

第一原理計算による硫化ヒ素分子の構造多様性

Ab initio quantum chemical investigation of arsenic sulfide molecular diversity

興野 純^{1*}

Atsushi Kyono^{1*}

¹ 筑波大学大学院生命環境系地球進化科学専攻

¹ Div. of Earth Evolution Sci., Grad. Sch. of Life & Environmental Sci., Univ. of Tsukuba

The structural diversity of arsenic sulfide molecules in compositions between As_4S_6 and As_4S was investigated using ab initio quantum chemical calculations. The As_4S_6 molecule consists of four trigonal pyramid coordinations of As atoms bonding to three S atoms. In the As_4S_5 composition, only one type of molecular configuration corresponds to an uzonite-type molecule. In the As_4S_4 composition, two molecular configurations exist with realgar-type and pararealgar-type molecules. Three molecular configurations are in the As_4S_3 composition. The first configuration comprises trigonal pyramidal As atom coordinations of two types: bonding to two S atoms and one As atom, and bonding to one S atom and two As atoms. The second is the molecular configuration of dimorphite. The third comprises trigonal pyramidal As atom coordinations of two types: bonding to three As atoms, and bonding to one As atom and two S atoms. The As_4S_2 composition allows molecular configurations of two types. One is comprised of trigonal pyramidal As atom configurations of one type bonding to two As atoms and one S atom. The other comprises trigonal pyramidal As atom coordinations of three types: bonding to two S atoms and one As atoms, bonding to one S atom and two As atoms, and bonding to three As atoms. The As_4S molecule has trigonal pyramidal As atom coordinations of two types: bonding one S atom and two As atoms, and bonding to three As atoms. The As_4S composition permits only one molecular configuration, which suggests that the mineral duranusite comprises the As_4S molecular geometry. In all, ten molecular configurations are predicted in the molecular hierarchy of the arsenic sulfide binary system. The simulated Raman spectral profiles are helpful in searching for undiscovered arsenic sulfide minerals.

Keywords: arsenic sulfide minerals, molecular configuration, diversity, hierarchy, ab initio quantum chemical calculation

高压下におけるクリストバライトへのヘリウムの固溶による体積及び結晶構造変化 Volume and crystal structure change due to He incorporation into cristobalite at high pressures

松井 正典^{1*}, 佐藤 友子², 船守 展正³

Masanori Matsui^{1*}, Tomoko Sato², Nobumasa Funamori³

¹ 兵庫県大理, ² 広大理, ³ 東大理

¹School of Sci., Univ. of Hyogo, ²Dept. of Earth and Planetary Systems Sci., Hiroshima Univ., ³Dept. of Earth and Planetary Sci., Univ. of Tokyo

我々は最近、ダイヤモンドアンビルセルを用いた放射光高压 X 線回折実験に基づいて、室温高压下でシリカガラスにかなり多量のヘリウムが固溶する (10 GPa で SiO₂ の 1 モルあたり He が 1 モル以上) こと、及びその際に、圧縮率が劇的に減少することを見出した (Sato et al., 2011; Shen et al., 2011)。続いて、シリカガラスと一部同様な構造を持っていると考えられているクリストバライトについても、同様に、室温高压下で多量の He が固溶することを見出した (Sato et al., 2012)。クリストバライト - He の系については、圧縮により、8 GPa 付近で新たな相が生成すること (cristobalite-He I と呼ぶ) 及び cristobalite-He I を 15 GPa 付近から減圧すると、7 GPa 付近で別の新たな相が生成すること (cristobalite-He II と呼ぶ) を見出した (Sato et al., 2012)。我々は今回、第一原理計算に基づいて、cristobalite-He I と II の両相について、それらの結晶構造と圧縮挙動、エネルギー的安定性、He 含有量を検討し、実測の X 線回折データと比較したのでそれらの結果を報告する。

計算は VASP (Kresse and Furthmüller, 1996) を使用し、密度汎関数法に基づく第一原理バンド計算を行った。電子構造計算は PAW 法 (Blochl, 1994) を、また電子の交換相関項については GGA 法 (Perdew et al., 1996) を用いた。結晶の対称性 (空間群) については、それぞれ実測あるいは仮定したものに固定して計算を行った。まず、クリストバライト (空間群 P41212) とクリストバライト II (P21/c) 及び He (P63/mmc) について、それらの構造と構造の圧力依存、エネルギー的安定性を計算により求め、可能な実測データ (Dove et al., 2000; Dera et al., 2011; Mao et al., 1988) と比較した。その結果、格子定数、原子間距離、角度とも、極めて良い精度でそれぞれの実測データが再現できることを確かめた。このことは、今回の第一原理計算が、クリストバライト - He の系に充分適用できることを示すものである。

クリストバライトは室温下で 1.5 GPa 付近でクリストバライト II に相転移する (Palmer and Finger, 1994; Dove et al., 2000 など)。ゆえに、まず He が高压下でクリストバライト II の格子に、空間群を保持した状態で (P21/c, Z = 8) 固溶すると仮定して計算を開始した。He の初期座標については、クリストバライト II の構造中の大きな空隙に配置すること、また、He の含有量については、SiO₂ の 1 分子あたり、0.5 モル及び 1.0 モルの He が固溶する 2 つのモデルを考えた。それぞれについて、いくつか可能な構造モデルを試み、それらのうち最もエンタルピーが小さいものを最終モデル (それぞれ model 1, model 2 と呼ぶ) として採用した。model 1 と 2 の構造は、Si と O 原子位置については、互いに良く似ていること、加えて、両モデルの平均構造をとると、得られた構造 (model 3 と呼ぶ) から求められる d 値と X 線回折強度が、Sato et al. (2012) が 8 GPa 以上の高压下で見出した cristobalite-He I の実測 X 線回折データを極めて良く再現することを確認した。また、計算に基づく減圧過程で、model 2 が菱面体格子を持つ構造に相転移する (model 4 と呼ぶ) こと、及び model 4 が、Sato et al. (2012) が減圧過程で見出した cristobalite-He II の実測の X 線回折データを極めて良く再現できることを確認した。

キーワード: クリストバライト, ヘリウム, 高压, 結晶構造, 相転移

Keywords: cristobalite, helium, high pressure, crystal structure, phase transition

Mg₂Si₂O₆-CaMgSi₂O₆-CaFeSi₂O₆-Fe₂Si₂O₆ 系高温常圧における高温型斜方輝石の安定領域

Stability of Orthopyroxene in pyroxene quadrilateral at 1 atm and High Temperatures

大井 修吾^{1*}Shugo Ohi^{1*}¹ 京都大学理学研究科¹ Graduate School of Science, Kyoto University

輝石は火成岩に広く出現する造岩鉱物であり、変成岩、地殻深部、隕石においてもきわめて重要な鉱物である。Enstatite (En, Mg₂Si₂O₆) - diopside (Di, CaMgSi₂O₆) 系において、1400 度付近で安定領域を持つ斜方輝石 (Opx) 相が 1970 年代から注目され続けてきた。Ohi et al. (2008) は、低温型斜方輝石 (LT-Opx) から高温型斜方輝石 (HT-Opx) への転移を観察し、1000 度以下で安定領域を持つ Opx は LT-Opx、1400 度付近で安定領域を持つ Opx は HT-Opx であることを示した。

Fe を含まない系においては HT-Opx の安定領域は明らかにされたが、Fe を含んだ場合における安定領域はまだ知られていない。本研究では、En[?]Di-hedenbergite (Hd, CaFeSi₂O₆)-ferrosilite (Fs, Fe₂Si₂O₆) 系における LT-Opx と HT-Opx の安定領域を明らかにし、LT-Opx と HT-Opx を区別した輝石台形を完成させることを目的としている。今回の発表では、En-Di 近傍の HT-Opx の安定領域が、Fe を含むことによりどのように変化するかを、合成実験により明らかにした。

合成実験は、Ca : Mg : Fe = 0.03-0.15 : 0.92-0.65 : 0.05-0.20 の範囲の組成を持つ 6 種類のゲルを出発物質に用い、1180・1280・1345・1375 度の温度で、3-14 日間行った。雰囲気制御は、H₂-CO₂ 混合ガスで p(O₂) をバッファーし、IW 雰囲気で行った。

回収した試料は、粉末 X 線回折実験 (XRD: RIGAKU, SmartLab) で相同定し、走査型電子顕微鏡+エネルギー分散 X 線分光装置 (SEM-EDX: HITACHI S-3000H + HORIBA EMAX7000) で組成分析を行った。また必要に応じて、SEM に付属の後方散乱電子回折 (EBSD) 検出器 (HKL, CHANNEL5) を用いて相同定を行った。今回の合成実験で晶出する相は、単斜エんスタタイト (Cen: プロトエんスタタイト相の急冷で生成)・Opx・ピジョン輝石 (Pig)・Di が予想できるが、XRD では Cen と Pig を区別することはできなかった。そのため、XRD の同定では、Cen と Pig をまとめて Ca-poor Cpx と表記する。

1180 度の実験で得られた試料は粒径が 5μm 以下のものがほとんどであり、SEM-EDX による組成分析を行うことができなかった。XRD の結果はいずれの合成試料でも、Ca-poor Cpx and/or Di

であり、Opx は認められなかった。1280 度の実験では、5μm 程度の粒径を持つ試料があり、組成分析ができる試料があった。SEM-EDX による組成分析の結果、Ca_{0.06}Mg_{1.84}Fe_{0.10}Si₂O₆ の組成を持つ Opx が同定された。また、XRD の結果、En : Fs = 9 : 1 よりも Fe 含有量の多い試料で、Opx を観察することができた。1345 度、1370 度の実験では、10μm 以上の粒径を持つものが多かった。SEM-EDX 及び EBSD による組成分析・相同定の結果、Cen、Opx、Pig、Di が観察できた。Opx と Pig が共存する時、2 相の間の化学組成に優位に差が見られなかったため、この 2 相の間の不混和領域は、非常に狭いことが予想される。

Fe を含まない En-Di 系においては、LT-Opx は 1005 度以上、HT-Opx は 1370 度以下では晶出しない (Carlson, 1988)。本研究では、1180 度では Opx が観察できなかったが、1280 度以上の温度で観察できたため、今回観察した Opx は全て HT-Opx であることがわかった。また、Fe を含まない場合 1370 度以下では晶出しない HT-Opx が、1280-1375 度では観察できたため、HT-Opx は Fe を含むほど低温まで安定領域を持つことがわかった。Pig の安定領域も、Fe を含むほど低くなることが知られており、HT-Opx この傾向は Pig の場合と同じである。

Keywords: orthopyroxene, high temperature, enstatite-diopside-hedenbergite-ferrosilite system, phase transition

Thermal equation of state of manganite Thermal equation of state of manganite

鈴木 昭夫^{1*}

Akio Suzuki^{1*}

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻

¹ Tohoku University

Manganese(III) oxide hydroxide is found in nature as the minerals groutite (α - MnOOH), feitknechtite (β - MnOOH), and manganite (γ - MnOOH). Manganite is one of the naturally occurring polymorphs of Mn^{3+}OOH with an InOOH -related structure. The oxide hydroxides of trivalent cations have an InOOH -related structure, in which the trivalent cation is octahedrally coordinated by oxygen. InOOH , β - CrOOH , ϵ - FeOOH , and δ - AlOOH have orthorhombic unit cells. However, manganite is monoclinic because of the Jahn-Teller distortion. Here we report the pressure-volume-temperature relation of γ - MnOOH . The aim of this study was to determine the compression behavior of an oxide hydroxide with an InOOH -related structure.

The high-pressure X-ray diffraction study was carried out at the station NE7A at the Photon Factory Advanced Ring (PF-AR) in High Energy Acceleration Research Organization (KEK). The PF-AR operates at 6.5 GeV with an injection current of 60 mA. We used a Kawai-type multi-anvil apparatus driven by a large volume press, MAX-III. Tungsten carbide cubes (Tungaloy grade F) of 22 mm edge length were used for high-pressure generation.

Experiments were performed up to a pressure of 18.0 GPa and a temperature of 700 K. The pressure-volume data were fitted by a third-order Birch-Murnaghan equation of state with the following parameters: $V_0 = 135.22(8) \text{ \AA}^3$, $K_0 = 77(2) \text{ GPa}$ and $K_{0T} = 12.0(5)$. The temperature dependence of the bulk modulus was determined to be $dK/dT = -0.022(6) \text{ GPa/K}$. This study shows that the most compressible axis is the b-axis. The β angle in the monoclinic unit cell decreases with increasing pressure.

キーワード: X線回折, 状態方程式, 高圧力, MnOOH , 放射光, 含水鉱物

Keywords: X-ray diffraction, Equation of state, High pressure, MnOOH , Synchrotron radiation, Hydrated mineral

高温 X 線回折測定と高圧ラマン測定に基づく SiO₂ スティショバイトと MgSiO₃ アキモトアイトの熱膨張率の決定

Thermal expansivities of stishovite and akimotoite by high-pressure Raman and high-temperature X-ray diffraction methods

山崎 萌波^{1*}, 梶谷 浩¹, 赤荻 正樹¹Monami Yamazaki^{1*}, Hiroshi Kojitani¹, Masaki Akaogi¹¹ 学習院大学理学部化学科¹Dept. Chemistry, Gakushuin Univ

SiO₂ スティショバイトや MgSiO₃ アキモトアイトは、マントル深部に沈み込んだ海洋プレートや大陸地殻の構成物質であると考えられている。どちらの物質とも、常圧で一定温度以上に加熱するとその構造を保てないため 1 気圧高温下での熱膨張率の測定が困難であり、未だに精度良く決定されていない。本研究では、高圧ラマン測定結果に基づく格子振動モデル計算と高温粉末 X 線回折測定により、SiO₂ スティショバイトとイルメナイト型 MgSiO₃ の熱膨張率を決定した。

高圧合成した SiO₂ スティショバイトと MgSiO₃ アキモトアイトについて、ダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置と顕微ラマン分光装置を用いて、高圧ラマン測定を常圧から 10 GPa の範囲で行った。ラマンピーク位置の圧力依存性から各振動モードのモードグリューナイゼンパラメーターを決定し、それらの荷重平均から熱力学的グリューナイゼンパラメーター (α_{th}) を求めた。熱膨張率は $\alpha = C_V \alpha_{th} / K_T V$ より算出された。定容熱容量 C_V は格子振動モデル計算を用いて求められた。また、MgSiO₃ アキモトアイトについては、室温から 773 K の範囲で高温粉末 X 線回折測定を行い、格子体積の温度変化から熱膨張率を決定した。

$\alpha = a + bT + cT^{-1} + dT^{-2}$ の式を使い、SiO₂ スティショバイトの熱膨張率は、 $a = 1.85 \times 10^{-5}$, $b = 3.25 \times 10^{-9}$, $c = -2.41 \times 10^{-3}$, $d = -1.11 \times 10^{-1}$ 、MgSiO₃ アキモトアイトの熱膨張率は、 $a = 2.53 \times 10^{-5}$, $b = 7.62 \times 10^{-9}$, $c = -8.63 \times 10^{-4}$, $d = -5.51 \times 10^{-1}$ と決定された。

今回決定された SiO₂ スティショバイトの熱膨張率は、Nishihara et al. (2005) の高圧高温その場観察実験による値よりも小さいが、実験的に決められた相境界線を用いて Mao et al. (2001) により最適化された熱膨張率と調和的である。また、Nishihara et al. (2005) の熱膨張率を用いて定圧熱容量 C_P を $C_P = C_V + \alpha^2 K_T VT$ より算出した場合、Akaogi et al. (2011) の熱量測定と格子振動モデル計算による C_P を 2000 K で 5 % 上回る。一方、本研究の熱膨張率から計算された C_P は、Akaogi et al. (2011) の値と良い一致を示しており、本研究で求めた熱膨張率は信頼性が高いといえる。

本研究の高温 X 線回折測定による MgSiO₃ アキモトアイトの熱膨張率は、Ashida et al. (1988) により同じ方法で測定された熱膨張率と調和的である。Wang et al. (2004) は高圧高温その場観察実験を用いて熱膨張率を求めた。実測値の熱膨張率と比較すると、Wang et al. (2004) の熱膨張率は小さい。この実験方法は、高圧高温での体積データを用いて常圧での熱膨張率を求めるということから大きな不確かさを伴う。本研究の高圧ラマン測定に基づいた熱膨張率は、上記の実測値と調和的であるため、1000 K 以上の熱膨張率もより信頼性が高いと思われる。よって MgSiO₃ アキモトアイトの熱膨張率は従来用いられてきた値よりも大きいと考えられる。

キーワード: アキモトアイト, スティショバイト, 熱膨張率, 高圧ラマン測定, 高温 X 線回折測定

Keywords: akimotoite, stishovite, thermal expansivities, high-pressure Raman spectroscopy, high-temperature X-ray diffraction measurements

熱水環境下で固定化した合成オパール

The synthetic opal fixed in hydrothermal environment

山崎 悠子^{1*}, 磯部 博志¹

Yuko Yamasaki^{1*}, Hiroshi Isobe¹

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

オパールは、最も貴重なシリカ鉱物のうちの1つで、直径数100nmという微小な非晶質シリカ粒子の規則正しい層状構造により可視光線が干渉を起こし、特有の遊色を示す。オパールを作る基本単位であるシリカ粒子は、オルト珪酸テトラエチル (TEOS) の加水分解によるStoeber法によって人工的に合成することができる。しかしながら、このStoeber法によって生成されたシリカ粒子から、肉眼的スケールでの規則的積層構造を作り、さらに天然のオパールのように安定した構造体として固定することは難しい。本研究では、シリカ粒子集合体を熱水環境に保持することにより得られた、安定した遊色と強度を持つ合成オパールについて報告する。

Stoeber法で作成した非晶質シリカ微粒子は、室温で沈殿させることにより高濃度の懸濁液とした。この懸濁液を、内径6mm、高さ約30mmの一端を閉じた石英ガラス管に、深さ約15mmまで注入した。懸濁液を入れた石英ガラス管を、テフロン容器または耐熱合金製マイクロリアクターに封入し、100、150、200、250℃で、1日から3、10、20、30、45、75日間保持した。このとき、飽和水蒸気圧を保持するために圧力容器に封入した蒸留水は、石英ガラス管内の懸濁液に直接触れない量に留めた。

実験開始時は白色の懸濁液であった試料は、各温度とも1日後には石英ガラス管底部の深さ5mm程度にまで沈殿していた。取り出した石英ガラス管は、室温で自然乾燥の後、構造を維持するために沈殿物表面のみを樹脂で固定した後、精密カッターを用いて縦断面を作成し実体顕微鏡および電子顕微鏡を用いて遊色組織および内部構造を観察した。

その結果、100℃から200℃で保持した試料に、肉眼的スケールまで発達した遊色を示す領域が観察された。特に、200℃に保持した試料において、実験期間5日では赤～青色を示す比較的小さな遊色ドメインが存在しているのに対して、10日では緑にのみ輝く、2mmを超える大きさの遊色ドメインが見られた。さらに、20日になると上方は小さな遊色ドメインが赤～青に輝いていたが、下方は大きな遊色ドメインが見られ、緑に加え青色に輝くものが出てきた。30日になると5日の試料のように小さな遊色ドメインがしかし、5日の試料にくらべ低い密度で形成されていた。

電子顕微鏡観察の結果、遊色を示す試料においても、シリカ粒子の変形や粒間の充填物が観察された。これらの現象により、沈殿物はカッターによる切断に耐える強度を得ているものと考えられる。熱水環境は、オパールの合成過程においてmmスケールを超える遊色組織の形成とその固定化に極めて大きな役割を果たしていると思われる。

キーワード: オパール, 熱水合成, 遊色組織, 非晶質シリカ

Keywords: opal, hydrothermal synthesis, opalescence domain, amorphous silica

ハンレイ岩の不均一な加重による正孔電荷キャリアの発現と起電力の発生 Activation of hole charge carriers and generation of electromotive force in gabbro blocks induced by non-uniform loading

竹内 昭洋^{1*}, 長尾 年恭¹

Akihiro Takeuchi^{1*}, Toshiyasu Nagao¹

¹ 東海大学海洋研究所地震予知研究センター

¹Earthq. Predict. Res. Cent., Inst. Oceanic Res. Dev., Tokai Univ.

When one end of vacuum-dried gabbro blocks was subjected to uniaxial loading, the unloaded end became electronically positive (+80 mV at 50-MPa). Hot point probe tests using the hot-probe with 423 K of the temperature and the cold one with 293 K found that the Seebeck coefficient of the loaded volume decreased from ~15.8 mV/K to ~14.9 mV/K when loaded, while the coefficient of the unloaded end did not change remarkably (~15.6 mV/K). This means that this gabbro originally included a small number of hole charge carriers and the carriers in the loaded volume increased when loaded. From the viewpoint of the fundamental band model of solid state, the most reasonable mechanism of the increment is the decrease of the energy gap between the acceptors and the valence band top. Shear stress/strain would effectively shift the energy levels because early studies have found that the electronic conductivity of gabbro is almost independent of the hydrostatic pressure. Based on this idea, a generation model of the stress-induced electromotive force is proposed. Since this model is expected to be universally applicable to various types of rocks, similar electromotive forces in the crustal scale may be induced by seismic, volcanic, and tidal activities in the Earth and Moon.

キーワード: ハンレイ岩, 正孔電荷キャリア, 起電力, ゼーベック係数

Keywords: gabbro, hole charge carrier, electromotive force, Seebeck coefficient

電子エネルギー損失分光法 (EELS) による緑泥石中の鉄の二価三価比測定 Ferrous to ferric ratio measurement in chlorite using electron energy-loss spectroscopy (EELS)

井上 紗綾子^{1*}, 笠間 丈史², 小暮 敏博¹

Sayako Inoue^{1*}, KASAMA, Takeshi², Kogure, Toshihiro¹

¹ 東大院理, ² デンマーク工科大電顕センター

¹Earth & Planetary Sci., Univ. Tokyo, ²Center for Electron Nanoscopy, DTU

Determination of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio in iron-bearing minerals is important and has been conducted using several analytical techniques such as Mosbauer spectroscopy, X-ray absorption near-edge structure (XANES) and X-ray photoelectron spectroscopy. Compared to these techniques, electron energy-loss spectroscopy (EELS) in Transmission electron microscopy (TEM) is capable of giving information of the chemical state of constituting elements in specimens, with a spatial resolution down to the nanometer scale. Detailed analysis of energy-loss near-edge structure (ELNES) of Fe-L_{2,3} core-loss edges provides information about the iron oxidation state, and several methods have been proposed to quantify $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ from the ELNES of iron (Garvie and Buseck, 1998; van Aken et al., 1998). However, because a number of silicate minerals are electron-beam sensitive, the influence of radiation damage on the quantification of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ by EELS should be considered. Moreover, sample preparation processes for TEM such as argon ion-milling and focused-ion-beam (FIB) milling form a damage layer on the specimen surface, which may also affect the quantification. In this study $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ quantification in chlorite, rather beam-sensitive iron-bearing phyllosilicates, has been performed using EELS equipped to a field-emission gun TEM with a monochromator, considering the influence of radiation damage and sample conditions on the measurement.

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratios obtained from the same grain of chlorite indicated that the ratio increases significantly with the electron dose to be radiated during TEM observation and EELS acquisition, suggesting that the oxidation of iron proceeds with vitrification of chlorite by radiation. Hence, it was necessary to acquire several $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratios as a function of electron dose (i.e., time) and estimate 'the damage-free ratio' by extrapolation. The surface damage layers with a thickness of several tens of nanometers, which were formed during FIB milling, are likely oxidized and therefore partially associated with the increase in the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratios.

Keywords: EELS, TEM, Phyllosilicate, Chlorite, Iron valence state, FIB

紫外線と水による鉄カンラン石の変質 Change in fayalites with ultraviolet rays and water

小森 信男^{1*}
Nobuo Komori^{1*}

¹ 大田区立蒲田中学校

¹Ota ward Kamata junior high school

筆者は、紫外線と水による岩石の風化変質を実験的に調べる継続研究を中学校科学部の生徒研究として行っている。火星上に酸化鉄が多い原因の一つを明らかにするという目的のためである。このために、精製水に浸した八丈島産鉄カンラン石に紫外線を照射しその変化を調べた。火星上には、玄武岩が多く、この中には鉄カンラン石がおそらく存在する。また過去の火星上には水が存在していたと推定されている。そのため過去

の火星においては、紫外線と水が、岩石を変質させる要因の一つになったと考える。

この研究では、精製水を満たした石英試験管に10g程の鉄カンラン石を入れた。鉄カンラン石は、3～5mm程度の粒状であり、暗緑色を呈している。そして254nmをピークとする紫外線を照射した。対照実験として、同じ条件で紫外線を照射しない実験も行った。紫外線は3ヶ月照射した。なお、照射開始時の照度は40W/m²程である。

紫外線を照射したものにも照射しないものにも、薄褐色の0.1mm以下の微粒子が多数生じた。この微粒子の数は、紫外線を照射したものの方がずっと多い。この微粒子は、EPMAによる分析から、主に非晶質の水酸化鉄と考えられる。

また、紫外線を照射した方のかんらん石の表面には、10μm前後の新鮮な穴状の構造が多数見られる。紫外線を照射しない方のかんらん石には、そのような新鮮な穴はほとんど見られない。

以上のことから、紫外線は、水に浸した鉄カンラン石の変質を促進すると考えられる。火星表面には、過去において水が存在していたことが、明らかになりつつある。火星表面においても紫外線と水によって、岩石中の鉄カンラン石の変質が促進された可能性はあると考える。

キーワード: 紫外線, 水, 鉄カンラン石, 水酸化鉄, 変質, 火星

Keywords: ultraviolet rays, water, fayalite, iron(III) oxide, change, Mars

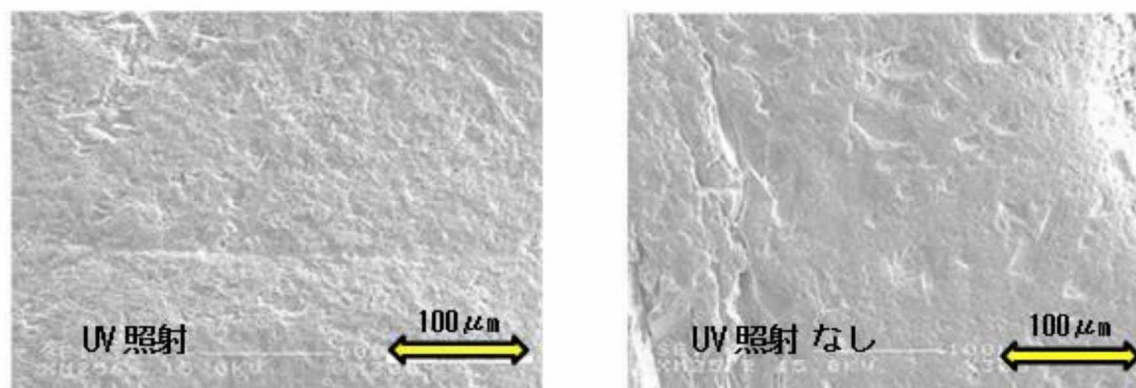


図 鉄カンラン石試料表面の電子顕微鏡写真 左: UV 照射の場合 右: UV 非照射の場合

アニーリングおよび放射線効果がジルコンのカソードルミネッセンスに及ぼす影響 Annealing and radiation effects on cathodoluminescence of zircon

土屋 裕太^{1*}, 鹿山 雅裕², 西戸 裕嗣¹, 能美 洋介¹

Yuta Tsuchiya^{1*}, Masahiro Kayama², Hirotsugu Nishido¹, Yousuke Noumi¹

¹ 岡山理科大学生物地球学科, ² 広島大学地球惑星システム学科

¹Department of Biosphere-Geosphere Science, ²Department of Earth and Planetary Systems Science

Cathodoluminescence (CL) analysis provides useful information on the existence and distribution of defects and trace elements in materials, which are related to genetic conditions such as formation temperature, metamorphic process and geochronological situation. U-Pb zircon dating (e.g., SHRIMP) is an important tool to determine geological age of a micro-ordered zircon, where CL image has been used for observation of internal zones and domains with different chemical compositions and structural disorder at spatial high resolution. CL of zircon is caused by various types of emission centers, which are divided into two groups: extrinsic center such as rare earth element (REE) and intrinsic center such as lattice defects. Above all, CL of zircon is closely related to metamorphic process and radiation from contained radionuclides. Most zircon has yellow emission, which seems to be assigned to radiation-induced defect or UO_2 centers. According to Nasdala et al. (2002) and Hancher and Hoskin (2003), the yellow emission band has been recognized to be eliminated by heat treatment. Therefore, the radiation effects on zircon CL have been studied for He^+ ion-implanted samples annealed at various temperatures to clarify radiation-induced defect centers involved with yellow CL emission in zircon.

A single crystal of zircon from Malawi (MZ) was selected for annealing and He^+ ion implantation experiments. The sliced samples were cut perpendicular to c- and a- axes, and annealed at 100 to 1400 deg. C for 12 hours. Zircon crystals in Takidani granodiorite (TZ) and Kurobegawa granite (KZ), and the sliced MZ were implanted by He^+ ion at 4.0 MeV corresponding to energy of alpha particle from ^{238}U and ^{232}Th . The radiation dose was set at 4.77×10^{-4} and 5.11×10^{-5} C/cm². CL spectra in the range from 300 to 800 nm with 1 nm step were measured by a scanning electron microscopy-cathodoluminescence (SEM-CL). The operating condition was set at 15 kV accelerating voltage and 0.1 nA beam current. All CL spectra were corrected for the total instrumental response.

CL spectra of untreated and annealed zircon almost show emission bands at ~370 nm assigned to intrinsic defect center and at ~480, ~580 and ~760 nm to Dy^{3+} impurity centers [Cesbron et al, 1995; Gaft et al, 2005]. Yellow CL emissions have been undetected in annealing zircons above 700 deg. C, where an elimination of radiation-induced defect centers may be appeared due to recrystallization of the structure suggested by Nasdala et al (2002). Blue CL intensity at ~370 nm gradually increases with an increase in annealing temperature, which may be responsible for a formation of intrinsic defect center due to a recovery of the framework structure from metamict by heating. CL spectra of MZ show an increase in the yellow emission intensity with an increase in radiation dose of He^+ ion implantation as well as the emission related to the impurity centers (REE), though He^+ ion implantation reduces the intensity of impurity centers. Yellow emission intensity has a tendency to depend on radiation dose of He^+ ion implantation. TZ and KZ, with young formation ages of 1.93-1.20 Ma and 1.7-0.9 Ma, respectively [Harayama, 1994; Harayama et al., 2010], show dull yellow CL emission attributed to radiation-induced defect center, suggesting relatively low radiation dose of alpha radiation from ^{238}U and ^{232}Th on them. If the component of yellow emission could be deconvoluted from the CL spectra in zircon, the intensity of yellow emission should be used for an indicator to evaluate total exposure doses on it during geological age.

キーワード: カソードルミネッセンス, ジルコン, アニーリング効果, 放射線効果

Keywords: Cathodoluminescence, Zircon, annealing effect, radiation effect

Smithsonite のカソードルミネッセンス発光メカニズム Emission mechanism of cathodoluminescence in smithsonite

槇尾 雅人^{1*}, 西戸裕嗣¹, 草野展弘¹, 蜷川清隆¹

Masato Makio^{1*}, Hirotsugu Nishido¹, Nobuhiro Kusano¹, Kiyotaka Ninagawa¹

¹ 岡山理科大学

¹ Okayama Univ. Sci.

Cathodoluminescence (CL) has been widely applied in mineralogical investigation, especially for carbonates. CL of carbonates is characterized by various types of emission centers such as impurity and defect centers. Smithsonite (ZnCO_3) has emission centers of divalent Mn ion as activator and divalent Fe ion as quencher (Gotte and Richter, 2004). However, the defect center in smithsonite has not been investigated so far, since its emission is not so often found in carbonates. We have detected blue CL emission in smithsonite, suggesting structural defect center. In this study, we have assigned emission bands in CL spectra including defect center and clarified the mechanism of the CL in smithsonite in a wide temperature range.

Three crystals of smithsonite from San Antonio, Mexico (S-08, S-11) and Slaiman, Uzbekistan (S-17) were selected for CL measurements after carbon-coating on their polished surfaces. SEM-CL analysis was conducted using an SEM (JEOL: JSM-5410) combined with a grating monochromator (Oxford: Mono CL2) to measure CL spectra ranging from 300 to 800 nm in 1 nm steps at accelerating voltage of 15 kV and beam current of 1.0 nA. The CL emitted from the samples was collected by a photon counting method with a photomultiplier tube, and converted to digital data. All spectra were corrected for total instrumental response determined using a calibrated standard lamp. The sample temperature can be controlled in the range from -190 to 50 degree C with flowing liquid nitrogen and using an embedded heater in a cryostage (Oxford: C1003). CL color imaging was carried out with Luminoscope (ELM-3 R) consisting a cooled CCD camera by excitation voltage at 10kV and beam current of 0.5 mA.

CL spectra of S-11 at room temperature show a broad band at around 650 nm in red region, which can be assigned to the electronic transition from excited state of 4G to ground state of 6S corresponding to divalent Mn activator substituted for Zn ion. S-08 has a broad band at around 400 nm in blue region in its CL spectrum. Its emission might be caused by the defect center in smithsonite lattice. S-17 has also emission peaks at around 650nm in red region and 400nm in blue region. The deconvolution of the spectra in an energy unit using a Gaussian fit reveals that a red emission has two components peaked at 1.61 and 1.82 eV and a blue emission consists of two components at 3.28 and 3.82 eV. Therefore, there are at least two different defect centers in smithsonite, suggesting different crystal fields between them. The intensity of a blue emission decreases with an increase of sample temperature as explained by a temperature quenching theory based on an increase in the probability of non-radiative transition with the rise of temperature (Mott-Seitz model). Activation energy in each temperature quenching process can be calculated by an Arrhenius plot using integrated intensity of each component as a luminescent efficiency. It results in activation energy of 0.027 eV for component centered at 3.28 eV. This energy value corresponds to the energy of O-Zn-O bending vibration (0.024 eV: Frost et al, 2008), suggesting energy-transfer from the radiation to lattice vibration as phonon. However, the intensity of a red emission is not affected by the change of sample temperature. These facts indicate that the temperature quenching mechanism might depend on the types of emission centers related to impurity or structural defect.

キーワード: スミソナイト, カソードルミネッセンス, 発光メカニズム

Keywords: smithsonite, cathodoluminescence, emission mechanism

粒子画像イメージング法による火山灰の粒子径と形状の数値定義

Numerical definition of particle size and shape of volcanic ash by statistical particle image analysis method.

笹倉 大督^{1*}, 早内愛子¹

Daisuke Sasakura^{1*}, HAYAUCHI Aiko¹

¹ スペクトリス株式会社 マルバーン事業部

¹ Malvern Japan, Div of Spectris Co.Ltd.,

[1] Introduction

The exact definition of particle size and shape is a factor of importance in many researches connected with several geology sciences which objections are sea sand, soil and volcanic ash. The object of this report is to describe the various methods of defining these properties and to give the result of some measurements made on volcanic ash as model sample by statistical particle image analysis.

[2] Methodology

The statistical particle image analysis is possible to obtain the significant difference evaluated result of particle size and shape information by over the ten thousand numbers of particles projection images from microscopic method. The methodology of this technique is based on the digital binary image processing technology from projection image picture of CCD camera on microscope. In each CCD camera pixels has size. The determinations of particle size and shape parameter are calculated by the particle projection images which are constructed from the number pixels in CCD camera. The most of the advantage of this method is not only possible to described numerical definition of particle analysis but also available to the diverse analysis by two dimensional correlations plot between shape parameter and particle size.

[3] Material and method

Volcanic ash sample was from the Ito Pyroclastic Flow as model sample. This sample was sieved by 5 phi mesh sieve and it was come from under the mesh to isolate small particle from bulk sample. An automated particle characterization system (Morphologi G3, Malvern Instruments) was used to evaluation of statistical particle image analysis. The observation mode was diascopic mode (Transmittance mode). Volcanic ash sample were dry dispersed using the integrated Dry sample dispersion unit via an instantaneous pulse of compressed air, and measured using Standard Operating Procedures (SOPs) which define the software and hardware settings depending. Measurements were made in an enclosed glass plate as sample carrier, minimizing environmental exposure. The analysis generated high quality images from over ten thousands of sample particles.

[4] Result

Total number of 96,029 particles was measured. Volume based circle equivalent diameter of particle size distribution (VCED) were monomodal and 14.31(d10), 30.32(d50), 45.79(d90) in micro meter. However, the number based percentage of small particles (<3 micrometer) was 74.91%. To concerning shape distribution and shown in Fig.1. Circularity was bimodal, however aspect ratio was monomodal. Recalculation of VCED was shown Fig.2 which was shape distribution data. Represented on amount of volume based percentage, the circle like particles were 3% and the angular like particles were 64%. However, in count based percentage, circle like particles were 55% and angular like particles were 21%.

[5] Summary

This report will be more discuss about application and capability of numerical definition of volcanic ash by the statistical particle image analysis as new approach for this research area.

キーワード: 火山灰, 粒子径, 形状, 画像イメージング法

Keywords: Volcanic Ash, Particle size, Particle shape, Particle Image Analysys

SMP44-P12

会場:コンベンションホール

時間:5月20日 18:15-19:30

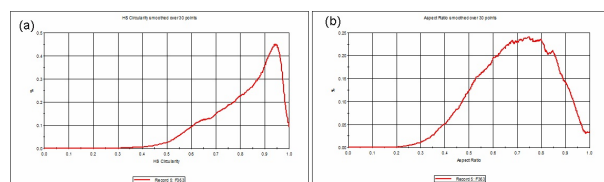


Fig.1 Shape distribution by particle image (a) Circularity (b) Aspect ratio

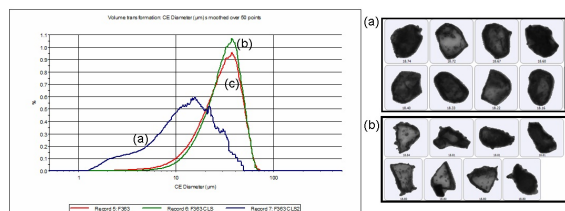


Fig.2 Recalculated VCED (a) Circle like (Circularity ≥ 0.850 Aspect Ratio ≥ 0.450) (b) Angular like (Circularity Between 0.400 - 0.750, Aspect Ratio ≥ 0.450) (c) Total

ドロマイトのカソードルミネッセンスにおける温度消光メカニズム Temperature quenching mechanism of cathodoluminescence in dolomite

草野 展弘^{1*}, 西戸裕嗣¹, 槇尾雅人¹, 蜷川清隆¹

Nobuhiro Kusano^{1*}, Hirotsugu Nishido¹, Masato Makio¹, Kiyotaka Ninagawa¹

¹ 岡山理科大学

¹ Okayama University of Science

Cathodoluminescence (CL) has been widely applied in mineralogical and petrological investigations, especially for carbonates. Dolomite commonly red CL emission related to an impurity center of divalent Mn (Reeder, 1987; Gillhaus et al, 2001), but of which each occupancy in Ca site (A site) and/or Mg site (B site) has not been precisely estimated. Furthermore, temperature effect on CL efficiency has not been discussed in spite of potentially important function to control CL emission mechanism, though the factors effected on dolomite CL such as luminescence centers have been extensively investigated. In this study we have clarified luminescent mechanism of dolomite in a wide range of temperature using a SEM-CL, and confirmed a temperature quenching of its emissions. The quenching process has been quantitatively evaluated by CL spectral deconvolution method assuming the Mott-Seitz model, where site occupancy for Mn²⁺ ions in dolomite lattice has been also evaluated.

Three dolomite samples from Binntal/VS, Swiss (D-17a), Arizona, USA (D-26a) and New Mexico, USA (D-28a) were selected for CL measurements after carbon-coating on their polished surfaces. These samples contain Mn²⁺ ions as an activator, but too low for divalent Fe as a quencher.

SEM-CL analysis was conducted using an SEM (JEOL:JSM-5410) combined with a grating monochromator (Oxford: Mono CL2) to measure CL spectra ranging from 300 to 800 nm in 1 nm steps with a temperature controlled stage from -190 to 250 °C. The dispersed CL was collected by a photon counting method using a photomultiplier tube (R2228) and converted to digital data. All CL spectra were corrected for the total instrumental response.

All samples exhibit a broad band in red region CL spectrum between 580 and 640 nm at room temperature. The spectral peaks are sharpened and enhanced at lower temperature due to reduction of thermal lattice vibration and an increase in luminescent efficiency, suggesting high spectral resolution of the emission bands at low temperature. Therefore, a Gaussian fitting was conducted to quantitatively deconvolute spectral data obtained at low temperature in an energy unit. Two emission components at around 1.84 and 2.15 eV. The former can be assigned to the emission derived from Mn ion impurity occupied at A site, the latter to the emission at B site. The component intensities decrease in two steps of temperature range between -190 to -100 and -50 to 150 °C with an increase in sample temperature. In general, luminescence efficiency of the material decreases with a rise in temperature due to an increase in non-radiative transitions. This phenomenon has been recognized in several minerals such as quartz, cristobalite and tridymite as temperature quenching. By assuming the Mott-Seitz model, activation energy in temperature quenching process can be calculated by a Arrhenius plot using integrated intensity of each component as an emission efficiency. Each activation energy was determined as follows; 0.03 eV for A and B sites below -100 °C and 0.100 eV for A site and 0.097 eV for B site above -50 °C. The former corresponds to the value of CO₃ vibration, and the latter to Ca-O or Mg-O vibration. Judging from the similarity of the activation energy in the process of temperature quenching and lattice vibration energy, the temperature quenching energy might be transferred as a phonon to the specific lattice vibration through non-radiative transition.

キーワード: ドロマイト, カソードルミネッセンス, 温度消光

Keywords: dolomite, cathodoluminescence, temperature quenching