

科学研究費助成事業(学術研究助成基金助成金)研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654188

研究課題名(和文) 高温高压勾配場における物質の不均化反応の研究

研究課題名(英文) Chemical heterogeneity in solid driven by steep temperature gradient under pressure

研究代表者

近藤忠(KONDO TADASHI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：20252223

研究成果の概要(和文)：

レーザー加熱ダイヤモンドアンビルを用いて天然のかんらん石中の急激な温度勾配場での元素拡散現象を調べた。圧力は10G-30GPa程度の条件で変化させ、急冷回収後の試料を薄片化して試料中の元素拡散を評価したところ、約50K/ μm の温度勾配で処理した試料で高温部から低温部に至る鉄分布変化がみられ、拡散係数で $5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 程度の値であることが分かった。また溶融試料では数分でも顕著な元素分離が確認された。

研究成果の概要(英文)：

Soret diffusion in olivine was investigated using laser-heated diamond anvil cell at 10-30 GPa with a steep temperature gradient. The samples were quenched to ambient condition after nominal heating duration to conduct chemical analysis of the thin section. Iron diffusion from high temperature region to low temperature one was confirmed when the temperature gradient is 50K/micron. The coefficient of Soret diffusion was roughly estimated to be $5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$. A few minutes duration was enough to induce elemental differentiation when sample melts.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：数物科学系

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：ソーレー効果、鉄、かんらん石、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル

1. 研究開始当初の背景

超高压高温発生装置として目覚ましい発達をしたダイヤモンドアンビルセルとレーザー加熱法を実験技術は地球中心部での温度圧力を実現するまでに至っており、多くの重要な研究結果を生み出してきた。しかしながら、この装置の中で再現される温度や圧力は現状では決して均一な場を与えていないことがわかっており、多成分系の実験回収試料では意図しない元素拡散が顕著に見られる場合があるため、実際のマントルのような複

雑な組成を扱う上では大きな障害となっている。本研究では、これまでのこれらの場の一様性を実現しようとする実験方法とは異なる観点で、高温P 高压T に対して新たなパラメーターとして、温度勾配 ΔT や圧力勾配 ΔP を物質中に積極的に制御して与えることにより、非平衡場での鉱物の物性を研究する事を考えた。現在の地球内部以外でも、形成期の地球や初期地球で、熱境界層や沈み込み帯の応力場などの局所的な非平衡・勾配場の例はいくらでも枚挙できるが、地球内部で実

現する以上の温度勾配場や圧力勾配場を積極的に活用し、非平衡状態にある鉱物の構造と物性に関して定量的に調べた例は殆ど存在しない。

本研究遂行上、重要な元素の1つが主要遷移金属元素である鉄の挙動である。珪酸塩や酸化物中で原子番号の最も大きな主要元素である鉄はマントルダイナミクスに多大な影響を持っている。レーザー加熱法などの温度勾配が大きな加熱法でも鉄は相中で化学的に分離することが知られており（ソーレー効果）、微小加熱領域の多成分試料に対する超高温高温実験ほどこの影響は大きい。ソーレー効果は各相間の鉄分配や価数変化として見かけ上の実験結果に反映されるため、この現象を定量的に理解することは大変重要であると考えられる。そこで、マントル深部の代表的な鉱物に対し、積極的に温度・圧力勾配場を制御することによって鉱物の化学的・物理的挙動を実験的に解明し、基本的な状態変化の記述を行うと共に、これまで殆ど研究例が無い高压実験への積極的な応用と地球深部の現象に応用することが本研究を開始した背景である。

2. 研究の目的

本研究は地球深部に存在する主要鉱物について急激な温度勾配場での動的な化学変化や元素の輸送特性を、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル（LHDAC）を用いた高温高压定常勾配場発生と、回収試料の化学分析を元に実験的に明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

①精密測温システムの構築

研究の開始にあたり、本実験では少なくとも2点のオンライン測温系・測圧系の光学分光装置を用いて、温度・圧力分布の高精度決定を行う事が必要となった。近年では小型で安価な汎用分光器が利用できるようになっており、光ファイバーを導入することにより任意の位置の測定が可能のため、本研究では既存の測温装置に加え、新たに測温用分光器を設置し試料面内の温度分布測を測定するためのシステムを構築した。測温には輻射温度計を用いるが、これまで我々が行った標準物質の融点や温度決定に関する放射率の波長依存性に関する補正を行い、恒温炉中の熱電

対指示値で校正した結果、1100K以上の温度範囲で±10K程度の高精度の測温システムを作成した（図1-2）。

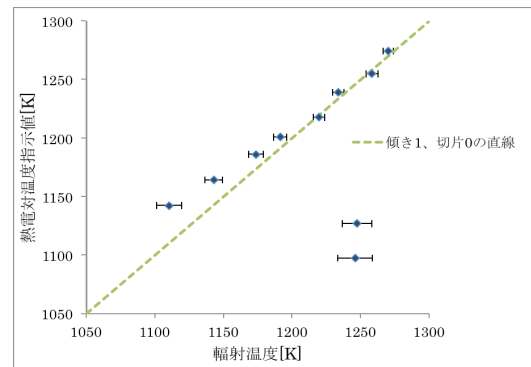


図1. 輻射温度計の精度評価（校正前）

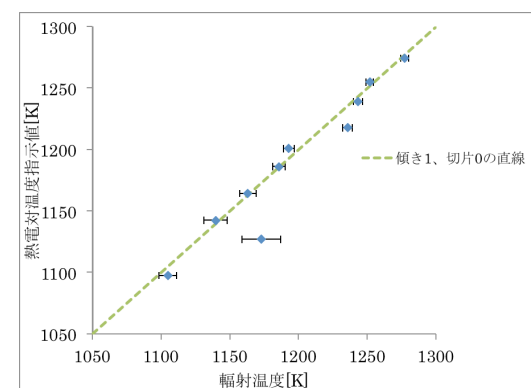


図2. 輻射温度計の精度評価（放射率校正後）

②高压下温度勾配場発生

出発試料には上部マントルの主要鉱物でもある天然のかんらん石（米国サンカルロス産）、を粉末にして用いた。かんらん石の場合、平衡に近い条件では膨大な量の相関係や基本物性に関するデータが既に得られているので、本研究の実験の比較対象となる平衡実験結果が存在している観点から、実験対象として理想的である。

高温高压実験には Nd:YAG レーザーとダイヤモンドアンビルセル（DAC）を用いた。圧力媒体を用いずに粉末試料をレニウムガasketに開けた試料室に充填し（図3）、圧力決定にはルビー蛍光法、温度測定には先に述べた測温システムを用いている。実験条件は a. 10GPa 以下の相転移が起こらない単一相安定領域内での元素拡散、b. 30GPa 程度までの分解相転移が起こる条件での元素拡散、c. 鉱物の融点を越えた温度になった場合の元素拡散についてそれぞれ調べた。通常の DAC を用いたレーザー加熱実験では試料全体を反

応させるために、試料面に対してレーザーのスキャンを行うが、本実験では、試料の中心部付近にレーザーの照射位置を固定、中心温度を 1500-2000K として温度勾配を特定の位置で 10 分保持、60 分保持、120 分保持での時間変化も調べた。

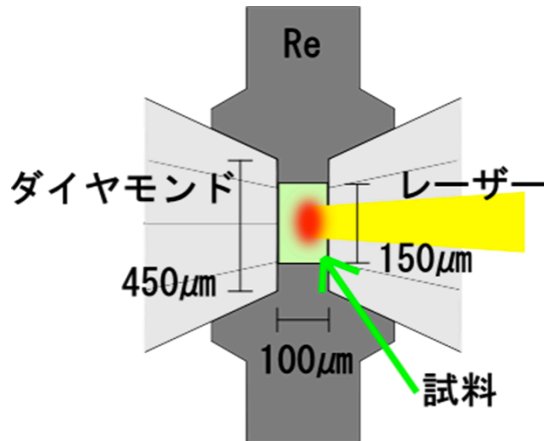


図 3. ダイヤモンドアンビル中の試料構成

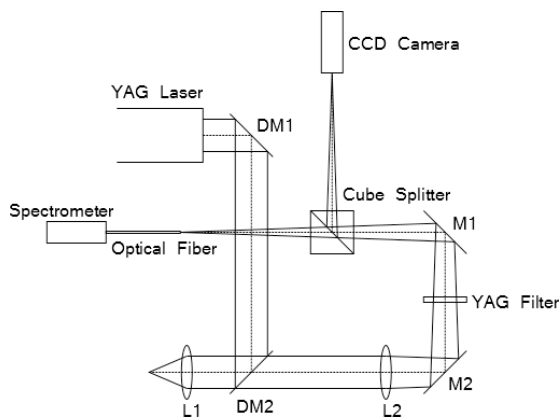


図 4. レーザー加熱実験システム (方側分)

加熱中の試料は CCD を用いた光学観察システムでモニターされ(図 4)、輻射の安定性と試料の状態変化を常時確認しながら、試料高温部からの輻射を用いて $10 \mu\text{m}$ 程度の領域毎に温度測定した。DAC 中試料のレーザー照射面における温度分布の例を図 5 に示す。実験条件とかんらん石の相関係は図 6 に示した。

③回収試料の分析

およそ $40\text{--}50\text{K}/\mu\text{m}$ での温度勾配場条件での高温保持後、常温常圧に急冷回収した試料は、薄片化して試料の水平断面を走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) もしくは電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて組織及び化学組成の変化を詳細に観察した。

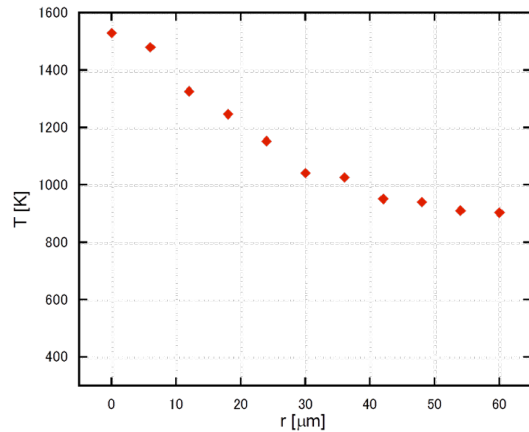


図 5. 試料中心部から低温部への温度分布

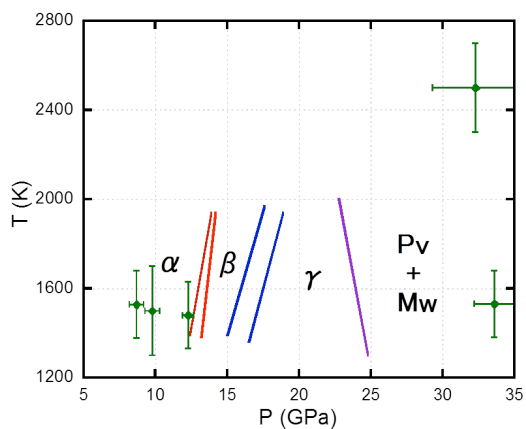


図 6. かんらん石の相図と実験条件

4. 研究成果

以上の方法により、レーザー加熱試料中の急激な温度勾配に起因すると考えられる元素拡散について調べた結果、以下のことが明らかになった。

①相転移が起こらない条件での固体内拡散

かんらん石の安定条件内でも約 10 分程の加熱でレーザー照射面内の鉄成分が外側に移動していることがわかり、固体内での拡散が確認された (図 7-8)。また 1 時間程度の加熱で鉄拡散プロファイルは定常状態になることがわかった。これは温度勾配による元素のフラックスとその結果起こった濃度勾配による駆動力とが釣り合った条件と思われる。本実験ではレーザー光を試料中の鉄元素が吸収しているため、鉄元素移動後の温度プロファイルは初期状態とわずかに変わっているが、相対的な温度の上下関係は変化し

ていない。ソーレー拡散係数としては $3.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ と見積もられた。

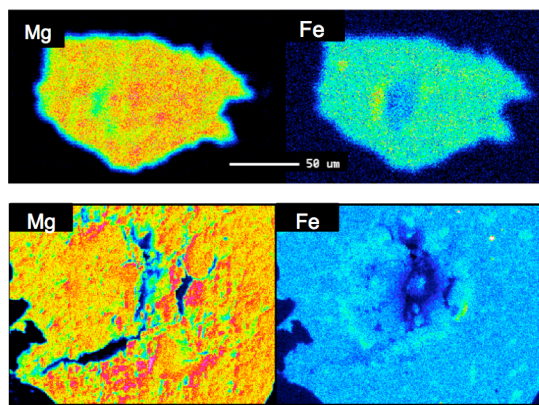


図 7. かんらん石の安定領域条件内(上 : 9.8GPa, 1500K, 10min、下 : 8.7GPa, 1500K, 120min)におけるFe-Mg元素分布(EPMA分析)。

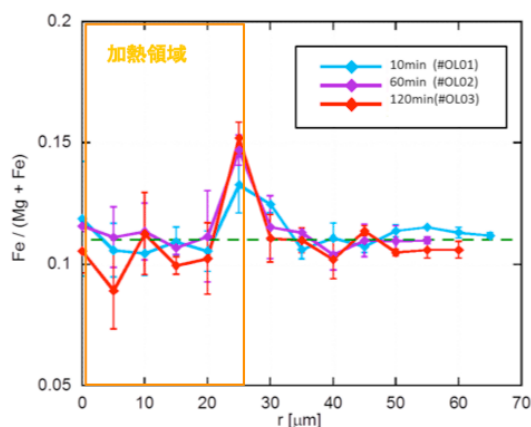


図 8. 加熱中心からの Fe 濃度変化(OL1 : 9.8GPa, 1500K, 10min、#OL2 : 13.2GPa, 1500K, 60min、#OL3 : 8.7GPa, 1500K, 120min)における元素分布 (EPMA分析)。

②相転移を起こす場合の元素拡散

24GPa 以上で分解相転移が起こると、かんらん石は珪酸塩ペロブスカイト (Mg, Fe)SiO₃ : Pv とフェロペリクレス (Mg, Fe)O : Fp の二相共存になる。通常の分解相転移ではこれらの二相は相互に均質な相分布を示し、フェロペリクレス側に鉄が濃集することが分かっているが、本実験では高温部に珪酸塩ペロブスカイト、低温側にフェロペリクレスが分布するという特徴的な相の配置が観察された。また、中心部のペロブスカイト単一相内でも鉄の濃度変化が観

察され (図 10)、そのソーレー拡散係数は $1.9 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ となった。

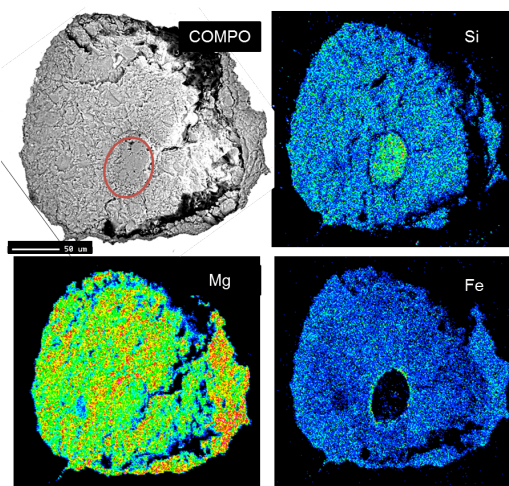


図 9. かんらん石の分解相転移条件(33.6GPa, 1500K, 120min)における元素分布(EPMA分析)。

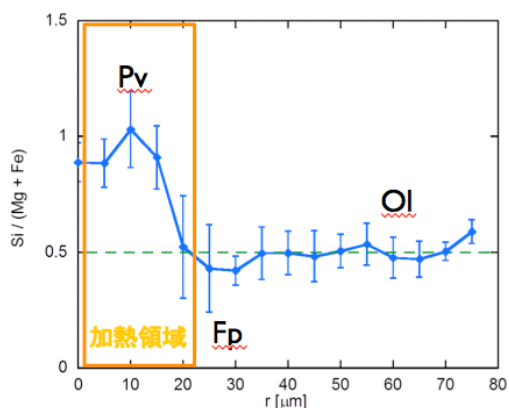


図 10. ペロブスカイト相からかんらん石にかけての鉄拡散プロファイル (EPMA分析)。

③溶融温度を超えた時の元素拡散

分解相転移領域で中心部の温度を融点以上にして数回の繰り返し融解を経験した試料では、②と同様な、温度による相の特徴的な分布に加えて、高温部となるペロブスカイト相の内部でも液相-固体相間での元素分配が含まれるため、大変複雑な元素分布を示す。これは液相に鉄が濃集しやすいために起こる不均質と考えられ、融点以下に冷却された時に結晶相から液相への濃度勾配が生じる効果も含まれている。

以上のように、勾配場での拡散現象は一定温度における元素拡散に加えて、本来の均質な化学組成を不均質状態に変化させ、見かけ

上の相の成分を変えてしまうことが明らかになった。多成分系における高温高压実験ではこれらのことを考慮して結果の解釈を行うことが望まれる。

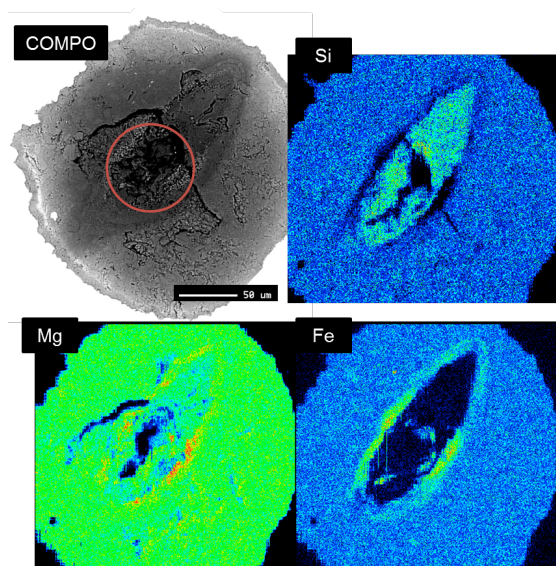


図 11. かんらん石の高压熔融条件 (32.3GPa, 2500K 以上, 90min) における元素分布 (EPMA 分析)。楕円はレーザー形状に拠る。

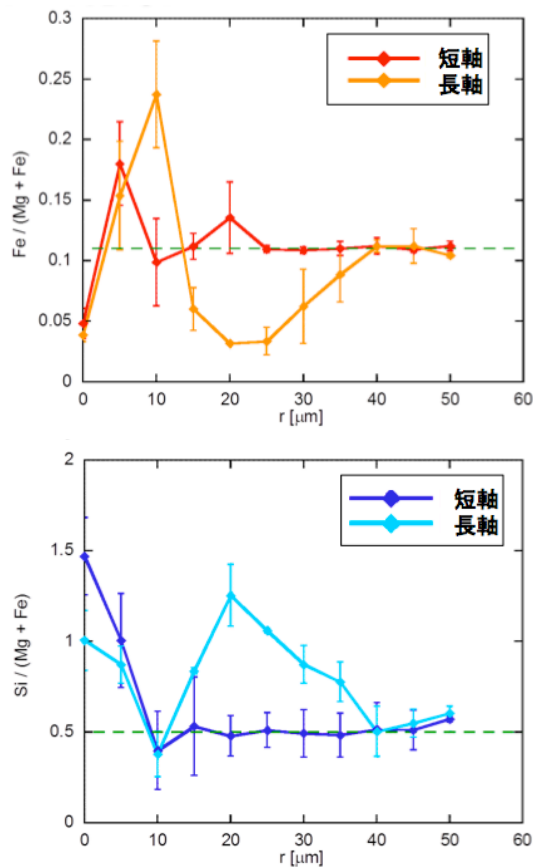


図 12. 加熱部分の超軸方向及び単軸方向の Fe-Mg および Si の濃度変化 (EPMA 分析)。

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)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 安居俊紀, 近藤忠, 温度勾配場におけるマントルオリビンの化学的不均質形成, 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 千葉, 2013 年 5 月 19-24 日.
- ② 安居俊紀, 近藤忠, 急激な温度勾配場における高压試料中の元素拡散, 第 53 回高压討論会, 大阪, 2012 年 11 月 7-9 日.
- ③ 安居俊紀, 近藤忠, 急激な温度勾配場におけるマントルオリビン中の鉄拡散, 日本地球惑星科学連合 2012 年大会, 幕張メッセ国際会議場, 千葉, 2012 年 5 月 20-25 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 忠 (KONDO TADASHI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 20252223

(2) 研究分担者

境家 達弘 (SAKAIYA TATSUHIRO)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 60452421