

topaz-OH (Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>) の高圧相 : 構造と NMR / Raman 分光による特徴

## A high pressure form of topaz-OH: Structure and characterization by NMR and Raman

# 神崎 正美 [1]; 薛 献宇 [2]; 福井 宏之 [3]; 伊藤 英司 [4]

# Masami Kanzaki[1]; Xianyu Xue[2]; Hiroshi Fukui[3]; Eiji Ito[4]

[1] 岡大・地物科研セ; [2] 岡大・固地研セ; [3] 岡大・固地研; [4] 岡大・地球研

[1] ISEI, Okayama Univ.; [2] ISEI, Okayama Univ.; [3] ISEI, Okayama Univ.; [4] ISEI

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の高圧相関係は、堆積物の沈み込みに伴ってこの系の含水相が地球深部へ水をもたらす可能性に関連して興味を持たれている (Schmidt et al., 1998, Ono, 1999)。我々はこの系の topaz-OH 相 (Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>) および egg 相 (AlSiO<sub>3</sub>(OH)) における Al/Si の秩序無秩序分布を NMR および Raman 分光法で調べた (Xue et al., 2006)。その研究の過程で topaz-OH (以下 topaz I) に別の相が存在する証拠を見いだした。本研究ではこの相 (以下 topaz II) を粉末 X 線回折法と NMR および Raman 分光法で調べ、その構造と分光法的特徴を明らかにした。

試料の合成には川井型 2 段式マルチアンビル高圧装置を用いた。実験条件は主に 900-1200C、圧力は約 9-13 GPa である。回収された試料は 1H, 1H-29Si CP, 27Al MAS NMR 法で測定され、選択した試料を EPMA で分析し、micro-Raman 分光法で相の同定を行った。最後に試料の粉末 X 線回折パターンを得た。その他実験の詳細は Xue et al (2006) と同じである。

相関係について議論するデータはまだないが、一般に topaz II はより高圧で合成した試料から得られた。EPMA 分析によると topaz I と topaz II との間に有意な組成上の違いはない。温度勾配により複数相が存在する試料において egg+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(+fluid)/topaz II/topaz I の帯状分布が EPMA と Raman により観察された。これは topaz II が egg 等に分解する圧力直下で topaz I を置き換えて安定に存在することを示している。

topaz II の粉末回折 X 線パターンを topaz I と比べると、topaz I の  $l=3n$  以外のピークが消えており、また対応するピーク位置が高角側にずれていた。これは topaz II の c 軸の長さが 1/3 になったと解釈し指数付けすることが出来、精密化による格子常数は斜方晶系  $a=4.7070(6)$ ,  $b=8.8828(4)$ ,  $c=2.7651(2)$ Å と求められた。Wunder ら (1993) により報告されている topaz I の体積と比べると約 2.2% 減少している。消滅則より空間群は Pna21 又は Pnma と推定された。c 軸の長さが 1/3 になるため、構造式を topaz I と同じく Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> と書くと  $Z=4/3$  となってしまう。しかし式を AX<sub>2</sub>(A=Al<sub>2</sub>/3Si<sub>1</sub>/3, X=O<sub>2</sub>/3OH<sub>1</sub>/3) と考えると  $Z=4$  となり矛盾はしない。この式は Al/Si の無秩序分布を要求する。topaz I では c 軸方向に八面体 2 個と四面体 1 個が繋がった 3 層構造になっているが、topaz II では Al/Si の無秩序化によりこれが 1 層になったと考えることができる。予備的な Rietveld 解析もこの構造を支持している。

NMR 分光法では topaz II は topaz I よりはるかにブロードな 1H, 29Si, 27Al MAS NMR ピークを示す。topaz II においては 1H MAS NMR からはより強い水素結合の存在が、また 1H, 29Si CP MAS NMR からは約 1/3 の Si が 6 配位位置を占めていることが分かった。一方 27Al MAS NMR からは少量の Al が 4 配位を占めていることが分かったが、核四極子相互作用のためにその定量的な見積もりは困難であった。これらの結果は X 線回折から得られた Al/Si の秩序無秩序化分布を支持し、さらにより詳しい局所構造の情報を与える。

Raman 分光による観察では、topaz II ではシャープなピークが見られず、topaz I を全体的にブロードにしたスペクトルを示す。これは OH 伸縮振動領域についても同じであり、OH 伸縮振動ピークはより低波数側へ広がっている。これはより強い水素結合があることを示唆し、NMR での観察と一致する。

以上の結果から topaz II は topaz I とは独立の相であり、その高圧相であると解釈できる。

S. Ono (1999) Contrib. Mineral. Petrol., 137, 83-89.

M.W. Schmidt et al. (1998) Am. Mineral., 83, 881-888.

B. Wunder et al. (1993) Am. Mineral., 78, 285-297.

X. Xue et al. (2006) Am. Mineral., in press.