

## カルサイトの高圧相転移とカルサイト 相の結晶構造について

## High pressure phase transition of calcite and the crystal structure of calcite III

# 横山 綾子[1], 松井 正典[2], 萩谷 健治[3], 赤浜 裕一[4]

# Ayako Yokoyama[1], Masanori Matsui[2], Kenji Hagiya[3], Yuichi Akahama[4]

[1] 姫工大・理・物質, [2] 姫工大・理, [3] 姫工大・理・生命, [4] 姫路工大・理・物質

[1] Material Sci., Himeji Inst. of Tech., [2] Fac. of Sci., Himeji Inst. of Tech., [3] Life Sci., Himeji Inst. of Tech., [4] Material Sci. Himeji Inst. Tech.

【序】カルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) は 1.5GPa 付近でカルサイト 相へ、2.0GPa 付近でカルサイト 相への転移が知られている (Bridgman, 1939; Singh and Kennedy, 1974)。このうちカルサイト 相の結晶構造についてはこれまでに斜方晶系のモデル (Davis, 1964)、単斜晶系 (Merrill and Bassett, 1975) 及び別の単斜晶系の構造 (Smyth and Ahrens, 1997) が提出されているが、未だ最終的な結論が得られていない。Davis (1964) のモデルではカルサイト はアラゴナイトより大きな密度をもち、このことは地球深部で  $\text{CaCO}_3$  がカルサイト 構造で存在する可能性を示している。そこで本研究では計算機シミュレーション及び常温での高圧実験を行い、カルサイト 相の構造について検討した。

【計算】計算機シミュレーションはエネルギー最小化法 (WMIN) で行った。 $\text{CaCO}_3$  についてのポテンシャルモデルは Pavese ら (1992) が報告したものをを用いた。すなわち、格子エネルギーを二体間相互作用と炭酸イオン内の分子内結合からなる項の和で表し、圧力項を加えた全エネルギーを最小化することにより、格子定数と原子座標を圧力の関数として求めた。

【実験】高圧実験ではダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、角度分散法による粉末 X 線回折を行った。入射 X 線としては MoK 線 (0.71069 Å) 回折光の検出にはイメージングプレートを用いた。圧力媒体としてメタノール：エタノール = 4 : 1 の混合物を使用し、試料部の圧力はルビー蛍光法により決定した。圧力を徐々に上げてゆき、3.14、3.55GPa でカルサイト 相の回折像を得た。

【結果と考察】計算機シミュレーションの結果、4GPa 以上においてカルサイト 相と思われる単斜晶系の高密度相が見出された。この相の空間群は  $P2_1/m$  であった。DAC を用いた高圧実験ではこれまでの回折像 (Fiquet et al., 1994, Suito et al., 2001) を補完する精度のよいデータが得られた。得られた回折像には Davis (1964) や Smyth and Ahrens (1997) のモデルや構造にはない反射が低角度に現れ、強度分布もこれらのものとは異なっていた。今回得られた  $P2_1/m$  構造に基づいて粉末 X 線回折パターンを計算したところ、相の実測値と良く一致した。また、 $\text{CaCO}_3$  から 相への転移における体積減少は 3.5GPa において  $1.95\text{cm}^3/\text{mol}$  を得たがこの値は、ピストンシリンダー高圧装置を用いて求められた値 (1.74GPa で  $1.29\text{cm}^3/\text{mol}$ ; Singh and Kennedy, 1974) と調和的であることを見出した。