

高圧その場観察X線回折実験によるMgSiO₃-Al₂O₃系ペロフスカイト固溶体の状態方程式の決定

In situ X-ray diffraction study of perovskites in the system MgSiO₃-Al₂O₃: determination of equation of state

久保 敦[1], 八木 健彦[2], 小野 重明[2], 岡部 浩一[2], 宮島 延吉[2], 佐多 永吉[2], 赤荻 正樹[3], 亀卦川 卓美[4]

Atsushi Kubo[1], Takehiko Yagi[2], Shigeaki Ono[3], Koichi Okabe[4], Nobuyosi Miyajima[3], Nagayoshi Sata[5], Masaki Akaogi[6], Takumi Kikegawa[7]

[1] 岡大・固地研, [2] 東大・物性研, [3] 学習院大・理, [4] 物構研・高エネ研

[1] ISEI, Okayama Univ, [2] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo, [3] ISSP, Univ. of Tokyo, [4] ISSP, Tokyo Univ., [5] ISSP, [6] Dept. of Chem., Gakushuin Univ., [7] IMSS, KEK

Mgに富む珪酸塩ペロフスカイトにAlが固溶すると、室温における体積弾性率 KT_0 が小さくなるという報告がある(Zhang & Weidner, 1999)。このことを詳しく検証するため、放射光X線を用いた高圧その場観察X線回折実験を、ダイヤモンドアンビルを用いて静水圧(メタノール・エタノール液圧)条件で行い、Mg_{0.9}Al_{0.2}Si_{0.9}O₃組成及びMgSiO₃組成のペロフスカイトの KT_0 を精度良く決定した。

その結果、Mg_{0.9}Al_{0.2}Si_{0.9}O₃組成のペロフスカイトの $KT_0 = 216.3 \pm 1.2$ GPaの値を、 KT_0 の圧力微分 $KT_0' = 4$ の条件で得た。この値は(Mg, Fe)SiO₃ペロフスカイトの KT_0 よりも約15程度小さく、Zhang & Weidner (1999)と同傾向の結果である。

下部マントルの主要構成成分であるMgに富む珪酸塩ペロフスカイトは、圧力・温度の上昇とともに、より多くのAlを固溶しうる。例えばIto et al. (1998)は、マルチアンビルを用いた超高圧実験により、温度1600 Kでは圧力約37 GPaでパイロブ組成(Mg₃Al₂Si₃O₁₂)のペロフスカイトが安定化することを明らかにした。このことは、Mgに富む珪酸塩ペロフスカイトが、下部マントルにおけるAlの主要なホスト相となりうることを示す。よってAlを固溶したMgに富む珪酸塩ペロフスカイトの状態方程式を知ることは、下部マントルの化学組成を予測する上できわめて重要であると考えられる。

これまでMgSiO₃組成ペロフスカイトの状態方程式は多くの研究者により調べられてきた。その結果、室温における等温体積弾性率 KT_0 およびその圧力微分 KT_0' の値はそれぞれ約 255 ± 10 GPa、および約4であることがわかってきた。またMao et al. (1991)は、MgSiO₃組成及び(Mg_{1-x}, Fe_x)SiO₃組成(0 < x < 0.2)ペロフスカイトの圧縮実験をダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて準静水圧条件で行い、これらのペロフスカイトの KT_0 および KT_0' 値には組成依存性が殆どないこと、および $KT_0 = 261 \pm 4$ GPa、 $KT_0' = 4$ の値を報告した。このため下部マントルを構成するペロフスカイト相の体積弾性率はこれまで、MgSiO₃組成ペロフスカイトのそれに近い値としてしばしば考えられてきた。

しかしながら、Zhang & Weidner (1999)は、Alを固溶したペロフスカイトの高圧その場観察X線回折実験を、キュービックアンビルと放射光X線を用いて圧力0-10 GPaの範囲で行い、95mol MgSiO₃(En) - 5mol Al₂O₃(Co)組成(以下En₉₅Co₅組成)ペロフスカイトの $KT_0 = 234 \pm 4$ GPa ($KT_0' = 4$)の値を報告した。この KT_0 はAlを含まないペロフスカイトのそれに比べて約10小さい。よってこの結果は下部マントルを構成するペロフスカイト相の体積弾性率に対する従来の考え方を大きく変える可能性を孕むものである。

そこで本研究ではDACと放射光X線を用いて、En₉₀Co₁₀組成及びEn₁₀₀組成のペロフスカイトの高圧その場観察X線回折実験を静水圧(液圧)条件で行い、各組成のペロフスカイトの KT_0 を精度良く決定することにより、Alを含むペロフスカイトとAlを含まないペロフスカイトの体積弾性率の差異をさらに詳しく検証することを目的とした。

ペロフスカイト試料の合成はEn₁₀₀及びEn₉₀Co₁₀組成のガラスを出発物質とし、学習院大学の6-8型マルチアンビルを用いて、圧力28 GPa、温度2000 Kの条件で行った。回収された試料は焼結体であった。マイクロフォーカスX線回折により、これらの回収試料がペロフスカイトの単一相であることを確認した。その場観察用の高圧装置には東京大学物性研究所・八木研究室のMao-Bell型DAC(culet size = 0.45 or 0.6 mm)を使用した。圧力媒体にはメタノール・エタノール混合溶液(体積比 = 4 : 1)を使用した。ペロフスカイトの各焼結体は30 μmの薄膜に研磨し、さらに一辺0.1 mm以下の角片に切断し、ルビー片、Au塊、及び圧力媒体とともにステンレスガセットを用いてDAC中に封入した。全ての実験は液圧条件の下で行った。実験圧力はルビー蛍光法またはAuの状態方程式(Anderson et al., 1989)により決定した。放射光を用いたその場観察X線回折実験は高エネ研放射光研究施設のBL13B2ハッチにおいて、波長分散法により行った。放射光X線はSi(111)モノクロメータによって約0.44

の波長に単色化した。X線検出器にはイメージングプレート(IP)を使用した。試料 - IP間距離は約310mmで、 $2\theta = 4\sim 25^\circ$ の範囲で回折線を収集した。

IP上に記録された回折環は、Rigakuの解析ソフト"R-AXIS"によって積分し、粉末様の回折パターンとした。さらにフリーウェアのピーク処理ソフト"WinFit"を使用し、ペロフスカイトの場合にはGaussianを、Auの場合にはPearsonの関数形を用いて回折線のカーブフィッティング及びピーク分離を行い、各回折線に対応するd値を求めた。ペロフスカイトの回折線は斜方晶(Pbnm)として指数付けした。ペロフスカイトの格子定数及び体積は、11本から17本の回折線を用いて最小二乗計算した。各ペロフスカイト試料の常圧における体積の測定値を基準として、各試料の圧力 - V_0/V プロットを作成し、これをBirch-Murnaghanの状態方程式を用いて最小二乗フィッティングし、 KT_0 の値を求めた。このとき $KT_0' = 4$ を仮定した。

Auの状態方程式から計算された圧力値とルビー蛍光法によって見積もられた圧力値は誤差範囲でおおむね一致したので、現段階ではAuの状態方程式を圧力スケールとして採用し、解析を行った。

En90Co10組成の回折パターンを解析した結果、 $KT_0 = 216.3 \pm 1.2 \text{ GPa}$ の値を得た。この値は(Mg,Fe)SiO₃ペロフスカイトの KT_0 よりも約15程度小さく、Zhang & Weidner (1999)と同傾向の結果である。En100組成の実験結果は現在解析中である。