

MgO-TiO₂系鉱物の高圧相転移

High-pressure phase transitions of minerals in the system MgO-TiO₂

*赤荻 正樹¹、藤村 哲也¹、荒井 駿人¹、岡野 雅樹¹、糀谷 浩¹

*Masaki Akaogi¹, Tetsuya Fujimura¹, Shunto Arai¹, Masaki Okano¹, Hiroshi Kojitani¹

1. 学習院大学理学部化学科

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University

MgO-TiO₂系の常圧安定相であるMg₂TiO₄、MgTiO₃、MgTi₂O₅は、それぞれFe₂TiO₄、FeTiO₃、FeTi₂O₅などの間にspinel(Sp)型、ilmenite(Ilm)型、pseudobrookite(Pbr)型の固溶体を形成し、それらは火成岩、変成岩などに少量鉱物として産出する。高圧下でのMg₂TiO₄、MgTiO₃、MgTi₂O₅の安定関係に関する従来の研究では、MgTiO₃の相転移が18GPa程度まで調べられてきたことを除くと、3GPa以下の低圧力に限られていた。本研究では28GPa、1800℃までの条件で、Mg₂TiO₄、MgTiO₃、MgTi₂O₅の相平衡関係を明らかにした。

1300-1400℃で合成したSp型Mg₂TiO₄、Ilm型MgTiO₃、Pbr型MgTi₂O₅を出発物質とし、マルチアンビル高圧装置を用いたクエンチ法により、4-28GPa、1000-1800℃の圧力温度範囲での相関係を決定した。

MgTiO₃(Ilm)は1200-1600℃、16-20GPaで高圧相に転移し、LiNbO₃(Ln)型と考えられる相が回収された。この相は高圧下でperovskite(Pv)型であるが、減圧中にLn型に転移したと判断される(Linton et al., 1999)。21-25GPa以上では、MgO+aPbO₂型TiO₂が回収されたが、TiO₂の高圧相転移の研究から、aPbO₂型TiO₂は高圧下でbaddeleyite(Bd)型であったと考えられる。このMgTiO₃(Pv)からMgO+TiO₂(Bd)への転移境界線は正の勾配を持つ。Mg₂TiO₄(Sp)は1GPaでMgTiO₃(Ilm)+MgOに分解し、より高圧ではMgTiO₃(Ilm)がPvに転移し、さらに2MgO+TiO₂(Bd)へ分解することが示された。MgTi₂O₅(Pbr)は1-2GPaでMgTiO₃(Ilm)+rutile(Ru)型TiO₂に分解し、TiO₂(Ru)が10GPa程度でaPbO₂型に転移し、より高圧ではMgTiO₃のIlm-Pv転移を経て、MgO+2TiO₂(Bd)が安定になることが示された。このように、Mg₂TiO₄、MgTiO₃、MgTi₂O₅はいずれも、20-25GPa以上ではMgOとTiO₂の混合物に分解する。以上の高圧相の内、Ln型MgTiO₃の粉末X線回折データを用いて、リートベルト解析によるLn型構造の精密化を行い、Ti⁴⁺、Mg²⁺イオンが八面体の対称心位置から外れ、その方向が揃うことにより極性構造を持つことを確定した。

今回決定したMg₂TiO₄、MgTiO₃、MgTi₂O₅の相転移をFe₂TiO₄、FeTiO₃、FeTi₂O₅の相転移と比較すると、MTiO₃(Ilm, Pv) (M=Mg, Fe)が中間の圧力で安定になる点は同じである。しかしFe₂TiO₄では約15GPa以上でCaTi₂O₄(CT)型に転移し、FeTiO₃ではCT型Fe₂TiO₄+直方晶FeTi₂O₅相に分解するため(Akaogi et al., 2017)、より高圧下での相転移様式は異なっている。

キーワード：高圧、チタン酸塩鉱物、相転移

Keywords: high pressure, titanate mineral, phase transition