
マグマの結晶化と鉱物の融解過程の構造化学的研究

(課題番号10440153)

平成10年度～平成12年度科学研究費補助金（基盤研究（B）（2））研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 奥野正幸

(金沢大学・理学部・助教授)



8000-96498-8

は し が き

本報告書は平成10年度～平成12年度科学研究費補助金（基盤研究（B）（2））による「マグマの結晶化と鉱物の融解過程の構造化学的研究」（課題番号10440153）の研究成果をまとめたものである。

本補助金を交付いただいた日本学術振興会・関係各位、ならびに、本研究の遂行にあたりご協力、ご援助をいただいた共同研究者、その他の方々に深く感謝申し上げます。

研究組織

研究代表者：	奥野正幸	（金沢大学・理学部・助教授）
研究分担者：	木原國昭	（金沢大学・理学部・教授）
	石渡 明	（金沢大学・理学部・助教授）
	寅丸敦志	（金沢大学・自然科学研究科・助教授）

研究経費

平成10年度	10、500千円
平成11年度	1、700千円
平成12年度	1、100千円

計	13、300千円
---	----------

研 究 発 表

(1) 学会誌等 (発表者名、テーマ名、学会誌名、巻号、ページ、年)

- 1 *、M.Schmucker, H. Schneider, K.J.D. Mackenzie, & M. Okuno, Comparative ^{27}Al NMR and LAXS Studies on Rapidly Quenched Aluminosilicate Glasses., J. Eur. Ceram. Soc., Vol.19, 99 - 103, 1999.
- 2 *、M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, & C. Willaime, A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica., Phys. Chem. Minerals, Vol.26, 304-311, 1999.
- 3 *、B. Reynard, M. Okuno, Y. Shimada, Y. Syono, & C. Willaime, A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) glass. Phys. Chem. Minerals, Vol.26, 432-436, 1999.
- 4 *、K. Kihara, M. Matsui, Molecular dynamics study of structural changes in berlinite, Phys. Chem. Minerals, Vol..26, 601-614, 1999.
- 5、奥野正幸、高畠敬右、石澤伸夫、微小体積珪酸塩ガラスの構造解析法の研究と応用、東京工業大学応用セラミックス研究所共同研究報告、第3巻、129-130, 1999.
- 6、奥野正幸、高畠敬右、田口忠史、草場啓治、福岡清人、庄野安彦、珪酸塩ガラスの高密度化とその構造変化、東北大学金属材料研究所共同研究報告書、274-275, 1999.
- 7、T. Tsujimori, A. Ishiwatari, & S. Banno, Discovery of eclogitic glaucophane schist from the Omi area, Renge metamorphic belt, the Inner Zone of southwestern Japan, Jour. Geol. Soc. Japan, Vol. 106, 1-2, 2000.
- 8 *、K. Sakai, T. Nakagawa, M. Okuno, & K. Kihara, A mineral wadeite in glass, occurrence and crystal structure, J. Mineral. Petrol. Sci., Vol.95, 24-31, 2000.
- 9 *、H. Takeda, M. Okuno, M. Ohgaki, K. Yamashita, & T. Matsumoto, Crystal growth and structure analysis of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, J. Mat. Res., Vol.15, 1905-1910, 2000.
- 10、A. Toramaru, A. Iochi, Transition between Periodic Precipitation and Tree-Like Crystal Aggregates: A Detail Experimental Study, Forma, Vol.15, 365-376, 2000.
- 11 *、A. Toramaru, E. Takazawa, T. Morishita, K. Matsukage, Model of layering formation in a mantle peridotite (Horoman, Hokkaido, Japan), Earth Planet. Sci. Let., Vol.185, 299-313, 2001.
- 12 *、A. Toramaru, A numerical experiment of crystallization for a binary eutectic system with application to igneous textures, J. Geophys. Rec., Vol. 106 B3, 4037-4060, 2001.

(2) 口頭発表 (発表者名、テーマ名、学会等名、年月日)

1、高島敬右・奥野正幸・庄野安彦、衝撃圧縮で生成した曹長石ガラスの構造、地球惑星合同大会、1998年5月27日

2、木原國昭・松井正典、分子動力学シミュレーションによるベルリナイト (AlPO₄) の構造転移の研究、日本鉱物学会、1998年10月8日

3、奥野正幸・荒木達郎、庄野安彦、Bruno Reynard、衝撃誘起カリ長石ガラスの構造、高圧討論会、1998年11月11日

4、高島敬右、奥野正幸、庄野安彦、アルバイト組成 (NaAlSi₃O₈) ガラスの衝撃圧縮による構造変化、高圧討論会、1998年11月11日

5、奥野正幸、田口忠史、草場啓治、島田康裕、貝沼数敏、Anorthite 組成ガラスの高密度化に伴う構造変化、日本結晶学会、1998年11月22日

6、田口忠史・奥野正幸・草場啓治、斜長石組成ガラスの静的圧縮による構造変化、地球惑星関連合同学会、1999年6月11日

7、下田景士・奥野正幸・庄野安彦・福岡清人、衝撃圧縮による黒曜石の構造変化、日本鉱物学会年会、1999年9月24日

8、N. Zotov, M. Okuno, Structure and Vibrational Properties of Aluminosilicate Glasses, 6th International Congress on Applied Mineralogy, July 17, 2000.

9、岩尾 克・奥野正幸・木原國昭・酒井恒蔵・小矢野幹夫・片山信一、ブラウン管用ガラス中に生成したromeite結晶、日本鉱物学会、2000年11月3日

10、沖野竜太・木原國昭・奥野正幸、高温型トリディマイトの構造変化、日本鉱物学会、2000年11月3日

11、下田景色士・奥野正幸・菊地昌枝・福岡清人・庄野安彦、衝撃圧縮による黒曜石の構造変化、日本鉱物学会、2000年11月3日

12、奥野正幸・高島敬右・庄野安彦・福岡清人、Albite 組成ガラスの衝撃圧縮による構造変化Ⅱ、高圧討論会、2000年11月6日

(3) 出版物 (著者名、書名、出版者、年月日)

1 *、T. Sekine ed., Shock chemistry and meteoritic applications, Springer-Verlag, in press. (分担)

*印を付した発表論文は本報告の後半に収録されている。

研 究 成 果

本研究は、結晶の融解や融液の結晶化の現象を融液の側からその構造・組織や組成の変化をとらえ、融解ならびに結晶化の過程の解明を目的として行ったものである。また、これらの研究は地球の進化の解明や噴火予知のためにも重要であると考えられる。以下に、本研究で得られた成果を、いくつかの項目に分けまとめておく。さらに、公表された研究論文の内、主要なものを最後に添付する。

1、珪酸塩ガラスのナノメータ・スケールの構造とその温度・圧力による変化

結晶相に比べガラス（融液）の構造に関する研究は少なくかつその詳細については不明な点が多く残されている。そこで、本研究では、まず、結晶化や融解過程の解明のための基礎知識を得るために、いくつかの組成の珪酸ガラスのナノメータ・スケールの構造を明らかにし、その温度・圧力による変化を調べた。

(1) 常圧下でのガラス構造の解析

Al₂O₃-SiO₂系ガラスの構造 (Schmucker et al., 1999 参照)

マグマのほとんどはSiO₂とAl₂O₃を主成分として含んだ珪酸塩融液である。よって、Al₂O₃-SiO₂系融液についての研究は非常に重要である。しかし、この組成のガラスは熔融温度が高いこと、非常に結晶化しやすいことから、通常の熔融急冷法では作成することが困難である。本研究では、Al₂O₃-SiO₂系ガラスを太陽炉と双ローラー法を用いた超急冷法により作成し、得られた試料について構造研究を行った。今回は、Al₂O₃が25から60mol%のガラスを作成した。このガラスのついてX線回折法・赤外分光法ならびに核磁気共鳴(NMR)法での測定をおこない、主として、Al原子の酸素配位数を調べた。その結果、従来この組成のガラスでは5配位のAlの存在が提案されてきたが、本研究の結果から殆どのAl原子は4配位をとり、わずかに6配位のもの存在することが明らかになった (Table1)。この構造はこれに続いて行われた、モンテカルロ法によるシミュレーション計算結果ともよい一致を示した (Fig1)。この研究結果の一部は、学術論文として出版され、本報告に添付されている。

斜長石組成 (NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈) ガラスの構造と物性

長石は地殻の主要な構成鉱物であり、この組成の融液似ついでの研究は実際のマグマの構造や物性を知る上で非常に重要である。本研究ではまず、斜長石組成 (NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈) のガラスの常圧下での構造をX線回折法とラマン分光法で詳細に調べた。その結果、Fig.2, 3 に示されるように、Ca, Al の増加に伴って、密度上昇とモル体積の減少がみられそれらは、結晶での変化とは異なることを明らかにした。これは、ガラスの組成の変化に伴い構造が変化していることを示唆するもので、X線回折法やラマン分光法での研究ではこの変化はT-O-T角 (T=Si,Al) の減少に対応すること分かった (Fig.4)。このことは、Ca, Al の増加に伴ってガラス構造中のSiO₄, AlO₄四面体の3、4員環が増加していくことを示している。この研究は、地表もしくは地表地殻でのマグマの挙動を知る上で非常に重要である。また、この組成のガラスの構造は分子動力学計算によってシミュレーション結果ともよい一致を得た (Table 2)。

(この研究については、現在投稿論文を準備中である。)

(2) ガラス構造の圧力変化

斜長石組成 (NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈) ガラス構造の静水圧下での圧力変化

斜長石組成 (NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈) の熔融ガラスを東北大学・金属材料研究所のCubic プレスを用いて高密度化実験を行った。クエンチし回収した試料についてその密度測定を行い (Table 3)、ラマン分光法、X線回折法により構造を解析し熔融ガラスからの構造変化を明らかにした (Fig.5)。密度測定の結果、500℃で圧縮したガラスについては4.0GPaで5~7%、7.7GPaで15~17%の密度増加が観測された。ラマンスペクトルの解析により、斜長石ガラスは、高温・高圧力下では、まずSiO₄、AlO₄四面体の6員環が3、4員環とそのリング構造を減少させて、密度が増加し、より高圧力ではAl原子の配位数が4から6に変化することが明らかになった。

衝撃圧縮によるSiO₂及び斜長石組成 (NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈) ガラス構造の構造変化

SiO₂組成のガラス及び斜長石組成 (NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈) のガラスについての衝撃圧縮実験を行った。これらの、研究も高圧力下でのガラスの構造についての重要な知見を与えるものである。これらの研究については、3編の論文及び論文原稿をもって報告に代える。

(Okuno et al., 1999; Reynard et al., 1999; Okuno, 2001参照)

2、珪酸塩融液からの結晶の晶出に関する研究

次に、珪酸塩融液からの結晶相の抄晶出過程について明らかにするために、(1) ブラウン管ガラス中に生じた結晶相、(2) GeO₂-SiO₂組成ガラスの結晶化、(3) 黒曜石の構造、(4) 数値実験による2成分の結晶化過程の研究を行った。

(1) ブラウン管ガラス中に生じた結晶相

工業的に生産されたブラウン管ガラス中 (CRTガラス) には、Sbに富んだ結晶相が生成することが報告されている。この結晶相の組成は、周囲のガラスに比べ、CaO、CeO₂、ZrO₂、TiO₂ 及び Sb₂O₅に富み、Al₂O₃、K₂O、BaOは含まない (Table 4)。特にSb₂O₅が非常に多いことが特徴である。この研究では、CRTガラス中に生じた微小なガラス状のインクルージョン (knot glass) とその中の極微小結晶相 (defect crystal) (Fig.6) について、イメージング・プレート (IP) を用いたX線回折測定と顕微ラマン分光測定を行いその結晶相の同定を行った。まず、IPによる回折写真 (Fig.7) を解析し粉末回折データに対応するデータを得た (Table 5)。この結果から、この数ミクロンのスケールの結晶相はromeiteであることを明らかにした。なお、化学組成を天然の結晶と比較すると (Table 6)、Sb₂O₅が少なく、CeO₂、ZrO₂、TiO₂が多いことが分かる。これらの陽イオンのイオン半径を比較すると (Table 7)、Ce⁴⁺、ZrO⁴⁺、TiO⁴⁺ は Sb⁵⁺の8配位の位置を置き換えていることが分かった。また、romeite を含む微小なガラス相は周囲のガラス (珪酸塩液体) よりSbに富み、このガラスの構造を解析することによりSbがガラスのネットワーク構造の擾乱を引き起していることが明らかになった。このネットワーク構造の乱れが、romeite結晶の晶出に関係していると推測される。

また、CRTガラス中に生じたWadeite結晶についても同様の研究を行い学術雑誌に発表した (Sakai et al. 2000 参照)。

(2) GeO₂-SiO₂組成ガラスの結晶化

3種のGeO₂-SiO₂系ガラス(GeO₂:100%、GeO₂:90%、GeO₂:60%)を室温で飽和水蒸気中に置き、そのX線回折パターンの時間変化を調べた。その結果、時間の経過とともに結晶化が進み、その速度はGeO₂100%ガラスが最も早く、GeO₂成分の減少とともに遅くなることが明らかになった。また、回折線のピーク幅から晶出結晶の粒径を調べた。その結果、結晶粒は急速に成長し、その粒径はGeO₂成分の減少に伴い大きくなることが分かった。これらの結果からGeO₂ガラスでは、高湿度条件下で結晶核は急速に大量に発生する、その結果個々の結晶粒径はあまり大きくなり、逆にGeO₂が少ないガラスではSiO₂成分の存在により結晶核の生成が押さえられ、結果として個々の結晶粒径は大きくなったと考えられる。

(3) 黒曜石 (Obsidian) の構造

天然の火山ガラス(黒曜石:Obsidian)は、火山活動の結果、地表にあらわれたマグマが急冷されてきたものであり、より実際のマグマの環境の断面を知る重要な手がかりである。本研究では、アイスランド・Krafla産の黒曜石について、その構造の温度・圧力並びに衝撃圧縮による変化を調べた。この試料は肉眼では、流離構造が見られず極細粒の組織からなっている。

まず、常温・常圧の状態での構造をX線回折法、ラマン分光法で解析した。顕微ラマン法での分析の結果、火山ガラスは熔融ガラスと異なるサブミクロン・スケール構造を持っていることが明らかになった。これは、火山ガラスに含まれる、微小なクリスタライトに関係すると考えられる。

次に加熱したサンプルについてラマン分光測定を行った。その結果、加熱温度の上昇に伴いクリスタライトに関係すると考えられる波数660 cm⁻¹付近のバンドの強度が低下し、TO₄四面体のネットワークによる490 cm⁻¹付近のバンドの強度が増大することが明らかになった。これは、加熱することによりクリスタライトが減少し、他方TO₄四面体のネットワーク構造が増大したものと考えることができる。そして、最終的により高温での加熱では熔融ガラスと同じスペクトルを示すものと考えられた。

さらに、この試料について衝撃圧縮実験を行い、得られた試料についてX線回折法とラマン分光法による解析を行った。その結果、ラマンスペクトルでクリスタライトによると考えられる波数660 cm⁻¹付近のバンドの強度が衝撃圧縮で減少していることから、ガラス構造を持つ部分と結晶類似のクリスタライトからなる火山ガラスは、衝撃圧縮や加熱によって、ガラス構造を持つ部分が増大することが明らかになった。(この結果に、については現在発表準備中である。)

(4) 数値実験による2成分の結晶化過程の研究 (Toramaru, 2001 参照)

この研究では、2成分系の結晶化の数値実験を行い、それを火成岩の組織の生成過程に応用した。火山岩と深成岩の組織の小異は2桁に及ぶ冷却速度の違いが原因であることを明らかにした。

3、高温における鉱物結晶の構造研究

さらに、融解前の結晶の構造変化を明らかにする目的で、(1)分子動力学計算(MD法)によるBerlinite (AlPO₄)結晶の高温での構造変化、(2)魚眼石 (Apophyllite) 結晶の高温での変化に関する研究を行った。

(1) 分子動力学計算 (MD法) によるBerlinite (AlPO₄)結晶の高温での構造変化

この研究では、Berlinite (AlPO₄)結晶の構造の温度変化をMD法によるシミュレーションにより再現し、その低温型構造 (α phase) から高温型構造 (β phase) への構造変化を明らかにした。(Kihara & Matsui, 1999 参照)

(2) 魚眼石 (Apophyllite) 結晶の高温での変化

水を含む珪酸塩鉱物、魚眼石 (apophyllite) の高温における水の状態変化と非晶質化の過程を加熱ステージを用いた高温でのその場 (in-situ) 赤外吸収測定によって調べた。その結果、apophyllite結晶中のH₂OとOH基は約220°Cと420°Cで失われ、それ以上の温度で非晶質化することを明らかにした。

4. その他の研究

1～3の研究以外にも、CaSiO₃ 及びCaMgSi₂O₆組成のガラスの高温・高圧力下での相変化、酸化物超伝導結晶 (Sm_{2-x}CexCuO₄) の結晶成長とその構造、及びマントル・カンラン岩の層状構造のモデルの研究などを幅広く行った。これらの研究も、本研究の重要な部分を占めることは明らかで、関連論文のいくつかを本報告に添付した。(Takeda et al., 2000; Toramaru et al., 2001)

Table 1 T-O distances(nm) and coordination numbers of Al₂O₃-SiO₂ glasses.

Al ₂ O ₃ (mol%)	This work		Average distance of AlO ₄ and SiO ₄ tetrahedra *	Morikawa et al.[2]		
	T-O**	NT-O***	(Al,Si)-O	T-O	NT-O	(Al ₂ O ₃ ,mol%)
25.0	0.165	4.1	0.166	0.175	4.5	(28.2)
38.0	0.169	4.1	0.168	0.177	4.6	(37.1)
53.0	0.172	4.2	0.170	0.179	4.5	(46.9)
60.0	0.1775	4.3	0.171	-----	-----	-----

* Estimated from data Si-O = 0.161, Al-O = 0.174 nm (Wittakar and Mantus)[20]

** Estimated error of T-O distance is about 0.001nm.

*** Estimated error of coordination number (NT-O) is about 0.1.

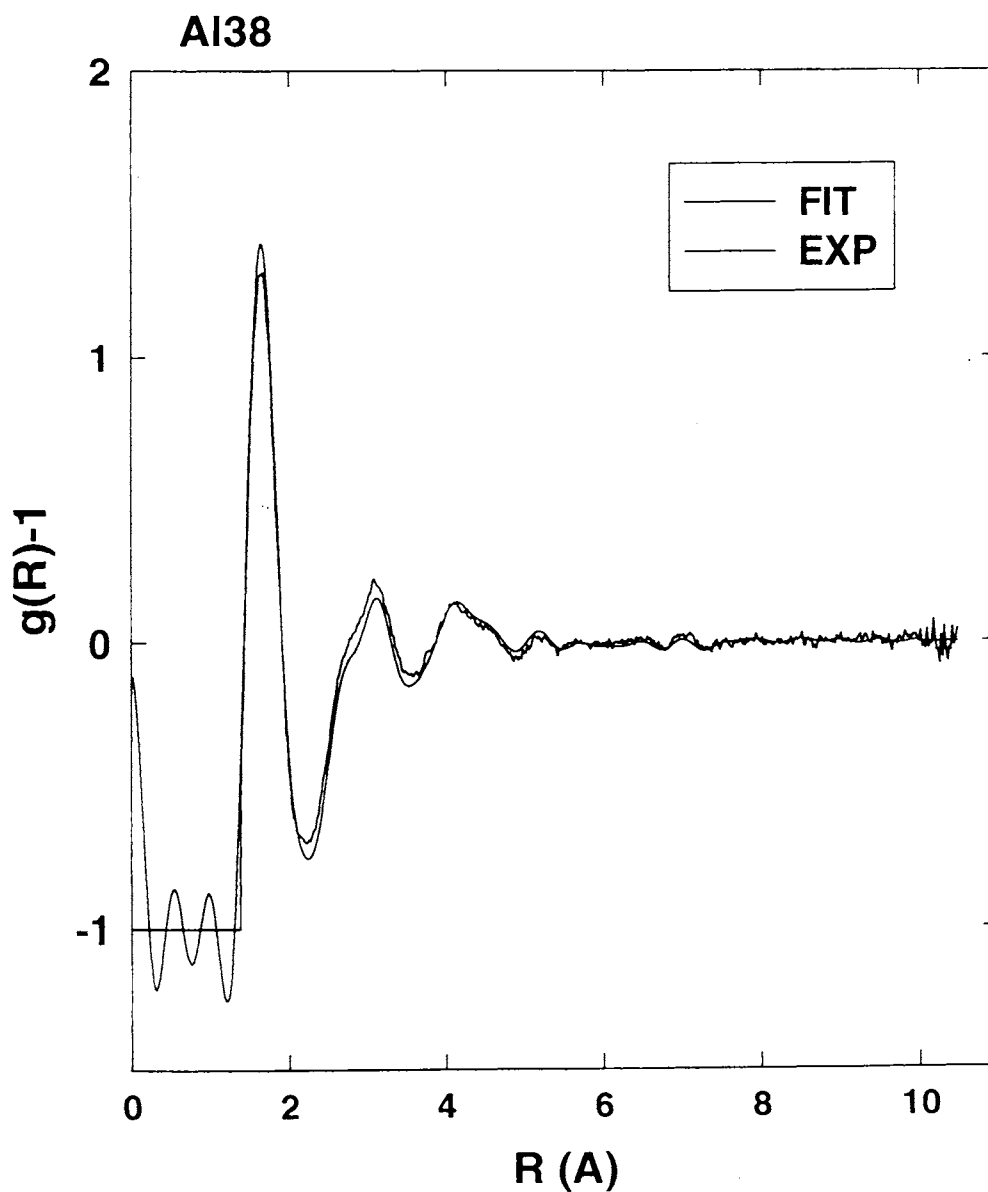


Fig.1 $g(r)$ curves of Al₂O₃-SiO₂ glass (Al₂O₃: 38mol%) .
FIT: Caluculation EXP: X-ray diffraction method.

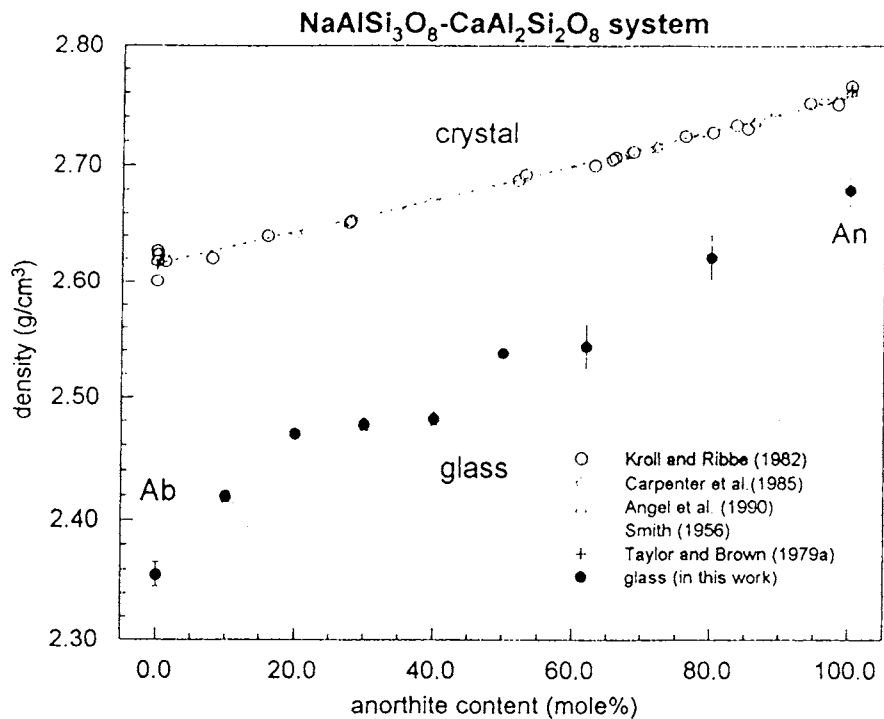


Figure 2. Relation between the densities of glasses and crystals and the compositions on the NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈ join. The densities of plagioclase crystal obtained from X-ray diffraction experiments (Kroll and Ribbe, 1983; Carpenter *et al.*, 1985, Angel *et al.*, 1990, Smith, 1956; Taylor and Brown, 1979a).

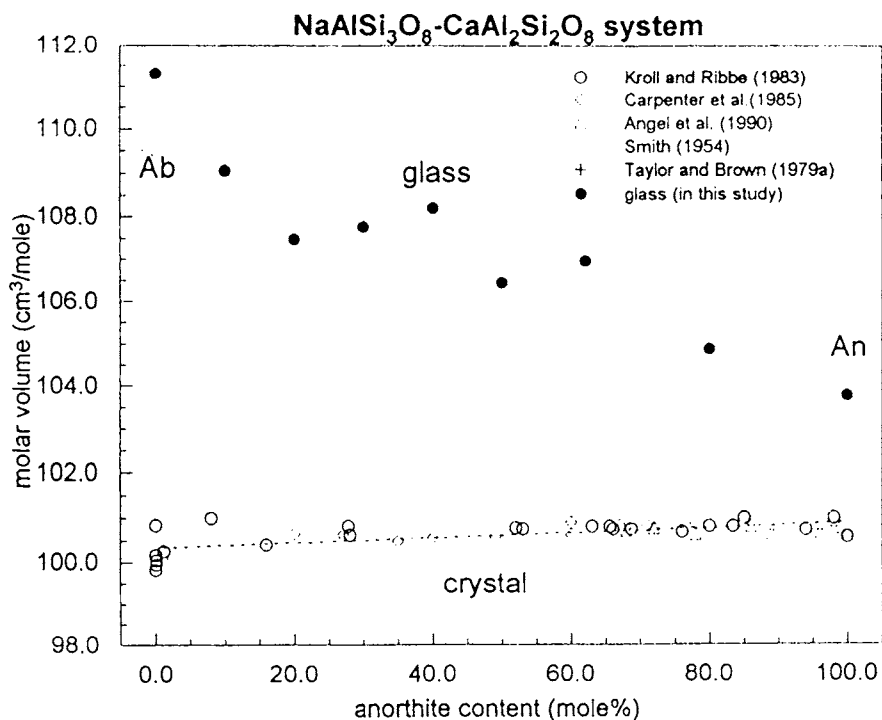


Figure 3. Relation between the molar volumes of glasses and crystals and the compositions on the NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈ join. The molar volumes of plagioclase crystals obtained from X-ray diffraction experiments (Kroll and Ribbe, 1983; Carpenter *et al.*, 1985, Angel *et al.*, 1990, Smith, 1956; Taylor and Brown, 1979a).

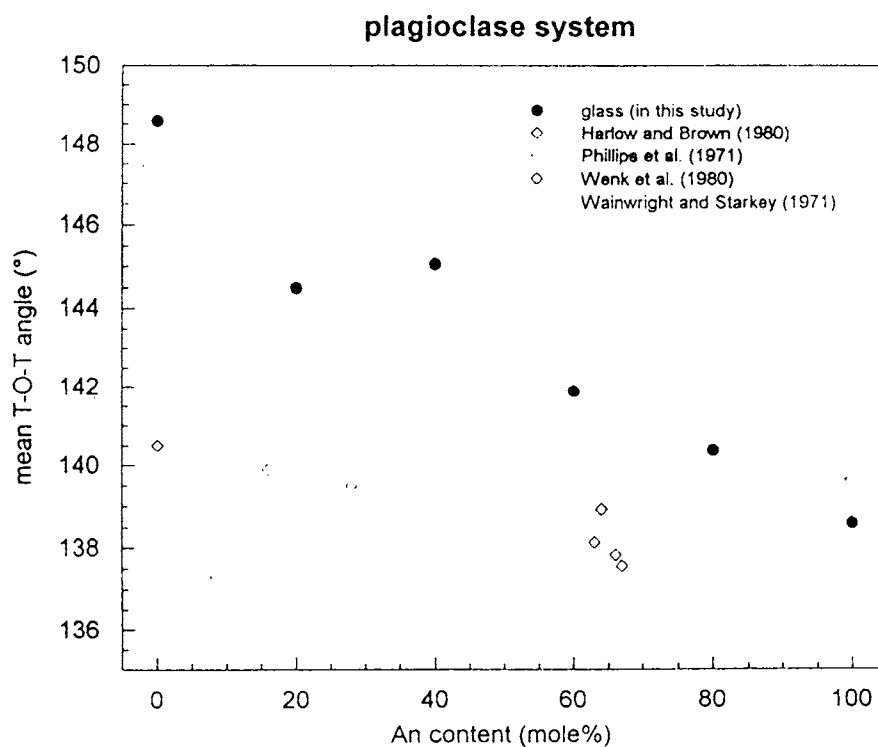


Figure 4 . Mean T-O-T angles of plagioclase glasses and crystals. The mean T-O-T angles of crystals are obtained from X-ray diffraction experiments (low albite: Harlow and Brown, 1980; oligoclase crystals: Phillips *et al.*, 1971; labradorite crystals: Wenk *et al.*, 1980; anorthite: Wainwright and Strakey, 1971)

Table 2 . Atomic distance (Å) and O-T-O and T-O-T angles for plagioclase glasses

Composition	albite (MD)	albite (X-ray)	labradorite (MD)	labradorite (X-ray)	anorthite (MD)	anorthite (CMAS94)	anorthite (X-ray)
Si-O	1.627		1.624		1.624	1.637	
Al-O	1.772		1.773		1.775	1.762	
O-O	2.61	2.66	2.62	2.66	2.62	2.66	2.6
T-O		1.63		1.67			1.69
Na-O	2.28	2.17	2.30				
Ca-O			2.34		2.38	2.40	2.24
M-O		2.17		2.24			2.24
O-Si-O	109.36(6.67)		109.36(5.60)		109.28(7.40)	109.28(7.04)	
O-Al-O	109.07(12.43)		108.72(14.12)		108.62(15.59)	108.86(13.20)	
O-T-O	109.29(8.50)		109.09(10.14)		108.94(12.35)	109.07(10.64)	
Si-O-Si	155.11(12.18)		155.85(11.93)		154.64(11.62)		
Si-O-Al	146.65(14.38)		145.68(14.80)		145.17(15.81)		
Al-O-Al	135.85(23.76)		138.12(21.98)		132.72(16.99)		
T-O-T	150.92(14.75)	149	148.24(16.37)	142	144.73(16.79)	136.46(17.29)	139
density	2.1458	2.36	2.2908	2.54	2.4490	2.9164	2.68

Table 3 ガラスの密度と X 線解析による配位数及び T-O, O-O, T-T 原子間距離、
並びに T-O-T 角

	密度	配位数	1st(T-O)	2nd(O-O)	3rd(T-T)	T-O-T angle
Ab0GPa	2.390(9)	4.00	1.6214	2.6506	3.130	149.69
Ab4GPa500℃	2.600(4)	3.74	1.6227	2.6882	3.1472	151.74
Ab7.7GPaRT	2.400(7)	4.09	1.6275	2.6415	3.1068	145.29
Ab7.7GPa500℃	2.761(15)	3.85	1.6267	2.6957	3.1277	148.04
La0GPa	2.539(6)	4.06	1.6393	2.6260	3.1319	145.59
La4GPa500℃	2.745(5)	3.92	1.6323	2.6440	3.1170	145.41
La7.7GPaRT	2.551(5)	3.96	1.6392	2.5982	3.1043	142.49
La7.7GPa500℃	2.959(9)	3.91	1.6531	2.6674	3.1565	145.38
An0GPa	2.700(8)	4.29	1.6548	2.5097	3.1024	139.24
An4GPa500℃	2.894(6)	4.36	1.6607	2.5938	3.1306	140.97
An7.7GPaRT	2.733(3)	4.37	1.6512	2.5697	3.1212	141.86
An7.7GPa500℃	3.144(6)	4.16	1.6667	2.6135	3.1503	141.84

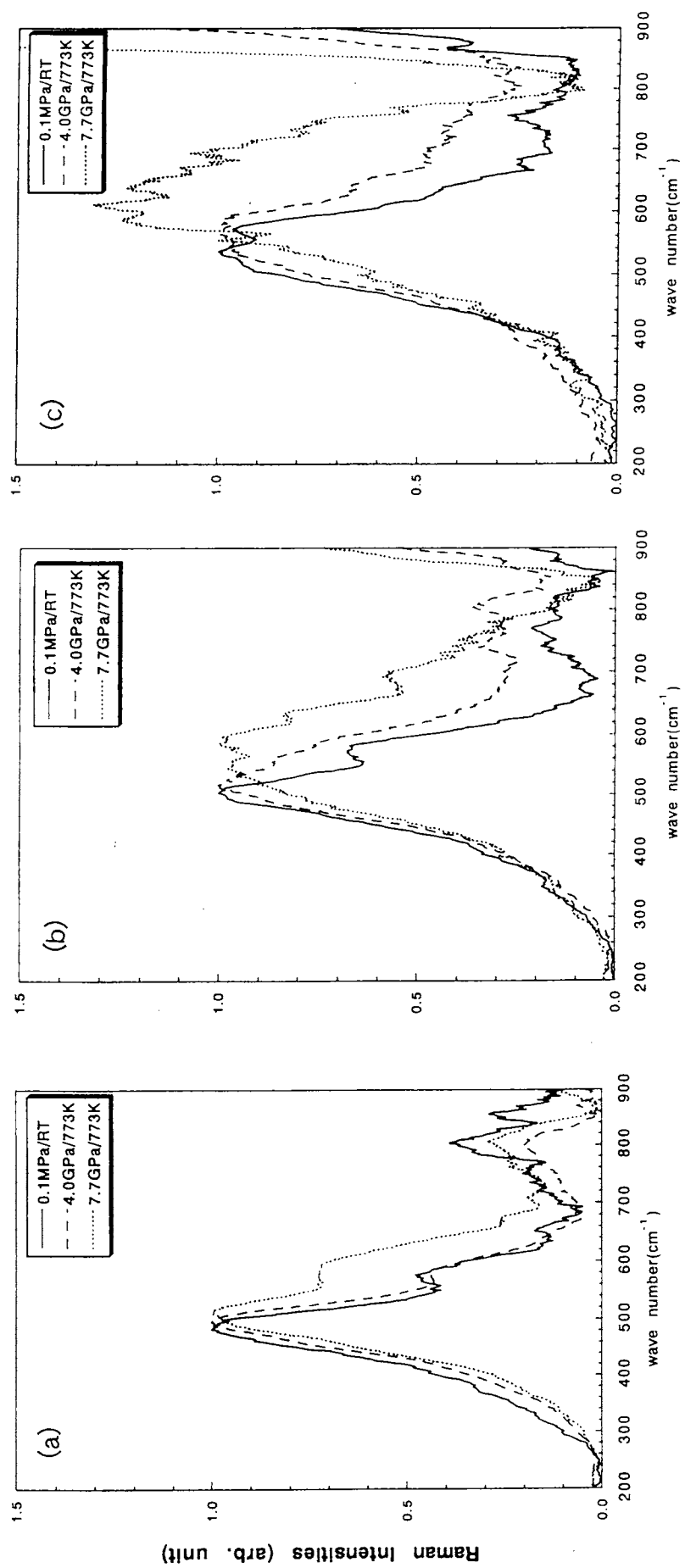
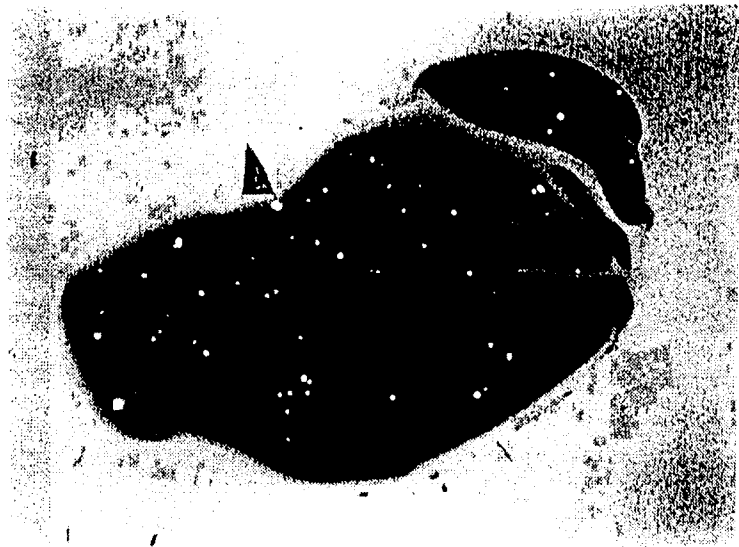


Fig.5 Raman spectra of (a) albite glasses, (b) labradorite glasses and (c) anorthite glasses.

Table 4 Chemical compositions (wt%)

	Defect crystal	CRT glass	Knot glass
SiO ₂	0.10	60.60	58.90
Al ₂ O ₃	—	2.00	14.50
CaO	14.90	1.00	1.80
K ₂ O	—	7.80	10.90
Na ₂ O	1.79	7.50	6.40
CeO ₂	18.50	0.35	0.30
ZrO ₂	12.10	2.40	2.20
TiO ₂	4.47	0.45	0.39
SrO	1.11	8.30	1.60
BaO	—	8.80	2.20
Sb ₂ O ₅	46.50	0.40	0.20

Sakai (2000)



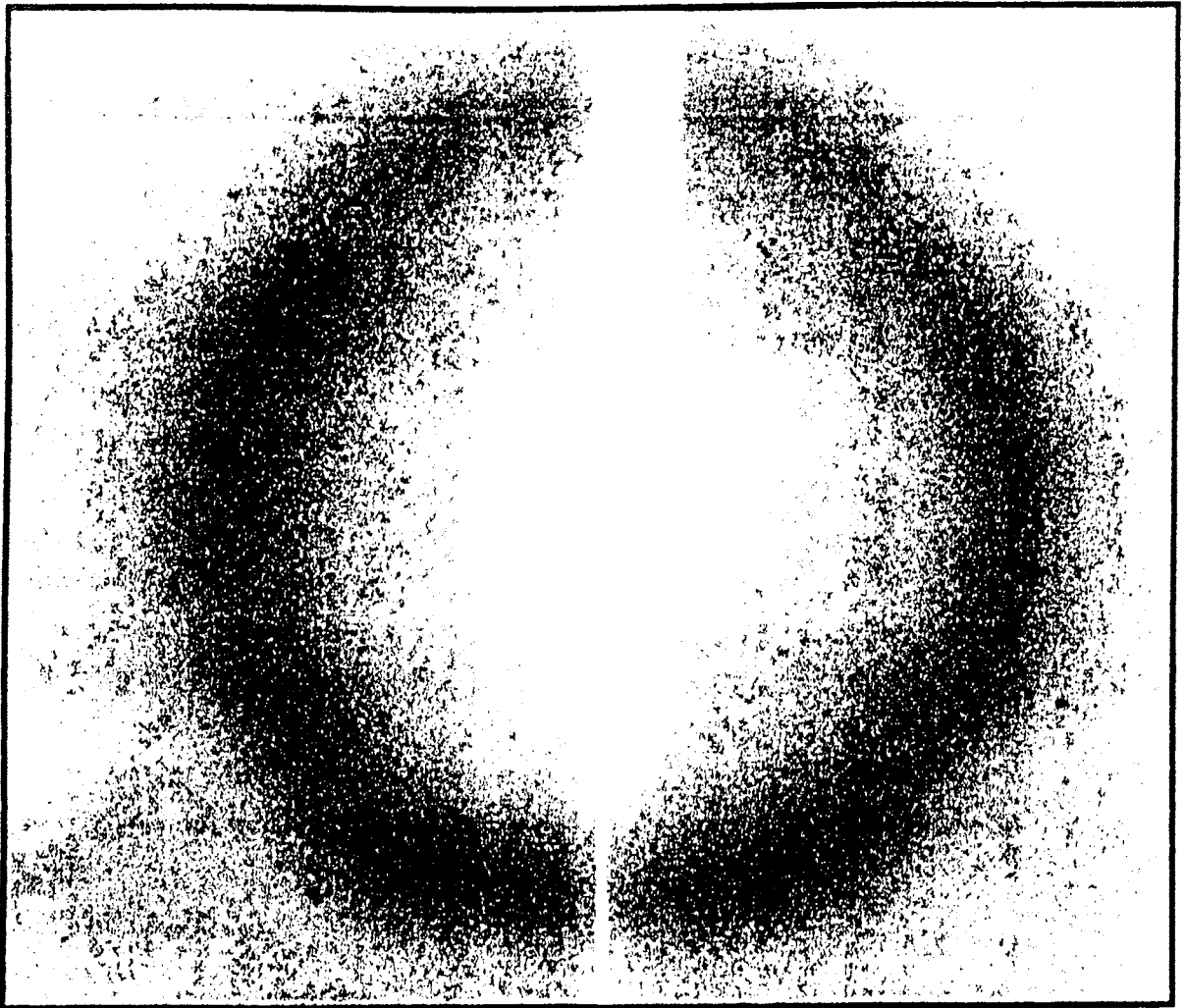
■ 30 μm



■ 20 μm

Fig.6 SEM image of defect crystals in glass (Sakai 2000)

(a)



(b)

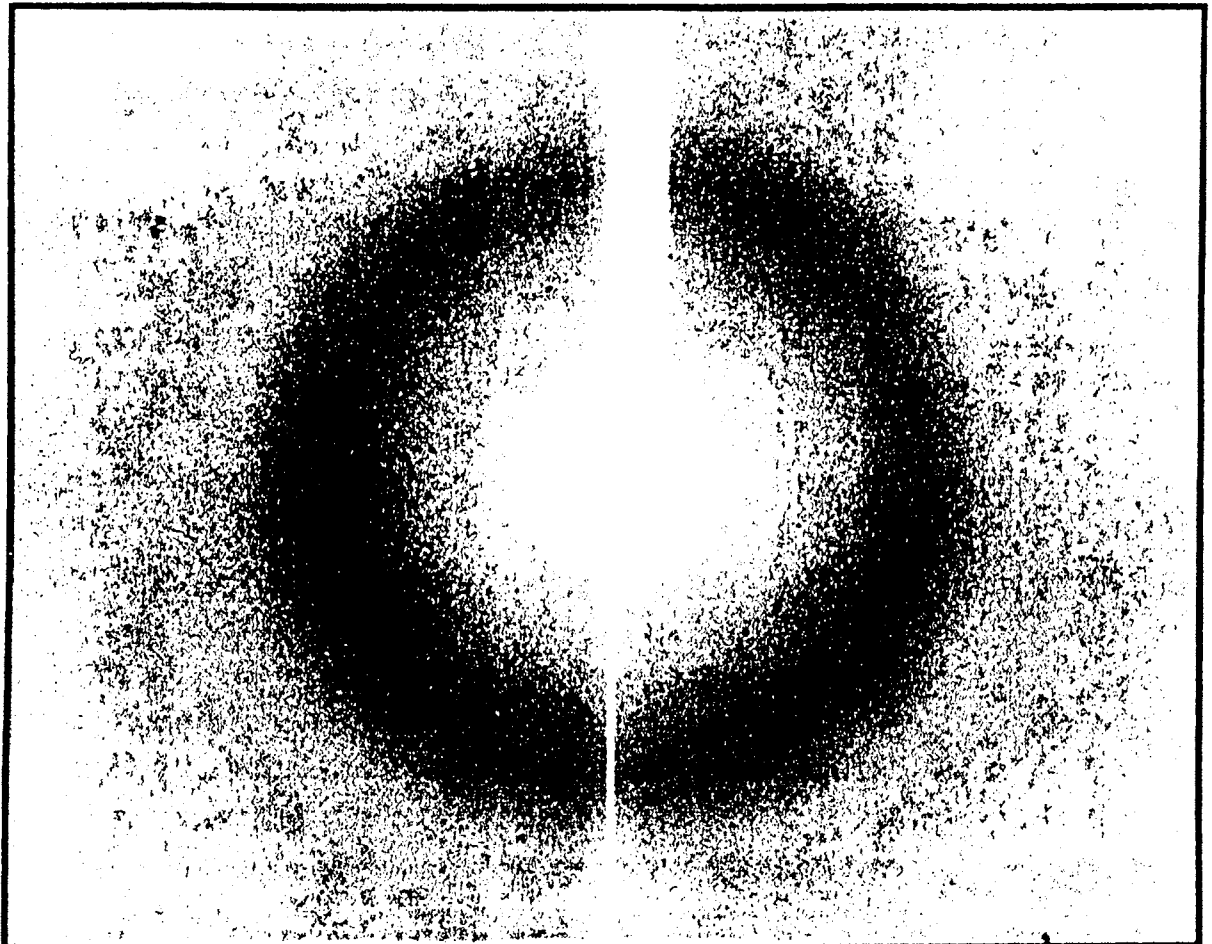


Fig.7 X-ray diffraction images of defect crystals obtained by IP technique (a) $\omega=34^\circ$ (b) $\omega=4^\circ$

Table 5 X-ray diffraction data of natural romeite, synthetic defect crystal and defect crystal in CRT glass

hkl	Natural romeite*1 a=10.265(2) (Å)		Synthetic defect crystal *2 a=10.305(6) (Å)		Defect crystal *3 a=10.390(3) (Å)	
	d(obs) (Å)	I	d(obs) (Å)	I	d(obs) (Å)	I
111	5.933	45	6.029	19	6.04	2
311	3.097	50	3.125	22	—	—
222	2.964	100	3.012	100	2.99	100
—	—	—	2.976	51	—	—
—	—	—	2.611	27	—	—
400	2.567	35	2.582	11	2.60	13
511,333	1.975	20	1.980	4	—	—
—	—	—	1.913	8	—	—
440	1.814	55	1.842	35	1.84	41
—	—	—	1.827	27	—	—
531	1.735	12	—	—	—	—
533	1.566	10	1.581	12	—	—
622	1.548	50	1.569	22	1.57	21
—	—	—	1.562	16	—	—
444	1.482	10	1.507	6	1.50	3
711,551	1.483	8	—	—	—	—
731,553	1.337	10	1.350	3	—	—
800	1.284	6	—	—	1.30	3

*1 Matsubara et al., (1996)

*2 Sakai (2000)

*3 The data derived from X-ray oscillation IP photographs.

Table 6 Chemical compositions of natural romeite crystal and defect crystal in CRT glass (wt%)

	St. Marcel, Italy (1)	Långban, Sweden(2)	Gozaisho mine (3)	Defect crystal (4)
Sb ₂ O ₅	75.41	72.17	78.21	46.50
CaO	17.98	19.01	10.87	14.90
MnO	2.51	0.43	0.24	—
FeO	0.76	2.92	—	—
Na ₂ O	0.97	2.03	7.52	1.79
CeO ₂	—	—	—	18.50
ZrO ₂	—	—	—	12.10
TiO ₂	—	0.30	—	4.47
SrO	—	—	—	1.11

(1):J.Brugger et al.,(1997)

(2):E.Welin (1968)

(3):S.Matsubara et al.,(1996)

(4):K. Sakai (2000) PhD thesis of Kanazawa university

Table 7 Ionic radii of some cations in romeite crystal after Shannon and Prewitt (1969)

6-fold coordination	Ionic radii (Å)	8-fold coordination	Ionic radii (Å)
Ti ⁴⁺	0.69	Na ⁺	1.24
Zr ⁴⁺	0.80	Ca ²⁺	1.20
Sb ⁵⁺	0.69	Mn ²⁺	1.01
Ce ⁴⁺	0.88	Fe ²⁺	0.86
		Sr ²⁺	1.33