

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18740335

研究課題名 (和文) 局所構造解析による地球惑星物質内希ガスの存在環境の決定

研究課題名 (英文) Local structure analysis around noble gas in minerals

研究代表者

奥部 真樹 (OKUBE MAKI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号：10397060

研究成果の概要：

地球惑星物質に微量に存在する希ガスは、地球惑星物質の起源や履歴といった情報を与える重要な物質であるが、その希ガス原子が固体物質中にどのような状態で存在しているかはまだ明らかでない。本研究では地球惑星物質内における希ガスの存在状態を知るため、さまざまな鉱物試料における XAFS を用いた希ガス近傍局所構造解析を行った。これまで希ガスは不活性であり吸着によって鉱物表面あるいは粒界などに存在するとの考えが支配的であったが、本研究から希ガスは従来考えられていたよりも、強い相互作用によって格子間に存在することが分かった。

交付額

(金額単位：円)

|         | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2006 年度 | 1,600,000 | 0       | 1,600,000 |
| 2007 年度 | 1,000,000 | 0       | 1,000,000 |
| 2008 年度 | 800,000   | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 総計      | 3,400,000 | 240,000 | 3,640,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地球惑星物質、XAFS、希ガス、局所構造

## 1. 研究開始当初の背景

地球惑星物質 (岩石鉱物や隕石など) には希ガスが含まれていることが知られている。地球惑星物質に存在する希ガスの存在量や同位体組成は、地球層構造進化や地球内部構造・隕石をはじめとする地球外物質の起源や履歴といった情報を与え、地球惑星科学の分野で広く研究されてきた。しかし現在まで、希ガスに関する研究は存在量や同位体組成といった地球化学的な研究に

主眼がおかれてきた。これらの成果は、隕石・岩石の年代測定のみならず地球や惑星の形成や進化の過程の解明に大きく貢献してきた一方で、本質的かつ根本的な問題を未解決のまま残しているのが現状である。例えば、重い希ガスであるキセノンの地球上の存在量は太陽系存在量より 2 桁少なく、このキセノンの欠損について未だ合理的に説明がなされていない問題 (“Missing Xe” 問題) や、ある種の隕石中に存在するクリプト

ンやキセノンの重い希ガスを濃集して含有する微量物質 (PhaseQ) の解明ができていない問題などは、過去多くの研究者が挑戦してきたが、未だ明確な解決は得られていないのが現状である。しかし近年、地球深部固体内では存在し得ないとされてきたクリプトンやキセノンなどの原子半径の大きい重い希ガスが、下部マントルや中心核の固体内に予想を超えて多数取り込まれているという可能性を示唆する研究発表をはじめ、過去の文献から推測される希ガスの振る舞いとは異なる希ガスの挙動が複数報告されており、地球惑星科学研究者の間で議論を起している。上記の問題の解決には、希ガスの地球惑星物質内における存在様式の情報 (岩石中での占有席、配位数、結合状況など) を実証的に得ることが強く要請される。しかしながら、地球惑星物質中の希ガス含有量は極微量 (多くて ppb オーダー) であるため、実験技術的困難から、存在様式に関する物質学的研究の報告はこれまで皆無に等しい状態であった。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、地球惑星物質中における、希ガスの存在形態に関する物質学的情報を得ることを目的に、放射光を用いた蛍光 X 線吸収分光 (蛍光 XAFS) 測定や質量分析計による希ガス同位体分析を用いて、原子間距離や配位数などの局所構造に関する研究を行った。

## 3. 研究の方法

本研究は以下の 4 段階の過程で行った。

### (1) 高温高压下での試料合成

地球内部物質は高温高压下に存在するため、同様の条件において試料を合成する必要がある。天然鉱物試料の希ガス圧入には水熱合成炉を用い、合成試料の作成には川井型超高压発生装置 (岡山大学地球物質科学研究センター設置) を用いた。出発物質は silica gel と MgO 粉末を用い、希ガスの導入には、吸着剤である silica gel に予め希ガスを吸着させる方法を用いた。15GPa, 1400°C までの高温高压条件下において、以下の試料を用意した。Amorphous carbon, graphite, zeolite, Silica gel, Ca-feldspar, graphite, Coesite, Stishovite, Olivine, Wadselyite

### (2) 質量分析による希ガス含有量測定

300°C から 1850°C までの領域で段階加熱による試料からの希ガス脱ガス温度および脱ガス量を測定した。

### (3) 希ガス吸収端近傍の XAFS 測定

放射光 X 線を用いて、クリプトンまたはアルゴン元素近傍の XAFS 測定を行った。

合成できた試料の量と希ガス含有量にあわせて、透過法、蛍光法、電子収量法のいずれかの方法を選び測定を行った。実験には、高エネルギー加速器研究機構・Photon Factory 内の BL-9A, BL-11B (Ar 吸収端のみ), BL12C, および SPring-8 の BL-01B1 の計 4 つのビームラインを用いた。ビームサイズは 1mm × 1mm、検出器には、電離箱、SSD、ライトル検出器を用いた。

### (4) XAFS スペクトルの解析

(3) の実験より得られた XAFS スペクトルを解析し、パラメータフィッティングすることで、原子間距離などの構造情報を得た。

## 4. 研究成果

(1) 質量分析計を用いた、脱ガス温度及び脱ガス量測定では、非晶質のモデル物質 (silica gel など) と鉱物では脱ガス温度に異なる傾向があることが分かった。特に、高压鉱物においては、300°C ~ 500°C で含有ガス総量の殆どを脱ガスした後、800°C 以上で再度脱ガスが起こるといった傾向が見られた。quartz, coesite, stishovite の SiO<sub>2</sub> 組成の系列では、quartz, coesite より高压相である stishovite で、より高い温度での脱ガスが観測された。一般に、吸着剤からの希ガスの脱ガス温度は総じて室温以下であり、800°C 以上の高温での脱ガスは、不活性であると考えられている希ガスが、従来考えられていたような、物理吸着等の相互作用よりも強い相互作用によって存在する事を示唆するものである。

(2) 上記 (1) で得られた、温度-脱ガス量の測定結果を元に、吸着熱 (heat of adsorption)  $\Delta H$  を計算した (表 1)。その結果、同じ SiO<sub>2</sub> 組成の物質であっても、quartz, coesite, stishovite の順で  $\Delta H$  は大きくなり、希ガスが脱ガスする際に要する熱量は、合成圧力が高ければ高いほど大きいことが分かった。また、stishovite と olivine では、脱ガスに 80 kJ/mol 以上の熱量を必要とすることがわかった。これまで、高压鉱物内に希ガスは存在せず、表面吸着でしか存在し得ないという考えが支配的であったが、高压鉱物ほど脱ガスに高い熱量を必要とするという結果は、希ガスが表面のみではなく格子中にも存在する可能性を示唆するものである。また、高压鉱物の  $\Delta H$  の値からは、化学吸着と同等あるいはそれ以上の比較的強い相互作用で Kr が鉱物中に取り込まれている可能性を示すものであり、(1) と同様に、不活性でありファンデルワールス力では物質と作用し得ないと考えられていた希ガスは、これまで考えられていたよりも強い相互作用で鉱物中に存在していると考えられる。

| 試料名         | 温度[K] | 吸着熱 [kJ/mol] |
|-------------|-------|--------------|
| Sthishovite | 1073  | 97.62(2)     |
|             | 1273  | 139.31(2)    |
| Coesite     | 1073  | 19.51(30)    |
|             | 1273  | 27.46(20)    |
| Quartz      | 573   | 27.34(90)    |
|             | 773   | 49.76(5)     |
| Feldspar    | 573   | 12.00        |
|             | 773   | 21.83(10)    |
|             | 1073  | 42.07(30)    |
|             | 1273  | 59.21        |
| Silica gel  | 573   | 21.63(4)     |
|             | 773   | 39.36(1)     |
|             | 1073  | 75.85(1)     |
| Olivine     | 573   | 30.26        |
|             | 1073  | 106.10       |

表 1 : クリプトンの脱ガス温度から計算された吸着熱量

(3)重い希ガスとしてクリプトンを圧入した silica gel, zeolite, graphite, Ca-feldspar, olivine, coesite, wadselyite の各試料について、クリプトン吸収端近傍の XAFS 測定を行った。非晶質の吸着モデル物質としての試料 (silica gel, zeolite, graphite) を除く、鉱物試料の希ガス含有量は全て数 ppb と微量であったが、放射光による蛍光 XAFS 法を用いることにより、スペクトルが観測できた。XAFS 測定により得られた XANES スペクトルを図 1 に示す。得られた XANES スペクトルは構造を持っており、これは Kr が高圧鉱物内において、ある程度周期性のある局所構造を持つ事を示唆するものである。また天然鉱物試料 (graphite, Ca-feldspar, olivine) にクリプトンを導入した試料の XANES スペクトル上の構造は似た傾向を示していたが、より高圧で希ガスが導入された合成試料 (wadselyite と coesite) のスペクトルは異なる構造を持っていた。

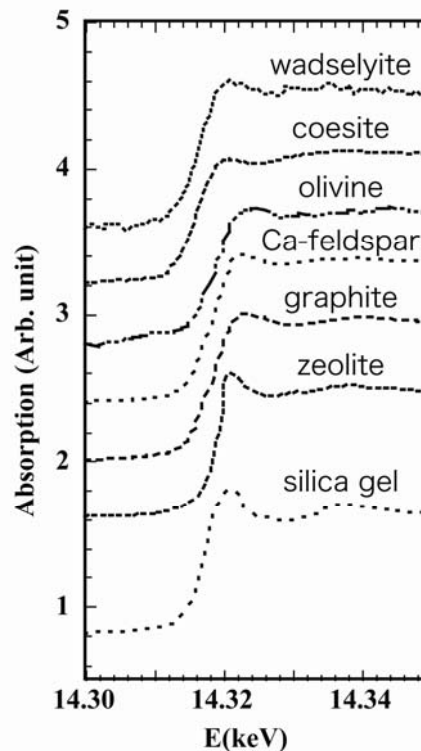


図 1 : クリプトンの K 吸収端近傍にて測定された XANES スペクトル

(4) 測定した XAFS スペクトルを解析し、クリプトンと第一近接原子の原子間距離の情報を得た。結果、第一近接元素はすべて酸素であり、原子間距離は silica gel では  $3.48(2) \text{ \AA}$ 、zeolite では  $3.48(1) \text{ \AA}$ 、coesite では  $3.50(3) \text{ \AA}$ 、wadselyite では  $3.5(1) \text{ \AA}$  であった。これらの原子間距離は、クリプトンが従来考えられてきたように物理吸着によって物質中に存在している場合に想定される原子間距離 (クリプトンと酸素のファンデルワールス距離  $= 3.54 \text{ \AA}$ ) よりも短く、クリプトン原子はファンデルワールス結合よりも強い結合によって、上記鉱物中に留まっていると考えられる。

(5) 鉱物中の希ガスは、従来、物理吸着によって鉱物粒界などの表面に留まっていると考えられてきたが、研究成果(1)と(2)から、希ガスが物理吸着よりも強い相互作用にて表面ではなく格子中に存在する可能性が示唆される。研究成果(1)と(2)で観測された、高圧相の鉱物で希ガスの脱ガスにより高い温度が必要であった現象の考察 (合成時の温度圧力条件によるものなのか、構造上の特性なのか等) には、現段階以上の更なる研究が必要ではあるが、研究成果(4)の構造解析結果は、研究成果(1)、(2)と同様に、希ガスが格子中に存在することを示唆するものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Eiji Ito, Hiroshi Fukui, Tomoo Katsura, Anton Shatzkiy, Atsushi Kubo, Sho Yokoshi, Kazuyuki Kawabe, Shuangmeng Zhai, Maki Okube, Akifumi Nozawa, and Ken-ichi Funakoshi, Determination of high-pressure phase equilibria of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using the Kawai-type apparatus equipped with sintered diamond, *American Mineralogist*, 94, 205-209, 2009, 査読有り
- ② M. Okube, Y Furukawa, A Yoshiasa, T Hashimoto, M Sugahara and A Nakatsuka, oxidation state and effective pair potential of Fe<sup>4+</sup> ions in perovskite-type SrFeO<sub>3</sub> annealed under high oxygen pressure, *Journal of Physics: Conference Series*, 121, 092004(4pp), 2008, 査読有り
- ③ Masahiko Sugahara, Akira Yoshiasa, Akira Yoneda, Takafumi Hashimoto, Syunsuke Sakai, Maki Okube, Akihiko Nakatsuka, and Osamu Ohtaka, Single-crystal X-ray diffraction study of CaIrO<sub>3</sub>, *American Mineralogist*, 93, 1148-1152, 2008, 査読有り
- ④ Syoichi Sakurai, Satoshi Sasaki, Maki Okube, Hiroki Ohara, Takeshi Toyoda, Cation distribution and valence state in Mn-Zn ferrite examined by synchrotron X-rays, *Physica B*, 403, 3589-3595, 2008, 査読有り
- ⑤ A Yoshiasa, H Arima, H Fukui, O Ohtaka, O Kamishima, M Okube and Y Katayama, Local structure and effective pair potential of rock-salt type and disordered rock-salt type AgI under pressure, *Journal of Physics: Conference Series*, 121, 2008, 022011(6pp), 査読有り
- ⑥ T Hashimoto, A Yoshiasa, M Sugahara, H Arima, H Fukui, Kei-ichiro Murai and M Okube, Temperature dependence of EXAFS Debye-Waller factor in the high pressure perovskite SrGeO<sub>3</sub>, *Journal of Physics: Conference Series*, 121, 2008, 102002(4pp)
- ⑦ MAKI OKUBE, SEIJI OHSAWA, SATOSHI SASAKI, TAKESHI TOYODA, TAKEHARU MORI, RXMS study of non-collinear spin structure of BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub>, *Acta Crystallographica A*, 64, 2008, C510-C511, 査読無し
- ⑧ V. Petrykin, M. Okube, S. Sasaki, M. Kakhana, High pressure synthesis and analysis of new yellow emission Sr<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Eu visible-light driven phosphor, *Acta Crystallographica A*, 64, 2008, C485, 査読無し
- ⑨ SATOSHI SASAKI, HIROYUKI KATSURAGAWA, MAKI OKUBE, TAKAYASU HANASHIMA, X-ray magnetic circular dichroism and electronic state of cobalt atoms in La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (M=Ca,Sr,Ba), *Acta Crystallographica A*, 64, 2008, C523, 査読無し
- ⑩ YUYA ISHIDA, TAIKI NAKANISHI, TAKESHI TOYODA, MAKI OKUBE, SATOSHI SASAKI, Resonant X-ray scattering study on the cation distribution of BaTiAFe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> (A=Mn,Co), *Acta Crystallographica A*, 64, 2008, C510-C511, 査読無し
- ⑪ M. Okube, A. Yoshiasa, T. Matsumoto, E. Ito, and Y. Terada, Local Structure Analysis around Kr in Minerals by XAFS, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 882, 296, 2007, 査読有り
- ⑫ Y. Furukawa, A. Yoshiasa, H. Arima, M. Okube, K. Murai, and T. Nishiyama, Local Structure of Transition Elements „V, Cr, Mn, Fe and Zn in Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Polymorphs, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 882, 235, 2007, 査読有り
- ⑬ S. Sakai, A. Yoshiasa, H. Arima, M. Okube, C. Numako, and T. Sato, XAFS Study of As in K-T Boundary Clays, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 882, 274, 2007, 査読有り
- ⑭ T. Hashimoto, A. Yoshiasa, M. Okube, H. Okudera, and A. Nakatsuka, Temperature Dependence of XANES Spectra for ATiO<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> Compounds with Structural Phase Transitions, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 882, 428, 2007, 査読有り
- ⑮ A. Yoshiasa, H. Fukui, H. Arima, M. Okube, Y. Katayama, K.-I. Murai, M. Sugahara, and O. Ohtaka, Pressure Dependence of Anharmonic Effective Pair Potentials in Rock Salt Type AgI, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 882, 569, 2007, 査読有り

[学会発表] (計 9 件)

- ① 吉朝 朗、大高 理、有馬 寛、奥部真樹、福井宏史、片山芳則、高圧高温下での AgI の精密構造解析とイオン移動のダイナミクス、日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2008/09/18、北九州国際会議場、福岡
- ② Maki Okube, Seiji Ohsawa, Satoshi Sasaki, Takeshi Toyoda, Takeharu Mori, RXMS study of non-collinear spin structure of BaFe<sub>10</sub>CoTiO<sub>19</sub>, XXI Congress and General Assembly of the international Union of Crystallography, 2008/08/26-27, Osaka, Japan

③ Satoshi Sasaki, Hiroyuki Katsuragawa, Maki Okube, Takayasu Hanashima, X-ray magnetic circular dichroism and electronic state of cobalt atoms in  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  (M=Ca,Sr,Ba), XXI Congress and General Assembly of the international Union of Crystallography, 2008/08/26-27, Osaka, Japan

④ 奥部真樹、大澤征司、石田雄也、佐々木聡、豊田丈紫、共鳴磁気散乱法を用いたBaフェライトの磁気構造決定、3大学3全国共同利用研究所連研プロジェクト公開討論会、2008/08/26、東北大学、仙台

⑤ Akira Yoshiasa, Hiroshi Arima, Hiroshi Fukui, Maki Okube, Yoshinori Katayama, Osamu Ohtaka, High pressure and high temperature EXAFS and diffraction study of AgI, XXI Congress and General Assembly of the international Union of Crystallography, 2008/08/26, Osaka, Japan

⑥ V. Petrykin, M. Okube, S. Sasaki, M. Kakihana, High pressure synthesis and analysis of new yellow emission  $\text{Sr}_2\text{ZnS}_3\text{:Eu}$  visible-light driven phosphor, XXI Congress and General Assembly of the international Union of Crystallography, 2008/08/24-25, Osaka, Japan

⑦ 奥部真樹、松本拓也、伊藤英司、吉朝 朗、地球内部物質に含有される希ガスの局所構造解析、第48回高压討論会、2007/11/21、鳥取県倉吉市

⑧ Maki Okube, Takuya Matsumoto, Akira Yoshiasa, Eiji Ito, Local structure around noble gas in terrestrial oxides, International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology, 2007/09/20, Catania, Italy

⑨ 吉朝 朗、大高 理、奥部真樹、福井宏之、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-\delta}\text{O}$  固溶体単結晶の電気伝導機構と圧力依存性、日本地球惑星科学連合2008年大会、2008/05/25、幕張、千葉

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

奥部 真樹 (OKUBE MAKI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教

研究者番号：10397060

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし