

糞谷浩 氏 (学習院大学理学部化学科)

2006.02.01

タイトル： 「下部マントル鉱物の結晶化学 - Al-MgSiO₃ペロブスカイトおよび
MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄系カルシウムフェライトのリートベルト解析 -」

要旨：

ペロブスカイト型 MgSiO₃ は地球下部マントルの主要構成鉱物と考えられている。高圧高温実験結果から、下部マントル中のアルミニウム成分はほとんどがこの MgSiO₃ ペロブスカイトに分配されると予想されている。MgSiO₃ ペロブスカイトにアルミニウムを固溶させた時、ストイキオメトリックなものと同ストイキオメトリックなものが存在することが知られている。ストイキオメトリックなものはチェルマク型置換 ($Mg^{2+} + Si^{4+} \rightleftharpoons 2Al^{3+}$) により、同ストイキオメトリックなものは酸素欠陥型置換 ($2Si^{4+} \rightleftharpoons 2Al^{3+} + V_{O^{\cdot}}$) によりアルミニウムが置換される。何れの置換型においても、アルミニウム固容量の変化に対する格子定数の変化が報告されているのみで、Al が Si や Mg と置換した場合に結晶構造にどのような変化が生じるのかといったような詳しい置換機構については、まだ明らかにされていない。

また、スラブの下部マントルへの沈み込みを想定した中央海嶺玄武岩 (MORB) の高圧高温実験から、下部マントルの圧力温度条件下で MORB 高圧相の一つにカルシウムフェライト型結晶構造を持つ相が現れることが報告されている。MgAl₂O₄ はこのカルシウムフェライト相の主要端成分である。近年、我々の研究室において上記の酸素欠陥型のアルミニウムを固溶させた MgSiO₃ ペロブスカイトの合成回収試料中に、MgAl₂O₄ に Mg₂SiO₄ 成分が固溶したカルシウムフェライト相が存在することが見出された。この場合の置換は、 $2Al^{3+} \rightleftharpoons Mg^{2+} + Si^{4+}$ となる。この置換によって結晶格子がどのように変化するのか、さらには純粋な Mg₂SiO₄ カルシウムフェライトは存在するのかといったことが興味のあるところである。

本研究では、粉末 X 線回折プロファイルについて結晶構造解析を行うことができるリートベルト法を極微量の高圧合成試料に対して適用することにより、結晶構造の詳細を明らかにすることを試みた。まず、チェルマク置換型および酸素欠陥置換型でアルミニウムを置換した MgSiO₃ ペロブスカイトについて、それぞれのアルミニウム固容量の変化に対する平均的な結晶構造の変化を調べた。また、2つの置換型の解析結果を比較することにより、酸素欠陥型ペロブスカイト中の酸素欠陥位置について検討を行った。次に、MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄ カルシウムフェライト固溶体において、Mg₂SiO₄ 成分の増加に伴う格子定数や体積の変化さらに結晶構造の変化について解析を行った。実験結果を踏まえて、Mg₂SiO₄ カルシウムフェライトの安定性についても議論する。