

放射光X線メスバウアー法による高圧下における核マントル境界と地球核中の鉄の価数とス

ピン状態の研究

Study on valence and spin states of iron in the Earth's core and core mantle boundary at high pressure using synchrotron X-ray Mossbauer spectroscopy

大谷栄治¹⁾, 濱田麻希^{1, 2)}, 鎌田誠司¹⁾, 坂巻竜也¹⁾, 三井隆也³⁾

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

¹⁾ 東北大学 ²⁾ 金沢大学 ³⁾ (独) 日本原子力研究開発機構

(概要)

本研究においては、地球深部条件における鉄の挙動（スピン状態、価数変化、磁性、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フェロペリクレース、ウスタイトを研究対象としている。これらの物質のメスバウアー分光法を用いた研究結果は、研究者間で結果が異なっている。したがって、フェロペリクレースやウスタイトは低圧から高圧への加圧実験を行い、圧力の変化にともなう鉄のスピン状態および内部磁場の変化を詳細に明らかにする。また、2 価の鉄イオンが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かを明らかにする。

キーワード：

ウスタイト、フェロペリクレース、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

本研究においては、地球深部条件における鉄の挙動（スピン状態、価数変化、磁性、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フェロペリクレース、核物質であるウスタイトを研究対象としている。具体的には、フェロペリクレース、ウスタイトにおいては報告されているスピン転移圧力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かを明らかにする。

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。

<フェロペリクレース>

測定試料は、 ^{57}Fe を含む $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}$ 組成のフェロペリクレースである。ダイヤモンドアンビルのキュレット径は300, 200 μm のものを使用した。Reガスを60 μm , または30 μm の厚さに圧縮し、試料室を作るため、120 μm , 100 μm 径の穴をレーザーで作成した。圧媒体としてKBr, 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、低圧領域はルビー蛍光(Mao et al., 1978), 高圧領域においてはダイヤモンド T_{2g} 端シフト(Akahama, 2004)に基づいて決定した。メスバウアースペクトルは20, 61, 96, 110, 123 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。

<ウスタイト>

測定試料は ^{57}Fe を用いて合成した $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$ 組成のウスタイトである。ダイヤモンドアンビルのキュレット径は200 μm および150 μm のものを使用した。Reガスを60 μm , または30 μm の厚さに圧縮し、試料室を作るため80 μm , 75 μm 径の穴をレーザーで作成した。圧媒体としてKBr, 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。圧力は低圧領域をルビー蛍光(Mao et al., 1978), 高圧領域ではダイヤモンド T_{2g} 端シフト(Akahama, 2004)に基づいて決定した。メスバウアースペクトルは12, 37, 74, 84, 121, 128, 142 GPaで取得した。解析プログラムはMossA (Prescher et al., 2012)を用いた。

3. 結果及び考察

<フェロペリクレース>

1400°C, 26 時間, $\text{H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガス中で還元雰囲気の中で合成したフェロペリクレースを用いて, 20, 61, 96, 110, 123 GPa でメスバウアースペクトルの測定を行った。その結果, これまで低スピンと高スピンはそれぞれ一つずつのダブレットで帰属されていたが, 複数の歪の異なる 6 配位席が存在することが明らかとなった。このことは, フェロペリクレースは超構造を持つということを示している。

アイソマーシフトの値は圧力の上昇に伴い減少している。Kantor et al.(2006)では四極分裂の値を固定して解析し, アイソマーシフトの値が 0.75 以下となったシングレット様のダブレットを低スピンの Fe^{2+} と帰属している。本研究でも同じようなシングレット様のダブレットを分離することができたが, 値を見ると高スピンであることは確実である。しかし 123 GPa でアイソマーシフトの値に少しギャップがあるということ, 最も小さいアイソマーシフトを持つことから, 123 GPa の 0.35 の値を持つダブレットを低スピンの Fe^{2+} と帰属した。また, 四極分裂の値は分離したそれぞれのダブレットで計算されるが, それぞれのダブレットをを対応させることができないため, 平均値を用いた。四極分裂は 40 GPa 付近までは増加, 40~100 GPa までは減少, 100 GPa より高圧側では再び増加している。フェロペリクレースは 35 GPa 付近で B1 構造から rhombohedral 構造, 100 GPa 付近で rhombohedral 構造から B8 構造に転移することが分かっている。おそらく四極分裂はこの構造変化に対応していると考えられる。今後はさらに高圧領域でのメスバウアースペクトル, X 線回折パターンの測定を行い, 下部マントルおよび核-マントル境界以深でのスピン状態を明らかにする。また高温高圧状態での測定も行う必要がある。

<ウスタイト>

1400°C, 8 時間, $\text{H}_2\text{-CO}_2$ 混合ガス中で還元雰囲気中で合成したウスタイトを用いて, 12, 37, 74, 84, 121, 128, 142 GPa でメスバウアースペクトルの測定を行った。12 GPa でのスペクトルは Kantor et al. (2004)で報告されている 12.8 GPa のものと類似している。圧力が上昇し 37 GPa になると, 内部磁場を示す 6 本の磁気分裂スペクトルが顕著になる。更に加圧し 74 GPa になると内部磁場はより顕著になるが, 中心付近に常磁性のダブレットが出現する。90 GPa 以上になると内部磁場は弱くなるが, 反対に常磁性ダブレットは顕著になってくる。Pasternak et al.

(1997)では 120 GPa で常磁性スペクトルが非常に顕著になっているが、本実験結果では 142 GPa でも常磁性スペクトルと磁気分裂スペクトルが共存している。

アイソマーシフトの値は圧力の上昇に伴い減少しており、Pasternak et al.(1997)の結果と一致しているが低スピンの Fe^{2+} に帰属されるスペクトルは存在しない。四極分裂は圧力の上昇に伴い若干ではあるが増加している。また内部磁場の値は、74 GPa まで増加するが 90 GPa から減少し始める。

今後はさらに高圧領域における測定・解析を行い、Cohen et al. (1997)で予測されている magnetic collapse の存在を明らかにする予定である。

4. 引用(参照)文献等

Akahama, Y. and Kawamura, H., *J. Appl. Phys.*, **96**, 3748-3751, 2004.

Cohen, R.E., Mazin, I.I. and Isaak, D.G., *Science*, **275**, 654.

Kantor, I.Y., McCammon, C.A. and Dubrovinsky, L.S., *J. Alloy. Compd.* **376**, 5-8, 2004.

Kantor, I.Y., Dubrovinsky, L.S. and McCammon, C.A., *Phys. Rev. B*, **73**, 100101-1-4, 2006.

Mao, H.K., Bell, P.M., Shaner, J.W., Steinberg, D.J., *J. Appl. Phys.*, **49**, 3276-3283, 1978.

Pasternak, M.P., Taylor, R.D., Jeanloz, R., Li, X., Nguyen, J.H. and McCammon C.A. *Phys. Lett.*, **79**, 5046-5049, 1997.

Prescher, C., McCammon, C.A. and Dubrovinsky, L.S., *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 329-331, 2012.