

放射光X線メスバウアー法による高圧下でのマントル物質中の鉄の価数とスピン状態の研究

Study on valence and spin states of iron in mantle minerals at high pressure using synchrotron X-ray Mossbauer spectroscopy

大谷栄治¹⁾, 濱田麻希¹⁾, 増野いづみ¹⁾, 鎌田誠司¹⁾, 坂巻竜也¹⁾, 三井隆也²⁾

Eiji OHTANI, Maki HAMADA, Izumi MASHINO, Seiji KAMADA, Tatsuya SAKAMAKI, and Takaya MITSUI

¹⁾ 東北大学 ²⁾ (独) 日本原子力研究開発機構

(概要)

本研究は、地球深部条件下における鉄の挙動（スピン状態、価数変化、サイト内分布、微細結晶構造変化）及び圧力変化に伴う相転移などを明らかにすることを目的としMg-ペロブスカイトおよびメリライト中に存在するFeの酸化数、スピン転移、配位数などを、ビームラインBL11XUの放射光核共鳴散乱装置を用いてメスバウアー分光分析を行った。測定試料はそれぞれ⁵⁷Feを添加した(Mg_{0.9}Fe_{0.1})SiO₃組成のペロブスカイト相およびCa₂Mg_{0.5}Al_{0.5}Fe³⁺_{0.5}Si_{1.5}O₇組成のメリライトである。それぞれの試料を対称型ダイヤモンドアンビルに封入し、メスバウアースペクトルを6–8時間かけて測定した。その結果、ペロブスカイト相ではAサイトのMg²⁺が空孔とFe³⁺に置き換えられていることが明らかになった。また、30–40 GPa以上でアニールを行ったペロブスカイトでは、Aサイトの約20%程度の鉄がFe²⁺に還元されたことが明らかになった。また、AサイトのFe³⁺もFe²⁺もともに86GPaまで高スピン状態のままであった。今回の実験では、ペロブスカイト試料においてFe²⁺およびFe³⁺がBサイトに存在する証拠は見出されなかった。

またメリライトでは0.8, 1.6, 14.1, 18.7 GPaの圧力下でのメスバウアースペクトルを測定した結果、メスバウアーパラメータ（アイソマーシフトI.S.及び四極分裂）の値より、T1-OおよびT2-O結合の共有結合性は圧力とともに増加し、T1O₄とT2O₄四面体の幾何学的特徴（席ひずみ、平均T-O原子間距離）は圧力の上昇とともに小さくなっていることが明らかになった。Yang et al. (1997) は変調(IC)-ノーマル(N)相転移が1.7 GPaで起こることを報告している。1.6GPaでのI.S.の値が小さいのはIC-N相転移が起っているためであると考えられる。

キーワード :

ペロブスカイト, メリライト, 地球深部条件下, 鉄, エネルギー領域放射光メスバウアー分光

1. 目的

本研究は、地球深部条件下における鉄の挙動（スピン状態、価数変化、サイト内分布、微細結晶構造変化）及び圧力変化に伴う相転移などを明らかにすることを目的としている。特にマントルを構成する鉱物であるケイ酸塩ペロブスカイト、地殻を構成する主要造岩鉱物の一つであるメリライトを研究対象としている。具体的には、ペロブスカイトにおいては、報告されているスピン転移圧力（～50 GPa）前後でのメスバウアー測定を行い、圧力の変化にともなう鉄イオンの価数とスピン状態の変化を詳細に明らかにする。また、2価および3価の鉄イオンがこの構造中にどのように分布し、そのスピン状態が高圧下でどのように変化するのかを明らかにする。さらに最下部マ

ントルに存在すると思われるペロブスカイト相が相転移したポストペロブスカイト相においても、その安定領域である120 GPa程度の圧力条件において、鉄イオンのスピン状態を明らかにする。また、メリライト固溶体の構造中の3価の鉄イオンの分布が圧力の変化に応じた変化及び、スピン状態など電子状態と結晶構造との関係について明らかにする。さらにこれまで報告されている構造相転移後の空間群は報告者によって異なっているため本メリライトにおける高圧相がどのような空間群を持つかを解明する。

2. 方法

高圧下における実験はダイヤモンドアンビル高圧発生装置を用いた。SPring-8におけるビームラインBL11XUにおいてメスバウアースペクトルを取得した。メスバウアー分光法では14.4125keVの γ 線を使用した。

<ペロブスカイト>

測定試料は、 ^{57}Fe を10~20重量%を含む $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$ 組成のペロブスカイト相である。圧力測定の範囲は30~86 GPaで、ダイヤモンドアンビルセルによる高圧発生にはReをガasketとして用いた。試料の両面はレーザー加熱の吸熱材としてAuを蒸着させた。また、圧力媒体としてNeを用いる。圧力決定にはAuもしくはNeの状態方程式を用いた。アニール温度と時間でAlと Fe^{2+} のサイトが変わる(Fujino et al., 2012)と報告されているため、 Fe^{3+} もアニールによってMgサイトとSiサイトの入り方が変わる可能性を考慮して、1. 加熱温度・時間が同じサンプルを異なる圧力で測定(それぞれ異なるセルを用意)、2. アニールしながら圧力を上げつつ測定(ひとつのセルを圧上げる)の二つのパターンでメスバウアー測定を行った。

<メリライト>

測定試料は $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いて合成した $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_7$ メリライトである。ダイヤモンドアンビルのキュレット径は300 μm のものを使用した。Reガasketを60 μm の厚さに圧縮し、試料室を作るため100 μm 径の穴をレーザーで作成した。圧媒体としてNaCl、また圧力スケールとしてルビー片(10-20 μm 径)を試料室に封入した。圧力はルビー蛍光に基づいて決定した(Mao et al., 1978)。メリライトのメスバウアースペクトルは0.8, 1.6, 14.1, 18.7 GPaで取得した。スペクトルはローレンツ型でフィットし、それぞれのサイトの半値幅と強度を等しくして解析を行った。解析プログラムは放射光ベースメスバウアー解析プログラムS8QBMOSS (Hamada and Akasaka, in prep.)を用いた。

3. 結果及び考察

<ペロブスカイト>

本実験では、30-86 GPa (300 K)、アニール温度 1800 Kまたはアニールしない条件で放射光メスバウアー測定を行い、 $\text{Mg}_{0.957}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{SiO}_3$ ペロブスカイトのスペクトルを取得した。その結果、アニールを行った場合のスペクトルにおいて、30-40 GPaの圧力範囲を境に高圧側でメスバウアースペクトルに変化が見られた。測定試料であるペロブスカイト相における鉄の価数はほとんどが Fe^{3+} のまま維持されるが、30-40GPaの以上の圧力範囲でアニールを行うとAサイトの Fe^{3+} の一部が還元され Fe^{2+} が生じる。しかし Fe^{2+} および Fe^{3+} はともに高スピンのままである。また、アニールを行った場合、多くの Fe^{3+} が通常のAサイトよりも歪んだAサイトに入ることが明らかになった。アニールを行わない場合、加圧に伴うメスバウアースペクトルの変化は見られず、 Fe^{3+} の占有するAサイトは対称なままであり、86GPaまでの高圧条件下でも Fe^{3+} の高スピン状態が保持される。以上の結果から、今回の実験においてアニール後のペロブスカイトのAサイトはFeの約80%が Fe^{3+} 、20%が Fe^{2+} によって占有されていること、アニール後は Fe^{3+} が歪んだAサイトを占有していること、アニールを行っても行わなくても86GPaの条件まで高スピン状態のままであることが明らかになった。しかし今回の実験におい

では、 Fe^{2+} や Fe^{3+} がペロブスカイトのBサイトに存在する証拠は見出されなかった。

<メリライト>

1200°C, 10 日間で合成した $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_7$ 組成のメリライトを 0.8, 1.6, 14.1, 18.7 GPaでメスバウアースペクトルの測定を行った。0.8 および 1.6 GPaではメスバウアースペクトルは2つのダブルレットで構成され、それぞれT1 席及びT2 席の Fe^{3+} によるものであると帰属された。しかし、1.6 GPaにおけるT1 席及びT2 席のアイソマーシフト (I.S.) はそれぞれ 0.11(5)および 0.05(5) mm/sであり、常圧条件における値より小さい。また常圧条件における $\text{Fe}^{3+}(\text{T1}):\text{Fe}^{3+}(\text{T2})$ の面積比は 47(1):53(2) (Hamada and Akasaka, 2013)であるのに対し、0.8 及び 1.6 GPaではそれぞれ 52(10):48(9), 44(9):56(8)である。面積比から、T1 及びT2 席における Fe^{3+} の割合はほぼ 1 : 1 であるといえる。14.1 および 18.7 GPaにおけるメスバウアースペクトルは1 ダブルレットのみ検出され、T2 席の Fe^{3+} に帰属される。しかし、半値幅がブロードであることから、いくつかのダブルレットが強くオーバーラップしたスペクトルであるといえる。メスバウアーパラメータ (I.S.及び四極分裂 Q.S.) の値より、T1-OおよびT2-O結合の共有結合性は圧力とともに増加し、 T1O_4 と T2O_4 四面体の幾何学的特徴 (席ひずみ、平均T-O原子間距離) は圧力の上昇とともに小さくなっていることが明らかになった。また、Yang et al. (1997) は変調(IC)-ノーマル (N)相転移が 1.7 GPaで起こることを報告している。1.6 GPaでのI.S.の値が小さいのはIC-N相転移が起っているためであると考えられる。今後は高圧下においてX線回折プロファイルを取得し、実際の構造について明らかにしていく。

4. 引用(参照)文献等

- Fujino, K., Hamane-N. D., Seto, Y., Sata, N., Nagai, T., Shinmei, T., Irifune, T., Ishii, H., Hiraoka, N., Cai, Q.Y., and Tsuei, K.D., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **317-318**, 407-412, 2012.
- Hamada, M. and Akasaka, M., *Phys. Chem. Miner.*, **40**, 259-270, 2013.
- Mao, H.K., Bell, P.M., Shaner, J.W., Steinberg, D.J., *J. Appl. Phys.*, **49**, 3276-3283, 1978.
- Yang, H., Hazen, R.M., Downs, R.T. and Finger, L.W., *Phys. Chem. Miner.*, **24**, 510-519, 1997.