

Zn₂SiO₄ の高圧相転移：その場ラマン分光測定 High-pressure phase transitions of Zn₂SiO₄: In-situ Raman spectroscopic 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 Inst., Okayama U.

Zn と Mg イオンはほぼ同じイオン半径を持つが、それらを含むケイ酸塩の結晶構造は大きく異なる。Zn₂SiO₄ の高圧相転移においては I(常圧相:willemite), II, III, IV, V (変形スピネル) 相が知られているが (Syono et al., 1971)、Mg₂SiO₄ 系と共通して出現するのは変形スピネル相のみであり、オリビンもスピネル構造も存在しない。両者の比較は結晶化学的に興味深い。最近、我々は高圧相の III と IV 相の構造を決定し、それらが retrograde 相である可能性を指摘した (Liu et al., 2013)。さらに検討のために第一原理 DFT 計算を実施し、それぞれ圧力誘起相転移が生じ得ることを示したが、実際の高圧安定相については決定できなかった (神崎、連合大会 2014)。本研究では、高圧その場ラマン分光測定を行って、それらの予測された相転移が実際に存在するかどうかを調べた。また、II 相については高圧下で (準安定な) スピネル構造に転移することが第一原理計算から予測されたので、この相についても調べた。

相転移の観察はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使ったその場ラマン分光法で行った。使った DAC は対称セルであり、キュレット直径 500 ミクロンの低蛍光ダイヤモンドアンビルを使った。試料は以前のマルチアンビル高圧実験で得られた II, III と IV 相である (Liu et al., 2013)。ガスケットは 250 ミクロン厚の SUS301H であり、仮押し後に放電加工器で約 200 ミクロン直径の穴を開けた。圧力媒体にアルコール混合物 (III, IV 相) または KBr (II 相) を使った。使用したレーザーは 488 nm であり、50x の超長作動距離対物レンズで約 1 ミクロンに絞って試料に当てた。ラマン散乱光は home made のイメージングモノクロメーター+液体窒素冷却 CCD 検出器の顕微ラマンシステムで取得した。圧力はルビー蛍光法で決定した。測定は全て室温下で行った。

III 相については加圧過程において 5.5 GPa 保持中にラマンスペクトルが一変し、相転移が確認された。減圧時は約 1.5 GPa で逆転移が観察され、III 相のスペクトルに完全に戻った。一方、IV 相では加圧・減圧両過程ともに約 2.5 GPa で転移が観察され、こちらはヒステリシスがなかった。II 相については加圧過程で約 13 GPa において新しいパターンが現れたが、非静水圧性のためか (転移前も含めて) ピークがブロードであった。高圧相のラマンスペクトルはそれぞれ低圧相とは不連続に大きく変化するため、各相転移は全て 1 次だと思われる。

これらのラマンその場測定の結果は、III および IV 相が retrograde 相であり、高圧下では異なる構造の相に転移するという予想を実験で裏付けた。観察されたその場転移圧は報告されている急冷実験により決まった安定圧力領域 (Syono et al., 1971) よりも低く、矛盾はしない。我々の第一原理計算の結果と比較すると、II, IV 相については調和的であるが、III 相については計算で予想された高圧相は 6 配位 Si から成るため、実験で観察された比較的低下での相転移はこれとは異なるものと考えられる。

現在、高圧相の同定のために高圧相候補のラマンピーク振動数を第一原理で計算しているところであり、発表時に報告する。

Reference:

Liu, X., Kanzaki, M., Xue, X. (2013) Crystal structures of Zn₂SiO₄ III and IV synthesized at 6.5-8 GPa and 1,273 K, *Phys. Chem. Minerals*, **40**, 467-478.

Syono, Y., Akimoto, S., Matsui, M. (1971) High pressure transformations in zinc silicates, *J. Solid State Chem.*, **3**, 369-380.

キーワード: Zn₂SiO₄, 相転移, ラマン分光, 高圧, 結晶化学, 結晶構造

Keywords: Zn₂SiO₄, phase transition, Raman spectroscopy, high pressure, crystal chemistry, crystal structure

水熱合成モナザイト (LaPO₄) 及びゼノタイム (YPO₄) 中の OH 欠陥 OH defects in hydrothermally synthesized monazite (LaPO₄) and xenotime (YPO₄) single crystals

阿部 健康^{1*}; 中村 美千彦¹; 栗林 貴弘¹
ABE, Takeyasu^{1*}; NAKAMURA, Michihiko¹; KURIBAYASHI, Takahiro¹

¹ 東北大学理学研究科地学専攻

¹ Department of Earth Sciences, Tohoku University

Monazite and xenotime are common REE (rare earth elements: here considered as Y and lanthanoid) minerals in crustal metamorphic and granitic rocks (e.g. Spear and Pyle 2002). These minerals are widely used in petrologic studies as a U-Th-Pb geochronometer (e.g. Parrish 1990, Suzuki et al. 1991) and a geothermometer (e.g. Gratz and Heinrich 1997, Pyle et al. 2001 and Viskupic and Hodges 2001). Furthermore, these minerals have been focused on as a functional material owing to their several exceptional physical and chemical properties such as the high fusion temperature, high chemical durability and wide stability fields, etc. (see also reviewed papers: e.g. Boatner 2002, Kolitsch and Holstam 2004, Clavier et al. 2011).

The X-ray analyses for these minerals has been conducted by Ni et al. (1995). Monazite has monoclinic symmetry with space group $P2_1/n$, and preferentially incorporates LREE (light rare earth elements, here La~Gd). On the other hand, xenotime has tetragonal symmetry with space group $I4_1/amd$ (isostructure with zircon), and preferentially incorporates HREE (heavy rare earth elements, here Tb~Lu + Y). Monazite and xenotime can contain trace amount of hydrogen as nominally anhydrous minerals (NAMs). However, only few studies have been reported on infrared spectroscopic measurements of monazite and xenotime. In this study, we conducted polarized infrared spectroscopic observation on hydrothermally synthesized monazite (LaPO₄) and xenotime (YPO₄) single crystals.

The single crystals of monazite and xenotime, synthesized with a piston-cylinder apparatus under a pressure of 1.0 GPa and cut perpendicular and parallel to the elongated direction, are mounted and doubly polished (i.e., monazite: E is nearly perpendicular to Y or Z , xenotime: $E \perp c$ or a). The polarized infrared spectra of monazite and xenotime single crystals were measured in the transmission mode by Nicolet iN10 (Thermo Scientific Inc.).

Monazite crystals show two pleochroic absorption bands at 3164 cm^{-1} (FWHM = ca. 50 cm^{-1}) and around 3330 cm^{-1} (FWHM = ca. 140 cm^{-1}). On the other hand, xenotime crystals show a pleochroic absorption band at 3302 cm^{-1} (FWHM = ca. 10 cm^{-1}). According to obtained absorption figures, the OH dipole in monazite is weakly oriented to $[110]$, while in xenotime, it is strongly oriented perpendicular to c -axis. Based on these results, we suggest the OH incorporation models as shown in Figure 1. Two incorporation models must be considered on monazite due to the n glide symmetric element. The charge balancing mechanism in monazite is expressed as $\text{REE}^{3+} \leftrightarrow \square_{\text{REE}} + 3\text{H}^+$. In contrast, the charge balance in xenotime is maintained by the reaction of $\text{REE}^{3+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square_{\text{REE}} + \square_{\text{O}} + \text{H}^+$. When the Libowitzky (1999) correlation is applied to the obtained band positions (monazite: 3164 cm^{-1} and 3330 cm^{-1} , xenotime: 3302 cm^{-1}), the O-O distance of 2.69, 2.76 and 2.74 Å is estimated, respectively. Considering the estimated inter-atomic distance and our OH incorporation models, we could suggest the formation of vacant REE site cause the slight deformation of monazite and xenotime crystal lattices.

キーワード: モナザイト, ゼノタイム, 水熱合成, NAMs, 偏向赤外分光法

Keywords: Monazite, Xenotime, Hydrothermal syntheses, Nominally Anhydrous Minerals, Polarized infrared spectroscopy

SMP42-02

会場:102A

時間:5月26日14:30-14:45

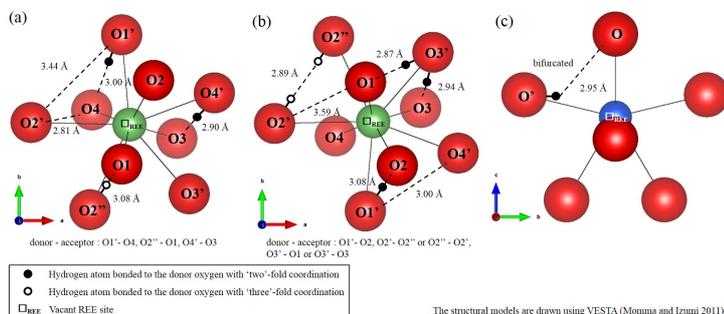


Figure 1. OH incorporation models of monazite (a), (b) and xenotime (c).
 (a), (b) Two types of hydrogen sites, which corresponding to the coordination number of the donor oxygen, are considered. The two band positions at 3164 cm^{-1} and 3330 cm^{-1} would be brought by the coordination number difference of the donor oxygen.
 (c) The hydrogen position would demand a bifurcated hydrogen bonding. This incorporation model is also proposed by Talla et al. (2011). Additionally in zircon (isostructural with xenotime), the same incorporation model is proposed by Nasdala et al. (2001).

The site and coordination number of oxygen atom in monazite and xenotime can be summarized as below. The oxygen atom in monazite occupies the four general positions (from O1 to O4). O1, O3 and O4 bond with two REE atoms and one P atom. Only O2 bonds with three REE atoms and one P atom. On the other hand, the oxygen atom in xenotime has only one site placed in a mirror plane, and bonds with two REE atoms and one P atom. For more details, see also Ni et al. (1995).

高压下の含水石英ガラスのX線および中性子回折実験 X-ray and neutron diffraction experiments on hydrous silica glass under pressure

浦川 啓^{1*}; 井上 徹²; 服部 高典³; 佐野 亜沙美³; 亀卦川 卓美⁴; 舟越 賢一⁵; 三部 賢治⁶;
小原 真司⁷

URAKAWA, Satoru^{1*}; INOUE, Toru²; HATTORI, Takanori³; SANO, Asami³; KIKEGAWA, Takumi⁴;
FUNAKOSHI, Ken-ichi⁵; MIBE, Kenji⁶; KOHARA, Shinji⁷

¹ 岡山大学・自然, ² 愛媛大学・GRC, ³ 原子力機構・J-PARC センター, ⁴ 高エネ研・PF, ⁵ 総合科学研究機構, ⁶ 東京大学・地震研, ⁷ 高輝度光科学研究センター

¹Dept Earth Sci, Okayama Univ, ²GRC, Ehime Univ, ³J-PARC, JAEA, ⁴PF, KEK, ⁵CROSS, ⁶ERI, Univ Tokyo, ⁷JASRI

珪酸塩メルト (マグマ) の粘性や音速などの物性は水の溶解により大きく変化する。マグマ物性はその構造と関係しており、含水マグマの構造は地球惑星科学的に興味深い研究対象である。我々は圧力下における含水マグマの物性と構造の解明を目指して、高压下のX線と中性子を用いた回折実験をPFとJ-PARCにおいて進めている。本発表では含水石英ガラスに関する実験結果について報告する。

測定した含水石英ガラスは重水を13wt%含んでおり、愛媛大学で3GPa、1600℃の液体から急冷して作成した。回折実験は圧力範囲1気圧から約10GPaまでで室温下で行った。X線回折実験はPF-AR NE5CのMAX80とSPring-8 BL04B2を用いて、中性子回折実験はJ-PARC MLF BL11の圧室を用いて行った。X線回折データはすべて解析済みであるが、中性子実験は常圧と4GPaのデータのみが解析済みである。

X線と中性子回折から構造因子のFSDPが圧力とともにhigh-Q側に移動することが確認された。また、動径分布関数からSi-OとO-O距離には圧力変化が無く、Si-Si距離が圧力により縮むことがわかった。一方、4GPaまでの圧力で、D-O距離は0.92 Åとほぼ一定であった。10GPaまでの圧力範囲では、含水石英ガラスのSiO₄四面体からなる基本構造に変化はなく、四面体の結合状態が変化することで高密度化していくものと考えられる。同様の圧力変化は無水の石英ガラスにおいても報告されている。一方、高压下における水の部分モル体積から見積もと重水(13wt%)は含水石英ガラスの体積の20%程を占めていると推定される。無水ガラスは10GPaまでの圧力で約20%体積減少する。含水ガラスでも同様の体積減少が起きているとすると、10GPaでは構造中の重水にも変化が見られることが期待される。発表では10GPaまでの中性子データも合わせて議論する予定である。

キーワード: ケイ酸塩ガラス, マグマ, 中性子

Keywords: silicate glass, magma, neutron

温度上昇に伴うアウインの構造変化 Structural change of hauyne with increasing temperature

青木 聡志^{1*}; 栗林 貴弘¹; 長瀬 敏郎²
AOKI, Satoshi^{1*}; KURIBAYASHI, Takahiro¹; NAGASE, Toshiro²

¹ 東北大学大学院理学研究科, ² 東北大学総合学術博物館

¹Graduate school of science, Tohoku University, ²The Tohoku University Museum, Tohoku University

アウイン, $\text{Na}_3\text{CaSi}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{SO}_4$ はソーダライト族に属する鉱物である。X線や電子線の回折像には衛星反射が観察され、変調構造をもつことが示唆されている (Saalfeld, 1961; Tsuchiya and Takeuchi, 1985 など)。また、加熱により、550 °C から 700 °C の間で熱膨張は不連続となり、より高温側では膨張率が減少する傾向が観察されている (Taylor, 1968 など)。高温その場放射光 X線粉末回折実験により、390 °C と 407 °C の間で衛星反射のピークの消滅が観察され、この温度範囲での相転移を示唆している (Hassan *et al.*, 2004)。本研究では、温度変化に伴うアウインの構造変化と熱膨張の不連続との関係を精査するために、2次元検出器により、高温その場単結晶 X線回折実験を行った。

ドイツのアイフェル産のアウインを試料として使用した。組成分析にはエネルギー分散型 X線分光装置 (JEOL, JSM-7001F) を使用し、反射電子像から均質であることを確認し、組成式は $\text{Na}_{2.83}\text{Ca}_{0.95}\text{K}_{0.21}\text{Si}_{3.06}\text{Al}_{2.93}\text{O}_{12}(\text{SO}_4)_{0.95}\text{Cl}_{0.03}$ と決定された。高温その場単結晶 X線回折実験は、イメージングプレート型 X線回折装置 (Rigaku, R-Axis IV++) に馬蹄形白金ヒーター (Huber) を装着して行った。20 °C から 700 °C までの 8 点で振動写真を撮影し、衛星反射の強度変化の観察と格子定数の決定を行った。画像データの解析には Crystal Clear-SM 1.4.0 (Rigaku) を使用した。

20 °C の振動写真では、衛星反射のピークが観察され、主反射と衛星反射との間隔から、変調構造の周期は基本構造の周期の約 8 倍であると推測される。一方、高温側では、衛星反射のピークは 600 °C 付近までは観察されたが 700 °C 付近で消滅し、この温度範囲での構造変化を示唆している。格子定数は 600 °C 付近と 700 °C 付近の間で不連続がみられ、高温側では熱膨張率が減少した。本研究の結果はアウインの構造変化と熱膨張の不連続に相関があることを示唆している。

キーワード: アウイン, 変調構造, 単結晶 X線回折, 高温実験, その場観察

Keywords: hauyne, modulated structure, single-crystal X-ray diffraction, high temperature, in situ observation

NaClの熱圧力モデルへの自由体積理論の適用 Application of free volume theory to the model of thermal pressure for NaCl

住田 達哉^{1*}
SUMITA, Tatsuya^{1*}

¹ 産業技術総合研究所 地質調査総合センター

¹ Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

近年 NaCl や MgO などの圧力標準物質や地球内部に存在する珪酸塩鉱物について状態方程式を構築する際、Mie-Gruneisen の式で表現することが多い。Mie-Gruneisen の式は、等温圧縮曲線の項と熱圧力の項からなり、等温圧縮曲線の項では、等温体積弾性率 (K_T) やその圧力微分値 (K'_T, K''_T 等) が、また熱圧力の項については、デバイ温度や Gruneisen パラメータ (γ) とその体積微分値などがパラメータとなる。Slater の式 [1] など古くから等温圧縮曲線と γ には、密接な関係があることは知られている。Barton と Stacey [2] は、分子動力学計算と原子間ポテンシャルの考察から、自由体積理論 [3] を発展させた式 (以下、Barton-Stacey の式) で、等温圧縮曲線から γ を算出することを提案している。しかしながら、Barton-Stacey の式を積極的に利用して状態方程式を構築した例は未だ無い。Barton-Stacey の式の利用は、 γ の体積依存性について理論的裏付けをもたらすだけでなく、状態方程式全体の独立なパラメータ数を減らせる点でも大変有用である。

一方、NaCl (B1 相) については、真性非調和を考慮した熱圧力モデル [4] が提出されており、 γ と比熱について、高精度に実験値が再現されている。この熱圧力モデルでは、絶対零度下の γ として、冪乗則が使われている。本研究では、冪乗則に代えて Barton-Stacey の式を適用することに取り組んだ。絶対零度下での等温圧縮曲線は、住田 [5] の方法で求め、Keane 式 [6] によるフィッティングパラメータを用いた。Barton-Stacey の式では、等温圧縮曲線のパラメータの他に、隣り合う原子の角度方向の振動の寄与のパラメータ (f) が必要であるが、試行錯誤したところ、Vashchenko と Zubarev [3] の γ ($f=2$ に相当) を使って f を推定すると良いことが判明した。本研究により、 γ と比熱の再現精度を損なうことなく、状態方程式の独立なパラメータを 1 つ減らすことに成功した。

References

- [1] J.C. Slater: Introduction to Chemical Physics, McGraw-Hill, New York (1939)
- [2] M.A. Barton, F.D. Stacey: Phys. Earth Planet. Int., 39, 167 (1985)
- [3] V.Ya. Vashchenko, V.N. Zubarev: Sov. Phys. Solid State, 5, 653 (1963)
- [4] T. Sumita, A. Yoneda: Phys. Chem. Minerals, 41, 91 (2014)
- [5] 住田達哉: 第 55 回高圧討論会講演要旨集 2A03 (2014)
- [6] A. Keane: Australian J. Phys., 7, 323 (1954)

キーワード: 状態方程式, 熱圧力, 自由体積理論, グリューナイゼンパラメータ, 熱力学, 塩化ナトリウム (B1 相)

Keywords: equation of state, thermal pressure, free volume theory, Gruneisen parameter, thermodynamics, NaCl-B1 phase

ダイヤモンドと窒化ホウ素を用いた圧力測定 Pressure measurements using diamond and cubic boron nitride

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

Experiments using diamond anvil cells have been important in many studies of crystals and liquids at high pressure and temperature because these cells permit not only optical observation of the sample but also in situ measurement of the sample's physical and chemical properties. The pressure in the sample chamber of such cells is often determined by the shift in the wavenumber of a fluorescence line of ruby inside the sample chamber. However, the intensity of the ruby fluorescence decreases rapidly with increasing temperature. It is known that the first-order Raman mode of diamond anvil has been considered as a strong candidate of pressure marker because its Raman signal is intense and the diamond is always used as the anvil material in the DAC experiments. Cubic boron nitride (*c*-BN) is also a candidate of pressure marker because of chemical inertness and high temperature stability. It is the purpose of this study to present the dependences of pressure and temperature in the Raman lines of diamond and *c*-BN, using techniques combining synchrotron X-ray diffraction measurement with the Raman spectroscopic measurement.

The first-order Raman line at the culet face of the diamond anvil was investigated because the high-frequency edge of the Raman mode was correlated with the normal stress at the culet face of the diamond anvil. Thus, the edge frequency is a function of pressure and temperature in the sample chamber of the DAC experiment. Raman spectrum of *c*-BN exhibits two intense lines at 1054 and 1305 cm^{-1} under ambient conditions, corresponding to the Brillouin zone center transverse optical (*TO*) and longitudinal optical (*LO*) modes, respectively. The Raman line of the *LO* mode overlaps an intense Raman line of diamond at pressures higher than 3 GPa. Therefore, it is difficult to observe the *LO* line in high-pressure experiments using the diamond anvil cell. In contrast, the *TO* mode could be used as the pressure calibrant in diamond anvil cells under high pressure and temperature conditions.

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 1000 K, and was recorded using the *K*-type of thermocouples. The sample was probed using angle-dispersive X-ray diffraction, located on the synchrotron beam line, at BL10XU of the Spring-8. The angle-dispersive X-ray diffraction patterns were obtained on the X-ray CCD collection system. The pressure was calculated from the MgO unit cell volume using the equation of state (EOS) for MgO.

Experimental runs were carried out at pressures of up to 110 GPa. In each run, the sample was compressed to the desired pressure, and then heated to measure the shift of the Raman spectra of diamond [1] and *c*-BN [2] at high pressure and temperature. At each pressure increment, the cell was screwed to hold the sample pressure and the Raman spectra were acquired at 300-1000 K with decreasing temperature. Two peaks, which corresponded to the *TO* mode of *c*-BN and the *LTO* mode of diamond, were identified at high pressures and temperatures. At pressures higher than 90 GPa, the *TO* mode of *c*-BN overlapped with the intense Raman peak of diamond. This indicated that *c*-BN can be used as the pressure calibrant at pressures below 90 GPa in diamond anvil cell experiments [2].

[1] Ono et al., Raman spectra of culet face of diamond anvils and application as optical pressure sensor to high temperatures, *J. Appl. Phys.*, 116, 053517 (2014).

[2] Ono et al., *In situ* Raman spectroscopy of cubic boron nitride to 90 GPa and 800 K, *J. Phys. Chem. Solid*, 76, 120-124 (2014).

キーワード: ダイヤモンド, 窒化ホウ素, 高温高圧

Keywords: Diamond, Cubic boron nitride, High pressure and high temperature

C-H-O 流体存在下におけるマグネサイトからのダイヤモンド生成 Diamond formation from magnesite in the presence of C-H-O fluid under high pressure and temperature

大藤 弘明^{1*}; 井川 舜太¹; 木村 友亮¹
OHFUJI, Hiroaki^{1*}; IKAWA, Syunta¹; KIMURA, Tomoaki¹

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター

¹Geodynamics Research Center, Ehime University

Diamond formation in the Earth's mantle is believed to be a metasomatic process by fluid/melt with peridotitic and/or eclogitic rocks (e.g. Shirey et al., 2013). The ubiquitous occurrence of nano- to micro fluid inclusions in natural diamond and the result of recent experimental studies (e.g. Sokol et al., 2009) suggest that the presence of C-H-O fluid, which consist of a mixture of H₂O, CO₂, CH₄, etc. plays an important role in diamond forming reaction. The composition of C-H-O fluid depends largely on the surrounding oxygen fugacity. Taking into an account the oxygen fugacity values estimated from diamond-bearing xenoliths, the most major components of such fluids at the depth of 150-200 km are likely H₂O and CH₄ (Shirey et al., 2013). In the deeper mantle, the relative proportion of CH₄ is expected to increase with depth (Frost and McCammon, 2008). In the present work, we studied the diamond formation through the reaction between magnesite and reduced C-H-O fluid at high pressure and high temperature.

A series of high-pressure and high-temperature experiments (up to 30 GPa, 2000K) were performed by using laser-heated diamond anvil cell (LH-DAC). A small fragment of natural pure magnesite (either polycrystalline aggregate or single crystal) is loaded together with stearic acid (C₁₈H₃₆O₂) or pure CH₄ in a sample chamber drilled in a pre-indented rhenium gasket. Upon laser-heating, the stearic acid is expected to produce CH₄-rich fluid as a result of decomposition reaction (C₁₈H₃₆O₂ → 8CH₄ + 2H₂O + 10C). A dual-beam CO₂ laser system (at Ehime Univ.) or a dual-beam fiber laser system (at SPring-8) was used for the heating. In-situ XRD observation at high pressure and high temperature was conducted in BL10XU of SPring-8. The samples after recovery were examined by XRD, Raman spectroscopy and scanning and transmission electron microscopies.

In-situ XRD observation showed that magnesite, MgCO₃ decomposes into periclase, MgO, brucite, Mg(OH)₂ and diamond in the presence of CH₄-rich fluid at pressures above 18 GPa and at ~2000K. Brucite is likely to be a metastable product, because the formation is usually observed at the beginning of the reaction and its relative proportion decreases with time by being taken over by the formation of periclase. The formation of nanocrystalline diamond was also observed in the samples recovered from the experiments. Although diamond was produced by the decomposition reaction of stearic acid through the equation described above, the reduction of magnesite by CH₄-rich fluid must also have resulted in diamond formation. Inclusion studies of super-deep (lower-mantle derived) diamonds reported that the most dominant mineral phase found in such diamonds is periclase (up to 60%). However, this is not consistent with the result of high-pressure experimental studies using pyrolytic composition, where Mg-perovskite (bridgmanite) is the most dominant. Our result implies that some of the periclase inclusions solely found in those diamonds might have formed as a result of the reaction of Mg-rich carbonate with reduced C-H-O fluid. This means that the information obtained from diamond inclusion does not necessarily reflect the bulk composition of the lower mantle. Furthermore, the formation of periclase at shallower condition (at 18 GPa) suggests that such formed periclase inclusions in diamond may not be used as indicator of lower-mantle origin.

キーワード: ダイヤモンド, マグネサイト, C-H-O 流体, 高温高圧

Keywords: Diamond, Magnesite, C-H-O fluid, High pressure and high temperature

キュプロスピネル (CuFe_2O_4) の高圧下での挙動: Cu^{2+} のヤーンテラー効果のスピネル構造への影響
High-pressure behavior of cuprospinel CuFe_2O_4 : the Jahn-Teller effect of Cu^{2+} on the spinel structure

興野 純^{1*}; 中本 有紀²; 加藤 正人¹
KYONO, Atsushi^{1*}; NAKAMOTO, Yuki²; KATO, Masato¹

¹ 筑波大学生命環境系, ² 大阪大学極限量子科学研究センター

¹Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, ²Center for Science and Technology under Extreme Conditions, Osaka University

The Jahn-Teller-effect at Cu^{2+} in cuprospinel CuFe_2O_4 was investigated using high-pressure single-crystal synchrotron x-ray diffraction (XRD) techniques at beamline BL10A at the Photon Factory, KEK, Japan. Six data sets were collected in the pressure range from ambient to 5.9 GPa at room temperature. Structural refinements based on the data were performed at 0.0, 1.8, 2.7, and 4.6 GPa. The unit cell volume of cuprospinel decreases continuously from 590.8 (6) \AA^3 to 579.5 (8) \AA^3 up to 3.8 GPa. Least-squares fitting to a third-order Birch-Murnaghan equation of state yields zero-pressure volume $V_0 = 590.7$ (1) \AA^3 and bulk modulus $K_0 = 188.1$ (4.4) GPa with K' fixed at 4.0. The crystal chemical composition determined by electron-probe analysis and site-occupancy refinement is represented as $^{[4]}[\text{Fe}_{0.901}\text{Cu}_{0.099}]^{[6]}[\text{Fe}_{1.500}\text{Cu}_{0.500}]\text{O}_4$. Most of the Cu^{2+} are preferentially distributed onto the octahedral (M) site of the spinel structure. At 4.6 GPa, a cubic-tetragonal phase transition is indicated by a splitting of the a axis of the cubic structure into a smaller a axis and a longer c axis, with unit cell parameters $a = 5.882$ (1) \AA and $c = 8.337$ (1) \AA . The tetragonal crystal structure with space group $I4_1/amd$ was refined to $R1 = 0.0332$ and $wR2 = 0.0703$ using observed 39 x-ray reflections. The M -O bond distances along the c -axis direction of the unit cell are elongated, whereas those parallel to the a - b plane are compressed. At the T site, on the other hand, the tetrahedral O- T -O bond angles along the c -axis direction of the unit cell increases from 109.47° to 111.7 (6)°, which generates a compressed tetrahedral geometry along the c -axis. The cubic-to-tetragonal transition induced by the Jahn-Teller effect at Cu^{2+} is attributable to the elongation at the M site. The Jahn-Teller distortion by the Cu 3d orbital at the M site is confirmed by *ab-initio* quantum chemical calculations. With the competing distortions between the elongated octahedron and the compressed tetrahedron along the c -axis, the a unit cell parameter is shortened with respect to the c unit cell parameter, giving a c/a ratio slightly greater than unity as referred to cubic lattice ($c/a = 1.002$). The c/a value increases to 1.007 with pressure, suggesting a further variation of the elongated octahedron and the compressed tetrahedron. The variation of c/a ratio of the cuprospinel is similar to that observed in the tetragonally distorted cuprospinel with Cu^{2+} fully occupying the octahedral site of the structure.

Keywords: cuprospinel CuFe_2O_4 , high-pressure, single-crystal synchrotron x-ray diffraction method, Jahn-Teller effect

かんらん石微粒子急冷過程における結晶成長組織 Crystal growth textures developed in rapid cooling of olivine fine particles

徳永 真也¹; 磯部 博志^{2*}

TOKUNAGA, Shinya¹; ISOBE, Hiroshi^{2*}

¹ 熊本大学理学部, ² 熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻

¹Fac. Sci., Kumamoto Univ., ²Grad. Sch. Sci. Tech., Kumamoto Univ.

はじめに Mg-Fe 系かんらん石 (Ol) は、固体惑星物質として最も普遍的に存在するケイ酸塩鉱物の一つである。高温のケイ酸塩メルトから成長する Ol 結晶の組織は、冷却過程に依存した多様な組織を示す。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、不均質な組成を持つ Ol 混合微粒子の超高速急加熱/急冷却実験を、異なる最高温度と冷却速度条件の下に行い、Ol 組織・組成の多様性と熱履歴の関係について検討した。

実験 実験試料は、天然の Fo90, Mn を含む Fayalite 組成の Ol, および Fo57 の人工 Ol 結晶を混合して調製した。混合操作により、異なる組成の Ol 粒子を含む径約 100 μ m の粒子を作成した。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。炉心管内を試料粒子が落下する速度は、炉心管に流すガス流量を設定することにより制御される。試料が経験する温度履歴は、炉の温度分布と通過速度に従う。基準として設定した総ガス流量 (1.3 l/min@RT) では、2 秒以内に最高温度条件に達し、約 1 秒間保持された後 1 秒程度で急冷される。この流量に対し、総ガス流量を 1/2 及び 2 倍とした実験を行った。最高温度は、約 1500° C 及び約 1400° C となる実験条件を設定した。酸素分圧は、すべての実験において Fe²⁺ が安定となるよう、log unit で FMQ と IW の中間となるよう設定した。実験生成物は、メルト生成比が大きな粒子は球形~楕円体微粒子として、溶融度の小さな粒子は Ol 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観察および粒子内部組織の観察および組成分析を行った。

結果および考察 Mg-Fe 系 Ol の相関係図から予想される通り、Fayalite 組成の Ol 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。Fo57 組成の Ol は、最高温度 1500° C 以上となる実験ではソリダス温度を超え、結晶内部で急速な部分溶融が生じたと思われる組織を示す。しかし、最高温度 1400° C 程度の実験では溶融は起こっていない。

複数組成 Ol の混合粒子では、Fayalite 組成 Ol の融解によって生じた鉄に富むメルトに対し、Fo90 および Fo57 組成の結晶が融け込む現象が起こっている。このため、結晶/メルト界面に始まる大きな濃度勾配と、これに起因する過冷却度の不均質が生じている。この溶融過程において、Fo90 組成の Ol 結晶はメルト粒子の表面において極めて特徴的な突起状を示す融け残り組織を示す。

Fo90 結晶が Fayalite メルト中に存在する粒子の冷却過程においては、急冷過程に特徴的な、連続した Hourglass 形状ないし棒状の結晶が成長している。その組成は Fo50~20 の範囲に分布しており、メルトの組成変化とソリダス曲線の関係によって過冷却度が保たれている可能性を示している。また、Fo57 組成の結晶から形成したメルトの冷却過程においては、成長した結晶の Mg-Fe 組成範囲は冷却速度が小さいほど広がる。遅い冷却速度による結晶の成長が、大きな Mg-Fe 分別をもたらしていると考えられる。

キーワード: かんらん石, 急冷過程, 溶融組織, 核形成, 結晶成長, 樹枝状結晶

Keywords: Olivine, melting textures, nucleation, crystal growth, dendrites, quench textures

分子動力学シミュレーションによる白雲母 | NaCl 水溶液界面での油滴の濡れ性の検討

Molecular dynamics simulations of oil wettability of muscovite-NaCl solution interface

小林 和弥^{1*}; Liang Yunfeng¹; 松岡 俊文¹; 西 直哉¹; 作花 哲夫¹

KOBAYASHI, Kazuya^{1*}; LIANG, Yunfeng¹; MATSUOKA, Toshifumi¹; NISHI, Naoya¹; SAKKA, Tetsuo¹

¹ 京都大学大学院工学研究科

¹ Graduate School of Engineering, Kyoto University

鉱物 | 電解質水溶液 | 油三相界面の界面物理化学現象の解明は、地下流体資源の開発・有害廃棄物の地下処分等において重要である。電気二重層の形成などの鉱物 | 電解質水溶液界面での電解質の挙動は界面の性質を変化させる。また鉱物表面での油滴の濡れ性は、電解質の濃度に依存することが知られているが、電解質濃度の変化による濡れ性の変化の基礎原理は明らかになっていない。そこで本研究では、鉱物 | 電解質水溶液 | 油三相界面の微視的な界面構造と濡れ性の関係性を明らかにするため、分子動力学シミュレーションを適用し、接触角と界面構造の解析を行った。本研究では鉱物基板として白雲母、電解質水溶液として 3.0mol/kg NaCl 水溶液、油滴にはヘプタン・トルエンのそれぞれを用いた。本研究によって、負の表面電荷を持った白雲母に対する Na⁺ の吸着による鉱物 | 電解質水溶液界面張力の減少と、油 | NaCl 水溶液界面での、NaCl の負の吸着による油 | 水界面張力の増加が油滴への濡れ性を変化させることが明らかとなった。今回の結果は石油の増進回収技術の開発において重要な基礎情報となる。

キーワード: 白雲母, 鉱物 | 地下流体界面, 濡れ性, 分子動力学法

Keywords: Muscovite, Mineral-underground fluid interface, Wettability, Molecular dynamics

高圧 Raman 分光法によるハイドロガーネット, katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ の構造相転移に関する研究 High-pressure Raman spectroscopic studies of hydrogarnet, katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$

加藤 正人^{1*}; 興野 純²
KATO, Masato^{1*}; KYONO, Atsushi²

¹ 筑波大学大学院生命環境科学研究科地球科学専攻, ² 筑波大学大学院生命環境科学研究科地球進化科学専攻
¹Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, ²Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

【はじめに】 Garnet は上部マントルを構成する鉱物の一つであり, 少量の OH 基と結合し水和物を形成することから Nominally Anhydrous Minerals (NAMs) と呼ばれる. OH 基を構造内部に有する NAMs によって地球内部の岩石学的プロセスは大きく左右されている可能性が高いため, 代表的な NAMs である hydrogarnet への関心が近年高まっている. SiO_4 四面体席内に H 原子を取り込むことにより, grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ と katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ は, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ が $(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$ と一対一で置換し完全固溶体を形成する. Lager et al. (2002) は, 単結晶 X 線回折法を用いて katoite の構造が 5 GPa 以上の高圧条件下で立方晶系の空間群 $\text{Ia}3\text{d}$ から I-43d に構造相転移することを提唱したが, 未だ議論の余地が存在する. NAMs の下部地殻・上部マントルにおける挙動を知るため, 本研究では高圧 Raman 分光法を用いて構造内の分子振動を測定し, 因子群解析によって katoite の高圧相転移を検証した.

【実験方法】 測定試料は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を出発物質とし, 150 °C, 7 日間の条件で水熱合成した白色粉末を用いた. 生成物は粉末 X 線回折法によって相同定を行い, 主成分が katoite であることを確認した. 高圧 Raman 分光法では, 圧力発生装置にダイヤモンドアンビルセル (DAC), 圧力媒体に Met-Et- H_2O , 圧力決定にルビー蛍光法を使用し, 10 GPa まで測定を行った.

【結果】 1.0 GPa において, 格子振動による明瞭な 2 つのバンドが 332 と 537 cm^{-1} に, OH 伸縮振動による単一のバンドが 3652 cm^{-1} に観察された. ピーク位置とピーク形状は常温常圧条件のスペクトルと良い一致を示した. 格子振動の振動モードは, 低波数側と高波数側がそれぞれ $\text{E}_g + \text{F}_2\text{g}$, $\text{A}_1\text{g} + \text{F}_2\text{g}$ に帰属され, OH 伸縮振動は $\text{A}_1\text{g} + 2\text{E}_g + 3\text{F}_2\text{g}$ に帰属された. 圧力増加に伴って, 格子振動の振動モードは正の圧力依存性, OH 伸縮振動は負の圧力依存性を示した. OH 伸縮振動の負の圧力依存性は, 圧力によって O_4H_4 四面体が収縮し四面体内の水素結合距離が短くなり, 結合力が強くなるためと考えられる. さらに, OH 伸縮振動のピーク位置の圧力変化量は 5 GPa 付近から増加する傾向を示した. また, 格子振動によるバンドの半値幅は 6 GPa から増加率が変化した.

【考察】 Katoite の構造は, 5 GPa 以上で立方晶系の空間群 $\text{Ia}3\text{d}$ (点群 Oh) から I-43d (点群 Td) に構造相転移するとされている (Lager et al., 2002). しかし, Oh から Td への対称性変化では振動モードは分裂しない. 一方, Oh から正方晶系の D_4h への対称性変化では, E_g モードは $\text{A}_1\text{g} + \text{B}_1\text{g}$, F_2g モードは $\text{B}_2\text{g} + \text{E}_g$ に分裂する. つまり, 格子振動の $\text{E}_g + \text{F}_2\text{g}$, $\text{A}_1\text{g} + \text{F}_2\text{g}$ バンドの半値幅が 6 GPa から大きく増加することは, 振動モードが分裂していることを示しており, Oh から D_4h への対称性の変化を示唆している. したがって, katoite では圧力増加に伴い O_4H_4 四面体内の水素結合が強まり, 6 GPa 付近で O_4H_4 四面体の対称性が Oh から D_4h に変化すると考えられる. 本研究の結果から, katoite の結晶構造は, 約 6 GPa で立方晶系から正方晶系に相転移する可能性が示された.

キーワード: katoite, 高圧 Raman 分光法, 構造相転移
Keywords: katoite, high-pressure Raman spectroscopy, phase transition

メタンハイドレートの低温高圧物性 Physical properties of methane hydrate under low temperature and high pressure

平井 寿子^{1*}; 田中 岳彦¹; 平尾 直久²; 大石 泰生²; 山本 佳孝³; 大竹 道香³; 入船 徹男¹
HIRAI, Hisako^{1*}; TANAKA, Takehiko¹; HIRAO, Naohisa²; OHISHI, Yasuo²; YAMAMOTO, Yoshitaka³;
OHTAKE, Michika³; IRIFUNE, Tetsuo¹

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, ² 高輝度科学センター, 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

Methane hydrate, called fiery ice, has the potential to become an important energy resource in the future. It is also thought to be an important constituent of icy planets like Neptune and satellites such as Titan, thus making it an important part of planetary science. Methane hydrate is known to exhibit an sI structure at low pressures and room temperature, and transforms to an sH cage structure at approximately 0.8 to 1.0 GPa. A further transformation to a filled-ice Ih structure (FIIhS) occurs at approximately 1.8 to 2.0 GPa, with this structure consisting of an ice framework similar to ice Ih that contains voids filled with methane molecules. The guest methane molecules are rotationally free in the ice framework. The FIIhS has been reported to survive up to 86 GPa at room temperature with two phase changes. However, phase changes and properties at low temperatures and high pressures have not been studied so far. This study intended to clarify the changes in phase and properties of FIIhS of methane hydrate.

High pressure and low temperature experiments were performed using clamp-type diamond anvil cells and a helium-refrigeration cryostat. The pressure and temperature conditions were 2.0 to 77.0 GPa and 30 to 300 K, respectively. As the initial materials light-water host sample and deuterated-water one were used.

In situ X-ray diffractometry and Raman spectroscopy revealed existence of three phases and the phase boundaries between them. The first phase is guest orientationally disordered phase, i.e. well-known FIIhS, which exists below 20 GPa, the second one is guest orientational ordering phase above 20 GPa, and the third one is another guest ordering phase with different ordering manner. The results demonstrate that phase changes of methane hydrate proceed via proceeding of guest orientational ordering. However, it seemed a quite peculiar that the slopes of phase boundary are negative. Another low temperature experiments performed revealed the volume expansion at low temperature below 150- 100 K. The expansion was confirmed not due to non-hydrostatic effect but to be intrinsic by annealing treatment. The peculiar phenomenon were examined considering to host proton ordering.

キーワード: メタンハイドレート, 低温高圧, ゲスト分子配向秩序化, 体積変化

Keywords: Methane hydrate, Low temperature and high pressure, Guest orientational ordering, Volume change