

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

¹Department 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

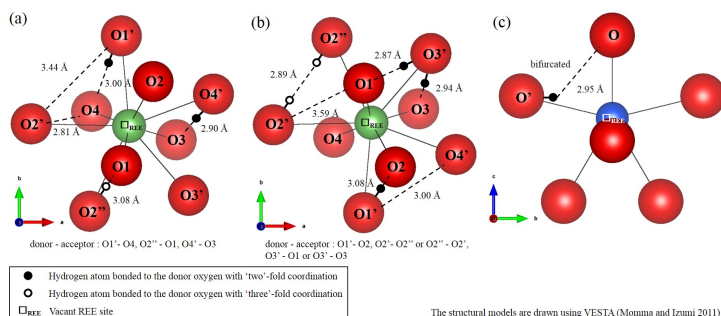


Figure 1. OH incorporation models of monazite (a), (b) and xenotime (c).
 (a), (b) Two types of hydrogen sites, which corresponding to the coordination number of the donor oxygen, are considered. The two band positions at 3164 cm^{-1} and 3330 cm^{-1} would be brought by the coordination number difference 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ると重水(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 pyrolitic 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

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

紫外線と水による福島県川俣町水晶山産鉄カンラン石の変質 Change in fayalites with ultraviolet rays and water

小森 信男^{1*}
KOMORI, Nobuo^{1*}

¹ 大田区立蒲田中学校

¹ Kamata junior high school

筆者は、2年前のこの大会で、八丈島産鉄かんらん石の紫外線と水による鉄カンラン石の変質について報告した。その後同様の実験を、福島県川俣町水晶山産鉄カンラン石で行ってみた。

福島県川俣町産鉄カンラン石は、全体として暗緑色を呈している。鉄カンラン石試料は、福島県川俣町水晶山産のものであり、地質関連の業者2社(A社B社とする)からそれぞれ50g程購入したものをハンマーで砕き、2g前後の塊状の試料にしたものである。試料はその後、表面についている微粉末を取り除くために、水道水に浸し3分間の超音波洗浄を4回行った後、精製水に浸し3分間の超音波洗浄を1回行った。A社のものは、野外における風化の程度がそれほど進んでおらず新鮮な面が多い。この試料を試料Aとした。B社のものは風化がある程度進み、表面が赤褐色に変色した部分が多い。この試料を試料Bとして、どちらも次の実験を行った。

精製水を満たした石英試験管に2g程の塊状の鉄カンラン石を入れた。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。

その結果、試料Bの紫外線を照射したものには、褐色の0.1mm以下の微粒子が多数生じた。この微粒子は、XRDによる分析から、マグヘマイト、水酸化鉄、二酸化マンガンの3種が含まれている可能性があることがわかった。試料Bの紫外線を照射しないものは、ほとんど変化はなかった。試料Aでは、紫外線を照射した方もしない方も、ほとんど変化はなかった。

野外における風化の進んだ試料Bの場合は、水中に溶け出る鉄イオンの量が多く、紫外線と水のはたらきで、鉄イオンの酸化が促進され、酸化鉄の粉末が多く生じたと推定している。一方、試料Aの場合は、水中に溶け出る鉄イオンの量が少なく、紫外線を照射しても酸化鉄はほとんど生じないと推定した。

キーワード: 紫外線, 水, 鉄カンラン石, 水酸化鉄, マグヘマイト, 変質
Keywords: ultraviolet rays, water, fayalite, iron oxide, maghemite, change

forsterite における炭素溶解メカニズムの解明 Carbon dissolution mechanism in forsterite

三谷 彩木^{1*}; 興野 純¹
MITANI, Saki^{1*}; KYONO, Atsushi¹

¹ 筑波大学大学院生命環境科学研究科地球進化科学専攻

¹ Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

はじめに

珪酸塩鉱物は地殻・マントル中を構成する主要な鉱物であり、地球内部において重要な役割を担っている。また、炭素も地球内部に多量に存在し、珪酸塩鉱物中にわずかに固溶することが知られている。Shcheka et al. (2006) は、高温高压実験によってマントル鉱物への炭素溶解度を調べ、olivine では圧力が上昇するに伴って炭素溶解度は増加し、11 GPa で最大 12 ppm 溶解することを示した。このとき炭素は C^{4+} とし Si^{4+} と置換し、olivine の SiO_4 四面体内に CO_4 四面体として占有される可能性を示唆した。また、Sen et al. (2013) は非晶質のオキシ炭化ケイ素 ($SiOC$) の PDCs (Polymer-Derived Ceramics) を用いた実験によって、地球環境下では炭素と酸素の置換が低温高压領域の珪酸塩鉱物中で発生することを指摘し、熱力学的には炭素は Si^{4+} と置換するより酸素と置換しやすいことを明らかにした。このように、珪酸塩鉱物に炭素が溶解するとき、炭素は Si^{4+} の原子位置に取り込まれ CO_4 四面体となるのか、酸素の原子配置に占有され SiC_4 四面体となるのか、一部の酸素と置換し $Si(O,C)_4$ 四面体となるのか、その特性はまだ完全には明らかになっていない。

そこで、本研究では上部マントルの主要構成鉱物である forsterite における炭素置換メカニズムを解明することを目的とする。

実験方法

炭素溶解実験に使用した鉱物試料は、天然の forsterite (San Carlos, California, USA) である。Forsterite と炭素の反応剤 (graphite または活性炭) をそれぞれ混合し粉末にしたものを石英ガラスチューブに入れ真空封入し、1000 °C、2 日間加熱した。加熱後、粉末 XRD 測定によって生成物の格子定数の変化を調べた。赤外線吸収スペクトルでは SiO_4 四面体における分子の伸縮運動の変化から炭素が SiO_4 四面体に取り込まれた否かを分析した。EPMA 測定では生成物の炭素の定量分析を行った。さらに、第一原理計算によって生成物の構造の推定を行った。

結果・考察

粉末 XRD 測定より、炭素の増加に伴って b 値、 c 値の長さが収縮し、単位格子の体積が減少するという傾向があった。赤外線吸収スペクトル分析より、C-O 結合の伸縮振動が現れるスペクトルの領域にわずかなショルダーが見られた。EPMA 測定からは炭素が有意に認められ、反応前後で Si と C のイオン数に負の相関が認められた。第一原理計算より、炭素は SiO_4 四面体中の Si と置換して C-O 結合を形成したときがエネルギー的に安定した。Si-O 結合の距離と置換後の C-O 結合の距離を比較すると、結合距離は明らかに短くなった。本研究の結果から、forsterite には炭素を溶解することが可能であるということが示唆される。さらに、このとき炭素が SiO_4 四面体内の Si^{4+} と置換していることが考えられる。

しかしながら、個々の Forsterite 中で置換する炭素の量はわずかであるため、今後慎重な検証実験を繰り返し、結論を導くことが必要である。

キーワード: 珪酸塩鉱物, 炭素溶解, フォルステライト

Keywords: silicate mineral, carbon dissolution, forsterite

高压下における KAlSi_3O_8 メルトの粘度 Viscosity of KAlSi_3O_8 melt under high pressure

鈴木 昭夫^{1*}
SUZUKI, Akio^{1*}

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻
¹Tohoku University

マグマは一般に地球内部の高温高压力下で発生して地表へと噴出する。このため、高温高压力下でのマグマの物性を知ることは重要である。これまで行われてきた研究により、マグマ（ケイ酸塩メルト）には圧力の増加と共に粘度が減少する物と増加する物があることが知られている。この様な違いはメルトの構造の違いおよび圧力の増加に伴う構造変化の違いで説明されているが、不明な点も多い。常圧下でネットワーク構造が発達しているメルトは圧力の増加に伴って粘度が減少するが、例えば $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 組成のメルトでは 2GPa 以上で粘度がほぼ一定になる (Suzuki et al., 2011)。高压力下でのマグマの粘度を理解するには、さらに多様な組成かつ広範な温度圧力下で調べる必要がある。

KAlSi_3O_8 は長石の端成分で、White and Montana (1990) によって 2.5 GPa まで粘度測定が行われた。彼らの結果によると、1500 °C では 2 GPa で粘度が極小になるのに対し、1600 °C では 2.5 GPa まで単調に減少することが報告されている。すなわち、粘度の温度依存性は 2.0 GPa 以下と 2.5 GPa で大きく異なることを意味しているが、筆者による $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ メルトの粘度測定からは、およそ 3 GPa まで粘度の温度依存性に変化はないことが示されている。そこで本研究では、 KAlSi_3O_8 組成のメルトの粘度を高温高压力下で測定し、粘度の温度圧力依存性を調べた。

実験は茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光実験施設である PF-AR リングの NE7A ステーションでおこなった。NE7A にはマルチアンビル型高压発生装置 MAX-III が備え付けてある。粘度測定は X 線イメージング落球法でおこなった。高温高压下において、高压セルに放射光 X 線を照射し、試料中を落下する白金球の X 線動画イメージから落下速度を測定して粘度を算出した。試料には天然のサニディン (KAlSi_3O_8) を使用した。実験は約 6GPa までの圧力下で行った。

実験の結果、約 6GPa まで粘度が単調に減少することがわかった。また、粘度の温度依存性は、約 6GPa までほぼ一定であった。White and Montana (1990) で報告された粘度極小は認められなかった。本研究との違いをもたらした原因は不明だが、詳細は当日述べる。

キーワード: マグマ, 粘度, 高压, マントル, 放射光

Keywords: magma, viscosity, high pressure, mantle, synchrotron radiation

球共振法により求めた石英単結晶の弾性定数および温度依存性
Elastic constants of single-crystal quartz and their temperature dependence studied via
sphere-resonance method

瀬間 文絵^{1*}; 渡辺 了¹

SEMA, Fumie^{1*}; WATANABE, Tohru¹

¹ 富山大学大学院理工学教育部

¹Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama

Single-crystal elastic constants of rock-forming minerals and their temperature dependence are critical for interpreting observed seismic velocities. A good interpretation requires a thorough understanding of elastic properties of major constituent minerals. Compared with mantle minerals such as olivine, to which a lot of work have been done, elastic properties of crustal minerals have been poorly constrained. Quartz is one of the most abundant minerals in the crust. We have studied elastic constants of single-crystal quartz and their temperature dependence by the sphere-resonance method.

A sphere sample (D=5.826(1) mm) was made from a synthetic quartz single-crystal by the two-pipe method. Resonant frequencies were measured with ultrasonic transducers (Panametrics, V156RM), a lock-in-amplifier (SRS, SR844) and a function generator (Tektronix, AFG320). Measurements were made at frequencies from 400 kHz to 1.2 MHz with different specimen-holding forces. Extrapolating to the specimen-holding force of zero, we obtained frequencies of "free" oscillation. The sample and transducers were placed in a temperature-controlled container. The temperature was changed from 0 to 40°C. Elastic constants were determined by comparing measured and calculated resonant frequencies. The xyz algorithm (Visscher et al., 1991) was employed to calculate resonant frequencies of the sphere sample. Preliminary analysis has shown that C₁₁, C₃₃, C₄₄, C₁₂, C₁₃ and C₁₄ at room temperature (19.4°C) are 87.224, 105.47, 58.328, 6.885, 11.914, 18.116 (GPa), respectively. The temperature dependence of elastic constants will also be presented in this poster.

キーワード: 弾性定数, 共振法, 温度依存性, 石英

Keywords: elastic constants, resonance method, temperature dependence, quartz

ブルーサイトとポートランダイト中のプロトンダイナミクスの速度論的研究 A kinetical study of proton dynamics of brucite and portlandite

増田 愛美¹; 永井 隆哉^{2*}; 川野 潤²
MASUDA, Manami¹; NAGAI, Takaya^{2*}; KAWANO, Jun²

¹ 北海道大学大学院理学院, ² 北海道大学大学院理学研究院

¹School of Science, Hokkaido University, ²Faculty of Science, Hokkaido University Graduate

Brucite is $Mg(OH)_2$ compound and the crystal structure of brucite is recognized as a prototype of hydrous layered minerals with complicated structures. Various physical and chemical properties of some minerals with the brucite structure such as brucite itself and portlandite, $Ca(OH)_2$ have been investigated. It is especially interesting to understand proton dynamics in hydrous minerals, because the proton diffusion should be closely related to mechanism and kinetics of plastic deformation, hydration, dehydration and so on. Nevertheless, proton diffusion studies on brucite structured minerals have been surprisingly scarce. Recently Noguchi and Shinoda (2010) conducted H-D exchange diffusion experiments on portlandite and Guo et al. (2013) performed proton diffusion experiments on brucite at high pressure. However, it is difficult to understand mechanism of proton diffusion of brucite structured minerals systematically, because their experimental conditions such as pressure and temperature are different. In this study, we performed deuterated experiments for brucite, hydrated experiments for deuterated brucite and deuterated experiments for portlandite at several temperatures and at an atmospheric pressure.

All sample powders were prepared by hydrothermal synthesis and checked the qualities by X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy and SEM. The H-D exchange experiments at several temperatures were performed with a vertical tube furnace in which bubbling dried N_2 gas through D_2O (or H_2O) was introduced. A crucible filled with the sample powder was hung in the middle of the tube furnace. A small amount of the sample powder was picked out at appropriate time intervals and IR measurements for it were performed to know time variation of the molar ratio of D to H.

The diffusion rate depends on temperature and is faster at higher temperature. The diffusion rate also depends on the molar ratio of D to H. Rate control process of proton diffusion in brucite structured minerals will be discussed from diffusion coefficients, activation energies and frequency factors determined.

キーワード: 水素拡散, 水素-重水素交換反応, ブルーサイト, ポートランダイト, 速度論的解析

Keywords: Proton dynamics, H-D exchange, brucite, portlandite, kinetics

コンドライト隕石へのラマン分光炭質物温度計の適用 Application of the Raman carbonaceous material thermometer to chondrites

本馬 佳賢^{1*}; 瀨瀬 佑衣¹; 鍵 裕之¹; 三河内 岳¹; 藪田 ひかる²
HOMMA, Yoshitaka^{1*}; KOUKETSU, Yui¹; KAGI, Hiroyuki¹; MIKOUCHI, Takashi¹; YABUTA, Hikaru²

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 大阪大学大学院理学研究科

¹Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²Graduate School of Science, Osaka University

はじめに

炭質物の構造は、過去に受けた最高変成温度を反映するとされており、隕石の熱史解明の手掛かりとしての利用が注目されている。炭質物は地球上の堆積岩や変成岩及び始原的な隕石中に普遍的に存在するため、炭質物を温度計として利用する数多くの研究が報告されている。炭質物の構造は様々な分析法で調べられているが、当研究では非破壊的にその場計測が出来るラマン分光法に着目した。炭質物のラマンスペクトルは 1580 cm^{-1} (G-band) と 1355 cm^{-1} (D1-band) 付近に特徴的なピークを持ち、それぞれのピークの面積比や強度比、及び半値幅などは、母岩の受けた最高変成温度 (PMT: peak metamorphic temperature) と相関があることが知られている。地球上の岩石中に含まれる炭質物については、最大5本のピークを用いた詳細な解析が行われており、 $150\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ の広い範囲で温度履歴の解析が可能となっている (Kouketsu et al., 2014)。一方で、隕石に含まれる炭質物については、2本のピークによる解析しかなされていない。当研究では、地球上の岩石に含まれる炭質物に適用されている解析手法を参考にして、隕石中の炭質物ラマンスペクトルの詳細な解析を行い、隕石に適用できるラマン分光炭質物温度計の改良を試みた。

Samples and Methods

当研究では炭素質コンドライト隕石、普通コンドライト隕石、Rコンドライト隕石の20試料に含まれる炭質物についてラマンスペクトルの測定をおこなった。隕石試料のうち、14試料は岩片を、5試料は薄片を、また1試料については化学処理によって抽出された不溶性有機物を分析した。試料表面でのレーザー強度は $1\sim 2.5\text{ mW}$ に設定し、 $10\sim 30$ 秒積算した。一部の試料を除き最低30点以上測定した。得られたスペクトルはベースラインを線形として差し引いた後に4本の偽フォークト関数を用いて回帰分析を行った。ピーク分離によって得られた各ピークパラメーター (面積、強度、中心波数、半値幅) の平均をその試料のデータとした。

結果と考察

各試料について4本のピーク (G_L, D1, D3, D4-band) による回帰分析を行った結果、炭質物中の結晶構造の乱れを反映しているとされる D1-band の半値幅 (Γ_{D1}) と PMT の間に相関が見られた。Huss et al. (2006) などによって変成温度の推察がなされている約 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ の7つの試料を用いて検量線を作成したところ、両者の間で線形の相関式が得られた。

一方、温度未知の13試料の隕石について上記の温度計を適用してみると、 Γ_{D1} 値はある程度の高温に達すると飽和し、それ以上変化しない事が示された。この現象は Kouketsu et al. (2014) でも確認されている。今回は Allende の D1-band の半値幅 ($\Gamma_{D1} = 65\text{ cm}^{-1}$; PMT = $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) を検出下限と見なし、温度計の上限とした。

結論

隕石中の炭質物のラマンスペクトルを4本のピークで分離した結果、D1-band の半値幅と最高変成温度との間に線形の相関が得られた。両者の関係式を導出し、隕石に適用可能な新しいラマン分光炭質物温度計を作成した。適用可能な温度範囲は約 $200\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。

ピーク解析の最適条件についてはさらなる検討の余地があるが、今後さらに分析試料を増やすことで、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の低変成領域に拡張できる可能性もある。

キーワード: コンドライト隕石, 炭質物, ラマン分光分析, 熱史

Keywords: chondrites, carbonaceous material, Raman spectroscopy, thermal history

分子軌道法を用いた Si-O-Si 架橋の性質の研究 Nature of Si-O bonding via molecular orbital calculation

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

¹ 岡山大学

¹ Okayama University

Understanding the nature of Si-O bonding and Si-O-Si bridging is important for mineralogy, material science and metallurgy. It is well known that the variation of Si-O-Si angle in silicates is caused by difference of composition, temperature and pressure. The change of angle of Si-O-Si bridging affects the strength of Si-O bonding. For instance, the increase of Si-O-Si angle decreases the Si-O bond length in coesite crystal (Gibbs et al. 1977). The decrease of Si-O-Si angle of liquid silicates as a result of compression is reported by various researchers (e.g. Navrotsky et al., 1985 Ohtani et al., 1985, Sakamaki et al., 2012). The decrease of Si-O-Si angle is thought to be the trigger of decrease of viscosity of liquid silicates. (Navrotsky et al., 1985, Noritake et al., 2012). Quantum chemical properties of Si-O-Si bridging is investigated to understand the relationship between Si-O-Si angle, Si-O bond length and its strength (e.g., Newton and Gibbs 1980, Tsuneyuki 1996, Kubicki and Sykes 1993). Newton and Gibbs (1980) reports the pyrosilic acid molecule has energy minimum at Si-O-Si angle of 145° using STO-3G basis set (Hehre et al 1969) by Hartree-Fock method. Tsuneyuki (1996) reports that the bending of Si-O-Si is not reproduced using double-zeta function basis set nevertheless the increase of the number of basis function generally increase the reproducibility. However, the nature of Si-O-Si bridgings seems not to be reproduced by increase of basis function using Hartree-Fock method. In this paper, we show the molecular orbital calculation about pyrosilic acid molecule using post-Hartree-Fock method and more precise basis set to understand the nature of Si-O-Si bridging.

Molecular orbital calculations were performed using the GAUSSIAN 09 code. We firstly calculate the optimized structure of disiloxane (Almenningen et al., 1963) by Hartree-Fock (HF), second-order Moller-Plesset perturbation theory (MP2), and two density functional theory (Becke's density functional (Becke, 1988) with three correlation functionals by Lee, Yang and Parr (B3LYP) (Lee et al., 1988), and generalized gradient approximation by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996)) with 6-311G(d,p) split valence double zeta basis set (Raghavachari et al., 1980). The bending of Si-O-Si bridging is not reproduced by HF method as shown in Tsuneyuki (1996). The bending of Si-O-Si bridging is reproduced by use of MP2 and density functional theory with PBE. The optimized angle of Si-O-Si in disiloxane molecule by MP2 is closer to experimental value than that by PBE. Then we apply the MP2 method with 6-311G(d,p) basis set to the calculation of pyrosilic acid, H₆Si₂O₇. NBO analysis (Foster and Weinhold, 1980, Reed et al., 1985; 1988) is used to analyze the electronic state of bonding.

We found the equilibrium geometries for bended two pyrosilic acid molecules (C_{2v} and 60° torsion) using Moller-Plesset perturbation theory and with 6-311G(d,p) split valence double zeta basis set. We calculated the energy surface with varying Si-O_{br} length and Si-O-Si angle and found the relationship between Si-O_{br} length and bridging angle. From the energy surface, the stable Si-O bond length decrease with spreading Si-O-Si angle. The bending of Si-O-Si angle in equilibrium geometries can be explained by explained by the balance of Coulombic repulsion between tetrahedra and lone pair electrons of bridging oxygen atom without concerning the contribution of d-p π-bonding. The Si-O bonding strengthen with increasing Si-O-Si angle because of stabilization in energy of Si-O bonding orbital with decreasing the hybridization index λ in sp^λ orbital of bridging oxygen and increase of coulombic interaction between Si and bridging oxygen atom.

キーワード: 分子軌道法, Si-O-Si 架橋

Keywords: Molecular orbital calculation, Si-O-Si bridging

マグネサイトの構造欠陥による青色カソードルミネッセンス Blue cathodoluminescence derived from defect centers in magnesite

草野 展弘^{1*}; 西戸 裕嗣¹; 蜷川 清隆¹

KUSANO, Nobuhiro^{1*}; NISHIDO, Hirotsugu¹; NINAGAWA, Kiyotaka¹

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. Although most calcite-type carbonates exhibit red to orange CL activated by divalent Mn ions, blue CL is uncommon in carbonates, but not with bright emission (e.g., Machel et al., 1991). Magnesite occasionally shows red CL emission assigned to an impurity center of divalent Mn ion substituted for an Mg ion as an activator (Medlin 1963, Sommer 1972), but not usually accompanied by blue emission. We have confirmed a significant blue emission in the CL of magnesite from Tennohama, Wakayama, Japan.

Blue luminescent magnesite (BM) occurs as a rhombohedral crystal in hydrothermal veinlets associated with dolomite and quartz. Its single crystal in size of 2-3 mm has been employed for CL measurements, as well as a single crystal of common magnesite (RM) with red CL emission from Brumado, Brazil. Color CL images were obtained using a cold-cathode type Luminescence microscope with a cooled-CCD camera. CL spectroscopy was made by a SEM-CL system, which is comprised of SEM (JEOL: JSM-5410LV) combined with a grating monochromator (OXFORD: Mono CL2). The CL emitted from the samples was dispersed by a grating monochromator (1200 grooves/mm), and recorded by a photon counting method using a photomultiplier tube. All CL spectra were corrected for total instrumental response, which was determined by use of a calibrated standard lamp.

BM spectrum shows an enhanced broad-band emission with triplet peaks from 300-400 nm in a blue region and a broad-band emission at ~670 nm in a red region, whereas RM has an intense broad band emission at ~670nm previously reported in magnesite samples (e.g., Sommer, 1972) and no emission in a blue region. Blue CL emissions of BM is possibly to be the "background blue" found in the calcite contained almost no activator (Richter and Zinkernagel, 1981), which might be related to an intrinsic defect center. In the case of BM, its emission band in a blue region has triplet peaks with high intensity, but a single broad band with low intensity for calcite.

Therefore, a Gaussian fitting of BM spectrum in an energy unit successfully deconvolutes three emission components at around 2.52 eV (492 nm), 3.28 eV (378 nm) and 3.88 eV (320nm) in a blue region. Kusano et al. (2014) reported a blue CL emission in the calcite with emission components at 2.67eV (464nm) and 3.30eV (376nm), which is the material decomposed from dolomite in the process of skarn mineralization at high temperature. It suggests that the CL derived from defect centers in BM might be attributable to its thermal history during crystal growth.

キーワード: マグネサイト, カソードルミネッセンス, 青色発光, 構造欠陥

Keywords: magnesite, cathodoluminescence, blue emission, defect center

隕石中に見出されるエンスタタイトのカソードルミネッセンス特性 Cathodoluminescence characterization of enstatite in meteorites.

大郷 周平^{1*}; 西戸 裕嗣¹; 蜷川 清隆¹
OHGO, Syuhei^{1*}; NISHIDO, Hirotsugu¹; NINAGAWA, Kiyotaka¹

¹ 岡山理科大学

¹Okayama University of Science

Enstatite in meteorites occasionally shows various cathodoluminescence (CL) emissions with red, reddish purple and blue, whereas terrestrial enstatite has almost no CL emission. We have confirmed several luminescent enstatite in enstatite chondrite (E-chondrite) and enstatite achondrite (Aubrite). In this study, we have conducted to clarify the luminescence centers of CL emissions in extraterrestrial enstatite compared to the CL of terrestrial enstatite.

The polished thin sections of E-chondrites (Sahara 97096, Sahara 97121, Dar al Gani 734 and Y 86004) and Aubrite (Al Haggounia 001) were used for CL measurements. Color CL images were obtained using a cold-cathode type Luminoscope with a cooled-CCD camera. CL spectroscopy was made by a SEM-CL system, which is comprised of SEM (JEOL: JSM-5410LV) combined with a grating monochromator (OXFORD: Mono CL2). The CL emitted from the samples was dispersed by a grating (1200 grooves/mm), and recorded by a photon counting method using a photomultiplier tube. All CL spectra were corrected for total instrumental response, which was determined using a calibrated standard lamp.

Color CL imaging reveals various types of CL emissions with red, reddish purple and blue in the extraterrestrial enstatite. The CL spectra of these enstatite show a broad emission band at 670 nm in a red region, which is assigned to an impurity center derived from activated divalent Mn ion substituted for Mg, and a broad emission band at around 400 nm in a blue region, which might be related to a defect center possibly assigned to "intrinsic defect center" derived during crystal growth.

CL spectra were converted into energy units for spectral deconvolution using a Gaussian curve fitting, because one Gaussian curve in energy units should correspond to one specific type of emission center (Stevens-Kalceff, 2009). The deconvoluted components can be assigned to the emission centers related to impurity centers of trivalent Cr ion at 1.64 eV and divalent Mn ion at 1.86 eV and two defect centers at 2.71 and 3.18 eV. The emission component at 3.18 eV might be attributed to the defect center of structural distortion by the substitution of Al ion for Si in a tetrahedral site, which is possible to be in the process of crystal growth at high temperature in its parent body (e.g., the rocks hosting Al-rich enstatite formed at depths from 25 km to 130?200 km in the lunar rock; Nazarov et al., 2011). Al contents in blue luminescent enstatite are higher than that in red luminescent one. Blue emission center can be detected in the CL of terrestrial samples.

Keywords: Enstatite, Cathodoluminescence, E-chondrite, Emission center

高压氷の水素自己拡散 Self-diffusion of hydrogen in high-pressure ices: Preliminarily results

野口直樹^{1*}; 奥地拓生¹; 富岡尚敬²
NOGUCHI, Naoki^{1*}; OKUCHI, Takuo¹; TOMIOKA, Naotaka²

¹ 岡山大学地球物質科学研究センター, ² 海洋研究開発機構高知コア研究所
¹Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, ²Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

High-pressure ices are the primary constituents of mantles of the large icy bodies such as some of Galilean satellites and Edgeworth-Kuiper Belt Objects. Understanding self-diffusion of hydrogen in these high-pressure ices is essential to discuss about mantle dynamics of the large icy bodies because it controls rheology of these ices. In addition, diffusive properties of high-pressure ices are also an interesting topic in the field of high-pressure material science. Shortening of intermolecular distance with increasing pressure induces drastic changes of hydrogen-bonding property such as proton tunneling, proton symmetrization (Benoit et al. 1998), hydrogen sublattice melting (Cavazzoni et al. 1999), and proton hopping transition (Noguchi et al. 2014). Whether these changes of hydrogen bonding affect hydrogen diffusion or not is a major subject in the proton dynamics at high pressure. To elucidate these questions, we have carried out an experiment to determine hydrogen diffusion coefficients of the high-pressure ices using a diamond anvil cell (DAC) and Raman spectroscopy.

The diffusion couples have been prepared from polycrystalline H₂O and D₂O ices prepared within a sample chamber of DAC. The diffusion experiments of these couples were carried out using an electric furnace. Temperatures were set in a range between 400 K and 500 K. After keeping the DAC in the furnace for a few days, Raman mapping measurements of the diffusion couples were carried out at room temperature. Two-dimensional diffusion profiles of deuterium were determined using quantitative curves for deuterium concentration. The quantitative calibration curves were functions as the relative area of Raman band of OH stretching mode to that of OD stretching mode, or Raman shifts of OH and OD stretching modes. Preliminarily results will be reported in our presentation.

キーワード: 高压氷, 自己拡散, レオロジー, ラマン分光
Keywords: high-pressure ices, self-diffusion, rheology, Raman spectroscopy

Rietveld法による分子篩効果がモルデナイトの細孔構造変化に及ぼす影響 Structure investigation of mordenite induced by molecular sieve using the Rietveld method

菅野 音和^{1*}
SUGANO, Neo^{1*}

¹ 筑波大学生命環境学群地球学類
¹Life & Env. Sci. Univ. of Tsukuba

[はじめに]

天然や合成された物を含めて数多くの種類が存在しているゼオライトは、Si/AIO₄四面体の三次元的なフレームワーク構造から成り立ち、その多くがフレームワーク構造の細孔に水分子を内包した構造を有している。また、Si₄⁺とAl₃⁺の置換に起因する負電荷を補填する為、様々な陽イオンや分子を孔内に吸着、保持する分子篩作用と呼ばれる特性を持つ。このような高い陽イオン吸着能力を活用して、ゼオライトは様々な分野において幅広く注目されている。

ゼオライトグループのひとつであるモルデナイト [(Na₂, Cs, K₂)₄(Al₁₈Si₄₀)O₉₆·28H₂O] (Martucci et al., 2003) は、放射性セシウムと放射性ストロンチウムに対して高い吸着能力を持つことが知られており (Valcke et al., 1997)、放射性廃棄物の除染方法の有力な候補とされている。しかしながら、Cs⁺に対して高い吸着特性を有するモルデナイトのCs⁺イオンに対する分子篩作用を結晶構造というミクロな視点から扱った研究は少なく、分子篩作用と結晶構造変化の関係性については未だ不明瞭な点が多い。本研究は、モルデナイトのCs⁺イオン吸着による結晶構造変化を明らかにする為にRietveld解析を行った。

[実験方法]

実験に用いた試料は、Cs⁺イオン濃度を0.010, 0.10, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0, 30.0g/lに調整したCsCl水溶液100mlと、1.0gの合成モルデナイトをイオン交換させる事によってCs⁺イオンをモルデナイトに吸着させた。イオン交換は速度32rpmの振盪運動によって48時間かけて行われ、水溶液の温度は概ね20°Cに保たれた。その後、Cs⁺イオン吸着前後のモルデナイトの粉末X線回折測定結果を実施した。測定は全自動多目的X線回折装置を使用し、照射X線源にCuK α 線($\lambda = 1.54056\text{\AA}$)、測定範囲は $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ でスキャン速度とスキャン幅はそれぞれ $4^\circ/\text{min}$ と 0.02° に設定して測定を行った。続いて、Rietveld解析によって結晶構造精密化を行い、陽イオン吸着メカニズムと分子篩作用による結晶構造変化の関係性を明らかにした。Rietveld解析にはRietan FPを使用した。

[結果と考察]

イオン交換実験の結果、モルデナイトをCsCl水溶液に加えなかった時の平衡pH値が 3.44 ± 0.02 であるのに対して、加えた場合の平衡pH値は $2.70-3.09 \pm 0.02$ であった。この平衡pH値の低下は、溶液中のCs⁺イオンがモルデナイトの孔構造中のH⁺イオンとイオン交換した事を示している。Rietveld解析の結果、モルデナイトはCs⁺イオンを吸着すると格子定数が等方的に収縮する性質を示し、単位格子体積が $V = 2880(12)\text{\AA}^3$ から $V = 2836(12)\text{\AA}^3$ へと、最大で $44(17)\text{\AA}^3$ 減少した。モルデナイトの分子篩作用は、Cs⁺イオンを占有するSi/AIO₄四面体フレームワークの12員環(12MRc)と8員環(8MRc)の伸縮によって特徴付けられた。孔構造が最も大きい12MRcでは、Cs⁺イオンを吸着するとCs⁺イオンとフレームワークとの静電引力及び、12MRc内の水分子の脱離によって員環が収縮し、b軸方向の径が $8.90(4)\text{\AA}$ から $8.59(7)\text{\AA}$ へと、最大で $0.31(8)\text{\AA}$ 収縮する特徴が見られた。つまり、12MRcでは員環の収縮による効率的な分子篩作用が働く事によって、Cs⁺イオンが優先的に分配される。一方、12MRcと隣接し孔構造が12MRcよりも小さな8MRcでは、Cs⁺の吸着と孔構造の変化に有意な相関は観察されなかった。つまり、8MRcではCs⁺イオンとの静電引力ではなく12MRcの構造変化に強く支配されて員環が伸縮するため、有効な分子篩作用は働いていない事が示唆された。このため、8MRcのCs⁺イオンの席占有率は12MRcよりも常に低く、伸縮の程度も誤差の範囲内に収まっている事が明らかになった。

キーワード: モルデナイト, 分子篩作用, Rietveld解析
Keywords: Mordenite, Molecular sieve, Rietveld refinement

ダイヤモンドアンビルセルを用いた上部マントル無水鉱物の高圧その場 IR 観察 In situ high pressure IR spectroscopic observations on the upper mantle anhydrous minerals using diamond anvil cell

櫻井 萌^{1*}; 辻野 典秀²; 館野 繁彦³; 鈴木 敏弘¹; 芳野 極²; 河村 雄行⁴; 高橋 栄一¹
SAKURAI, Moe^{1*}; TSUJINO, Noriyoshi²; TATENO, Shigehiko³; SUZUKI, Toshihiro¹; YOSHINO, Takashi²;
KAWAMURA, Katsuyuki⁴; TAKAHASHI, Eiichi¹

¹ 東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻, ² 岡山大学地球物質科学研究センター, ³ 東京工業大学地球生命研究所, ⁴ 岡山大学大学院環境生命科学研究科循環環境学専攻

¹Earth and Planet. Sci., Tokyo Tech, ²ISEI, Okayama Univ., ³ELSI, Tokyo Tech., ⁴Environmental and Life Sci., Okayama Univ.

Most nominally anhydrous minerals (NAMs) in the Earth's upper mantle can contain small amounts of hydrogen (i.e. "water"), structurally bond as hydroxyl. Structurally bounded water causes important influences on many physical properties of mantle rocks. The influence seems to be controlled by hydrogen atoms positions in crystal structure. In most of previous researches, hydrogen atoms positions have been estimated by comparison between the theoretically calculated IR spectra and the experimental results, which obtained at ambient pressure [1, 2]. Therefore, the influence of pressure on hydrogen atom positions has not been identified yet. However, the physical properties relating to hydrogen atom (electric conductivity, viscosity and more), have been measured at high pressure conditions. Thus it is important to clarify the influence of pressure on hydrogen atoms positions.

To observe the influence of pressure on IR spectra, high-pressure experiments have been conducted at pressures of 0.4 – 9.0 GPa at room temperature. The experiments were performed with diamond anvil cell by using natural olivine (Ol) and synthetic forsterite (Fo) as starting materials. The pressure medium was KBr powder or fluorinert. Pressure was determined by ruby fluorescence method [3]. The IR spectra were obtained with a vacuum type Fourier transform infrared spectrometer (Jasco: FT-IR6100, IRT5000).

Clear OH stretching vibration bands could be observed for samples with water concentration over ~100 wt.ppm. The non-polarized IR spectrum of synthesized Fo showed four bands; two stronger ones at 3610, 3575 cm^{-1} and two weaker bands at 3550, 3475 cm^{-1} at ambient pressure. The band at 3475 cm^{-1} disappeared in the spectrum of randomly oriented Fo at ≥ 5.6 GPa. The band at 3610 cm^{-1} shifted to low wavenumber with increasing pressure. After decompression, the spectrum return to the almost same position and intensity before increasing pressure. Thus it indicates that these bands shift is a reversible change.

The polarized to *a*-axis IR spectrum of natural Ol showed three bands; 3610, 3598 and 3575 cm^{-1} at ambient pressure. The band at 3610 cm^{-1} shifted to low wavenumber and became weaker with increasing pressure. The band at 3575 cm^{-1} shifted to high wavenumber, which results is opposite to the band at 3610 cm^{-1} , and also became weaker with increasing pressure. The polarized to *b*-axis IR spectrum of natural Ol showed two bands; 3598 and 3575 cm^{-1} . The band at 3598 cm^{-1} did not change with increasing pressure. In this experiment, the diamond anvils touched sample directly above 8 GPa, so we could not observe the spectrum after decompression.

[1] Umemoto et al.: *Am. Min.*, 96, 1475-1479, 219 (2011) [2] Sakurai et al.: *J. Comput. Chem. Jpn.* [3] Mao et al.: *J. Appl. Phys.* 49, 3276-3283 (1978)

キーワード: FT-IR, 圧力効果, 無水鉱物, 上部マントル, 高圧その場観察

Keywords: FT-IR, Pressure effect, Nominally anhydrous minerals, Upper mantle, In situ experiment

放射光 X 線回折法による $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 正 20 面体準周期結晶の安定性に関する研究 Study on the stability of the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ icosahedral quasicrystal using Synchrotron X-ray diffraction method

高木 壮大^{1*}; 興野 純²

TAKAGI, Sota^{1*}; KYONO, Atsushi²

¹ 筑波大学生命環境学群地球学類, 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

¹College of Geoscience, School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, ²Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

The stability of the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ icosahedral quasicrystal at high pressure and high temperature has been investigated using synchrotron X-ray diffraction method. High pressure *in situ* XRD experiments were performed up to 104 GPa, and high pressure and high temperature *in situ* XRD experiments were performed at the pressure points of 11, 24, 33, 57, 67, 104 GPa up to temperature of about 2500 K. The high pressure experiments revealed that five characteristic XRD peaks of the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ icosahedral quasicrystal remained up to 104 GPa at room temperature, while a new peak appeared at the point of $d = 2.90 \text{ \AA}$ above 89 GPa. The six-dimensional lattice parameter, a_{6D} , was continuously contracted from 12.5 Å to 11.2 Å with pressure. The bulk modulus of the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ icosahedral quasicrystal started to change around 70 GPa. This result suggested that the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ icosahedral quasicrystal was transformed to high pressure phase at about 70 GPa. The high pressure and high temperature experiments showed that a different phase (high-temperature phase) occurs as a function of the temperature. The phase boundary between the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ icosahedral quasicrystal and its high temperature phase was risen with pressure, such as 865 K at 11 GPa, 1402 K at 24 GPa, 1758 K at 33 GPa, 1963 K at 57 GPa, 2050 K at 67 GPa, 2080 K at 104 GPa. In a series of the study, the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ icosahedral quasicrystal was melted completely only when it was heated to 2385 K at 11 GPa. From the present study, it was suggested that mineral icosahedrite ($\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$), the first natural-occurring quasicrystal, was formed at pressure range from 5 GPa to 70 GPa, and at temperature range from 1500 K to 2200 K. This study can be a clue to solve the question of where and how the icosahedrite was formed.

キーワード: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 正 20 面体準周期結晶, icosahedrite, 安定性, 高温高圧, XRD

Keywords: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ icosahedral quasicrystal, icosahedrite, stability, high pressure and high temperature, XRD

粒子画像解析による火山灰の加熱形状変化の観察 Observation of morphological behavior with heating of volcanic ash by in situ particle image analysis

浜田 寛之^{1*}; 金附 紳一郎²; 早内 愛子¹; 笹倉 大督¹

HAMADA, Hiroyuki^{1*}; KANATSUKI, Shinichiro²; HAYAUCHI, Aiko¹; SASAKURA, Daisuke¹

¹ スペクトリス株式会社 マルバーン事業部, ² ジャパンハイテック株式会社

¹Malvern Instruments, A division of Spectris Co., Ltd., ²Japan High Tech Co., Ltd.

1. Introduction

An *in-situ* observation to particle morphology under any perturbations is well used to understand physical chemistry behavior of mineral particles. With using by a heating response as a one of perturbation is interesting to investigate to melting and crystallinity of minerals. One of drawback to particle morphology investigation by a manually microscope is a qualitative approach rather than quantitative approach.

Our group has reported particle characterization and classification of a volcanic ash fine particle using by images for the purpose of determining particle size distribution which is based on described in ISO13322. The particles are appropriately dispersed and fixed on an optical microscope implemented an automated real time particle image analysis function on software. This report will be discussed for observation of morphological behavior with heating of volcanic ash by in situ particle image analysis.

2. Material and Method

In this study, the volcanic ash was sampling from Ito flow in Kagoshima. As a statistical particle image analysis, an automated particle image analyzer, Morphologi G3-SE (Malvern Instruments) was used for evaluation of particle size and shape. The observation mode was reflectance mode magnification was 75x in total magnification. The sample was dispersed with SDU (Sample Dispersion Unit) which attached Morphologi G3-SE. Number of measured particles was several hundred and a parameter filter function on software was used based on shape and pixel number of particle image. As a heat stage, Linkam stage TS1500 (Japan Hightech Co., Ltd.) was use for sample heating up to 1500 °C. A sample particle was dispersed on a platinum sample cell by SDU.

3. Result and Discussion

As a result of feasibility study, Fig.1 shows the observed images at 30 °C, 500 °C, 1000 °C, and 1500 °C. No change was observed between 30 °C and 1000 °C. However, the significant change of particle morphology by melting was observed between 1000 °C and 1500 °C. Refer to result of feasibility test, the temperature range from 1000 °C to 1500 °C is appropriate for this investigation.

4. Conclusion

In summarize of this study, it was possible to observe particle morphology change by heating. This report will be more discussed about the application and the capability for more quantitative investigation by particle image analysis.

キーワード: 火山灰, 顕微鏡法, 粒子画像解析, 粒子径, 粒子径分布

Keywords: volcanic ash, microscopy, particle image analysis, particle diameter, particle distribution

SMP42-P14

会場:コンベンションホール

時間:5月26日 18:15-19:30

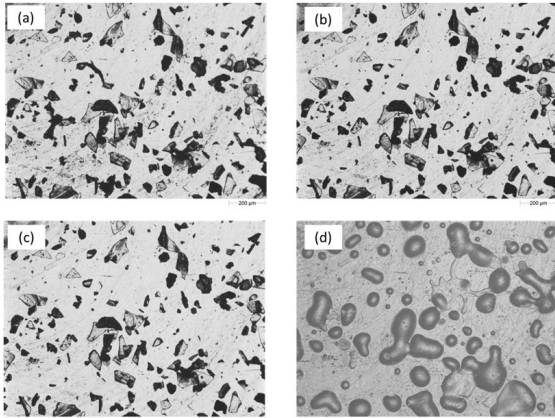


Fig.1 Particle morphology change under heating. (a)30°C (b)500°C (c)1000°C (d)1500°C

低温高圧下における H₂O の磁化率測定 Magnetic measurement of H₂O at low-temperature and high-pressure

近藤 忠^{1*}; 懸田 隆史¹; 谷口 年史¹
KONDO, Tadashi^{1*}; KAKEDA, Takafumi¹; TANIGUCHI, Toshifumi¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科

¹ Graduate School of Science, Osaka University

Water ice is universal material in space and has fifteen polymorphs reported so far. Because of difficulty in detection of subtle structure change corresponding to hydrogen shift, and slow kinetics of low-temperature ice, some phase boundaries at low temperature are still not confirmed experimentally, which is very important information in planetary science. In this study, we tested a possibility of new method for studying structural change of ice using magnetic measurement at low-temperature and high-pressure. H₂O is diamagnetic substance, and the signal intensity of magnetic susceptibility is not detectable if we use a conventional method of magnetic measurement. However, positional ordering of hydrogen atoms should change the spin state of ice. Therefore, we can expect finite change in magnetic susceptibility.

Magnetic measurements were conducted in Superconducting Quantum Interference Device magnetometer (SQUID, MPMS-7, Quantum design). We measured the magnetic moment of ice at temperature below room condition. The measurement was also conducted at high-pressure condition to 0.2GPa to detect phase boundary between phase IX and phase I. Highly purified water with 5 M ohm resistivity or salted waters was used as starting sample in the Teflon capsule with /without a piston cylinder type high pressure cell made of beryllium copper alloy. After many trials of accurate evaluation of magnetic moment of all material surrounding sample as background signal to be subtracted, we measure the signal with water ice in the capsule. The magnetic field applied was 1T. The sample was first cooled to around 100K, then, the temperature elevated to room condition at the rate of 0.25K/s.

Solid-liquid transition of pure water was reproducibly detected with abrupt decrease of magnetic susceptibility. In the case of salt water, magnetic susceptibility decreased gradually with a temperature width as figured by thermodynamics. In the high-pressure run, we found an another jump in the profile of magnetic susceptibility measurement. The condition was close to solid-solid phase boundary proposed. We will report further detail of the experiments as possible detection of phase change in low-temperature water ice.

Keywords: water ice, magnetic measurement, high pressure, phase transition, SQUID