

柘榴石に含まれる水の性質

著者	加藤 正人, 興野 純
雑誌名	工作ニュース
号	6
ページ	6-10
発行年	2014-03
URL	http://hdl.handle.net/2241/00125021

柘榴石に含まれる水の性質

筑波大学 生命環境系地球進化科学専攻 加藤 正人, 興野 純

はじめに

上部マントルを構成する鉱物である柘榴石 (garnet) や輝石, かんらん石は, 一般的には無水のケイ酸塩鉱物と考えられているが, マントル条件下では少量の水を含み, 水和物を形成することが知られており, そのような鉱物をNAMS (nominally anhydrous minerals) と総称する (e.g., Keppler and Smyth, 2006). NAMSは, OH基を持つことにより無水のマントル鉱物の物性とは大きく異なる. したがって, 地球内部での交代変成作用や融解といった岩石学的プロセスに大きな影響を与えている可能性が高く (Richard et al., 2007; Bonadiman et al., 2009; Zang et al., 2011; Kovacs et al., 2012), マントルの流体学的性質にも影響を与えていると考えられている (Seaman et al., 2013). そのため, これまでもNAMSに関する多くの研究がなされてきたが, OH基が結晶構造にどのような影響を及ぼすかは詳しくは明らかになっておらず, OH基の結合状態や置換メカニズムには未だ多くの解明されていない問題点が残されている.

NAMSの中でも柘榴石は上部マントルの20%から40%を占める鉱物であるため, 柘榴石構造中でのOH基の挙動を知ることはマントル中に存在する水を研究する上で大きな意味を持つ. 柘榴石は一般式 $A_3B_2(SiO_4)_3$ で表されるケイ酸塩鉱物であり, 結晶構造としてはAサイトが8配位, Bサイトが6配位, Siサイトが4配位を形成することで, 最密な柘榴石構造を構築している (図1).

柘榴石構造中へのOH基の置換メカニズムとして, 一般にハイドロガーネット (hydrogarnet) 置

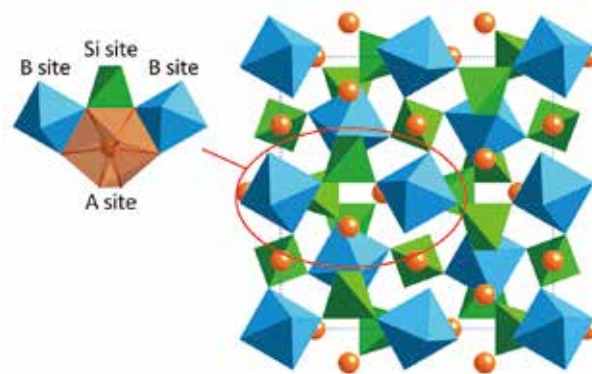


図1. 柘榴石の結晶構造.
Siサイト内に水素原子が取り込まれる.

換と呼ばれる O_4H_4 と SiO_4 のがSiサイト内で置換するモデルが提案されており (Passaglia and Rinaldi, 1984; Sacerdoti and Passaglia, 1985), このメカニズムは他のNAMSでも同様と考えられている (Kohn, 1996). しかし, Siの含有量によってIRスペクトルも変化するため, 天然の柘榴石ではSiサイト以外にもOH基が結合している可能性が示唆されている (Rossman and Aines, 1991). 灰ばん柘榴石 (グロッシュラー), $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, は, Aサイトには2価の陽イオンとしてイオン半径が最大の Ca^{2+} が配位し, Bサイトには3価の陽イオンとしてイオン半径が最小の Al^{3+} が配位している. したがって, Aサイトの配位多面体である十二面体が最大となるため, 十二面体と一辺を共有しているSiサイトの SiO_4 四面体の一辺が拡張されOH基が占有され易くなり, 柘榴石の中で最もハイドロガーネット置換が起こりやすい. さらに, このハイドロガーネット置換は, 十二面体サイトを占める Ca^{2+} の含

有量に依存すると示唆されている (Sacerdoti and Passaglia, 1985).

柘榴石グループの中で、水を含む柘榴石のことを、加藤石 (katoite) とヒブシュ柘榴石 (hibschite) と呼ぶ。両者は、灰ばん柘榴石, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, と完全固溶体 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{O}_4\text{H}_4)_{4x}$ ($0 < x < 3$) を形成することが実験によって示されており (Flint et al. 1941), 水和の割合によって $1.5 < x < 3.0$ を加藤石, $0 < x < 1.5$ をヒブシュ柘榴石と定義する (Passaglia and Rinaldi, 1984; Dunn et al., 1985; Grew et al., 2013).

このような水を含む柘榴石の研究は、地質学的ならびに、岩石学・鉱物学的、地球物理学的な背景から、これまでも数多くの研究が行われてきたが、結晶構造中の水素原子の結合状態と構造相転移の相関に関してはあまり明らかにされていない。Kolesov and Geiger (2005) は柘榴石構造中の水素原子の結合状態を調べるために、合成加藤石の低温分光学的研究を行った。彼らは 80 K 以下の低温条件で分子の振動の対称性が変化していることを明らかにし、低温条件で単位格子が収縮することに伴う原子間距離の短縮が新たな水素結合の形成を引き起こし構造相転移している可能性があることを指摘した。しかしながら、構造相転移の証拠を特定するような結晶構造解析は行われておらず、水素原子の結合状態がどのように変化して結晶構造に影響を与えているかは明確ではない。Lager et al. (2002) は、加藤石の高圧単結晶 X 線回折測定を行い、5 GPa で空間群 $Ia-3d$ から $I-43d$ に構造相転移することを明らかにした。低温下でも単位格子が収縮するという共通点があることから、低温条件で構造相転移している可能性があると考えられる。

したがって本研究では、加藤石の端成分を水熱合成し、放射光 X 線回折測定によって水素の結合状態の変化を明らかにして、加藤石の構造相転移の

可能性を検証する。これによって Si サイトの O_4H_4 四面体内の水素原子の構造相転移に及ぼす影響や、分光学的研究との関係性、さらにはハイドロゲルネットの鉱物特性について考察することを目的とする。

実験方法

水熱合成実験

加藤石の合成は、Kolesov and Geiger (2005) の方法を参考に行った。はじめにモル比 3:1 の高純度 CaCO_3 と Al_2O_3 の粉末 (それぞれ和光純薬工業、試薬特級) をメノウ乳鉢内で混合したものを白金のつぼに入れ、電気マッフル炉 (山田電気製 MSFT-1520) を用いて 1200°C 、常圧の条件下で 2 日間焼結した。電気炉から取り出した後、再びメノウ乳鉢で細粒化し同条件で加熱し、これを 3 サイクル繰り返すことで結晶性の高い $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の白色粉末を合成した。粉末 X 線回折パターンの示すピークから純粋な $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ であることを確認した。続いて、50 mg の $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ を出発物質として 1 ml の蒸留水とともに金チューブに封入し、オートクレーブ水熱合成装置 (図 2) を用いて 250°C 、10 から 15 MPa の条件下で 1 週間水熱合成した。生成物は微小結晶からなる白色粉末であった。

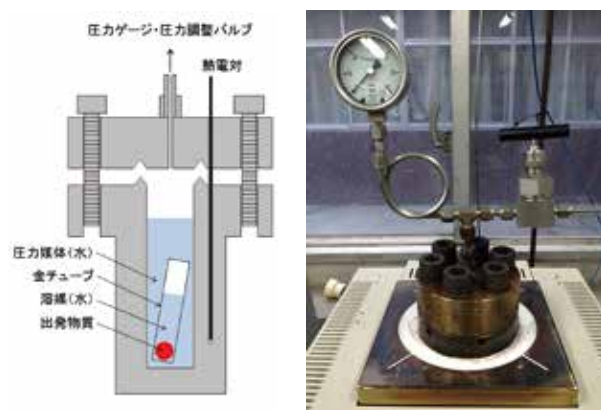


図 2. オートクレーブ水熱合成装置。
試料セット後に上蓋を完全に密封する。

放射光X線回折測定

放射光X線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 Photon Factory (PF) の BL-8B の2次元大型イメージングプレート検出器を備えたデバイシラー型X線粉末回折装置、ならびにBL-10Aの垂直型四軸単結晶X線回折計(図3)で行った。BL-8Bでは、ビームエネルギーは18 keV ($\lambda=0.6889 \text{ \AA}$) に設定し、X線の波長校正にはCeO₂ (NIST 標準試料) を使用した。コリメーターは口径0.5 mmを使用した。加藤石の粉末は測定前に乳鉢内で磨り潰すことにより結晶の粒度を均一にし、リンデンマンガラスキャピラリー(直径0.5 mm, 厚さ0.01 mm) に詰めた。測定は ω 軸を $D\omega=10^\circ$ で回転させながら、X線露光時間3分でデバイリングを測定した。単結晶X線回折測定用の試料は、あらかじめ薄片状に研磨した単結晶を、大きさを100×100×20 μm サイズに整形した。その後、直径300 μm に開けたSteelガスケットホルルの中央に圧力マーカーのルビーチップとともに入れ、メタノール:エタノール:水=19:3:1の体積比に調整され圧力媒体でガスケットホルル内を満たし、最後に、高圧発生装置Diamond Anvil Cell (DAC) で上下から密封した(図3)。BL-10Aで使用したビームエネルギーは、17.4 keV ($\lambda=0.71354 \text{ \AA}$) とし、X線の波長校正には標準試料である球状Ruby (NIST 標準試料) を使用した。



図3. 高圧単結晶X線回折測定。ゴニオメーターにセットした高圧発生装置(DAC)(左)と高エネルギー加速器研究機構放射光施設PF BL-10Aの四軸X線回折装置(右)

結果と考察

水素原子の結合状態と配位多面体の体積

リートベルト解析によって決定した10 Kから300 Kまでの加藤石の単位格子体積の温度変化と、高圧下での単位格子体積の変化(Lager et al., 2002)を比較した(図4)。高圧下では、加藤石は約5GPaで空間群がIa3dからI-43dに変化することが明らかになっている。高圧下での構造相転移が生じるまでの格子定数の収縮率は $a/a_0=97.5\%$ (-2.5%)であるのに対し、300 Kから10 Kまでの温度範囲での格子定数の収縮率は $a/a_0=99.7\%$ (-0.3%)であった。したがって、低温下での収縮率は高圧相に相転移するまでの収縮率に比べて約1/8倍と小さいために構造相転移にはまだ至っていないと考える。

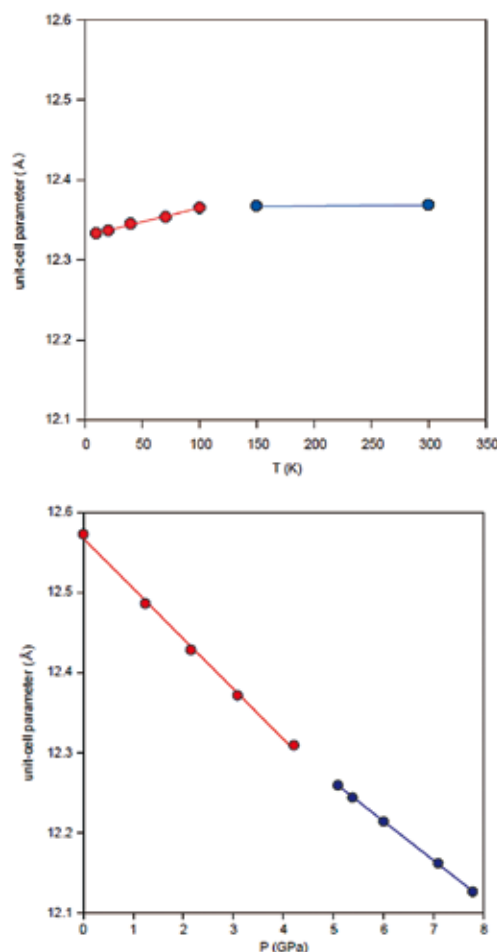


図4. 加藤石の低温環境下(上)と高圧下(下)の単位格子体積変化の比較

本来、構造相転移していなければ格子定数の変化は1つの状態方程式の関数でフィットできるはずであるが、本研究では100 K以下で体積変化率が不連続になっている。この結果は、低温で加藤石は構造相転移を起こしていないというリートベルト解析の結果とは矛盾しているように見えるが、Kolesov and Geiger (2005) が示したIRスペクトルの変化が現れ始める温度と一致している。つまり、温度変化に伴う格子定数変化が、Kolesov and Geiger (2005) が示したIRスペクトルの変化が出現する温度と一致していることから、Si サイトのO₄H₄四面体内の水素の挙動に変化が生じている可能性がある。

極低温の40 K以下でのSiサイトのO₄H₄四面体内の原子間距離の伸長が、各配位多面体にどのような影響を与えるのか検証した。10 Kから300 KまでのO₄H₄四面体とAlO₆八面体の体積変化を図5に示す。

AlO₆八面体とO₄H₄四面体の体積変化の関係は常に逆相関を示した。T=10 K付近の極低温条件では、O₄H₄四面体は急激に体積を増加させ、逆にAlO₆八面体は急激に体積を減少させている。このように、四面体が収縮すれば八面体が膨張し四面体が膨張すれば八面体が収縮することで、極低温条件でも

加藤石は構造相転移に至らずその結晶構造を維持することができると考えられる。加藤石の低温下での格子定数の変化や配位多面体の体積変化が示す非等方的な収縮メカニズムは、無水の柘榴石とは異なり、Siサイトに4Hが占有されていることが大きく影響を及ぼしているといえる。そのため、Kolesov and Geiger (2005) のIRやRamanデータが示す変化は構造相転移によるものではなく、OH基の結合の対称性変化による可能性がある。ただし、H原子は原子散乱因子が極めて小さいためX線回折測定での観察が困難なことから、X線回折測定では測定時間が長い時間スケールを平均した原子位置を捉えているのに対して、IRやRaman分光測定で観察している現象の時間スケールは、10⁻¹²から10⁻¹⁴秒と非常に短く、瞬間的な原子振動を捉えている。そのため、実際にはHの原子位置は常に変化している可能性も考えられる。

水素の原子位置は温度に依存しやすく、10 Kでは水素の熱振動はとて弱まるため構造内での水素が周囲に及ぼしている影響にも変化が生じていることが推察できる。今後、NAMSの水素原子の結合状態や構造相転移メカニズムを完全に理解するためには、中性子回折実験による結晶構造解析が不可欠である。

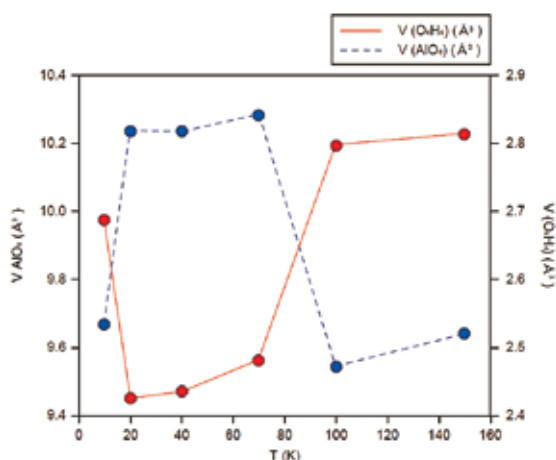


図5. O₄H₄四面体とAlO₆八面体の体積変化

引用文献

- Bonadiman, C., Hao, Y.T., Coltorti, M., Dallai, L., Faccini, B., Huang, Y., and Xia, Q.K. (2009) Water contents of pyroxenes in intraplate lithospheric mantle. *European Journal of Mineralogy*, 21, 637–647.
- Dunn, P.J., Fleischer, M., Langley, R.H., Shigley, J.E., and Zilczer, J.A. (1985) New mineral names. *American Mineralogist*, 70, 871–881.
- Flint, E.P., McMurdie, H.F., and Wells, L.S. (1941) Hydrothermal and X-ray studies of the garnet-

- hydrogarnet series and the relationship of the series to hydration products of Portland cement. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 27, 171–180.
- Grew, E.S., Locock, A.J., Mills, S.J., Galuskina, I.O., Galuskin, E.V., and Halenius, U. (2013) Nomenclature of the garnet supergroup. *American Mineralogist*, 98, 785–811.
- Keppler, H. and Smyth, J.R. (2006) Water in nominally anhydrous minerals. Reviews in mineralogy and geochemistry, 62, 478 p, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.
- Kohn S.C. (1996) Solubility of H₂O in nominally anhydrous mantle minerals using H-1 MAS NMR. *American Mineralogist*, 81, 1523–1526.
- Kolesov, B.A. and Geiger, C.A. (2005) The vibrational spectrum of synthetic hydrogrossular (katoite) Ca₃Al₂(O₄H₄)₃: A low-temperature IR and Raman spectroscopic study. *American mineralogist*, 90, 1335–1341.
- Kovacs, I., Green, D.H., Rosenthal, A., Hermann, J., O'Neill, H.S., Hibberson, W.O., and Udvardi, B. (2012) An Experimental Study of Water in Nominally Anhydrous Minerals in the Upper Mantle near the Water-saturated Solidus. *Journal of Petrology*, 53, 2067–2093.
- Lager, G.A., Downs, R.T., Origlieri, M., and Garoutte, R. (2002) High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of katoite hydrogarnet: Evidence for a phase transition from Ia3d→I-43d symmetry at 5GPa. *American mineralogist*, 87, 642–647.
- Passaglia, E. and Rinaldi, R. (1984) Katoite, a new member of the Ca₃Al₂(SiO₄)₃—Ca₃Al₂(OH)₁₂ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals. *Bulletin de Minéralogie*, 107, 605–618.
- Richard, G. Monnereau, M., and Rabinowicz, M. (2007) Slab dehydration and fluid migration at the base of the upper mantle: implications for deep earthquake mechanisms. *Geophysical Journal International*, 168, 1291–1304.
- Rossman, G.R. and Aines, R.D. (1991) The hydrous components in garnets: Grossular-hydrogrossular. *American mineralogist*, 76, 1153–1164
- Sacerdoti, M. and Passaglia, E. (1985) The crystal structure of katoite and implications within the hydrogrossular group of minerals. *Bulletin de Minéralogie*, 108, 1–8
- Seaman, S.J., Williams, M.L., Jercinovic, M.J., Koteas, G.C., and Brown, L.B. (2013) Water in nominally anhydrous minerals: Implications for partial melting and strain localization in the lower crust. *Geology*, 41, 1051–1054.
- Zhang, Z.M., Shen, K., Liou, J.G., Dong, X., Wang, W., Yu, F., and Liu, F. (2011) Fluid-rock interactions during UHP metamorphism: A review of the Dabie–Sulu orogen, east-central China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42, 316–329.