obtained resonance spectrum with a theoretical one, which was calculated for trial values of elastic constants. C₁₁, C₁₂, and C₄₄ are determined to be 296.0, 111.2, and 94.4 (GPa), respectively. These are quite close to values previously reported for garnet single crystals with similar compositions. We will also report the temperature dependence of elastic constants in this presentation.

キーワード: 弾性定数, 共振法, ザクロ石, 電子線後方散乱回折, 走査型電子顕微鏡

Keywords: elastic constant, resonance method, garnet, EBSD, SEM

フェリハイドライトの原子対分布関数 (PDF) 法による結晶構造精密化 Crystal structure refinement of ferrihydrite using atomic pair distribution function (PDF) method

興野 純^{1*}, 西宮 ゆき², 由上 優太郎¹

KYONO, Atsushi^{1*}, NISHIMIYA, Yuki², Yutaro Yoshigami¹

¹ 筑波大学大学院生命環境科学研究科地球進化科学専攻, ² 物質・材料研究機構電子顕微鏡ステーション

¹Earth Evolution Sciences, Graduate School of Life and Environment Sciences, University of Tsukuba, ²Transmission Electron Microscopy Station, National Institute for Materials Science

Ferrihydrite is a short-range ordered nano-crystalline iron (III) oxyhydroxide that has been recognized to play an important role in iron cycling in environmental, biological, and geochemical processes. Despite intensive research for the two last decades, the exact atomic structure of ferrihydrite is not fully established and is still matter of debate. Atomic pair distribution function (PDF) analysis is a powerful technique to obtain structural information of nanoparticulate materials. Michel et al. (2007) have recently presented a structure for ferrihydrite that was determined using the PDF method and synchrotron X-ray scattering technique. In the study, the PDF analysis is used to investigate and compare the structure of 6-line ferrihydrite and dehydrated ferrihydrite with the results of Michel et al. (2007). Ferrihydrite was synthesized by the method of Schwertmann and Cornell (1991). TEM observations show that the particle size of the ferrihydrite is highly uniform with a size distribution between 3 nm and 5 nm. X-ray measurements were performed on a Rigaku RAXIS RAPID imaging plate area detector with sealed-tube X-ray source (Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å, graphite monochromated) operating at 50 kV and 40 mA. The X-ray total scattering data were collected up to $2\theta = 72.2$ degree that corresponds to the value of $Q_{\max} = 10.4$ Å⁻¹. The crystal structure of ferrihydrite was refined in space group P63mc, with $a = 5.974(2)$, $c = 9.130(2)$ Å, $V = 282.18$ Å³, spherical diameter = 2.09 (1) nm, and that of ferrihydrite heated was with $a = 5.924(1)$, $c = 9.130(2)$ Å, $V = 277.48$ Å³, spherical diameter = 2.002 (4) nm, respectively. The crystal structures are composed of edge-sharing FeO₆ octahedra and corner-sharing FeO₄ tetrahedra, which form a two-dimensional layer-like structure perpendicular to the c axis. The tetrahedra exhibit significantly distorted configuration such that three oxygen atoms are found at a distance of 1.96 Å and the other at 2.08 Å. The dehydration process causes a unit cell contraction accompanied by a shrinkage of the a lattice parameter. The release of water molecules enhances the bond length and angular distortions of the octahedra and tetrahedra in ferrihydrite.

キーワード: フェリハイドライト, ナノ鉱物, 透過型電子顕微鏡, 原子対分布関数 (PDF) 法, 結晶構造

Keywords: Ferrihydrite, Nano-mineral, Transmission electron microscope, Atomic pair distribution function (PDF) method, Crystal structure

シュウ酸を含む溶液中における sodalite から cancrinite への相転移機構 Transformation mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in oxalate-bearing solution

越後 拓也^{1*}, 山田 裕久¹, 田村 堅志¹, 鈴木 達²
ECHIGO, Takuya^{1*}, Hirohisa Yamada¹, Tamura Kenji¹, Tohru Suzuki²

¹ 物質・材料研究機構 ジオ機能材料グループ, ² 物質・材料研究機構 セラミック材料グループ

¹Functional Geomaterials Group, National Institute for Materials Science, ²Advanced Ceramics Group, National Institute for Materials Science

Cancrinite [Na₆Ca₂(AlSiO₄)₆(CO₃)₂(H₂O)₂] は 3 次元フレームワーク構造を持つ準長石族の一種で、ケージ内に陽イオンとして Na⁺、K⁺、Ca²⁺、陰イオンとして CO₃²⁻、Cl⁻、OH⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、C₂O₄²⁻ を含むものが天然環境に産出する (Gaines et al., 1996, Chukanov et al., 2010)。最近、ロシアのコラ半島において、シュウ酸イオンを含有した cancrinite 族鉱物 kyanoxalite [Na₇(AlSiO₄)₆(C₂O₄)_{0.5-1.0}(H₂O)₅] がアルカリ深成岩体中から報告された (Chukanov et al., 2010)。同地域に産出する kyanoxalite は、sodalite [Na₄(AlSiO₄)₃Cl] を交代した産状を持つことから、シュウ酸を含む熱水の作用があったと考えられるが、その生成機構については不明な点が多い。そこで本研究では、kyanoxalite の生成場を模した環境でシュウ酸を含有した cancrinite を合成し、kyanoxalite の生成機構を考察することを目的とする。

Cancrinite の合成方法は古くから研究されており、カオリンあるいはコロイダルシリカを出発物質として用いる方法が一般的である (Buhl, 1991; Linares et al., 2011)。本研究では、天然環境における kyanoxalite の産状を考慮し、sodalite を出発物質として用いた合成実験を行った。合成 sodalite 微結晶 (0.1 μ m) および単結晶 (0.5 mm) を 0.3 M シュウ酸ナトリウム溶液で 473K、5 日間加熱したものに対し、粉末 X 線回折分析、粉末赤外線吸収分光分析 (ATR-FTIR)、熱分析 (TG-DTA)、SEM 観察を行った。

粉末 X 線回折分析の結果、水熱処理後の sodalite 微結晶の結晶構造は、cancrinite 構造へと変化していることが明らかになった。また、ATR-FTIR 分析からは、1313cm⁻¹ にカルボン酸イオンの逆対称伸縮振動が観察され、シュウ酸を含有していることが示唆された。熱分析の結果、シュウ酸塩鉱物の分解過程において普遍的に見られる発熱反応 C₂O₄

CO⁻ + CO₃²⁻ が観測されたことから、シュウ酸イオンが cancrinite のケージ内に包摂されていることが示唆された。一方、sodalite 単結晶の変質実験では、結晶表面に溶脱が生じていたが、cancrinite 構造への変化は起きていなかった。以上の結果から、sodalite から kyanoxalite への変化はトボタキシャル反応ではなく、2Na₈(AlSiO₄)₆(OH)₂ + C₂O₄²⁻ Na₈(AlSiO₄)₆(C₂O₄)(H₂O)₅ で表される分解・再結晶反応によるものと考えられる。

キーワード: カンクリナイト, ソーダライト, シュウ酸

Keywords: Cancrinite, Sodalite, Oxalate

モンモリロナイト粘土鉱物の膨潤状態の圧力依存性 Pressure dependance of swelling state of Na-montmorillonite

佐藤 毅^{1*}, 河村 雄行²

SATOH, Takeshi^{1*}, KAWAMURA, Katsuyuki²

¹ 東京工業大学, ² 岡山大学

¹Tokyo Institute of Technology, ²Okayama University

モンモリロナイト粘土鉱物は、層間陽イオンに水分子を吸着して膨潤する特性を持っている。

地球表層下に存在する粘土鉱物は、積層体からなる骨格構造を形成し、層間水と間隙水を保持している。層間と粒界での水の相対的な存在度は、マクロでの透水性や動粘性に寄与することが検討されている。試料は次のように準備した。山形県月布鉱山のモンモリロナイト(クニピアF, クミネ工業株式会社)を用いて、モンモリロナイトの層間陽イオンをNaに置換したNaモンモリロナイトを使用する。乾燥Naモンモリロナイトと純水を目的の含水量で試料容器に入れて密封する。含水量は実験終了後に測定される。含水量は30~50wt%の値をとり、この含水量でNaモンモリロナイトは乾燥固体と高粘性流体の中間の性質を示す。含水量と膨潤状態との関係が観察される。膨潤状態は、含水量が30wt%のとき2分子層膨潤状態となり、50wt%では3分子層膨潤状態となる。その間での含水量では、2分子層と3分子層が共存する。実験手法は次の通りである。Naモンモリロナイトの層間距離がその場X線回折法を用いて測定される。地球表層下(~1km)の温度圧力環境を再現するために、環境制御装置が用いられている。この環境制御装置では、温度が30~80 (@10MPa)、圧力は10~50MPa (@30)で制御することが出来る。温度圧力による膨潤状態の変化を観察することにより、層間水と粒界水の交換が解析される。結果、膨潤状態は含水量によって大きく決定されるが、温度圧力に応じて膨潤状態にわずかな変化が観察された。温度を上昇させることで、膨潤状態は3分子層から2分子層へと変化する傾向が見られた。水は層間からエントロピーがより大きい粒界へと移動し、膨潤状態が3分子層から2分子層へと変化したと考えられる。圧力依存性はモル体積によって議論されるが、層間と粒界では体積にほとんど差がないため、層間水と粒界水との交換は観察は困難であった。環境制御装置を改良しさらなる高圧力にすることで、圧力依存性を観察している。

キーワード: モンモリロナイト, スメクタイト, 断層粘土, 放射性廃棄物地層処分

Keywords: Montmorillonite, Smectite, Fault gouge, Radioactive waste

高圧力下における $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ メルトの分子動力学シミュレーション Molecular dynamics simulations of sodium tri-silicate melt under high pressure

則竹 史哉^{1*}, 河村 雄行¹

NORITAKE, Fumiya^{1*}, KAWAMURA, Katsuyuki¹

¹ 岡山大学大学院環境学研究所

¹ Graduate school of environmental science, Okayama University

火成活動およびマグマの起源、さらに初期地球におけるマグマオーションを理解する上で高圧力下におけるシリケートメルトの物性を理解しなければならない。高圧力下におけるシリケートメルトは特異な振る舞いをすることが知られている。代表的なものは粘性の圧力変化であり、シリカに富んだシリケートメルトは通常の液体と異なり、圧力と共に粘性が減少することが知られている (e.g. Scarfe et al 1979)。 それに加え、ネットワーク構成元素である酸素とシリコンの自己拡散係数も圧力と共に増加することが知られている (e.g. Rubie et al. 1993)。 これらはシリケートメルトが高圧力下で柔らかくなることを示している。本講演では、分子動力学シミュレーションを用いた $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ メルトの高圧力下における構造と物性の関係の研究について発表する。

分子動力学シミュレーションプログラムはMXDORTOを用い、NPTアンサンブルで行った。圧力範囲は0.1MPaから6GPaまで1 GPaごとに、温度範囲は2073Kから1473Kまで200Kごとに、運動方程式の時間刻みは0.5fsでシミュレーションを行った。原子間ポテンシャルモデルはクーロン相互作用、近接反発相互作用、双極子-誘起双極子相互作用、共有結合の効果を明示的に含むモデルで行った。

シミュレーションにおいて、0.1MPaから2 GPaまでの範囲で密度の急激な上昇が確認され、また Q^4 種の増加が確認された。この結果は重合が密度の増加に影響を与えている事を示唆する。Si-Oネットワークの折りたたみはリングサイズ分布の大型化、Si-O-Si角の減少で構成されていると考えられる。小さなリングは小さな変形の自由度しか持たず、また大きなリングはより大きな変形の自由度を持つと考えられ、大きなリングほど変形しやすいと考えることができる。

シミュレーションにおいて、圧力の増加と共に小さなリングの存在度は減少し、大きなリングの存在度が増加することが確認された。それに加えSi-O-Si角が圧力の増加と共に減少していくことが確認された。そのため、シミュレーションにおいて圧力と共にSi-Oネットワークの変形の自由度が増加し、Si-Oネットワークが折りたたまれることが起きていると考えることができる。シリケートメルトの圧密化は、重合の増加とSi-Oネットワークの折りたたみによって起きていると考えることができる。

シミュレーションにおいて、酸素の自己拡散係数は1GPaまで減少し、その後圧力の増加と共に増加していくことが確認された。このことは1GPaまで粘性が増加し、その後圧力の増加と共に粘性が減少していくことを示している。このような特異的な粘性の振る舞いは、Si-Oネットワークの歪みによって起きていると考えることができる。Si-O-Si角は圧力の増加と共に減少していくことが確認されており、安定な角度からSi-O-Si角は減少し、 SiO_4 四面体同士が接近することによって、Si-O結合が弱体化することが考えられる。またO-Si-O角が圧力の増加と共に減少していくこともシミュレーションの結果から明らかになった。この構造変化は、正四面体の角度から小さくなる方向への変化であり、 SiO_4 四面体が歪んでいくことを示している。 SiO_4 四面体が歪むことによって、酸素同士の反発が大きくなり、また sp^3 軌道も歪むので、Si-O結合が弱体化していくと考えることができる。

圧力の増加に伴い、シリケートメルト中のSi-Oネットワークの変形の自由度が高くなり、折りたたまれて歪むことによって密度が上昇し、Si-Oネットワーク、及び SiO_4 四面体が歪むことによってSi-O結合が弱体化し酸素の自己拡散係数の増加、および粘性の低下が起きていると考えることができる。

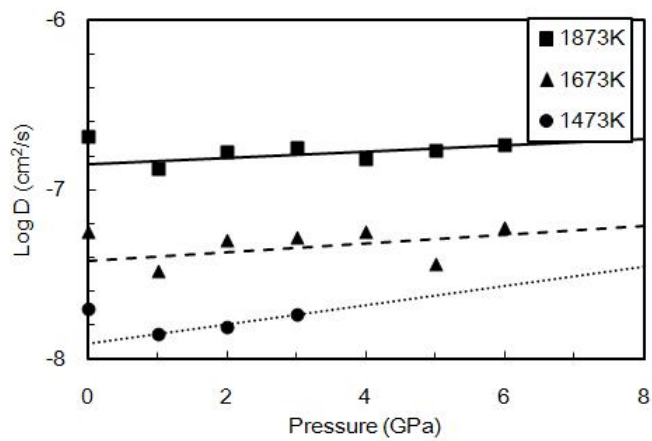
キーワード: 分子動力学シミュレーション, 分子動力学計算, シリケートメルト, 高圧

Keywords: Molecular dynamics simulation, silicate melt, high pressure

SMP47-P08

会場:コンベンションホール

時間:5月24日 13:45-15:15



岩石鉱物中における水の特 Properties of water in rocks and minerals

福田 惇一^{1*}

FUKUDA, Jun-ichi^{1*}

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻

¹Department of Earth Sciences, Graduate School of Science, Tohoku University

地球内部において、水は普遍的に分布している。その形態は様々で、岩石中に水はH₂O分子が集合したH₂O流体として粒界に保持されているほか、鉱物結晶構造中には-OHとして含まれている。また、鉱物結晶構造が作る開いた空洞内ではH₂O分子は集合せず、孤立したH₂O分子として取り込まれている。このような水は鉱物の反応や変形など地球内部ダイナミクスに大きく関わっていることはよく知られている(最近ではDysthe & Wogelius, 2006, Chem Geolにまとめ)。従って、岩石鉱物中に含まれる水の種類、量、分布、状態、移動速度などについて求めることは、地球科学において最重要課題の一つであり、古くから精力的に研究がなされている。

上述したような岩石、鉱物中の水の特長について定量的に調べる分析手法として、赤外分光法が広く用いられている(様々な岩石鉱物の赤外スペクトルはAines & Rossman, 1984, JGR; Keppler & Smith, 2006, RiMGを参照)。本発表では、赤外分光法の発展した分析として、著者がこれまで行ってきた研究を踏まえて高温その場測定と二次元マッピング分析について紹介する。まず、微細な石英集合体からなる玉髓を用いる。玉髓は粒界に多量のH₂O流体と石英結晶構造中に主としてSi-OHを含み、赤外分光法分析で容易に水の特長測定が可能である。室温から500℃程度まで加熱し、水の温度変化や脱水による状態変化や、その拡散性について議論する。次に結晶の開いた空洞にH₂O分子が集合せず孤立して存在する緑柱石を用い、室温と高温で偏光赤外スペクトルを測定し、その水の状態変化について玉髓との結果と比較する。最後に花崗岩質塑性変形岩(マイロナイト)について、赤外分光法面分析を行い、水の二次元分布を調べる。そして、鉱物種と水の種類、量について議論し、先の状態分析、脱水拡散挙動による結果と合わせて、天然で起きている水の微視的な挙動について、岩石変形機構とともに議論する。

キーワード: H₂O, -OH, 粒界, 結晶構造, 赤外分光法

Keywords: H₂O, -OH, grain boundary, crystal structure, infrared spectroscopy

カンラン石 - 斜方輝石間の水の分配に与える Al 濃度および酸素 fugacity の効果 Effect of Al content and oxygen fugacity on water partitioning between olivine and orthopyroxene

櫻井 萌^{1*}, 辻野 典秀¹, 高橋 栄一¹, 河村 雄行²

SAKURAI, Moe^{1*}, TSUJINO, Noriyoshi¹, TAKAHASHI, Eiichi¹, KAWAMURA, Katsuyuki²

¹ 東京工業大学院理工学研究科地球惑星科学専攻, ² 岡山大学院環境学研究科資源循環学専攻

¹Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, ²Graduate School of Environmental Science, Okayama University

Water affects physical property of minerals (e.g. elemental diffusion rates, melting points). Because small amount of water plays key roles in mantle rheology, precise knowledge on partitioning of water among mantle minerals is very important in understanding the earth dynamics. Rauch and Kepler (2002) investigated effect of Al content on water solubility in orthopyroxene. Al solubility of orthopyroxene decreases with increasing pressure above 3 GPa. Thus water partitioning coefficient may change significantly above 3 GPa. Moreover, Nishihara et al. (2008) indicated that substituting mechanism of OH in a mineral changes considerably with concentration of OH. Although water partitioning has been studied by many workers under water saturated conditions, experiments under low OH concentration are very limited.

In order to investigate the partitioning coefficient of water between olivine and orthopyroxene under low OH concentration (4~200 ppm), we performed high-temperature and high-pressure experiments using Kawai-type multi-anvil apparatus (SPI-1000) and piston-cylinder apparatus at the Magma Factory, Tokyo Institute of Technology, using starting materials of natural olivine (Ol; KLB-1) and synthetic orthopyroxene with various Al content (Opx; $(\text{Mg,Fe})_{2-x}\text{Al}_{2x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0, 0.025, 0.05$)). Powdered minerals were enclosed in metal foil capsule (Ni, Mo) to form monomineralic layers with more than 300 micron meters in thickness each and put it in a $\text{Au}_{75}\text{Pd}_{25}$ capsule at pressures of 1, 3 GPa and temperature of 1300 °C. Oxygen fugacity was controlled by Ni-NiO and Mo-MoO₂ buffers. Water contents were obtained with a vacuum type Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR6100, IRT5000). Water content of minerals was calculated based on Paterson's (1982) calibration. Run products were polished down to doubly polished slab. After polishing and prior to FT-IR analysis, samples were stored in a vacuum oven at ~120 °C over night. Detection limit in the IR spectra at 3200-4000 cm^{-1} is typically less than 1 ppm due to very low background of vacuum type FT-IR.

Water partitioning coefficient between Ol and Al free Opx are $D_{(\text{Al free Opx}/\text{Ol})} = 1\sim 2.3$. On the other hand, that between Al bearing Opx and Ol are $D_{(\text{Al bearing Opx}/\text{Ol})} > 4.1$. Thus $D_{(\text{Opx}/\text{Ol})}$ becomes larger with Al content of Opx. At constant temperatures, Al solubility of orthopyroxene stays nearly constant at 1~3 GPa but becomes smaller with increasing pressure above ~3 GPa. Results of this study shows that amount of water in Opx is much larger than that in coexisting Ol below ~3 GPa. On the other hand, water content of Ol would become much larger than that of Opx above ~3 GPa. The IR spectra of Al bearing Opx show peaks broader than those of Al free Opx. Peak shapes of Al bearing Opx are similar to those of natural samples. The IR spectra of Ol in recovered samples under Ni-NiO buffer show additional OH band (3700 cm^{-1}) that are not seen in the spectra of run products under Mo-MoO₂ buffer. We are performing further high pressure experiments using Ol single crystal to avoid grain-boundary effects on adsorbing water.

キーワード: FT-IR, 分配係数, 上部マントル, カンラン石, 斜方輝石

Keywords: FT-IR, partitioning coefficient, upper mantle, olivine, orthopyroxene

急激な温度勾配場におけるマントルオリビン中の鉄拡散 Iron diffusion in mantle olivine under steep temperature gradient

安居 俊紀^{1*}, 近藤 忠¹

YASUI, Toshinori^{1*}, KONDO, Tadashi¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科

¹ Graduate School of Science, Osaka Univ.

Laser-heated diamond anvil cell (LHDAC) has been generally used as a major method in which we can generate high temperature and pressure conditions of the Earth's interior. However, a strong temperature gradient is formed in the sample, because only a local region can be raised to high temperature by the laser heating technique. The Soret effect is known as a phenomenon of chemical diffusion induced by a temperature gradient, which causes a change of homogeneous material to heterogeneous chemistry. The Soret diffusion in liquids has popularly been studied and is fast, while that in solids and its pressure dependence have not been well examined because the Soret effect is relatively slow and more complex in solids than in liquids. Moreover, the investigation of Soret effect in solids under high temperature and pressure may be helpful to understand the possible diffusion in the Earth.

In this study, we studied the material experienced a steep temperature gradients using LHDAC and $(\text{Mg}_{0.89}, \text{Fe}_{0.11})_2\text{SiO}_4$ San Carlos olivine as the starting material. The recovered samples were examined using a Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and analyzed Mg-Fe interdiffusion. Chemical heterogeneity formation due to temperature gradient was observed in different experimental conditions such as temperature gradient, heating duration and phase transition. We will report the effect of these parameters on Soret diffusion in solid.

キーワード: レーザー加熱型ダイヤモンドアンビルセル, ソーレ効果, 固体内拡散

Keywords: LHDAC, Soret effect, diffusion in solid

DAC 多軸揺動 X 線回折装置の開発

Development of multi-axis DAC oscillation system for x-ray powder diffraction

遊佐 斉^{1*}, 平尾直久², 大石泰生², 森 嘉久³

YUSA, Hitoshi^{1*}, HIRAO Naohisa², OHISHI Yasuo², Mori Yoshihisa³

¹ 物質・材料研究機構, ² 高輝度光科学研究センター, ³ 岡山理科大

¹National Institute for Materials Science, ²Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ³Okayama University of Science

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使った高圧実験の進歩は、地球内部の温度圧力条件のほとんどをカバーするまでになってきている。とりわけ、放射光 X 線マイクロビームとレーザー加熱実験を組み合わせることにより、地球内部の鉱物の状態を X 線回折により直接シミュレートすることが可能となり、様々な成果を産み出している。しかしながら、この高圧 X 線回折実験技術において、未だ解決すべき問題も生じている。それは、X 線回折強度の統計的な問題である。つまり、低発散放射光光源の利用が試料の粉末条件を厳格化し、さらに、レーザー加熱による試料の粒成長が局所的反射スポットを増加させ、均一なデバイリングを獲得することを困難にしている。このことは、構造因子の精密決定を困難にすることにつながり、高圧下における結晶構造解析の信頼性に影響をおよぼしている。そこで我々は、ガンドルフィカメラ [1,2] における試料揺動機構をヒントに DAC を多軸揺動する装置を開発し、DAC 内の粗粒の試料から均一なデバイリングを獲得することを試みている。装置は、可搬式となっており SPring-8 の BL04B2 (38keV) もしくは BL10XU(30keV) に設置することができる。ゴニオメータは水平方向の揺動軸 ()、垂直方向のスイベル型揺動軸 ()、X 線に対して垂直な回転軸 () を有し、各々の軸は独立かつ同時に動作することが可能である。回折線はイメージングプレートで検出している。DAC においては、回折 X 線が開口角で制限されるので、本研究では 90 度までの開口角を有する DAC を新たに導入した。揺動の結果、粗粒な試料からのスポット状のデバイリングはスムーズなものに劇的に改善された。本発表では、開発した装置と実際の実験例について、揺動の有無による比較に焦点をあて、その詳細を紹介する。

[1]G. Gandolfi, Miner. Petrogr. Acta, 13, 67-74 (1967)

[2]H.H. Otto, W. Hofmann, K. Schroder, J. Appl. Cryst., 35, 13-16 (2002)

キーワード: 高圧, ダイヤモンドアンビルセル, X 線回折, ガンドルフィカメラ, 放射光

Keywords: high pressure, DAC, x-ray diffraction, Gandolfi camera, synchrotron radiation