

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 6 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21540491

研究課題名（和文） 下部マントルにおける 3 価鉄のスピン転移

研究課題名（英文） Spin transition of ferric iron in the lower mantle

研究代表者

藤野 清志 (FUJINO KIYOSHI)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・グローバル COE 教授

研究者番号：40116968

研究成果の概要（和文）：Mg-ペロブスカイト (Pv) 及びポスト-Mg-ペロブスカイト (PPv) における 3 価鉄のスピン転移をそれぞれ 200 GPa 及び 165 GPa に至る条件下で X 線発光分光法および X 線回折により調べた。これにより、Pv では高スピンの 3 価鉄が 50-60 GPa 以上で A サイトから B サイトに移って低スピンになるのに対し、PPv ではその全安定領域で 3 価鉄は B サイトを占めて低スピンであることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Spin transitions of ferric iron in Mg-perovskite (Pv) and post-Mg-perovskite (PPv) were examined up to 200 GPa and 165 GPa, respectively, by X-ray emission spectroscopy and X-ray diffraction. The results showed that high spin ferric iron in Pv moves from the A-site to the B-site above 50-60 GPa and becomes low spin, while ferric iron in PPv occupies the B-site and is low spin in its whole stability region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：鉱物学

科研費の分科・細目：地球惑星科学，岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：スピン転移，3 価鉄，ペロブスカイト，ポストペロブスカイト，下部マントル，X 線発光分光法，X 線回折

1. 研究開始当初の背景

下部マントルの主要構成相には、かなりの鉄が固溶する。最近の研究から、下部マントル構成相のうち Mg-ペロブスカイト (Pv) とポスト-Mg-ペロブスカイト (PPv) では、2 価よりもむしろ 3 価の割合が高く、それら 3 価の鉄はアルミニウムと対になって、 $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分の形で Pv と PPv 中に固溶すると考えられている (McCammn, 2005; Frost and Langenhorst, 2002; Nishio-Hamane et al., 2005)。これらの鉄

は、下部マントル条件で高スピンから低スピンへのスピン転移を起こし、下部マントル構成相の構造や物性、それら構成相間の鉄の分配等への影響を通じて、下部マントルのダイナミクスに大きく影響すると考えられる。

しかし、近年の鉄のスピン転移に関する報告は、フェロペリクレス (Mg, Fe)O を除いて未解明なままである。特に Pv 中の鉄のスピン転移については、混乱の極みとも言える。我々は、その原因として、鉄の 3 価を含む場合、

測定に用いた試料の質や鉄の電荷・サイト占有率等の特定に問題があることに加えて、実験試料へのアニーリング効果が正しく認識されてないと考えた。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では下部マントルでの3価鉄のスピンの状態について、以下の点を明らかにすることを目的とした。

- (1) 鉄の3価とアルミニウムを含むMgペロブスカイトとポストMgペロブスカイトについて、できるだけ良質な試料を用いて、生成条件やアニーリング効果を考慮して、下部マントル条件下の圧力における3価鉄のスピンの状態を調べる。
- (2) 同じ試料について、格子定数や圧力-体積曲線が、生成条件やアニーリング温度によってどう変わるかを調べる。
- (3) (1)と(2)の結果を踏まえて、下部マントル条件下での3価鉄のスピンの状態を支配する要因を考察し、これまでの報告の不一致の原因を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) 合成済みの $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分の固溶した MgSiO_3 ペロブスカイト相に加え、同じ組成のポストペロブスカイト相を、ダイヤモンドアンビル中のゲルをレーザー加熱することにより合成する。
- (2) 異なったアニーリングをしたダイヤモンドアンビル中のMgペロブスカイト相及びポストMgペロブスカイト相中の3価鉄のスピンの状態を、放射光X線発光分光法により圧力約180 GPa 前後まで調べる。
- (3) 上記試料につき、放射光X線回折により構造を調べるとともに、圧力-体積曲線の変化を調べる。また回収試料中の鉄の価数を、分析電顕による電子エネルギー損失分光法(EELS)で調べる。

4. 研究成果

(1) 試料の合成

Mg-ペロブスカイト(Pv)及びポストMgペロブスカイト(PPv)の両試料とも、 MgSiO_3 に15モル%の FeAlO_3 成分を加えたゲルから合成した。試料をこの組成にした理由は、最近の研究から下部マントル条件ではPvやPPv中の鉄は2価よりも3価が支配的であり、3価鉄はアルミニウムと対の置換をされると考えられるからである。

Pvは25 GPa, 2000 Kでマルチアンビルセルにより合成した。一方、PPvは常圧にクエンチできないので、直接ダイヤモンドアンビル中でレーザー加熱により

165-170 GPa, 2100 Kの条件で合成した。両試料とも、合成後のX線発光分光測定前後のX線回折パターンは、それぞれPv相あるいはPPv相の単相を示した。従って、それぞれの相内では、 $\text{Mg} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Al}$ のタイプの置換が起き、両相内の鉄は3価のままであると考えられる。

(2) X線発光分光とX線回折による測定

両相中の3価鉄のスピンの状態は、スプリングー8のBL-12でX線発光分光法(XES)により測定した。Pv相については、合成した試料の圧力を変えたのち、おおむね低温の1200-1400 KでアニーリングしてからXES測定を行った。図1は、200 GPaまでのPv中の3価鉄のXES測定結果である。図にみるように、 k_β ピークは60 GPa以上で圧力の増大とともに徐々に減少しているように見える。しかし200 GPaに至ってもなお、XESパターンは参照用に測定した Fe_2O_3 の高スピンと低スピンパターンの間であった。

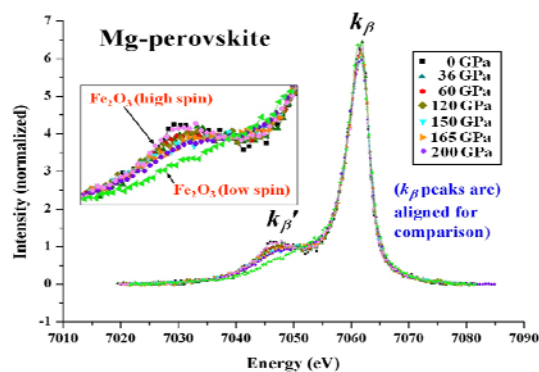


図1. Mgペロブスカイト中の3価鉄のXES

これらの試料のX線回折パターンから得られた圧力-体積データを、同じ組成の試料を1600 Kでアニーリングして得られた圧力-体積データと比較すると、後者では50-60 GPa前後で圧力-体積データが圧力の増加とともに体積が減少する側にトレンドを変えるのに対し、1200-1400 Kでアニーリングした試料では、圧力-体積データが50-60 GPaを超えてもほぼ低圧のデータの延長上に乗るような結果であった。

上述のX線発光分光とX線回折の結果から、Pvにおいては低圧で高スピンでAサイトを占めていた3価鉄は、高温のアニーリングのもとでは、50-60 GPaを境に交換反応によりBサイトのアルミニウムを置き換え、低スピンになると考えられる。しかし、アニーリング温度が十分でない、3価鉄は低圧での陽イオン分布を保ってAサイトに留まり、高スピンを示すと考えられる。このことから、Pvにおいては、3価鉄のスピンの状態は生成

条件とその後のアニーリング温度によって3価鉄がA、Bどちらのサイトを占めるかで大きく異なることが判明した。

一方、165-170 GPaで合成後、相転移を避けるためにアニーリングすることなしに低圧まで減圧しながら測定したPPv中の3価鉄のXESを、図2に示す。図に見るように、3価鉄は165 GPaから約110 GPaあたりまで、ほぼ完全な低スピン状態を示す。Catalli et al. (2010)の結果に基づくと、これは3価鉄がBサイトを占めていることを意味する。さらにこれと同じ組成の試料を1600 Kでアニーリングしたときの圧力-体積データは、163-109 GPaでトレンドの変化のないスムーズな曲線を描くことを考慮すると、PPvでは高温のアニーリングのもとでも165-110 GPaの圧力範囲では3価鉄の交換反応は起きず、3価鉄はBサイトを占めて低スピンであるのが相対的に安定であると思われる。

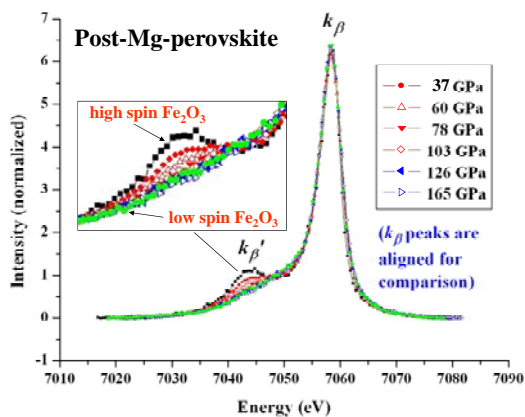


図2. ポストMgペロブスカイト中の3価鉄のXES

(3) 3価鉄のスピン状態と交換反応

上記(2)の結果から、Pv相では圧力50 GPa以下では3価鉄はAサイトを占めて高スピンであるが、50-60 GPa以上の圧力ではBサイトのアルミニウムを置き換えて低スピンになるのが安定であるのに対し、PPv相では安定圧力領域内で、3価鉄はBサイトを占めて低スピンのままであると思われる。また、両相で3価鉄とアルミニウムのA-Bサイト間の交換反応は、温度約1600 Kでは容易に起きるが、1200-1400 Kでは少なくとも実験室レベルでは容易に起きないとの結果を得た。このことより、3価鉄のスピン状態に関するこれまでの相矛盾する結果は、3価鉄のA、Bサイト間の交換反応が起きるかどうかを考慮することにより、統一的に解釈される見通しが出てきた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Fujino, K., Nishio-Hamane, D., Seto, Y., Sata, N., Nagai, T., Shinmei, T., Irifune, T., Ishii, H., Hiraoka, N., Cai, Y.Q., and Tsuei, K.-D. (2012) Spin transition of ferric iron in Al-bearing Mg-perovskite up to 200 GPa and its implication for the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 317-318, 407-412, doi:10.1016/j.epsl.2011.12.006.
- ② 永井隆哉, 濱根大輔, 藤野清志 (2011) MgSiO₃-FeAlO₃系ペロブスカイトの固溶メカニズムと結晶化学. *日本結晶学会誌*, 53, 8-12.
- ③ Nagai, T., Ishido T., Seto, Y., Hamane, D., Sata, N., and Fujino, K. (2010) Pressure-induced spin transition in FeCO₃-siderite studied by X-ray diffraction measurements. *Journal of Physics: Conference Series*, 215, 012002, doi:10.1088/1742-6596/215/1/012002.

[学会発表] (計6件)

- ① Fujino, K., Hamane, D., Nagai, T., Seto, Y., Kuwayama, Y., Ohfuji, H., Shinmei, T., Irifune, T. Spin transitions of iron in the lower mantle minerals - new approaches to settle the spin transition problems of iron -. 日本地球惑星科学連合 2012 大会, 幕張, 千葉, 2012年5月21日.
- ② Fujino, K., Hamane, D., Seto, Y., Nagai, T., Shinmei, T., Whitaker, M. L., Kuwayama, Y., Ohfuji, H., Irifune, T., Hiraoka, N., Ishii, H. Spin states of ferric iron in Al-bearing Mg-perovskite and post-Mg-perovskite in the lower mantle. AGU Fall Meeting 2011, San Francisco, USA, December 7, 2011.
- ③ 藤野清志, 浜根大輔, 瀬戸雄介, 永井隆哉, 新名亨, 桑山靖弘, 大藤弘明, 入船徹男. 下部マントル構成相における鉄のスピン転移. 第52回高圧討論会, 沖縄キリスト教学院, 那覇, 2011年11月11日.
- ④ 藤野清志, 浜根大輔, 永井隆哉, 瀬戸雄介, 桑山靖弘, 大藤弘明, 新名亨, 入船徹男. 下部マントルにおける鉄のスピン転移と構成相間の鉄の分配および相転移圧への影響, 日本地質学会第118年学術大会・日本鉱物科学会2011年年会合同学術大会, 水戸, 2011年9月11日.
- ⑤ Fujino, K., Hamane, D., Seto, Y., Sata, N., Nagai, T., Shinmei, T., Irifune, T., Ishii, H., Hiraoka, N., Cai, Y.Q., and Tsuei, K.D. Spin transition of ferric iron in Mg-perovskite up to 200 GPa and its implication to the lower

mantle IMA2010, Budapest, Hungary, August 26, 2010.

- ⑥ Fujino, K., Nishio-Hamane, D., Seto, Y., Sata, N., Nagai, T., Ishido, T., Li, L., Shinmei, T., Irifune, T., Ishii, H., Hiraoka, N., Cai, Y., Tsuei, K.. Spin state of ferric iron in Mg-perovskite up to 200 GPa by X-ray emission spectroscopy and its implication to the lower mantle. American Geophysical Union Fall Meeting 2009, San Francisco, USA, December 15, 2009.

[図書] (計1件)

- ① 藤野清志, 蓬田 清, 北海道大学出版会, 地球惑星科学入門 (2010), pp. 15-24.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤野 清志 (FUJINO KIYOSHI)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・グローバルCOE教授

研究者番号：40116968

(2) 研究分担者

永井 隆哉 (NAGAI TAKAYA) (2009年度)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：20243131