

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K03799

研究課題名(和文)カンラン石多結晶体中の不適合元素の固溶限界

研究課題名(英文)Solid solubility limit of incompatible element in olivine aggregates

研究代表者

小泉 早苗(Koizumi, Sanae)

東京大学・地震研究所・特任研究員

研究者番号：60792504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：岩石中の微量元素は、鉱物粒界に偏析して地球内部の物理・化学的性質そのものを劇的に変化させる。そのため、微量元素の粒界における最大固溶量を定量化する事は、岩石の本質を知る上で、基本的な情報となる。本研究ではカンラン石多結晶体中の不適合元素の固溶限界の実測を目指して、粒界の実効体積が非常に高い試料の合成技術と、粒径制御技術、微量元素添加技術、試料局所領域の元素濃度分析の確立を行った。不純物元素添加試料として、純粋なカンラン岩に特定の粒界偏析元素を添加した試料と天然由来原料から合成した多種多様な不純物元素を含む試料を準備した。合成試料の粒界近傍における3次元の元素マッピングと濃度測定を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

岩石中の狭い構造体である粒界近傍での不適合元素の固溶量の定量化を可能にする試料合成及び元素添加技術、三次元元素マッピング・濃度測定の手法を確立した。合成した高品質の試料は、岩石の粒界の物理化学現象の測定に最適でマントル物性の化学効果の解明に貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：Trace elements in rocks segregate at mineral grain boundaries and significantly alter the physical and chemical properties of the Earth's interior. Therefore, quantification of solubility limits of trace elements at grain boundaries is fundamental information for understanding rock properties. To clarify the solubility limits of impurity elements in olivine polycrystals, we synthesized samples with large effective volumes of grain boundaries, controlled the grain size, added trace elements, and established a method to analyze element concentrations along grain boundaries. Two types of impurity-added samples were prepared: pure olivine samples with specific elements added for grain boundary segregation, and samples containing various impurity elements synthesized using mud samples collected from the Horoman peridotite rock body. Three-dimensional elemental mapping and concentration measurements near grain boundaries were performed on the synthesized samples.

研究分野：地球科学

キーワード：上部マントル 多結晶体 粒径効果 不純物 偏析

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体地球の最大の構成要素はマントルで、マントルの主要構成岩石はカンラン岩である。カンラン岩はカンラン石 (Mg_2SiO_4) を主要構成鉱物とする無数の鉱物 (結晶) 粒の集合体 (多結晶体) と多種類の不純物元素で構成されている。多結晶体中では、原子が限りなく密に詰まった状態である結晶と、その結晶同士がぶつかり合った、固体同士の界面 (粒界) を有する。多結晶体中の鉱物粒界の体積分率は、鉱物粒子内よりもずっと低いが、三次元的に連結した構造欠陥であるために、原子が密に詰まった結晶粒内よりも物質移動が活発に働くことで、地球内部で起きているダイナミックな現象に非常に重要な役目を果たしている。

多結晶体中の結晶粒界の構造や諸現象については、多結晶材料を扱う工学材料の分野において、先駆的かつ精力的な研究が行われている。それに対して岩石における結晶粒界の構造や諸現象についての理解は、試料が電子線によるダメージを被りやすいことや、含有不純物元素の種類が多い事による複雑さが原因で遅れている。

鉱物を構成する主要元素のイオンと半径や価数に差があるために鉱物中に取り込まれにくい不純物元素は、地球科学で不適合元素とも呼ばれ、地球内部 (岩石中) でもその存在度は ppm レベルと非常に低い。また、不純物元素の存在箇所である鉱物粒界の岩石中の体積分率は著しく低い。岩石では、基本的に複数の結晶粒子のみからなる場合、その体積は結晶の体積と結晶粒界の体積の足し合わせで表される。地球は、その膨大な体積中に、無数の結晶粒と膨大な粒界を有する多結晶体であり、不純物元素が存在する場所がたくさん用意されている。それに対し、実験室で使用するような小さな試料中 (例えば数 mm^3 の試料) では、作製可能な粒径に限り ($> 1 \mu m$) があるために、一般的に粒界の体積の寄与が非常に小さく (粒界の体積分率は ppm または ppb)、この岩石中の不純物元素の存在度の低さと、存在箇所の体積分率の低さが原因でこれまで不純物元素の鉱物粒界の固溶度の測定が不可能であった。

地球内部と実験室実験間のこのような空間スケールの大きな隔たりを克服する目的で、我々は、試料の合成法から見直し、試料の純度や粒度、密度などの質を上げるための原料・粉体の分散制御技術・微細組織の制御技術の選定から行い、粉末混合・固相反応・成形・焼結プロセスの条件の最適化、極端に粒径が小さく粒界の体積分率が高い ($\sim 1\%$) 多結晶体試料の創製を行う。その試料を用いることで、従来検出不可能であった鉱物粒界という岩石中の局所的領域に含まれる極微量の不純物元素の固溶度の定量が可能になる事が期待される。

2. 研究の目的

岩石中の微量元素は、鉱物粒界に偏析して地球内部の物理・化学的性質そのものを劇的に変化させる。そのため、微量元素の粒界における最大固溶量を定量化する事は、岩石の本質を知る上で、基本的な情報となる。岩石中の幅約 $1 nm$ 以下の狭い構造体である鉱物粒界中の微量元素の最大固溶量を正確に調べるためには、粒界の実効体積が非常に高い試料の合成技術と、粒径制御技術、微量元素添加技術、試料局所領域の元素濃度分析の組み合わせが必要不可欠である。本研究では以下のステップで測定技術の確立を段階的に行うことで、これまでまだ定量化が行われていない微量元素の結晶粒界での最大固溶量の定量化を目指すことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では原料に高純度試薬を用いて化学組成を高度に制御したカンラン岩試料と天然由来原料から作成した多種多様な不純物元素を含むカンラン岩試料を合成して測定に用いた。高純度試料は、細粒 ($50 nm$) かつ高純度 ($>99.9\%$) 試薬を開始物質として秤量後、不純物元素添加を行った。粒界偏析元素である Ca や Al の添加には、それぞれ $CaCO_3$ および Al_2O_3 を用いた。秤量後の粉末は湿式混合により、均質な混合物を得た。この混合物を高温炉内で固相反応させることで、細粒の鉱物微粒粉 ($<100 nm$) を得た。天然由来原料を使用した試料合成では、北海道幌満のカンラン岩採石場内の防火水槽に堆積した細粒泥を用いた。採取泥は湿式ジェットミルを使用して微細化加工し、平均粒径 $400 nm$ の微粒粉を得た。鉱物微粒粉は、金型成形および CIP 成形を行った後、放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用いて緻密化を行った。粒成長実験は温度範囲 $1030^\circ C$ - $1200^\circ C$ 、保持時間 0.5 - 100 時間の範囲で実験を行った。多結晶体試料の粒径、クラックやメルト、介在物の有無などの微細構造観察は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; JSM-7001F, JEOL) で、粒界領域の構造の観察は透過電子顕微鏡 (TEM; JEM-2010HC, JSM-2010F JEOL) で、粒界近傍の 3 次元の元素分布及び濃度測定は原子プローブトモグラフィー (3DAP) を用いて行った。その他、合成時の相の同定は X 線回折装置 (SmartLab, Rigaku)、結晶方位解析は電子線後方散乱回折装置 (EBSD; JSM-7000F SEM+ View digital EBSD camera)、化学組成分析は、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA; JEOL JXA8600-M, JEOL) 及び蛍光 X 線分析装置 (XRF; ZSX PrimusII, Rigaku) で測定した。 $0.1 \sim 1 \mu m$ の様々な粒径の多結晶体の硬さや破壊靱性値など物性値の粒径依存性測定にはピッカーズ硬さ試験機を用いた。

4. 研究成果

(1) 粒界の実効体積が非常に高い細粒緻密多結晶体の合成法の開発

細粒鉱物粉末の合成法と粒成長を極限まで抑制しながら効率良く緻密化できる放電プラズマ焼結を組み合わせることによって極細粒・緻密カンラン石多結晶体の創製を行った。焼結温度や

昇温速度の最適化を行うことで、クラックやメルトフリーの平均粒径 170 nm かつ空孔率 < 1% のカンラン石多結晶体の合成に成功した。この手法では、従来合成が困難であった鉱物や鉱物組み合わせ、粗粒粉末の緻密化も可能であることも実証した。

(2) 粒径制御と粒径効果の検出

(1) で合成した細粒緻密カンラン岩試料を高温炉内で 1050-1200°C で 0.5-100 時間焼鈍することで平均粒径 0.1 ~ 1 μm の一桁の範囲で 6 種類の異なる粒径の試料を準備した。本研究では合成した試料の評価として試料の硬さ及び破壊靱性値の粒径効果を測定した。実験には、6 種類の異なる粒径の鉄無カンラン岩 (Mg_2SiO_4) 試料と鉄入りカンラン岩 ($Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4$) 試料及びそれらの単結晶を用いることで硬さ及び破壊靱性値における粒径サイズ効果だけでなく ISE や化学組成、結晶方位の効果を調べた。その結果、ビッカース硬さ値 (H_v) が粒径や試験力 (圧入深さ) の増加に伴って、あるいは鉄の存在によって低下するサイズ効果や化学組成効果の検出に成功した。硬さの粒径依存性はホールペッチ効果とも呼ばれ、多結晶体中の粒子のサイズ (粒径) が細かいほど硬度が高くなる。粒子と粒子の境界すなわち粒界が結晶格子内変形を支配する転位すべりの障害として働くことがその理由とされる。粒径と硬度の関係であるホールペッチ則は、材料強度を向上させるための基本的な指標として用いられるに至っている。しかし、鉱物あるいは岩石となると、本成果 (Koizumi et al. 2020) を待つまで、全く明らかになっていなかった (図 1)。

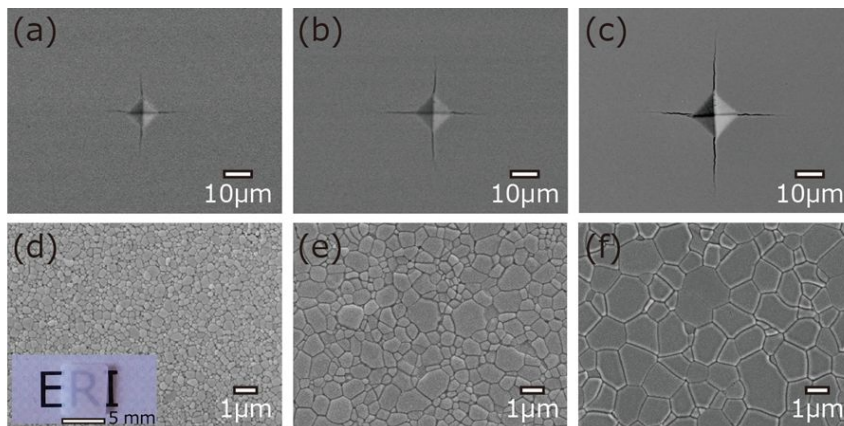


図1 カンラン石のビッカース硬さに対する粒径効果 (Koizumi et al 2020)
試験力0.98Nでカンラン石多結晶体試料表面に形成された圧痕 (上段) と試料の微細組織 (下段)
平均粒径はそれぞれ(a)170 nm, (b)410 nm, (c)890nm。(a)の下段の挿図は試料の外観写真

(3) 微量元素添加技術の確立

合成した細粒多結晶体試料に微量元素を添加するために粉末の混合過程で Ca や Al の母塩としての添加及び Ca-rich 層であるダイオプサイド ($Di: CaMgSi_2O_6$) 組成としての添加を行った。0.5-3wt% の範囲で添加量を変化させ微細構造を評価した結果 3wt% 添加でも Di 相は確認されなかった。また添加量の増加に伴って粒径が増加する事が明らかになった。

(4) 不純物効果を検出するための試料合成法の開発

天然の組成そのものを有し、かつ緻密細粒な試料を得るために試料採取場所の選定から行った。合成工程簡略化および粉碎過程でのコンタミの導入を防ぐために、自然の作用で微細化した、北海道幌満のカンラン岩採石上内の防火水槽に堆積した細粒泥を利用した。この試料の化学組成分析結果を幌満カンラン岩体で採取された様々なカンラン岩の化学組成を詳細に測定している Takazawa et al. 2000 の主要元素や微量元素結果と比較した。その結果、微量元素無含めて 80km² に及ぶ幌満カンラン岩体の平均的な組成を有することが明らかになった。このカンラン岩微粒粉を湿式ジェットミルによる微細化加工と水篩法を組み合わせることで、コンタミレスで易焼結性の等粒状のサブミクロン粉末 (平均粒径 0.3 μm) を得ることに成功した。

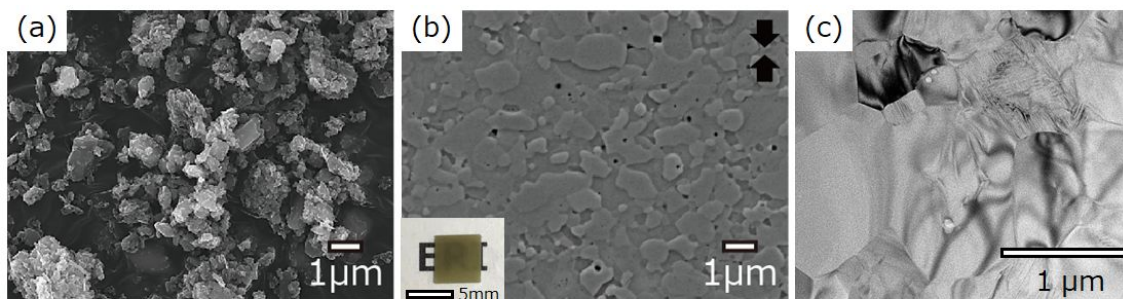


図2 天然由来原料から合成したカンラン岩試料

(a)カンラン岩微粒粉(平均粉末0.4 μm)、合成カンラン岩の微細組織(b)SEM像と(c)TEM像。試料の平均粒径0.48 μm、空孔率0.27vol.%。挿図は試料の外観写真。試料厚さは1mm。

(5) 粒界近傍の3次元元素マッピング及び濃度測定

2粒子の重なりが無い(edge-on)条件下で高分解能TEM像を取得し(図3)、無添加の試料について粒界及び三重点にメルトや他の介在物、クラックが存在しないことを確認した。カンラン石の結晶粒界近傍の3次元の元素分布及び濃度測定は、東芝マイクロアナリシス株式会社の協力のもと実施した。カンラン石粒界を含む、<200nm四方の微細な測定用試験片の切り出し(図4)に成功し、カンラン石の2粒子間の60nmの距離にわたる元素プロファイルの取得に成功した。その結果、ダイオプサイド入りのカンラン岩試料及び天然由来原料から作成した試料両方から粒界近傍のCaおよびAlの濃度増加を検出した。

本研究で合成した各試料から得られた3次元の元素マッピングと濃度測定結果はHiraga et al 2004の結果と共通点を見出すことが出来た。本研究をさらに進めて、固溶限界の実測を目指す。

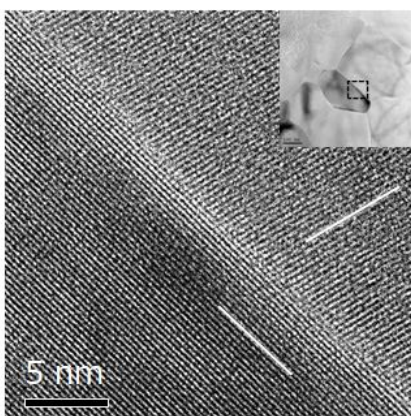


図3 合成カンラン石多結晶体(無添加試料)の高分解能電子顕微鏡(HREM)像
差し込み図は観察領域近傍の低倍率像。白線は左右の結晶粒子の格子縞の方向を示す。

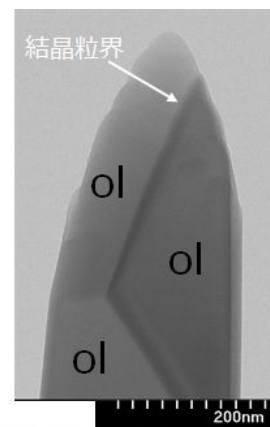


図4 3次元原子プローブ分析試料のSTEM像
カンラン石(ol)結晶粒界をまたぐように切り出している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 7件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Yabe K., Koizumi S., Hiraga T.	4. 巻 128
2. 論文標題 Diffusion Creep Characteristics of Anorthite Revealed by Uniaxial and Pure Shear Deformation Experiments	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Solid Earth	6. 最初と最後の頁 1-32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1029/2022JB024752	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Fukuda Junichi, Muto Jun, Koizumi Sanae, Sawa Sando, Nagahama Hiroyuki	4. 巻 156
2. 論文標題 Enhancement of ductile deformation in polycrystalline anorthite due to the addition of water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Structural Geology	6. 最初と最後の頁 104547 ~ 104547
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jsg.2022.104547	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sanae Vahid, Cordier Patrick, Demouchy Sylvie, Bollinger Caroline, Gasc Julien, Koizumi Sanae, Mussi Alexandre, Schryvers Dominique, Idrissi Hosni	4. 巻 591
2. 論文標題 Stress-induced amorphization triggers deformation in the lithospheric mantle	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 82 ~ 86
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41586-021-03238-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Thieme Manuel, Pozzi Giacomo, Demouchy Sylvie, De Paola Nicola, Barou Fabrice, Koizumi Sanae, Bowen Leon	4. 巻 802
2. 論文標題 Shear deformation of nano- and micro-crystalline olivine at seismic slip rates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Tectonophysics	6. 最初と最後の頁 228736 ~ 228736
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tecto.2021.228736	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ghosh S., Koizumi S., Hiraga T.	4. 巻 126
2. 論文標題 Diffusion Creep of Diopside	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Solid Earth	6. 最初と最後の頁 1~14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020JB019855	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Delon Remi, Demouchy Sylvie, Marrocchi Yves, Bouhifd Mohamed Ali, Gasc Julien, Cordier Patrick, Koizumi Sanae, Burnard Pete G.	4. 巻 273
2. 論文標題 Effect of deformation on helium storage and diffusion in polycrystalline forsterite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 226~243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2020.01.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Koizumi Sanae, Hiraga Takehiko, Suzuki Tohru S.	4. 巻 47
2. 論文標題 Vickers indentation tests on olivine: size effects	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Minerals	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00269-019-01075-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Gasc Julien, Demouchy Sylvie, Barou Fabrice, Koizumi Sanae, Cordier Patrick	4. 巻 761
2. 論文標題 Creep mechanisms in the lithospheric mantle inferred from deformation of iron-free forsterite aggregates at 900?1200? °C	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tectonophysics	6. 最初と最後の頁 16~30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tecto.2019.04.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fei, H., Koizumi, S., Sakamoto, N., Hashiguchi, M., Yurimoto, H., Marquardt, K., Miyajima N., & Katsura, T.	4. 巻 103
2. 論文標題 Pressure, temperature, water content, and oxygen fugacity dependence of the Mg grain-boundary diffusion coefficient in forsterite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 1354-1361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/am-2018-6480	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Sanae Koizumi, Takehiko Hiraga
2. 発表標題 Synthesis of highly dense fine-grained upper mantle composites from sedimentary mud in the peridotite quarry
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall meeting. (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小泉 早苗、平賀 岳彦
2. 発表標題 カンラン石採石場内の堆積泥を用いた緻密細粒カンラン岩合成法の開発
3. 学会等名 Japan Geophysical Union Meeting
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小泉 早苗、平賀 岳彦
2. 発表標題 オリビンの硬さと破壊韌性におけるサイズ効果
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Han S, Smith R, Gorman MG, Koizumi S, Braun D, Eggert J, Duffy TS
2. 発表標題 In-situ X-ray diffraction of forsterite ramp-compressed to terapascal pressures at the National Ignition Facility: Initial results
3. 学会等名 American Geophysical Union fall meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ghosh S, Hiraga T, Koizumi S
2. 発表標題 Synthesis and diffusion creep of dry fine-grained diopside aggregates
3. 学会等名 Structural Geology and Tectonic Studies Group (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森悠一郎、久保友明、小泉早苗、西原遊、鈴木昭夫
2. 発表標題 D111 型装置を用いた一軸圧縮変形場における Mg ₂ SiO ₄ のオリビン - スピネル相転移の放射光その場観察
3. 学会等名 日本高圧力学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小泉早苗、平賀岳彦
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法を用いた極細粒緻密地殻及びマントル鉱物多結晶体の創製
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小泉 早苗, 鈴木 達, 平賀 岳彦
2. 発表標題 オリビンの硬さと破壊韌性におけるサイズ効果
3. 学会等名 日本地球惑星連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Patrick Cordier, Vahid Samaee, Hosni Idrissi, Julien Gasc, Sylvie Aude Demouchy, Fabrice Barou, Sanae Koizumi
2. 発表標題 Microstructural investigation of olivine deforming by grain boundary sliding
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保友明, 森山一哉, 森悠一郎, 今村公裕, 小泉早苗, 西原遊, 鈴木昭夫, 肥後祐司
2. 発表標題 In-situ X-ray observations of the olivine-spinel transformation under shear deformation: preliminary results on the reaction-induced weakening
3. 学会等名 日本地球惑星連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保友明, 森悠一郎, 今村公裕, 小泉早苗, 西原遊, 鈴木昭夫, 肥後祐司, 丹下慶範
2. 発表標題 せん断変形場におけるオリビン-スピネル相転移: 相転移誘起の軟化条件の探索
3. 学会等名 日本鉱物科学会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sanae Koizumi, Thoru S Suzuki, Takehiko Hiraga
2. 発表標題 Grain-size effect on the hardness of olivine
3. 学会等名 Japan Geophysical Union Meeting
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sylvie Aude Demouchy, Julien Gasc, Fabrice Barou, Sanae Koizumi
2. 発表標題 Creep Mechanisms in the Lithospheric Mantle Inferred from Deformation of Iron-Free Forsterite Aggregates at 900-1200 °C
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sanae Koizumi, Thoru S Suzuki, Takehiko Hiraga
2. 発表標題 Micro-indentation tests on olivine: grain-size and indentation size effects
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------