

## パイロプーグロシユラー系ガーネット固溶体における結晶構造変化

大川真紀雄 広島大学 (受入教官: 桂智男)

### はじめに

ケイ酸塩ガーネット  $X_3Y_2(SiO_4)_3$  は広く固溶体を形成することが知られており、一般的には 8 配位の X 席には Ca, Mg, Fe, Mn 等の 2 価の陽イオン、6 配位の Y 席には Al, Fe, Cr 等の 3 価の陽イオンが占有している。パイロプ ( $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ) とグロシユラー ( $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ ) 系の固溶体は、イオン半径の小さな Mg と大きな Ca が等価な 8 配位席を占有しているという点で興味深い系列である。この系列での組成変化に伴う結晶構造変化に関してはこれまでもリートベルト法による解析の報告<sup>2)</sup>等があり、組成変化に伴うモル体積の変化などが報告されているが、単結晶を用いた研究例は多くない。そこで本研究では単結晶を用いての X 線回折法による解析を試みた。

### 実験および結果

試料の合成は、MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> の所定量の試薬混合物に数モル%の PbO を加えたものを出発物質として、キュービックアンビル型及びマルチアンビル型高圧発生装置を用いて、5~6GPa、1400~1500°C の条件で行った。直径~100 $\mu$ m の自形単結晶の合成に成功した。回折実験に用いた試料は 0.12 $\times$ 0.12 $\times$ 0.20mm の結晶片及び直径 0.07mm、0.10 $\times$ 0.10 $\times$ 0.11mm の自形単結晶である。単結晶 X 線回折実験により対称性の決定、回折データの収集を行った後、被験試料を樹脂に埋め込み面研磨し、XMA で分析して化学組成値を決定した。X<sub>Ca</sub>=0.094 及び 0.503 の自形単結晶はほぼ均一組成であったが、X<sub>Ca</sub>=0.337 の結晶片では組成の若干の揺らぎが認められた。Dempsey (1980) は Py90Gr10 組成 (X<sub>Ca</sub>=0.1) の X 線回折実験で現れる禁制反射の存在から 8 配位席での Mg と Ca の秩序配列の可能性を示唆しているが、今回合成した同組成のものを含むすべての試料でその証拠を見出すことはできなかった。Mg と Ca は 8 配位の X 席を無秩序に占有し、空間群は *Ia3d* と結論できる。結晶構造の精密化は、それぞれ 218、271、330 個の  $F_o > 4\sigma(F_o)$  の独立反射を用いて SHELX-97 により行った。席占有率の精密化により見積もられた X<sub>Ca</sub>(calc.) は化学分析値より若干小さい傾向があるものの、実際の化学分析値との整合性はある。

Table. Experimental data and results

Conditions	Composition X <sub>Ca</sub>	Lattice parameter (Å)	R (%)
6GPa 1400°C 9h 0.10 $\times$ 0.10 $\times$ 0.11mm	0.094(1)	11.5090(11)	4.8
5GPa 1400°C 2h 0.12 $\times$ 0.12 $\times$ 0.20mm	0.337(13)	11.6010(12)	2.6
6GPa 1500°C 8h 0.07 $\times$ 0.07 $\times$ 0.07mm	0.503(3)	11.6769(7)	3.1

## 考察

格子定数の変化はペガードの規則より若干正に湾曲し、組成変化にともなうモル体積の変化には負の偏差を持つ領域は認められず、Ganguly et al. (1993)の結果を支持する。原子間距離については、8配位席の X(Mg, Ca)-O<sub>1</sub> 距離が正の湾曲傾向を強く示している。また、四面体の回転角の減少率の大きな変化とそれによる、6配位八面体の非共有稜の短縮が認められる。X<sub>Ca</sub>=0.094 では Si-O 距離は長く、対して Al-O 距離が短くなる。Si-O 距離の変化と (Mg, Ca)-O 距離の変化は相関関係を示し、それらと Al-O 距離の変化は逆相関となっている。今回の実験においては Mg と Ca の秩序配列の可能性に関しては否定的な結論となったが、さらなる研究は必要であろう。なお、各図中の両端成分の値は Ganguly et al. (1993) および Novak and Gibbs (1971) より引用している。

## 参考文献

- 1) M. Dempsey, *Contr. Min. Petr.*, 71, 281-282 (1980)
- 2) J. Ganguly, W. Cheng and H. O' Neill, *Amer. Min.*, 78, 583-593 (1993)
- 3) G. Novak and G. Gibbs, *Amer. Min.*, 56, 791-825 (1971)