

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Thu. Sep 16, 2021 9:30 AM - 12:15 PM JST | Thu. Sep 16, 2021 12:30 AM - 3:15 AM UTC | 🖥️ Zoom
Session 1

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takaaki Kawazoe (Hiroshima University), Takeshi Sakai (Ehime University)

[Chairperson]

Takeshi Sakai: R3-01 - R3-07

Takaaki Kawazoe: R3-08 - R3-10

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[R3-01] Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite

[Presentation award entry]

*KAZUTAKA YAMAGUCHI¹, Takaaki Kawazoe¹, Toru Inoue¹ (1. Hiroshima Uni. Advanced Science and engineering.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[R3-02] Rheological weakening induced by the olivine-ringwoodite transformation

[Presentation award entry]

*Rikuto Honda¹, Tomoaki Kubo¹, Yuichiro Mori², Yuta Goto¹, Takuya Iwasato³, Yuji Higo⁴, Masaaki Miyahara⁵ (1. Kyushu Univ., 2. U. Tokyo, 3. Shin-Nippon Nondestructive Inspection Co., Ltd., 4. JASRI, 5. Hiroshima Univ.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R3-03] Effect of Al on high pressure hydrous minerals stable under mantle transition zone and lower mantle conditions

[Presentation award entry]

*Akio Ohta¹, Toru Inoue¹, Masamichi Noda⁴, Sho Kakizawa¹, Takaaki Kawazoe¹, Tomoko Sato¹, Toru Shinmei², Tetsuo Irifune², Naoya Sakamoto³, Hisayoshi Yurimoto³ (1. Hiroshima Univ. Adv. Sci. Eng., 2. Ehime Univ. GRC, 3. Hokkaido Univ. Sci., 4. Hiroshima Univ. Sci.)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R3-04] Redetermination of enthalpy of Mg₂SiO₄ wadsleyite

*Hiroshi Kojitani¹, Toru Inoue², Masamichi Noda², Masaki Akaogi³ (1. Gakushuin Univ., Sci., 2. Hiroshima Univ., Advanced Sci. and Eng., 3. Univ. Tokyo, Sci.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R3-05] Lattice preferred orientation of akimotoite

Longli Guan¹, *Daisuke Yamazaki¹, Noriyoshi Tsujino¹ (1. IPM, Okayama Univ.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

休憩

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[R3-06] Effect of water on the post-spinel transition in (Mg,Fe)₂SiO₄ system

Yuri SHINODA, *Toru Inoue¹, Sho KAKIZAWA¹, Masamichi NODA³, Takaaki KAWAZOE¹, Tomoko SATO¹, Toru SHINMEI², Tetsuo IRIFUNE² (1. Hiroshima Univ. Adv.Sci.Eng., 2. Ehime Univ. GRC, 3. Hiroshima Univ. Sci.)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R3-07] The effect of water on the high-pressure phase transition of pyroxene–garnet system

*Yasushi Ueno¹, Toru Inoue¹, Masamichi Noda², Sho Kakizawa¹, Takaaki Kawazoe¹, Tomoko Sato¹, Toru Shinmei³, Tetsuo Irifune³, Koji Ohara⁴ (1. Hiroshima Univ. Adv. Sci. Eng., 2. Hiroshima Univ. Sci., 3. Ehime Univ. GRC, 4. JASRI)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R3-08] Pressure-induced phase transformation of $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Moorhouseite) and determination of crystal structure of a new high-pressure phase

*Zhenghao Zhao¹, Kazuma Komatsu¹, Keishiro Yamashita¹, Hiroyuki Kagi¹, Satoshi Nakano² (1. Uni. Tokyo Sci., 2. NIMS)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R3-09] Compressibility and blue-shifting OH groups of $\text{Mg}(\text{OH})\text{F}$ under high pressure

*Xuejing He¹, Hiroyuki Kagi¹, Kazuki Komatsu¹, Satoshi Nakano² (1. UTokyo, 2. NIMS)

12:00 PM - 12:15 PM JST | 3:00 AM - 3:15 AM UTC

[R3-10] Structure of sodium silicate aqueous solution under high pressure

*Tomoko Sato¹, Fumiya Noritake², Akane Yamamoto¹, Satoru Urakawa⁴, Daisuke Wakabayashi³, Nobumasa Funamori³ (1. Hiroshima Univ., 2. Yamanashi Univ., 3. KEK, 4. Okayama Univ.)

ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響

山口和貴*、川添貴章、井上徹（広島大・院先進理工）

Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite

Kazutaka YAMAGUCHI*, Takaaki KAWAZOE, Toru INOUE

(Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.)

1. はじめに

地球のマントル遷移層上部の約 60%はカンラン石の高圧相であるウォズリアイトで構成されている。マントル遷移層には海洋プレート沈み込みにより水や3価の鉄イオンが供給されている。3価の鉄イオンが加わった MgO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系は MgO-FeO-SiO₂ 系と比較して下部マントルの融点を下げることが分かっている (Sinmyo et al., 2019)。しかし、マントル遷移層上部のウォズリアイトの熔融温度に及ぼす3価の鉄イオン、すなわち高酸素分圧の影響はこれまでに研究されていない。そこで本研究では、川井型マルチアンビル装置を用いてマントル遷移層上部のウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響を明らかにするための実験を行った。

2. 実験方法

出発物質にはサンカルロス産カンラン石の粉末を用いた。出発物質は、酸素分圧バッファータとともに Au カプセルに封入した。

高温高圧実験は、広島大学設置の川井型マルチアンビル装置 MAPLE600 を用いて行った。実験は 16.6 GPa で 1300°C と 1500°C の条件でそれぞれ 2 回行った。これらの温度圧力条件を 10 分から 30 分保持し急冷した。酸素分圧は Re-ReO₂ バッファータと Mo-MoO₂ バッファータを用いて制御した。

回収試料は、鏡面研磨後、反射顕微鏡および電子プローブマイクロアナライザーを用いて観察し、化学組成を分析した。回収試料の相同定には、顕微ラマン分光法を用いた。

3. 結果および考察

1500°C で Re-ReO₂ バッファータを用いた高酸素分圧の条件で急冷結晶が観察された。一方、Mo-MoO₂ を用いた低酸素分圧の条件では急冷結晶は観察されなかった。

(Mg_{0.9},Fe_{0.1})₂SiO₄ 組成のウォズリアイトは低酸素分圧下において 2300°C で熔融する (Ohtani et al., 1998)。よって本実験の結果に基づくとウォズリアイトの熔融温度は高酸素分圧の影響により約 800°C 下がると言える。

Keywords: Wadsleyite, Ferric iron, High oxygen fugacity, Melting temperature

*Corresponding author: m213373@hiroshima-u.ac.jp

オリビン-リングウッドイト相転移が誘起する軟化現象

本田陸人^{*1}, 久保友明¹, 森悠一郎², 後藤佑太¹, 岩里拓弥³, 肥後祐司⁴, 宮原正明⁵
(¹九大理, ²東大理, ³新日本非破壊検査, ⁴JASRI, ⁵広大理)

Rheological weakening induced by the olivine-ringwoodite transformation

R. Honda^{*1}, T. Kubo¹, Y. Mori², Y. Goto¹, T. Iwasato³, Y. Higo⁴, M. Miyahara⁵
(¹ Kyushu Univ., ² U Tokyo, ³ SHK, ⁴ JASRI, ⁵ Hiroshima Univ.)

1. はじめに

沈み込む冷たいスラブでは主要鉱物であるオリビンの非平衡相転移による細粒化によって、深部プレートの軟化や深発地震の原因となるせん断不安定化が起こると考えられている。これまで低下下(1-2GPa)で相転移するアナログ物質での実験が多く行われてきた。本研究では、D111 型高压変形装置に新たに8素子アコースティックエミッション(AE)測定システムを開発・実装し、マントル遷移層領域(~13-23 GPa)で相転移誘起の岩石の軟化やせん断不安定化現象を直接、実験的に検討する。

2. 実験方法

放射光施設 PF-ARNE7 に設置の D111 型高压変形装置を用いて、~10-20GPa, 500-1100°C, 歪み速度 $0.4-7.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の条件で、San Carlos オリビン(OI)多結晶の一軸圧縮応力場における変形-相転移挙動の X 線その場観察実験を行なった。60keV の単色 X 線を用いて、約 1-5 分毎に 2 次元 X 線回折パターンとラジオグラフィを時分割測定し、相転移速度と応力-歪曲線を測定した。また、九州大学の D111 型装置に 8 素子 AE 測定システムを組み込み、NE7 と同じ温度圧力条件で試料急冷法による実験を行なった。回収試料の微細組織は FE-SEM, EBSD 等を用いて観察した。

3. 結果・考察

相転移は過剰圧が大きいほどより低温で進行し、20GPa では~720°C, 16GPa では~750°C でリングウッドイト(Rw)へ、14GPa では~990°C でワズライト(Wds)への相転移が起こった。

Fig.1 に圧力 20GPa で 1000°C までの昇温変形中に得られた相転移速度と応力-歪み曲線を示す。新相 Rw の応力はオリビンの 10-20 % 程度と非常に小さく、昇温に依らず変化しなかった。同じ圧力で 800°C 等温変形した場合、Rw 応力は最初小さいが時間とともに硬化した。これら Rw の変形挙動は相転移による細粒化とその後の粒成長を考慮した拡散クリープで説明できそうである。一方で母相 Ol の応力はパイエルズ機

構で説明可能であるが、相転移の後半ではより軟化している。これらの観察から、低温大過剰圧下で硬い母相 Ol から細粒で軟らかい新相 Rw が出現し、相転移後半ではその新相が連結して試料全体の軟化に至っている可能性が示唆される。

回収試料では、母相 Ol 粒内に多様な Rw ラメラが発達していた。その伸張方向や直線性にはばらつきがあり、応力場や母相の結晶方位に依存していないように見える。ラメラはサブミクロンの超微細粒子からなり、細粒化による軟化現象を支持する。一方、800°C 等温変形の試料では相転移率が低くラメラがより細く発達している。ここでは、ラメラに沿ってすべり変位をもつ場合もあり、せん断不安定化も示唆された。しかし、同条件の急冷実験では、AE が検出されていない。すべり量が数 μm 程度と小さいため AE を検出できていないか、または安定すべりなのかもしれない。今後は軟化とせん断不安定化条件の制約を行ない、両現象の詳細を検討していく。

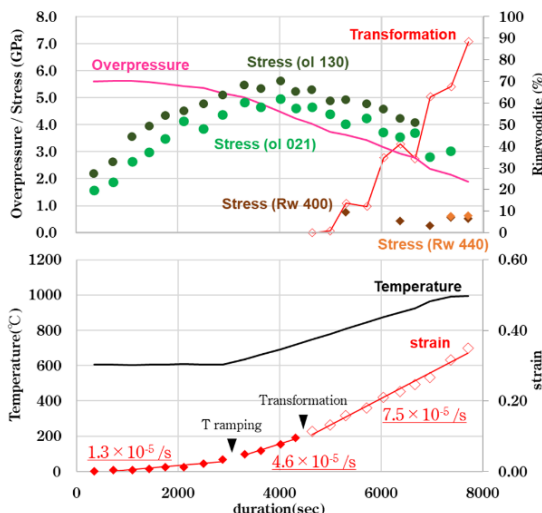


Fig1. 一軸圧縮変形場におけるオリビン-リングウッドイト相転移の放射光その場観察結果 (Run oldt12, 圧力 20GPa 付近)。平衡相境界からの過剰圧, 温度, 歪量, 相転移量および各相の応力の時間変化

Keywords: slab weakening, deep earthquake, transformation, in-situ X-ray observation, acoustic emission
*Corresponding author: honda.rikuto.860@s.kyushu-u.ac.jp

マントル遷移層～下部マントル条件下で安定な 高圧含水鉱物における Al の影響

太田明緒*、井上徹、野田昌道、柿澤翔、川添貴章、佐藤友子（広島大）
新名亨、入船徹男（愛媛大）、坂本直哉、塚本尚義（北海道大）

Effect of Al on high pressure hydrous minerals stable under mantle transition zone and lower mantle conditions

Akio Ohta*, Toru Inoue, Masamichi Noda, Sho Kakizawa, Takaaki Kawazoe, Tomoko Sato (Hiroshima Univ.), Toru Shinmei, Tetsuo Irifune (Ehime Univ.), Naoya Sakamoto, Hisayoshi Yurimoto (Hokkaido Univ.)

水は地球表層に大量に存在する主要な揮発成分の一つであり、スラブの沈み込みによって常に地球内部へ供給され、鉱物の物性や溶融温度に大きな影響を与えている。マントルの主要構成鉱物はolivineであり、その高圧相である wadsleyite (Wd) 及び ringwoodite (Rw) には2-3wt%もの水が含まれ得ることが実験的に明らかにされ、マントル遷移層は水の貯蔵庫となり得ることが指摘されている (Inoue et al., 1995)。近年ダイヤモンド包有物中に含水Rwが発見され (Pearson et al., 2014)、マントル遷移層は少なくとも局所的には含水化していることが示され、地球内部の水の議論は活発化してきている。一方、沈み込むプレート物質中でMg、Fe、Siに次いで多く存在する元素・Alの価数は奇数 (Al^{3+}) であるため、 H^+ とのカップリング置換により鉱物中の含水量を増加させる可能性がある。ただし、Al置換の影響は結晶構造の違いにより異なることが予想される。そこで、各種高圧含水鉱物におけるAl置換様式の違いについて明らかにするため、実験的研究を行った。

高温高圧実験には愛媛大学GRC及び広島大学超高压研究室設置のマルチアンビル型高圧発生装置を使用した。出発物質には $Mg_2SiO_4-Al_2O_3-H_2O$ 系の酸化物・水酸化物の混合体を用い、Al量を変えた四種類のものを用意した。実験条件はマントル遷移層条件を再現するため、15-20 GPa、1400 °Cに設定し

た。回収試料は鏡面研磨後、反射電子像による組織観察及びEPMAによる化学組成の測定を行った。試料の含水量は、北海道大学塚本研究室設置のSIMSを用いて測定した。

今回の生成された鉱物、Wd、phase E、superhydrous phase B、phase Dの SiO_2 量は約20-50 wt%とかなり幅があり、含水量の見積もりによりマトリックス効果と呼ばれる SiO_2 量の違いによる影響が出ると想定される。よって、Kakizawa et al. (2018) 及びその際に測定された標準物質を用いてこの SiO_2 量の違いによるマトリックス効果を定式化し、その補正值を用いて含水量の見積もりを行った。

今回の結果は、Siサイトが6配位の鉱物では $Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+} + H^+$ の置換が起こりやすい一方、Siサイトが4配位の鉱物ではこの含水置換は起こりにくいことを明瞭に示している。この結果は限界イオン半径比からの考察と調和的である。このように、 Al^{3+} と H^+ のカップリング置換は6配位のSiサイトを持つ場合に起きやすいことが明らかとなった。下部マントル鉱物はSiサイトが6配位であることから、 $Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+} + H^+$ の置換により多少の含水化を起こしている可能性がある。

References

- [1] Inoue et al. (1995) Geophys. Res. Lett., 22, 117-120.
- [2] Pearson et al. (2014) Nature, 507, 221-224.
- [3] Kakizawa et al. (2018) Am. Min., 103, 1221-122.

Keywords: hydrous phase, mantle transition zone, coupling substitution, water content, lower mantle

*Corresponding author: m206383@hiroshima-u.ac.jp

Mg₂SiO₄ ワズレアイトのエンタルピーの再決定

梶谷浩* (学習院大・理)、井上徹、野田昌道 (広島大・院先進理工)、
赤荻正樹 (東大・院理)

Redetermination of enthalpy of Mg₂SiO₄ wadsleyite

Hiroshi Kojitani* (Sci., Gakushuin Univ.), Toru Inoue, Masamichi Noda (Advanced Sci. and Eng.,
Hiroshima Univ.), Masaki Akaogi (Sci., Univ. Tokyo)

鉱物の高温高压下での安定性を熱力学的に検討する場合、ギブスエネルギーの大部分を占めるのがエンタルピーであり、熱力学計算による相転移圧はこのエンタルピー値に大きく影響を受ける。マントル遷移層の主要構成鉱物の一つと考えられているワズレアイト (Wd) の Mg 端成分 Mg₂SiO₄ Wd のエンタルピー値は、Akaogi et al. (2007) による落下溶解エンタルピー測定によって既に決定されている。しかし、かなり大きな測定誤差のため、計算される相転移境界線には大きな不確かさが伴っていた。そこで、本研究では単結晶の Mg₂SiO₄ フォルステライト (Fo) から高压合成された純粋な Mg₂SiO₄ Wd について再度落下溶解エンタルピー測定を行うことにより、精度のよいエンタルピーの決定を試みた。

熱量測定用の Mg₂SiO₄ Wd は、愛媛大学 GRC 設置の川井型マルチアンビル高压発生装置を用いて、出発物質の単結晶 Mg₂SiO₄ Fo を 16 GPa, 1773 K で 1 時間半保持後、急冷回収することにより高压合成した。X 線回折測定とラマン分光測定により、高压回収試料は Wd 単相であることを確認した。熱量

測定にはカルベール型高温熱量計を使用し、試料の溶解を促進させるため Ar ガスによるバブリング法を併用した。約 3~4 mg の粉末状の試料をペレットに押し固め、熱量計の外 (室温) から 978 K に保たれた熱量計内のホウ酸鉛 (2PbO · B₂O₃) 溶媒に落下・溶解させたときのエンタルピーを測定した。

7 回分の測定データの平均値から、Mg₂SiO₄ Wd の落下溶解エンタルピーは 141.38±1.13 kJ/mol と決定された。本研究の測定値は、Akaogi et al. (2007) の 142.19±2.65 kJ/mol と比べると誤差の範囲内で一致してはいるが、落下溶解エンタルピー値自体は約 0.8 kJ/mol 小さい。また測定誤差は半分以下に抑えられた。この結果は、Mg₂SiO₄ Wd が従来考えられていたよりも格子エネルギー的にわずかながら不安定であることを示し、熱力学的に計算される Mg₂SiO₄ Wd の温度-圧力安定領域は、従来のものに比べ狭くなることが予想される。

引用文献

Akaogi et al. (2007) Phys. Chem. Miner., 34, 169–183.

Keywords: wadsleyite, enthalpy, drop-solution calorimetry, thermodynamics, high-pressure synthesis.

*Corresponding author: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp

アキモタイトの格子選択配向

管隆莉、山崎大輔、辻野典秀（岡大惑星研）

Lattice preferred orientation of akimotoite

Longli GUAN, Daisuke YAMAZAKI*, Noriyoshi TSUJINO (IPM, Okayama Univ.)

地球のマントル遷移帯には地震波速度の異方性が観測されている。一般的に地震波速度の異方性は、構成鉱物が弾性的異方性を呈する場合にはその格子選択配向で説明可能である。また、格子選択配向はマントル流動などの固体流動によって形成される。すなわち、実験的な変形流動場における格子選択配向の様式を明らかにすることにより、地震波速度異方性の観測をマントル流動と結びつけることが可能となる。

マントル遷移帯下部は主にリングウッダイトとメジャライトで構成されており、両者とも弾性的異方性が弱い。他方、沈み込んで行くスラブのような低温領域では、アキモタイトが出現する。アキモタイトはイルメナイト構造をしており、弾性的異方性が強い。

そこで、本研究では、新たに開発導入された D111 型マルチアンビル型高压変形装置を用いて、~22 GPa・1000-1300°Cでアキモタイト多

結晶体の変形実験を行った。回収試料に対して、FE-SEMに装着されたEBSD装置、あるいは2次元X線回折法により、結

晶方位の測定を行った。

図1にはその代表的な測定結果を示している。顕著なスベリ方向は確認されなかったが、スベリ面は顕著に確認され、(0001)面となる。これらの結果は、結晶構造から推定される結果と一致を示しており、応力緩和試験での先行研究 (Shiraishi et al., 2008) における高温 (>1200°C) でのパターンと調和的である。一方で、先行研究で観察された低温 (1000°C) での選択配向パターンの変化は見られなかった。アキモタイトの弾性定数から算出された変形した試料の弾性波速度は、水平方向の流動が卓越する場合には、方位角方向に対称的なモデルにおいては、水平方向に偏向した地震波速度が鉛直方向のそれよりも大きい ($V_{SH} > V_{SV}$) というよくある異方性を示す。これは、マントル遷移帯下部で観測されている $V_{SV} > V_{SH}$ という異方性を水平方向の流動変形で説明することは困難であることを意味している。

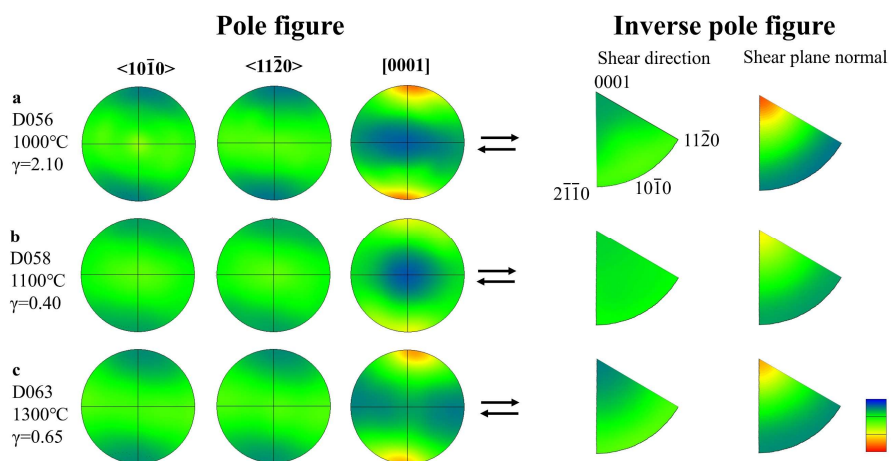


図1. 剪断変形された試料の極点図（左図）と逆極点図。剪断方向は矢印で示されている。

Keyword: akimotoite, lattice preferred orientation, deformation, high-pressure

Corresponding author: dy@misasa.okayama-u.ac.jp

(Mg,Fe)₂SiO₄系ポストスピネル相転移における水の影響

篠田由梨, 井上徹*, 柿澤翔, 野田昌道, 川添貴章, 佐藤友子

(広島大・院先進理工), 新名亨, 入舩徹男 (愛媛大・GRC)

Effect of water on the post-spinel transition in (Mg,Fe)₂SiO₄ system

Yuri SHINODA, Toru INOUE*, Sho KAKIZAWA, Masamichi NODA, Takaaki KAWAZOE, Tomoko

SATO (Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ.), Toru SHINMEI, Tetsuo IRIFUNE (GRC, Ehime Univ.)

[はじめに]

地球深部 660km には顕著な地震波速度不連続面があり, ringwoodite (Rw) から bridgmanite (Brg) と ferropericlasite (fPc) への分解相転移である「ポストスピネル相転移」が原因と考えられている。一方, Rw には 2-3wt%もの H₂O が結晶構造中に含まれ得ることが実験的に明らかにされていたが, 実際にダイヤモンド包有物中に含水 Rw が発見され, マントル遷移層中の水の存在が現実となった。

ポストスピネル相転移境界における水の影響については Mg₂SiO₄-H₂O 系で先行研究が行われ (Higo et al., 2001), 相転移圧力が高压側に移動することが報告された。一方, この相転移境界においては Fe の影響があまり大きくないことが指摘されていたが (Ito and Takahashi, 1989), 最近今までの相転移共存ループとは異なる相図が提示された (Ishii et al., 2019)。このように Fe の影響を再検討する必要がでてきた。

したがって本研究ではポストスピネル相境界における水の影響について「Fe」を含んだ系で, すなわち Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ 二成分系で明らかにすることを目的に高压実験を行った。加えて比較として無水相図の再検討も同時に行った。

[実験方法]

高温高压実験は愛媛大学GRC及び広島大学超高压研究室設置のマルチアンビル型高压発生装置 (ORANGE-3000及びMAPLE-600) を用いて行った。実験条件は23.5-24.3GPa, 1650°C, 保持時間は3時間であった。

無水系の出発物質にはMg:Feのモル比を変えた4種類の試料 (Fe 0, 5, 10, 20 mol%) を

金の箔で区切って1つのAuPdカプセルに封入した。また含水系ではMg:Fe比が9:1 (Fe 10 mol%) のマントルオリビン組成のものに, 水はMg(OH)₂で導入し, 含水量は1 wt%で固定してAuPdカプセルに封入した。

高压実験では無水系含水系カプセルを同一セルに封入し, 同一温度圧力条件で比較できるようにした。試料は回収後鏡面研磨し, XRD, SEM, EPMAを用いて解析を行った。

[結果及び考察]

<無水と含水での比較>

23.8 GPaでは, Fe10(Mg:Fe=9:1)の試料において無水含水ともBrgとRwの共存がみられた。しかし24GPaでは, Fe10の試料において無水ではBrgのみ, 含水ではRwとBrgの共存がみられた。よって水の影響により相転移圧力が約0.2 GPa高くなることが明らかとなった。この結果はMg₂SiO₄端成分での先行研究の結果 (Higo et al., 2001) と調和的である。またBrgに比較してRw中に水を多く含むことも調和的である。

<無水でのFe量による比較>

無水の試料においては, Fe量が増えるにしたがい, 単調に相転移圧力が低くなった。この結果は従来のIto and Takahashi (1989) と一致し, Ishii et al.(2019)とは異なる。更なる検討が必要と思われる。

References

- [1] Higo et al. (2001) Geophys. Res. Lett., 28, 3505-3508.
- [2] Ito and Takahashi (1989) J. Geophys. Res., 94, 10637-10646.
- [3] Ishii et al. (2019) Nat. Geosci., 12, 869-872.

Key words: post-spinel transition, high pressure experiment, effect of water, effect of Fe content

Corresponding author: toinoue@hiroshima-u.ac.jp

輝石－ザクロ石系の高圧相転移における水の影響

上野恭史*、井上徹、野田昌道、柿澤翔、川添貴章、佐藤友子（広島大・先進理工）、新名亨、入船徹男（愛媛大・GRC）、尾原幸治（JASRI）

The effect of water on the high-pressure phase transition of pyroxene-garnet system

Yasushi UENO*, Toru INOUE, Masamichi NODA, Sho KAKIZAWA, Takaaki KAWAZOE, Tomoko SATO (Hiroshima Univ.), Toru SHINMEI, Tetsuo IRIFUNE (Ehime Univ.), Koji OHARA (JASRI)

2014年にダイヤモンド包有物中に天然含水 ringwoodite が発見され、少なくとも局所的にはマントル遷移層に 1.5 wt%の水が含まれていることが明らかになった(Pearson et al., 2014)。現在までにマントル組成の約 6 割を占めるカンラン石系は無水及び含水条件で多くの研究が行われてきたが、残りの 4 割を占める輝石－ザクロ石系での含水条件下での研究結果は乏しい。そのため、本研究では輝石－ザクロ石 2 成分系相図における水の影響を明らかにするために実験的研究を行った。今回は特にマントル遷移層下部から下部マントル上部にかけて起こる garnet (Gar)-bridgmanite (Brg) 相転移に焦点を当て、水の影響の検討を行った。

高温高圧実験は川井型高圧発生装置である広島大学 MAPLE600 及び愛媛大学(GRC) ORANGE3000 を使用した。実験条件は、マントル遷移層下部から下部マントル上部に相当する圧力 21~26 GPa で行い、温度は 1600°Cで固定した。出発組成は MgSiO₃-Al₂O₃ 系で無水と含水の試料を用意した。特に Al₂O₃ 量については、それぞれパイロライト組成で晶出する下部マントル Brg 及びマントル遷移層 Gar の Al 量に相当するものを用いた。出発物質には無水ではガラスの塊を、含水では酸化物・水酸化物粉末混合体を用い

た。出発物質に用いたガラスの塊は、SPRING-8 BL04B2 設置のレーザー加熱浮遊炉装置にて合成した。回収試料は SEM、EPMA、XRD での分析を行った。

<水の影響> 23 GPa の無水試料では akimotoite (Ak) + Brg + Gar の三相共存であったが、含水試料では Brg + Gar の二相共存であった。このことから水の影響により、Ak-Brg の相転移境界が低圧側へシフトすることが明らかになった。

<Gar の組成> ガラスロッドを用いた無水試料では粒径が 1 μm以下であったため、化学組成は Irifune et al.(1996)で報告された化学組成－格子定数関係を参考に格子定数から見積もった。一方で酸化物混合粉末を用いた含水試料では 10 μm程度まで粒成長したため EPMA で直接化学組成を測定した。その結果、先行研究(例えば Kubo & Akaogi,2000)の Gar の Al₂O₃ の固容量よりもかなり多くなった。本結果については更なる検討を進めている。

References

- [1] Pearson et al. (2014) Nature, 507, 221-224.
- [2] Irifune et al. (1996) Phys. Earth Planet. Inter., 96, 147-157.
- [3] Kubo & Akaogi (2000) Phys. Earth Planet. Inter., 121, 85-102

Key words: pyroxene-garnet system, bulk glass, wet condition, garnet-bridgmanite, akimotoite-bridgmanite
E-mail address: m213942@hiroshima-u.ac.jp

硫酸コバルト六水和物(Moorhouseite)の圧力誘起相転移と未知高压相の構造決定

趙政皓、小松一生、山下恵史朗、鍵裕之*(東大院理)、中野智志(物材機構)
 Pressure-induced phase transformation of $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Moorhouseite)
 and determination of crystal structure of a new high-pressure phase

Zhenghao Zhao, Kazuki Komatsu, Keishiro Yamashita, Hiroyuki Kagi* (UTokyo), Satoshi Nakano (NIMS)

氷衛星内部には硫酸塩水和物の存在が推測されており、硫酸塩水和物の高压下での挙動に関心が集まっている。近年、 $\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の脱水を伴う圧力誘起相転移が報告され、高压環境では水和数が低いほど硫酸塩水和物が安定化すると考えられている。しかし、他の硫酸塩水和物の高压下での挙動はほとんど未解明である。本研究では、スピン転移や Jahn-Teller 効果が結晶構造に影響を与える可能性がある、 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Moorhouseite) の高压下での挙動に着目した。

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の微小結晶を粉砕することで得た $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末試料を、圧力媒体のヘリウムと共にダイヤモンドアンビル(DAC)に封入して加圧した。室温、高压下での粉末 X 線回折実験は KEK-PF の BL-18C で行った。 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 単結晶試料は 55 °C の CoSO_4 過飽和水溶液から結晶化させて得た単結晶試料を、圧力媒体である 90 %エタノール水溶液とともに DAC に封入して加圧した。XtaLAB Synergy (Rigaku)を用いて、室温条件で単結晶 X 線回折実験を行った。

粉末 X 線回折パターンから、 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は 0.4 ~ 2.3 GPa の圧力範囲で相転移を起こすことがわかった。また、得られた高压相を 16.4 GPa まで加圧しても回折パターンの明瞭な変化はなく、高压相はこの圧力まで安定であった。常圧まで減圧すると常圧相に戻り、圧力誘起相転移は可逆的であった。高湿度環

境で得られた $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Bieberite)粉末試料についても同様の実験を行い、0.6 ~ 1.9 GPa で同一の粉末パターンを示す高压相に相転移することがわかった。

1.3 GPa で測定した単結晶 X 線回折データから直接法により、この高压相の結晶構造を決定した。その結果、本研究で得られた高压相は未報告の $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。得られた構造モデルから粉末パターンをシミュレートしたところ、上記の粉末パターンを再現でき、粉末・単結晶のいずれも同じ高压相に相転移したことを確認した。図 1 に示すように、高压相の構造は $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ の二種類の配位多面体で構成されており、既に報告された $\text{MSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) の結晶構造とは大きく異なる。

今後は、氷衛星内部で存在する可能性がある $(\text{Mg}, \text{Co})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ や $(\text{Fe}, \text{Co})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの固溶体の高压下での挙動を明らかにする必要がある。

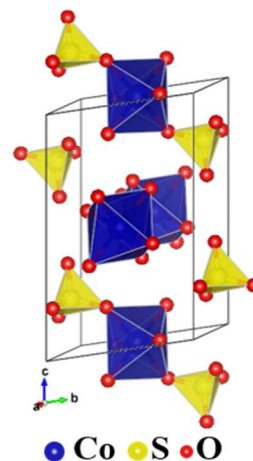


図1 高压下で出現した $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造。水素原子は表示しない。

Keywords: sulfate hydrates, high pressure, phase transition

*Corresponding author E-mail address: kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

Compressibility and blue-shifting OH groups of Mg(OH)F under high pressure

Xuejing He* (UTokyo), **Hiroyuki Kagi** (UTokyo), **Kazuki Komatsu** (UTokyo), **Satoshi Nakano** (NIMS)

Fluorine is recycled into the Earth's mantle together with water mainly through subduction processes, and most subducted hydrous minerals are not only important water carriers but also fluorine carriers. Substitution of OH⁻ by F⁻ has been found to have significant effects on the pressure response of O-H...O hydrogen bonds in hydrous minerals. Magnesium hydroxyfluoride, Mg(OH)F (*Pnma*, *Z* = 4), serves as a good analogue for studying elastic properties and O-H...F hydrogen-bonding behaviors in hydrous minerals with the diaspore-type structure under high pressure.

In this study, *in-situ* high-pressure synchrotron X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR) measurements have been conducted up to ~20 GPa at room temperature using diamond anvil cells (DAC), to investigate compressibility and spectroscopic properties of Mg(OH)F. XRD experiments were conducted in BL18C, PF, KEK, with helium as transmitting medium. KBr was used as pressure transmitting medium in FTIR spectroscopic measurements.

XRD results showed no phase transition up to 20.8 GPa, the pressure-volume (*P-V*) correlation was fitted by the second-order Birch-Murnaghan equation of state, yielding $K_0 = 80(2)$ GPa, $K'_0 = 4.0$ (fixed), $V_0 = 145.2(3)$ Å³. In accordance with other isostructural compounds crystallizing in the diaspore-type structure, higher contraction occurs along the *c* axis of Mg(OH)F. In the infrared absorption spectra, six bands were observed at 730 (ν_1), 851 (ν_2), 944 (ν_3), 3537 (ν_4), 3641 (ν_5), and 3680 cm⁻¹ (ν_6), with ν_1 , ν_2 , and ν_3 related to libration modes and ν_4 , ν_5 , and ν_6 assignable to O-H stretching modes. Positive pressure dependences were observed for ν_4 (1.56 cm⁻¹/GPa), ν_5 (0.67 cm⁻¹/GPa), and ν_6 (2.85 cm⁻¹/GPa) up to 19.8 GPa, which indicates that the O-H...F hydrogen-bond does not strengthen under compression (Fig. 1). According to previously published structure data obtained from XRD and neutron diffraction experiments, this phenomenon might be resulted from the fact that the O-H...F hydrogen bond in Mg(OH)F is bent, weak, and far from symmetrization under ambient condition compared with α -AlOOH, α -FeOOH, and α -MnOOH.

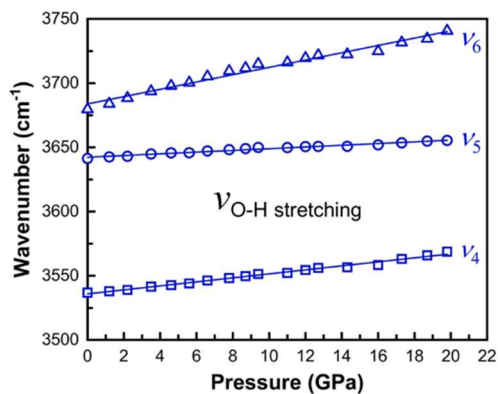


Figure 1 Pressure dependence of O-H stretching mode frequencies of Mg(OH)F up to 19.8 GPa

Keywords: magnesium hydroxyfluoride, high pressure, diamond anvil cell, X-ray diffraction, infrared spectroscopy

*Corresponding author: xuejinghe@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

ナトリウムケイ酸塩水流体の高圧下における構造

佐藤友子*、山本あかね（広島大・院先進理工）、
則竹文哉（山梨大・院総合研究部）、浦川啓（岡山大・院自然科学）、
若林大佑、船守展正（物構研・KEK）

Structure of sodium silicate aqueous solution under high pressure

Tomoko Sato*, Akane Yamamoto (Hiroshima Univ.), Fumiya Noritake (Yamanashi Univ.), Satoru Urakawa (Okayama Univ.), Daisuke Wakabayashi, and Nobumasa Funamori (KEK)

【はじめに】

水ケイ酸塩流体は、ある温度圧力条件以上になると、含水マグマと流体の区別がなくなり、超臨界流体から成る一相となって存在することが知られている（第二臨界点）[1]。本研究では、ナトリウムケイ酸塩-水流体（水ガラス）についての常圧と高圧下におけるX線小角散乱・回折測定および分子動力学シミュレーションを実施して、水ケイ酸塩流体の第二臨界点前後における構造の変化を明らかにすることを試みた。

【実験・計算】

X線小角散乱・回折測定では和光純薬のケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）試薬を試料として用いた。組成はおよそ $\text{Na}_2\text{O}-2.2\text{SiO}_2-9.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比 ~ 0.23 であった。高エネルギー加速器研究機構・Photon FactoryのBL-18Cにおいて、ダイヤモンドアンビルセルと小角散乱実験セッティング[2]を用いて室温・20GPaまでの測定を実施した。加えて、常圧下における高Q領域（ $Q < 17\text{\AA}^{-1}$ ）までの回折測定もAR-NE1Aにおいて行った。

分子動力学シミュレーションは、Mahadevanらにより提案されたポテンシャルモデル[3]を用いて行った。系の原子数は約20000個とした。Na/Si比は実験と同程度にとり、高濃度（ $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比 ~ 0.30 ）の水ガラスについては低圧（ $< 0.3\text{GPa}$ ）および高圧（9.1GPa）条件で、低濃度（ $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比 $\sim 0.10, 0.06$ ）では低圧条件のみで計算を実

施した。

【結果と考察】

X線小角散乱・回折パターンには、第一回折ピーク（FSDP）が $Q=2.2\text{\AA}^{-1}$ 付近に観察されたのに加え、 $Q=0.6\text{\AA}^{-1}$ 付近に特徴的なピークが見られた。FSDPは圧力とともに単調に高Q側にシフトしたが、低Qピークは、4~8GPa付近で低角側にシフトする異常を示した。ピーク強度は圧力とともに減少したが、同じく4~8GPaで減少率に異常が見られ、この圧力領域において何らかの構造変化があることが強く示唆される。

分子動力学シミュレーションでは、低圧ではどの濃度でも水和したケイ酸塩アニオンに囲まれたNaクラスターと水に分離した構造が得られた。高濃度の散乱パターンは実験のパターンと比較的よく一致し、 $Q=0.6\text{\AA}^{-1}$ 付近のピークも再現された。低QピークはNaクラスター内のNa-Na相関に起因することが示唆される。一方、高圧ではNaクラスターは水に溶解し、低Qピークは消滅した。これも実験結果と調和的であり、計算結果は第二臨界点前後における構造変化をよく再現していると期待される。

References

- [1] Mibe et al. (2003) J Geophys. 112, 970.
- [2] Sato et al. (2018) Phys. Rev. B 98, 144111.
- [3] Mahadevan et al. (2019) J. Phys. Chem. B., 123, 4452.

Keywords: sodium silicate water glass, x-ray scattering, molecular dynamic simulation, second end critical point

*Corresponding author: tomokos@hiroshima-u.ac.jp