

高圧下でのMgAl₂O₄-MgAlBO₄系の構造変化

Structural Variation in MgAl₂O₄-MgAlBO₄ system under high pressure

伊藤 智和 [1], 吉朝 朗 [1], 山中 高光 [1], 桂 智男 [2]

Tomokazu Ito [1], Akira Yoshiasa [2], Takamitsu Yamanaka [3], Tomoo Katsura [4]

[1] 阪大・理・宇宙地球, [2] 岡大・固地研

[1] Earth and Space Science, Osaka Univ., [2] Earth and Space Sci., Osaka Univ., [3] Dept. Earth and Space Osaka Univ., [4] ISEI, Okayama Univ.

<http://esstop.ess.sci.osaka-u.ac.jp/~tomokazu>

MgAl₂O₄とMgAlBO₄を端成分とするMgAl_{2-x}B_xO₄(0<x<1)の高圧相平衡実験を行い、高圧での構造変化及びオリビン相・スピネル相への固溶限界について調査を行った。スピネル相にBは固溶するが、オリビン相にAlは固溶しないということが分かった。スピネル相へのBの固溶に伴う格子定数変化は非常に小さいということが分かった。sinhalite(MgAlBO₄)は1000°C, 10-12 GPaで別の構造に変化していることが分かった。新構造はa=9.7962 Å, b=4.3391 Å, c=7.4545 Å, β=110.256°の単斜晶系であり非常に双晶しやすいことが分かった。

MgAl₂O₄(spinel)は1000°C, 14.5 GPaでスピネル構造からMgO + Al₂O₃に分解する。スピネル構造中での陽イオン分布は温度により変化することが知られている。しかし主にMgが四配位を占有しAlが六配位を占有するという陽イオン分布の傾向自体は変化しない。この陽イオン分布の傾向はその構成元素のイオン半径の関係からの単純な剛体球イオンモデルでは説明できない。また電気陰性度の関係はχ(Mg)<χ(Al)であり科学結合性の観点からも説明できない。このようにMgAl₂O₄中でAlが主に六配位を占有する原因は未だ明らかにされていない。一方、MgAlBO₄はMgAl₂O₄からAlの50%を同じ13族元素であるBに置換したものであるが1000-1200°C, 2-8 GPaではオリビン構造のsinhaliteとして安定である。その陽イオン分布はBが四配位を占有しMgとAlが六配位を占有する。MgAl₂O₄と比べAlの配位数は同じであるがMgの配位数は異なる。またMgはAlの占有するM1サイトより広いM2サイトを選択しイオン半径モデルで説明できるという点でもMgAl₂O₄での陽イオン分布の傾向とは大きく異なる。このような事実からスピネル相へのBの固溶、あるいはオリビン相へのAlの固溶が生じた時にどのような配位数の変化が起こるかは非常に興味深い。本研究ではMgAl₂O₄とMgAlBO₄を端成分とするMgAl_{2-x}B_xO₄の高圧相平衡実験を行い、高圧での構造変化及びオリビン相・スピネル相への固溶限界について調査を行った。

出発試料にはMgO(99.99%), Al₂O₃(99.99+%), B₂O₃(99.999%)を使用した。B₂O₃は空気中より水を吸収しやすいため高温で焼いた後に手早く秤量をおこなった。高圧実験にはキュービックマルチアンビル型高圧発生装置及び6-8分割球型高圧発生装置を使用した。試料は金カプセルに封入し、ヒーターは白金を使用した。実験を行った温度及び圧力の条件はキュービックマルチアンビル型では1000°C, 5GPaであり、6-8分割球型では1000-1600°C, 10-12 GPaである。保持時間は10分-6時間である。実験を行った組成はx=0.00, 0.10, 0.20, 0.60, 0.95, 1.00である。試料はクエンチして回収し粉末X線回折計を用いて相の同定を行った。またEPMAを用いて組織の観察とAl/Mg比の決定を行った。結晶系の決定にはプリセッション写真を用いた。

粉末X線回折のパターンから1000°C, 5GPa x=0.20, 0.95の条件ではスピネル相とオリビン相が共存することが分かった。また1600°C, 11GPa, x=0.10, 0.20及び1000°C, 10GPa, x=0.20の条件ではスピネル相のみ存在することが分かった。この結果よりスピネル相へのBの固溶は起こるが、オリビン相へのAlの固溶は起こらないと考えられる。x=0.20のサンプルのうち1600°C, 11GPa及び1000°C, 5GPaのものについては直径40-150 μmのスピネル構造を持つ単結晶の合成に成功した。得られた単結晶の格子定数はそれぞれa=8.0798(5) Å, a=8.0837(5) ÅでありMgAl₂O₄のa=8.0862(4) Åに比べてわずかに小さかった。EPMAにより測定したAl/Mg比はそれぞれ1.84, 1.89であり格子定数の減少はMgAl₂O₄にBが固溶したことに起因すると考えられる。

1000°C, 5GPa, x=1.0の条件ではオリビン相のみの存在が粉末X線回折のパターンとEPMAの組成像より確認されたが、1000°C, 10-12GPaの条件になるとオリビン構造と異なる新しい構造へと変化していることが分かった。相境界は8-10GPaの間である。この新構造の相は1000°C, 10-12GPa, x=0.6でもスピネル相と共存していることが分かった。得られた単結晶よりこの新構造を持つ物質はa=9.7962 Å, b=4.3391 Å, c=7.4545 Å, β=110.256°の単斜晶系であり、非常に双晶しやすいことが分かった。