

口頭講演 | R3：高圧科学・地球深部

■ 2023年9月16日(土) 9:00 ~ 12:00 | 822 杉本キャンパス

R3：高圧科学・地球深部

座長:川添 貴章(広島大学)、境 毅(愛媛大学)、西 真之(大阪大学)

9:00 ~ 9:15

[R3-01] 第一原理計算によるアンチゴライトのポリソマティズムの研究

*土屋 旬¹、井上 紗綾子¹、溝口 大河¹ (1. 愛媛大学)

9:15 ~ 9:30

[R3-02] Alの固溶による斜方輝石の含水メカニズムの変化

*櫻井 萌¹、佐久間 博²、辻野 典秀³、高橋 栄一⁴、河村 雄行⁵ (1. 岡山大学、2. NIMS、3. JASRI、4. 広州地球化学研究所、5. 東工大)

9:30 ~ 9:45

[R3-03] スティショバイトにおける水素とアルミニウムの存在状態：多核種NMR及び第一原理計算による新知見

*薛 献宇¹、神崎 正美¹ (1. 岡山大・惑星研)

9:45 ~ 10:00

[R3-04] ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響の解明と生成したメルトの化学組成

「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・院先進理工、2. 愛媛大学・地球深部)

10:00 ~ 10:15

[R3-05] FeTiO₃ ilmeniteの電気伝導度の圧力変化、陽イオン席の圧縮率とスピン状態の圧力変化*山中 高光¹ (1. 中国高圧科学技術研究中心)

10:15 ~ 10:30

[R3-06] マントル遷移層から下部マントル最上部における MgO-SiO₂-H₂O 系の熔融関係について*井上 徹¹、奥村 晃太¹、川添 貴章¹、柿澤 翔²、野田 昌道³、入船 徹男⁴、新名 亨⁴ (1. 広島大・院先進理工、2. JASRI、3. デラウエア州立大、4. 愛媛大GRC)

10:30 ~ 10:45

[3Lecture-301-11-7add] 休憩

10:45 ~ 11:00

[R3-07] 高圧高温実験から予測されるマントル遷移層でのマグマの含水量プロファイル

「発表賞エントリー」

*江木 祐介¹、井上 徹¹、奥村 晃太¹、川添 貴章¹ (1. 広島大・院先進理工)

11:00 ~ 11:15

[R3-08] フェロペリクレース中の鉄-スピン転移に伴う弾性異常の検出：GHz-DAC音速測定法による再検討

*加藤 拓人¹、米田 明¹、近藤 忠¹、山崎 大輔² (1. 阪大・院理、2. 岡大・惑星研)

11:15 ~ 11:30

[R3-09] 核・マントル境界における水と鉄の交換反応

「発表賞エントリー」

*河野克俊¹、西真之¹、柿澤翔²、井上徹³、桑原秀治⁴、近藤忠¹ (1. 阪大・院理、2. JASRI、3. 広大・院理、4. 愛媛大・GRC)

11:30 ~ 11:45

[R3-10] Siがもたらす鉄の水素化による体積膨張増加と地球核推定水素量への影響

「発表賞エントリー」

*森悠一郎¹、鍵裕之¹、青木勝敏¹、高野将大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)

11:45 ~ 12:00

[R3-11] 高温高圧下における Fe_2SiO_4 アーレンサイトのポストスピネル転移

*赤荻正樹^{1,2}、宮崎奈月¹、田島太亮¹、糀谷浩¹ (1. 学習院大・理、2. 東大院・理)

[zoom] Zoom

第一原理計算によるアンチゴライトのポリソマティズムの研究

First-principles investigations of the polysomatism of antigorite under pressure

*土屋 旬¹、井上 紗綾子¹、溝口 大河¹

*Jun TSUCHIYA¹, Sayako Inoue¹, Taiga Mizoguchi¹

1. 愛媛大学

1. Ehime University

蛇紋岩は、かんらん岩と沈み込むスラブ中の含水鉱物の分解によって放出される水との反応によってマントルウェッジで形成されることが知られている [e.g. Schmidt and Poli, 1998]。部分的に蛇紋岩化したかんらん岩はマントルウェッジの重要な水の貯蔵庫である可能性があり、蛇紋岩の脱水は島弧火山の生成に重要な貢献をしていると考えられている。このことは、稍深発部地震との関連でも広く研究されている [例えば Irifune et al., 1996]。

地球内部への水の輸送過程を調べるためには、アンチゴライトの熱力学的安定性と弾性特性を明らかにする必要がある。アンチゴライトは蛇紋石の高温多形であり、沈み込み帯における重要な含水鉱物である。この相は圧力と温度の条件によってポリソマティズムを示すことが報告されている。これまでの電顕観察により、 m 値 ($m = a$ 軸に沿った波長における SiO_4 四面体の数) が圧力・温度によって増減することが報告されている [e.g. Wunder et al. 2001]。しかし、沈み込む海洋プレートの圧力・温度条件に沿ったアンチゴライトの安定なポリソームに関する構造的・熱力学的な裏付けは十分ではない。

本研究では、いくつかの異なる m 値を持つアンチゴライトの構造と弾性を第一原理計算によって調べ、沈み込む海洋プレートにおけるアンチゴライトの安定なポリソームについて議論する。

キーワード：第一原理計算、アンチゴライト

Keywords: ab initio calculation, antigorite

Alの固溶による斜方輝石の含水メカニズムの変化

The change in the hydrous mechanism of enstatite with Al incorporation

*櫻井 萌¹、佐久間 博²、辻野 典秀³、高橋 栄一⁴、河村 雄行⁵

*Moe Sakurai¹, Hiroshi Sakuma², Noriyoshi Tsujino³, Eiichi Takahashi⁴, Katsuyuki Kawamura⁵

1. 岡山大学、2. NIMS、3. JASRI、4. 広州地球化学研究所、5. 東工大

1. Okayama Univ., 2. NIMS, 3. JASRI, 4. GIG, CAS, 5. Tokyo Tech.

1. 目的

無水鉱物中に水はOH基として取り込まれ、極微量でも鉱物物性に大きな影響を与えることから、盛んに研究が行われている。特に、上部マントルの主要鉱物である斜方輝石(Orthopyroxene: 以下Opx)はAl濃度の増加に伴い飽和含水量が増加することが知られている(Rauch and Keppler, 2002)。しかし、Alを固溶することで水素の置換様式がどのように変化し、飽和含水量が増加するのかは未だ明らかではない。そこで本研究では、実験から得られたIRスペクトルと、計算から得られた振動数・強度比をもとに再現したIRスペクトルを比較することで、Opx中の水素原子がどのような置換反応により取り込まれるかを決定し、Opxの含水メカニズムがAlの固溶でどのように変化するかを考察した。

2. 方法

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算により、様々な位置に水素を配置したOpx中のOH伸縮振動を求め、高温高圧実験(Sakurai et al., 2014)で得られたIR吸光スペクトルとの比較を行った。ユニットセルは $a = 18.233 \text{ \AA}$, $b = 8.8191 \text{ \AA}$, $c = 5.1802 \text{ \AA}$ の直方体(Demelza et al., 1994)、K点メッシュは $1 \times 2 \times 4$ 、価電子のみをあらわに扱う擬ポテンシャル法を採用し、平面波のカットオフエネルギーは40 Ryとした。電子の交換相関項の近似は一般化された勾配近似(GGA-PBE)を用いた。計算コードにはQuantum-ESPRESSO(Giannozzi et al., 2009)を用いた。Opxは、結晶構造の対称性によって、2種の SiO_4 四面体(それぞれT1, T2 siteと呼ばれる)と2種の MgO_6 八面体(それぞれM1, M2 site)と区別でき、 SiO_4 四面体が単鎖構造をなしている。本研究では(1)T2 siteのSiを4個のHで置換した構造、(2)M1またはM2 siteのMgを2個のHで置換した構造、(3)T2 siteのSiをAlとHで置換した構造、(4)M1とM2 site2個のMgをAlとHで置換した構造、および(5)(1)のうち1種類と(3)を同一セル中で同時に置換した構造を考え、それぞれの全エネルギーとOH伸縮振動・強度比を計算した。スペクトルの分布にはガウシアン分布を使用した。

3. 結果・考察

Al-free Opxでは、高波数のピーク($>3450 \text{ cm}^{-1}$)は主に(1) Si \rightarrow 4Hの置換反応によって得られ、(2) Mg \rightarrow 2Hの置換からは 3400 cm^{-1} より小さい波数しか得られないことが分かった。一方OpxがAlを固溶するとき、水素とともに置換反応を生じる(4) 2Mg \rightarrow Al+Hの置換が新たに可能になり、この構造から得られる波数は実験から得たIRスペクトルの最強線($\sim 3575 \text{ cm}^{-1}$)を再現した。さらに、OpxがAlを固溶するとき、周囲の電子状態の変化を考察するため、LUMOを計算した。結果、(3) Si \rightarrow Al+Hの置換によってOpxがAlを固溶するとき、近傍のT2 siteの反応性が上がることが分かった。この結果は、反応性の上昇したT2 siteにおいて、新たに(1) Si \rightarrow 4Hの置換が生じる(5)のペアの置換が起こりうることを示唆する。つまり、本研究から得られた結果は、Alの固溶により含水メカニズムに変化が生じ、含水量の大幅な増加が生じたことを示すものであり、化学組成の変化が含水量に与える影響が理論的に明らかになった。今回明らかになったAlを伴う含水メカニズムが、ほかのマントル鉱物中でも生じると、ブリッジマナイトを含むAlを固溶するマントル鉱物は大きな水溶性を持つ可能性がある。

キーワード：含水メカニズム、密度汎関数理論、赤外分光
Keywords: Hydrous mechanism, DFT calculation, FT-IR

スティショバイトにおける水素とアルミニウムの存在状態：多核種 NMR及び第一原理計算による新知見

H and Al incorporation mechanisms in stishovite: New insights from multi-nuclear NMR and first-principles calculation

*薛 献宇¹、神崎 正美¹

*Xianyu XUE¹, Masami Kanzaki¹

1. 岡山大・惑星研

1. Okayama University

Alを含むスティショバイトは沈み込み帯の海洋玄武岩物質において、水の重要なキャリアとして注目され、一部の観測された地震波速度異常に寄与することが推定されている。HとAlの溶存がスティショバイトの物性にどのような影響を及ぼすかを知る上では、これらの元素の溶存状態を明らかにする必要がある。これまでの研究からはほとんど、H/Al比が1を大きく下回ることが報告され、Al+HによるSiのカップリング置換のほか、酸素欠陥を伴う余分なAlの存在が推定された。しかし、このような置換機構を裏付ける直接的な根拠が乏しかった。本研究では、Xue et al. 2006 *Am Mineral* 91, 850-861で報告された、0.95SiO₂・0.05AlOOH組成の出発物質から、18 GPa、1800Cで合成した含水スティショバイト試料を用いて、詳細な¹H MASとstatic NMR, ²⁷Al MAS と 3QMAS NMR, ¹H-²⁹Si と ¹H-²⁷Si CPMAS NMR測定を行った。NMR測定は、Bruker Avance NEO 400 NMR装置及び3.2 mm HX MAS NMRプローブを用いた。また、スペクトル解釈を支援するため、第一原理計算により、さまざまなAl+HによるSiのカップリング置換、及び2Al+酸素欠陥による2Siの置換を含むスティショバイト構造モデルのエネルギーとNMRパラメータの計算を行った。計算は、Quantum-ESPRESSO package (v.7.0)を用いて、GIPAW法で行った。NMR測定からは、サンプルは約0.3 wt%の水を含むスティショバイトとAl₂O₃コランダム相が共存することが分かった。含水スティショバイト相からは、9.4 ppm付近の¹H MAS NMR ピーク、6配位Siに由来する-191 ppm付近の（高い化学シフト側の弱い肩をもつ）¹H-²⁹Si CPMAS NMR ピーク、及び6配位Alに由来する1.9 ppm付近の¹H-²⁷Al CPMAS NMR ピークが観測された。これらの¹H, ²⁷Al, ²⁹Si NMR スペクトルの特徴は、いずれも第一原理計算によるAl+HによるSiのカップリング置換モデルの結果と調和する。2Al+酸素欠陥による2Siの置換により生じると予想される、5配位Al（計算値：²⁷Al化学シフト：42~46 ppm, C_Q: 6.0~9.4 MHz）、5配位Si（²⁹Si化学シフト計算値：-125~-130 ppm）、または4配位Si、Alは、いずれも観測されていない。従って、本研究から、従来で推定されたスティショバイトにおけるHとAlの溶解機構の一般化の再考の必要性が示唆された。ラマンやEPMA測定も計画中であり、最新結果は学会当日に発表する。

キーワード：水、スティショバイト、核磁気共鳴法、第一原理計算、アルミニウム

Keywords: water, stishovite, NMR, first-principles calculation, aluminum

ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響の解明と生成したメルトの化学組成

Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite and chemical composition of the generated melts

*山口 和貴¹、川添 貴章¹、井上 徹¹、境 毅²

*Kazutaka YAMAGUCHI¹, Takaaki Kawazoe¹, Toru Inoue¹, Takeshi Sakai²

1. 広島大・院先進理工、2. 愛媛大学・地球深部

1. Hiroshima Univ. Adv, 2. Ehime Univ. Geodynamics

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と生成したメルトの化学組成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13.7~16.6 GPaで1300°Cと1600°Cの条件で行った。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、微小領域X線回折法と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を用いて行った。

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)。ウォズリアイトの含水量は約0.2~0.4 wt%であった。ウォズリアイトに0.4 wt%の水が含まれると、本実験の圧力条件では熔融温度が約200°C下がる (Litasov and Ohtani 2003)。よって、含水のみの効果では本研究の結果を説明することはできないため高酸素分圧の影響で融点が低下したと言える。本実験で生成したメルトの化学組成は16.6 GPa、1500°Cの条件ではFe/(Mg+Fe)=0.18(1)、14.6 GPa、1500°C及び1600°Cの条件ではFe/(Mg+Fe)=0.19(1)であった。一方、固相のFe/(Mg+Fe)は0.091(3)~0.095(3)であった。出発物質の組成はFe/(Mg+Fe)=0.1であるため、今回の結果は、熔融組織から見出すことのできる熔融度が極めて低いという観察結果と一致する。すなわち、本研究の結果は1500-1600°Cでの高酸素分圧下での平衡なMg₂SiO₄-Fe₂SiO₄系熔融固溶体ループが観察できていると考えることができる。15-17 GPaにおける低酸素分圧下、すなわちFe³⁺が寄与しない条件での熔融固溶体ループのデータがないため現時点で直接の比較ができないが、Ohtani et al. (1998)の8.5 GPaの相図より推定することは可能である。この考察によると、高酸素分圧すなわちFe³⁺の影響により、Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄系熔融固溶体ループがFe成分の増加に伴い大きく温度低下している可能性が見いだされる。今後は、低酸素分圧下での熔融の様子との直接比較が必要であると考えられる。

キーワード：ウォズリアイト、3価の鉄イオン、酸素フィガシティー、熔融温度、マントル遷移層

Keywords: Wadsleyite, Ferric iron, Oxygen fugacity, Melting temperature, Mantle transition zone

FeTiO₃ ilmeniteの電気伝導度の圧力変化、陽イオン席の圧縮率とスピン状態の圧力変化

Anisotropic electrical resistivity in FeTiO₃ ilmenite, compressibility and spin state under high pressure.

*山中 高光¹

*Takamitsu YAMANAKA¹

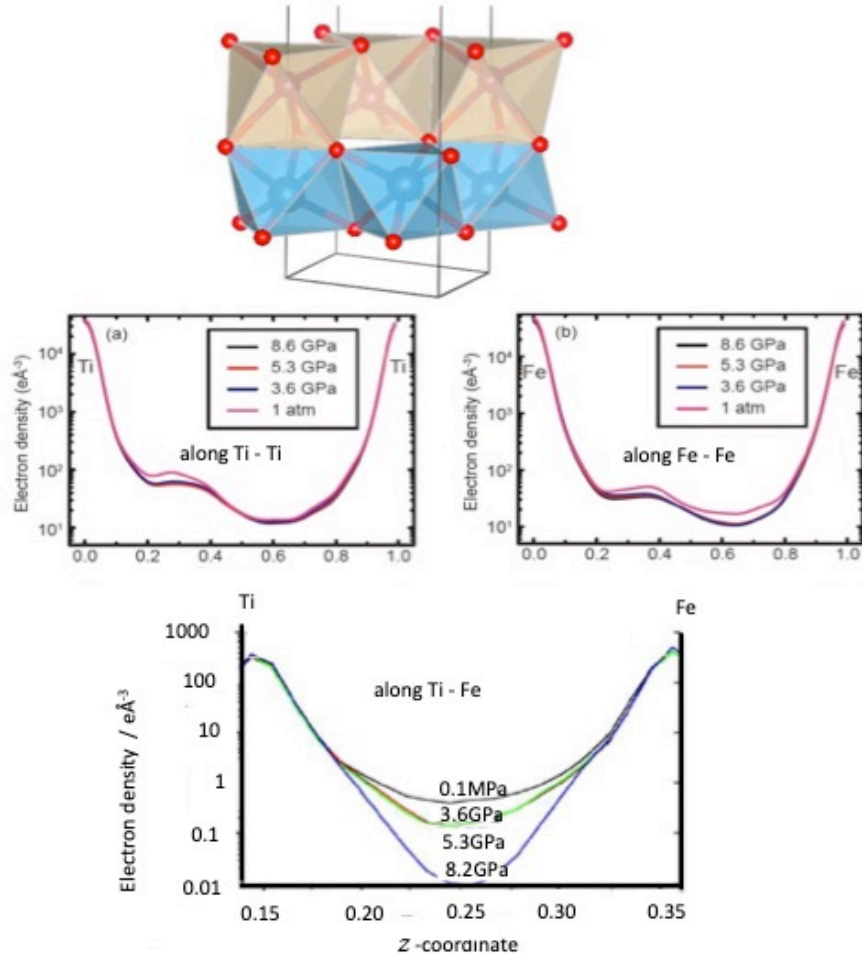
1. 中国高圧科学技術研究中心

1. Chinese HPSTAR

緒言 1950代に、磁性を示すFeイオンを含む鉱物がgeochronological studyやplate tectonics research が研究された (Ishikawa et al. 1958; Akimoto et al. 1951; Syono et al. 1981) .その後、ダイヤモンドアンビル、マルチアンビルの開発に伴ってこれら鉱物のphase studyや物性測定が精力的に行われてきた (Fei et al. 1999; Mao et al. 1974). また誘電体、半導体、金属などの構造物性は温度、圧力に即応して変化するが、それらは電子状態の格子力学的な効果、格子振動、原子間の電子密度、電子状態の変化に起因している。FeTiO₃ イルメナイトは、陽イオン間の電子ホッピングの圧力効果、電気伝導の異方性を把握するために、高圧中性子回折で正確な陽イオン分布解析から電荷移動の機構の解明を行った。**試料合成** FeTiO₃の単結晶(8mm x 30mm)はFZ法で合成した。粉末試料は酸素分圧を制御し1300°Cで48時間の焼成を4回繰り返した。分析と試料の均質はEPMAで確認した。**高圧電気伝導測定** DACを用いた4端子法で単結晶の方位をc軸の並行と垂直方向で、室温で1atm ~12GPaまでの高圧での電気伝導度の測定を行った。**高圧中性子回折実験** FeTiO₃ ilmenite (R3₂)はFeとTiは6配位で、それぞれ独立した層構造をし、高圧相の斜方晶perovskite構造 (Pnma)に25.2 GPaで転移する。しかし降圧過程ではilmenite構造に戻らず、LiNbO₃構造 (R3)に転移することが知られている。X線の原子散乱因子はFe(26), Ti(22)で散乱能に差がないが、中性子散乱断面積はFe(9.54fm)とTi(-3.30fm)で大きな差があるため、Ilmenite構造での陽イオン分布が正確に決定できた。J-PARCのパルス中性子源を用いて28 GPaまで高圧回折実験を行った。**結果と考察**c軸に垂直方向の電気伝導度は単調に上昇し、c軸に並行な方向の伝導度は6 GPaで減少し8 GPaでまた加圧により上昇した。FeTiO₃はFeO₆とTiO₆の8面体が層構造をしており、それらは圧縮率が異なり、前者は圧縮されやすい。しかし構造転移は認められない。c軸に方向の層間のFe-Tiの原子間距離は層内のFe-Fe, Ti-Tiの原子間距離より著しく短い。Fe-Ti間の電子超交換がFeTiO₃の電気伝導度の異方性の起因になっている。過去に行った(Yamanaka, T. et al. PCM, 2007). FeTiO₃のMEM解析から高圧になると電子がFe, Tiのイオンに局在化を増す (Figure)。Fe₂TiO₄やFe₂SiO₄のXESで高圧実験を行った(Yamanaka et al.2013).high-spin 状態かintermediate-spin状態に15GPa近傍で徐々に転移していくことを確認した。 S. Akimoto, (1951). Journal of geomagnetism and geoelectricity, 3(3-4), 47-58. Y. Ishikawa Jour. Phys. Soc. Jpn. **13**, 37-42 (1958). Y. Syono, H. Takei and A. Ito. Physics and Chemistry Minerals. **7**,82-87 (1981).H.K. Mao, Takahashi T, Bassett WA, Kinsland GL, Merrill L (1974) . J Geophys Res 79:1165-1170Y. Fei, D.J. Frost, Prewitt, C. and Hauserman, D. Amer Miner (1999)T. Yamanaka, Y. Komatsu and H. Nomori Phys. Chem. Minerals **34**, 307-318, (2007)T. Yamanaka, A. Kyono, Y. Nakamoto, Y. Meng, S. Kharlamova, V.V. Struzhkin and H.k. Mao. American Mineralogist **98**, 736-744 (2013)

キーワード : FeTiO₃ イルメナイト、高圧中性子回折実験、電気伝導度測定、異方性電子超交換、電子動径分布

Keywords: FeTiO₃ ilmenite, high-pressure neutron diffraction, electrical resistivity measurement, anisotropic electron super exchange, electron radial distribution



マントル遷移層から下部マントル最上部における MgO-SiO₂-H₂O 系の溶融関係について

Melting relations at the mantle transition zone to uppermost lower mantle in the MgO-SiO₂-H₂O system

*井上 徹¹、奥村 晃太¹、川添 貴章¹、柿澤 翔²、野田 昌道³、入船 徹男⁴、新名 亨⁴

*Toru INOUE¹, Kota OKUMURA¹, Takaaki KAWAZOE¹, Sho KAKIZAWA², Masamichi NODA³, Tetsuo IRIFUNE⁴, Toru SHINMEI⁴

1. 広島大・院先進理工、2. JASRI、3. デラウェア州立大、4. 愛媛大GRC

1. Hiroshima Univ.y, 2. JASRI, 3. Delaware State Univ., 4. Ehime Univ. GRC

1. はじめに

近年の地震学的観測から、660 km 地震波速度不連続面直下に低地震波速度領域の存在が明らかにされており(Schmandt et al., 2014)、下部マントル最上部付近でのマグマの生成の可能性が指摘されている。これまでの研究から、水は生成されるマグマの組成を大きく変化させることが明らかにされている。

含水条件下では、Mg₂SiO₄ olivine は約 8 GPa 以上で不一致融解し Mg/Si>2 の MgO に富んだ方向のマグマが生成され(Inoue, 1994)、さらにマントル遷移層条件下(約 15 GPa)になると MgSiO₃ clinoenstatite でさえも不一致融解し MgO に富んだ方向のマグマを生成し、SiO₂ stishovite を晶出することが明らかにされている(Yamada et al., 2004)。

無水条件下では MgSiO₃ clinoenstatite は一致融解するため、含水条件と無水条件で生成されるマグマの組成は著しく異なる。では、15 GPa から 25 GPa の下部マントル最上部付近で生成させる含水マグマの組成はどうであろうか。加えて、マグマ中の含水量はどの程度であろうか。

これらの疑問を解決するべくマントル遷移層から下部マントル最上部条件下で、MgSiO₃-H₂O 系で高温高圧実験を行った。そして、その結果からMgO-SiO₂-H₂O系の溶融相平衡図を作成し、考察を行った。特にマグマ中の含水量の算出については、今までの推定よりも定量的に決定できるように各種考察を行った。

2. 実験方法

高温高圧実験には川井型 600 ton (広島大学設置) 及び 3000 ton (愛媛大学設置) 高圧発生装置を使用した。マントル遷移層から下部マントル最上部条件を再現するため圧力は約 15.5 GPa と 25 GPa に固定し、温度は 1200 から 1800°C の範囲で実験を行った。出発物質には、マントルの主要構成鉱物 MgSiO₃ に水を加えた含水量 8.2 wt% と 15.2 wt% の 2 種類を用意した。マグマおよび共存する固相の化学組成(ただし、H₂O を除く)は EPMA を用いて明らかにした。そしてその化学組成からマスバランス計算により固相及びマグマ(液相)の構成比、すなわち溶融度を求めた。この結果を用いてマグマ中の含水量を計算した。

3. 結果及び考察

図1に本研究から明らかとなったMgSiO₃-H₂O系で生じる含水マグマの15.5 GPa と 25 GPaでの共融線を示す。高圧含水条件下ではMgSiO₃ bridgmaniteは、stishoviteとliquidに不一致融解を起こし、無水条件下での融解関係とは大きく異なることが理解できる。

Inoue (1994) 及び Yamada et al. (2004) より約8 GPa以上の圧力条件ではMgOに富んだマグマが生成され、この傾向は15 GPaまで続くと報告された。本研究から共融線は更にMgOに富む方向へとシフトすることが25 GPaまでで示され、このMgOに富む傾向はさらに高圧下まで続くことが確認できた。

参考文献

- [1] B. Schmandt et al.: Science, **344**, 1265-1268 (2014)
 [2] T. Inoue: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **85**, 237-263 (1994)
 [3] A. Yamada et al.: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **147**, 45-56 (2004)

キーワード : MgO-SiO₂-H₂O 系、溶融関係、マントル遷移層、下部マントル、含水マグマ

Keywords: MgO-SiO₂-H₂O system, Melting relations, mantle transition zone, lower mantle, hydrous magma

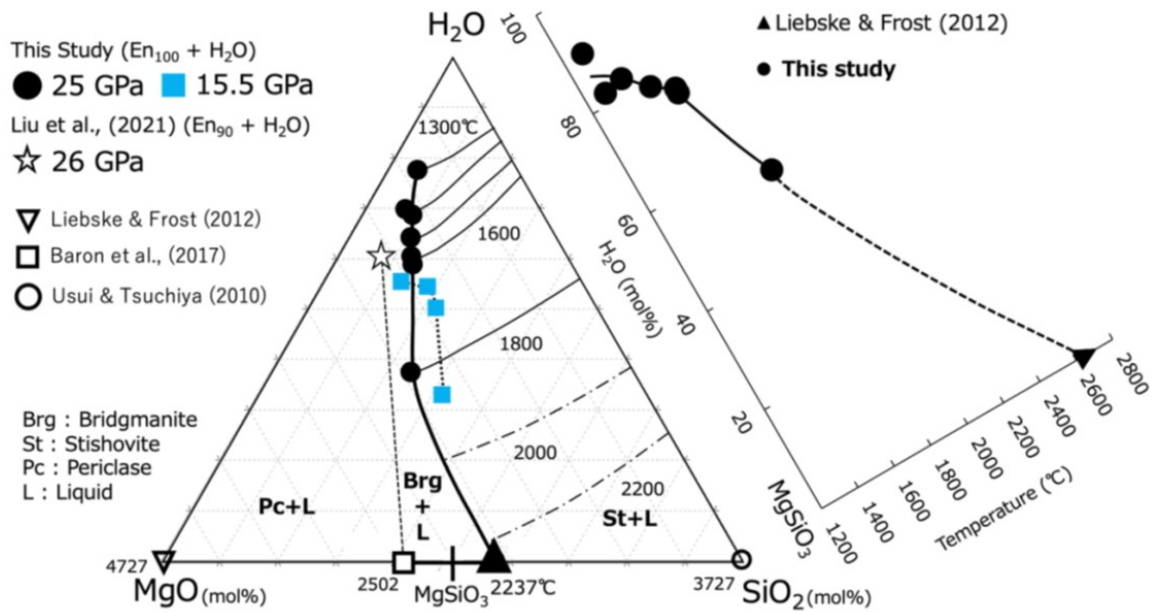


図 1. MgO-SiO₂-H₂O 系における共融線 (15.5 GPa (点線), 25 GPa (太線))。細線は等温線。
 (Brg : Bridgmanite, St : Stishovite, Pc : Periclase, L : Liquid)

口頭講演

R3：高圧科学・地球深部

座長:川添 貴章(広島大学)、境 毅(愛媛大学)、西 真之(大阪大学)

2023年9月16日(土) 09:00 ~ 12:00 822 (杉本キャンパス)

10:30 ~ 10:45

[3Lecture-301-11-7add]休憩

高圧高温実験から予測されるマントル遷移層でのマグマの含水量プロフィール

Water content profile of magma in the mantle transition zone predicted from high-pressure, high-temperature experiments

*江木 祐介¹、井上 徹¹、奥村 晃太¹、川添 貴章¹

*Yusuke Egi¹, Toru Inoue¹, Kota Okumura¹, Takaaki Kawazoe¹

1. 広島大・院先進理工

1. Hiroshima Univ. Sci.

近年、地球内部での水の影響についての議論が活発に行われている。特にマントル遷移層においては、卓越する鉱物である wadsleyite 及び ringwoodite 中に最大 3 wt% の水が固定され得ることが知られており、水が貯蔵されている可能性が指摘されている。地球深部鉱物における水の影響の中で、特に重要なものとして鉱物の融点降下がある。含水スラブの沈み込みに伴う含水鉱物の脱水分解反応、それに起因した含水マグマ（島弧マグマ）の生成はその一例である。マントル遷移層に存在する水は、同様に地球深部でのマグマの生成を促進する可能性が考えられる。しかし、マントル遷移層領域での含水マグマの研究はあまり系統的には行われておらず、化学組成やその含水量などは十分に明らかにされていない。このようなデータは、地球内部でのマグマの挙動について理解するために非常に重要なパラメーターである。本研究ではマントル遷移層条件下での高温高圧実験により含水マグマを生成し、各種分析を行うことによりその特徴を明らかにすることを試みた。

高温高圧実験は広島大学及び愛媛大学設置の川井型 600, 3000 ton マルチアンビル型高圧発生装置を用いて行った。温度圧力条件はマントル遷移層程度の条件を想定し、温度 1125 - 1800°C、圧力 14 - 25 GPa で行った。出発試料はモデルマントル物質である pyrolite 組成に水を加えた試料を用意し、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂SiO₄、CaSiO₃、MgO、Mg(OH)₂ の粉末試料を調合したものを使用した。試料の含水量は 8.3 wt% と 14.8 wt% の 2 種類を用意した。含水量の違いは MgO と Mg(OH)₂ の量比で調整した。実験試料は急冷回収後、鏡面研磨をし、反射電子像で組織観察を行い、EPMA を用いて各固相及び液相（マグマ）の急冷結晶の化学組成を測定した（ただし H₂O は除く）。また XRD を用いて固相の同定を行った。そして測定した化学組成値からマスバランス計算を用いて各固相の割合及び液相（マグマ）の割合（溶融度）を求めた。さらに含水鉱物の含水量を EPMA トータル欠損から推定し、マグマ中の含水量をマスバランス計算から得られた溶融度を用いて算出した(eq.1)。

Eq.1: マグマの含水量 = (出発物質の含水量 - 含水鉱物の含水量 × 含水鉱物の割合) ÷ 溶融度

実験を行ったすべての温度・圧力において、無水条件下[1]では溶融が起こらないような温度下でもマグマが生成されることを確認した。そして溶融度の結果を基に、Eq1.を用いてマグマの含水量を算出し、各圧力ごとのマグマの含水量と温度のグラフからリキダスラインを作成し、マグマ中の含水量の温度依存性について明らかにした。溶融度は温度が高くなるほど明瞭に増えていき、それに従いマグマの含水量は低下する様子が示された。またEPMAによる化学組成分析から温度が低くなるほど、マグマ中のSiO₂含有量が低下した超塩基性のマグマが生成されることも明らかになった。図に、今回作成したリキダスラインから推定した、各温度圧力で生成する含水マグマの等含水量線を示す。このグラフにより地球深部で生成された含水マグマがどのような温度圧力の経路をたどっても、そのマグマ中の含水量を推定することが可能となる。例えば温度圧力の移動経路を黄色矢印のように仮定すると[2]、含水量の温度圧力勾配の違いから 16.5 GPa (= 約 480 km) で最も含水量が多くなることが推定される。このように今回作成した含水マグマの等含水量線は、マントルダイナミクスを議論するうえで非常に重要な情報を与える。

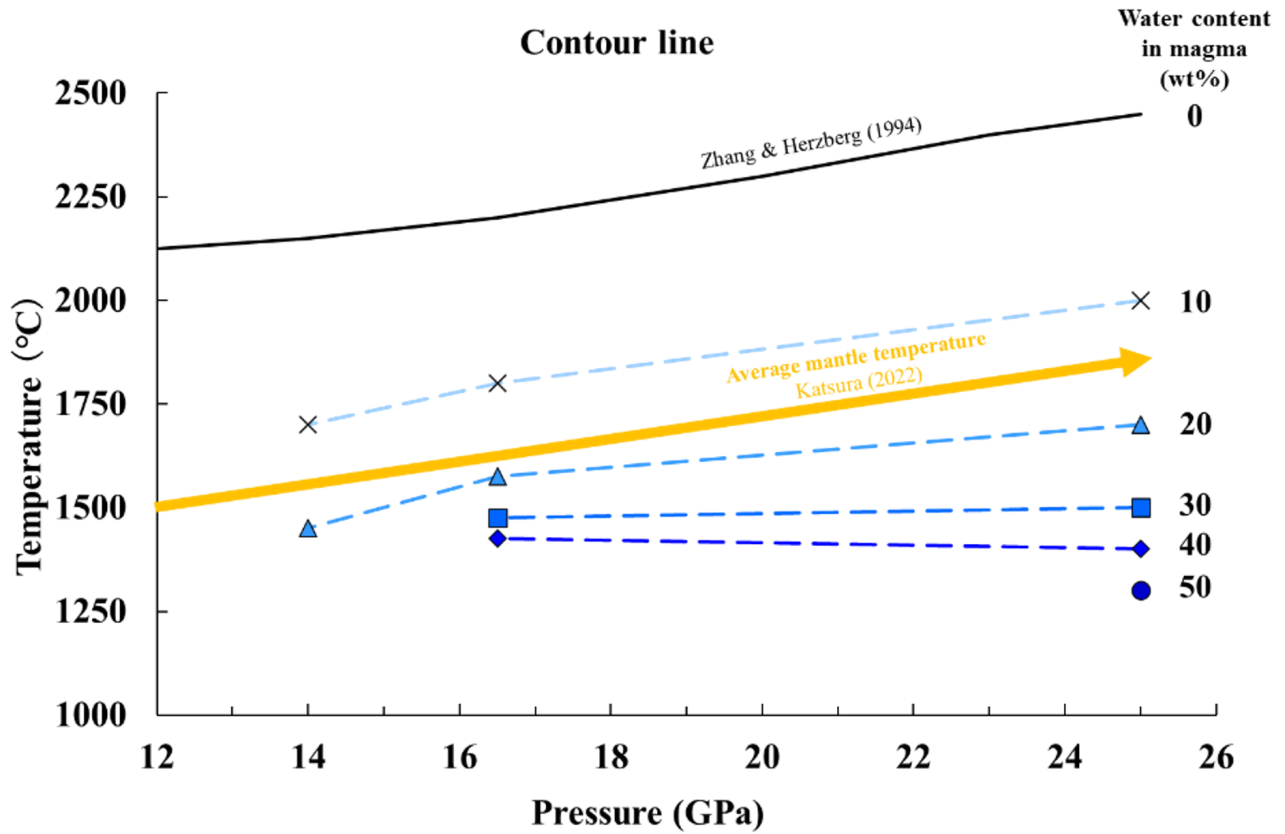
参考論文

[1] J. Zhang, C. Herzberg: J. Geophys. Res.: Solid Earth, **99**, 17729-17742 (1994)

[2] T. Katsura: J. Geophys. Res.: Solid Earth, **127**, e2021JB023562 (2022)

キーワード：マグマの含水量

Keywords: Water content in magma



図：各温度圧力で生成する含水マグマの等含水量線←

フェロペリクレース中の鉄-スピン転移に伴う弾性異常の検出 : GHz-DAC音速測定法による再検討

Elastic anomaly at the spin transition in ferropericlyase: Revisited by GHz-DAC Ultrasonic Velocity Measurement newly developed

*加藤 拓人¹、米田 明¹、近藤 忠¹、山崎 大輔²

*Takuto Kato¹, Akira Yoneda¹, Tadashi Kondo¹, Daisuke Yamazaki²

1. 阪大・院理、2. 岡大・惑星研

1. Osaka Univ. Sci., 2. Okayama. IPM

地球内部構造は地震波速度構造として調べられてきており、地球構成物質の高圧・高温下での音速データ取得は重要である。物質の音速を測定する方法の一つである超音波法は、試料に弾性波を入れ、その伝播する速度を測定する。また、GHz帯の細かい弾性波を伝播させることで、10 μ mオーダー厚みの試料の音速を計測することが可能である。この手法を「ギガヘルツ(GHz)法」と呼んでいる。GHz法は、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)で圧縮された試料の弾性波速度を測定することができる。ブリルアン散乱やピコ秒超音波と比較して、本手法は鉄等の不透明試料の縦波速度・横波速度(V_p & V_s)の両方を測定することができる。このようなGHz法の特徴を生かし、(Fe,Mg)Oフェロペリクレースの音速測定に取り組んでいる。フェロペリクレースは、地球の下部マントルで2番目に多く含まれる鉱物である。これまでの研究で、フェロペリクレース中の鉄イオンが地球下部マントル中部域の圧力(40~60 GPa)でスピン転移を起こすことが明らかになっている。この鉄-スピン転移は、粘性や音速など様々な物理特性に影響を与える。特に、速度測定によるスピン転移の検出はブリルアン散乱法やX線非弾性散乱法を用いた実験で行われているが、先行研究の中でも相違点がある。例えば、Yan et al.2015では可視光を用いて(Mg_{0.92}Fe_{0.08})Oの音速を測定し、40~60 GPaの圧力領域で V_p の減衰を確認した。しかし、X線非弾性散乱法を用いて(Mg_{0.83}Fe_{0.17})Oの音速を測定したAntonangeli et al.2011では、同様の速度異常は観測されなかった。そこで我々は、GHz法とDACを組み合わせたGHz-DAC音速測定法を用いて、(Mg_{0.83}Fe_{0.17})Oと(Mg_{0.83}Fe_{0.17})Oの高圧下での V_p と V_s を測定し、このような弾性異常が検出されるかを再検討する。今回の発表では、GHz-DAC音速測定法の進展状況を紹介しますとともに、GHz-DAC音速測定法を用いたフェロペリクレースの音速測定の現状を報告する。

キーワード：フェロペリクレース、スピン転移、ギガヘルツ法、ダイヤモンドアンビル

Keywords: Ferropericlyase, Spin transition, GHz method, Diamond Anvil Cell

核・マントル境界における水と鉄の交換反応

Iron-Water Exchange at the Earth's Core-Mantle Boundary

*河野 克俊¹、西 真之¹、柿澤 翔²、井上 徹³、桑原 秀治⁴、近藤 忠¹

*Katsutoshi Kawano¹, Masayuki Nishi¹, Sho Kakizawa², Toru Inoue³, Hideharu Kuwahara⁴,
Tadashi Kondo¹

1. 阪大・院理、2. JASRI、3. 広大・院理、4. 愛媛大・GRC

1. Osaka Univ. Sci, 2. JASRI, 3. Hiroshima Univ. Sci, 4. Ehime Univ. GRC

地球の核-マントル境界部 (以下、CMB) は固体ケイ酸塩鉱物を主成分とするマントルと液体鉄である核が超高温高圧下で接する化学的不連続領域である。近年の地震学的研究により、CMBのマントル側には密度が高く、地震波の遅い地震波超低速度領域 (以下、ULVZs) が局所的に存在することが知られている。しかし、その成因については現在も議論が続いている。一方で、ULVZsの地震学的特徴は鉄に富んだ層の存在により説明可能であるため、外核からマントルへの鉄成分の移動は有力なULVZsの成因の一つとなっている。しかしながら、高圧下におけるケイ酸塩鉱物中の鉄の拡散速度は非常に遅く、単純な化学反応ではULVZsの厚みを形成することができない。我々は、CMBの化学反応を促進する成分として「水」に着目する。近年の研究から、鉱物に含まれる少量の水成分はマントル対流により循環することが示唆されている。そのため本研究では、鉄-ケイ酸塩鉱物間の化学反応における少量の水成分の影響を明らかにすることを目的とした高温高圧下反応実験を行った。高温高圧下反応実験にはマルチアンビル装置 (Orange-3000,GRC) を用いた。出発物質として0.5 wt.%のH₂O成分を含んだブリッジマナイトと金属鉄および鉄ニッケル合金を層状に張り合わせたものを用いた。圧力は全ての実験で25 GPaであり、温度は1473 Kから2573 Kまでの範囲で行った無水条件の先行研究では見られなかった (Fe,Mg)O、即ちフェロペリクレーズに富んだ反応帯の形成がすべての実験を通じて確認された。反応帯の厚さは試料に含まれる水の総量に依存し増加した。この反応帯は(1)鉱物中のH₂O成分と鉄の化学反応 (H₂O+3Fe→2FeH+FeO) と、(2)酸化鉄 (FeO) 成分のブリッジマナイト側への分配・拡散 (浸透) (FeO+MgO+MgSiO₃=(Fe,Mg)O+(Fe,Mg)SiO₃) により説明可能である。この反応帯の形成は鉄が溶けない低温条件でも溶ける高温条件でも確認された。溶融した鉄ニッケル合金はその組成を保ったままブリッジマナイト側へ移動しており、鉄ニッケル合金がフェロペリクレーズに富んだブリッジマナイト内を浸透したことを強く示唆した。また、フェロペリクレーズのFeO成分の増加はフェロペリクレーズの融点を大きく下げる効果があるためにこの層の部分溶融を引き起こすことが示唆される。観測されるULVZsの体積を形成するために必要な水の量を上記反応メカニズム及び液体鉄-鉱物間の酸素の分配係数に基づき見積もった。フェロペリクレーズの融点降下による6%の部分溶融の存在を仮定すると1.5×10²⁰ kgの水 (海水の約10%に相当する量) が反応に使われた場合、ULVZsの大きさ、密度、地震波速度を同時に説明することが可能であった。このことから、地質学的時間スケールにおける地球深部への水循環を通じて起こる核-マントル境界の化学反応がULVZsを形成する可能性が示唆された。

キーワード：地震波超低速度領域、マルチアンビルプレス実験、ブリッジマナイト、フェロペリクレーズ、水
Keywords: ultralow velocity zones, multi-anvil apparatus experiment, bridgmanite, ferropericlase, water

Siがもたらす鉄の水素化による体積膨張増加と地球核推定水素量への影響

Increase of hydrogen-induced volume expansion by incorporation of Si into iron and the effect in estimated hydrogen content in the Earth's core

*森 悠一郎¹、鍵 裕之¹、青木 勝敏¹、高野 将大¹、柿澤 翔²、佐野 亜沙美³、舟越 賢一⁴*Yuichiro MORI¹, Hiroyuki Kagi¹, Katsutoshi Aoki¹, Masahiro Takano¹, Sho Kakizawa², Asami Sano³, Ken-ichi Funakshi⁴

1. 東大・院理、2. JASRI、3. 日本原子力研究開発機構 J-PARC、4. CROSS

1. UTokyo, 2. JASRI, 3. J-PARC Center, JAEA, 4. CROSS

水素は高圧条件下で金属鉄に固溶し鉄水素化物を生成する。さらに、水素は高温高圧下では非常に親鉄性が高まり、ケイ酸塩よりも金属鉄へ強く分配される。一方、地震学的観測から地球核には軽元素が溶け込んでいることが古くより知られている。水素は上で述べた性質を持つことから核の重要な軽元素候補である。鉄水素化物は高圧環境下のみで安定で、常圧状態に鉄水素化物を回収することは極めて難しい。古くには、急冷回収試料や急速脱圧によって水素量や水素の固溶サイトを決定した革新的な研究はあるものの、鉄水素化物が安定な高温高圧条件におけるその場観察により、水素の固溶量ならびに固溶サイトを決定することが必要である。中性子回折は水素の散乱断面積が大きいため金属中の水素量決定に有効な手法だが、中性子と原子核の相互作用は弱く、大きな試料体積が必要となるため、高温高圧下での中性子回折測定は放射光X線回折と比較すると困難をとまなう。Machida *et al.* (2014)によるfcc構造を持つ重水素化鉄の高温高圧下中性子回折の成功を皮切りに、中性子回折実験による鉄水素化物の研究が数多く行われた。しかし、これらの研究のほとんどは鉄-水素2成分系での実験であり、他の元素を含んだ系での水素化を調べた実験はきわめて少ない。また、核の密度欠損と照らし合わせる際に重要な指標である水素誘起体積膨張への軽元素共存効果はこれまで調べられていない。本研究では同じく軽元素の候補であり、特に内核の軽元素候補として有力なケイ素に着目し、ケイ素がもたらす鉄の水素誘起体積膨張への影響を調べた。また、ここで得られた結果を用いて先行研究から求められる核の水素量の再計算をおこなった。

水素誘起体積膨張とは単位胞内に水素原子1個が固溶することによる体積膨張を単位胞内のホスト原子数で規格化した量である。水素誘起体積膨張を求めるためには、水素化物の単位胞体積と水素原子の占有率に加えて、水素を含まない試料の単位胞体積を決める必要がある。本研究では、前者をJ-PARC MLF BL-11での高温高圧中性子回折実験から、後者を放射光施設SPring-8 BL04B1でのX線回折実験から状態方程式を求めることによって決定した。両実験の出発試料として $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ 粉末を用いた。 $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ は常温常圧下では純鉄同様にbcc構造をとるが、12 GPaを超えた付近でhcp構造に相転移する。hcp構造は内核温度圧力相当の条件下において、純鉄ならびにケイ素を含んだ鉄の安定構造のひとつである。中性子回折において軽水素は角度依存性のない非干渉性弾性散乱が強く、結晶構造の精密化に使用する回折プロファイルのS/N比を著しく下げる。また、これまでの金属水素化物の研究により水素誘起体積膨張の同位体効果は誤差の範囲内で一致すると結果があり、現に、fcc鉄水素化物高温高圧中性子回折実験では水素誘起体積膨張に関して顕著な同位体効果は見られていない。そこで、本研究では高温下で分解して水素を放出する重水素化アンモニアボランを用いて試料の水素化をおこなった。 $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ 試料をhcp領域まで常温で加圧したのちに、加熱して水素源を分解、放出された水素を $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ に固溶させて重水素化物を生成した。重水素化による体積膨張を確認したのちに、13.5 GPa、900 Kでの回折プロファイルを39時間かけて測定した。更に、温度を300 Kまで下げ、12.1 GPa、300 Kの回折プロファイルを47時間測定した。得られたプロファイルは、リートベルト法をもちいた結晶構造精密化をおこなった。一方、高温高圧下X線回折実験は12-27 GPa、300-800 Kで行い、得られたデータに

バーチ・マーナハンの状態方程式を適用させた。

以上の実験の結果、hcp相 $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ の水素誘起体積膨張は純鉄の値に比べ、約15%大きいことが明らかになった。Tagawa *et al.* (2016) ではSiを含んだhcp鉄水素化物の圧縮曲線を用いて内核外核境界の密度を満たすようなSi, H量を見積もった。ただし、ここで見積もられた水素量はAntonov *et al.* (1998) による鉄重水素化物の急冷回収試料の水素誘起体積膨張が用いられている。本研究で得られた結果を用いると、核の水素量を著しく(内核では約5割減、Tagawa *et al.* (2016) らが推定している外核では約3割) 低下させることがわかった。これは、Siを含んだ系において単純にhcp構造を持つ純鉄の水素誘起体積膨張を用いて水素量を計算した場合、核の水素量の過大評価になることに他ならない。

キーワード：高圧実験、中性子回折、核の軽元素、水素、ケイ素

Keywords: High-pressure experiments, Neutron diffraction, Light element in the core, Hydrogen, Silicon

高温高圧下における Fe_2SiO_4 アーレンサイトのポストスピネル転移Post-spinel transition of Fe_2SiO_4 ahrensite at high pressure and high temperature

*赤荻 正樹^{1,2}、宮崎 奈月¹、田島 太亮¹、糀谷 浩¹

*Masaki AKAOGI^{1,2}, Natsuki MIYAZAKI¹, Taisuke TAJIMA¹, Hiroshi KOJITANI¹

1. 学習院大・理、2. 東大院・理

1. Gakushuin Univ. Sci., 2. Univ. Tokyo Sci.

Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系のポストスピネル転移の高圧相平衡関係は、マントルの660km不連続面の解明のため、Mgに富む組成領域で多くの研究がなされてきた。一方、スピネル型 Fe_2SiO_4 （アーレンサイト）は高圧下でFeO（ウスタイト）と SiO_2 （スティショバイト）に分解するが、この Fe_2SiO_4 のポストスピネル転移の相平衡関係については、1970-90年代になされた少数の研究しかなく、それらの結果には大きな相違が見られる。本研究では、 Fe_2SiO_4 アーレンサイトのウスタイト+スティショバイトへの分解反応の相平衡関係を高圧実験により20 GPa、1400 °Cまでの条件で決定し、熱力学計算による相平衡境界線との比較を行い、従来の研究結果との相違を議論した。また、それらの結果を用いて、衝撃変成を受けた隕石中に発見された Fe_2SiO_4 に富むアーレンサイトの生成圧力条件を推定した。

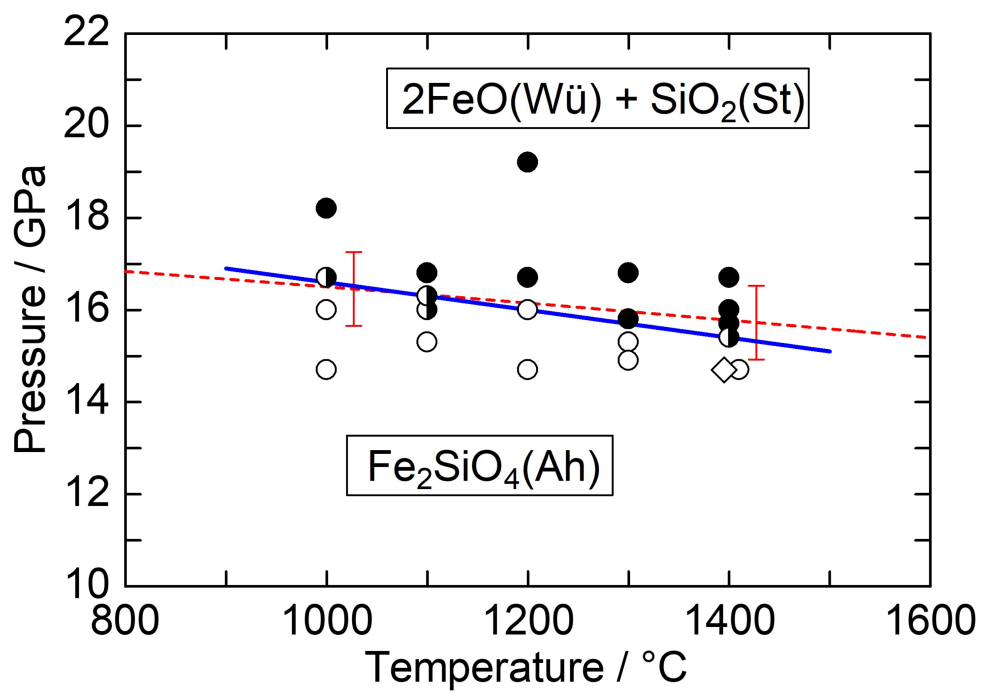
出発試料としてオリビン型 Fe_2SiO_4 、ウスタイト、金属鉄の混合物を鉄カプセルに封入し、マルチアンビル装置を用いて20 GPa、1400 °Cまでの圧力温度条件に3-6時間保持した後、急冷回収した。回収試料の一部を使って粉末X線回折法で相を同定し、ウスタイトの格子定数を測定した。また回収試料を研磨し、微小部X線回折法で相を同定し、走査電子顕微鏡で組成分析を行った。

得られた結果を図に示す。各圧力温度で3-6時間保持することにより、反応が完全に進行したと判断される。また逆反応実験も行って、平衡相境界を求めた。相境界線（図の実線）は負の勾配を持ち、 $P(\text{GPa}) = 19.6 - 0.003T(^{\circ}\text{C})$ で表される。従来の研究と比べると、この相境界線は1000-1200 °Cで約1-4 GPa低い位置にある。この相違は、従来の研究における圧力校正の不確定さ、アーレンサイトの分解反応が比較的遅いこと、酸素分圧の違いなどに原因があると考えられる。アーレンサイト、ウスタイト、スティショバイトの熱力学データを用いて計算した相境界線（点線）は、今回の高圧実験で決めた相境界線よりやや小さい負の勾配を持ち、高圧実験による相境界線と誤差範囲内で良く合うことが示された。

2002年以降、衝撃変成を受けた隕石中に Fe_2SiO_4 に富むアーレンサイトが相次いで発見された。Xie et al. (2002) によって最初に発見された Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系アーレンサイト（ Fe_2SiO_4 成分が62-99 mol%）は、FeOと SiO_2 に富む組成のメルトポケット内にスティショバイトと共に見出された。今回の実験で得られた Fe_2SiO_4 の相関係などを用いると、これらのアーレンサイトは約13-16GPa以下、約9-12GPa以上の圧力条件下でメルトから結晶化したと推定される。

キーワード：ポストスピネル転移、アーレンサイト、高圧実験、熱力学計算

Keywords: Post-spinel transition, ahrensite, high-pressure experiment, thermodynamic calculation



口頭講演

R3：高圧科学・地球深部

座長:川添 貴章(広島大学)、境 毅(愛媛大学)、西 真之(大阪大学)

2023年9月16日(土) 09:00 ~ 12:00 822 (杉本キャンパス)

[zoom]Zoom

Zoomはこちら