

SMP056-07

会場:展示ホール7別室2

時間: 5月23日10:45-11:00

## K-およびNa-六方晶相のリートベルト法による構造精密化

### Crystal structure refinement of K- and Na-hexagonal aluminous phases using the Rietveld method

梶谷 浩<sup>1\*</sup>, 岩渕 武見<sup>1</sup>, 小林 真<sup>1</sup>, 赤荻 正樹<sup>1</sup>

Hiroshi Kojitani<sup>1\*</sup>, Takemi Iwabuchi<sup>1</sup>, Makoto Kobayashi<sup>1</sup>, Masaki Akaogi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>学習院大・理

<sup>1</sup>Gakushuin Univ.

六方晶相は、カルシウムフェライト相とならび、中央海嶺玄武岩の高圧相に現れるアルミニウムに富む相の候補の一つである。六方晶相にはKが含まれることから、六方晶相がマントル深部におけるKのホスト相であることが期待されている。これまでに、Miura et al. (2000)やGasparik et al. (2000)により六方晶相の構造が決定されている。しかしながら、構造の詳細については未知な部分が多い。本研究では、まだ報告のないKAlSiO<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系において六方晶相の高圧合成を試みた。そして、NaAlSiO<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系の六方晶相および新規に合成されたK含有六方晶相について、粉末X線回折プロファイルのリートベルト解析によりそれぞれの結晶構造を精密化した。CaMg<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>六方晶相と本研究で得られたNaおよびK含有六方晶相の結晶構造を比較することにより、六方晶相の結晶構造中の陽イオンサイトが、収容される陽イオンの大きさによりどのように調整されるのかを明らかにする。

K含有六方晶相は、出発物質のKMg<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>SiO<sub>12</sub>組成のゲルを20 GPa, 1500 Cで1時間保持し合成された。また、Na含有六方晶相は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル:NaAlSiO<sub>4</sub>カーネギーアイト= 40:60 mol%の混合物を出発物質とし、22 GPa, 1500 Cで2時間保持することで合成された。SEM-EDSを用いた組成分析により、それぞれの回収試料の化学組成はK<sub>1.00</sub>Mg<sub>2.00</sub>Al<sub>4.80</sub>Si<sub>1.15</sub>O<sub>12</sub>, Na<sub>1.04</sub>Mg<sub>1.88</sub>Al<sub>4.64</sub>Si<sub>1.32</sub>O<sub>12</sub>と決定された。粉末X線回折プロファイルは、Cr K-alpha (45 kV, 250 mA)を使用し、2 theta = 10-140度の範囲において取得した。リートベルト解析には、RIETAN-2000プログラムを用いた。

リートベルト解析の結果、R因子(RWP = 11.1%)から、K<sub>1.00</sub>Mg<sub>2.00</sub>Al<sub>4.80</sub>Si<sub>1.15</sub>O<sub>12</sub>組成の物質は六方晶相の結晶構造を持つことが確認された。六方晶相のK端成分の合成報告は、本研究が初めてである。構造精密化により、六方晶相(一般化学式[M3][M2]<sub>2</sub>[M1]<sub>6</sub>O<sub>12</sub>)の陽イオンサイトM1, M2, M3の大きさやM1O<sub>6</sub>八面体の形状、およびM1O<sub>6</sub>八面体同士の結合角などが求められた。M3サイトやM2サイトの大きさは、M1O<sub>6</sub>八面体の結合角の変化よりも、M1O<sub>6</sub>八面体の形状の変化により調整されていることが明らかになった。Na含有六方晶相が比較的広範囲の組成領域で存在できるのは、Na<sup>+</sup>のイオン半径がK<sup>+</sup>程は大きくないためM2サイトに収容可能であり、かつM1O<sub>6</sub>八面体の大きさがMg<sup>2+</sup>+Al<sup>3+</sup>⇒Na<sup>+</sup>+Si<sup>4+</sup>の置換に伴い縮小することと関係があると考えられる。

キーワード:六方晶相,結晶構造,リートベルト解析,高圧相,カリウム,ナトリウム

Keywords: hexagonal aluminous phase, crystal structure, Rietveld refinement, high-pressure phase, potassium, sodium