

炭酸カルシウムの準安定相ファーテライトの圧力誘起相転移 Pressure-induced phase transitions of vaterite, a metastable phase of calcium carbonate

丸山 浩司^{1*}; 小松 一生¹; 鍵 裕之¹; 吉野 徹²; 中野 智志³
MARUYAMA, Koji^{1*}; KOMATSU, Kazuki¹; KAGI, Hiroyuki¹; YOSHINO, Toru²; NAKANO, Satoshi³

¹ 東京大学大学院地殻化学実験施設, ² 東京都立産業技術研究センター, ³ 物質・材料研究機構
¹Geochemical Research Center, Univ. Tokyo, ²TIRI, ³National Institute for Materials Science

1. はじめに

炭酸カルシウムは地球表層にありふれた鉱物の一つであり、また炭素循環において重要な物質である。カルサイトおよびアラゴナイトに関しては、高圧下の挙動について多くの研究が報告されている。カルサイトは 1.5 GPa 以上でカルサイト II、2.0 GPa 以上でカルサイト III へと相転移し、アラゴナイトは約 40 GPa まで安定に存在することが知られている。炭酸カルシウムの準安定相であるファーテライトは、炭酸カルシウム結晶の形成初期に発生し、より安定なカルサイトおよびアラゴナイトに相転移することが知られている。ファーテライトの高圧下での挙動は未解明であり、準安定相の圧力応答は安定相とは異なる挙動を示すことが期待される。そこで本研究では、ファーテライトの高圧下 X 線その場観察を行った。

2. 実験方法

実験には合成したファーテライトを用いた。60 mM CaCl₂ 水溶液および 60 mM NaHCO₃ 水溶液を 30 °C に保った状態で混合し、10 分間攪拌した。その後、吸引濾過、純水による洗浄の後に乾燥させることで白色の粉末試料を得た。得られた試料は粉末 X 線回折 (XRD) により、ファーテライト単相であることを確認した。

高圧発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。静水圧性を保つために、圧媒体としてヘリウムまたはメタノール・エタノール混合溶液を、試料とともに封入した。圧力測定にはルビー蛍光法を用いた。室温下で、0~14 GPa の圧力範囲で段階的に圧力を変化させ、各圧力において XRD 測定を行った。XRD 測定には、KEK の PF BL18C にて放射光 X 線を用いた。

3. 結果と考察

得られた XRD パターンから、ファーテライトは 4.7 GPa 以上の圧力で、ピークの分裂およびカルサイト III へ相転移することが確認された。Le Bail et al. (2011) のファーテライトの結晶構造モデルを用いて格子定数を計算すると、ピークの分裂とともに格子定数の飛びが見られ、対称性の崩れたファーテライト (ファーテライト II と呼ぶ) へ相転移したと考えられる。さらに加圧すると、ファーテライト II が減少するに伴いカルサイト III が増加することから、カルサイト III はファーテライト II から相転移していると考えられる。また、12.9 GPa 以上の圧力で、既存の炭酸カルシウム多形では説明できないスポット状の回折が確認できた。このことから、ファーテライト II の一部はカルサイト III に相転移せず、12.9 GPa で粗粒の結晶 (ファーテライト III と呼ぶ) へ相転移したと考えられる。また、常圧へ圧力を下げると、ファーテライトおよびカルサイトが見られたことから、ファーテライトからファーテライト II およびファーテライト II からファーテライト III は可逆の相転移、ファーテライト II からカルサイト III へは不可逆の相転移であると考えられる。本研究により、ファーテライトの常温での加圧において、これまで知られていなかった炭酸カルシウムの高圧相 (ファーテライト II およびファーテライト III) が初めて見出された。

キーワード: ファーテライト, 相転移, 高圧
Keywords: vaterite, phase transition, high-pressure