

口頭講演 | R3: 高圧科学・地球深部

■ 2019年9月22日(日) 14:00 ~ 15:00 | 大講義室 1b 大講義室

R3: 高圧科学・地球深部

座長:新名 良介

[座長]

新名 良介 : R3-10~R3-13

14:00 ~ 14:15

[R3-10] セン断変形場におけるオリビン-スピネル相転移：相転移誘起の軟化条件の探索

*久保友明¹、森山一哉¹、森悠一郎¹、今村公裕¹、小泉早苗²、西原遊³、鈴木昭夫⁴、肥後祐司⁵、丹下慶範⁵ (1.九州大・理、2.東大・地震研、3.愛媛大・GRC、4.東北大・理、5. JASRI)

14:15 ~ 14:30

[R3-11] 超高圧シュードタキライトとナノダイヤモンド

*西山忠男¹、鵜木康平¹、西右京¹、藤本智也¹、吉朝朗¹、大藤弘明²、寺内正己³ (1.熊本大学先端科学研究部、2.愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター、3.東北大学多元物質科学研究所)

14:30 ~ 14:45

[R3-12] 西彼杵変成岩中のシュードタキライトより見出されたナノ多結晶ダイヤモンドの鉱物学的特徴

*大藤弘明¹、西山忠男² (1.愛媛大・GRC、2.熊大・理)

14:45 ~ 15:00

[R3-13] 分析透過電顕における化学定量分析の特徴と問題点その2

*藤野清志¹、大藤弘明¹ (1.愛媛大GRC)

せん断変形場におけるオリビン-スピネル相転移：相転移誘起の軟化条件の探索

久保友明*, 森山一哉, 森悠一郎, 今村公裕 (九大理), 小泉早苗 (東大地震研), 西原遊 (愛媛大 GRC),
鈴木昭夫 (東大理), 肥後祐司, 丹下慶範 (JASRI)

Olivine-spinel transformation under shear deformation: Conditions for transformation-induced weakening

T. KUBO, K. Moriyama, Y. Mori, M. Imamura (Kyushu Univ.), S. Koizumi (ERI), Y. Nishihara (GRC),
A. Suzuki (Tohoku Univ.), Y. Higo, Y. Tange (JASRI)

1. はじめに

近年、D-DIA 型および D-111 型高压変形装置の開発により、マントル遷移層から下部マントル最上部条件における定量的な変形実験が可能になった。我々は、それらの高压変形装置に放射光単色 X 線および AE 測定を組み合わせ、オリビン-スピネル非平衡相転移が誘起する軟化やせん断不安定化プロセスの解明に取り組んでいる。それは沈み込んだ深部プレート (遷移層スラブ) の力学特性、特に上下マントル境界付近での滞留や深発地震を理解する上で重要なプロセスであると考えている。本発表では、せん断変形場で行っている Fe_2SiO_4 および Mg_2SiO_4 のオリビン-スピネル相転移実験の結果を報告し、相転移が誘起する軟化現象に関して予備的な考察を行う。

2. 実験方法

出発物質として Fe_2SiO_4 fayalite および Mg_2SiO_4 forsterite 焼結多結晶体を用いて、前者は Spring-8 の BL04B1 設置の D-DIA 型装置に MA6-6 型セルを、後者は PF-AR の NE7A 設置の D-111 型装置に KAWAI 型セルを組み込んで、高压せん断変形場でオリビン-スピネル相転移実験を行っている。厚さ $300\ \mu\text{m}$ の出発物質の上下に 45° カットしたアルミナピストンを配置しせん断変形場を実現する。常温加圧後にまずオリビンの安定領域において焼きなましを行い、その後、相転移が起こらない低温下においてスピネル相安定領域まで加圧する。そこで上下アンビル変位速度 ($200\text{--}400\ \mu\text{m}/\text{h}$) と昇温速度 ($0.1\text{--}0.2\ \text{K}/\text{s}$) を一定にして、変形しながら昇温を開始する。 $50\text{--}60\text{keV}$ の放射光単色 X 線を用いて約 $4\text{--}5$ 分毎に 2 次元 X 線回折パターンと X 線ラジオグラフィ像を取得し、せん断変形場での相転移の進行と応力-ひずみ曲線の同時測定を行う。このようにして、変形速度、反応速度 (昇温速度)、過剰圧による相転移組織変化などをパラメータに、相転移誘起の軟化が起こる条件を探索している。せん断不安定化に着目した同様の実験は、一軸圧縮変形場で AE 測定を組み合わせで行っている (本年会、森他)。

3. 結果と考察

過剰圧が大きいほど相転移開始温度は低下し、 Fe_2SiO_4 では $8\text{--}12\text{GPa}$ 、 $500\text{--}700^\circ\text{C}$ 付近で、 Mg_2SiO_4 では $17\text{--}22\text{GPa}$ 、 $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ 付近で、スピネル相 (それぞれ ahrensite および ringwoodite) の出現が確認された。せん断ひずみ速度はそれぞれ $8.7 \times 10^{-5}\text{--}7.3 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ および $2.7 \times 10^{-6}\text{--}2.7 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ 、最

大せん断ひずみ量はそれぞれ $1.2\text{--}2.8$ および $0.15\text{--}0.25$ であり、全体として均質変形が進行した (Fig. 1)。後者ではせん断ピストンに溝加工を施しておらず、それが原因でひずみ量が少ないのかもしれない。アンビル変位速度が一定であってもせん断ひずみ速度は一定ではなく、昇温とともに、また相転移とともに上昇する傾向があり、特に D-111 型装置を用いた Mg_2SiO_4 の実験で顕著である。これが相転移誘起の軟化を示しているのかについてはもう少し検討が必要である。

せん断変形場で相転移が進行する際の応力変化を、オリビン、スピネルそれぞれの相から推定する解析を行っている。まだ予備的な段階ではあるが、特に過剰圧が大きい条件においてスピネル相の応力が小さくなる傾向にある。これは細粒化による軟化を示している可能性があるが、回収試料の変形相転移組織と合わせて検討していく必要がある。

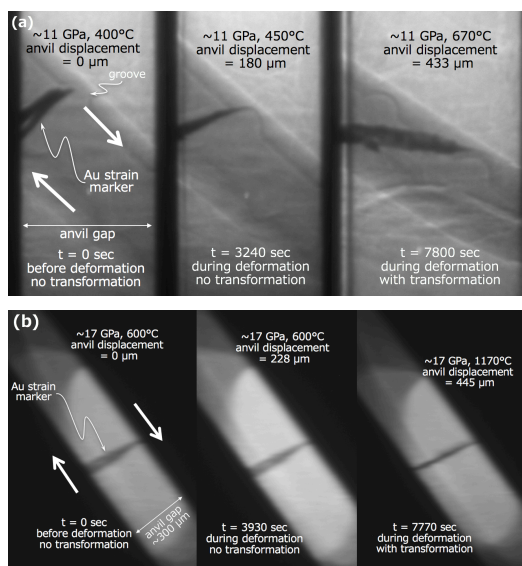


Fig.1. X-ray radiography images showing the rotation of Au stain marker during shear deformation with the olivine-spinel transformation in Fe_2SiO_4 (a, D-DIA) and Mg_2SiO_4 (b, D-111).

Keywords: olivine-spinel transformation, shear, weakening

*corresponding author: kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

超高压シュードタキライトとナノダイヤモンド

西山忠男*, 鶴木康平, 西 右京, 藤本智也, 吉朝朗 (熊大理)・大藤弘明 (愛媛大地球深部セ)・寺内正己 (東北大多元研)

UHP pseudotachylyte and nanodiamond

Tadao Nishiyama*, Kouhei Unoki, Ukyo Nishi, Tomoya Fujimoto, Akira Yoshiasa (Kumamoto U.), Hiroaki Ohfuji (Ehime U.) and Masami Terauchi (Touhoku U.)

長崎県西彼杵変成岩（白亜紀低温高压型変成岩）と熊本県肥後変成岩（白亜紀高温低压型変成岩）から超高压シュードタキライトを発見した。また西彼杵変成岩中のシュードタキライトからはナノダイヤモンドが発見された。その鉱物学的詳細については、引き続き大藤氏の講演で紹介する。西彼杵変成岩中のものは、石英炭酸塩岩（蛇紋岩の一部が CO₂ の作用で分解生成した岩石）中に幅 1 cm 程度の黒色脈として発達する。ガラス状光沢を有し、分岐構造を示すが、ガラスは残存せず、微細な石英とマグネサイトの集合体となっている。この中に、径数 10 ミクロン程度の非晶質カーボンが含まれ、その一部にナノダイヤモンド集合体（ラマン分光法、TEM（大藤）、EPMA-SXES 法（寺内）により確認）が産する。ナノダイヤモンド集合体は径 1~2 ミクロンで、矩形を示し、一見単結晶のように見えるが、多結晶集合体であり、一部はロンズデーライトの構造を示す。シュードタキライトは、特徴的な組織（径 1 mm~数 mm の球状のマグネサイトに富む集合体が、石英に富む基質中に散在し、基質には流動したような組織が発達す

る）を有し、これはこのシュードタキライトが一度融解し、再び再結晶したことを示す。石英とマグネサイトの融解は Kakizawa et al. (2015: JMPS, 110, 179-188)によれば 6 GPa 以上、1600°C以上の条件であり、このシュードタキライトが超高压条件で形成されたことを示す。

肥後変成岩中のシュードタキライトは、大理岩中に幅 10 cm 程度の黒色脈として産する。分岐構造を示すが、ガラスは残存していない。鏡下では、西彼杵のものと酷似する球状組織が観察される。SEM による観察では、ドロマイトを主とする基質中に、珪酸塩鉱物（石英と Al-Si 粘土鉱物）を主とするドメイン（径数 mm）が球状に発達している。ドロマイトは径 10 ミクロン程度の半自形~他形結晶集合体で、複雑な振動累帯構造を示す。この中には破碎組織を示す石英粒子が含まれ、破碎粒子の粒間をドロマイトが埋めている。この組織は、液相不混和を示す、炭酸塩メルトとケイ酸塩メルトからの結晶化を示唆する。CaCO₃ - MgCO₃ 系の相図から、融解条件を推定すると、3.5 GPa, 1280°C程度と見積もられる。

西彼杵変成岩中のシュードタキライトより見出された ナノ多結晶ダイヤモンドの鉱物学的特徴

大藤 弘明* (愛媛大・GRC), 西山 忠男 (熊大・理)

Mineralogical characteristics of nano-polycrystalline diamond in pseudotachylyte from Nishisonogi metamorphic rock

Hiroaki Ohfuji* (GRC, Ehime Univ.), Tadao Nishiyama (Sci., Kumamoto Univ)

Here we report the mineralogical characteristics of nano-polycrystalline diamond grains included in quartz-carbonate pseudotachylyte in Nishisonogi metamorphic rock. They were found in carbonaceous aggregate of a few tens of micrometer in quartz and magnesite grains. The diamond grains are 1-2 μm and show angular to pseudo-euhedral shapes surrounded by amorphous carbon. They consist of very well-sintered diamond crystals of $<5 - 20 \text{ nm}$ and contain no pores. Electron diffraction revealed that they, as a whole, are randomly aggregated but showed weak preferred orientations at local scales in which the coaxial relation of diamond 111 // lonsdaleite 100 was sometimes found.

筆者らは数年前から長崎県に分布する西彼杵変成岩と熊本県の肥後変成岩中に含まれるマイクロダイヤモンドの記載を進めてきた(西山ほか, 2014・2017・2018JpGU; 大藤ほか, 2018 JAMS 年会). 最近, 西彼杵変成岩中に含まれる黒色のシュードタキライト中に, これまでの単結晶ダイヤモンドとは全く産状, 特徴の異なる多結晶ダイヤモンドを見出したのでここに紹介したい.

多結晶ダイヤモンドを含むシュードタキライトは, 蛇紋岩の一部が CO_2 の作用で分解生成したと考えられる石英炭酸塩岩中に幅 1cm 程度の黒色脈として産する. シュードタキライトはマグネサイトと激しく破碎された石英粒子が混在した組織を示すが(詳細は西山氏の講演要旨を参照), 両鉱物中には直径数十 μm ほどの炭素濃集部が点在して含まれている. この炭素濃集部には, 径 1~2 μm の一見すると単結晶のような角張った形態を示す粒子がしばしば含まれている. これらの粒子を含むように炭素濃集部位から収束イオンビーム(FIB)を用いて薄膜断面を切り出し, TEM でその詳細な微細組織と結晶特性を調べた.

TEM 観察の結果, 炭素濃集部位は主にアモルファスカーボンより構成され, その中に

点在している角張った粒子は, $<5\sim 20 \text{ nm}$ ほどの極めて細粒なダイヤモンドの多結晶体であることが明らかとなった(図 1). このナノダイヤモンド結晶は, グラファイトからの高温高压下直接変換により合成されるナノ多結晶ダイヤモンドやロシアの隕石衝突孔から産するその天然版試料(Ohfuji et al., 2015)と類似の(より細粒だが)組織を示す. また, 一部には層状をなす部分も観察され, 制限視野電子線回折では, 層構造に垂直な方向にダイヤモンドの 111 とロンズデーライトの 100 の配向(弧状)パターンが観察された. これらの産状は, 本試料中のナノ多結晶ダイヤが, グラファイトからの直接変換によって生じたことを示唆すると考えられる. ナノ多結晶ダイヤの成因については現在検討中である.

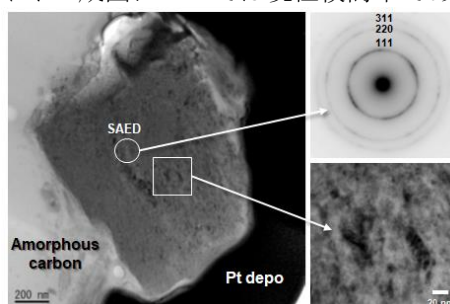


図 1. アモルファスカーボン中に含まれるナノ多結晶ダイヤモンドの TEM 像

Keywords: Nano-polycrystalline diamond; Pseudotachylyte; Microtexture; TEM

*Corresponding author: ohfuji@sci.ehime-u.ac.jp

分析透過電顕における化学定量分析の特徴と問題点 その2

藤野清志*, 大藤弘明 (愛媛大GRC)

Characteristics and problems of quantitative chemical analysis in ATEM part 2

Kiyoshi Fujino*, Hiroaki Ohfuji (GRC, Ehime Univ.)

1. はじめに

最近の走査透過電顕の技術的進展は目覚ましく、従来困難であった電磁レンズの球面収差が可能になり、今や 200 kV 電顕でも ~ 0.1 nm の分解能が可能になってきている。また、化学組成分析面での技術進歩も目覚ましく、今や分析電顕で原子レベルの組成分析も可能になってきている。ただ、それらは電子線の入射方向の原子の重なりを反映したもので、地球惑星物質解析で多くの場合直面する異なった相が共存する基での 3 次元の微細粒子や微細組織の組成分析に直結するわけではない。ここでは、地球惑星科学分野で分析透過電顕による化学定量分析法として現在広く用いられている Cliff-Lorimer の k -ファクターによる解析を取り上げる。

2. k -ファクター法の特徴と問題点

k -ファクター法は一見簡便であるが、その問題点はあまり理解されていないように思われる。測定に当たってまず第一に気を付けるべき点は、測定条件が適切かどうかである。図 1 はパイロプガーネットで照射電流密度 5 pA/cm² で、STEM の電子線の走査領域(円)を変えて測定した時の Si に対する各元素の特性 X 線強度比のプロットである。図に見るように、X 線強度比は必ずある限界の照射領域(この場合直径約 30 nm) 以下で急減する。従って、測定はこの限界以上の電子線照射領域で行わなければならない。この点は、 k -ファクターの検量線による解析でも吸収法による解析でも変わらない。

前回述べた k -ファクターの検量線による解析法では、検量線の傾きは個々の試料における X 線の吸収効果によって変わるため、検

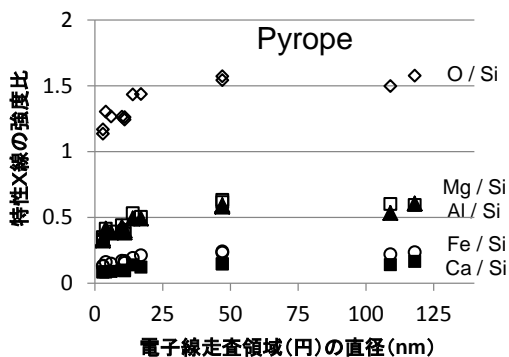


図 1. 電子線走査領域と特性 X 線の強度比

量線に用いた試料と未知試料の平均原子番号が近くないと、うまく適用できない。

現在 EDS 分析の測定法として、TEM によるスポット分析(スポット径可変)、STEM によるエリア分析及びスポット分析(スポット径固定)があるが、3 次元的に微小な空間分解能を得るには、STEM によるエリア分析が最も適していると思われる。

また、定量分析をする薄膜試料の作成法について言えば、ピンポイントの分析には FIB が向いているが、FIB による薄膜作成では薄膜の厚さがほぼ 100 nm に留まってしまうので、それより小さな微細粒子や組織の分析には向かない。イオン研磨では 100 nm より薄い薄膜部分が作成できるので、より小さな領域の分析には、イオン研磨の方が向いている。

講演では、前回触れなかった k -ファクターの吸収補正に基づく解析法や、特性 X 線測定の際の照射電流密度を下げることで、測定可能な領域の下限がどこまで下げられるかなどについて、議論する予定である。

Keywords: Analytical TEM, quantitative chemical analysis, k -factor

*Corresponding author: fujino@sci.ehime-u.ac.jp