

# 地質学セミナー

## The effect of carbon solubility on $\alpha$ -cristobalite structure at high temperature

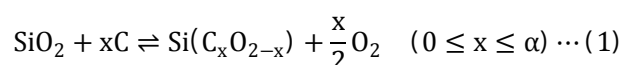
( 高温条件化における炭素の  $\alpha$  クリソバライト構造に与える影響 )

発表者③ 三谷 彩木 (鉱物学分野 M2)

ケイ素 (Si) は地殻やマンツルの主要構成元素のひとつであり、固体地球内部の性質を決定する上で極めて重要な役割を担っている。また、地球内部には炭素 (C) も多量に存在しており、最近、地球内部の還元環境でのケイ酸塩の O と C の置換が指摘されている (Sen et al. 2013, PNAS)。一方、最近の高温高压実験では、SiO<sub>2</sub> と二酸化炭素を反応させ Si と C を置換させた、平均 C<sub>0.6</sub>(1)Si<sub>0.4</sub>(1)O<sub>2</sub> 組成の C<sub>02</sub>-SiO<sub>2</sub> 固溶体が報告されている (Santoro et al. 2014, Nat. Commun.)。さらに、第一原理計算によって、二酸化炭素は常圧下でも連続的にクリソバライトに固溶される可能性が示唆されている (Aravindh et al. 2007, Solid State Commun.)。しかし、高温条件下において炭素固溶がケイ酸塩に与える影響についてはまだ明らかにされていない。そこで、本研究では高温常圧環境下で炭素をシリカ中に固溶させる実験を行い、炭素の SiO<sub>2</sub> 構造へ与える影響を検証した。

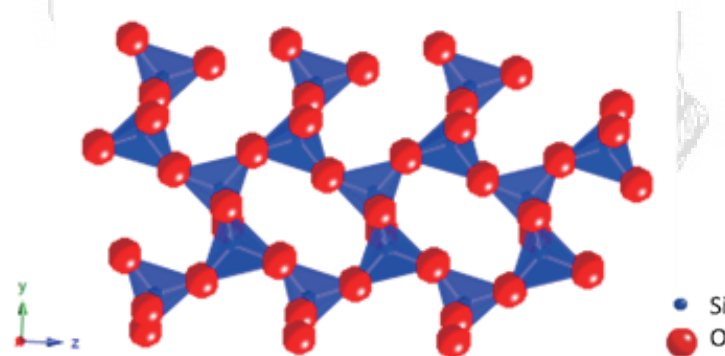
実験でははじめに、粉末の非晶質 SiO<sub>2</sub> とグラファイトをメノウ乳鉢を用いて様々な量比で混合し均一な混合物を作成した。次に、混合物を石英チューブ中に真空封入して電気炉で 1300 °C、3 日間加熱した。その後、試料を電気炉から取り出すことで、急冷させた。これらの試料を EPMA 分析、粉末 XRD 測定、NMR 測定によって解析した。また、第一原理計算によって炭素が SiO<sub>2</sub> の構造に与える影響についてシミュレーションした。その後、作成したサンプルを酸化環境下で 1300°C、3 日間再加熱した。

粉末 XRD 測定から、生成物は混合したグラファイトの量に関わらず  $\alpha$  クリソバライトであった。また SiO<sub>2</sub> をグラファイトとともに加熱することでピークが低角側にシフトし、格子定数と体積はともに増加した。さらに、サンプルを酸化環境下で再加熱することにより、増加した格子定数と体積は減少した。これらの結果から、 $\alpha$  クリソバライト中の一部の O が C と置換する以下の反応 ( $\alpha$  は固溶限界) が起きていると考えられる。



C が Si とではなく O と置換することの理由として、結合距離の長さが挙げられる。第一原理計算から、 $\alpha$  クリソバライトにおいて、結合距離は Si-O 結合よりも Si-C 結合の方が長くなることがわかった。 $\alpha$  クリソバライトの格子定数と体積は増加する結果となったため、結合距離の長い Si-C 結合が O と C の置換により形成されたと考えられる。EPMA 測定により、 $\alpha$  クリソバライト中に炭素が存在することが確認できた。さらに、NMR 測定から、Si-C 結合の存在を示す領域 (Christel et al. 2009) にスペクトルがわずかに得られた。これらの結果は粉末 XRD 測定の結果と反応 (1) を支持する。

以上より、高温条件下において、炭素は  $\alpha$  クリソバライト中の一部の O と置換し、 $\alpha$  クリソバライトの体積を大きくするということが明らかになった。今後、 $\alpha$  クリソバライト中の炭素含有量と構造に与える影響の関係性について、さらなる実験・分析を行い検証する必要がある。また、この反応に温度依存性があるかについても併せて調べていく。



クリソバライトの結晶構造図。クリソバライトの酸素の位置を炭素が置換する。

次回のお知らせ

日時: 6 月 01 日 (水) 16 時 30 分~ 場所: 総合研究棟 B110

発表者: 長塚 元規 (地球史解析科学 M2)

Pan Meng (岩石学 M2)

峯崎 智成 (地圏変遷科学 D1)

連絡先

池端 慶 (岩石学) ikkei@geol.tsukuba.ac.jp

奥脇 亮 (地球変動科学) rokuwaki@geol.tsukuba.ac.jp