

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 22 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400517

研究課題名(和文) 圧力下における含水マグマの構造と水の状態

研究課題名(英文) Structure of hydrous magma and the state of water under high-pressure condition

研究代表者

山田 明寛 (Yamada, Akihiro)

滋賀県立大学・工学部・助教

研究者番号：00543167

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、世界トップクラスの強度を誇るパルス中性子源J-PARCでの高圧中性子回折によって世界初となる含水マグマの構造を高圧その場で解明するべく、その技術開発とファーストデータの取得を目的とした実験的研究を行った。また、中性子回折データと併せて更に詳細な構造情報を得ることができる、X線回折実験をSPRING-8の高エネルギーX線を用いて行い、無水、含水NaAlSi₃O₈ガラスの構造データの取得も行った。

研究成果の概要(英文)：The technical development for the high-pressure neutron diffraction on hydrous magma at J-PARC, where the most intense neutron beam is available in the world, has been performed. In addition, high-energy X-ray diffraction on the hydrous and anhydrous NaAlSi₃O₈ glasses, which can give compensatory information obtained from neutron diffraction, has been taken at BL04B2 in SPRING-8.

研究分野：高圧地球科学

キーワード：含水マグマ メルトの構造 高温高圧 中性子回折

1. 研究開始当初の背景

近年我が国において、世界最大強度となる大強度陽子加速器施設(J-PARC)が建設され、これまで米国の SNS、英国の ISIS に先行されていた我が国の中性子科学も今後大きく発展するものと期待されている。J-PARC の完成および数年後のビーム強度の最大化に向けて、地球科学の分野においても中性子線を用いた実験が本格的に行われ始めている。中性子線を用いることの最大の利点は水素の情報を直接得ることができる点にある。この利点を活かして含水鉱物中の水素位置の決定や氷の多形の構造解析を目的とした実験が特に海外の施設において行われてきた。今や、このような中性子-地球科学の融合は世界的な一つの大きな流れになりつつある。地球という惑星における水の重要性を考えたとき、この2つの分野の融合は当然の流れとも言える。しかしながら、放射光 X 線に比べ格段に線源の強度が弱く、試料との相互作用の小さい中性子回折では、試料からの回折強度の問題が常につきまとう。このようなことから、固体に比べて更に散乱能の低い融体/アモルファス物質の中性子回折による研究例は、現在までのところ非常に限られている。ましてや、試料サイズの限られる高温高压条件下でのその場中性子回折実験はこれまでほとんど報告されていない。しかしこの問題に関しては、J-PARC における世界最強レベルの線源を用いることで大幅な改善が見込まれており(例えば、測定時間の短縮、シグナル/ノイズ比の向上)、これにより世界に先駆けた中性子地球科学の展開が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高压中性子回折を用いて珪酸塩融体(マグマ)の構造に及ぼす水の影響を明らかにすること、またそのための実験技術を開発、確立することである。本研究課題では、これまでの高压 X 線回折のみでは得ることの困難なマグマ中の水成分に関する情報を高温高压その場で得ることにより珪酸塩成分のみならず水成分の圧縮機構、マグマ中での形態を実験的に明らかにする。このような実験的研究は世界でも類を見ない試みであり、まず上記の目的達成のための実験技術の開発を行う。特に、高压状態の融液に対する回折実験には、長時間の安定的な高温発生、液体試料の保持が可能な高温高压セルの開発が必要不可欠となるため、本研究課題では、この高压セルの開発、およびそれを用いた予備的な実験データの取得を目標とする。

3. 研究の方法

(1) 高温高压セルの開発

高温高压発生には、研究代表らがこれまで高压中性子回折実験用に開発を行ってきた大型 6-6 型加圧方式を用いた。中性子線を使用しない加圧、加熱テスト等の実験には愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター設置の DIA 型 1500 ton プレス(MADONNAII)を使用し、

発生温度限界や予想される温度、圧力条件下での加熱剤の安定性などを確認した。用いる 6-6 型アセンブリーは、超硬合金(アンビル)の材質を Ni 焼結助材のものを(MF10)使用した。アンビル先端サイズは 10 mm で 5 GPa までの圧力を網羅できるようにした。ZrO₂ 製の立方体圧力伝達媒体は一辺 17 mm を用いた。試料からの中性子回折強度を可能な限り稼ぐため、試料サイズは加圧前で直径 4.0 mm 高さ 4.0 mm を封入できるように試料容器および円筒状加熱体(グラフアイト)を設計した。発生温度はあらかじめ W-Re (D タイプ)熱電対を用いて供給電力との関係を調べ、その関係から実際の実験温度を見積もった。

(2) 高エネルギー X 線回折

中性子回折からの構造情報と相補的な情報が得られる X 線回折実験を SPring-8 BL04B2 で行った。実験試料は無水及び含水の NaAlSi₃O₈ ガラスを用いた。含水の試料は中性子回折実験用に重水置換したのを用意した。含水量は 7.5 w% である。回折測定は 61.3 keV の単色 X 線を用いた角度分散で行った。取得データ範囲は、散乱ベクトルで 0.2-25 Å⁻¹ とした。得られた回折データは各組成より計算される原子散乱因子とコンプトン散乱強度を用いて規格化を行い、構造因子 S(Q) を求めた。構造因子をフーリエ変換することで実空間での原子配列を示す動径分布関数を得た。

4. 研究成果

無水、含水ガラスの動径分布関数およびそれらの差動径分布関数(無水ガラスの動径分布関数から含水ガラスのそれを引いたもの)を図 1 に示す。無水含水両動径分布関数は非常に良く似たパターンを示している。しかしながら、差動径分布関数中におよそ 1.6 Å 付近に見られる負のピークは含水ガラスの Si, Al-O 配位多面体における原子間の結合距離の存在度が相対的に小さいことを示している。これに対して、この負のピークの両側ではブロードな正のピークが見られる。これらはつまり、本ガラスの局所構造単位である Si, Al-O 四面体が無水ガラスでは含水ガラスより歪んだ形状をとっていることを示唆する

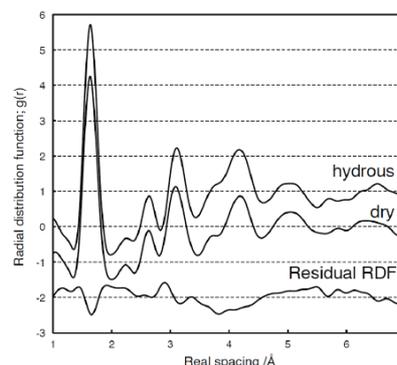


図 1 無水、含水 NaAlSi₃O₈ ガラスの動径分布関数とその差(residual RDF)

結果と言える。また、2.85 Å 付近には比較的鋭い正のピークが見られる。これは Si-O-Si などの第二近接の構造に関する違いを示していると考えられる。

珪酸塩融液の構造を高温高压中性子回折によって調べるため、高温高压セルの開発及びその予備実験を行った。実験試料には $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 組成の酸化物粉末を用いた。実験は、2 GPa、1600 °C、5 時間保持に成功した。回収試料は全て容器内でガラス化しており、高压下で全溶解状態が達成されていたと考えられる。また、容器外への液体の流出も見られず、安定的に試料が容器内に保持されていたことも予想される。本高压セルを用いて、世界で初となる珪酸塩融液の高压中性子回折実験を行う予定である(2015 年度のピームタイムは J-PARC のターゲット不調のため 2016 年度に延期)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

A. Sano-Furukawa, T. Hattori, H. Arima, A. Yamada, S. Tanabe, M. Kondo, A. Nakamura, H. Kagi, T. Yagi, Six-axis multi-anvil press for high-pressure, high-temperature neutron diffraction experiments, *Review of Scientific Instruments*, 査読有, **85**, 113905 (2014)

T. Hattori, A. Sano-Furukawa, H. Arima, K. Komatsu, A. Yamada, Y. Inamura, T. Nakatani, Y. Seto, T. Nagai, W. Utsumi, T. Iitaka, H. Kagi, Y. Katayama, T. Inoue, T. Otomo, K. Suzuya, T. Kamiyama, M. Arai, T. Yag, Design and performance of high-pressure PLANET beamline at pulsed neutron source at J-PARC, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 査読有, **780**, 55-67 (2015)

C. Yang, T. Inoue, A. Yamada, T. Kikegawa, J. Ando, Equation of state and phase transition of antigorite under high pressure and high temperature, *Physics of the Earth and Planetary Interior*, 査読有, **228**, 56-62 (2014)

S. Gréaux and A. Yamada, P-V-T equation of state of $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ spessartine garnet, *Physics and Chemistry of Minerals*, 査読有, **41**, 2, 141-149 (2013)

T. Hattori, A. Sano, A. Yamada, H. Arima, W. Utsumi, H. Kagi, T. Yagi, Performance of High Pressure Neutron Diffractometer PLANET, *MFL ANNUAL REPORT 2012*, 96-97 (2013)

西山宣正, 山田明寛, 高压下における X 線・中性子回折実験で使われる 6-6 セル, 固体物理, 査読有, **50**, 5, 249-239 (2015)

山田明寛, 高压下における含水珪酸塩融体の構造, *NEW GLASS*, **28**, 2, 41-45 (2013)

山田明寛, 後藤弘匡, 八木健彦, 佐野亜沙美, 大容量プレスを用いた高温高压中性子回折実験に向けて, 高压力の科学と技術, 査読有, **26**, (2016) 印刷中

〔学会発表〕(計 27 件)

A. Yamada, A. Tomoda, S. Yoshida, J. Matsuoka, T. Sakai, Pressure-induced structural change in alkaline borate glass, *ICG Annual Meeting*, 20-23, Sep. (2015)

山田明寛, 元重雅嗣, 肥後佑司, 吉田智, 松岡純, 高密度アルカリホウ珪酸塩ガラスの構造と物性, 第 56 回高压討論会, 2015 年 11 月 10-12 日

山田明寛, 友田敦士, 吉田智, 松岡純, 境毅, アルカリホウ酸塩ガラスの圧縮による構造変化その場観察, セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 20 日

山田明寛, 内藤拓也, 吉田智, 松岡純, 山中恵介, 藤岡大毅, 太田俊明, アルカリホウ珪酸塩ガラスにおける局所構造の温度変化, 日本鉱物科学会 2014 年年会, 2014 年 9 月 17 日

山田明寛, 井上徹, 亀卦川卓美, 高压下における $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ガラスの局所構造変化, 54 回高压討論会, 2013 年 11 月 14-16 日

井上徹, 山田明寛, 浦川啓, 鈴木昭夫, 有馬寛, 寺崎英紀, 大高理, 服部高典, 佐野亜沙美, J-PARC, PLANET における無水及び含水アルバイトガラスの高压下中性子回折実験と中性子イメージング予備実験, 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 2013 年 5 月 22 日

山田明寛, 河野義生, T. Yu, 井上徹, Y. Wang, 準静的圧縮下における GeO_2 ガラスの密度-弾性波速度同時測定, 第 54 回ガラスおよびフォトニクス討論会, 2013 年 11 月 21-22 日

山田明寛, 熱処理温度に伴うナトリウムホウケイ酸塩ガラスの構造変化とその物性, 立命館大学 SR センター成果報告会, 2015 年 6 月 13 日, 於 立命館大学びわこ草津キャンパス (依頼講演)

〔その他〕

ホームページ等

新学術領域研究(中性子地球科学)
<http://yagi.issp.u-tokyo.ac.jp/shingakujutsu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田明寛 (AKIHIRO YAMADA)

滋賀県立大学・工学部・ガラス工学研究

センター・助教

研究者番号：00543167