

# 圧力下のケイ酸塩メルトの構造に対する CO<sub>2</sub> の影響の解明

## Effect of CO<sub>2</sub> on the structure of silicate melts under pressure

早船紫野<sup>1,\*</sup>, 坂巻竜也<sup>1</sup>, 舟越賢一<sup>2</sup>, 鈴木昭夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学理学研究科地学専攻, 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

<sup>2</sup> 総合科学研究機構 中性子科学センター, 〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1

Shino HAYAFUNE<sup>1,\*</sup>, Tatsuya SAKAMAKI<sup>1</sup>, Ken-ichi FUNAKOSHI<sup>2</sup> and Akio SUZUKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aoba, Aramaki, Sendai, 980-8578, Japan

<sup>2</sup> Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS), 162-1 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki, 319-1106, Japan

### 1 はじめに

地球内部において H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> などの揮発性成分はマントル構成岩石の熔融温度を効率的に下げる性質を持つ<sup>[1][2]</sup>ほか, マグマの輸送特性を支配する密度や粘性などの物理的性質に対しても影響を及ぼすことが知られている<sup>[3]</sup>. 物性への揮発性物質の影響を本質的に理解するためにはサブナノオーダーでの物質の構造変化を理解する必要がある. CO<sub>2</sub> を含有した高压下のアルカリケイ酸塩メルト (R<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, R はアルカリ金属) の構造に関する研究報告例は限られており, SiO<sub>2</sub> 成分が作る Si-O ネットワーク重合度への影響などの詳細な理解には及んでいない. ケイ酸塩メルト中の CO<sub>2</sub> の形態はケイ酸塩メルトの組成 (ネットワーク重合度) に依存する<sup>[4]</sup>ことから, 本研究では重合度の異なる 2 種類の CO<sub>2</sub> 含有ナトリウムケイ酸塩 (Na<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-3SiO<sub>2</sub>. 以後それぞれ Disilicate, Trisilicate と呼ぶ) メルトに対して約 2.0-5.5 GPa における高压放射光 X 線回折実験を行った. 本レポートでは, これらの実験で得られた構造情報と考察を報告する.

### 2 実験

出発試料は粉末試薬の SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は CO<sub>2</sub> の発生源として使用) を混合して作成し, Disilicate, Trisilicate, Disilicate+0.5 wt % CO<sub>2</sub>, Trisilicate+0.5 wt % CO<sub>2</sub>, の計 4 組成を使用した. 高压放射光 X 線回折実験は PF-AR の NE5C で実施し, 当該ビームライン設置のマルチアンビルプレス MAX80 において, MA6-6 セルによる二段式加圧方法を採用した (一段目アンビルの先端はφ27 mm, 二段目アンビルの先端はφ6 mm). 圧力媒体にはボロンエポキシ, ヒーターと試料容器にはグラファイトを使用し, 目標圧力まで加圧後, 試料が熔融するまで昇温して試料由来の散乱パターンを収集した. 幅広い波数  $Q$  領域でのデータを得るため, 白色 X 線 (20-140 keV) を使用したエネルギー分散型 X 線回折法によって, 散乱角  $2\theta$  で 3-27° 範囲で散乱パターンを取得した. これらは MCEDX 法<sup>[5]</sup>によって重ねて足し合わせるにより,  $Q \leq 15 \text{ \AA}^{-1}$  までの構造因子

$S(Q)$  を得た. さらに, 構造因子のフーリエ変換である二体相関関数  $g(r)$  を求め, 局所構造 (半径約 5 Å 以内) に関する平均的な構造の情報を得た.

### 3 結果および考察

今回の X 線回折実験から CO<sub>2</sub> 含有による 2 つの組成のナトリウムケイ酸塩メルトの  $S(Q)$  と  $g(r)$  の振舞いが異なることが明らかになった. 酸化物ガラスやメルトの  $S(Q)$  には非晶質物質の中距離構造 (ネットワーク形成イオンを中心とした多面体ユニットが作る周期構造) を反映している FSDP (First Sharp Diffraction Peak, 第一回折ピーク) が観測されること<sup>[6]</sup>が知られている. 図より CO<sub>2</sub> 含有により Disilicate では FSDP は高  $Q$  側にシフトするのに対し, Trisilicate では低  $Q$  側にシフトすることが分かる. また  $g(r)$  において Si-Si 相関に帰属されるピークは, Disilicate では圧力に依らず短縮したのに対し, Trisilicate では約 3.5 GPa 以降では伸長していた. これらの振舞いは, Disilicate では CO<sub>2</sub> が NBO (Non-Bridging Oxygen, 非架橋酸素) と結合することによる重合反応でネットワークの収縮が起こったのに対し, Trisilicate では Si-O ネットワークに CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンが結合することでネットワークが拡張したことに起因すると考えられる.

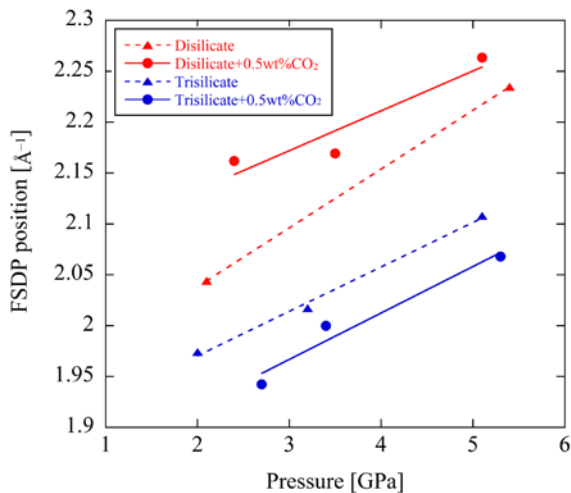


図 1 : FSDP 位置の圧力依存性

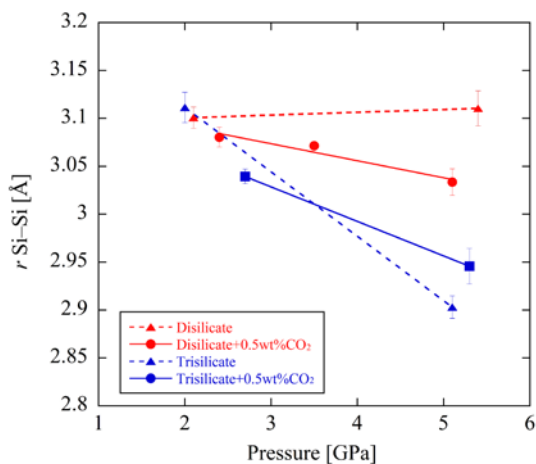


図 2 : Si-Si 相関距離の圧力依存性

#### 参考文献

- [1] S. Bajgain et al. *ACS Earth Space Chem.* **3**, 390–402 (2019).
- [2] R. Dasgupta & M. *Nature* **440**, 659–662 (2006).
- [3] A. Suzuki. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **113**, 47–50 (2018).
- [4] X. Xue et al. *Chemical Geology* **479**, 151–165 (2018).
- [5] K. Funakoshi. Ph. D. thesis, Tokyo Institute of Technology (1997).
- [6] Y. Onodera et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127**, 853–863 (2019).

#### 成果

1. 本成果は、2023 年度量子ビームサイエンスフェスタで報告しました。

\* shino.hayafune.t1@dc.tohoku.ac.jp

#### 4 まとめ

今回の実験では、CO<sub>2</sub>含有ナトリウムケイ酸塩メルトの高圧放射光 X 線回折実験によって、微視的な構造を解析した。CO<sub>2</sub>含有による構造因子  $S(Q)$  の FSDP 位置や、Si-Si 相関に帰属されるピーク位置の変化は Trisilicate と Disilicate で異なることが分かった。これは、重合度の異なる 2 つの組成のナトリウムケイ酸塩メルトの構造に対して CO<sub>2</sub> が異なる影響を及ぼすことを示唆している。また、Disilicate では CO<sub>2</sub> による重合反応でネットワークが収縮したのに対し、Trisilicate では Si-O ネットワークに CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンが結合することでネットワークが拡張したと考えられる。

#### 謝辞

本研究は、高エネルギー加速器研究機構の補助に加え、基盤研究(B) (22H01317, 代表: 坂巻竜也) の助成を受けて実現したものです。