

MgFe₂O₄ の高圧相転移Phase transition of MgFe₂O₄

小沼 寿幸[1], 赤荻 正樹[1], 糀谷 浩[2]

Toshiyuki Konuma[1], Masaki Akaogi[2], Hiroshi Kojitani[3]

[1] 学習院大・理, [2] 学習院大・理・化学

[1] Dept of Chem., Gakushuin Univ., [2] Dept. of Chem., Gakushuin Univ., [3] Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ.

はじめに

鉄はマンツルの主要構成成分の 1 つであり、遷移層ではワズレアイトやリングウダイト、下部マンツルではペロブスカイト、マグネシオウスタイトなどに主に 2 価鉄として含まれている。マンツル中に含まれる鉄は一部に 3 価の状態で存在している可能性があるが、3 価の鉄のホスト相についてはまだ十分に分かっていない。このため 3 価の鉄を含む相の端成分の 1 つとして考えられる MgFe₂O₄ (マグネシオフェライト) の高温高圧下での挙動を調べることは意義がある。この相の高圧相として、Andrault & Bolfan-Casanova (2001) が CaMn₂O₄ 型構造の相を報告している。しかし、この相の安定領域や他の高圧相との関係についてなど、まだ分かっていないことが多い。そこで本実験では遷移層及び下部マンツルの温度圧力下での MgFe₂O₄ の高圧相転移実験を行った。

実験方法

高温高圧実験には学習院大学の 6 - 8 型マルチアンビルプレス装置と WC 製アンビルを用いた。出発物質には MgO と Fe₂O₃ を 1 対 1 のモル比で混合した混合物を用いた。実験中に 3 価鉄が還元されるのを防ぐために出発物質を MgO 焼結体、もしくは Pt のカプセルに詰めた。圧力媒体には MgO 半焼結体 8 面体を用いた。温度の測定には Pt - Pt13%Rh 熱電対を用いた。圧力範囲 18 ~ 27 GPa、温度範囲 1200 ~ 1600 度で高温高圧実験を行った。実験は目的の圧力まで加圧した後加熱し、目的の温度圧力条件下で 1 ~ 2 時間保持して高圧相を合成した。合成した試料は急冷後、1 晩かけて減圧して回収した。粉末 X 線回折装置を用いて回収試料の相を同定した。いくつかの試料は SEM-EDS で組成を調べた。

結果と考察

18 ~ 21 GPa では、常圧相のスピネル構造や Andrault & Bolfan-Casanova (2001) の報告した CaMn₂O₄ 型構造の相とは異なる相が合成された。21 ~ 27 GPa では CaMn₂O₄ 型構造の相と X 線回折パターンの似た相を確認した。この相が CaMn₂O₄ と同様に斜方晶であるとして、格子定数を最小 2 乗法によって求めた。その結果 $a = 3.262(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 9.766(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 10.137(3) \text{ \AA}$ でほぼ全てのピークに面指数をつける事が出来た。CaMn₂O₄ 型相の格子定数は 37.3 GPa のとき、 $a = 2.7392(5) \text{ \AA}$ 、 $b = 9.200(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 9.285(2) \text{ \AA}$ である。本実験で合成した相は $a/c = 0.322$ 、 $b/c = 0.963$ であり、CaMn₂O₄ 型相の $a/c = 0.295$ 、 $b/c = 0.991$ よりも a/c 比が大きく、 b/c 比が小さい。そのため、本実験で合成した相は CaMn₂O₄ 型に類似しているが異なる構造を持つ可能性がある。現在、本実験で合成した 2 つの相の構造を検討中である。