

下部マントル条件におけるペロブスカイト相の固溶関係と構造変化

Solubility relations and structure variations of perovskites under the lower mantle conditions

藤野 清志[1], 小川 久征[1], 泉 宏之[1], Kaushik Das[1], 富岡 尚敬[2], 大西 市朗[3]

Kiyoshi Fujino[1], Hisayuki Ogawa[2], Hiroyuki Izumi[2], Kaushik Das[2], Naotaka Tomioka[3], Ichiro Ohnishi[4]

[1] 北大・理・地球惑星, [2] 神戸大・理・地球惑星, [3] 神大・理・地球惑星

[1] Divi. of Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ., [2] Earth and Planetary Sci., Hokkaido Univ., [3] Earth & Planetary Sci., Kobe Univ., [4] Earth and Planetary Sci., Kobe Univ

<http://www.ep.sci.hokudai.ac.jp/~fujino/>

1. はじめに

(Mg,Fe)-ペロブスカイトとCa-ペロブスカイトは、下部マントルの主要な構成鉱物と考えられているが、マントルの化学組成により両者にはさまざまな陽イオンの置換が起こりうる。それらの置換とそれに伴う構造変化は、下部マントルの鉱物組成と物性に大きな影響を及ぼす。我々は先に、CaMgSi₂O₆ - CaFeSi₂O₆ 系における(Mg,Fe)SiO₃ ペロブスカイトとCaSiO₃ ペロブスカイトの固溶関係を報告したが、今回(Mg,Fe)SiO₃-Al₂O₃ 系におけるペロブスカイト相へのFeとAlの固溶関係、およびCaSiO₃-CaTiO₃ 系ペロブスカイトの固溶関係と構造変化について調べたので報告する。

2. 実験

(Mg,Fe)SiO₃-Al₂O₃ 系については、Fe/(Mg+Fe)を0.2に保った(Mg,Fe)SiO₃に、Al₂O₃を0, 5, 25, 50モルパーセント混ぜたゲルを出発物質に用いて、30-60 GPa, 1800-2000 Kの条件でYLFレーザーによる両面加熱DAC実験を行った。また、CaSiO₃-CaTiO₃ 系については、この系のガラスを出発物質に用いて、約30 GPa, 1800 Kで同じくYLFレーザーによる両面加熱DAC実験を行った。それぞれの実験試料については、放射光X線による高圧その場観察と常圧回収試料の観察、並びに分析電顕による観察を行った。分析電顕用の薄膜作成には、イオン研磨のほか、イオン研磨による薄膜表面からの元素の選択的損失を避けるため、樹脂に埋め込んだ試料をダイヤモンドナイフで切削するウルトラマイクロトム法も用いた。分析電顕観察には、日本電子の2010分析透過電顕を用いた。

3. 結果と考察

放射光X線と分析電顕による解析の結果、(Mg,Fe)SiO₃-Al₂O₃ 系では、Al₂O₃の割合により生成相は以下のように変化した。Al₂O₃が0および5モルパーセントでは、ペロブスカイトとマグネシオオスタイトおよびスティショパイトが共存し、Al₂O₃が25および50モルパーセントではそれらの共存相に加えてコランダムがさらに加わった。分析の結果、これらのペロブスカイト相では、ペロブスカイト中のAlが増えると、Feもほぼ同じ程度増える結果が得られた。その際、共存する金属鉄が確認された。これらのことは、ペロブスカイト中にFeAlO₃ (Feは3価)という端成分が生成されたことを示唆する。このことから、下部マントルのAlに富む環境では、(Mg,Fe)SiO₃ペロブスカイトは相対的にFeに富むと考えられる。

一方、CaSiO₃-CaTiO₃ 系では、30 GPaではこの系の全域でペロブスカイト相が確認され、組成の異なる2相共存領域は見出されなかった。また、構造については、50モルパーセント前後の広い中間組成でCaSiO₃ペロブスカイトの2倍の単位格子を持つ立方晶ダブルペロブスカイト相が出現した。この相は、高温高圧下ではすべて偶数かすべて奇数の反射のみが見出されるのに対し、温度を室温に下げると偶数と奇数の混じった反射が観察された。このことから、ダブルペロブスカイト相は高温高圧下では面心立方格子であるが、室温になるとSiとTiの秩序化により、単純立方格子になってしまうことを示唆する結果が得られた。この系の置換は実際に下部マントルで起る訳ではないが、下部マントルでCaSiO₃ペロブスカイトのSi位置を置換するイオンに対して1つのモデルを提供する。