

MgSiO₃ メルトの構造とそれらの温度圧力依存の第一原理計算 First-principles calculations of the structure of MgSiO₃ melt at high temperature and high pressure

松井 正典^{1*}
MATSUI, Masanori^{1*}

¹ 兵庫県立大学理学部
¹ School of Sci., Univ. of Hyogo

MgSiO₃ 組成の結晶及びメルトは地殻下部及びマントルの最重要構成物である。故にそれらの、地球内部を想定した高温高圧下における構造と物性を求めることは、地球科学的に極めて重要である。MgSiO₃ 各種多形の高温高圧構造と物性については、これまで数多くの実験・計算両面からの研究結果が報告されている。一方、MgSiO₃ メルトの構造については、高温高圧実験技術における種々の困難により、Mg イオンのメルト中での配位様式など多くの未解決な問題が存在する。我々は今回、第一原理計算を用いて、MgSiO₃ メルトの構造とそれらの温度圧力依存を求めたので、その結果を報告する。

計算は密度汎関数法に基づく第一原理バンド計算ソフト VASP (Kresse and Furthmuller, 1996) を使用し、電子構造計算は PAW 法 (Blochl, 1994; Kresse and Joubert, 1999) を、また電子の交換相関項については LDA 法を用いた。MD 計算は、カノニカル ensemble (原子数 N, 体積 V, 温度 T 一定) を用い、N = 160 (32MgSiO₃) とし、基本セルの形状は立方体に固定した。まず一辺が 12.8 Å (V = 39.47 cm³/mol) の基本セルを用い、T = 4000 K、続いて T = 3000 K で系を充分アニールした。更に、MgSiO₃ メルトの常圧下、1900 K での体積の推定値 [38.9(2) cm³/mol, Lange and Carmichael, 1990] を考慮して、基本セルの一辺を 12.7 Å (V = 38.55 cm³/mol) に保持し、T = 2000 K で MD 計算を行った。

T = 2000 K, V = 38.55 cm³/mol で求められた MD 構造についての干渉関数 S(Q) (Q は散乱ベクトルの大きさ) は、1973 K, 0 GPa での X 線回折による実測値 (Waseda and Toguri, 1990) とほぼ良く対応していることを確認した。更に Si-O, Mg-O 原子間についての動径分布関数を求めた結果、平均原子間距離 r、配位数として、Si-O 結合について r = 1.63 Å, 4 配位、Mg-O 結合について r = 1.97 Å, 5.1 配位 (カットオフ距離: 2.90 Å) を得た。これらのうち、Si-O についての値は、上記 Waseda and Toguri (1990) によるもの (r = 1.62 Å, 3.9 配位) と良く一致するが、一方 Mg-O については Waseda and Toguri (1990) [r = 2.12(1) Å, 4.3 配位] とはかなり異なることが明らかになった。Taniguchi et al. (1997) は常温常圧 X 線回折データに基づいて、MgSiO₃ ガラスにおいて、Si-O について、r = 1.62 Å, 4.1 配位、Mg-O について r = 2.04 Å (配位数は記載なし) と報告している。我々は以前、経験的有効原子間ポテンシャルモデルを用いた古典 MD 計算により (Matsui, 1996)、1900 K, 0 GPa での MgSiO₃ メルトにおいて、Si-O について、r = 1.63 Å, 4 配位、Mg-O について r = 1.99 Å, 5.2 配位を得たが、これらの値は、今回の第一原理 MD 計算による結果と非常に良く合っている。続いて、温度圧力条件を変えて、MgSiO₃ メルトについて今回の MD 計算を繰り返し、得られた干渉関数と Mg-O, Si-O, O-O 動径分布関数の温度圧力依存を、Funamori et al. (2004) による高温高圧 X 線回折による実測データと詳細に比較した。

キーワード: MgSiO₃ メルト, 高温, 高圧, 第一原理計算

Keywords: MgSiO₃ melt, high temperature, high pressure, first-principles calculation

分子動力学法によるフォルステライト-MgSiO₃ 液体界面の研究 Forsterite-MgSiO₃ liquid interface : molecular dynamics perspective

則竹 史哉^{1*}; 河村 雄行¹
NORITAKE, Fumiya^{1*}; KAWAMURA, Katsuyuki¹

¹ 岡山大学

¹ Okayama University

Knowledge about the viscosity and permeability of partial molten rocks is important to understand the thermal history of the Earth and volcanisms. For understanding those obtained by experiments and estimating the physical properties at extreme conditions those are difficult to reproduce in laboratory experiments, the knowledge about structure and properties of silicate crystal-liquid interfaces is necessary. The properties of melt as sandwiched thin films are considered as being different with ones in bulk melts by the effect of crystal surface. For instance, lateral self-diffusivity of water to crystal surfaces shows different from bulk one in the case of water-brucite surface (Sakuma et al. 2003), water-muscovite mica surface (Sakuma and Kawamura, 2009). The dynamic property anomalies on solid - liquid surfaces affect properties of bulk rock such as permeability (Ichikawa et al. 2001).

In this study, structure and properties of the forsterite-MgSiO₃ liquid interfaces are investigated by using molecular dynamics simulations. It is essential to know the structure and physical properties of forsterite-MgSiO₃ liquid interfaces since forsterite is the liquidus mineral of primordial magmas.

Molecular dynamics simulations were performed with NPT ensemble using MXDORTO code (Sakuma and Kawamura, 2009). The initial structure is a 21440 atom system in which a sheet of MgSiO₃ liquid consist of 8000 atoms (~5 nm) is sandwiched between (010) surfaces of forsterite(Pbnm) and 43440 atom system in which a sheet of MgSiO₃ liquid consist of 30000 atoms (~20 nm) is sandwiched between (010) surfaces of forsterite. Firstly we calculated equilibrated MgSiO₃ liquid film in vacuum starting with a randomly generated structure and randomly generated velocities of atoms through 0.5 ns (1,000,000 steps) at 1973 K and quench to 300 K. Secondly we calculated a bulk forsterite crystal with 13440 atoms (11*5*8 unit cells of forsterite(Pbnm)) starting with a given experimental crystal structure which was obtained by the experiment [5] and with randomly generated velocities of atoms and then cut along (010) surface. Finally we combined forsterite cut along (010) surface and MgSiO₃ liquid film. Under maintaining isobaric and isothermal conditions, we performed the relaxation of 0.5~1.5 ns. Then the statistical averages of the structure and physical properties were obtained from the velocities and coordinates of each atom in the simulations through 500 ps. The function of inter-atomic potential model was same as used in our previous work (Noritake et al. 2012).

By these simulations, characteristic structures in the forsterite-MgSiO₃ liquid interface are observed. The layered structure of alternated crystal surface, Si-rich and Mg-rich layers in the crystal-liquid interface was observed. The layered structure was formed by energy difference between Si-O semi-covalent bonds and Mg-O ionic bonds. Si-O-Si bridging and free oxygen atoms are excessively formed and in the near surface since the energy of Si-O bonding is much lower than that of Mg-O bonding. The difference of layered structure by thickness of MgSiO₃ liquid film might be caused by the difference of the degree of freedom of configuration in liquid film. The two-dimensional diffusivity of oxygen atoms is controlled by two factors. The one is the thickness of liquid film that decreases oxygen diffusivity with decreasing the film thickness because of decrease of degree of freedom of configuration in liquid film. The other is composition of sliced layer where oxygen diffusivity increases with increasing the Mg/Si ratio since Si-O bonding is much stronger than Mg-O ones.

キーワード: 界面, 高温, 珪酸塩, 分子動力学法

Keywords: Interface, High-Temperature, Silicates, Molecular dynamics simulation

Zn₂SiO₄ の相転移：第一原理計算による研究 Phase transitions in Zn₂SiO₄: first-principles study

神崎 正美^{1*}
KANZAKI, Masami^{1*}

¹ 岡山大学地球物質科学研究センター
¹ Inst. Study Earth's Interior, Okayama University

Zn と Mg はほぼ同じイオン半径を持つが、その化合物は異なる構造を持つ。例えば Zn₂SiO₄ の常圧相は willemite であり、Zn の配位数は 4 である。相関係はかなり以前に調べられており、少なくとも 4 つの高圧相 (II, III, IV, V) が知られている。II 相と V 相については構造は既に知られており、V 相は変形スピネル構造を取るが、オリビンやスピネル相は見つかっていない。III, IV 相の構造については最近解明された (Liu ら, PCM,40,467,2013)。しかし得られた III, IV 相の常圧での密度は低圧相の II 相よりも低く、III 相に至っては常圧相よりも低い。そのため、これらの 2 相が高温高圧状態では別の構造であって、回収時に相転移したのではないかという疑いが生じてくる。本研究ではその点を調べるために第一原理計算を行った。

第一原理計算は擬ポテンシャルを使う Quantum-Espresso の pwscf コードを使った。既に知られている構造、予想される相を含め、12 の相を扱った。25 GPa まで 1 GPa 刻みで構造最適化計算を行った。その結果から 0 K でのエンタルピーを計算して、各相の安定性を調べた。

圧縮率を比較すると III 相が顕著に圧縮されやすいことが分かった。1 気圧では密度が最低であったが、I, II, IV 相を抜いて、21 GPa ではオリビン相とほぼ同じ密度となった。III 相の構造はオリビン構造から M 席の陽イオンを空いている 4 配位席に移動させたことを見せるため、圧縮における両相の比較は興味深い、圧力による構造変化について調べたところ、III 相の M1, M2 席に対応する空席は常圧下では体積が大きい、圧力とともに急激に減少し、21 GPa ではオリビン構造の M1, M2 席の体積とほぼ同じとなった。したがって、III 相の大きな圧縮率は空席の M1, M2 の圧縮によると考えられる。

III 相は 22 GPa で構造最適化中に「相転移」を起こして、Si の配位数 6、Zn 配位数 5 の未知高圧構造となった。一方、IV 相は 12 GPa で相転移を起こして、Na₂SO₄ III 構造 (Cmcm) になった。この構造では Zn は 4 と 6 配位両方の席を占める。なお、AlPO₄ 等で同じ空間群の CrVO₄ 相があるが、この構造とは深い関係があり、Na₂SO₄ III 相から 4 配位 Zn を取り除くとこの構造が得られる。II 相では Zn は 4 配位であるが、I 相よりはコンパクトな構造であり、Si₃N₄ や C₃N₄ 高圧相のモデル (w-II) としても知られている。II 相は 26 GPa において相転移を示し、スピネル構造が得られた。実は Si₃N₄ などのシミュレーションから、w-II からスピネル構造への転移は既に知られており、II 相で見られた相転移も同じメカニズム (酸素の BCC から FCC) であることが分かった。Zn₂SiO₄ のスピネル相は高圧実験では得られていないが、II 相を DAC で圧縮することで準安定に得られる可能性が示された。

0 K でのエンタルピーを比較したところ、約 4 GPa までは willemite が安定で、4 GPa で II 相が安定となる。これは実験と一致する。III, IV 相についてはエンタルピーは常に高く、全ての圧力領域で安定相にはなり得ない。またオリビン相についても同様で、Zn₂SiO₄ でこの相が実験的に得られないことを説明する。約 11 GPa で II 相から Na₂SO₄ II 相が安定となる。Na₂SO₄ II 相では Zn は 4 と 6 配位両方の席を占める。約 13 GPa で V 相 (変形スピネル) が安定となる。V 相は実験的にもこの辺の圧力で安定である。約 16 GPa で III-HP 相が安定となる。実験的には V 相が高圧側で ZnO(B1) と ilmenite-ZnSiO₃ に分解するので、実験的には III-HP 相は安定化しないと考えられる。

今回の計算では、III, IV 相が高圧下で安定ではないことが明らかとなったが、一方で高圧下で安定な相については明確な結論は得られなかった。エンタルピー的には Na₂SO₄ II 相が安定と示されたが、この相は III, IV 相から直接の転移では得られていない。Na₂SO₄ III 相は IV 相の圧縮で得られるが、エンタルピー的に Na₂SO₄ II 相より下がる。しかしこれらの関係は、現在取り入れられていない振動の寄与などで変わる可能性は残っている。今後、QHA 計算や実物実験で解明していく予定である。

キーワード: Zn₂SiO₄, 相転移, 高圧相, 第一原理, 転移メカニズム

Keywords: Zn₂SiO₄, phase transition, high pressure phase, first-principles, transition mechanism

Fe₂SiO₄ スピネル相 (Ringwoodite 端成分) の新高圧と構造と 高圧下での電子スピ ン状態変化 A new high pressure phase of Fe₂SiO₄ and the relationship between spin and structural transitions

山中 高光^{1*}; 興野 純²; 中本 有紀³; カーラモヴァーラモヴァ スベタラーナ¹; ストラスキン ヴィクター¹; マオ ホー
クワン¹; ヘンリー ラッセル¹

YAMANAKA, Takamitsu^{1*}; KYONO, Atsushi²; NAKAMOTO, Yuki³; KHARLAMOVA, Svetlana¹; STRUZKIN, Viktor¹;
MAO, Ho-kwang¹; HEMLY, Russell¹

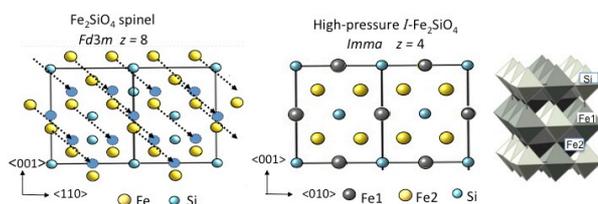
¹ カーネギー地球物理学研究所, ² 筑波大学大学院大学地球環境学, ³ 大阪大学極限量子科学センター

¹Carnegie Institution of Washington Geophysical Laboratory, ²Division of Earth Evolution Sciences, Life and Environment
Sciences, University of Tsukuba, ³Center for Quantum Science and Technology Under Extreme Conditions, Osaka University

A structural change in Fe₂SiO₄ spinel (ringwoodite) has been found by synchrotron powder diffraction study and the structure of a new high-pressure phase was determined by Monte-Carlo simulation method and Rietveld profile fitting of x-ray diffraction data up to 64 GPa at ambient temperature. A transition from the cubic spinel structure to a body centered orthorhombic phase (I-Fe₂SiO₄) with space group *Imma* and Z=4 was observed at approximately 34 GPa. The structure of I-Fe₂SiO₄ has two crystallographically independent FeO₆ octahedra. Iron resides in two different sites of six-fold coordination: Fe1 and Fe2, which are arranged in layers parallel to (101) and (011), and very similar to the layers of FeO₆ octahedra in the spinel structure. Silicon is located in the six-fold coordination in I-Fe₂SiO₄. The transformation to the new high-pressure phase is reversible under decompression at ambient temperature. A martensitic transformation of each slab of the spinel structure with transition vector $\langle 1/8 \ 1/8 \ 1/8 \rangle$ generates the I-Fe₂SiO₄ structure. Laser heating of I-Fe₂SiO₄ at 1500 K results in a decomposition of the material to rhombohedral FeO and SiO₂ stishovite.

Fe K beta x-ray emission measurements at high pressure up to 65GPa show that the transition from a high spin (HS) to an intermediate spin (IS) state begins at 17 GPa in the spinel phase. The IS electron spin state is gradually enhanced with pressure. The Fe²⁺ ion at the octahedral site changes the iron radius under compression from 0.78 Å at the high-spin state to 0.61 Å at the low spin, which results in the changes of the lattice parameter and the deformation of the octahedra of the spinel structure. The compression curve of the lattice parameter of the spinel is discontinuous at approximately 20 GPa. The spin transition induces an isostructural change.

キーワード: Fe₂SiO₄ スピネル, 新高圧体心斜方晶構造, スピン転移, X線エミッション, マルテンサイト転移
Keywords: Fe₂SiO₄ spinel, new high-pressure phase, spin transition, X-ray emission, martensitic transition



Fe₃S, FeO, 天然アルマンデインの放射光メスバウア測定 Synchrotron Mössbauer spectroscopy on Fe₃S, FeO and natural almandine

鎌田 誠司^{1*}; 平尾 直久²; 浜田 麻希³; 鈴木 那奈美¹; 大谷 栄治¹; 大石 泰生²; 増田 亮⁴; 三井 隆也⁵
KAMADA, Seiji^{1*}; HIRAO, Naohisa²; HAMADA, Maki³; SUZUKI, Nanami¹; OHTANI, Eiji¹; OHISHI, Yasuo²; MA-
SUDA, Ryo⁴; MITSUI, Takaya⁵

¹ 東北大学理, ² 高輝度光科学研究センター, ³ 金沢大学工学研究域自然システム学系, ⁴ 京都大学原子炉実験所, ⁵ 日本原子力研究開発機構

¹Tohoku Univ., ²JASRI, ³School of Nature system, College of Science and Engineering, Kanazawa University, ⁴Research Reactor Institute, Kyoto Univ., ⁵JAEA

The Earth's core is considered to be composed of an iron alloy with light elements since its density is smaller than that of pure iron under core conditions (e.g., Birch, 1964; Dubrovinsky et al., 2000). Although there are many candidates for these elements, such as H, C, O, Si, and S, sulfur in particular has been considered as one of the most plausible candidates. This is because it is depleted in the mantle, suggesting that it exists in the Earth's core (Murthy and Hall, 1970), and iron sulfides are found universally in iron meteorites, i.e., analogues of the Earth's core. Although the content of sulfur in the Earth's core is not known precisely, the sulfur content in the core is estimated to be at least a few wt% based on cosmic element abundances (McDonough, 2003) and high pressure partitioning experiments (e.g., Hillgren et al., 2000).

Since sulfur is one of the most plausible light elements, a compressibility and phase diagram in the Fe-FeS system has been studied (e.g., Campbell et al., 2007; Chen et al., 2007; Fei et al., 2000; Kamada et al., 2010; Li et al., 2001; Seagle et al., 2006). According to previous studies, Fe₃S is stable from 21 GPa and at least up to 200 GPa. Therefore, Fe₃S can be one of a candidate of the inner core materials. In addition, a synchrotron Mössbauer spectroscopy (SMS) and X-ray emission spectroscopic studies on Fe₃S revealed a spin transition and magnetic transition between 20 and 25 GPa (Lin et al., 2004; Shen et al., 2003). It also showed an abnormal evolution of a and c axes with increasing pressure (Chen et al., 2007).

Synchrotron Mössbauer spectroscopy is a good probe of a small sample under high pressure to investigate magnetic properties and electronic states of Fe of core and mantle minerals. An energy domain Mössbauer spectroscopic system has been recently developed at the BL10XU, SPring-8. We have measured Mössbauer spectra from Fe₃S and FeO under high pressure and a natural almandine at ambient pressure.

A powder mixture was made from ⁵⁷Fe (96.63%, ISOFLEX) and FeS (99.9%, RAREMETALLIC co., LTD.) with a ratio of Fe:S=75.0:25.0 (in at%). A foil was made from the mixture by a cold compression using a diamond anvil cell (DAC) and loaded into a sample chamber. ⁵⁷Fe enriched Fe₃S was synthesized from the powder mixture in a DAC at 30 GPa and 1350 K. The synthesis of Fe₃S was confirmed by X-ray diffraction patterns at BL10XU, SPring-8. ⁵⁷FeO was made by reducing from ⁵⁷Fe₂O₃ (ISOFLEX) at ambient pressure and high temperature. A pellet was made from ⁵⁷FeO powder and loaded into a sample chamber of a DAC. We also measured Mössbauer spectra of a natural almandine (Py_{15.7}Alm_{78.6}Gros_{4.4}Sp_{1.3}, Idaho, USA). The energy of used X-ray for Mössbauer spectroscopy was 14.4125 keV.

We have measured Mössbauer spectra of Fe₃S during decompression at 5, 15, 20, 25, and 30 GPa and room temperature at BL10XU and BL11XU. At BL10XU, those of FeO and the almandine were obtained at 200 GPa and ambient pressure, respectively. The magnetic transition in Fe₃S was observed between 20 and 25 GPa, which is consistent with Lin et al. (2004). We observed doublet peaks from FeO. An evidence of Fe³⁺ in the almandine was not detected in this study. We will report the results of the Mössbauer spectra based on the newly developed system at BL10XU, SPring-8.

キーワード: 地球核, マントル, メスバウア, Fe₃S, FeO

Keywords: Earth's core, Mantle, Mössbauer, Fe₃S, FeO

合成Ca輝石におけるFe³⁺, Al, Ga分布の温度依存性と局所構造 Temperature dependence of Fe³⁺, Al and Ga distributions and local domain structure in synthetic Ca-clinopyroxene

赤坂 正秀^{1*}; 濱田 麻希²; 永島 真理子³; 江島 輝美⁴
AKASAKA, Masahide^{1*}; HAMADA, Maki²; NAGASHIMA, Mariko³; EJIMA, Terumi⁴

¹ 島根大学総合理工学研究科, ² 金沢大学理工研究域, ³ 山口大学理工学研究科, ⁴ 産業技術総合研究所
¹Dep. Geoscience, Shimane Univ., ²School of Nature system, Kanazawa Univ., ³Dept. Earth Sci., Yamaguchi Univ., ⁴AIST

Distribution of Fe³⁺, Al³⁺ and Ga³⁺ among octahedral and tetrahedral sites in synthetic esseneite (CaFeAlSiO₆)- and (CaFe³⁺GaSiO₆)₉₀(CaGa₂SiO₆)₁₀-clinopyroxenes at 800 and 1200 °C were investigated using ⁵⁷Fe Mössbauer and X-ray Rietveld methods to find a relation between site occupancies of trivalent cations at the octahedral and tetrahedral sites and ionic sizes of trivalent cations. The esseneite was synthesized from oxide mixture using sintering technique at 1200 °C in air. The FeGaTs₉₀GaTs₁₀-Cpx was crystallized from glass starting material at 1200 °C in air. The Cpxs synthesized and those annealed at 800 °C were analyzed using ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopic and X-ray Rietveld methods. In the synthetic esseneite, ^VFe³⁺:^{IV}Fe³⁺-ratio at 800 °C was determined as 82(1):18(1) by Mössbauer method and 78.2(5):21.8(5) by Rietveld method, whereas, at 1200 °C, 79(1):21(1) by Mössbauer method and 77(1):23(1) by Rietveld analysis. The resulting Fe³⁺ populations at octahedral M1 and tetrahedral T sites in the synthetic esseneite are Fe³⁺0.782(5)-0.82(1) apfu and 0.218(5)-0.18(1) apfu, respectively. In the synthetic Fe³⁺-Ga-Cpx, ^VFe³⁺:^{IV}Fe³⁺-ratio at 800 °C was 74(3):26(2) (Mössbauer analysis data) and 78(1):22(1) (Rietveld analysis data), while, at 1200 °C, 71(3):29(1) (Mössbauer analysis data) and 67(1):33(1) (Rietveld analysis), which results in populations at the octahedral M1 and tetrahedral T sites of [Fe³⁺_{0.67(1)-0.70(1)}Ga_{0.33-0.30}]^{M1}[Si_{1.0}Fe³⁺_{0.23-0.20}Ga_{0.77-0.80}]^T (O = 6) at 800 °C, and [Fe³⁺_{0.64(1)-0.60(1)}Ga_{0.36-0.40}]^{M1}[Si_{1.0}Fe³⁺_{0.26-0.30}Ga_{0.74-0.70}]^T at 1200 °C. This result indicates the temperature dependence of Fe³⁺, Al³⁺ and Ga³⁺ distributions between M1 and T sites. However, it is evident that, even at different temperatures, distributions of Fe³⁺, Al³⁺ and Ga³⁺ between M1 and T sites are well correlated with the ratio of ionic radius of larger Fe³⁺-cation against smaller Al³⁺ and Ga³⁺, as Akasaka et al. (1997) indicated. Another finding in this study is the splitting of a ⁵⁷Fe Mössbauer doublet by Fe³⁺ at M1 site into two doublets. This indicates existence of short-range domain structure by two kinds of M1 sites with slightly different distortions, which cannot be detected by X-ray diffraction.

キーワード: 単斜輝石, メスバウアー, X線結晶構造解析, 結晶化学, イオン分布, 温度依存性

Keywords: clinopyroxene, Mossbauer analysis, X-ray structural refinement, Crystal chemistry, ionic distributions, temperature dependence

高温高圧条件下でのジルコニウムの構造相転移境界の再評価 Phase Transformation of Zirconium under High P-T Conditions

小野 重明^{1*}
ONO, Shigeaki^{1*}

¹ 独立行政法人海洋研究開発機構
¹ JAMSTEC

The behavior of zirconium metal under high pressures is important in the community of the high-pressure study, because changes in resistivity due to the phase transformations of zirconium (Zr) are used as pressure calibration points in the high-pressure experiments. Zirconium metal, which shows the hcp structure at ambient conditions, is known to transform to the bcc structure (beta phase) above 1135 K at ambient pressure. With increasing pressure, phase transformations to a hexagonal structure (omega phase), at the pressure around 5 GPa and to a bcc structure around 30 GPa have been observed at room temperature. The formation of the high-pressure phases is concerned with changes in the electronic structure. Recent investigations for the phase transformation from the hexagonal to the bcc structures at high temperatures (Zhang et al. 2005 and 2007) were inconsistent with previous study at temperatures around the room-T (Xia et al. 1991). Therefore, we reinvestigated the transformation pressure in zirconium metal.

The starting material used in this study was polycrystalline Zr. High-pressure X-ray diffraction experiments were carried out in an external heated diamond anvil cell. The small sample sandwiched between pellets of NaCl powder was loaded into a hole that had predrilled into a rhenium gasket. The heating temperature was up to 800 K, and was recorded using the R-type of thermocouples. The sample was probed using angle-dispersive X-ray diffraction, located on the synchrotron beam lines, at NE1A of the Photon Factory. Details of the synchrotron X-ray experiments have been described elsewhere (e.g., Ono et al. 2005). The angle-dispersive X-ray diffraction patterns were obtained on the imaging plate of an X-ray data collection system (Rigaku, RAXIS). The pressure was calculated from the NaCl unit cell volume using the equation of state (EOS) for NaCl, as developed by Ono (2010).

The boundary from the omega phase to the bcc phase was determined at high temperatures (300 - 800 K). Our results were in good agreement with those reported in previous room-temperature study. The gradient of dP/dT of the boundary was negative. However, the gradient observed in our experiments was 2-3 times more negative than that reported by previous high-temperature experiments (Zhang et al. 2005 and 2007). Our new data indicated that the difference in the stress conditions of the sample led to the discrepancy of the gradient of dP/dT slope in previous studies.

キーワード: ジルコニウム, 相転移, 高温高圧

Keywords: Zirconium, Phase transition, High pressure and high temperature

新規高压ストロンチウム珪酸塩の結晶構造解析 Crystal structure analysis of a new high-pressure strontium silicate

関根 溪介¹; 石井 貴之¹; 糞谷 浩^{1*}; 赤荻 正樹¹
SEKINE, Keisuke¹; ISHII, Takayuki¹; KOJITANI, Hiroshi^{1*}; AKAOGI, Masaki¹

¹ 学習院大学理学部化学科

¹Dept. of Chemistry, Gakushuin University

SrSiO₃ は、地球の地殻やマントルを構成している鉱物の重要な成分の一つである CaSiO₃ のアナログ物質である。SrSiO₃ 系の高压相関係において、約 10 GPa までは δ'-SrSiO₃ 相が、14 GPa 以上では BaGe₂O₅-III 型 SrSi₂O₅ + larnite 型 Sr₂SiO₄ が安定であり、さらに約 20 GPa 以上では六方晶ペロプスカイトが安定となる (Kojitani et al. 2005, Yusa et al. 2005)。一方、10~14 GPa において、larnite 型 Sr₂SiO₄ 以外に出現する相については不明であった。本研究でその未知相の一つの結晶構造および組成を決定したので報告する。

目的の試料は、pseudowollastonite 型 SrSiO₃ と SiO₂ cristobalite の混合物 (モル比 1:1) に少量の水を添加し、川井型マルチアンビル高压発生装置を用いて 12 GPa, 1200 °C で 90 分加熱することにより得られた。回収試料の中から、結晶サイズが 120x80x60 μm の単結晶を選び出し、Bruker AXS APEX II (Mo Kα, 50 kV, 20 mA) を用いて単結晶 X 線回折測定を行った。SHELX-97 ソフトウェアを用いることにより、得られた 953 個の反射データについて解析がなされた。また、組成分析には SEM-EDS を使用した。

組成分析の結果、新規高压相は Sr₄Si₉O₂₂ の組成を持つことが判明した。単結晶構造解析により、単斜晶系で空間群が C2/m、格子定数が a = 13.3765(4) Å, b = 5.2321(2) Å, c = 11.6193(6) Å, β = 113.976(4)deg. と決定された。R 因子は 1.25 % であった。求められた結晶構造は、SiO₆ 八面体または SiO₅ 斜方錐面体 (ピラミッド型) の稜共有による一重鎖が頂点を共有することにより繋がってできる層と、SiO₄ 四面体と SiO₆ 八面体が頂点を共有することにより繋がってできる層から成るフレームワークを持っている。特筆すべきは、珪酸塩物質では珍しいピラミッド型 SiO₅ 多面体が存在することである。また、Sr²⁺ はそれらの 2 つの層の間に配列されており、酸素 7 配位である。δ'-SrSiO₃ は、SiO₄ 四面体の 4 員環からなるフレームワークを持ち、Sr²⁺ は 7 配位である。一方、BaGe₂O₅-III 型 SrSi₂O₅ は SiO₆ 八面体と SiO₄ 四面体の頂点共有によるフレームワークを持ち、Sr²⁺ の配位数は 12 である。したがって、本研究で新たに見出された結晶構造は、それらの低压相と高压相の間期的な密度を持つという事実と調和的である。

キーワード: ストロンチウム珪酸塩, 高压, 単結晶構造解析, SiO₅ 多面体

Keywords: strontium silicate, high-pressure, single-crystal structure analysis, SiO₅ polyhedron

微量高圧相のPPMS装置による熱容量、エントロピーの測定：TiO₂及びMnSiO₃ 高圧相 Heat capacity and entropy measurements by PPMS for high-pressure phases in TiO₂ and MnSiO₃

赤荻 正樹^{1*}; 小島 芽子¹; 深井 安矢¹; 糺谷 浩¹
AKAOGI, Masaki^{1*}; KOJIMA, Meiko¹; FUKAI, Aya¹; KOJITANI, Hiroshi¹

¹ 学習院大・理

¹Dept. of Chemistry, Gakushuin University

高圧鉱物の熱力学特性はその鉱物の基本的な物性量であり、その実測データは高圧高温下の安定関係を計算するために広く使われている。それらの実験データは、第一原理計算の結果を検討するためにも重要である。高圧鉱物の標準エントロピー ($S_{298.15}$) は、極低温から室温までの温度範囲で測定された定圧熱容量 (C_p) に基づき、 C_p/T を絶対零度から 298.15K まで積分することによって求められる。従来の低温熱容量測定には、断熱型熱量計を用いた方法が最も精度が高い実験法として使われてきた。しかしこの断熱法は数 g 以上の試料を必要とするため、高圧相試料については極めて限られた物質しか測定されて来なかった。最近開発された熱緩和法に基づく物理特性測定装置 (PPMS) を使用した低温熱容量測定では、十数 mg の高圧鉱物でも断熱型熱量計と同程度の精度で熱容量を測定できる。この方法では、液体ヘリウムで冷却し 2K から室温付近までの温度範囲で、試料を接着する台に取り付けられたヒーターによって試料に一定の熱的パルスを与え、試料温度の緩和過程を解析して、1~2K 間隔で C_p を測定する。筆者らは、東京工業大学阿竹・川路研究室との共同研究として、Mg₂SiO₄ wadsleyite、ringwoodite、MgSiO₃ akimotoite、perovskite、SiO₂ stishovite など低温熱容量をこの方法で測定し、これらの $S_{298.15}$ を決定してきた (Akaogi et al., 2007, 2008, 2011)。今回、学習院大学理学部に設置された PPMS 装置を用いて、TiO₂ 及び MnSiO₃ の高圧相の低温熱容量測定を行い、それらの $S_{298.15}$ を決定した結果について報告する。

マルチアンビル装置を用い、rutile 型 TiO₂ の焼結体を 3 GPa、700 °C で、 α -PbO₂ 型 TiO₂ を 8GPa、600 °C で合成した。Cp 測定に用いた試料は、10~21mg の焼結体 (α -Al₂O₃ は単結晶) である。また MnSiO₃ garnet の焼結体を 15GPa、1000 °C で合成した。それぞれの円柱状焼結体試料の一面を研磨し、グリースで PPMS 装置の試料台に接着し、Cp 測定を行った。Cp 測定の温度範囲は 2~308K であり、最初に α -Al₂O₃ 単結晶 (NBS 標準リファレンス物質 720) の Cp 測定を行い、断熱型熱量計による Dittmar et al. (1982) の測定結果と良好一致を示すことを確認した。

今回測定された rutile 型 TiO₂ の Cp は断熱型熱量計による従来のデータと良く一致し、本研究による $S_{298.15}$ は 50.10J/molK であった。今回の α -PbO₂ 型 TiO₂ の Cp を、今までに測定された 2 例 (Yong et al., 2014, Manon, 2008) と 220~308K の温度で比較すると、PPMS による Yong et al. (2014) の結果にほぼ一致し、DSC による Manon (2008) の結果とは大きく異なっていた。これは、この温度範囲での PPMS 測定の精度の高さを示していると考えられる。本研究による α -PbO₂ 型 TiO₂ の $S_{298.15}$ は 46.50J/molK であった。MnSiO₃ garnet の Cp 測定データには、15K に磁気転移と考えられるピークが見られ、 $S_{298.15}$ は 90.92 J/molK であった。これらの測定結果を使って計算される高圧相平衡関係も合わせて報告する。

キーワード: 熱容量, エントロピー, 高圧相, PPMS 装置

Keywords: heat capacity, entropy, high-pressure phase, PPMS apparatus

メタンハイドレートの高圧相への転移のメカニズム Mechanisms of phase transitions of methane hydrate under high pressure

門林 宏和^{1*}; 平井 寿子¹; 平尾 直久²; 大石 泰生²; 大竹 道香³; 山本 佳孝³; 小島 洋平¹
KADOBAYASHI, Hirokazu^{1*}; HIRAI, Hisako¹; HIRAO, Naohisa²; OHISHI, Yasuo²; OHTAKE, Michika³; YAMAMOTO,
Yoshitaka³; KOJIMA, Yohei¹

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, ² 高輝度光科学研究センター, ³ 産業技術総合研究所

¹Geodynamics Research Center, Ehime University, ²Japan Association of Synchrotron Radiation Institute, ³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Methane hydrate (MH), called as “ burning ice ”, is expected to be a fruitful natural resource, at the same time, methane is rather effective greenhouse gas than carbon dioxide. It is also thought to be a major constituent of icy bodies in and outside the solar system. MH is composed of hydrogen-bonded host water molecules forming cages or frameworks that include guest methane molecules. Three phases of MH have been known so far. The low-pressure phase, sI, is stable below 0.8 GPa and it transforms into a hexagonal structure, sH, at 0.8 GPa and further transforms to a filled ice Ih (FIIhS) at 1.8 GPa at room temperature. At these phase transitions, release of water content is accompanied. As described above, the existence of phase transitions and the structures of transformed high-pressure phases have been clarified by the previous studies. However, transition mechanisms from the lower-pressure phase to individual high-pressure phases have been unresolved issue. In this study, high-pressure experiments were performed to investigate mechanisms of the phase transitions of MH at high pressures.

Clamp type and lever-spring type diamond anvil cells were used in this study. The pressure and temperature conditions were from 0.2 to 3.0 GPa and 300 K, respectively. Pressure measurements were made via a ruby fluorescence method. The initial samples of MH were prepared by ice-gas interface method. The samples were characterized via time-resolved X-ray diffractometry using synchrotron radiation at BL-10XU, SPring-8, and time-resolved Raman spectroscopy at GRC, Ehime University.

As for sI-sH phase transition, Raman spectroscopy revealed that 5^{12} cages of sI survived during the transition and that the 5^{12} cages remained as same 5^{12} cages of sH structure. And, $5^{12}6^2$ cages of sI changed to $4^35^66^3$ and $5^{12}6^8$ cages of sH. The results suggested that the sI-sH transition may follow a martensitic-like mechanism because of being maintaining 5^{12} cages unchanged in sH structure. On the other hand, at sH-FIIhS transitions, Raman spectroscopy detected abrupt collapse of all constituent cages in sH and release of fluid or solid methane molecules. And then, the framework of FIIhS was gradually reconstructed, absorbing the released methane molecules into the FIIhS structure. The results indicated that the sH-FIIhS transition follows reconstructive mechanism. The explanations may be reasonable, because the former transition is from a cage to another cage structure, and the latter one is from a cage structure to different framework of a filled ice structure.

キーワード: メタンハイドレート, 相転移メカニズム, 高圧, X線回折, ラマン分光

Keywords: methane hydrate, mechanisms of phase transitions, high-pressure, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy

高圧氷VI及びVIIへのNaCl固溶の可能性 Incorporation of NaCl into ice VI and ice VII under high pressure.

平井 寿子^{1*}; 山下 福憲¹; 香川 慎伍¹; 門林 宏和¹; 大石 泰生²; 山本 佳孝³

HIRAI, Hisako^{1*}; YAMASHITA, Fukunori¹; KAGAWA, Shingo¹; KADOBAYASHI, Hirokazu¹; OHISHI, Yasuo²; YAMAMOTO, Yoshitaka³

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, ² 高輝度科学研究所, ³ 産業総合技術研究所メタンハイドレート研究センター

¹Geodynamics Research Center, Ehime University, ²JASRI, ³AIST

Icy satellites have been thought to contain a large amount of salts besides water ices. Ice exhibits a wide variety of forms consisting of hydrogen-bonded water molecules. More than sixteen stable and metastable forms have been reported so far. Liquid water can dissolve various kinds of solutes. Whereas, in the previous idea, when water crystallizes, the dissolved solutes are excluded, which results in formation of pure water ices. Recently, Frank et al. [1] and Komatsu et al. [2] reported that NaCl or other salts was incorporated into ice VI and/or ice VII. In these studies, however, it has been still unclear which ice can incorporate NaCl, and amount of salts incorporated and states of the salt in the ice structure have not yet been clarified. In this study, in order to understand possible incorporation of salts in to ice VI and VII structures, high-pressure experiments were performed with a system of H₂O-NaCl, a typical salt, at room temperature.

Lever-and-spring type diamond anvil cell was used. Pressure range examined was from 0.2 to 10 GPa. NaCl aqueous solutions with three concentrations, 1.5, 2.5, and 5.0 w%, were prepared as starting samples. Characterization was made by optical microscopy, X-ray diffractometry (XRD), and Raman spectroscopy.

Similar phase changes were observed for the samples with three different concentrations. The NaCl aqueous solutions finally crystallized to form ice VI above 1.6 GPa, although in case of pure water ice VI is formed at 1.0 GPa at room temperature. At the pressure range from 2.1 to 3.2 GPa, a new high-pressure phase, of which diffraction pattern was not explained by ice VI, ice VII, and solid NaCl, was observed. Above 3.2 GPa, ice VII and solid NaCl appeared. The high-pressure phase observed may correspond to a phase having a modified structure of NaCl-dihydrate reported by Nakayama et al. [3]. Unit cell volumes of ice VII calculated expanded larger than those of pure ice VII. The result was opposite sense to those by Frank et al, where the volumes decreased smaller than those of pure ice VII. The amounts of the volume expansion for 2.5 and 5.0 w% samples were larger than those of 1.5 w% samples. The volume expansions of the former two samples were almost similar. The results suggested that limitation of incorporation into ice VII is less than 2.5 w%. The O-H vibrational modes shifted to higher frequencies by 10 to 20 cm⁻¹ and 5 to 10 cm⁻¹ from those of pure ices for ice VI and ice VII, respectively.

All experimental results indicated that NaCl is incorporated both into ice VI and ice VII at room temperature. The amounts of incorporation were estimated to be up to 2.5 w%. Such large amount of incorporation of salt is expected to effect on physical properties of ices, which is important in inferring the interiors of icy bodies.

1. M. R. Frank et al., PEPI 155 (2006) 152; M. R. Frank et al., PEPI 170 (2008) 107; M. R. Frank et al., PEPI 215 (2013) 12.
2. K. Komatsu et al., Abstract of Annual meeting of Jpn. Society High Pressure Tech. (2010).
3. K. Nakayama master thesis (2012).

キーワード: 高圧氷, NaCl, 固溶, 氷衛星

Keywords: high-pressure ice, NaCl, incorporation, icy satellite

Legrandite と Paradamite の構造精密化 : 結晶化学と水素結合の詳細 Structure refinement of legrandite and paradamite : crystal chemistry and hydrogen bonds

陣内 聡^{1*}; 吉朝 朗¹; 杉山 和正²; 有馬 寛²; 志村 玲子²; 宮脇 律郎³
JINNOUCHI, Satoshi^{1*}; YOSHIASA, Akira¹; SUGIYAMA, Kazumasa²; ARIMA, Hiroshi²; SHIMURA, Reiko²; MIYAWAKI, Riturou³

¹ 熊本大学自然科学研究科, ² 東北大学金属材料研究所, ³ 国立科学博物館

¹Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University., ²Institute for Materials Research, Tohoku University,

³National Science Museum

Legrandite と paradamite は淡黄色から黄褐色の亜鉛ヒ酸塩鉱物で、adamite に代表される亜鉛ヒ酸塩鉱物やヒ素と化学的性質の近いリンを含んだリン酸塩鉱物など、関連鉱物は多数にわたるが、それぞれ構造は大きく異なっている。McLean et al. (1971) によって legrandite の構造解析が行われており、paradamite は Bennett T J. (1980) により構造解析が行われているが、水素結合や配位席の歪量、関連鉱物との共通性等不明であった。今回、Oujela Mine, Mapimi, Durango, Mexico 産 legrandite (化学組成 $Zn_2AsO_4(OH)H_2O$) 及び、同産地の paradamite (化学組成 $Zn_2AsO_4(OH)$) の結晶構造精密化をリガク社製単結晶構造解析システム (RAPID) により行った。これまで不明であった水素位置を差フーリエ法により確定し、座標位置を決定するとともに Bond-valence 法によって電荷バランスと水素結合関係を明らかにした。構造の詳細、水素結合と結晶構造の関係性を議論する。

Legrandite の構造は、2 種類の AsO_4 四面体と 1 種類の $Zn \phi_6$ 八面体 ($Zn1$ 席)、3 種類の大きく歪んだ $Zn \phi_5$ 複三角錐面体 ($Zn2 \sim Zn4$ 席) ($\phi = O, OH, H_2O$) によって構成されている。 Zn 多面体は頂点と稜を共有した独特の構造単位を形成し、 AsO_4 四面体がこの構造単位を繋げる形でフレームワークを構成している。5 配位席はイオン半径から予測される距離を有しているが、 $Zn(3)-O(1)$ の原子間距離は異常な値を示している。6 席の水素原子は、強弱様々な 13 の水素結合を形成しており、これにより過剰の原子価を供給される酸素原子には配位数の低下が見られる。 $Zn(3)-O(1)$ の原子間距離の異常性も、水素結合による原子価の供給が原因であると推測する。また水素席は、c 軸にのみ平行なトンネル構造を有している。この方向にプロトン導電の経路があり、伝導性に大きな一次元異方性があると推測する。

Paradamite の構造は、 AsO_4 四面体と $ZnO_3(OH)_2$ 複三角錐面体 ($Zn1$ 席)、 $ZnO_4(OH)$ 複三角錐面体 ($Zn2$ 席) により構成されている。 $ZnO_3(OH)_2$ 複三角錐面体は、 $O(3) - O(3)$ と $O(5) - O(5)$ の稜共有によって a 軸上に波状の鎖を形成し、 AsO_4 四面体と $Zn2$ 席の $ZnO_4(OH)$ 複三角錐面体が $ZnO_3(OH)_2$ 複三角錐面体と頂点を共有することで、paradamite のフレームワークは構成されている。水素原子は、過剰配位型水素結合を形成しており、a 軸にのみ平行に連続なトンネル構造を有している。Legrandite と同様に、アクセプター原子の配位数の低下、及び a 軸方向にプロトン導電の経路があり、伝導性に大きな 1 次元異方性があることが推測される。

キーワード: 構造精密化, レグランタイト, パラダマイト, 結晶化学, 水素結合

Keywords: structure refinement, legrandite, paradamite, crystal chemistry, hydrogen bonds

3GPa までの圧力におけるブルーサイトのパルス中性子精密粉末回折と水素配置解析 Structure analysis of deuterated brucite at pressures to 3 GPa by pulsed neutron powder diffraction

奥地 拓生^{1*}; 富岡 尚敬¹; Purevjav Narangoo¹; Harjo Stefanus²; 阿部 淳³; Wu Gong²
OKUCHI, Takuo^{1*}; TOMIOKA, Naotaka¹; PUREVJAV, Narangoo¹; HARJO, Stefanus²; ABE, Jun³; WU, Gong²

¹ 岡山大学地球物質科学研究センター, ² 日本原子力研究開発機構, ³ 総合科学研究機構東海事業センター
¹Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, ²Japan Atomic Energy Agency, ³CROSS Tokai

Atomic-scale structures around hydrogen atoms in hydrous minerals may significantly change with increasing pressure, which affect thermodynamic stability, optical properties (Raman, IR, etc.), and transport phenomena of the relevant minerals. To directly observe such structure change around hydrogen atoms, we have conducted neutron diffraction experiments of deuterated brucite at high pressures to 2.8 GPa, using a high-resolution neutron powder diffractometer recently installed at J-PARC Materials and Life Science Experimental Facility. To discriminate subtle structure change of deuterium site positions with increasing pressure, the quality of observed diffraction patterns has been considerably improved from the corresponding previous studies by adopting a new-type experimental apparatus and facility. A newly-designed opposed anvil cell apparatus optimized for the pulsed neutron beam (Okuchi et al., High Pressure Research, 33, 777, 2013) was effectively coupled with the time of flight diffractometer TAKUMI, which was designed to have the resolution of $\Delta d/d \sim 0.3\%$ along with moderately-intense beam and low background (Harjo et al., Materials Science Forum, 524, 199). We used single crystal diamond anvils with culet diameter of 2 mm for sample compression along with deuterated glycerine pressure medium. The combination gives very high neutron transparency as well as high resolution to enable accurate structure refinements of tiny sample volume of the order of less than 1 mm³. Through Rietveld refinements of the observed patterns, tilting of all OD dipoles in the compressed brucite toward one the three nearest-neighbor oxygen anions in the brucite structure was confirmed to be substantial at the observed pressure regime, suggesting the formation of pressure-induced hydrogen bonding. Therefore, at lower crust and mantle wedge conditions, this pressure-induced bonding may play an important role to constrain hydrogen into the relevant hydrous minerals.

キーワード: 水素, ブルーサイト, 高圧力, 中性子回折
Keywords: hydrogen, brucite, high pressure, neutron diffraction

セレン酸・亜セレン酸のバライトへの取り込みを支配する要因の解明 Factors controlling barite-water distribution of selenium oxyanion

徳永 紘平^{1*}; 横山 由佳¹; 高橋 嘉夫¹
TOKUNAGA, Kouhei^{1*}; YOKOYAMA, Yuka¹; TAKAHASHI, Yoshio¹

¹ 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻

¹Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduated School of Science, Hiroshima University

Geochemical behavior of trace elements is controlled by their interaction with major minerals through ion exchange, sorption/desorption, and coprecipitation/dissolution processes, which govern the concentrations of trace elements in natural water. Especially, the coprecipitation process with mineral is potentially important because trace elements can be incorporated and immobilized in the crystal lattice at least until the minerals are dissolved. Previous studies showed that the partitioning behaviors of trace elements to minerals were controlled by many complex factors, such as crystal constraints of ion substitution, effects of complexation in the aqueous phase, rate of crystallization, and changes in temperature or pressure. For instance, Yokoyama [2011, 2012] demonstrated that, in the case of arsenic (As) and selenium (Se) incorporation into calcite, arsenate rather than arsenite is selectively incorporated into calcite, whereas selenite (Se(IV)) rather than selenate (Se(VI)) into calcite because of the high stabilities of calcium arsenate and calcium selenate complexes compared with those for arsenite and selenite. In this study, we focused on the distribution behavior of Se into barite to determine the factors controlling the partitioning behaviors of the trace elements to minerals at the molecular scale by X-ray absorption fine structure (XAFS). Our previous results suggested that the distribution behavior of Se into barite was controlled by two factors: the stability of the surface complex between barite and Se species (=chemical affinity) at the initial process and the stability of the ion substitution in the crystal structure (=structural affinity) for the subsequent process. In this presentation, the barite-water distributions of Se controlled by the structural affinity are highlighted.

The coprecipitation experiments were conducted to examine the influence of ion substitution structure on the distribution behavior of Se into barite as a function of the reaction time in term of the variation of barite morphology, total concentration, oxidation states, and coordination structure of Se in barite. The results showed that both total Se concentration and the Se(VI)/Se(IV) ratio in barite increased abruptly within first 24 hour and almost reached equilibrium after 24 hours. EXAFS analysis for the initial and aged samples showed that the coordination number of Se-Ba in the aged sample is larger than that in the initial stage. The results indicate that a larger amount of Se(VI) than Se(IV) was incorporated from adsorption site on the surface into the barite crystal by substituting sulfate site because of their high crystallinity that can exclude Se(IV) to a larger degree than Se(VI) due to the similar structure of sulfate ion and sulfate. Based on these results, it is considered that the Se(VI) was preferentially incorporated into barite due to its high structural affinity than Se(IV), thus, the Se(VI)/Se(IV) ratios in barite relatively increased through crystallization. These results suggest that structural affinity is an important factor for controlling the distribution behavior of Se between barite and water.

キーワード: バライト, セレン酸, 亜セレン酸, X線吸収端微細構造法, 分配挙動, 構造規制
Keywords: barite, selenite, selenate, XAFS, distribution behavior, structural affinity

Li-Al-Mg 系雲母の中・遠赤外吸収スペクトル Mid- and far-infrared spectroscopy for Li-Al-Mg micas

槇尾 雅人^{1*}; 石田 清隆¹
MAKIO, Masato^{1*}; ISHIDA, Kiyotaka¹

¹九州大学大学院比較社会文化学府

¹Graduate School of Social and Cultural Studies

<はじめに>

雲母族鉱物は主要造岩鉱物の1つであり、地殻の多様な岩石に普遍的に産する。その中にはイオン置換により多くの鉱物種が属している。雲母は True- mica、Brittle- mica、Interlayer- deficient- mica に大別され、それぞれ2八面体型、3八面体型に分類される。それらの結晶化学的な研究は多く行われてきた。そのうち、Liを含むLi-Al-Mg系雲母の産出は稀であり、その固溶領域や結晶化学的性質は十分に解明されていない。特に雲母の中赤外吸収スペクトルについてはほとんど報告例がない。遠赤外領域では Tateyama et al. (1977) は $\langle K-O_{inner} \rangle$ 平均結合距離が減少するにつれて $K-O_{inner}$ 赤外伸縮振動バンドの波数が増加することを報告している。また、Ishida and Hawthorne (2011) は四面体を $Al \Leftrightarrow Ga^{3+}$ 、 $Si \Leftrightarrow Ge$ に置換した Kinoshitalite について $90cm^{-1}$ 付近のピークを $K-O_{outer}$ 、 $120cm^{-1}$ 付近のピークを $K-O_{inner}$ 伸縮振動バンド、 $150cm^{-1}$ 付近のピークを T-O の torsional バンドと帰属している。今回、Li-Al-Mg 系含フッ素3八面体型 True-mica を水熱合成法により合成し、X線 Rietveld 解析および中・遠赤外分光分析を用いて赤外吸収スペクトルにおける結合距離と波数の相関を求め、その帰属を試みた。

<実験方法>

水熱合成において端成分組成を各固溶体組成に秤量して出発物質とした。今回は (a)Trilithionite: $K(Li_{1.5}Al_{1.5})(AlSi_3)O_{10}F_2$ -Phlogopite: $KMg_3(AlSi_3)O_{10}F_2$ 、(b)Polyolithionite: $K(Li_2Al)Si_4O_{10}F_2$ -Tainiolite: $K(LiMg_2)Si_4O_{10}F_2$ 、(c)Polyolithionite-Eastonite: $K(Mg_2Al)(Al_2Si_2)O_{10}F_2$ 系の3つの系を対象とする。また、 $(OD)^- \Leftrightarrow F^-$ 置換の結晶生成率や結晶度を調べるため、Mg-OD Masutomilite: $K(LiAlMg)(AlSi_3)O_{10}(F, OD)_2$ について調べた。水熱合成法では秤量した混合物を Pt/Au パイプに少量の重水 (99.9%) とともに溶接封入し、600-650 °C、150-200MPa の条件で合成を行った。結晶構造の精密化は X線回折装置 (Rigaku Rint-2100V) により回折データを収集し、Rietan2000 (Izumi and Ikeda 2000) を用いて X線 Rietveld 解析により求めた。中・遠赤外吸収スペクトルについては赤外分光装置 (Jasco FTIR-620) を用いて積算回数 256 回で測定し、その帰属を試みた。合成試料 1-4mg に対しポリエチレン 70mg を秤量し、加圧して錠剤に成形し測定試料とした。

<結果・考察>

X線回折測定により得られたデータは単斜晶系 C2/m、ポリタイプ 1M で精密化できたので、天然に比べて disorder している。SEM 像観察では、どの端成分でも雲母特有の板状結晶を観察できた。Polyolithionite において、六角板状な最大約 $20\mu m$ の結晶を観察することができ、X線回折ピークがシャープであることとともに、結晶度のよいことがわかる。遠赤外吸収領域 ($250-50cm^{-1}$) では、 $150-170cm^{-1}$ の T-O torsional バンド、 $120-140cm^{-1}$ の $K-O_{inner}$ 伸縮振動バンドと $90-100cm^{-1}$ の $K-O_{outer}$ 伸縮振動バンドが確認された。 $\langle K-O_{inner} \rangle$ の減少にともない、 $K-O_{inner}$ バンドは高波数側にシフトする。 $K-O_{outer}$ バンドは $\langle K-O_{outer} \rangle$ の増加にともなって高波数側にシフトする。中赤外吸収領域 ($650-250cm^{-1}$) では、T-O 変角振動バンドと推定される $600-400cm^{-1}$ 、 $400-200cm^{-1}$ の2つの吸収帯が存在する。 $600-400cm^{-1}$ のバンド帯は Mg 量が増加するにつれ、複数の吸収成分が合わさり、全体としてブロードなバンドとなった。 $400-200cm^{-1}$ の吸収帯では Mg 量が増加するに従い、 $280cm^{-1}$ に新たな吸収バンドが観測された。

キーワード: Li-Al-Mg 雲母, 水熱合成, 中赤外, 遠赤外, リートベルト解析

Keywords: Li-Al-Mg mica, hydrothermal synthesis, mid-infrared, far-infrared, Rietveld analysis

福島風化黒雲母へのCs吸着実験 Cesium (Cs) Sorption Experiments into Weathered Biotite in Fukushima

菊池 亮佑^{1*}; 小暮 敏博¹
KIKUCHI, Ryosuke^{1*}; KOGURE, Toshihiro¹

¹ 東大院地惑

¹Earth and Planetary Sci., Univ. Tokyo

After the accident of Fukushima Daiichi nuclear power plant in March 2011, radioactive contamination of the soil around the plant has become an urgent problem in Japan. Previous studies proposed that weathered micaceous minerals present favorable sorption environments for Cs⁺. Because the contaminated areas in Fukushima are mainly covered with weathered granite soil, weathered biotite with hydrated (vermiculite) interlayers is abundant. Hence basic understanding of Cs⁺ sorption process into the biotite is important to find the recipe for decontamination of radiation. Some of previous studies reported that Cs⁺ is adsorbed mainly at the frayed-edge sites of such micaceous crystals. However, other studies indicated that Cs⁺ penetrates deeply inside the crystals, along the interlayer regions by ion-exchange. In this study, we performed Cs⁺ sorption experiments using single-crystals of Fukushima weathered biotite with well-regulated edge surfaces, and considered the relationship between the weathering state of biotite and Cs⁺ sorption property.

Fresh and two kinds of weathered biotite were collected from granodiorite of Abukuma granite body in Fukushima prefecture. For each sample, cross sections of <1 mm thick perpendicular to the basal planes were prepared. Surface damage formed by the mechanical grinding/polishing was removed by Ar⁺ ion sputtering. These sections were immersed in 30 mL of CsCl aqueous solution of 2000 / 200 / 20 / 0 ppm for 24 hours at room temperature to incorporate Cs⁺.

After the reaction, the surfaces of the sections were investigated using scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). SEM-EDS with various acceleration voltage indicated that the concentration of the sorbed Cs⁺ does not change in the depth direction of ~several microns range. Cs⁺ was apparently sorbed at 2000 ppm but not at 200 ppm for fresh biotite, whereas Cs⁺ was sorbed at both concentrations in the weathered biotite. Back-scattered electron (BSE) images and EDS analysis showed preferred sorption of Cs⁺ at the regions probably with dense vermiculite interlayers in the weathered biotite. Moreover, some specimens were processed into thin foils using focused ion beam (FIB) and examined using scanning transmission electron microscopy (STEM). High-angle annular dark field (HAADF) imaging in STEM has visualized Cs⁺-incorporated interlayer regions individually in the weathered biotite.

Keywords: Biotite, Vermiculite, Cesium, SEM-EDS, FIB, HAADF-STEM

炭酸カルシウムの準安定相ファーテライトの圧力誘起相転移 Pressure-induced phase transitions of vaterite, a metastable phase of calcium carbonate

丸山 浩司^{1*}; 小松 一生¹; 鍵 裕之¹; 吉野 徹²; 中野 智志³
MARUYAMA, Koji^{1*}; KOMATSU, Kazuki¹; KAGI, Hiroyuki¹; YOSHINO, Toru²; NAKANO, Satoshi³

¹ 東京大学大学院地殻化学実験施設, ² 東京都立産業技術研究センター, ³ 物質・材料研究機構
¹Geochemical Research Center, Univ. Tokyo, ²TIRI, ³National Institute for Materials Science

1. はじめに

炭酸カルシウムは地球表層にありふれた鉱物の一つであり、また炭素循環において重要な物質である。カルサイトおよびアラゴナイトに関しては、高圧下の挙動について多くの研究が報告されている。カルサイトは 1.5 GPa 以上でカルサイト II、2.0 GPa 以上でカルサイト III へと相転移し、アラゴナイトは約 40 GPa まで安定に存在することが知られている。炭酸カルシウムの準安定相であるファーテライトは、炭酸カルシウム結晶の形成初期に発生し、より安定なカルサイトおよびアラゴナイトに相転移することが知られている。ファーテライトの高圧下での挙動は未解明であり、準安定相の圧力応答は安定相とは異なる挙動を示すことが期待される。そこで本研究では、ファーテライトの高圧下 X 線その場観察を行った。

2. 実験方法

実験には合成したファーテライトを用いた。60 mM CaCl₂ 水溶液および 60 mM NaHCO₃ 水溶液を 30 °C に保った状態で混合し、10 分間攪拌した。その後、吸引濾過、純水による洗浄の後に乾燥させることで白色の粉末試料を得た。得られた試料は粉末 X 線回折 (XRD) により、ファーテライト単相であることを確認した。

高圧発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。静水圧性を保つために、圧媒体としてヘリウムまたはメタノール・エタノール混合溶液を、試料とともに封入した。圧力測定にはルビー蛍光法を用いた。室温下で、0~14 GPa の圧力範囲で段階的に圧力を変化させ、各圧力において XRD 測定を行った。XRD 測定には、KEK の PF BL18C にて放射光 X 線を用いた。

3. 結果と考察

得られた XRD パターンから、ファーテライトは 4.7 GPa 以上の圧力で、ピークの分裂およびカルサイト III へ相転移することが確認された。Le Bail et al. (2011) のファーテライトの結晶構造モデルを用いて格子定数を計算すると、ピークの分裂とともに格子定数の飛びが見られ、対称性の崩れたファーテライト (ファーテライト II と呼ぶ) へ相転移したと考えられる。さらに加圧すると、ファーテライト II が減少するに伴いカルサイト III が増加することから、カルサイト III はファーテライト II から相転移していると考えられる。また、12.9 GPa 以上の圧力で、既存の炭酸カルシウム多形では説明できないスポット状の回折が確認できた。このことから、ファーテライト II の一部はカルサイト III に相転移せず、12.9 GPa で粗粒の結晶 (ファーテライト III と呼ぶ) へ相転移したと考えられる。また、常圧へ圧力を下げると、ファーテライトおよびカルサイトが見られたことから、ファーテライトからファーテライト II およびファーテライト II からファーテライト III は可逆の相転移、ファーテライト II からカルサイト III へは不可逆の相転移であると考えられる。本研究により、ファーテライトの常温での加圧において、これまで知られていなかった炭酸カルシウムの高圧相 (ファーテライト II およびファーテライト III) が初めて見出された。

キーワード: ファーテライト, 相転移, 高圧
Keywords: vaterite, phase transition, high-pressure

室温における SiO₂ ガラスの巨大塑性変形 Huge plastic deformation of SiO₂ glass at room temperature

若林 大佑^{1*}; 船守 展正¹; 佐藤 友子²
WAKABAYASHI, Daisuke^{1*}; FUNAMORI, Nobumasa¹; SATO, Tomoko²

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 広島大学大学院理学研究科

¹Department of Earth and Planetary Science, University of Tokyo, ²Department of Earth and Planetary Systems Science, Hiroshima University

共有結合性の固体は、硬い反面、壊れやすい性質を持つことが知られている。また、ガラスは長距離秩序を持たないために、結晶の場合のような転位を介した塑性変形を起こすことができない。しかし、高い共有結合性を持つ SiO₂ ガラスが、加圧処理により最大 20%程度まで高密度化されることは古くから知られており（永久高密度化）、これは広義の塑性変形と言える。この永久高密度化は、SiO₄ 四面体の構成するネットワーク構造の繋ぎ換えによる相転移現象として解釈できる [e.g., Wakabayashi et al., 2011]。最近、加圧軸に垂直な方向（動径方向）からの X 線回折により、一軸圧縮下における SiO₂ ガラスの第一ピークに対応する中距離構造の偏差歪みが測定された [Sato et al., 2013]。その結果、SiO₂ ガラスの中距離構造には、極めて大きな偏差歪みが観察され、減圧後も大きな偏差歪みが、ネットワーク構造の異方的な繋ぎ換えによって残留することが明らかになった。

本研究では、SiO₂ ガラスが密度変化を伴わない狭義の塑性変形を起こすかどうかを明らかにするために、一軸圧縮下における SiO₂ ガラスのバルク試料の形状の変化を測定した。さらに、偏差歪みが中距離構造のみに残留するのか、あるいは短距離構造にも残留するのかどうかを明らかにするため、回収試料に対して、50 keV の単色 X 線を動径方向から入射して、広い Q 領域で回折測定を行った。加圧にはダイヤモンドアンビル装置を用いた。適当な圧力で試料が上下のアンビルに挟まれて一軸圧縮状態になるように、円盤状の出発試料の厚みを調整した。Ar ガスを圧力媒体として、20 GPa (Run 1)、12 GPa (Run 2)、6 GPa (Run 3) までの圧力領域で、3 回の実験を実施した。試料の形状の変化は、光学顕微鏡を用いて測定した。X 線回折測定には、PF AR-NE1A の設備を利用した。なお、実験は全て室温で行われた。

Run 1 および Run 2 では、6-8 GPa 程度の圧力で一軸圧縮状態となった後、割れることなく試料の径が著しく拡大し、20 GPa において 10%程度もの径の拡大が観察された。測定された試料の巨視的な偏差歪みは、先行研究 [Sato et al., 2013] による微視的な偏差歪みに対して一桁程度大きく、SiO₂ ガラスが室温において塑性変形を起こしたことが示唆される。また、X 線回折の結果から、回収試料は、いずれも最大に高密度化された状態にあること（=約 20%の高密度化）、中距離のネットワーク構造のみに偏差歪みを持っており、その大きさは先行研究 [Sato et al., 2013] と整合的であることが明らかになった。一方、Run 3 では、2-3 GPa 程度の圧力で一軸圧縮状態となったが、6 GPa から回収された試料は塑性変形を起こしておらず、測定された回折パターンも通常のガラスと同じであった。静水圧条件では、高密度化は 9 GPa 程度から起きることが知られており [e.g., Wakabayashi et al., 2011]、高密度化されると塑性変形を起こし易くなるものと考えられる。

D. Wakabayashi et al., *Phys. Rev. B* **84**, 144103 (2011).

T. Sato et al., *J. Appl. Phys.* **114**, 103509 (2013).

キーワード: SiO₂ ガラス, 塑性変形, 永久高密度化, ネットワーク構造

Keywords: SiO₂ glass, plastic deformation, permanent densification, network structure

彗星核モデルとしての合成アミノ酸-シリカゲル複合体の衝撃圧縮 Shock compression of synthetic amino acid - silica gel complex modeling for comet nucleus

村井 拓朗¹; 奥野 正幸^{2*}; 奥寺 浩樹²; 荒砂 茜¹; 真下 茂³; Chen Liliang³; 水上 知行²; 荒井 章司²
MURAI, Takuro¹; OKUNO, Masayuki^{2*}; OKUDERA, Hiroki²; ARASUNA, Akane¹; MASHIMO, Tsutomu³; CHEN, Liliang³; MIZUKAMI, Tomoyuki²; ARAI, Shoji²

¹ 金沢大学大学院自然科学研究科, ² 金沢大学理工研究域自然システム学系, ³ 熊本大学パルスパワー科学研究所
¹Graduate School of Kanazawa University, ²Kanazawa University, ³Kumamoto University

数種のアミノ酸などの有機物が、彗星のコマを形成する粒子やマーチソン隕石などから、見つかった [1, 2]。これらの報告は、初期地球上の原始生物を形成した基本物質が宇宙空間で形成され、彗星や隕石によって地球上にもたらされた可能性を示唆するものである。

Greenberg et al. (1997)[3] は、多くの彗星が有機物、珪酸塩物質ならびに水で形成されていると報告している。他方、シリカゲルは非晶質の $\text{SiO}_{4-n}(\text{OH})_n$ の骨格を持ち水分子を含んでいる。それゆえ、シリカゲルは彗星の適当なモデル物質である。本研究では、彗星核中のアミノ酸 (Lセリン) の衝撃圧縮に対する安定性を解明するために、合成Lセリン-シリカゲル複合体を衝撃圧縮し、回収した試料の構造変化を X 線回折測定、赤外及びラマン分光法により調べた。衝撃圧縮実験は、8.2、10.9、19.7、26.9 GPa の条件で実施した。

ラマン分光分析の結果から、合成複合体は結晶性と水和性の2種類のLセリンを含んでいることが明らかにされた。衝撃サンプルのラマンスペクトルは、19.7 GPa の衝撃圧縮で結晶性のLセリンは消失し、水和性のLセリンが残ることを示している。それゆえ、19.7 GPa のサンプルはアミノ酸として水和性のLセリンのみを含んでいる。このことは、Lセリンの分子間の水素結合は水分子の存在の下で、分解されるものと考えられる。

この19.6 GPa の衝撃圧力は、Blank et al. (1999) によって推定されている、地球に衝突する19%の彗星の推定圧力と矛盾しない。このことは、原始地球上の生命原料物質が、宇宙空間で生成され、彗星等によって地球上にもたらされた可能性を指示する。

引用文献

- [1] Elisila J.E., Glavin D.P., Dworkin J.P. (2009) Cometary glycine in samples returned by stardust. *Meteoritics & Planetary Science* 44, 1323-1330
- [2] Cronin J.R. and Pizzarello S. (1983) Amino acid in meteorites. *Advances in space research* 3, 5-18
- [3] Greenberg J.M., Aigen Li (1997) Silicate core-organic refractory mantle articles as interstellar dust and as aggregates in comets and stellar disks. *Advance in space research* 19, 981-990
- [4] Blank J.G., Millar G.H., Michael J.A., Winas R.E. (1999) Experimental shock chemistry of aqueous amino acid solution and cometary delivery of periodic compounds. *Origin of Life and Evolution of the Biosphere* 31, 15-51

キーワード: 彗星, アミノ酸, シリカゲル, 衝撃圧縮

Keywords: comet, amino acid, silica gel, shock compression

Popigai クレーター産インパクトダイヤモンドの微細組織と形成メカニズム Microtexture and formation mechanism of impact diamonds from the Popigai crater, Russia

大藤 弘明^{1*}; 山下 智晴¹; Konstantin Litasov²; Valentin Afanasiev²; Nikolai Pokhilenko²
OHFUJI, Hiroaki^{1*}; YAMASHITA, Tomoharu¹; LITASOV, Konstantin²; AFANASIEV, Valentin²; POKHILENKO, Nikolai²

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, ² ロシア科学アカデミー

¹Geodynamics Research Center, Ehime University, ²Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Large meteoritic impact occasionally produces an extensive amount of diamond on the surface of the Earth [1, 2]. Popigai crater located in the north central Siberia is a typical example of such diamond-forming shock events and has recently been brought back into the spotlight due to its vast estimated reserves of the impact diamonds [2-4]. Authigenic impact diamonds occur in shocked graphite-bearing garnet-biotite gneisses that are found as inclusions in impact melt rocks, so-called tagamites and suevites. Popigai diamonds occur as irregular to tabular grains of 0.5-2 mm size (up to 10 mm) and usually show yellow, gray or black colors [3]. Electron microscopic (SEM and TEM) observations in previous studies described that they are polycrystalline aggregates of 0.1-1 μm grains and show a distinct preferred orientation along the [111], which is in a coaxial relation to the [001] of the original graphite source [2-4]. This crystallographic feature as well as the occasional coexistence of lonsdaleite, a metastable carbon polymorph, suggest the Martensitic phase transformation for the potential formation process of the impact diamonds from Popigai crater. However, the textural feature of the impact diamonds and its variation has not fully been examined. Here, we present the result of detailed microtextural observations of impact diamonds from the Popigai crater by transmission electron microscopy (TEM) and discuss the formation mechanism and condition in comparison with those of synthetic diamonds obtained by high pressure and high temperature experiments.

In total 10 diamond grains (7 transparent yellowish and 3 black samples) from the Popigai crater were studied. Each sample was first analyzed by a micro-focus XRD equipped with a Mo target and an IP detector. The results showed that transparent samples consist mostly of diamond and occasionally contain lonsdaleite, while black ones are a mixture of graphite, lonsdaleite and diamond, which are all in a coaxial relation as shown by 2D diffraction patterns collected in transmission geometry. Each sample was then transferred to a focused ion beam (FIB) system to cut out TEM foil sections perpendicular to the surface (of the tabular grains). TEM observation revealed that although all the samples commonly possess layered structures and preferred orientation (mostly along [111] of diamond), there are varieties in crystallite (grain) size (down to 10-20 nm) and degree of preferred orientation. Taking into account the similarity in texture and preferred orientation feature between the Popigai diamonds and synthetic diamond, the variation is likely derived from the small difference in crystallinity of the starting graphite sources and perhaps more significantly from the difference in shock temperature.

According to the shock features recorded in the silicate minerals of the diamond-bearing impactites, the threshold pressure for the onset of the graphite-diamond transformation is estimated to be 34-36 GPa [3]. However, our recent experimental synthesis [5] demonstrated that a similar phase assembly (mostly diamond + traces of lonsdaleite) and microtexture can be produced at much lower pressures of 15-25 GPa at >2000 °C. The shock pressure as well as shock- and post-shock temperature accompanied with the formation of the Popigai crater might be needed to be reevaluated carefully to understand the real nature of the giant impact.

- [1] Masaitis V.L. (1998) *Meteoritics & Planetary Science*. 33. 349-359.
- [2] Langenhorst F., Shafranovsky G.I., et al. (1999) *Geology*. 27. 747-750.
- [3] Deutsch A., Masaitis V.L., et al. (2000) *Episodes*. 23. 3-11.
- [4] Koeberl C., Masaitis V.L., et al. (1997) *Geology*. 25. 967-970.
- [5] Isobe F., Ohfuji H., et al. (2013) *Journal of Nanomaterials*. 2013. 380165.

かんらん石微粒子急加熱・冷却による溶融／結晶成長組織 Melting and crystal growth textures developed in rapid heating and cooling of olivine fine particles

磯部 博志^{1*}; 榎藤 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.

かんらん石は、普遍的に存在する鉱物の一つである。固体地球だけではなく、コンドライト隕石を特徴付けるコンドリュールにおいても、かんらん石は最も普遍的に存在する鉱物である。コンドリュール中のかんらん石は、前駆物質の加熱過程とメルト粒子の冷却過程に依存した多様な組織を示すことが知られている。本研究では、高温炉中で微粒子を自由落下させる実験系 (Isobe and Gondo, 2013) を用いて、かんらん石混合微粒子の急加熱／急冷却実験を行った。実験生成物には、かんらん石の相関係と拡散、核形成、結晶成長挙動によって規定されていると考えられる特徴的な溶融／結晶成長組織が得られた。

実験に用いた試料は、天然の Fo90 および Fayalite 組成のかんらん石、および中心組成 Fo55 の人工かんらん石結晶から調製した。これらを約 100 μ m 径となるよう粉碎し、混合粉末とした。混合操作により、異なる組成のかんらん石粒子を含む粒子が形成した。加熱・急冷実験は、酸素分圧及び総ガス流量を制御したケラマックス縦型小型管状炉を用いた。試料粒子は、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 秒以内に急冷される。試料粒子の炉心管内落下速度は粒径と正の相関を持つため、粒子の最高温度、冷却速度も粒径に依存する。相対的に大きな粒子は、最高到達温度が相対的に低く、冷却速度は大きいと推定される。実験生成物は、メルト生成比が大きな粒子は球形微粒子として、溶融しなかった粒子は出発物質と同じかんらん石結晶片として回収される。回収した粒子は、走査電子顕微鏡による外形の観察を行った後、同一試料を樹脂に包埋し、粒子内部組織の観察および組成分析を行った。

かんらん石の相関係図から推定される通り、Fayalite 組成のかんらん石粒子は完全に溶融し、Fo90 組成の結晶はそれ自身では溶融していない。Fo55 組成の結晶は、ソリダス温度に達したと思われる粒子では粒子内部で急速な部分溶融が生じたと思われる組織を示す。複数組成かんらん石の混合粒子では、Fayalite 組成かんらん石の融解によって生じた鉄に富むメルトに Fo90 および Fo55 組成の結晶が溶け込む現象が起こる。このため、結晶／メルト界面には大きな濃度勾配が生じる。

冷却過程においては、ほぼ全体が融けた粒子では、極めて大きな冷却速度により特徴的に形成される棒状かんらん石コンドリュールや溶融微小隕石に相当する組織が形成した。融け残りの Fo90 および Fo55 組成の結晶を含む粒子では、融け残り結晶表面からの成長組織が観察される。また、溶融メルト部では樹枝状結晶の成長が見られ、粒子表面の形状にもその影響が現れる場合がある。また、実験時の酸素分圧条件が磁鉄鉱安定領域であった場合、かんらん石結晶粒間に一定方位の磁鉄鉱樹枝状結晶が形成する場合も見られる。これら組織から、数秒以内の時間スケールにおけるかんらん石結晶の溶融／融解／核形成／結晶化過程について議論する。

キーワード: かんらん石, コンドリュール, 核形成, 結晶成長, 樹枝状結晶, 急冷組織

Keywords: Olivine, chondrule, nucleation, crystal growth, dendrites, quench texture

アルミニウムを含まないケイ酸塩メルトおよびホウケイ酸塩メルトにおける熱膨張特性の温度依存性 Temperature-dependent thermal expansivities of aluminum-free silicate melts and borosilicate melts

菅原 透^{1*}; 勝木 準貴²; 吉田 智²; 松岡 純²; 南 和宏³; 越智 英治³

SUGAWARA, Toru^{1*}; KATSUKI, Junki²; YOSHIDA, Satoshi²; MATSUOKA, Jun²; MINAMI, Kazuhiro³; OCHI, Eiji³

¹ 秋田大学大学院, ² 滋賀県立大学, ³ 日本原燃

¹Akita University, ²The University of Shiga Prefecture, ³Japan Nuclear Fuel Limited

常圧におけるシリケートメルトの熱膨張特性は、高圧相平衡の基礎となるギブスエネルギーの温度・圧力依存性の計算やガラス溶融炉の熱対流のシミュレーションなどに不可欠な物性である。これまでに、アルミノシリケートメルト (Lange, 1996; Potuzak et al., 2006) やマグマ組成のメルト (Lange, 1997; Ghiorso and Kress, 2004) では熱膨張 (dV/dT) は組成のみの関数であり、温度に寄らないことが報告されてきた。一方、 SiO_2 - TiO_2 - Na_2O 系メルト (Liu and Lange, 2001) と $50SiO_2$ - $25MgO$ - $25CaO$ (Gottsmann and Dingwell, 2000) メルトについては dV/dT が温度の増加で減少するとされているが、後者の原因については解明されていない。最近我々は、主成分がアルカリホウケイ酸塩メルトからなる模擬放射性廃棄物メルトもまた、 dV/dT が顕著な負の温度依存性を示すことを明らかにした (Sugawara et al., 2013)。本研究では SiO_2 - Na_2O 系のガラス、工業用ソーダ石灰ガラスおよびホウケイ酸塩ガラスを用いて密度測定を行い、メルトの dV/dT の温度依存性の一般的性質について考察した。

測定を行ったガラスの組成は $(100-x)SiO_2$ - xNa_2O ($x=23, 32.2$), $71SiO_2$ - $6MgO$ - $9CaO$ - $14Na_2O$, $66.6SiO_2$ - yB_2O_3 - $(33.3-y)Na_2O$ ($y=8.3, 16.6, 25$), および $66.6SiO_2$ - $(12.5+z)B_2O_3$ - $(4.2-z)Al_2O_3$ - $zCaO$ - $(16.7-z)Na_2O$ ($z=0, 4.2$) (mol%) である。メルトの密度はアルキメデス二球法により測定した。また密度測定後のガラス試料をガラス転移領域でアニールした後、室温でのガラスの密度測定と TMA による熱膨張測定を行った。室温密度と熱膨張係数を組み合わせることでガラス転移領域における過冷却メルトの密度を求めた。この値と高温密度を組み合わせることで、メルトの密度およびモル体積の温度依存性を明らかにし、 dV/dT を決定した。 SiO_2 - Na_2O 系メルトについては文献値とも合わせて解析を行った。

本研究で測定したいずれのメルトについても dV/dT は負の温度依存性を示した。 SiO_2 - Na_2O 系メルトの dV/dT は $SiO_2=50$ から $67mol\%$ にかけて温度依存性が増加した後、さらに SiO_2 が増加すると dV/dT そのものがゼロに近づいて温度依存性も減少することがわかった。本研究における $71SiO_2$ - $6MgO$ - $9CaO$ - $14Na_2O$ の dV/dT の負の温度依存性は $67.8SiO_2$ - $32.2Na_2O$ メルト、diopside メルト (Gottsmann and Dingwell, 2000) および wollastonite メルト (Potuzak et al., 2006) の dV/dT 値の加減性を仮定した計算値と定量的に一致した。高温ラマン分光測定によれば、 SiO_2 - Na_2O 系メルトおよび SiO_2 - Na_2O - MgO 系メルトにおいて、 SiO_2 と MgO の増加および温度の増加とともに Q4 種が顕著に増加することが知られている (Maehara et al., 2004, 2005)。従って、 SiO_2 - Na_2O 系メルトおよび MgO 含有メルトにおいて観察される dV/dT の温度依存性は、強固な構造である Q4 ユニット量の温度および組成変化に関連していると考えられる。

本研究で測定したホウケイ酸塩メルトにおいては $66.6SiO_2$ - $8.3B_2O_3$ - $25Na_2O$ が最も dV/dT の負の温度依存性が顕著であり、 Na_2O を B_2O_3 または CaO で置換、 B_2O_3 を Al_2O_3 で置換することにより、 dV/dT の温度変化は小さくなった。これらのことは、 BO_4 ユニットよりも BO_3 ユニットのモル体積が大きいこと、ならびに 4 配位から 3 配位へのホウ素配位数の変化が温度に対して非線形的に生じている (Wu and Stebbins, 2010) ことに由来するものと思われる。

謝辞：本研究は経済産業省「使用済燃料再処理事業高度化補助金」の交付を受け、日本原燃(株)が実施している補助事業の成果の一部である。

キーワード: シリケートメルト, 熱膨張, 密度測定

Keywords: silicate melt, thermal expansivity, densitometry