

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 30 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540558

研究課題名(和文)高温高压下での時間分解ラマン分光測定によるケイ酸塩の準安定相転移

研究課題名(英文)Time-resolved Raman spectroscopy of metastable phase transformations in silicates under high-pressures and -temperatures

研究代表者

富岡 尚敬(Tomioka, Naotaka)

岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授

研究者番号：30335418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、ルビー蛍光によるダイヤモンドアンビルセルの圧力測定装置の光学系を改良し、高空間分解能の顕微ラマン分光装置の立ち上げを行った。迷光の混入などを原因とするバックグラウンド強度の上昇に対する改善が必要ではあるものの、このシステムを用いて、1)カリ長石、ナトリウム斜長石の圧力誘起非晶質化の検証、2)高压下でのブルーサイト(水酸化マグネシウム)中の水素拡散係数の決定、3)パルス中性子回折実験用の高密度含水ケイ酸塩試料の相同定と水素同位体の均質性などの事前試料評価、が可能となった。

研究成果の概要(英文)：In the present study, a laser spectrometer system for pressure determination in a diamond anvil cell by the ruby fluorescence method was developed to be a micro-Raman spectrometer with high spatial resolution. Although further improvement to reduce high background level caused by stray lights is required, the Raman system enabled 1) evaluation of pressure-induced amorphization in K-feldspar and Na-plagioclase, 2) determination of H-D interdiffusion coefficients in brucite under high pressures and temperatures, and 3) phase identification and evaluation of homogeneity of hydrogen isotopes in dense hydrous magnesium silicates for pulsed-neutron diffraction studies.

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：ラマン分光
中性子回折 ダイヤモンドアンビルセル 圧力誘起非晶質化 水素拡散 含水ケイ酸塩高压相 パルス

1. 研究開始当初の背景

地球惑星の内部において、鉱物は温度圧力などの物理条件に応じて、熱力学的に安定な結晶構造へと相転移する。しかし、温度が十分に高くない条件では、しばしば安定領域から外れた相が維持されたり、相平衡図には現れない準安定相が形成される。例えば、地球深部に沈み込む海洋プレート中心部は周囲のマントルに比べて温度が低く、低圧で安定な鉱物相がマントル深部までもたらされると考えられている。一方、太陽系の小天体の衝突による動的圧縮過程では、衝撃圧縮による温度圧力の発生状態がミリ秒から数秒オーダーと極めて短時間であるために、非平衡的な鉱物集合体が形成されることが、隕石の鉱物学的観察から明らかにされている。このように、鉱物の示す準安定相転移は、それを含む岩石が経験した温度・圧力履歴を探る鍵となるが、超高压条件下での準安定相の出現条件に関する実験的研究は十分でないのが現状である。

2. 研究の目的

本課題を遂行するための基盤づくりとして、外熱式ダイヤモンドアンビルセル(DAC)で高温高压下におかれた微小試料について、高S/N比、及び高時間分解能測定が可能なラマン分光システムの立ち上げを目指した。このシステムを用いた高温高压下でのケイ塩鉱物のラマン分光その場観察、更に、回収物の電子顕微鏡の観察により、準安定相出現の温度-圧力-時間条件とその相転移メカニズムを調べることを最終的な目的とした。長石は数百度程度の低温下での圧縮で準安定的に非晶質化することが知られている。その非晶質化の条件や圧力による構造欠陥の濃度変化は、隕石がその母天体上で経験した衝撃圧力のスケールを確立する上で重要な指標であり、本研究課題の中心的テーマとして取り組んだ。

3. 研究の方法

(1)本研究課題の前半は、DACとレーザー顕微分光装置からなる「高温高压時間分解ラマン分光システム」の立ち上げを中心に行い、50万気圧、800 までの条件におけるラマン分光その場測定のルーチン化に重点をおいた。これまでDAC中の試料の圧力測定に用いていたルビー蛍光スペクトル測定システムを改良してラマン分光用の光学系とし、常圧試料のラマンスペクトルを高空間分解能で測定することのできるシステムの立ち上げには成功したが、後述の通り、迷光に起因すると考えられるS/N比の低下から、DAC中の試料からのラマンスペクトルを取ることは困難であった。そ

のため、当初の目的の一つであったケイ酸鉱物の非晶質化圧力の検証は、その場観察から回収試料の解析への変更を余儀なくされた。しかし、このラマンシステムの高空間分解能を生かして含水鉱物中の水酸基の振動スペクトルの観察(下記3-4)にも取り組むこととした。

(2)長石の非晶質化圧力と欠陥濃度との関係を明らかにすることを目的として、サニディン(KAlSi_3O_8)及びアルバイト($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)の圧縮実験を行った。試料はDACにより10-42 GPaの圧力範囲で加圧して30分保持した後、減圧した。回収した試料に対して、レーザーラマン分光装置とカソードルミネッセンス法(SEM-CL)による分光測定を行った。

(3)地球内部に存在する含水鉱物の基本ユニットであるブルーサイト $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 構造中の、高温高压下での水素の拡散係数を決定することを目的として、川井型アンビル装置にて3-15GPa, 480-780 °Cの条件下、外熱式DACアンビルにて1-2 GPa, 300 °Cの条件下で、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{Mg}(\text{OD})_2$ からなる拡散対を保持し、水素-重水素の相互拡散実験を行った。回収物の水素拡散プロファイルは、顕微ラマン分光によるOH, ODの伸縮振動ピークの強度比から見積もった。

(4)含水マグネシウムケイ酸塩高压相であるPhaseEの結晶構造中の水素原子位置の精密決定を行った。中性子線回折において十分なシグナル-バックグラウンド比のパターンを得るためには、放射光X線回折の数十倍の試料体積が必要である。一度のRunにつき最大約100 mgの粉末試料を回収できるセルアセンブリを開発し、15GPa, 900-1100 °Cの条件で重水素化したPhaseE粉末を合成した。回収試料は、ラマン分光装置により事前評価を行った後、中性子の吸収が小さいTiZr合金製、あるいはVの容器に密封し、J-PARC MLFのBL19(TAKUMI)及び、BL20(iMateria)にてパルス中性子線を照射して回折パターンを取得した。

4. 研究成果

(1)上述の分光システムの光学系に、試料にレーザー波長の光のみを高反射率で導入するダイクロイックミラー、試料の散乱光から入射レーザーをカットするノッチフィルタを導入することでラマン分光系への改良を行った。さらに、グリーンレーザーの高出力化(10 mW 100 mW)、ビームエキスパンダーと開口数の大きい対物レンズ(NA 1.30)による高集光率化、焦点距離の比較的小さな分光器($f=300$ mm)の導入により、直径1-2ミクロン程度の微小領域からのラマンスペクトルを取

得ることが可能となった。しかし現状では、レーザー照射部以外からの迷光に起因すると考えられるS/N比の低下から、DAC中の試料から十分なラマンピーク強度を得ることは困難である。今後、ピンホールスリットの導入等でその対策を行う予定である。

(2) ラマン分光測定により、アルバイト斜長石の常温の加圧では、32 GPa 付近で非晶質化が始まり、39 GPa 付近で非晶質化が完了することが明らかとなった。CL スペクトル測定では、アルバイト及びサニディンとも 32 GPa 以下では圧力の増加に伴って青色領域のスペクトルピークが長波長側にシフトする。さらに、発光強度は 39 GPa までは加圧に伴い増加する。長石に特徴的な青色発光の原因となる構造欠陥の濃度は、圧力により増加することを示唆している。一方、39 GPa 以上では青色発光強度は急激に減少することから、完全非晶質化により、構造欠陥の解消が生じていると考えられる。

(3) ブルーサイト[Mg(OH)₂]の、高温高压下で水素(H) 重水素(D)の相互拡散係数の決定を行った。水素同位組成既知の合成ブルーサイト試料のラマン分光測定から、D/H比とOH、OD伸縮振動ピークの強度比の相関を得た。このキャリブレーションを用いて、実験回収試料の水素同位体比のプロファイルを得た結果、H-D相互拡散係数は、a) 圧力の増加と共に増加すること、b) 300 °Cという最も低温の実験においても10⁻¹⁵ (m²/s)と大きな値を持つこと、c) C軸に垂直な方向では、C軸に平行な方向に比べて一桁大きいこと、d) Dに富むブルーサイト中に対し、Hに富むブルーサイト中では4倍ほど大きいこと、が明らかになった。

(4) ラマン分光測定により、合成試料の相同定を行うと共に、ODとOHの伸縮振動のピーク強度から水素同位体の評価を行い、軽水素のコンタミネーションが小さく、水素濃度が均質なPhaseE粉末試料を確認することができた。これらの試料の粉末中性子回折実験を行った。得られた中性子回折パターンのリートベルト解析の結果、phaseEの結晶構造中では、従来C軸方向に配向していると考えられていたOD結合が、C軸から傾斜していることが明らかになり、MgO₆八面体からなるシート間に水素結合が存在する可能性が示唆された。現在、phaseEの含水量とOD結合の傾斜角との関係の解析を進めている。

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7件)

Okuchi, T., Tomioka, N., Purevjav, N., Abe, J., Gong, W., Harjo, S., 2014, Structure refinement of sub-cubic-mm volume sample at high pressures by pulsed neutron powder diffraction: application to brucite in an opposed anvil cell, High Pressure Research, 査読有, (in press).

Okuchi, T., Yoshida, M., Ohno, Y., Tomioka, N., Purevjav, N., Osakabe, T., Harjo, S., Abe, J., Aizawa, K., Sasaki, S., 2013, Pulsed neutron powder diffraction at high pressure by capacity-increased sapphire anvil cell, High pressure Research, 33, 777-786.

Guo, X., Yoshino, T., Okuchi, T., Tomioka, N., 2013, H-D interdiffusion in brucite at pressure up to 15 GPa, American Mineralogist, 98, 1919-1029.

Tomioka, N., Morlok, A., Koike, C., Köhler, M., Grady, M., 2012, Laihunite in planetary materials: An FTIR and TEM study of oxidized synthetic and meteoritic Fe-rich olivine. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 107, 157-166.

宮原正明、富岡尚敬、2012、地球惑星物質中の高压鉱物、岩石鉱物科学、41、87-100。

富岡尚敬、2011、「静的」高压実験による小惑星衝突過程へのアプローチ、遊星人(日本惑星科学会誌)、20、154-159。

Zhai, S., Xue, W., Yamazaki, D., Shan, S., Ito, E., Tomioka, N., Shimojuku, A., Funakoshi, K., 2011, Compressibility of strontium orthophosphate Sr₃(PO₄)₂ at high pressure, Physics and Chemistry of Minerals, 38, 357-361.

[学会発表] (計13件)

奥地拓生、富岡尚敬、プレジャブナランゴー、鍵裕之、入船徹男、ハルコスティアヌス、阿部淳、相澤一也、小型対向アンビルセル、ナノ多結晶ダイヤモンド、焼結ダイヤモンド、高強度化TiZr合金の組み合わせによる微小試料の高压中性子粉末回折実験技術、高压討論会、2013年11月15日、新潟(朱鷺メッセ)

富岡尚敬、奥地拓生、Purevjav Narangoo、阿部淳、Harjo Stefanus、相澤一也、J-PARCにおける高含水ケイ酸塩高压相PhaseEの粉末中性子回折、日本結晶学会、2013年10月13日、熊本(熊本大学)

富岡尚敬、奥地拓生、Purevjav Narangoo、阿部淳、Harjo Stefanus、相澤一也、PhaseEの粉末中性子回折、日本鉱物科学会、2013年

9月11日、つくば（筑波大学）

Purejav Narangoo、奥地拓生、富岡尚敬、阿部淳、Harjo Stefanus、相澤一也、Neutron diffraction study of hydrous ringwoodite、日本鉱物科学会、2013年9月11日、つくば（筑波大学）

鹿山雅裕、西戸 裕嗣、関根利守、富岡尚敬、金子詳平、宮原正明、大谷栄治、小澤信、蜷川清隆、カソードルミネッセンスによるマスケリナイトの衝撃圧力・温度・圧力保持時間の評価、日本鉱物科学会、2012年9月21日、京都（京都大学）

富岡尚敬、奥地拓生、Narangoo Purejav、Guo Xinzhuan、ブルーサイトにおける格子定数と水素拡散の同位体効果、日本鉱物科学会、2012年9月20日、京都（京都大学）

Guo, X., Yoshino, T., Okuchi, T., Tomioka, N., Pressure-induced Enhancement of Proton Migration in Brucite, Asia Oceania Geoscience Society, August 16, 2012, Singapore

Tomioka, N., Miyahara, M., High-pressure minerals in the Earth and planetary materials、地球惑星科学連合大会、2012年5月25日、幕張（幕張メッセ）

富岡尚敬、奥地拓生、Narangoo Purejav、Guo Xinzhuan、高温高圧下におけるブルーサイト中の水素同位体の振る舞い、地球惑星科学連合大会、2012年5月23日、幕張（幕張メッセ）

Guo, X., Yoshino, T., Okuchi, T., Tomioka, N., Pressure-induced enhancement of proton migration in brucite 地球惑星科学連合大会 2012年5月22日、幕張（幕張メッセ）

Tomioka, N., Okuchi, T., Purejav, P., Guo, X., Behavior of hydrogen isotopes in brucite at crustal conditions, Joint Symposium of Misasa-2012 and Geofluid-2, March 20, 2012, Misasa, Japan

Guo, X., Yoshino, T., Okuchi, T., Tomioka, N., Proton migration and electrical conductivity of hydrous minerals under high pressure, Joint Symposium of Misasa-2012 and Geofluid-2, March 20, 2012, Misasa, Japan

Tomioka, N., An approach to asteroidal impacts by static high-pressure experiments、地球惑星科学連合大会、2011年5月26日、幕張（幕張メッセ）

〔図書〕（計1件）

富岡尚敬、瀬戸雄介、オーム社、マイクロ

ビームアナリシスハンドブック、2014（印刷中）

〔産業財産権〕
出願状況（計0件）
該当なし。

取得状況（計0件）
該当なし。

〔その他〕
該当なし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富岡 尚敬 (TOMIOKA, NAOTAKA)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授
研究者番号：30335418

(2) 研究分担者

奥地 拓生 (OKUCHI, TAKUO)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授
研究者番号：40303599

(3) 連携研究者

米田 明 (YONEDA, AKIRA)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授
研究者番号：10262841