

## 赤外分光法を使った高温高压下の蛇紋石その場観察

### High temperature and high pressure infrared spectroscopy study of serpentine

野口 直樹

大阪市立大学大学院 理学研究科  
生物地球系専攻 後期博士課程 3 回生

#### 1.はじめに

沈み込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。蛇紋石(serpentine)は沈み込み帯で形成される代表的な含水鉱物の一つで、その高温高压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。蛇紋石の理想的な化学組成は  $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$  で表わされ、天然の蛇紋石は不純物として少量の Al と Fe を必ず含んでいる。水素は構造中に OH 基として存在している。MgO<sub>6</sub> 八面体層と SiO<sub>4</sub> 四面体層から成る 1:1 層が c 軸方向に重なることによって構成される (Fig. 1)。結晶中で水素原子は OH 基として八面体層に結合しており、Inner-OH と Outer-OH の 2 種類の配置がある。Inner-OH は四面体層の方を向いており、OH 基の軸は c 軸に垂直である (Mellini et al. 1982)。もう一方の Outer-OH は層間の方を向いており、四面体層基底の酸素原

子との間に弱い水素結合が働いており、Outer-OH の軸はアクセプターの基底酸素の方を向いて傾いている。Outer-OH の水素結合が 1:1 層間の結合を担っており、その結合強度が高温高压下での蛇紋石結晶の安定性を決定していると考えられる。

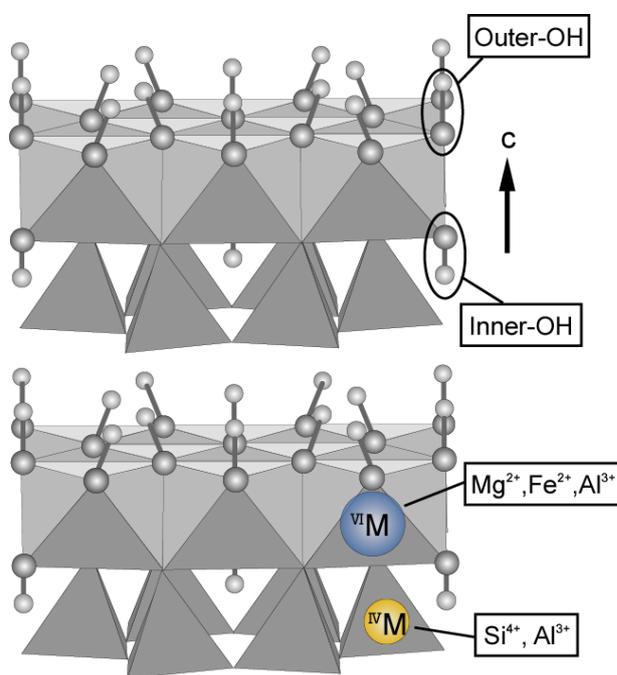


Figure 1. 蛇紋石の結晶構造

本研究では、蛇紋石の高温高压下での OH 基の水素結合の状態を知るために、赤外分光法

を使って高温高压その場観察実験を行った。試料として蛇紋石の多形(アンチゴライト, クリソタイル, リザルダイト)の中でも、高温下でも安定(Evans et al. 1976)なアンチゴライトを用いた。

また、これまでに行われた蛇紋石を試料とする高压 X 線回折実験(Meade and Jeanlotz 1991; Irifune et al. 1996)によって、蛇紋石の熱力学的安定領域を超える 10GPa 以上の圧力で非晶質化が起きることが報告されている。本研究では、この非晶質化が起きる温度圧力条件を確認し、赤外吸収スペクトルから非晶質化後の水素の状態を推測することも目的とした。

## 2. 実験方法

試料として京都府宮津産のアンチゴライト; $(\text{Mg}_{4.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{1.1})(\text{Si}_{2.9}\text{Al}_{1.1})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  を用いた。これを粉末にして測定試料として用いた。試料は圧力媒体の KBr と圧力スケールの  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ (Datchi et al. 1997)と共に DAC の試料室に詰め込んだ。

DAC はシリンダー型のもを使用した。加熱はダイヤモンドの周りに巻いたカンタル線コイルヒーターとシリンダーの周りにまいたバンドヒーターを使って行った。市販の温度制御ユニット(MODEL SU; CHINO Inc.)でカンタル線ヒー

ターを PID 制御することによって、DAC 試料室内の温度を一定に保持した。

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、HgCdTe 検出器を用いて  $1000\sim 6000\text{cm}^{-1}$  の範囲のスペクトルを測定した。測定法は透過吸収法で、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として用いた。

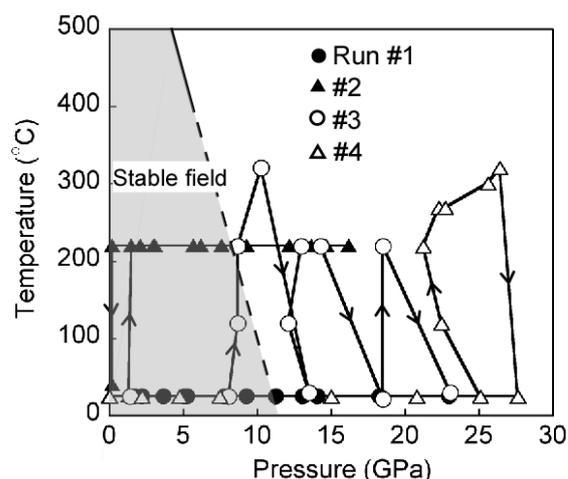


Figure 2. 実験の温度圧力条件

## 3. 結果

Fig. 2 に実験の温度圧力範囲を示す。温度は 20~320°C で、圧力は 27GPa までの赤外吸収スペクトルが得られた。300°C 25.6GPa で得られたスペクトルには非晶質化の兆候が見られた(後述)。それ以外のスペクトルには脱水分解や非晶質化といったような相転移を示すような急激

な変化はみられなかった。また、スペクトルの

温度と圧力に対する変化は可逆的であった。

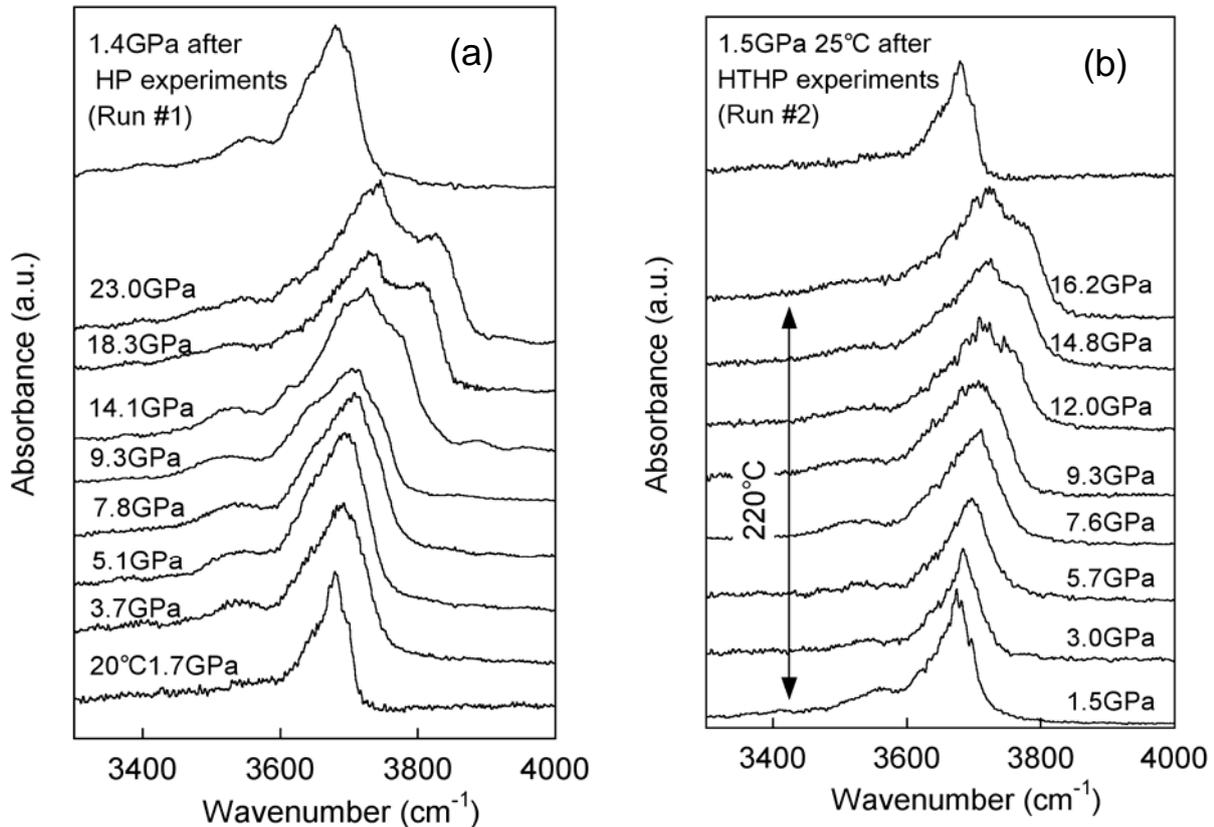


Figure 3. 高圧下でのアンチゴライトの赤外吸収スペクトル (a) は 20°C、(b) は 220°C でのスペクトル。

Fig. 3a と 3b に 20°C と 220°C の温度条件で得られたスペクトルを示す。OH 基の伸縮振動に起因する吸収バンドが 3400 ~ 3800cm<sup>-1</sup> の範囲に現れており、圧力が上がるのに従って吸収バンドの形状が連続的に変化していく様子が分かる。比較的低い圧力下でのスペクトルには、3545cm<sup>-1</sup> 付近の弱くブロードなバンドと 3700cm<sup>-1</sup> の強いバンドの 2 本のバンドが認められる。この 3700cm<sup>-1</sup> のバンドは複数のバンドが重なっており、高圧下ではそれらのバンドの圧力依存性の違いにより 3 本のバンドに分離する。

ここで、OH 基吸収バンドの帰属について考える。まず、3545cm<sup>-1</sup> のバンドは過去の研究によって不純物の Al<sup>3+</sup> の濃度に比例して吸光度が増大することが分かっており (Velde, 1980; Uehara and Shirozu, 1985)、このバンドは Si<sup>4+</sup> が Al<sup>3+</sup> に置換している四面体の基底酸素の直下にある Outer-OH (Outer-OH...O(AlSi)) の伸縮振動 (Fig. 4a, mode 1) に帰属される。リザルダイトの群論的な考察から赤外活性な OH 基伸縮振動の基準振動モードが 3 つあることが分かっている。その 3 種類のモードについて説明すると、

(1)隣り合う Outer-OH が逆位相で伸縮するモード(Fig. 4b, mode 2)、(2)Outer-OH が全て同位相で

伸縮するモード(Fig. 4b, mode 3)、

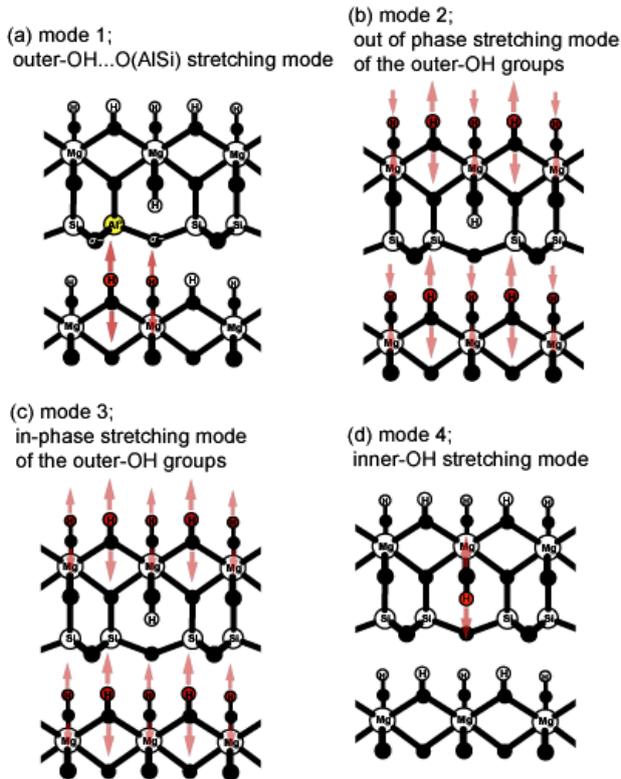


Figure 4. 蛇紋石の OH 基伸縮振動モード

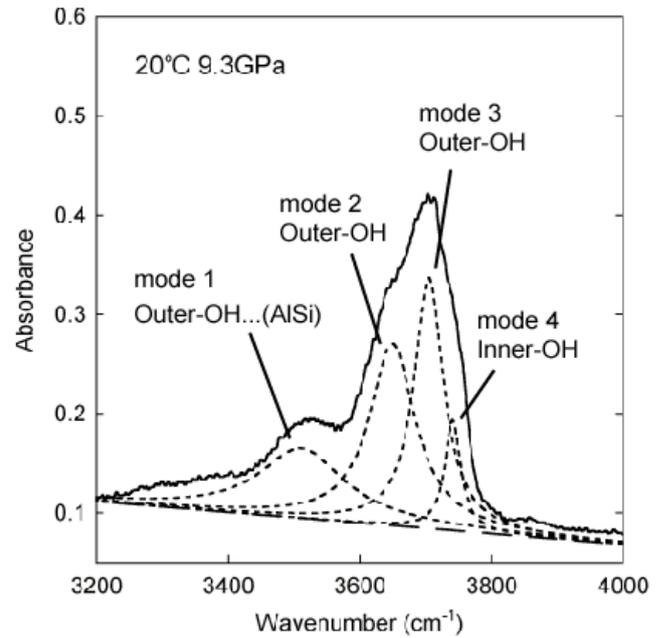


Figure 5. Lorentzian 関数によるピーク分離

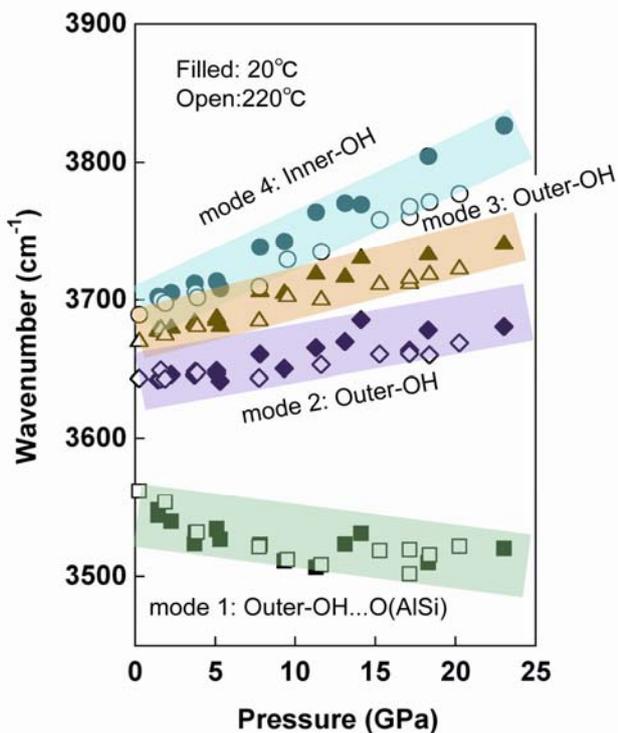


Figure 6. OH 伸縮振動モードの圧力依存性

(3)Inner-OH の伸縮振動(Fig. 4d, mode 4)である。3700 $\text{cm}^{-1}$ に重なっている3本のバンドはそれぞれ、mode 2~mode 4の基準振動モードに帰属されると考えられる。Balan et al.(2002)は第一原理計算によってリザルダイトの赤外吸収スペクトルを求めており、その結果によれば、3つの基準振動モードの振動数は mode 2→mode 3→mode 4の順に大きくなる。また、mode 3の吸収バンドの吸光度は大きく、mode 1とmode 2の吸収バンドの吸光度は小さいことが分かっている。これらの特徴を基に3本の吸収バンド

の帰属を行うと、低波数側から mode 2, mode 3, mode 4 になる。

各吸収バンドの中心波数の圧力依存性を決定するためにピークフィット分析を行った。GRAMS/AI(Thermo Galactic Co.)を使い、ローレンツィアン関数を各バンドにフィットさせてピーク分離した(Fig. 5)。各バンドの中心波数の圧力依存性を Fig. 6 に示す。Outer-OH...O(AlSi)の伸縮振動のバンドは負の圧力依存性を示すのに対して、その他のバンドは正の圧力依存性を示している。また、常温と 220°Cの吸収バンドの圧力依存性を比較すると 220°Cのほうが若干、圧力依存性が小さいことが分かる。

#### 4. 考察

##### Outer-OH の高圧下での挙動

ここでは、実験で得られたデータを基に Outer-OH の高圧下での挙動について考察する。アクセプターと水素間の距離(OH...O)が縮まると、その OH 基の伸縮振動の波数は小さくなるという関係がある (Nakamoto et al. 1956)。つまり、OH 基伸縮振動の波数が小さいほど水素結合が強いといえる。この水素結合と波数の関係を踏まえると、Outer-OH の 2 つの基準振動モードが正の圧力依存性をもつことは、高圧下において Outer-OH の水素結合が強化されないこと

を意味することが分かる。Mellini and Zanazzi (1989)によるリザルダイトの単結晶高圧X線回折実験の結果は蛇紋石の圧縮機構は層間距離の短縮がメインであることを示している。高圧下においてアンチゴライトの層間距離は短縮し、それに伴って、Outer-OH の水素結合のドナーとアクセプターである八面体層の酸素と四面体層基底の酸素間の距離(O...O)は大幅に縮むはずである。高圧下で Outer-OH の水素結合が強化されないのは、ドナーとアクセプター間の距離 (O...O) が縮んでも水素結合距離 (OH...O)は縮まないことを意味している。つまり、高圧下で層間距離 (O...O)が縮むと、Outer-OH は OH...O 距離を保ったまま、水素が基底酸素へ近くなるように OH 基の軸を傾けることになる(Fig. 7)。このような OH 基の高圧下での挙動は、クリノクロア (clinochlore,  $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ , 層状珪酸塩鉱物)の層間の OH 基でも報告されている(Kleppe et al. 2003)。

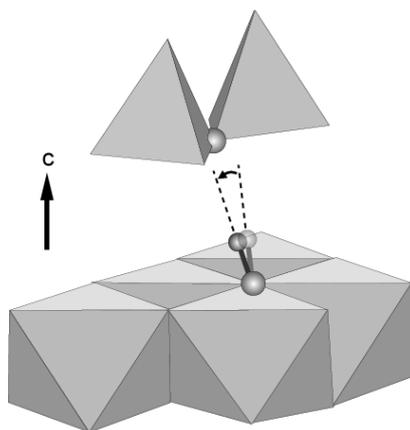


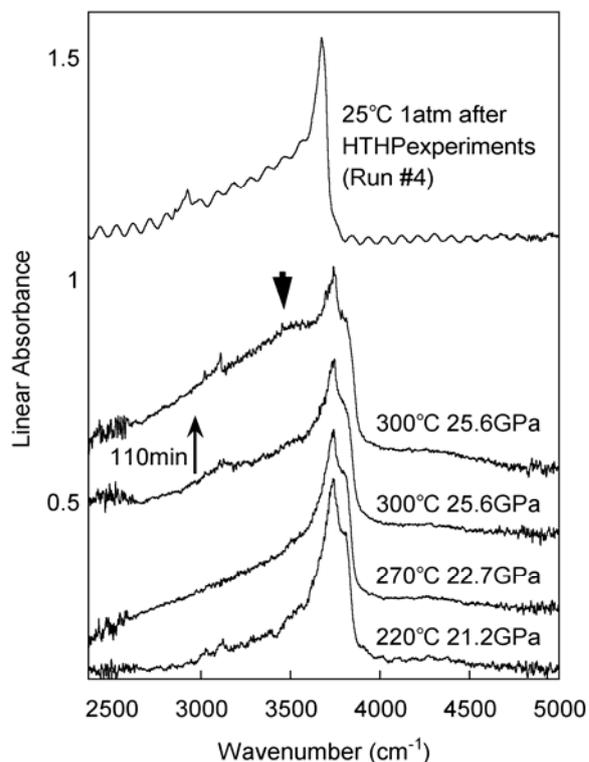
Figure 7. 高圧下での Outer-OH の挙動

## 誘起非晶質化について

300°C 25.6GPa の温度圧力条件で得られたスペクトルには  $3500\text{cm}^{-1}$  をピークを中心とするブロードな吸収バンドが現れた (Fig. 8)。しばらくこの温度圧力条件で保持していると、このバンドの吸光度が増加しはじめた。2 時間程保持すると吸光度の増加が止まった。この 300°C 25.6GPa という温度圧力は X 線回折実験 (Irifune et al. 1996) によって蛇紋石の非晶質化が確認されている温度圧力条件と同じである。よって、このブロードな吸収バンドはアンチゴライトの非晶質化した部分に含まれる OH 基に起因すると考えられる。 $3740\text{cm}^{-1}$  の OH 基伸縮振動に起因するピークは残り続けるため、結晶構造の一部が非晶質化していると考えられる。また、水分子の OH 伸縮と変角の結合音に起因する吸収バンドが現れる  $4000\sim 6000\text{cm}^{-1}$  の範囲にはピークは確認できなかった。このことから水分子は生成されずに非晶質化後も水素は OH 基として存在していることが分かる。

温度を室温に戻した後に、減圧する過程でも赤外吸収測定を行った。安定領域の圧力 ( $\sim 10\text{GPa}$ ) になると非晶質化に起因するピークは吸光度が減少しはじめ、実験後の常温常圧下でのスペクトルは実験前のスペクトルとほとんど同じになった。これは、高圧下では非晶質の

状態であるアンチゴライトが安定領域まで圧力が下がると再結晶し始めることを示している。このようにアンチゴライトの圧力誘起非晶質化は可逆的であることが分かった。



**Figure 8.** 非晶質化前のアンチゴライトの赤外吸収スペクトル(220°C21.2GPa, 270°C22.7GPa,) と非晶質化中のスペクトル  
図中も矢印は非晶質化に起因する吸収バンドを示している。

## 参考文献

- Balan E, Saitta AM, Mauri F, Lemaire C, Guyot F (2002) *Am. Mineral.*, **87**, 1286-1290
- Datchi F, LeToullec R, Loubeyre P (1997) *J.Appl.Phys.*, **81**, 3333-3339
- Evans BW, Johannes W, Oterdoom H, Tommsdorff V (1976) *Schweiz.Mineral.Petrogr.Mitt.*, **56**, 79-93
- Irifune T, Kuroda K, Funamori N, Uchida T, Takehito Y, Inoue T, Miyajima N (1996) *Science*, **272**, 1468-1470
- Kleppe AK, Jephcoat AP, Welch MD (2003) *Am.Mineral.*, **88**, 567-573
- Meade C, Jeanloz R (1991) *Science*, **252**, 68-70
- Mellini (1982) *Am.Mineral.*, **67**,587-598
- Mellini M, Zanazzi PF (1989) *Eur.J.Mineral.*, **1**, 13-19
- Nakamoto K, Margolis M, Rundel RE (1955) *J.Am.Chem.Soc.*, **77**, 6480-6486
- Uehara S, Shirozu H (1985) *Mineral.J.*, **12**, 299-318
- Velde B (1980) *Phys.Chem.Min.*, **6**, 209-220