

Zn₂GeO₄ スピネル相と Zn₂SiO₄ 変形スピネル相の結晶構造 Crystal structures of Zn₂GeO₄ spinel and Zn₂SiO₄ modified spinel phases

神崎 正美^{1*}, 薛 献宇¹Masami Kanzaki^{1*}, Xianyu Xue¹¹ 岡山大学地球物質科学研究センター¹ Inst. Study Earth's Interior, Okayama U.

マントル高压鉱物と関連して、Zn₂GeO₄ と Zn₂SiO₄ の高压相関係について 60-70 年代に調べられたが (e.g., Syono et al., 1971)、高压相の結晶構造については Zn₂SiO₄ II 相以外は調べられていない。昨年の会議では Zn₂SiO₄ の III と IV 相の構造を報告した (SIT02-24)。本講演では、Zn₂GeO₄ の立方晶と正方晶スピネル相、Zn₂SiO₄ の V 相の結晶構造について報告し、加えて、Zn₂SiO₄ の III と IV 相について新しく分かった構造的な知見についても触れる。

試料は全て 5000 トン川井型マルチアンビル高压装置で合成し、急冷回収したものである。粉末 X 線回折パターンは SPring-8 BL19B2 にて大型デバイ・シェラーカメラで測定した。構造精密化はリートベルト法 (RIETAN-FP) で行った。解析の詳細は Kanzaki and Xue (2012) と同じである。V 相については ²⁹Si MAS NMR 測定を行った。

Zn₂GeO₄ の立方晶と正方晶スピネル相はそれぞれ 3 GPa, 1600 °C, 5 GPa, 1200 °C で合成した。両相はこれまでの予想どおり、4 配位を亜鉛が占める逆スピネル型であった。正方晶スピネルでは、Zn と Ge の八面体席での秩序化により対称性が下がっている。これは Zn₂TiO₄ と同構造である。I.D. Brown の bond valence 計算法を使った結合距離の計算は、測定結果とよく一致した。

Zn₂SiO₄ の III, IV 相の構造 (Liu et al., 2013) については昨年の要旨に出ているが (SIT02-24)、その後 III 相については構造が (Zn_{1.1}Li_{0.6}Si_{0.3})SiO₄ 高温相と同じであることが分かった。この種のオリビン構造の 6 配位を占める原子が 4 配位に移動した構造を Baur(1980) は tetrahedral olivine と呼んだ。IV 相については、2 個の ZnO₄ と 1 個の SiO₄ が 1 つの酸素を共有する tricluster が c 軸方向につながってコラムを作っている。同様なコラムは II 相にも存在し、II 相と IV 相の近い密度を説明する。

V 相が変形スピネル構造を持つことは以前から指摘されていたが (Syono et al., 1971)、今回の解析で確認された。構造は Mg₂SiO₄ wadsleyite とほぼ同じであり、Zn は八面体席のみを占めており、Zn と Si の disorder はない。これは ²⁹Si MAS NMR で 1 つの 4 配位 Si ピークが見られたことと一致する。

Baur, W.H., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 16, 525-527, 1980

Kanzaki, M. and Xue, X., Inorg. Chem., 51, 6164-6172, 2012

Liu, X., Kanzaki, M. and Xue, X., Phys. Chem. Mineral., submitted

Syono, Y., Akimoto, S., and Matsui, Y., J. Solid State Chem., 3, 369-380, 1971

キーワード: Zn₂SiO₄, Zn₂GeO₄, 高压相, 結晶構造, スピネル, 結晶化学Keywords: Zn₂SiO₄, Zn₂GeO₄, high pressure phase, crystal structure, spinel, crystal chemistry