

GeO<sub>2</sub> メルトの圧力誘起配位数変化

## Pressure induced coordination number change in germanate melt

# 大高 理[1], 有馬 寛[1], 福井 宏之[1], 片山 芳則[2], 内海 渉[3], 吉朝 朗[1]

# Osamu Ohtaka[1], Hiroshi Arima[2], Hiroshi Fukui[1], yoshinori katayama[3], Wataru Utsumi[3], Akira Yoshiasa[4]

[1] 阪大・理・宇宙地球, [2] 原研・SPRING-8, [3] 原研・関西研

[1] Earth and Space Science, Osaka Univ, [2] Earth and Space Sci., Osaka Univ, [3] JAERI, [4] Earth and Space Sci., Osaka Univ.

<http://www.ess.sci.osaka-u.ac.jp/~ohtaka/index.html>

高圧下におけるシリケートメルトの構造を明らかにすることは地球科学的に重要である。非晶質相であるメルトにおいても結晶相と同じく高圧下での配位数の増加が起こり、その結果、メルトの密度、粘性などの物性が変化すると考えられている。ジャーマネートメルトはシリケートメルトのアナログ物質であり、シリケートメルトと比較して低い圧力において配位数の増加が起こると考えられる。ジャーマネートについてはメルトと同じく非晶質相であるガラスを試料とした高圧 XAFS 実験によって Li<sub>20</sub>-4GeO<sub>2</sub> ガラスの配位数変化が 9GPa 周辺で起こることが報告されている。しかしメルトの加圧による構造変化の報告はまだ数が少ない。本研究では高圧下での XAFS 実験を行うことで、アルカリジャーマネートメルトの加圧による局所構造の変化を調べた。

高温高圧 XAFS 測定を SPRING-8 の BL14B1 において、Ge K-edge について行った。1273K、0.1MPa から 9GPa までの領域にて測定した。試料は Li<sub>20</sub>-4GeO<sub>2</sub> ガラスを B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BN と重量比で 3:2:12 で混合した。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は高温状態でジャーマネートが還元されることを防ぐために用いた。1273K で試料が融解することは X 線回折実験によって確認している。試料は BN のカプセルに充填し立方体型のボロン圧媒体の中心に封入した。圧力発生にはマルチアンビル型プレス SMAP180 を使用し、先端 3mm と 6mm の WC アンビルを用いた。発生圧力は NaCl の格子定数に基づいた圧力校正曲線から求めた。昇温には BN カプセルの上下に配置した 2 枚の LaCrO<sub>3</sub> ディスク、もしくは MoSi<sub>2</sub> ディスクを使用し、温度は W<sub>3</sub>%Re-W<sub>25</sub>%Re 熱電対によって測定した。

EXAFS 領域のデータ解析から得た Li<sub>20</sub>-4GeO<sub>2</sub> メルトの第一近接 Ge-O 原子間距離は、4GPa までは増加し、4GPa 以上では Ge-O 原子間距離が縮むことがわかった。4GPa での Ge-O 原子間距離は 6 配位の Ge からなるルチル型 GeO<sub>2</sub> のそれとほぼ一致する。すなわち Li<sub>20</sub>-4GeO<sub>2</sub> メルトでは 4GPa までは 4 配位の Ge と 6 配位の Ge が共存しており、4GPa 以上では Ge は完全に 6 配位となっていると考えられる。このことからガラスの圧縮と比較してメルトではより低い圧力において配位数変化が完了するといえる。また、GeO<sub>2</sub> 結晶では Ge が 4 配位であるクォーツ型相が存在するのはごく低圧の一部の領域に限られるのに対し、Li<sub>20</sub>-4GeO<sub>2</sub> メルトでは 4GPa まで 4 配位の Ge が存在していることがわかった。