

学 位 論 文 題 名

Incorporation of ferric iron and aluminum in
silicate perovskite and post-perovskite phases
in the Earth's lower mantle

(下部マントルにおけるシリケイトペロブスカイトおよび
ポストペロブスカイト相への三価鉄とアルミの固溶)

学位論文内容の要旨

近年, 下部マントルの主要構成鉱物であるマグネシウムシリケイトペロブスカイトは, 二価鉄よりもむしろ三価鉄を多く固溶しており, かつその固溶がアルミと関連していることが, 天然のサンプルの分析や合成実験などから徐々に明らかになってきた。還元条件である下部マントル中での三価鉄の存在は, 二価鉄がアルミを伴い, 価数不均化反応により三価鉄と金属鉄に分解することで説明される。また, 下部マントルの最下部条件において, マグネシウムシリケイトペロブスカイトはポストペロブスカイトへ相転移することも最近発見された。本研究は, 下部マントル条件下で三価鉄とアルミが, どのような様式でシリケイトペロブスカイトおよびポストペロブスカイトへ固溶・分配され, 固溶の結果として物性がどのように変化するか, また, 二価鉄を出発とした場合の価数不均化反応の進行の程度を実験的に求めた。

下部マントルのシリケイトペロブスカイトには, マグネシウムペロブスカイトおよびカルシウムペロブスカイトが存在し, 両種とも三価鉄とアルミを固溶する。両種への分配実験は下部マントル条件下 (約 27-100 GPa, 1300-2500 K) で行われた。分配実験の結果から, 三価鉄とアルミは対になって両ペロブスカイト間に分配されるが, マグネシウムシリケイトペロブスカイトへ優先的に分配されることが明らかとなった。このことから, 下部マントルにおける, 三価鉄とアルミの主要なホスト相はマグネシウムシリケイトペロブスカイトであることが明らかとなった。また, 比較的低圧力下では, シリケイトペロブスカイトは一部に酸素欠陥を導入して三価鉄とアルミを固溶することが明らかとなった。

上記の結果をふまえて, マグネシウムシリケイトペロブスカイトへの三価鉄とアルミの最大固容量, および固溶による構造・物性変化を調べた。三価鉄とアルミは圧力の上昇と共に固容量が増加することが明らかとなり, 最大固容量は $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分として, 約 24 GPa で 21 mol%, また 51 GPa では 25 mol% 以上であった。固溶の結果として, マグネシウムシリケイトペロブスカイトの構造は歪み, 体積弾性率が大きく減少する物性変化が認められた。また, 三価鉄とアルミの固溶により, マグネシウムシリケイトペロブスカイトからポストペ

ロブスカイトへの相転移圧力は、大きく上昇 (15mol%の $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 固溶で約 40-50 GPa) することが実験的に明らかとなり、同時にマグネシウムシリケートペロブスカイトへ鉄とアルミが優先的に分配されることが示唆された。

2価鉄を出発とした場合のマグネシウムシリケートペロブスカイトの結晶化に伴う価数不均化反応の割合を、 $\text{Mg}_3\text{Fe}^{2+}_{1.5}\text{AlSi}_3\text{O}_{12}$ を出発物質に用いて調べた。下部マントル条件で合成された生成物は、マグネシウムシリケートペロブスカイトおよび少量のマグネシオウスタイトと金属鉄であった。マグネシウムシリケートペロブスカイトに固溶している鉄の価数に対して電子エネルギー損失分光法による測定を行い、約 68%が三価鉄であるという結果を得た。また、鉄の価数を考慮した組成分析の結果から、今回用いた出発物質と実験条件での価数不均化反応の割合は約 70%であることが明らかとなった。

学位論文審査の要旨

主査	教授	藤野清志
副査	教授	坂本尚義
副査	教授	中川光弘
副査	助教授	永井隆哉
副査	講師	三浦裕行
副査	教授	八木健彦 (東京大学物性研究所)

学位論文題名

Incorporation of ferric iron and aluminum in silicate perovskite and post-perovskite phases in the Earth's lower mantle

(下部マントルにおけるシリケートペロブスカイトおよび
ポストペロブスカイト相への三価鉄とアルミの固溶)

地球の下部マントルで鉄を最大に収容する相は、 $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ペロブスカイトと考えられている。近年、これらの鉄のかかなりの部分が2価ではなく3価であり、3価鉄はアルミと対になって $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分としてペロブスカイト相に固溶するとの報告が出始めている。3価鉄の存在する原因としては、 $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe metal}$ の価数不均化反応が起きると考えられている。しかし、これら3価鉄とアルミがどの相に最も固溶し、固溶量は温度や圧力によってどう変わるか、またそれらの固溶がペロブスカイト相の構造や物性にどのような影響を及ぼすかについては諸説があり、まだ確立されていないのが現状である。

本論文は、このような現状にある3価鉄とアルミのペロブスカイト相およびポストペロブスカイト相への固溶について、特殊な製法により合成した $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ をはじめとするゲルおよび結晶を出発物質に用いて、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル高圧高温装置と放射光X線および分析透過電顕を組み合わせた方法により、178 GPa, 2600 Kに至る高温高圧実験と試料の解析を行って、問題の解明に取り組んだ。

その結果、次のような新たな実験結果を得た。

- 1) Mg ペロブスカイトと Ca ペロブスカイトが共存する場合、鉄の3価とアルミは $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分の形で、下部マントル全域の条件下でもつばら Mg ペロブスカイトに固溶する。
- 2) $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分の Mg-ペロブスカイトへの最大固溶量は、圧力とともに増大し、約 51 GPa, 2100 K では 25 mol% を越える。

- 3) Fe^{3+} とアルミのペロブスカイト構造への固溶は、30 GPa 程度の低圧だと、 $\text{Si} \rightarrow (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})$ の酸素欠損型の置換や、 $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow 2\text{Al}$ の置換が部分的に起きるが、それ以上の高圧では、 $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Al}$ の置換が独占的に起きる。
- 4) Mg-ペロブスカイト構造において、 $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分の固溶とともに B サイトの配位八面体の $[001]$ と $[110]$ 軸の周りの回転による斜方歪が増大する。また、室温における体積弾性率が端成分の MgSiO_3 ペロブスカイトに比べ減少する（軟らかくなる）。
- 5) $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分の固溶により、ペロブスカイト→ポストペロブスカイト転移圧が上昇する。このことより、 $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分はポストペロブスカイト相よりもペロブスカイト相により多く固溶すると考えられる。
- 6) アルミが共存するもとで鉄の 2 価を出発物質にした場合、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル装置のように酸素に関してほぼ閉じた条件のもとでも、鉄の 2 価が 3 価と金属鉄に分解する価数不均化反応が高い割合（55 GPa, 2000 K で約 70%）で起きる。

これらの結果は、これまでのペロブスカイト相およびポストペロブスカイト相への鉄の 3 価とアルミの固溶問題に大きく影響を及ぼすものであり、下部マントルにおける主要構成相への鉄の 3 価とアルミの固溶問題とそれに伴う下部マントルのダイナミクスの理解に、大きく貢献すると考えられる。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。