

# 構造中にバリウムを含むカルサイトの高圧下での挙動

鍵 裕之\*, 斉藤 綾花(東大院理)

## Pressure-response of Ba-bearing calcite

Hiroyuki Kagi\*, and Ayaka Saito (UTokyo)

カルサイトはバイオミネラルに代表される普遍的な炭酸塩鉱物で、地球内部の炭素循環とも関連して、高圧下での相転移や構造変化が研究されている。常温常圧で安定な calcite I は室温下約 1.5 GPa で calcite II に、約 2.0 GPa で calcite III に相転移する。一方、アルカリ土類の Sr や Ba といったイオン半径の大きな元素はカルサイトには不適合で、結晶構造に取り込まれにくい。筆者らは、構造がフレキシブルな非晶質炭酸カルシウム (ACC) にこれらの不適合元素を取り込ませた後に結晶化させることで、不適合な Sr, Ba イオンを構造中に取り込んだカルサイトを得た (Matsunuma et al., 2014; Saito et al., 2020)。ACC を経由した合成法によって、Ba/(Ba + Ca) 比が最大 0.69 となるカルサイトが得られ、単位胞体積が純粋なカルサイトよりも約 16% 増加した。バリウムを主成分とする炭酸塩鉱物はアラゴナイト構造をもつ witherite であるが、ACC を経由することで Ba を主成分とするカルサイトが得られたことになる。

本研究では Ba を含むカルサイトの高圧下での構造変化を観察した。高圧発生はキュレット径 600  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドアンビルセルを用い、4:1 メタノール-エタノールを圧力媒体とし、粉末 X 線回折パターンは KEK PF BL18C で約 20 keV の X 線を用いて、イメージングプレートによって取得した。

図 1 に Ba 濃度 50.2 mol% のカルサイトの高圧下での粉末 X 線パターンを示す。純粋なカルサイトでは 1.8 GPa で calcite I から calcite II への相転移が観察されたのに対して、Ba を含むカルサイトでは相転移は観察されなかった。Ba 濃度 8.2 mol% のカルサイトでも同様の結果が得られた。また、カルサイト構造からアラゴナイト構造をもつ witherite

への相転移も観測されなかった。

1250 K 以上の高温条件ではカルサイトの 113 反射が炭酸イオンの disorder によって消失する (e.g., Ishizawa et al., 2013)。一方、Ba を含むカルサイトでは室温条件で 113 反射が消失する (Saito et al., 2020)。Ba を含むカルサイトは単位胞体積が顕著に増加するために室温条件でも炭酸イオンの disorder が起こったと解釈すると、高圧下で単位胞体積が減少すれば 113 反射が出現する可能性もある。しかし、図 1 に示すように高圧下でも 113 反射は消失したままで、高圧下で単位胞体積が減少しても炭酸イオンは disorder の状態であることがわかった。カルサイトに不適合な Ba が構造中に取り込まれることで、カルサイトの高圧下での挙動が大きく変化することが明らかになった。

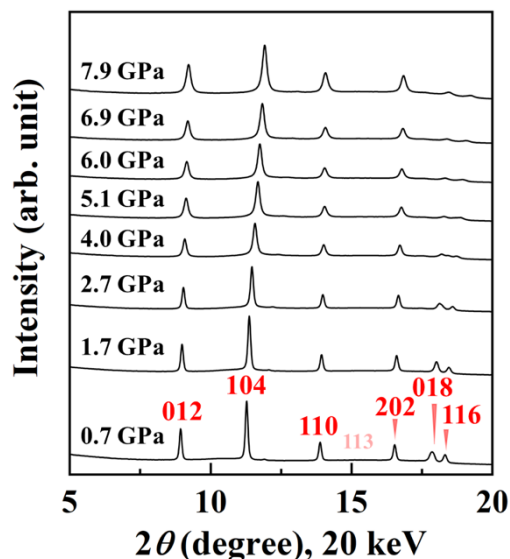


図 1 Ba 濃度 50.2 mol% のカルサイトの高圧下での粉末 X 線回折パターン。赤字の数字はカルサイトの  $hkl$  を示す。

Keywords: calcite, barium, high pressure

\*Corresponding author E-mail address: kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp