

赤外分光法を使った緑泥石の高温高圧下でのその場観察

High temperature and high pressure infrared spectroscopy study of chlorite

野口 直樹

大阪市立大学理学研究科生物地球系専攻後期博士課程 3 回生

はじめに

沈みこみ帯は海洋プレートが上部マントルへ沈み込んでいく場所で、ここで形成される含水鉱物は上部マントルへの水素輸送を担う役割がある。緑泥石(chlorite)は沈み込み帯で形成される代表的な含水鉱物の一つで、その高圧下での物性は地球内部での水素循環を考えるうえで重要である。化学組成は $(M^{2+}_{6-x}M^{3+}_x)(Al_xSi_{4-x})O_{10}(OH)_8$ ($M^{2+}=Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}; M^{3+}=Al^{3+}, Fe^{3+}$) で表され、水素は構造中に OH 基として存在している。その結晶構造は 2:1 層 (タルク層) と水酸化層 (ブルーサイト層) が c 軸方向に交互に重なることによって構成される (図 1)。この 2 種類の層の重なり方の違いによって 6 種類のポリタイプ(polytype)が存在する (Shirozu and Bailey 1965)。この 6 種類のうち、天然で最も多く産出するのは Type-II b で、近年、この Type-II b の緑泥石を対象として、

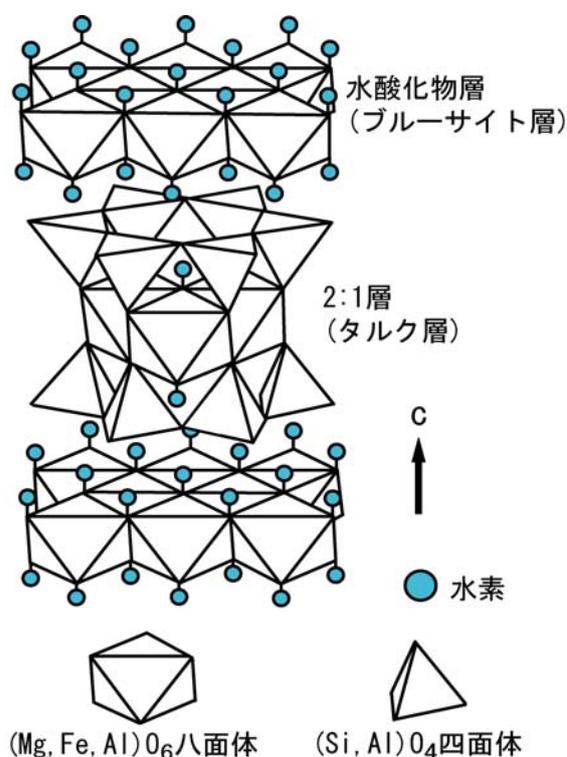


図 1 緑泥石の結晶構造 (OH 基の配向方向は c 軸に平行になるように単純化して描いている。)

常温高圧下での X 線回折実験(Welch and Marshal 2001; Welch et al. 2004)とラマン分光実験(Kleppe et al. 2003)が行われた。それらの結果は 9 GPa 前後の圧力で結晶構造の転移が起こることを示している。この圧力誘起の転移は可逆的なものであることと、転移の前後で層状の構造は保たれることが分かって

いる。しかし、結晶構造の変化の詳しい描像は分かっておらず、ポリタイプの変化（例えばⅡbからⅡa）で説明されるものなのか、または、原子の再配列を伴うものなのかは定かではない。そこで本研究ではこの圧力誘起の転移に関する知見を得るために、Type-Ⅱbの緑泥石を試料として、外熱式DAC（ダイヤモンドアンビルセル）を使い高温高压下での赤外吸収分光測定を行った。今回の実験では層間に働く水素結合の変化を知るためにOH基の伸縮振動に起因する吸収帯がある中赤外域の測定を行った。

実験

試料としてクリノクロア(clinochlore)組成の緑泥石; $(\text{Mg}_{4.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{1.1})(\text{Si}_{2.9}\text{Al}_{1.1})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (長崎県西彼鳥加産)を用いた。ポリタイプは粉末XRDによってType-Ⅱbであることを確認した。これを粉末にして錠剤に成型したものを砕いて、その破片を測定試料として用いた。試料は圧力媒体のフロリナート(FC-77; 3M Co.)と圧カスケールのルビーと共にDACの試料室に詰め込んだ。

DACはシリンダー型のものを使用した。加熱はダイヤモンドの周りに巻いたカンタル線ヒーターとシリンダーの周りにまいたスクエ

アヒーターを使って行われた。市販の温度制御ユニット(MODEL SU; CHINO Inc.)を使ってカンタル線ヒーターをPID制御することによって温度を調節した。

BL43IR 顕微分光ステーションに外熱式DACとレバー式加圧装置を設置し、検出器にMCTを用いて $1000\sim 6000\text{cm}^{-1}$ の範囲の透過吸収測定を行った。試料の正確な吸光度(absorbance)スペクトルを得るために、試料室内の試料のない部分を透過した光を参照光(reference)として用いた。実験の結果、常温で14GPaまでの吸収スペクトル(図2a)と 220°C で8GPaまでのスペクトルが得られた(図2b)。

結果と考察

図2aを見ると分かるように、6.5GPaまでのスペクトルと9.7GPa以上の圧力下でのスペクトルでは形状が異なる。これは、6.5GPaから9.7GPaまでの圧力範囲で冒頭で述べた結晶構造の転移が起きることを示している。6.5GPaまでのスペクトルには 3670cm^{-1} 付近にシャープで弱いピークが1つと、 3590cm^{-1} と 3440cm^{-1} 付近にブロードで強いピークが2つ認められる。

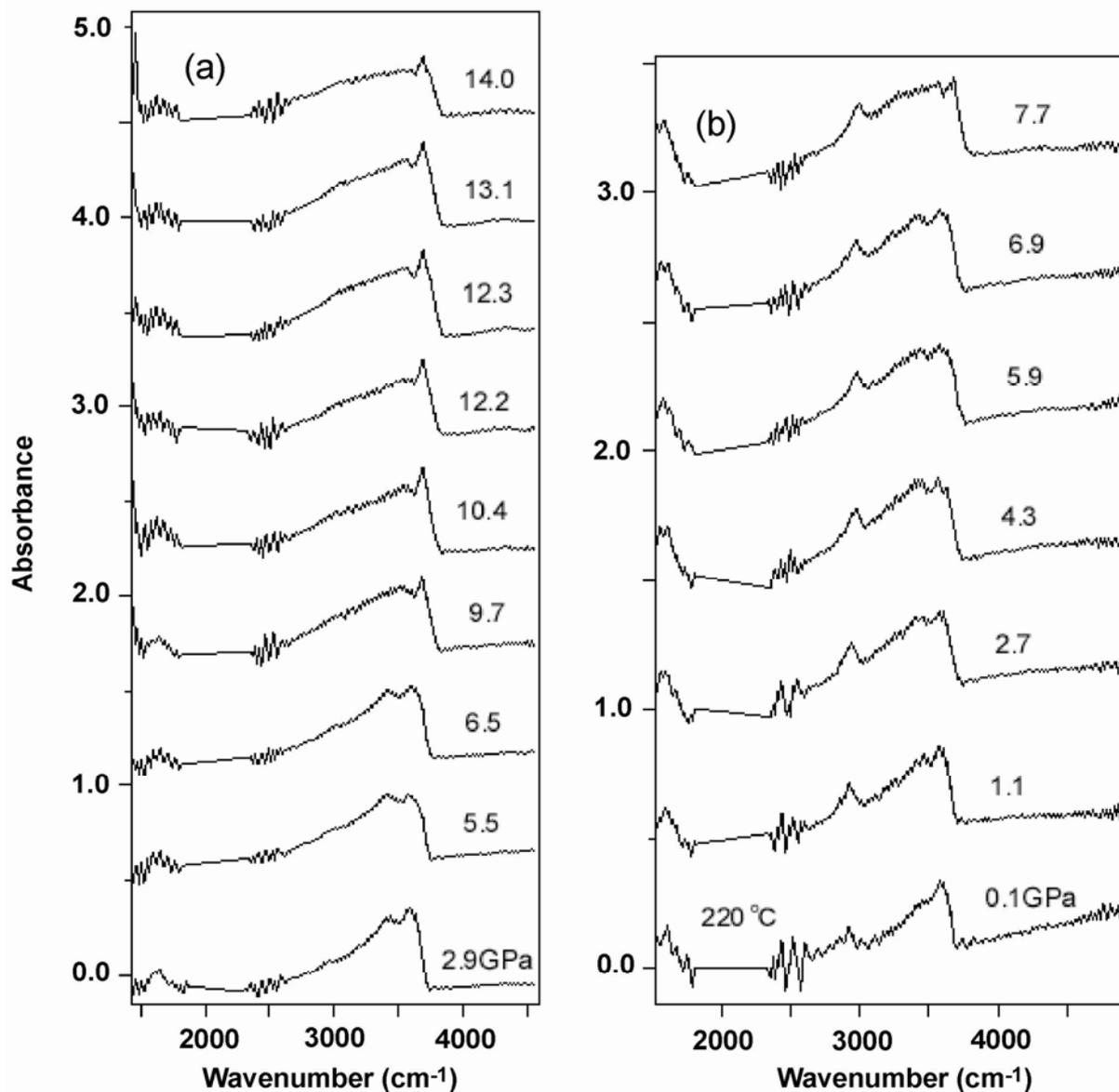


図2 緑泥石の赤外吸収スペクトルの圧力依存性

(a)常温高圧下でのスペクトル (b)220°Cで高圧下でのスペクトル

白水(1981)の緑泥石グループの系統的な研究によって、 3670cm^{-1} のピークは2:1層内のOH基の伸縮振動として帰属され、残り2つのピークは水酸化物層のOH基の伸縮振動として帰属される。水酸化物層のOH基伸縮振動のピークの分裂は、OH基が対向してい

る2:1層の2つ $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ 四面体に含まれるカチオンの種類の違いに起因する。 3590cm^{-1} のピークは対向する2つ四面体にカチオンとして Si^{4+} が入っているOH基の伸縮振動($\text{O-H}\cdots\text{O}(\text{SiSi})$)に、 3440cm^{-1} のピークは対向する2つ四面体に Si^{4+} と Al^{3+} が入っている

OH 基の伸縮振動 ($\text{O-H}\cdots\text{O}(\text{SiAl})$) にそれぞれ帰属される。これら 3 つのピークの 6.5GPa までの圧力依存性を調べると(図 3)、2:1 層のピークは正のシフトを示し、水酸化物層のピークは両方とも負のシフトを示す。これは圧力をかけることによって層間の距離が短くなり(Welch and Marshal 2001)、水酸化物層の OH 基と対向する 2:1 層の酸素原子との水素結合が強化されることを示している。

一方、9.7GPa 以上の圧力下でのスペクトルでは明瞭なピークが 2 つしか見られない(図 2a)。1 つは 3700cm^{-1} 付近のシャープなピークで、このピークの圧力依存性は 6.5GPa までの 2:1 層の圧力シフトと連続的なことから(図 3)、2:1 層の OH 基の伸縮振動に帰属されることが分かる。もう 1 つのピークは 2:1 層のピークより低波数側に現れており、水酸化物層のピークの 6.5GPa までの圧力シフトとは調和しない。これは 6.5GPa から 9GPa までの圧力範囲で水酸化物層の構造が変化したことを示している。このピークは $\text{O-H}\cdots\text{O}(\text{SiSi})$ のピークより低波数側に現れることから、水酸化物層の構造変化は水素結合の強化を伴うものであることが推測される。また、この新しいピークの低波数側に裾が広がっており、複数のピークが重なりあっている

ことが推測される。

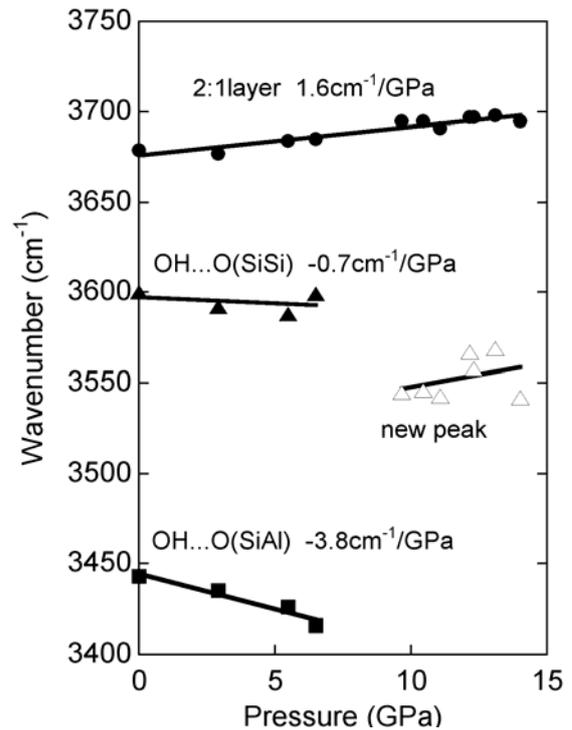


図 3 各ピークの圧力依存性

220°C での実験においては、常温の実験と同様に 7.7GPa でスペクトルの形状が変化する(図 2b)。このことから、220°C では 7GPa で水酸化物層の構造が変化する事が分かる。

まとめ

①これまでの研究で報告されているように(Welch et al. 2004; Kleppe et al. 2003)、Type-II b の緑泥石は常温下で 9GPa 前後の圧力で構造が変化する。この構造転移の前後では 2:1 層の構造は変化せず、水酸化物層の構造が変化し、水酸化物層の水素原子の再配列を

伴う。

化が起こる。

②220°C では 7GPa で水酸化物層の構造変

参考文献

白水 (1981) 鉱物学雑誌, 15 卷 23-31

Shirozu H, Bailey SW (1965) *American Mineralogist*, vol. 50 868-885

Kleppe AK, Jephcoat AP, Welch MD (2003) *American Mineralogist*, vol. 88 567-573

Welch MD, Marshal WG (2001) *American Mineralogist*, vol. 86 1380-1386

Welch MD, Kleppe AK, Jephcoat AP (2004) *American Mineralogist*, vol. 89 1337-1340