

単結晶高圧 X 線解析によるカルサイト 相の密度と結晶対称性の決定

Density and crystal symmetry of calcite III by high-pressure single-crystal X-ray analysis

木村 裕平[1]; 松井 正典[2]; 萩谷 健治[3]

Yuhei Kimura[1]; Masanori Matsui[2]; Kenji Hagiya[3]

[1] 姫工大・理; [2] 姫工大・理; [3] 姫工大・理・生命

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

カルサイト (CaCO_3) は 1.5 GPa 付近でカルサイト 相へ、更に 2.0 GPa 付近でカルサイト 相へ相転移することが報告されている (Singh and Kennedy, 1974; Redfern, 2000)。カルサイト 相、相共、常圧下ではカルサイトに戻る。カルサイト 相の結晶構造は既知であるが、相については、斜方晶系 (Davis, 1964; Fiquet et al., 1994; Suito et al., 2001) 単斜晶系 (Merrill and Bassett, 1972) 及び別の単斜晶系 (Smyth and Ahrens, 1997) の結晶構造モデルが提出され混乱している。斜方晶系の構造モデルによれば、カルサイト 相はアラゴナイトより高密度であり、この場合は地球内部の高圧下でカルサイト 相が安定に存在する可能性を示唆するものである。一方、ピストンシリンダー型装置を用いた高圧実験 (Singh and Kennedy, 1974) あるいは上記 2 種の単斜晶系の構造モデルによれば、カルサイト 相の密度はカルサイトとアラゴナイトの中間の値を示す。本研究では、これらの混乱を解決するために、カルサイト 相の単結晶高圧 X 線解析を試みた。

高圧実験は常温下、ダイヤモンドアンビルセルを用いた。圧力媒体としてメタノール : エタノール = 4:1 の混合溶液を使用し、試料部の圧力はルビー蛍光法により測定した。入射 X 線として MoK α 線 ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) を使用し、イメージングプレートによる振動写真及び 4 軸型回折計を用いた高圧 X 線解析を行った。

カルサイト単結晶を出発物質とし、圧力を徐々に上げて行き、まず 1.5 GPa でカルサイト 相の単結晶を、続いて、2.2 GPa でカルサイト 相の単結晶を得た。振動写真及び 4 軸型回折計により、カルサイト 相は単斜晶系であること、また反射の消滅則より、空間群は C_m , C_2 , C_2/m のいずれかであることを見出した。なお、求められた格子定数、空間群は、従来報告されていた 2 種の単斜晶系のいずれとも異なっていた。4 軸型回折計による格子定数精密化により、2.3 GPa でのカルサイト 相の密度 $\rho = 2.94 \text{ Mg/m}^3$ を得た ($Z=8$) が、この値は、同圧力下におけるアラゴナイト ($\rho = 3.02 \text{ Mg/m}^3$) よりも小さいことが明らかになった。