

アンドラダイト($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)の高圧相転移

Pressure induced phase transformation in andradite

佐多 永吉 [1], 近藤 忠 [2], 向出 大平 [3], 宮島 延吉 [1], 八木 健彦 [1], 亀卦川 卓美 [4]

Nagayoshi Sata [1], Tadashi Kondo [2], Taihei Mukaide [3], Nobuyosi Miyajima [4], Takehiko Yagi [5], Takumi Kikegawa [6]

[1] 東大・物性研, [2] 東北大・理, [3] 中大・理工・物理, [4] 物構研・高エネ研

[1] ISSP, [2] Sci., Tohoku Univ., [3] Faculty of Science and Engineering, Chuo University, [4] ISSP, Univ. of Tokyo, [5] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo, [6] IMSS, KEK

下部マントルの鉱物組成や電気伝導度などの物性を考察する上で、 Fe^{3+} イオンがどのような結晶構造に入るかが問題となっている。そこで Fe^{3+} イオンを含むガーネット端成分であるアンドラダイト($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)の下部マントル条件の相関係を調べる高温高圧実験を行った。Ar圧媒体を用い、ダイヤモンドアンビル中で加圧した試料を両面からレーザー加熱した後、放射光X線高圧その場観察した。19GPaで合成すると立方晶ペロブスカイト構造とquench可能な構造未知相の少なくとも2相に分解する。25GPa、37GPaではquenchできない回折線のみ出現し、大部分は立方晶ペロブスカイト構造で説明できるが、説明できないものもある。

下部マントルでは、鉱物は主にペロブスカイト構造と岩塩構造をとっているものと考えられている。一方、マントル中では鉄イオンは2価となっていると考えられていて、上の二つの構造への鉄の分配は、従来の実験的な研究からは、岩塩構造に多く入るという結果がでていた。ところが、最近の研究によると、アルミニウムイオンが存在する場合に、3価の鉄イオンという形でペロブスカイト構造にも多く入ること、また、下部マントル起源と考えられるダイヤモンドインクルージョン中の鉱物にも3価の鉄イオンが含まれているという報告があること、また、鉄を含むケイ酸塩の電気伝導度は鉄イオンの2価、3価比に大きく影響されると考えられていて、3価の鉄イオンが下部マントル条件下ではどのような結晶構造に入るかに興味をもたれている。上部マントル下部に多く存在すると考えられているガーネットの端成分のひとつであるアンドラダイト($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)は2価のカルシウムイオン、3価の鉄イオンを含み、上記の問題を考えていく上で、重要な物質の一つであると考えられる。そこで、下部マントル条件下でのアンドラダイトの相関係を調べる目的で高温高圧実験を行った。

今回は、アンドラダイトの粉末をダイヤモンドアンビルを用い、圧媒体無しで直接加圧し、両面からNd:YAGレーザーで加熱した試料を放射光X線高圧その場観察し、アンドラダイト組成のまま立方晶ペロブスカイト構造に転移しているということを報告した。しかしながら、この実験では、出発試料と思われるガーネット構造が残って加熱が不十分な可能性があること、圧力勾配があるためピークが比較的にブロードであること、加熱前後の圧力降下量が5~8GPaと大きいこと等の問題点があった。そこで、本研究では以上の問題を解決するために、Arを圧媒体および断熱層として用い、静水圧性や圧力の均一性を向上させると共により均一な加熱を試みた。

出発物質は、 CaCO_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 をモル比で3:1:3に混合した試料を、1000°Cで15時間焼成した後、700ton型大型プレスを用いて約3GPaで1150°Cに加熱しながら、3時間保持して合成した。アルミナ乳鉢で十分に砕いた後、粉末X線回折パターンを取り、ガーネット構造となっていることを確認した。この粉末試料をダイヤモンドアンビルで円板状に固めたものを出発試料とし、試料室の残りの部分を約150MPaのArで充填した。この試料を適当な圧力まで加圧し、両面から同時にNd:YAGレーザー（出力約20W）で加熱した。圧力測定は、室温においてルビー蛍光法により行った。合成した試料は高エネルギー加速器研究機構放射光施設BL13B2において、常温でのX線高圧その場観察した回折パターンを使って解析した。得られた回折パターンは、非常にシャープであり、出発試料も残っていないことから、十分加熱できたことがわかる。また、加熱前後での圧力降下量は約2GPa程度であり、合成中の圧力は粉末直押しの場合とくらべると均一に保つことができた。また、19GPa、37GPaの場合には減圧途中においても、X線回折パターンを取り、立方晶ペロブスカイト構造と仮定した場合の減圧曲線を描き、過去の立方晶ペロブスカイト構造 CaSiO_3 の研究の結果との比較を試みた。

加熱後の常温で測定した圧力を合成圧力とすると、19GPaでは、圧力quenchできない立方晶ペロブスカイト構造と圧力quenchできる相の2相以上に分解していること、25GPaと37GPaでは、圧力quenchできないピークのみが出現し、しかも、立方晶ペロブスカイト構造だけでは説明できないことがわかった。この結果はいずれも、前回報告した単相の立方晶ペロブスカイト構造とは、異なっているが、以前の結果は、低温相であるか、あるいは転移途中の準安定相を見ていたと考えている。立方晶ペロブスカイト構造の格子体積は19GPaで合成したときには、合成直後は CaSiO_3 組成の場合とほぼ同じであり、減圧していくと1%程度大きくなっていく。37GPaで合成した場合も立方晶ペロブスカイトと仮定して格子体積を計算すると、合成直後は CaSiO_3 組成と比較して3%程度小さく、およそ20GPaでほぼ同じになる。これを説明するには、 CaSiO_3 組成とは異なる化学組成になっている、

あるいは立方晶ペロブスカイトでは説明できない構造になっているといった可能性が考えられる。

これらの新しい結果については、SEMによる観察を含めて、どんな構造であるのか、単相であるか否か、どのような組成になっているか、さらに研究を進めあわせて報告する予定である。