

口頭講演 | R3：高圧科学・地球深部

■ 2022年9月18日(日) 9:00 ~ 12:15 | 会場 B253 総合教育研究棟 B棟2F

R3：高圧科学・地球深部

座長: 川添 貴章(広島大学)、西 真之(大阪大学)

[座長]

川添貴章：R3-01~R3-06

西 真之：R3-07~R3-12

9:00 ~ 9:15

[R3-01] ジルコンのラマンスペクトルの温度圧力依存性：水-アルカリケイ酸塩系実験の圧力計としての応用

*高橋 菜緒子¹、小林 大輝¹、鍵 裕之¹ (1. 東大・院理)

9:15 ~ 9:30

[R3-02] MgSiO₃の相図*小野 重明¹ (1. JAMSTEC)

9:30 ~ 9:45

[R3-03] マントルオリビンの非平衡相転移によるせん断不安定化と超塑性：遷移層スラブの多結晶組織進化とレオロジー

*久保 友明¹、本田 陸人¹、後藤 祐太¹、今村 公裕¹、宮原 正明²、肥後 祐司³、鈴木 昭夫⁴ (1. 九州大・理、2. 広島大・理、3. JASRI、4. 東北大・理)

9:45 ~ 10:00

[R3-04] 相平衡の定義に基づいた高温高圧相転移境界の新しい決定法

*石井 貴之¹、Chanyshv Artem²、桂 智男² (1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research、2. バイロイト大学)

10:00 ~ 10:15

[R3-05] 非晶質化カイネティクスに基づく隕石中のブリッジマナイトの残存メカニズムの解明

*西 真之¹、金子 晃大²、扇谷 碩²、出倉 春彦²、柿澤 翔³、河口 彰吾³、小林 慎太郎³、境家 達弘¹、近藤 忠¹ (1. 阪大院理、2. 愛媛大GRC、3. JASRI)

10:15 ~ 10:30

[R3-06] 含水鉱物と共存するブリッジマナイトの水素とアルミナ枯渇と地球内部ダイナミクス

*大谷 栄治¹、石井 貴之² (1. 東北大・院理、2. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research)

10:30 ~ 10:45

[2Lecture-201-12-7add] 休憩

10:45 ~ 11:00

[R3-07] カルシウムフェライト型MgAl₂O₄の熱膨張率の決定*梶谷 浩¹、郷内 芽衣¹、稲熊 宜之¹、赤荻 正樹² (1. 学習院大・理、2. 東大・院理)

11:00 ~ 11:15

[R3-08] ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響

「発表賞エントリー」

*山口 和貴¹、川添 貴章¹、井上 徹¹、境 毅² (1. 広島大学・院先進理工、2. 愛媛大学・地球深部)

11:15 ~ 11:30

[R3-09] Siの固溶がhcp鉄の水素化による体積膨張へ与える効果の探索

「発表賞エントリー」

*森 悠一郎¹、鍵 裕之¹、青木 勝敏¹、柿澤 翔²、佐野 亜沙美³、舟越 賢一⁴ (1. 東大・院理、2. JASRI、3. 日本原子力研究開発機構 J-PARC、4. CROSS)

11:30 ~ 11:45

[R3-10] Sound velocity of hcp-iron to the inner core pressure, and light elements in the inner core

*生田 大穰¹、大谷 栄治¹、福井 宏之^{2,3}、境 毅⁴、石川 大介^{2,3}、パロン アルフレッド^{2,3} (1. 東北大・理・地学、2. 理研、3. JASRI、4. 愛媛大・GRC)

11:45 ~ 12:00

[R3-11] 高温高圧条件下でのFeSの水素化挙動

*高野 将大¹、鍵 裕之¹、森 悠一郎¹、柿澤 翔² (1. 東大・院理、2. JASRI)

12:00 ~ 12:15

[R3-12] $Mn_{3-x}Fe_xO_4$ 固溶体の高圧下での磁性と電気伝導度変化

*山中 高光¹、Rahman Saqib¹、服部 高典²、小松 一生³、平尾 直久⁴、Mao Ho-kwang¹ (1. 中国高圧科学技術研究中心、2. 日本原子力開発機構原子力科学研究所、3. 東京大学理学研究科地殻化学、4. 高輝度光科学研究センター放射利用研究センター)

ジルコンのラマンスペクトルの温度圧力依存性： 水-アルカリケイ酸塩系実験の圧力計としての応用

高橋菜緒子*、小林大輝、鍵裕之(東大・院理)

Pressure and temperature dependence of the Raman spectra of zircon and its application as a pressure sensor in water-alkali silicate systems

Naoko Takahashi*, Hiroki Kobayashi, Hiroyuki Kagi (Grad. Sch. of Sci., Univ. Tokyo)

1. はじめに

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高温高压実験の圧力測定には、光学的手法としてルビーや SrB₄O₇:Sm²⁺ 蛍光法が知られている。しかしながら、これらの物質は高温下で蛍光強度が低下し、水またはアルカリ性水溶液に容易に溶解するため、地殻・上部マントル流体を模擬する高温高压実験に適用できないという問題があった。¹³C ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素 (cBN) などのラマン圧力計も提案されているが、そのラマンシフトの圧力依存性は比較的小さい。そこで Schmidt et al. (2013) [1] は、高温下で流体と反応性が低いジルコンのラマンシフトの温度及び圧力依存性を、常温で 6.6 GPa、常圧で 1000 °C、700 °C で 1.2 GPa まで調べ、ジルコンの SiO₄ 四面体構造の逆対称伸縮振動 ($\nu_3(\text{SiO}_4)$; ~1008 cm⁻¹) のラマンシフト (5.8(1) cm⁻¹/GPa) が圧力計として使えることを示した。この先行研究では、高温下における $\nu_3(\text{SiO}_4)$ ラマンシフトと圧力の関係は、水の均質化温度と水の状態方程式から推定されており、その高压条件は 1.2 GPa に限られていた。そこで本研究は、高温下におけるジルコンのラマンスペクトルの圧力依存性を最高 9 GPa まで調べ、地殻・上部マントル条件に相当する広い温度圧力領域で使えるラマン圧力計としての再構築を試みた。

2. 実験手法

高温高压発生装置には、キュレット径 300 μm のダイヤモンドアンビルを取り付けた外熱式ダイヤモンドアンビルセル (Bassett-type HDAC-V) を用いた。水またはメタノール：エタノール = 4 : 1 混合液を圧力媒体とし、合成ジルコン、ルビー、金粉末をレニウムまたはイリジウムガスケットに封入した。ラマンスペクトルの測定

には、532 nm レーザー、KEK Photon Factory BL-18C に設置された分光器 (Princeton Instruments, SP-2750) を用いた。また金の状態方程式から圧力を計算するために、放射光 X 線を用いてその場粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。常温での圧力はルビー蛍光法により決定し、温度はアンビル先端付近に設置した K-type 熱電対で測定した。

3. 結果と議論

メタノール：エタノール = 4 : 1 混合液を圧力媒体としてルビー蛍光法で測圧 (Piermarini et al., 1975 [2]) を行いながら室温で最高 8.0 GPa まで加圧した結果、圧力- $\nu_3(\text{SiO}_4)$ ラマンシフト関係の線形回帰から 5.57(3) cm⁻¹/GPa が得られた。この値は、先行研究 [1] で最大 6.6 GPa まで加圧した結果と一致した。また、ジルコンの SiO₄ 四面体の対称伸縮 (ν_1 ; ~974 cm⁻¹)、変角 (ν_2 ; ~438 cm⁻¹)、変角または回転 (ν_4 ; ~355 cm⁻¹) に由来するバンドは、それぞれ 5.06(7) cm⁻¹/GPa、1.49(3) cm⁻¹/GPa、4.32 (3) cm⁻¹/GPa を示した一方、~200 cm⁻¹ に現れるバンド (ν_{200}) は -0.51(3) cm⁻¹/GPa と低波数側にシフトした。これらの結果は、 ν_{200} に対する ν_1 、 ν_3 、 ν_4 の相対波数が圧力推定に有用であることを示す。本発表では、高温高压その場 XRD 実験によって決定された圧力を基に、高温下でのジルコンのラマンスペクトルの圧力依存性を議論する。さらに、このジルコン圧力計を使用した水-アルカリケイ酸塩系における外熱式ダイヤモンドアンビルセル高温高压実験への応用について報告する。

Reference: [1] Schmidt et al. (2013) Am. Min., 98, 643-650. [2] Piermarini et al. (1975) J. Appl. Phys., 46, 2774-2780.

Keywords: zircon, Raman spectroscopy, diamond anvil cell, optical pressure scale

*Corresponding author: ntakahashi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

MgSiO₃ の相図

小野 重明 (海洋研究開発機構)

Phase diagram in MgSiO₃

Shigeaki Ono* (JASTEC)

We investigated the phase transitions in MgSiO₃ at high pressures and high temperatures using the multi-anvil press and the synchrotron X-ray diffraction technique. The stability of each phase was determined by observing the powdered X-ray diffraction data and analyzing the recovered samples. The reaction boundaries between high-pressure clinoenstatite and wadsleyite + stishovite and between ringwoodite + stishovite and akimotoite were redetermined. Our results indicated that the triple point of ringwoodite+stishovite-wadsleyite+stishovite-akimotoite estimated in our study was at ~20 GPa and ~1700 K. The revised phase diagram reconciles discrepancies noted with previous studies regarding the phase relation in MgSiO₃.

上部マントルを構成している主要鉱物の一つであるパイロキシンの高温高压条件下での振る舞いを理解することは、マントルのダイナミクスや層構造を理解する上で極めて重要であり、これまで多くの研究がおこなわれてきた。その結果、パイロキシンの相図は、おおそ完成していると思われるが、過去の研究間での矛盾や不確かさが指摘されて、いまだに決着のついていない点がある。本研究では、MgSiO₃ の端成分の注目した研究を行った。MgSiO₃ 端成分系の相図においては、3つの問題が未解決であると考えられている。一つは、低压高温条件下での結晶構造の不確かさである。二つ目は、高压低温条件下で、MgSiO₃ 鉱物が二つの酸化物へ分解することが熱力学的考察から予言されているが、実験において十分な確認ができていないことである。三つ目が本研究のターゲットである高温高压条件下で出現するMg₂SiO₄ 相と SiO₂ 相の2相領域の不確かさである。そこで本研究では、2相領域を精密に決定するために、量子ビームを利用した高温高压その場測定実験を行った。

高压実験では、マルチアンビル型装置を用い、放射光X線粉末回折実験を行った。実験は KEK の PFAR-NE7A ビームラインと SPring-8 BL04B1 ビームラインを利用した。実験方法は、これまで我々のグループが行ってきた方法とほぼ同様の手法である[1,2]。実験の温度圧力履歴は、室温で加圧し、目標圧力に到達した後、加熱を行った。その過程で、試料の粉末 X 線回折データを取得し、安定相の同定を行った。

まず、clinoenstatite が wadsleyite と stishovite へ分解する相境界の精密決定を行った[4]。相境界は、

$$P \text{ (GPa)} = 16.1 + 0.0064 \times (T - 1250) \text{ (K)}$$

と決定された。次に、ringwoodite と stishovite の2相が akimotoite の1相へ反応する相境界を決定した[3]。

$$P \text{ (GPa)} = 22.0 - 0.0012 \times T \text{ (K)}$$

この結果から、ringwoodite と stishovite の2相、wadsleyite と stishovite の2相、akimotoite 1相の3重

点を見積もることができ、その値は約 20 GPa、約 1700 K となった。この値は、過去の研究 (例えば Gasparik, 1989 など) と大きく食い違う。この食い違いは、マントル中の沈み込むスラブのような比較的温度が低い条件では、出現する鉱物が大きく変わってくることを意味するため、正確な相図を知ることは、極めて重要である。

References

- [1] S. Ono et al. (2011) *Phys. Chem. Minerals*, 38, 735-740.
- [2] S. Ono et al. (2013) *Phys. Chem. Minerals*, 40, 811-816.
- [3] S. Ono et al. (2017) *Phys. Chem. Minerals*, 44, 425-430.
- [4] S. Ono et al. (2018) *Am. Mineral.*, 103, 1512-1515.

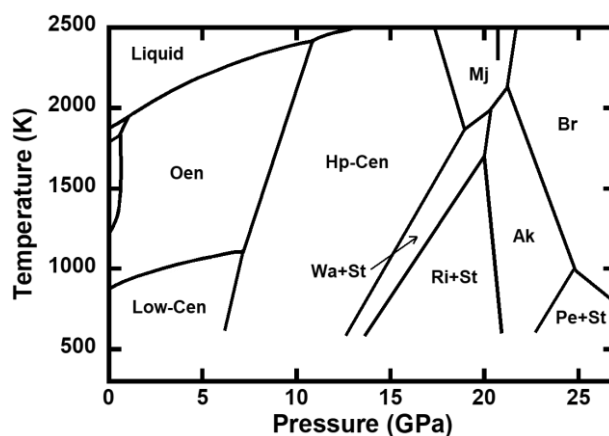


Fig. 1. Revised phase diagram in MgSiO₃ [4]. Abbreviations are Low-Cen, low clinoenstatite; Oen, orthoenstatite; Hp-Cen, high-pressure-clinoenstatite; Wa, wadsleyite; St, stishovite; Mj, majorite; Ri, ringwoodite; Ak, akimotoite; Br, bridgmanite; Pe, periclaise.

Keywords: MgSiO₃, Phase diagram, High pressure

*Corresponding author: sono@jamstec.go.jp

マントルオリビンの非平衡相転移によるせん断不安定化と超塑性： 遷移層スラブの多結晶組織進化とレオロジー

久保友明*, 本田陸人, 後藤祐太, 今村公裕(九大理), 宮原正明(広大理), 肥後祐司(JASRI), 鈴木昭夫(東北大理)

Shear instability and superplasticity induced by the metastable transformation in mantle olivine: Implications for microstructural evolution and rheology of MTZ slab

T. Kubo, R. Honda, Y. Goto, M. Imamura (Kyushu Univ.), M. Miyahara (Hiroshima Univ.), Y. Higo (JASRI),
A. Suzuki (Tohoku Univ.)

1. はじめに

沈み込む海洋プレートはマントル遷移層から下部マントルに至る過程でその強度を失い非地震性化する。そのレオロジー変化は、海溝型逆断層地震の挙動や海溝後退など浅部テクトニクスにも影響を与える。これら遷移層スラブでの軟化や深発地震は、古くからオリビンの相転移が誘起していると提案されてきたが、直接的な実験研究はほとんど行われてこなかった。我々はPF-ARおよび九大に設置したD-111型高压変形装置による実験を中心に、放射光その場観察、AE測定、SEM/TEM観察等からその実証を目指してきた。また岩石レオロジーは多結晶組織に大きく依存するが、主要鉱物の相転移では多結晶組織がリセットされるので、そのカイネティクスに基づく組織進化もあわせて検討している。本発表では、最近の変形相転移実験の結果を報告しつつ、相転移や粒成長カイネティクスも考慮して、遷移層スラブがオリビーンスピネル、ポストスピネル相転移をへて下部マントルに沈み込んでいく際の多結晶組織進化とレオロジーを検討する。

2. オリビーンスピネル相転移のNPL形成によるせん断不安定化と超塑性

冷たいスラブ中心に存在する準安定オリビンは、大過剰圧下の変形場で成長律速の相転移を起こす。それを再現した圧力20GPa、温度600-1250°Cでの一軸圧縮変形実験では、オリビン粒内に母相の結晶方位に依存した単結晶リングウッドイト(Rw)のトポタクティックラメラ(STL)、および母相とインコヒーレントで主応力軸に依存した方向をもつナノ多結晶Rwラメラ(NPL)の2種類のラメラが形成された。このうちNPLは、低温では局所的な超塑性変形により試料のせん断不安定化を誘起し、より高温では二次的な核生成-成長の場となり効率的にバルク試料の超塑性変形を促進させることがわかった。STLとNPLは衝撃変成隕石でも観察されるが、特にNPLが遷移層スラブの深発地震発生とその後のプレート軟化に重要な役割を果たしていると考えられる。

3. 2段階ポストスピネル相転移と共析コロニーの粒状化による超塑性

その後のポストスピネル相転移は、低温ではRw⇒アキモトアイト(Ak)+ペリクレイス(Pc)⇒ブリッジマナイト(Brg)+Pcの2段階で進行する。それぞれ

のカイネティクスをその場観察して定量化した結果、スラブ条件ではこの反応がともに核生成律速で進行し、特に後者の反応では細かいラメラ構造を呈しつつもより粗粒で単結晶的なBrg+Pc共析コロニーが形成されることがわかった。過去のアナログ実験では共析コロニーの転位クリープ変形が起こり軟化しない可能性も指摘されていたが、マントル組成Rwを用いて22-28GPa、800-1400°Cで系統的なポストスピネル変形相転移実験を行ったところ、変形により共析コロニーの粒状化が速やかに進行し、Brgの超塑性による軟化が起こることが示された。より高温で相転移するとPcの強度が支配する超塑性を示す傾向があり、そこでは動的粒成長によるPcの連結が効果的に起こっている可能性がある。

4. 下部マントルスラブの多相粒成長と超塑性変形

超塑性変形する下部マントルスラブでは多相の混合が効率的に起こることが予想される。ポストスピネル相にメジャライトガーネットやダイブマオアイトを加えたパイロライト組成3相および4相の粒成長カイネティクス実験を行い、その結果をZenerの関係に基づいて考察すると、下部マントルスラブの粒径は転位クリープと拡散クリープの境界条件付近となることが予想された。つまり下部マントルスラブは超塑性変形しながらも変形の激しい領域では転位クリープによる流動や選択配向が起こり得る。

このように準安定オリビンを母相とする一連の非平衡相転移と変形の相互作用プロセスを遷移層条件下で直接的に検討した結果、オリビーンスピネル相転移の低温初期段階でせん断不安定化を示すが、その後は速やかに超塑性変形へと移行し、それはポストスピネル共析反応を経ても持続されることが明らかになった。上下マントル境界を通過する遷移層スラブの相転移断層形成と超塑性といった特徴的な変形挙動には非平衡相転移が重要な役割を果たしている。一方で、ここに水が加われば多結晶組織進化は一変するであろう。今後は遷移層スラブの脱水脆性化と加水軟化プロセスについて検討していく。

Keywords: olivine-spinel transformation, post-spinel transformation, deformation, synchrotron radiation

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

相平衡の定義に基づいた高温高圧相転移境界の新しい決定法

石井貴之 (HPSTAR), Artem Chanyshv (BGI), 桂智男 (BGI)

A new approach to determine high pressure-temperature phase boundary strictly based on the definition of phase equilibrium

Takayuki Ishii* (HPSTAR), Artem Chanyshv (BGI), Tomoo Katsura (BGI)

クラペイロンの式は、相転移圧力の温度依存性を表す熱力学的な式である。マントル岩石を構成する鉱物のクラペイロン勾配は、マントルダイナミクスを理解する上で必要不可欠な熱力学的パラメーターの一つである。勾配が正の場合は、マントル対流を促進し、勾配が負の場合は妨げる。

マントル主要構成鉱物のクラペイロン勾配 (例えばオリビン高圧多形のリングウッドイトのブリッジマナイト+ペリクレスへの分解反応、ポストスピネル転移) は、マルチアンビルプレスにより決定されてきた。特に放射光 X 線を用いたその場観察法は、クラペイロン勾配を決定する最も信頼性の高い手法である。この手法で決定された勾配を用いて、マントル構造やダイナミクスが精密に議論されてきた。しかし、先行研究で決定されたクラペイロン勾配値にはばらつきがある。その主な原因として、以下の二つが挙げられる。(1) 加熱中の圧力変化。高温高圧実験において、試料は、最初に室温で目的圧力まで加圧される。この際試料には、機械的圧縮により偏差応力が生じる。この応力は、加熱により緩和されるが、これにより試料の圧力は大きく減少する。また、温度保持中には、高圧セルを構成する物質の熱的軟化や試料の焼結・相転移が起こり、試料圧力が減少

する。一方で、熱圧力の効果により試料の圧力は上昇する。試料圧力は、任意時間中の圧力変化の平均であるため、このような複雑な圧力変化は、試料圧力におおきな誤差を生じさせる。

(2) 遅い相転移反応。多くのマントル主要構成鉱物は、深さと共に再構成型相転移を起こす。この相転移は、比較的低温では必ずしも起こらず、相転移の閾温度以上で反応が始まる。その為、目標温度に達する前に相転移が始まり、相転移温度に誤差を生じる。また、一度再結晶化すると、試料中の欠陥密度が大幅に減少し、反応性が著しく低下するため、目標温度に達する前に結晶化した相は、目標温度に達した後も準安定に残る可能性があり、相安定性の判断に影響を与える。

これらの問題を解決する為、最近我々は、マルチアンビルプレスと放射光 X 線を組み合わせた新しい相境界決定法を開発した。この手法のエッセンスは、温度・プレス荷重一定下かつ低圧相と高圧相の共存下で、各相の X 線回折強度の変化を観測することである。これにより、加熱中の相転移の複雑な圧力変化や速度論的問題を排除し、正確かつ精度の高いクラペイロン勾配を決定することが可能である。本発表ではポストスピネル転移境界決定を具体例として紹介する。

Keywords: Phase transition, phase equilibrium, Clapeyron slope, phase transition kinetics, post-spinel transition

*Corresponding author: Takayuki.ishii@hpstar.ac.cn

非晶質化カインेटクスに基づく 隕石中のブリッジマナイトの残存メカニズムの解明

西真之* (阪大院理)、金子晃大 (愛媛大 GRC)、扇谷碩 (愛媛大 GRC)、
出倉春彦 (愛媛大 GRC)、柿澤翔 (JASRI)、河口彰吾 (JASRI)、小林慎太郎 (JASRI)、
境家達弘 (阪大院理)、近藤忠 (阪大院理)

Survival of bridgmanite in shocked meteorites due to amorphization-induced stress

M. Nishi* (Osaka Univ. Sci.), A. Kaneko (Ehime Univ. GRC), H. Ohgidani (Ehime Univ. GRC), H. Dekura (Ehime Univ. GRC), S. Kakizawa (JASRI), S. Kawaguchi (JASRI), S. Kobayashi (JASRI), T. Sakaiya (Osaka Univ. Sci.), Tadashi Kondo (Osaka Univ. Sci.)

Bridgmanite, the most abundant mineral in the Earth's lower mantle, can be found in meteorites that experienced high shock pressure during parent body impact. However, the presence of bridgmanite in meteorites is unusual because bridgmanite grains should be amorphized under post-shock temperatures at ambient pressure. Here, we report the results of time-resolved synchrotron X-ray diffraction measurements at high temperatures to analyze the amorphization mechanisms and kinetics of bridgmanite. At higher temperatures, our results show that the significant volume expansion due to the amorphization induces static stress that can reach up to ~ 0.5 GPa, which prevents the progress of the amorphization. This time-insensitive amorphization kinetics may have enabled the preservation of bridgmanite in the shocked meteorite that fell on Earth.

はじめに

天体の衝突イベントは瞬間的な高温高压状態を引き起こす。そのため、隕石を構成する鉱物として高压下で熱力学的に安定な鉱物(高压鉱物)が見つかる。高压鉱物の一つであるブリッジマナイト(Brg)は近年隕石中でその存在が認められた。この発見は、隕石の母天体が経験した瞬間的な圧力が Brg の熱力学的安定圧域である 23 万気圧以上に達したことを示唆しており、天体衝突現象の規模を制約するうえで重要な知見を与える。しかし、このような高い圧力状態は数秒のオーダーで解消されるため、Brg が隕石の残留鉱物として残ることは容易ではない。実際、衝突時に生成された高压鉱物は脱圧直後の温度(残留温度)の影響により非晶質化が進行することが知られており、それが隕石中の Brg の存在形態にも反映されている。そこで本研究では、Brg が非晶質化する速度とその温度依存性を定量的に決定し、非晶質化カインेटクスに基づく隕石中の Brg の残存メカニズムを解明するとともに、天体衝突前後の温度圧力履歴を推定するための新しい指標の構築を目的とした。

実験

出発物質である Brg の多結晶はマルチアンビル型高压装置(Orange 3000、愛媛大学)を用いて合成した。非晶質化実験は SPring-8 の BL02B2 で行った。窒素ガス高温吹付装置を用いて温度を制御しつつ、1 秒から 10 秒間隔の X 線回折データを連続的に取得した。

結果

X 線回折ピークの積分強度から、非晶質化割合の変化を計算した (Fig. 1)。温度上昇に伴う格子体積の変化率(熱膨張率)は、非晶質化が起こる 400 K 前後で著しく減少した。これは、非晶質化に伴い Brg 粒子に最大 0.5 GPa 程度の圧力(応力)が発生したこと起因すると考えられる。また、非晶質化割合の時間変化から、発生した圧力が非晶質化の進行を妨げることも見出した。

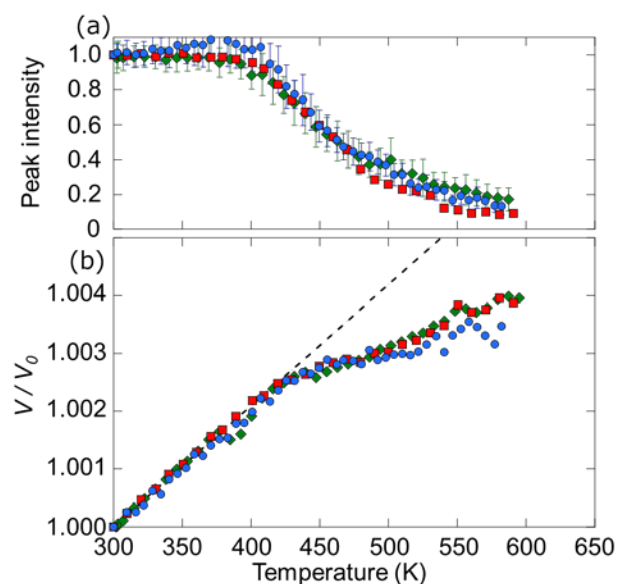


Fig. 1 (a) Bridgmanite peak intensities as a function of the temperature. (b) Relative volume (V/V_0) as a function of the temperature. The dashed line shows the thermal expansion extrapolated from the data below 400 K assuming a linear correlation.

*Corresponding author: nishimasa@ess.sci.osaka-u.ac.jp

Hydrogen and aluminum depletion in bridgmanite coexisting with high-pressure hydrous phases and its geodynamical implications

Eiji Ohtani* (Dept. Earth Sci. Tohoku Univ.) and Takayuki Ishii (HPSTAR)

Discoveries of hydrous minerals in diamond such as phase Egg and phase δ [1, 2] suggest that water is transported into the mantle transition zone and lower mantle. We studied the phase relations of MgO-Al₂O₃-H₂O system under the uppermost lower-mantle conditions and we clarified the partitioning of aluminum and hydrogen between bridgmanite and hydrous minerals such as hydrous phase δ -H solid solution and aluminous hydrous phase D. Bridgmanite coexists with hydrous D and phase δ -H at 25-28 GPa and temperature up to 1100 °C. Hydrous phase D becomes unstable and bridgmanite coexists only with hydrous phase δ -H above this temperature, while hydrous phase δ -H dehydrates up to 1400 °C in this pressure range. Aluminum is strongly partitioned to both aluminous phase D and phase δ -H resulting in alumina depletion in bridgmanite under the wet conditions. Fourier transform infrared spectroscopy indicates that bridgmanite contains undetectable water when it coexists with these hydrous phases, showing strong hydrogen partitioning into hydrous phases, such as phases D and δ -H. This strong partitioning of hydrogen in hydrous phases is consistent with the strong water partitioning into superhydrous phase B and depletion of hydrogen in bridgmanite [3]. Depletion of alumina in bridgmanite changes the phase relations in hydrated slabs, i.e., the pressures of the garnet-bridgmanite which could originate the seismic reflectors at the top of the lower mantle [4]. The post-perovskite transformation boundaries decrease under the wet conditions coexisting with these hydrous phases [5]. The shift of the phase boundary can explain also the depth of the D'' layer which is shallower than the dry post-perovskite boundary in peridotite [6]. The dry nature of bridgmanite coexisting with hydrous phases suggests that bridgmanite cannot be the water reservoir at least in the upper part of the lower mantle and can result in a dry rheology of the wet lower mantle.

References

- [1] Wirth et al. (2007), *Earth Planet. Sci. Lett.* 259, 384–99
- [2] Kaminsky FV. (2017), *The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure*. Cham, Switz.: Springer
- [3] Borfan-Casanova et al. (2003), *Geophys. Res. Lett.* 30, 1905.
- [4] Niu F, Kawakatsu H, Fukao Y. (2003). *J. Geophys. Res.* 108:2419
- [5] Yuan et al. (2019), *Earth Planet. Sci. Lett.* 524, 115714.
- [6] Grocholski et al. (2012). *Proc. Nat. Acad. Sci.* 109, 2275–2279.

Key words: bridgmanite, hydrous phase δ , hydrous phase D, phase relation, lower mantle

*Corresponding author: eohtani@tohoku.ac.jp

口頭講演

R3：高圧科学・地球深部

座長: 川添 貴章(広島大学)、西 真之(大阪大学)

2022年9月18日(日) 09:00 ~ 12:15 B253 (総合教育研究棟 B棟2F)

[座長]

川添貴章：R3-01～R3-06

西 真之：R3-07～R3-12

10:30 ~ 10:45

[2Lecture-201-12-7add]休憩

カルシウムフェライト型 MgAl_2O_4 の熱膨張率の決定

梶谷浩*、郷内芽衣、稲熊宜之（学習院大理）、赤荻正樹（東大院理）

Determination of thermal expansivity of calcium ferrite-type MgAl_2O_4

Hiroshi Kojitani*, Mei Gonai, Yoshiyuki Inaguma (Gakushuin Univ.), Masaki Akaogi (Univ. of Tokyo)

下部マントル条件下において玄武岩の高圧相の一つにカルシウムフェライト型結晶構造を持つ相が出現する。カルシウムフェライト型 MgAl_2O_4 （以降 MgAl_2O_4 CF と表す）は、そのカルシウムフェライト相の主要端成分の一つである。地球深部におけるカルシウムフェライト相の熱力学安定性を評価するためには、 MgAl_2O_4 CF の信頼性の高い熱力学パラメータを決める必要がある。約 26 GPa を超える圧力で安定となるため、一度に高圧合成できる試料量が非常に限られており、熱膨張率や定圧熱容量などの物性は、まだ実測されていなかった。そこで、本研究では、複数回の高圧合成によって得られた MgAl_2O_4 CF について高温下で粉末 X 線回折（XRD）測定を行い、熱膨張率を決定した。

川井型マルチアンビル高圧発生装置を用いて出発物質の MgAl_2O_4 スピネルを 28 GPa、1800°C で 1 時間保持後、急冷回収することにより高圧合成した。5 回の高圧合成実験により、合計約 7 mg の高温 XRD 測定用の MgAl_2O_4 CF を準備した。高温 XRD 測定は、1 気圧下での加熱でも結晶構造が壊れない 673 K 以下で行った。昇温過程と降温過程の両方について、303 K および 323~673 K 間の 50 K 置きの温度で X 線回折プロファイルを取得した。内部標準には Si を用いた。

体積の熱膨張率 α が温度 T の 1 次関数 ($\alpha = a+bT$) であるとし、 $\ln(V/V_0) = a(T-303) + 0.5 \times b(T^2 - 303^2)$ の式を格子体積 V と温度 T のデータに

最小二乗フィットすることにより、熱膨張係数は $a = 2.46(13) \times 10^{-5}$ (1/K), $b = 1.2(3) \times 10^{-8}$ (1/K²) と決定された。ここで、 V_0 は 303 K での格子体積である。図 1 に本研究で得られた α を示す。状態方程式のフィッティングにより求められた Sueda et al. (2009) の α と比較すると、本研究の方が温度依存性は小さい。また、Kojitani et al. (2013) により分光学的情報とグリューナイゼンの関係式を用いて推定された α は、約 400 K 以上の温度において本研究によるものと概ね一致しており、 α の推定方法が妥当であったことを示唆する。

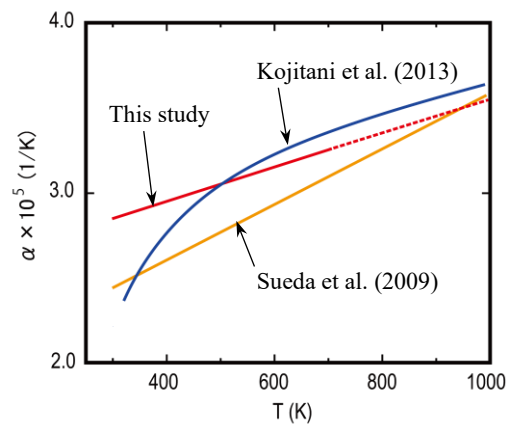


図 1. カルシウムフェライト型 MgAl_2O_4 の熱膨張率の比較.

引用文献

Kojitani et al. (2013), *Am. Mineral.*, 98, 197-206.

Sueda et al. (2009), *Phys. Earth Planet. Inter.*, 174, 78-85.

Keywords: calcium ferrite, MgAl_2O_4 , thermal expansivity, high-temperature X-ray diffraction measurement

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

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）、境毅（愛媛大・地球深部）

Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite

Kazutaka Yamaguchi*, Takaaki Kawazoe, Toru Inoue (Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.)

Takeshi Sakai (Geodynamics Research Center, Ehime 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の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とともに Au カプセルに封入した。高温高压実験は、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 バッファーと Mo-MoO₂ バッファーを用いて制御した。

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。

ウォズリアイトの含水量測定は FTIR を用い

Keywords: Wadsleyite, Ferric iron, Oxygen fugacity

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

て行った。

3. 結果および考察

1500°Cで Re-ReO₂ バッファー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。(図 1)

(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ウォズリアイトの熔融温度は高酸素分圧の影響により低下すると言える。

ウォズリアイトの含水量は 0.4wt%であった。(図 2) ウォズリアイトに 0.4wt%の水が含まれると、本実験の圧力条件では熔融温度が 200°C下がる (Litasov and Ohtani 2003)。よって、含水の効果では本研究の結果を説明することはできないので高酸素分圧の影響で融点が低下したと言える。

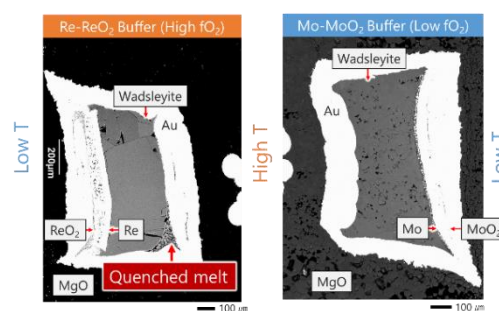


図 1 14.6 GPa、1500°Cの反射電子像

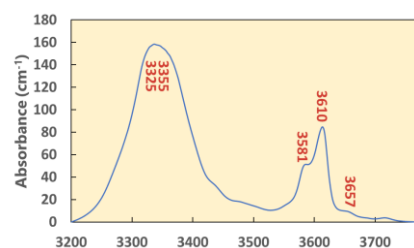


図 2 14.6 GPa、1400°Cの FTIR スペクトル

Si の固溶が hcp 鉄の水素化による体積膨張へ与える効果の探索

森悠一郎* (東大院理), 鍵裕之 (東大院理), 青木勝敏 (東大院理), 柿澤翔 (JASRI),
佐野亜沙美 (日本原子力研究開発機構 J-PARC センター), 舟越賢一 (CROSS)

Investigation of the effect of Si dissolution on the volume expansion by hydrogenation of hcp-Fe

Yuichiro Mori* (UTokyo), Hiroyuki Kagi (UTokyo), Katsutohi Aoki (UTokyo), Sho Kakizawa (JASRI), Asami
Sano-Furukawa (J-PARC Center, JAEA), Ken-ichi Funakoshi (CROSS)

地球核は主に鉄からなる合金であるが、地震波から推定される地球核の密度は、純鉄から予測される値と比較して、有意に小さい(e.g., Dziewonski and Anderson, 1981)。この密度欠損は、軽元素が核へ固溶しているためだとされているが、詳細は明らかになっていない。水素は軽元素の有力な候補の一つで、鉄の格子間に固溶して鉄合金の単位胞を膨張させ、その密度を大幅に低下させる。ここで、水素原子 1 個あたりの体積膨張を示す水素誘起体積膨張係数 (Δv_H) に着目する。 Δv_H は以下の式で定義される。

$$\Delta v_H = \frac{V_{MH_x} - V_M}{Zx} \quad \dots(1),$$

V_{MH_x} は水素化物の単位胞体積、 V_M は水素を含まない系での単位胞体積、 Z は単位胞の中に存在しているホストの原子の数、 x は固溶した水素量である。これまで、高温高压下での中性子回折によって固溶した水素の位置や量が直接的に決定されてきた。しかし、これらの実験のほとんどは、純鉄の水素化物に限られ、他の軽元素が存在することによって鉄の水素化にどのような影響を及ぼすかはわかっていない。我々は水素に加えて、ケイ素に着目して hcp 構造を持った Fe-H-Si 三成分系を対象として、高温高压中性子回折・X 線回折実験を行った。

出発試料として bcc-Fe_{0.95}Si_{0.05} 合金を用いた。先ず、

Keywords: High Pressure Experiments, The Earth's core, Hydrogenation, Light elements

*Corresponding author: mory@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

H を含まない hcp-Fe_{0.95}Si_{0.05} の P - V - T 測定を、SPring-8 BL04B1 で行った。hcp 相安定領域まで加圧したのちに、試料を加熱した。降温過程で 100 K 毎に hcp-Fe_{0.95}Si_{0.05} の単位胞体積を測定し、そこから再度加圧をして以上の工程を繰り返した。得られた P - V - T 関係から、状態方程式を作成し、(1)式右辺の V_M を得る。

一方、水素量の決定のための高温高压下中性子回折実験は J-PARC BL11(PLANET)でおこなった。試料の重水素化のため、加熱によって非可逆的に水素を放出するアンモニアボランをサンプルの上下に入れた。15-16 GPa 付近まで加圧したのちに、昇温して試料を重水素化した。重水素化による体積膨張がおさまったところで、長時間の中性子回折測定を行った。得られた回折プロファイルのリートベルト解析から重水素のサイト占有率を求めた。重水素のサイト占有率は、原子変位パラメータ (Atomic Displacement Parameter) に影響されるため、慎重な解析が必要なことがわかってきた。

本発表では、中性子回折の結果と hcp-Fe_{0.95}Si_{0.05} の P - V - T 関係を比較することで Si を含んだ hcp-Fe 水素化物の水素誘起体積膨張係数を算出し、純鉄の水素誘起体積膨張係数との比較をおこなう。

Sound velocity of hcp-iron to the inner core pressure, and light elements in the inner core

Daijo Ikuta* (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.), Eiji Ohtani (Dept. Earth Sci., Tohoku Univ.),

Hiroshi Fukui (RIKEN / JASRI), Takeshi Sakai, (GRC, Ehime Univ.),

Daisuke Ishikawa (RIKEN / JASRI), Alfred Q. R. Baron (RIKEN / JASRI)

The Earth's inner core is considered to be iron alloys with some light elements. To elucidate the property of the inner core, many lab-based high-pressure experiments toward the inner core conditions had been conducted with using diamond anvil cells. However, there are still many difficulties in stable pressure generation and in-situ observations under the pressure conditions.

In this study, we have conducted sound velocity measurements of hcp-iron with inelastic x-ray scattering (IXS) method to the Earth's inner core pressure by using a newly designed diamond anvil "stepped bevel" type for extreme pressure generations, and the Soller screen system (ref. 1) for reducing noises. The experiments were succeeded to obtained reasonable IXS peaks from hcp-iron (though it is quite close to the IXS peaks from diamond). The experimental density of hcp-iron reached up to 13.87 g/cm^3 , the maximum pressure is about 310-330 GPa, and we succeeded to derive sound velocity of hcp-iron at the Earth's inner core pressures. The relation between density and sound velocity shows a linear relation known as Birch's law even under such extreme pressure conditions. The pure hcp-iron has $4(\pm 2)\%$ higher v_p and $36(\pm 17)\%$ higher v_s at the center of the core, compared to those of the PREM inner core. Combining present results with previous sound velocity measurements (e.g., refs. 2-3), we re-evaluated the pressure and temperature dependence of sound velocity for hcp-iron and its alloys, and estimated that the inner core containing $3(\pm 1) \text{ wt}\%$ silicon and $3(\pm 2) \text{ wt}\%$ sulfur is the best estimate to explain the compressional and shear wave velocities of the PREM inner core.

References:

- [1] Baron et al. *AIP Conf. Proc.* **2054**, 020002 (2019).
- [2] Sakamaki et al. *Sci. Adv.* **2**, e1500802 (2016).
- [3] Sakairi et al. *Am. Min.* **103**, 85-90 (2018).

Keywords: sound velocity, iron, inner core, high pressure, inelastic x-ray scattering

***Corresponding author:** dikuta@tohoku.ac.jp

高温高压条件下での FeS の水素化挙動

高野将大*、鍵裕之、森悠一郎 (東大・院理)、柿澤翔 (JASRI)

Behavior of hydrogenation of FeS at HPHT condition

Masahiro Takano*, Hiroyuki Kagi, Yuichiro Mori (UTokyo), Sho Kakizawa (JASRI)

地球核には H, N, O, C, Si, S などの軽元素による密度欠損が存在すると考えられているが、その存在比は十分に制約されていない。H は高温高压条件下で親鉄性を示し、S は始原的隕石に多く含まれるため、共に核の重要な軽元素候補である。FeS には低圧側に高スピン相、高压側に低スピン相があり、Urakawa et al. (2004)は低スピン相の状態方程式を求めた。これに基づき、Shibazaki et al. (2011)では水素源に LiAlH₄ を用い、FeS IV 相と FeS V 相の水素化による体積膨張を高温高压下での X 線回折測定で観察した。一方、Iizuka-Oku et al. (2021) は Fe, S, SiO₂, Mg(OD)₂ の混合物を用いて中性子回折実験を行い、6.7 GPa、1000 K で Fe の水素化は確認されたが FeS V 相は水素化が確認されず、水素源の違いにより FeS の水素化挙動が異なる可能性が示された。本研究では中性子回折実験で使用されているアンモニアボランを水素源とし、FeS の低スピン相の水素化の挙動を高温高压下における X 線その場観察実験で観察した。

KEK PF-AR NE7 に設置されている高压発生装置 MAX-III に DIA 型ガイドブロックを組み込み、2 段目アンビルに超硬アンビル(TEL = 4mm)を用いた MA6-8 方式で高温高压実験を行った。図 1 に

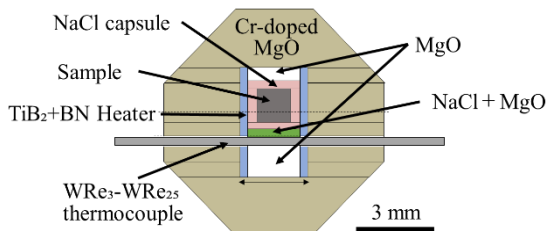


図 1 実験に用いたセルの構成

高压セル構成を示す。出発試料は FeS(troilite)、試料容器は NaCl、ヒーターは TiB₂+BN を用いた。温度は WRe₃-WRe₂₅ 熱電対を用いて測定し、圧力はカプセル外に設置した NaCl に対して Matsui et al. (2012) の状態方程式を用いて求めた。Run-1 で

は水素源としてアンモニアボランを用いて NaCl 水素化実験を行い、Run-2 では水素源を用いずに実験を行った。0-17 GPa、300-1400 K の条件で X 線回折パターンを測定した。

Run -1 では 15 GPa、900 K で FeS IV 相の単位胞体積が時間と共に増加する様子が観察された(図 2)。無水素の FeS IV 相の単位胞体積(Urakawa et al., 2004 及び本研究の Run-2)との比較より、この体積膨張はアンモニアボランから放出された水素による FeS IV 相の水素化だと推測される。今回の実験では荷重一定で昇温・降温を行ったが、水素源の有無に関わらず 15-17 GPa、500-600 K の間で FeS III 相と FeS IV 相の相境界が観察されており、Urakawa et al. (2004)よりも III 相-IV 相の相転移境界が高温側に位置している可能性がある。

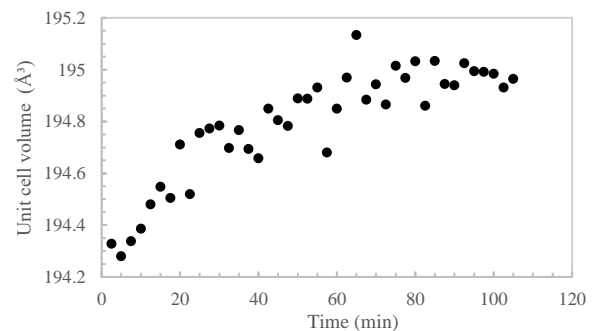


図 2 15-16 GPa、900 K での FeS IV 相の単位胞体積の時間変化

今回の実験では、加圧前から FeS と共に Fe の回折線が観測されたため、出発試料をペレット化する際に Fe が混入した可能性が高い。期せずして Fe-FeS 共存系での水素化を観察したことになるが、出発試料から計算される水素の仕込み量と比較して FeS IV 相に入った水素の量ははるかに少なく、Shibazaki et al. (2011)と比較して 1/10 以下であった。放出された水素の一部は Fe に入った可能性がある。今後は回収試料の SEM 観察を行い Fe の存在量を見積もり、Fe-FeS 間での水素分配を見る予定である。

Keywords: FeS, hydrogenation, high pressure X-ray diffraction, earth's core

*Corresponding author: kowakowayu-ko17@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Mn_{3-x}Fe_xO₄ 固溶体の磁性と電気伝導度の温度と圧力変化

山中高光^{*1,2}, Saqib Rahman¹, 服部高典³, 小松一生⁴, 平尾直久⁵, Ho-kwang Mao¹

¹中国高压科学技术研究中心、²阪大理、³JPARC 原研、⁴東大理 地殻化学、⁵JASRI SPring-8

Pressure dependence of magnetic properties and electrical resistivity of Mn_{3-x}Fe_xO₄ solid solution

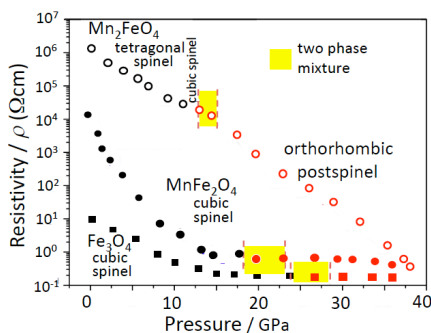
Takamitsu Yamanaka^{1,2}, Saqib Rahman¹, Takanori Hattori³, Kazuki Komatsu⁴, Naohisa, Hirao⁵ and Ho-kwang Mao¹

Neutron diffraction experiments have allowed precise analysis of the Mn_{3-x}Fe_xO₄ structure by virtue of the significant difference in coherent scattering lengths between Mn (-3.73 fm) and Fe (9.54 fm). An Mn_{3-x}Fe_xO₄ spinel solid solution transforms into an orthorhombic postspinel phase. X-ray Mössbauer experiments reveal the distribution of Fe²⁺ and Fe³⁺ at the tetrahedral and octahedral sites in the spinel structure. MnFe₂O₄ and Mn₂FeO₄ are ferrimagnetic under ambient conditions. The high-pressure postspinel polymorph is paramagnetic. Electrical conductivity shows metallization in postspinel from semiconductor under extreme conditions.

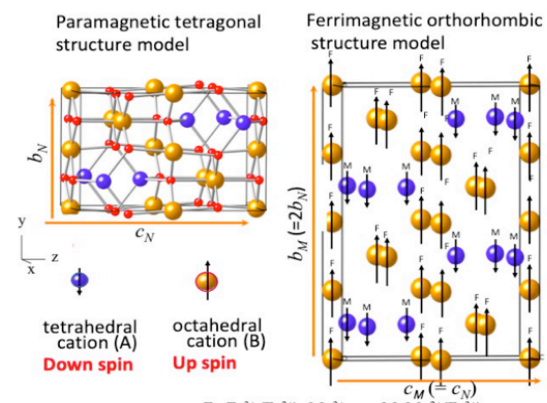
地球磁場の反転の研究のためFeイオンを含む酸化物スピネルの陽イオン分布の高圧下での研究が重要である。多くは遷移金属イオンを固溶するが、X線原子散乱因子が極似している。Mn_{3-x}Fe_xO₄ 固溶体の構造解析で、X線散乱因子はFe(26)、Mn(25)であるが、中性子散乱振幅はMn(-3.73 fm)とFe(9.54 fm)で散乱能が著しく異なり、中性子回折構造研究や磁気散乱観測に非常に有意義である。JPARC PLANETで、1200°Cで40GPa高圧までの実験を行った。磁性と電気伝導度の圧力変化測定のために、⁵⁷Fe isotope をドーピングしたMnFe₂O₄とMn₂FeO₄スピネル試料を合成し、SPring-8 BL-10XUでの高圧下でのX線Mössbauer実験をおこなった。スピネル固溶体は全領域で高圧相のポストスピネルに転移する。Fe²⁺とFe³⁺分布を解明し、内部磁場(微細構造)の測定をした。スピネルの相はフェリ磁性で、ポストスピネル相は常磁性に転移する。

またスピネルの電気伝導度の温度と圧力変化を測定した。スピネル相は半導体で電気伝導は六配位位置の電子の超交換ホッピングによって行われる。Fe²⁺とFe³⁺の電荷移動を示し、従ってMnFe₂O₄がMn₂FeO₄に比して高い導電性を示す。

ポストスピネル相は加圧により半導体から金属転移することが証明出来た。またDFTとDFMT計算を用いてMn₂FeO₄ポストスピネルの26.8GPaの電子状態が金属化している事を確認した。



電気伝導度の圧力変化



MnFe₂O₄スピネルのパラ磁気構造とフェリ磁気構造

MnFe₂O₄スピネルのパラ磁気構造とフェリ磁気構造

Keyword: Fe_{3-x}Fe_xO₄ solid solution, neutron diffraction, magnetic transition, electrical conduction, high-pressure physical property

Corresponding author: t.yamanaka@cap.ocn.ne.jp