

口頭講演 | R3：高圧科学・地球深部

■ 2024年9月12日(木) 10:00 ~ 12:00 | ■ ES025 東山キャンパス

R3：高圧科学・地球深部

座長:境 毅(愛媛大学)、新名 良介(明治大学)、石井 貴之(岡山大学)、川添 貴章(広島大学)

10:00 ~ 10:15

[R3-01] 弾性波速度および放射光X線回折測定と分子動力学シミュレーションによるCaAl₂O₄ガラスの圧力誘起ポリアモルフィック転移の解明

「招待講演」

*大平 格¹、河野 義生^{2,3}、Gréaux Steeve³、Drewitt James W E⁴、Jahn Sandro⁵、則竹 史哉⁶、尾原 幸浩^{7,8}、廣井 慧^{7,8}、近藤 望⁹、Hrubiak Rostislav¹⁰、肥後 祐司⁸、辻野 典秀⁸、柿澤 翔⁸、新田 清文⁸、関澤 央輝⁸ (1. 学習院大・理、2. 関西学院大・理、3. 愛媛大・GRC、4. ブリストル大・物理、5. ケルン大・IGM、6. 山梨大・総合研究、7. 島根大・材料エネルギー、8. 高輝度光科学研究センター、9. 岡山大・IPM、10. アルゴンヌ国立研究所・HPCAT)

10:15 ~ 10:30

[R3-02] 分子動力学シミュレーションと放射光X線回折実験によるCO₂含有ナトリウムケイ酸塩メルトの構造解析

「発表賞エントリー」

*早船 紫野¹、小野寺 陽平²、小原 真司²、市川 晴貴³、坂巻 竜也¹、舟越 賢一⁴、鈴木 昭夫¹ (1. 東北大・院理、2. NIMS、3. 東北大・理学部、4. CROSS)

10:30 ~ 10:45

[R3-03] 地球深部における(Mg,Fe)₂SiO₄高圧相ポワリエライトの存在可能性

*富岡 尚敬¹、奥地 拓生²、Purejav Narango³、宮原 正明⁴ (1. JAMSTEC・高知コア研、2. 京都大・複合研、3. ソウル国立大・地球環境、4. 広島大・地球惑星)

10:45 ~ 11:00

[R3-04] Wadsleyite及びringwoodite中の含水量の温度依存性

*井上 徹^{1,2}、濱田 雄士²、嘉屋 華恵²、江木 祐介¹、前田 大地¹、山口 和貴¹、山田 晃之亮¹、川添 貴章^{1,2} (1. 広島大・院先進理工、2. 広島大・理)

11:00 ~ 11:15

[R3-05] 電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いたウォズリアイトのFe³⁺/ΣFe比の温度依存性の解明

「発表賞エントリー」

*山口 和貴¹、川添 貴章¹、井上 徹¹、富岡 尚敬² (1. 広島大学、2. JAMSTEC高知コア研)

11:15 ~ 11:30

[R3-06] 中性子回折による陽イオンサイト占有率解析の利点と高圧鉱物への応用例

*奥地 拓生¹ (1. 京都大・複合研)

11:30 ~ 11:45

[R3-07] 下部マントル最上部条件までのCaSiO₃-H₂O系でのデイブマオアイトのその場格子体積観察

*高市 合流¹、石井 貴之²、西原 遊¹、松影 香子³、肥後 祐司⁴、辻野 典秀⁴、柿澤 翔⁴ (1. 愛媛大学GRC、2. 岡山大学惑星物質研究所、3. 帝京科学大学自然環境学科、4. (公財) 高輝度光科学研究センター)

11:45 ~ 12:00

[R3-08] 含水SiO₂の高圧下弾性波速度測定と下部マントル中の低速剪断波領域の起源への考察

「発表賞エントリー」

*森 悠一郎^{1,2}、村上 元彦²、芳野 極³、鍵 裕之¹ (1. 東大・院理、2. ETHZ・地球科学部、3. 岡大・惑星研)

弾性波速度および放射光X線回折測定と分子動力学シミュレーションによるCaAl₂O₄ガラスの圧力誘起ポリアモルフィック転移の解明

Pressure-induced polyamorphic transition in CaAl₂O₄ glass revealed by elastic wave velocity and X-ray diffraction measurements and molecular dynamics simulations

*大平 格¹、河野 義生^{2,3}、Gréaux Steeve³、Drewitt James W E⁴、Jahn Sandro⁵、則竹 史哉⁶、尾原 幸浩^{7,8}、廣井 慧^{7,8}、近藤 望⁹、Hrubiak Rostislav¹⁰、肥後 祐司⁸、辻野 典秀⁸、柿澤 翔⁸、新田 清文⁸、関澤 央輝⁸

*Itaru Ohira¹, Yoshio Kono^{2,3}, Steeve Gréaux³, James W E Drewitt⁴, Sandro Jahn⁵, Fumiya Noritake⁶, Koji Ohara^{7,8}, Satoshi Hiroi^{7,8}, Nozomi M Kondo⁹, Rostislav Hrubiak¹⁰, Yuji Higo⁸, Noriyoshi Tsujino⁸, Sho Kakizawa⁸, Kiyofumi Nitta⁸, Oki Sekizawa⁸

1. 学習院大・理、2. 関西学院大・理、3. 愛媛大・GRC、4. ブリストル大・物理、5. ケルン大・IGM、6. 山梨大・総合研究、7. 島根大・材料エネルギー、8. 高輝度光科学研究センター、9. 岡山大・IPM、10. アルゴンヌ国立研究所・HPCAT
1. Gakushuin Univ. Sci., 2. Kwansai Gakuin Univ. Sci., 3. Ehime Univ. GRC, 4. U. Bristol Phys., 5. U. Cologne IGM, 6. U. Yamanashi Interdisciplinary Research, 7. Shimane Univ. Materials for Energy, 8. JASRI, 9. Okayama Univ. IPM, 10. ANL HPCAT

In recent years, there has been increasing emphasis on the fabrication and characterization of non-conventional network glass formers such as CaO–Al₂O₃, BaO–Al₂O₃, and BaO–TiO₂ in material science [e.g., 1]. Although these systems are different from those of magmas traditionally studied in geoscience field, recent experiments have confirmed the formation of network-modifiers- and Al-rich partial melts at the conditions of the transition zone and the lower mantle [2,3]. Therefore, the high-pressure studies of non-conventional network glass formers, as well as typical network-forming oxide glasses such as SiO₂ glass, are also important in understanding the pressure-induced changes of structure and physical properties of the magmas in the deep earth.

In this study, we conducted elastic wave velocity and XRD measurements and molecular dynamics (MD) simulations on CaAl₂O₄ glass. Ultrasonic velocity measurements up to 24 GPa at BL04B1 at SPring-8 reveal abrupt and irreversible increases in the v_p and v_s at ~8–10 GPa. Total structure factor and pair distribution functions measured by synchrotron XRD at 16-BM-B at APS and BL37XU at SPring-8 show a rapid change in the intermediate range structure, which is likely attributed to a rearrangement of Ca ions over this narrow pressure condition. Structure models obtained from MD simulations reveal that this intermediate range structure is explained by a transition of Ca–O void radius distribution from a bimodal distribution with peaks at ~2.1 Å and ~2.4 Å to a single distribution centered at ~2.1 Å. The abrupt structural changes involving the rapid increase in elastic wave velocity in CaAl₂O₄ glass are markedly different to the continuous transformations reported in SiO₂ glass. The polyamorphic transition observed in this study may be one of the key mechanisms in the densification and the changes in seismic wave velocity of the magma just above the 410 km discontinuity.

References

- [1] A. Masuno, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 091003 (2022).
- [2] G. K. Pradhan *et al.*, Earth Planet. Sci. Lett., **431**, 247 (2015).
- [3] A. Nakajima *et al.* Sci. Rep. **9**, 7420 (2019).

キーワード：酸化物ガラス、ポリアモルフィズム、弾性波速度、放射光X線回折、分子動力学シミュレーション

Keywords: oxide glass, polyamorphism, elastic wave velocity, synchrotron X-ray diffraction, molecular dynamics simulations

分子動力学シミュレーションと放射光X線回折実験によるCO₂含有ナトリウムケイ酸塩メルトの構造解析

Structural analysis of CO₂-bearing sodium silicate melts using molecular dynamics simulations and synchrotron radiation X-ray diffraction experiments

*早船 紫野¹、小野寺 陽平²、小原 真司²、市川 晴貴³、坂巻 竜也¹、舟越 賢一⁴、鈴木 昭夫¹

*Shino HAYAFUNE¹, Yohei Onodera², Shinji Kohara², Haruki Ichikawa³, Tatsuya Sakamaki¹, Kenichi Funakoshi⁴, Akio Suzuki¹

1. 東北大学大学院理学部、2. NIMS、3. 東北大学理学部、4. CROSS

1. Tohoku Univ. Graduate School of Science., 2. NIMS, 3. Tohoku Univ. School of Science., 4. CROSS

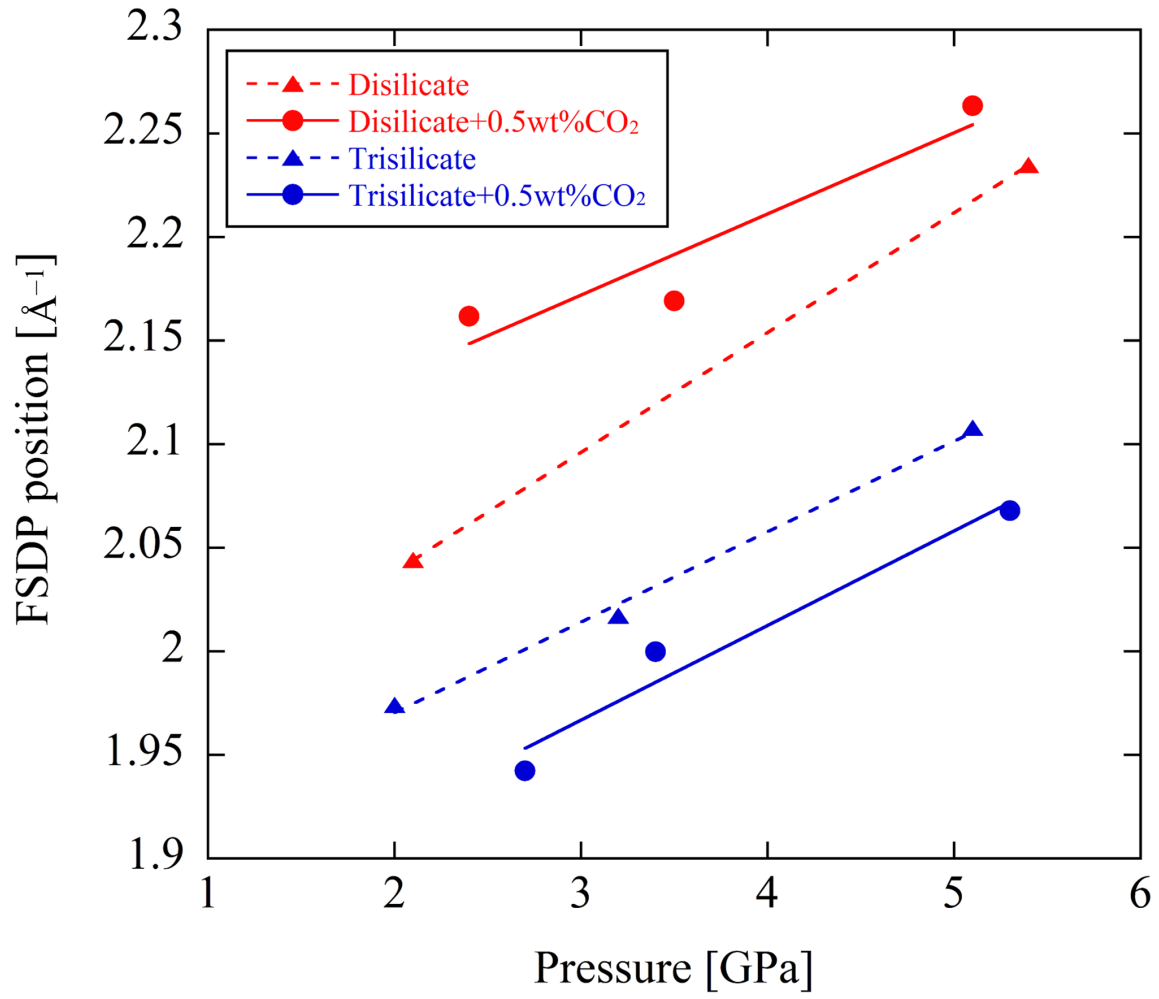
地球内部においてH₂OやCO₂などの揮発性成分はマントル構成岩石の溶融温度を効率的に下げる性質を持ち、地球内部でのマグマ生成を引き起こす。そして、マグマ中に溶け込んだ揮発性成分はマグマの輸送特性を支配する密度や粘性などの物理的性質に対しても影響を及ぼすことが知られている。そのため、H₂Oを含むケイ酸塩メルトの構造の解明を目指す研究は数多く報告されている。それに対し、CO₂を含むケイ酸塩メルトの構造に関する研究はその重要性にも関わらず研究例は限られている。これは長距離秩序を持たない液体構造のモデリングや単純化が困難であること、高压力下のCO₂含有珪酸塩メルトのその場実験観察が実験的に困難であることなどが原因として考えられる。特に、高压力条件下でCO₂が重合度やSiO₄ネットワークに与える影響について、詳細な理解には及んでいない。そこで本研究ではそれらを解明するために、高温高压条件下においてCO₂含有3成分系であるNa₂O-SiO₂-CO₂メルトの構造を古典的分子動力学(MD)シミュレーションとX線回折(XRD)実験を用いることで調べた。

放射光XRD実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)のPF-ARのNE5Cビームラインで行った。圧力5.4 GPaまでの条件下で、0.5 wt%のCO₂を含むナトリウムケイ酸塩メルト(Na₂O-2SiO₂ (disilicate), Na₂O-3SiO₂ (trisilicate))の構造をエネルギー分散X線回折法により測定した。得られたX線散乱パターンをMCEDXを用いて構造因子S(Q)に規格化し、フーリエ変換して二体分布関数g(r)を得た。MDシミュレーションは、ケイ酸塩液体中のCO₂の反応[CO₂+O²⁻(ケイ酸塩メルト)⇌CO₃²⁻]を記述する経験的な二体ポテンシャル^[4]を用いて、60-700個のCO₂分子を含む約30000粒子の系において、NPTアンサンブルを用いて実施した。計算は分子動力学シミュレータのLAMMPSを使用した。

XRD実験から、CO₂含有によりDisilicateでは第一回折ピーク(FSDP)が高Q側にシフトしたのに対し、Trisilicateでは低Q側にシフトしていることが明らかになった。MDシミュレーションからは、ケイ酸塩メルトにおいてCO₂分子とCO₃²⁻イオンの生成が確認され、高压になるほどCO₂分子に対してCO₃²⁻イオンの割合が増加する傾向が見られた。当日は、カチオンの周りのOの配位数やQⁿ分布など、メルトの三次元ネットワーク構造にCO₂がどのように影響するかについて定量的に議論する。

キーワード：ナトリウムケイ酸塩メルト、非晶質構造解析、二酸化炭素

Keywords: Sodium Silicate melt, Amorphous Structure Analysis, CO₂



地球深部における(Mg,Fe)₂SiO₄高压相ポワリエライトの存在可能性Possible presence of poirierite, a high-pressure phase of (Mg,Fe)₂SiO₄, in the deep Earth's mantle

*富岡 尚敬¹、奥地 拓生²、Purevjav Narangoo³、宮原 正明⁴

*Naotaka TOMIOKA¹, Takuo Okuchi², Narangoo Purevjav³, Masaaki Miyahara⁴

1. JAMSTEC・高知コア研、2. 京都大・複合研、3. ソウル国立大・地球環境、4. 広島大・地球惑星

1. KOCHI, JAMSTEC, 2. KRUNS, Kyoto Univ., 3. Seoul National Univ., 4. Earth Planet Sci., Hiroshima Univ.

オリピンは圧力の増加に伴い、準スピネル構造のワズレアイト、スピネル構造のリングウッドイトに相転移する。これらの多形間のトポロジック解析により、第3の高压相であるイプシロン相が予測された[1]。イプシロン相は準スピネル構造で最も小さな単位格子を持ち、この構造モジュールの配向の違いにより、ワズレアイト、リングウッドイトの構造が表現できる。一方、オリピンとイプシロン相は、酸素のパッキングは異なるが陽イオンの配列は同じ、という共通点を持つ。このように、イプシロン相は全てのオリピン多形と結晶構造的な類似性を持つため、各安定相間の相転移を中継する準安定構造としての役割を担っている可能性がある。

最近、筆者らは強い衝撃を受けた隕石中に同相を発見し、新鉱物ポワリエライトと命名した [2, 3]。ポワリエライトはリングウッドイト、ワズレアイト中にナノスケールのコヒーレントラメラとして形成されており、衝撃圧力の開放過程で両相から準安定的に形成されたと考えられる。しかし、その詳しい形成条件は明らかでない。そこで本研究では、オリピンの静的な高压相転移実験を行い、ポワリエライトの形成条件を探ることを目的とした。

高压相転移実験では、米国サンカルロス産の(Mg_{0.91}, Fe_{0.09})₂SiO₄オリピン単結晶を粉砕し、100 μm以下の不均一な粒径を持つ粉末とした。この粉末をMgOカプセルに封入し、川井型マルチアンビル装置により12, 14, 16 GPa、900 °Cの圧力温度条件で120分間保持した。急冷減圧して回収した試料について、微小部X線による相同定 (Rigaku SmartLab)、走査電子顕微鏡による全体組織の観察を行った後、オリピンの相転移境界部分をFIB (Hitachi SMI-4050) で超薄切片に加工してTEM (JEOL JEM-ARM200F) による極微細組織観察を行った。

相転移実験において、オリピン粒子は粒界にて部分的に高压相転移していた。12、14、16 GPaにおける生成相はそれぞれ、ワズレアイト、ワズレアイト+リングウッドイト、リングウッドイトであった。ワズレアイト、リングウッドイトの粒径は0.5-1.5 μmである。大半のリングウッドイト結晶粒子は、{110}上に積層欠陥を持つ。それらの電子回折パターンは、リングウッドイトの回折スポットに加えて、ポワリエライトに対応する微弱な回折スポットを示し、両相の結晶方位関係は、隕石で観察されたものと同じであった。いくつかのワズレアイト粒子は(010)面に積層欠陥を持つが、これまでの観察では、ポワリエライトの電子線回折スポットは見つかっていない。未反応のオリピン粒子内に高压相は一切みられず、塑性変形を示す転位のみが観察される。転位密度は1.4-2.1×10⁹/cm²で、オリピン差応力計 [4] によると、0.5-0.6 GPaの差応力に相当する。

以上の隕石試料と実験試料の微細構造および結晶学的観察結果から、14 GPa以上の圧力にてオリピンに高差応力が加えられると、ナノスケールのポワリエライトを含むリングウッドイトに相転移することが明らかになった。ワズレアイト中のポワリエライト形成条件については、引き続き実験的検討を行う予定である。

文献 [1] Madon, M. and Poirier, J. P. (1983) *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 33, 31-44. [2] Tomioka, N. and Okuchi, T. (2017) *Sci. Rep.* 7, 17351. [3] Tomioka, N., Bindi, L., Okuchi, T., Miyahara, M., Iitaka, T., Li, Z., Kawatsu, T., Xie, X., Purevjav, N., Tani, R., and Kodama, Y. (2021) *Commun. Earth & Environ.* 2, 16. [4] Kohlstedt, D. L., Goetze, C., and Durham, W. B. (1976) in *Physics and Chemistry of Minerals and Rocks*, 35-49.

キーワード：オリビン、ポワリエライト、高圧相転移、透過電子顕微鏡

Keywords: olivine, poirierite, high-pressure phase transformation, transmission electron microscope

Wadsleyite及びringwoodite中の含水量の温度依存性

Temperature dependence of water content in wadsleyite and ringwoodite

*井上 徹^{1,2}、濱田 雄士²、嘉屋 華恵²、江木 祐介¹、前田 大地¹、山口 和貴¹、山田 晃之亮¹、川添 貴章^{1,2}

*Toru INOUE^{1,2}, Yuji HAMADA², Hanae KAYA², Yusuke EGI¹, Daichi MAEDA¹, Kazutaka YAMAGUCHI¹, Konosuke YAMADA¹, Takaaki KAWAZOE^{1,2}

1. 広島大・院先進理工、2. 広島大・理

1. Hiroshima Univ. Adv. Sci. Eng., 2. Hiroshima Univ. Sci.

1. はじめに

マントル遷移層（地球深部約410 km～660 kmに相当）の主要構成鉱物はolivineの高圧相であるwadsleyite (Wd) 及び ringwoodite (Rw) であることは多くの研究者が認めるところである。これらの相は名目上無水鉱物（Nominally anhydrous mineral (NAM)）であるが、数wt%レベルの水が結晶構造中に含まれることが明らかにされており（例えばInoue et al., 1995; Kohlstedt et al., 1996）、マントル遷移層は水の貯蔵庫として働くことが示唆されてきた。そのような中、Pearson et al. (2014) において~1.4 wt%含水化したRwがダイヤモンド包有物中に発見され、マントル遷移層が少なくとも局所的には含水化していることが明らかとなった。鉱物の含水量はその物性に多大な影響を及ぼすため、Wd及びRw中の含水量の温度依存性を明らかにすることは地球深部ダイナミクスを議論するうえで重要である。この温度依存性に関しては、先行研究結果が既に出されているが（Ohtani et al., 2001; Litasov and Ohtani, 2003）、その結果には不一致も見られ、明確に決定されたとは言い難い。したがって本研究では、WdとRwの含水量の温度依存性を再検討することを目的に、実験的研究を行った。

2. 実験方法

実験試料は Mg_2SiO_4 及び $(Mg_{0.9}, Fe_{0.1})_2SiO_4$ に H_2O を 5 wt% 加えた 2 種類の試料を準備した。出発試料としては、上記の組成になる $Mg(OH)_2$, MgO , SiO_2 , Fe_2SiO_4 の粉末混合試料を準備した。 H_2O 成分の流出を防ぐため、試料はAuPdカプセルに封入した。

高圧合成実験は広島大学設置の川井型（MA8型）高圧発生装置MAPLE600を使用して行った。実験条件は、Wdは15 GPa, 1200-1600°C, Rwは20 GPa, 1200-1500°Cとした。保持時間は1時間で統一した。

回収した試料は鏡面研磨を行った後、SEMで組織観察を行い、EPMAで化学組成を測定した。相同定は微小部XRDを用いて行った。含水量はEPMA total欠損値から推定した。尚、今回の測定では粒径がプローブ径より十分大きく、かつ平滑な面を測定したため、total欠損は H_2O の寄与以外は考えにくい。したがってEPMA定量分析の際のZAF補正（マトリックス補正）には、水素の存在も考慮した補正を行った。更にWdについては、clinoenstatite (CEn) が共存したため、このCEnはほぼ無水（含水量 0 wt%）と仮定し規格化して推定を行った。加えて、比較検討のため、Inoue et al. (1995) で示唆されている含水置換 ($[Mg^{2+} + Fe^{2+}] \leftrightarrow 2H^+$) から推定される含水量も計算した。

3. 結果及び考察

図1に15 GPaでの Mg_2SiO_4 Wdの最大含水量の温度依存性を示す。本研究で1300-1600°Cで得られたWdはすべて含水メルトと共存していたため、各温度での最大含水量を示していると考えられる。尚、This study (CEn補正) はCEnを無水と仮定して規格化した値、This study (置換様式) はInoue et al. (1995) で示唆された置換を仮定して推定した値を示す。無水条件下での融点は約2500°C (Ohtani&Kumazawa, 1981) であることから、温度低下とともに最大含水量は1300°Cまで著しく増加することが解る。この傾向はDemouchy et al. (2005) の1300-1400°Cでのデータとも一致する。一方、Demouchy et al. (2005) のデータ引用になるが1200°C以下では含水量はほとんど変わらない結果となっている。本研究結果から、例えば15 GPaでのマント

ルの温度を約1500°Cと仮定すると、 Mg_2SiO_4 Wd中には最大1~1.5 wt%程度の水が含まれ得ると予想される。

一方、20 GPa, 1200-1500°Cで含水メルトと共存したRwが合成され、各温度での最大含水量が決定できた。RwでもWd同様、温度低下とともに最大含水量が著しく増加する傾向を示した。本研究結果から、Pearson et al. (2014)のダイヤモンド包有物中のRwは含水量が~1.4 wt%であることから、1400-1500°Cの条件下で生成されたと推定される。

キーワード：ウォズレイト、リングウッドイト、最大含水量、マントル遷移層

Keywords: wadsleyite, ringwoodite, maximum water solubility, mantle transition zone

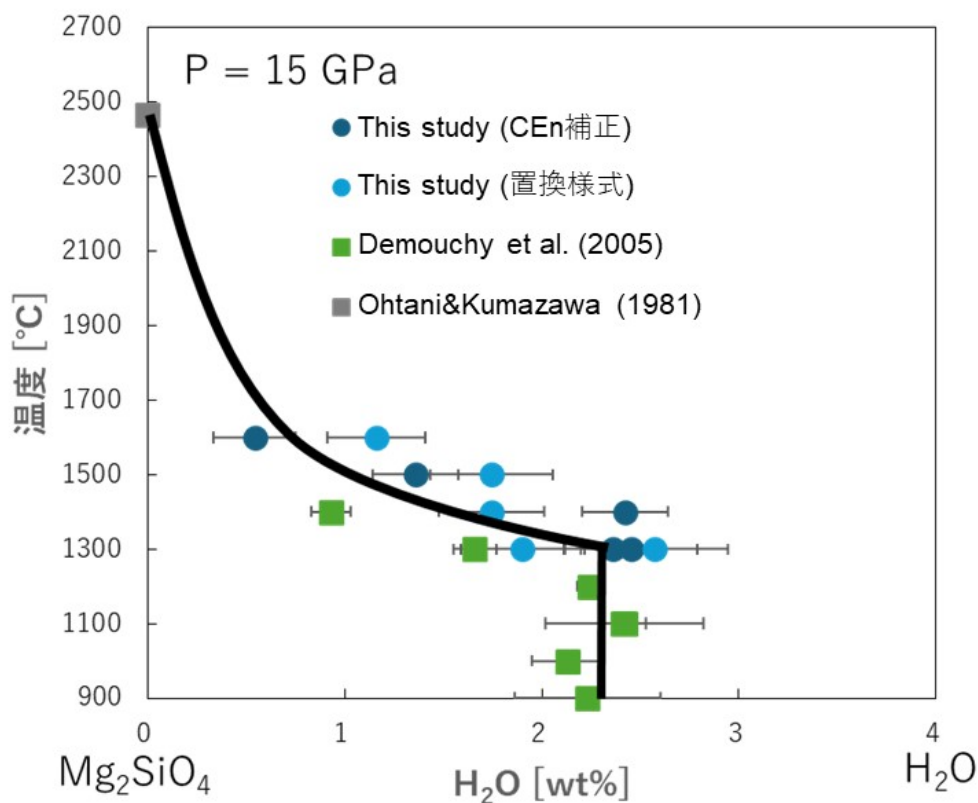


図1. Mg_2SiO_4 wadsleyite の最大含水量の温度依存性

電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いたウォズリアイトの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比の温度依存性の解明

Temperature dependence of the $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio in wadsleyite by electron energy loss spectroscopy (EELS)

*山口 和貴¹、川添 貴章¹、井上 徹¹、富岡 尚敬²

*Kazutaka YAMAGUCHI¹, Takaaki Kawazoe¹, Toru Inoue¹, Naotaka Tomioka²

1. 広島大学、2. JAMSTEC高知コア研

1. Hiroshima University, 2. JAMSTEC, Kochi institute

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価の鉄イオンは、ウォズリアイトの弾性的性質 (Buchen et al. 2017) と含水化メカニズム (Kawazoe et al. 2016) に影響することが分かっている。また、酸素分圧がウォズリアイトのソリダス温度 (山口 2023 修士論文) と粒成長速度 (Nishihara et al. 2006) に影響することも明らかになっている。マントル遷移層の平均温度は約1600°C (Katsura, 2022) とされているが、マントル遷移層の温度は沈み込むスラブとホットプルームにおいて大きく異なり、その差はマントル遷移層下部で約1100°Cである (Maruyama et al., 2001; Maruyama et al., 2007; Kubo et al., 2009)。このため、3価の鉄イオンがウォズリアイトの物性に及ぼす影響を制約するためには、ウォズリアイトの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比の温度依存性の解明が必要不可欠である。そこで本研究では、川井型マルチアンビル装置と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いてウォズリアイトの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比の温度依存性を明らかにするための高温高圧実験と回収試料の分析を行った。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も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13.7~14.6 GPa、1300~1600°Cの温度圧力条件で行った。これらの温度圧力条件を1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、元素組成を分析した。回収試料の相同定には、微小領域X線回折法、顕微ラマン分光法と電子線回折法を用いた。ウォズリアイトの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比の測定には電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた。Re-ReO₂バッファータ試料における各温度での $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比は、1300, 1400, 1500, 1600°Cにおいてそれぞれ0.15±0.03, 0.26±0.06, 0.29±0.04, 0.20±0.03であった。このように1300~1500°Cにおいて、ウォズリアイトの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比は温度上昇とともに増加した。一方1600°Cにおいて、 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比が1500°Cのものよりも減少した。1500°Cと1600°Cでは急冷メルトが存在していたため、部分熔融が $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比に影響した可能性がある。本測定の前には、電子線による試料へのダメージの影響を評価するためにタイムランを行った。タイムランは、10秒×1回の測定を積算する方法で行った。この結果、少なくともビーム照射時間が100秒までは電子線によるダメージは受けていないことが分かった。本測定は60~90秒で行ったため、本研究で報告した $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比はビームダメージの影響を受けていないと評価できる。

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、電子エネルギー損失分光

Keywords: Wadsleyite, Ferric iron, Oxygen fugacity, Electron energy loss spectroscopy

中性子回折による陽イオンサイト占有率解析の利点と高圧鉱物への応用例

Advantage on the analysis of cation site occupancies by neutron diffraction and some examples of application for high-pressure minerals

*奥地 拓生¹

*Takuo OKUCHI¹

1. 京都大・複合研

1. Kyoto Univ.

中性子回折は結晶中の水素の構造パラメーターの決定、磁性を有する結晶の磁氣的構造の解析、および非晶質物質の局所構造の解析に対して広く用いられてきた手法である。これらの要素を含まない結晶構造解析に対してはX線回折を利用する場合が一般的である。一方で、そのような場合においても中性子回折の利用が科学的意義のある結果をもたらす場合がある。これは中性子が (i) 酸素などの水素以外の軽元素の構造パラメーター決定にも非常に有効であり、(ii) 原子番号が近い元素を見分けることが容易であり、さらに (iii) d値の小さな反射の計測が行いやすいプローブであることによる。本発表では、中性子のこれらの特徴を改めて考慮した上での鉱物学研究への応用の可能性を、高圧鉱物へのいくつかの応用例を踏まえて提案する。

例えば上記の利点のうち (iii) を十分に活用することができれば、高い空間分解能の構造解析を実現できるとともに、用いる反射の総数の増加によってサイト占有率の精度を大きく向上させることができる。単結晶回折法では最小のd値が0.30~0.50 Åに達する解析も可能であり、ここからサイト占有率を三桁の有効数字で求めることができる[1-3]。また、粉末回折法においても最小の計測可能なd値が小さくなって反射の総数が増えることで、同じような効果が得られる場合は多い[4]。特に陽イオンのサイト占有率は複数種類のイオンが相関をとりつつ変化するパラメーターである場合が多く、各イオンの占有率の動向を注意深く比較検討することで置換の様式が具体的にわかってくる場合は多い。

将来に予定されている大型中性子散乱施設の新たな稼働と、その場での中性子回折装置の新たな設置の計画を踏まえて[5]、鉱物学分野における中性子回折の広い応用の可能性を、今後も提案していきたい。

文献

[1] Purevjav, Okuchi et al., *Acta Cryst.*, B74, 115 (2018)

[2] Purevjav, Okuchi et al. *IUCrJ*, 7, 370 (2020)

[3] Purevjav et al. *Am. Mineral.*, 109, 1036 (2024)

[4] Tomioka, Okuchi et al., *Phys. Chem. Minerals*, 43, 267 (2016)

[5] <https://www.rri.kyoto-u.ac.jp/labnrr/>

キーワード：中性子回折

Keywords: Neutron diffracton

下部マントル最上部条件までのCaSiO₃-H₂O系でのデイブマオアイトのその場格子体積観察

In situ lattice volume observation of davemaoite in the CaSiO₃-H₂O system up to uppermost lower mantle conditions

*高市 合流¹、石井 貴之²、西原 遊¹、松影 香子³、肥後 祐司⁴、辻野 典秀⁴、柿澤 翔⁴

*Goru Takaichi¹, Takayuki Ishii², Yu Nishihara¹, Kyoko Matsukage³, Yuji Higo⁴, Noiyoshi Tsujino⁴, Sho Kakizawa⁴

1. 愛媛大学GRC、2. 岡山大学惑星物質研究所、3. 帝京科学大学自然環境学科、4. (公財) 高輝度光科学研究センター
1. GRC, Ehime Univ., 2. IPM, Okayama Univ., 3. Teikyo University of Science, 4. JASRI

下部マントルの主要な鉱物であるデイブマオナイト (CaSiO₃ペロブスカイト、以下Dm)の水の溶解度は、下部マントルにおける水の分布や輸送量を正確に理解する上で重要である。近年、下部マントル圧力でのダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた実験や理論計算により、Dmの体積は水の含有により縮小すると提唱された(Chen et al., 2020)(Shim et al., 2022)。これらの先行研究では、2-3%の格子体積縮小率が、0.5-2wt%の含水量に相当すると報告している。しかし、含水量と格子体積変化の関連は実験例が少なく、Dmの飽和含水量とその安定性はよく分かっていない。そこで本研究では、技術開発により実現した水飽和系でのマルチアンビル装置を用いたその場X線観察実験により、高温高圧下でのDmの格子体積を調査した。含水量~14 wt%の天然の鉱物、スオルナイト (Ca₂Si₂O₅(OH)₂ · H₂O) を出発物質として、SPRING-8のBL04B1に設置されている高圧発生装置SPEED-MkIIを用いて圧力10-30 GPa、温度1723°CまでのX線その場観察実験を行った。揺動を行いながらエネルギー分散型システムにより高温高圧下での試料中の金と試料のX線回折パターンを取得し、出現相の確認および圧力と試料の格子体積を算出した。加熱中の各温度圧力で取得された試料のXRDから、出現が確認された相は、スオルナイト・Dm・氷VII相であった。また10-28 GPaの1000°C以下では未同定ピークが観察された。これは未知含水相に由来するものだと考えており、発表で詳細を説明する。その場格子体積観察では、約15 GPaでのDmの格子体積は、500°Cで出現後1300°Cまで無水の格子体積とほぼ等しいことが分かった。一方で、約20-28 GPaでは、最初に出現したDmの格子体積は最大+0.8~+4.3%と過剰に膨張していた(過剰体積)。しかし過剰体積は温度の上昇・時間経過により縮小した。さらに20 GPa以上では、縮小した格子体積は昇温に伴い無水Dmの格子体積よりも小さい値を示すことが分かった (-0.2~-0.7%)。水飽和系でのDmの格子体積が縮小することはChen et al. (2020)と整合的な観察であるため、Chen et al. (2020)の見積もりを参考にすると約0.1 wt%の水の含有に相当する。しかしより正確に飽和含水量を推定するため、二次イオン質量分析計 (SIMS) による含水量測定を検討中である。

キーワード：水輸送、名目上無水鉱物、デイブマオアイト、マントル遷移層、下部マントル

Keywords: Water transport, Nominally anhydrous minerals, Davemaoite, Mantle transition zone, Lower mantle

含水SiO₂の高圧下弾性波速度測定と下部マントル中の低速剪断波領域の起源への考察

Elasticity Measurements of Hydrated SiO₂ post-stishovite and its implication to the seismic anomalies in the lower mantle

*森 悠一郎^{1,2}、村上 元彦²、芳野 極³、鍵 裕之¹

*Yuichiro MORI^{1,2}, Motohiko MURAKAMI², Takashi YOSHINO³, Hiroyuki KAGI¹

1. 東大・院理、2. ETHZ・地球科学部、3. 岡大・惑星研

1. UTokyo. Sci., 2. ETHZ. D-ERDW., 3. Okayama Univ. IPM

含水SiO₂の高圧下弾性波速度測定と下部マントル中の低速剪断波領域の起源への考察 沈み込むスラブを通して下部マントルへと供給された地殻物質は、S-to-P散乱体や核マントル境界(CMB)上部のLLSVPの剪断波速度異常低下の成因として有力な候補の一つである。SiO₂の高圧相はMORB中で最も「硬い」鉱物として知られ、下部マントル全圧力領域において、MORB総体積の20-30%を占める。しかし、Rutile型からCaCl₂型への2次相転移によって、急激に剪断波速度が低くなる（Reuss平均では剛性率が0）ため、SiO₂はS-to-P散乱体の低い剪断波をもたらす起源の候補である。これらの散乱体は下部マントル中800-1600 kmという非常に幅広い深さで検知されているが、純粋なSiO₂の相転移圧力はこれに比べて高すぎる[1]。SiO₂の強弾性相転移は水やアルミニウムの固溶によって優位に低下することから[2]、MORB中の含水SiO₂がS-to-P散乱体を作り出すという仮説が有力である。加えて、SiO₂のCaCl₂相(post-stishovite)は水を多く固溶し、高温高圧環境までwt.%オーダーの水を保持することが近年の研究で示唆されている[3,4]。しかし、下部マントルの中域～マントル最下部圧力までの含水SiO₂の弾性波速度の測定実験を一貫しておこなった実験はこれまでにない。そこで、本研究では、高圧合成した含水StishoviteをDACに封入し、ブリルアン散乱分光実験をおこない、高圧下での含水post-stishovite剪断波速度を決定した。得られたBrillouin散乱スペクトルのピーク位置から弾性波速度を計算している。

弾性波速度の含水による効果を抽出するため、無水SiO₂の剪断波速度の圧力依存性を知りたい。無水SiO₂の横波速度に関して、約70 GPaまでBrillouin散乱分光実験が行われた先行研究をもちいて[5]、有限歪の方程式でフィッティングをおこなった。その結果、(1)無水post-stishoviteの弾性波速度は理論値[6]よりも大幅に小さく、(2)含水post-stishoviteはそれよりさらに低速であったが、横波速度は圧縮されるほどに無水のそれに近づく様子が見られた。

本研究で得られた結果を用いた地球科学的な議論は以下の通りである。なお、地温勾配・熱弾性パラメーターなど幾らかの仮定をおいていることは注意されたい。マントルジオサームに沿った場合、下部マントル中域まで含水SiO₂相の剪断波速度がPREMのそれよりも低い値を示した。このことは、S-to-P散乱体の剪断波速度異常は、旧来提唱されてきた相転移時の一時的な弾性波速度低下のみではなくSiO₂の含水がこれら弾性波速度低下でも再現し得ることを示唆している。一方で、CMB直上でのMORBの弾性波速度はSiO₂が無水の場合と含水の場合[本研究]でほとんど変わらなかった。以上の含水post-stishoviteの圧縮挙動に関する傾向は、つい最近発表された第一原理計算の結果と調和的である[7]。本研究結果ならびに先行研究の再解析により、無水・含水いずれの場合でもMORBの弾性波速度はPREMのそれを下回りLLSVPsの形成に寄与する可能性が示唆された。

[1] Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2021).

[2] Lakshtanov *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. (2007).

- [3] Tsutsumi *et al.*, Nat. Geosci. (2024).
- [4] Lin *et al.*, Earth Planet. Sci. Lett. (2022).
- [5] Asahara *et al.*, Am. Mineral. (2013).
- [6] Stixrude and Lithgow-Bertelloni GJI(2022).
- [7] Zhang *et al.*, Geophys. Res. Lett. (2024).

キーワード：高圧実験、下部マントル、水、弾性波測定

Keywords: High-pressure experiments, Lower mantle, Water, Sound velocity measurements