

高圧含水相 δ -AlOOH の合成と、その結晶構造についてSynthesis and crystal structure of a new hydrous phase δ -AlOOH

鈴木 昭夫[1], 大谷 栄治[2], 鎌田 貴之[3]

Akio Suzuki[1], Eiji Ohtani[2], Takayuki Kamada[3]

[1] 東北大・理・地球物質科学, [2] 東北大・理・地球物質科学, [3] 東北大・理・地学

[1] Faculty of Science, Tohoku Univ., [2] Institute of Mineralogy, Petrology, and Economic Geology, Tohoku University, [3] Geology, Tohoku Univ.

MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系および Al₂O₃-H₂O 系の相平衡実験を行った Al(OH)₃ を用いた 1000 での実験では、14.8 および 17.1 GPa で diaspore, 18.8 および 20.9 GPa で既知の AlOOH 多形とは異なる相が合成された。以後、この相を δ -AlOOH と呼ぶことにする。 δ -CrOOH (空間群 P21nm) を初期モデルとし、Rietveld 法で構造解析を行った結果、Rwp = 2.8%, Rp = 2.1%, RB = 7.4%, RF = 4.6% で構造が最適化され、a=4.7134(1), b=4.2241(1), c=2.83252(8), Z=2 の格子定数が求められた。 δ -AlOOH では Al は O の 6 配位サイトに入り、また、Al と O のみの配置はルチル構造の歪んだものと類似する。

マントル深部で安定な含水相は MgO-SiO₂-H₂O 系でもおもに研究が進んでおり、phase A, B, D, E, F, G や含水および相などに関して相関係や弾性率などが明らかになりつつある。一方、Al₂O₃ を含む系での含水相については、変成岩の構成鉱物を対象とした、下部地殻条件での研究以外はあまり行われていない。

我々は、MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系および Al₂O₃-H₂O 系の相平衡実験を行った。ここでは、その結果合成された高圧含水相について報告する。高温高圧実験には、東北大学理学部の MA-8 型高圧発生装置を用い、また、化学組成の分析には EPMA を使用した。結晶構造の解析にはガンドルフィーカメラを使用した。なお、CuK α 線を使用し、イメージングプレートで粉末回折像を得た。Mg₃Al₂Si₃O₁₂ + 5 wtH₂O 組成を用いた 20.9 GPa, 1000 の実験において、majorite, phase egg と共に、化学組成が (Al_{0.80}Mg_{0.08}Si_{0.12})OOH と推定される相を得た。続いて、合成された相の組成および Al(OH)₃ を出発物質にした実験を同じ温度圧力条件で行った。その結果、(Al_{0.80}Mg_{0.08}Si_{0.12})OOH 組成からは (Al_{0.86}Mg_{0.07}Si_{0.07})OOH (+微量の未知相), Al(OH)₃ からは AlOOH (+液) が合成された。

AlOOH の多形には Diaspore や Boemite があるが、このうち Diaspore は、Al₂O₃-SiO₂-H₂O および CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系での相平衡実験において 15 GPa まで安定であることが確認されている (Schmidt et al., 1998 など)。本研究において、Al(OH)₃ を用いた 1000 での実験では、14.8 および 17.1 GPa で diaspore, 18.8 および 20.9 GPa で既知の AlOOH 多形とは異なる相が合成された。以後、この相を δ -AlOOH と呼ぶことにする。(Al_{0.86}Mg_{0.07}Si_{0.07})OOH もまた、X 線解析により δ -AlOOH と同じ構造であることが明らかとなった。M₃+OOH 系の高圧相は (Chevans et al. 1973) によって調べられており、ScOOH, FeOOH, NiOOH, CrOOH, VOOH, RhOOH などは InOOH および、その関連構造を持つことが報告されている。そこで我々は、得られた未知相を用い、Rietveld 法で構造解析を行った。得られた試料が微量であったため、ガンドルフィーカメラを使用したが、試料固定用のガラス棒およびカメラ内部の散乱により、バックグランド強度が増大し、構造パラメーターを精度よく決定することができなかった。しかしながら、 δ -CrOOH (空間群 P21nm) を初期モデルとした計算の結果、Rwp = 2.8%, Rp = 2.1%, RB = 7.4%, RF = 4.6% で最適化され、a=4.7134(1), b=4.2241(1), c=2.83252(8), Z=2 の格子定数が求められた。 δ -AlOOH では Al は O の 6 配位サイトに入り、また、Al と O のみの配置はルチル構造の歪んだものと類似する。近年、SiO₂ の高圧相として、stishovite の SiO₆ 八面体が歪んだ、CaCl₂ 相が認められたが (Andraut et al., 1998), δ -AlOOH の構造はこれと酷似しており、Si⁴⁺・Al^{3++H+} の置換で超高压下において stishovite に H が入りうることを示唆される。また、本研究で (Al_{0.86}Mg_{0.07}Si_{0.07})OOH が合成されていることから、少なくとも相では Al³⁺→Mg²⁺⁺Si⁴⁺ の置換が起こることがわかる。