

MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄ 系の高圧相関係

High-pressure phase relations in the MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄ system

糀谷 浩[1]; 久富 亮介[2]; 赤荻 正樹[3]

Hiroshi Kojitani[1]; Ryosuke Hisatomi[2]; Masaki Akaogi[3]

[1] 学習院大・理・化学; [2] 学習院大・理・化学; [3] 学習院大・理

[1] Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ.; [2] Chemistry, Gakushuin Univ.; [3] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.

これまでの高圧高温実験から、海洋性玄武岩の高圧相の一つに Al に富む相が現れることが知られている。カルシウムフェライト型結晶構造を持つ MgAl₂O₄ は、その Al に富む相の有力な候補の一つである。カルシウムフェライト型 MgAl₂O₄ は、超硬アンビルを用いた川井型高圧発生装置の発生圧力限界付近で合成されるため、極微量の試料しか得ることができない。さらに、低圧側にある Al₂O₃+MgO 相との相境界線が負の勾配を持つため、高圧試料セル内の温度分布により単一相の合成が非常に難しい。これらのことから、結晶構造の詳細についてはあまり知られていない。本研究では、リートベルト解析によりカルシウムフェライト型 MgAl₂O₄ の格子定数および原子座標の精密化を行った。また、我々の MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系における高圧実験から、Mg₂SiO₄ 成分を固溶したカルシウムフェライト型 MgAl₂O₄ が存在することが示された。そこで、MgAl₂O₄ - Mg₂SiO₄ カルシウムフェライト固溶体の安定領域を明らかにするために、MgAl₂O₄ - Mg₂SiO₄ 系の高圧相関係を調べた。なお、様々な固溶比を持つカルシウムフェライト固溶体の格子定数を決定することにより、格子定数の組成依存性についても明らかにした。

高圧高温実験は、学習院大学理学部設置の川井型高圧発生装置を用いて行った。2 段目アンビルには先端径 1.5 mm の超硬アンビルを使用した。加熱は Re ヒーターにより行い、温度は Pt/Pt-13%Rh 熱電対で測定した。高圧相関係実験には、MgO, Al₂O₃, SiO₂ の混合物を出発物質に用い、全体の組成が MgAl₂O₄:Mg₂SiO₄ = 95:5, 90:10, 78:22, 70:30, 50:50, 20:80 となるような 6 種類のを準備した。実験は 1600 において 21, 22, 23, 25, 27 GPa のそれぞれの圧力で 3 時間保持する条件で行われた。また、リートベルト解析用のカルシウムフェライト型 MgAl₂O₄ は、出発物質に MgAl₂O₄ スピネルを用い、27 GPa, 約 2200 で 1 時間保持することにより合成された。急冷法により回収された高圧合成試料は、液体窒素温度に冷却した状態で粉碎され、粉末 X 線回折測定が行われた。CrK 線(45 kV, 250 mA)、ステップスキャン法(ステップ 0.02°)により 20~140°の 2 範囲で測定が行われた。得られた X 線回折プロファイルを用いて相の同定と最小二乗法による格子定数の決定がなされた。また、組成分析は SEM-EDS を用いて行った。スタンダードは、Mg と Si については合成 MgSiO₃ エンスタタイト, Al については Al₂O₃ であった。リートベルト解析には、RIETAN-2000 を用いた。

高圧相関係実験の結果、MgAl₂O₄ - Mg₂SiO₄ カルシウムフェライト固溶体単相の領域は、純粋なカルシウムフェライト型 MgAl₂O₄ が Al₂O₃+MgO 相から相転移する約 27 GPa よりも低い圧力領域まで伸びており、Mg₂SiO₄ 成分が固溶することにより約 23 GPa でも安定であることが明らかになった。Mg₂SiO₄ 成分の最大固溶量は 23~27GPa の圧力、1600 において約 25%であった。リートベルト解析の結果、空間群を Pbnm としたときの格子定数は a = 9.9495(6), b = 8.6466(5), c = 2.7901(2) と決定された。また、全てのサイトに対する原子座標は結晶構造モデルとなった CaFe₂O₄ カルシウムフェライトのものとかなり良い一致を示す。このことは、8 配位の Mg²⁺ と 6 配位の Al³⁺ のイオン半径比と 8 配位の Ca²⁺ と 6 配位の Fe³⁺ (ハイスピン状態) のイオン半径比がほぼ同じであることと調和的である。また、MgAl₂O₄: Mg₂SiO₄ = 90:10 組成のカルシウムフェライト固溶体の格子定数は a = 9.964(4), b = 8.624(3), c = 2.790(2)、MgAl₂O₄: Mg₂SiO₄ = 78:22 組成のカルシウムフェライト固溶体の格子定数は a = 9.976(2), b = 8.605(2), c = 2.790(1) と求められた。これらの格子定数と組成の関係から、c 軸については変化なし、a 軸および b 軸については Mg₂SiO₄ 成分の増加に伴って軸長がそれぞれ直線的に増加および減少する傾向が見出された。Mg₂SiO₄ 成分が約 25%までの結果を直線外挿することにより、仮想的なカルシウムフェライト型 Mg₂SiO₄ のモル体積は 35.82(7) cm³/mol と推定された。MgO + MgSiO₃ ペロブスカイトのモル体積の和は 35.72(2) cm³/mol でありカルシウムフェライト型 Mg₂SiO₄ は誤差の範囲を越えて大きい。したがって、現実にはカルシウムフェライト型 Mg₂SiO₄ が存在できないことを示唆している。