

平成 21 年 5 月 23 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18540478
 研究課題名 (和文) アルミニウムを含む下部マントル鉱物の結晶構造および熱力学安定性
 研究課題名 (英文) Crystal structures and thermodynamic stability of aluminum bearing Earth's lower mantle minerals
 研究代表者
 梶谷 浩 (KOJITANI HIROSHI)
 学習院大学・理学部化学科・助教
 研究者番号：60291522

研究成果の概要：地球下部マントルの主要鉱物であると考えられている MgSiO_3 ペロブスカイト中において、アルミニウムの固溶により酸素欠陥が生じる可能性があることを結晶構造の解析から示した。また、海洋底が地球深部に沈み込んだ時に安定相として現れると考えられているカルシウムフェライト相や六方晶相について、安定に存在する圧力温度領域や熱化学データの決定がなされた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	900,000	0	900,000
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	720,000	4,020,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：下部マントル、ペロブスカイト、カルシウムフェライト、アルミニウム、超高压、六方晶相、結晶構造、熱力学

1. 研究開始当初の背景

地球下部マントルにおいて、アルミニウム成分のほとんどは主要鉱物の一つである MgSiO_3 ペロブスカイトに分配されると考えられている。従来、 MgSiO_3 ペロブスカイト中のアルミニウムの置換は、チェルマク型の置換様式 $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ のみにより扱われてきた。ところが、酸素欠陥型の置換様式 $2\text{Si}^{4+} = 2\text{Al}^{3+} + \text{V}_\square$ を示唆する化学組成を持った Al 含有 MgSiO_3 ペロブスカイトの合成が可能であることが判明した。アルミニウムの置換により MgSiO_3 ペロブスカイト中に酸素欠陥が生じる場合には、その酸素欠陥が物性に大きく影響を及ぼす可能性が示唆されていた。このため、化学組成だけではなく、もっと直接的に酸素欠陥の存在を支持する証拠を示す必要があった。

海洋底を形成している中央海嶺玄武岩を下部マントルの圧力温度条件下で保持すると、カルシウムフェライト相や六方晶相

が現れる。それらは結晶構造中に大きな陽イオン席を持つことから、下部マントル上層部における Na^+ や K^+ のホスト相と考えられている。カルシウムフェライト相においては、 MgAl_2O_4 や NaAlSiO_4 端成分についての結晶構造、高压相関係や体積弾性率が分かっているのみであり、固溶体として扱った場合の高压相関係や NaAlSiO_4 成分の最大固容量に関する情報はほとんど得られていなかった。六方晶相に至っては、 $\text{NaMgAl}_3\text{SiO}_8$ や $\text{KMg}_2\text{Al}_3\text{SiO}_{12}$ 端成分の結晶構造すらきちんと精密化されていない状況であった。

2. 研究の目的

(1) MgSiO_3 ペロブスカイトにおけるアルミニウムの置換メカニズムの解明

MgSiO_3 ペロブスカイト中におけるアルミニウムの置換において、もし、チェルマク型置換様式だけでなく本当に酸素欠陥型の置

換様式が存在しているなら、結晶構造にそれが反映されていることが期待される。このことから、チェルマク置換型のみと酸素欠陥型置換を含む 2 種類の Al 含有 MgSiO_3 ペロブスカイトについて結晶構造の詳細を比較することにより、 MgSiO_3 ペロブスカイト中でのアルミニウムの置換メカニズムを明らかにすることを目的とした。

(2) NaAlSiO_4 – MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_4 系カルシウムフェライトの高圧相関係および熱力学的性質の決定

海洋底を形成している玄武岩の高圧相に現れるカルシウムフェライトの化学組成は、 NaAlSiO_4 – MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_4 三成分系で単純化することができる。そこで、 NaAlSiO_4 – MgAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_4 、および NaAlSiO_4 – Mg_2SiO_4 のそれぞれの二成分系において高圧相関係を明らかにし、最終的に三成分系におけるカルシウムフェライト相の安定領域を決定することを目的とした。また、過半数を占める固溶端成分の NaAlSiO_4 カルシウムフェライトについては、その定圧熱容量を測定し、熱量測定できない温度領域についてキーファーモデルを用いた理論計算により定圧熱容量を推定する。得られた定圧熱容量からエントロピーの決定も行う。

(3) 六方晶相の結晶構造についての検討

CaAl_2O_4 – MgAl_2O_4 系においては CaAl_2O_4 : $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1 : 2$ (モル比) の化学組成で、一方 NaAlSiO_4 – MgAl_2O_4 系においては NaAlSiO_4 : $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 1 : 1$ (モル比) の化学組成で六方晶相が合成されることが知られていた。後者では、比較的小さなイオン半径を持つ Mg^{2+} と同じイオン席に Na^+ が入ることが要請される。しかしながら、 Na^+ のイオン半径を考慮すると Mg^{2+} と同じイオン席に収容されるとは考え難い。そこで、それらの六方晶相について構造精密化を行い、六方晶相の結晶構造の詳細について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) MgSiO_3 ペロブスカイトにおけるアルミニウムの置換メカニズムの解明

酸素欠陥型の置換のみを想定して 5mol% および 10mol% のアルミニウムを MgSiO_3 ペロブスカイトにドーブした試料、さらにチェルマク置換のみを考慮して MgSiO_3 ペロブスカイトにアルミニウムを 5mol% および 10mol% ドーブした試料を川井式高圧発生装置を使用することにより高圧合成した。

高圧合成したそれぞれの試料について、エ

ネルギー分散型分光器付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) により組成分析を行い、また X 線回折装置により粉末 X 線回折プロファイルを取得した。得られた X 線回折プロファイルを用いて、リートベルト法により結晶構造の精密化が行われた。

(2) NaAlSiO_4 – MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_4 系カルシウムフェライトの高圧相関係および熱力学的性質の決定

① MgAl_2O_4 – Mg_2SiO_4 系高圧相関係

全体の組成が MgAl_2O_4 : $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 90:10$, $78:22$, $70:30$, $50:50$ (モル比) となるように調製された MgO , SiO_2 , Al_2O_3 の混合物を出発物質とした。川井式高圧発生装置を用いることにより 1600°C で $20\sim 27$ GPa の圧力範囲において出発試料を 3 時間保持し、急冷後常圧下に回収した。回収試料は、微小領域 X 線回折装置および SEM-EDS による組成分析により相の同定を行った。

② NaAlSiO_4 – MgAl_2O_4 系高圧相関係

MgAl_2O_4 : $\text{NaAlSiO}_4 = 0:100$, $10:90$, $20:80$, $30:70$, $33:67$, $40:60$, $50:50$, $60:40$, $70:30$, $80:20$ (モル比) となるような MgAl_2O_4 スピネルと NaAlSiO_4 カーネギーアイトの混合物を出発物質とした。①と同様にして、出発物質を 1600°C , $12\sim 27$ GPa の圧力範囲で $1\sim 3$ 時間保持後、急冷回収した。回収試料は、微小領域 X 線回折装置および SEM-EDS による組成分析により相の同定を行った。

③ NaAlSiO_4 カルシウムフェライトの熱力学パラメータの決定

NaAlSiO_4 カルシウムフェライト単相で高圧合成した試料について、DSC 測定により定圧熱容量を決定した。測定温度範囲 $-150\sim 130^\circ\text{C}$ 以外の温度における定圧熱容量については、実測の定圧熱容量、ラマンおよび IR 分光測定の測定データに基づきキーファーモデルにより計算を行った。得られた熱容量から室温でのエントロピーが推定された。

④ MgAl_2O_4 系の高圧高温相関係

MgAl_2O_4 スピネルを出発物質として、圧力 $18\sim 27$ GPa、温度 $1400\sim 2500^\circ\text{C}$ の領域において、急冷法による高圧高温実験を行った。回収試料は微小領域および粉末 XRD と SEM-EDS により相の同定を行った。

この実験で発見された新しい高圧相については、*ludwigite* の結晶構造を変型した構造モデルを使用することによりリートベルト解析を行った。

(3) 六方晶相の結晶構造についての検討

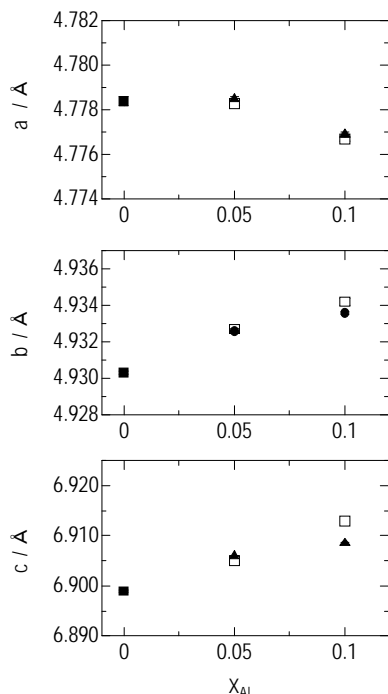
Na_{1.5}Mg_{1.5}Al_{4.5}Si_{1.5}O₁₂ 六方晶相は、MgAl₂O₄スピネル:NaAlSiO₄カーネギーアイト = 1:1 (モル比)の混合試料を出発物質として18 GPa, 1600°Cで2時間保持して合成した。また、KMg₂Al₅SiO₁₂ 六方晶相は、KMg₂Al₅SiO₁₂組成のゲルを出発物質として20 GPa, 1500°Cで1時間保持し合成した。

高压合成したそれぞれの試料について粉末X線回折測定を行い、X線回折プロファイルを取得した。そして、得られたX線回折プロファイルを用いてリートベルト解析を行い、Na_{1.5}Mg_{1.5}Al_{4.5}Si_{1.5}O₁₂およびKMg₂Al₅SiO₁₂六方晶相の結晶構造を精密化した。決定された結晶構造は、既知のCaMg₂Al₆O₁₂六方晶相のものと比較された。

4. 研究成果

(1) MgSiO₃ペロブスカイトにおけるアルミニウムの置換メカニズムの解明

リートベルト解析の結果、格子定数において**b**軸と**c**軸の長さはアルミニウムの固溶量増加に伴い増加するが、**a**軸長は減少することが明らかになった。酸素欠陥が予想される組成の試料とチェルマク置換のみの試料の格子定数を比較すると、**a**軸では差が見られないが、**b**軸と**c**軸においては有意の差で酸素欠陥が予想される試料の方がチェルマク置換のみによる試料よりも同じアルミニウム含有量でより短くなることが示された。さらに、ペロブスカイト構造の骨格を形成しているSiO₆八面体について、Si-O原子間距離やSiO₆八面体同士の結合角などの詳細に関しても比較を行った。その結果、酸素欠陥を含むと予想される試料とチェルマク置換のみによる試料との間には測定誤差を超える違いが見られた。精度良く精密化された結晶構造の比較より導かれる結果は、MgO成分が過剰な組成で合成されたアルミニウム含有MgSiO₃ペロブスカイト中に、酸素欠陥型の置換が存在することを強く支持する。



組成分析の結果、アルミニウムを約5mol%と10mol%含むMgSiO₃ペロブスカイトの組成はそれぞれMg_{0.99}Al_{0.05}Si_{0.96}O_{2.99}およびMg_{0.96}Al_{0.10}Si_{0.94}O_{2.99}と求められた。これらの組成は、酸素欠陥型置換によるアルミニウムの最大固溶量が3mol%であることを示している。地球下部マントルでは、MgSiO₃ペロブスカイトは岩塩型MgOと共存していると考えられているため、下部マントルを構成しているペロブスカイト相中にも酸素欠陥が存在することが可能であること、そして酸素全体の0.3%までは酸素欠陥ができて得ることが示唆される。

(2) NaAlSiO₄-MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄系カルシウムフェライトの高压相関係および熱力学的性質の決定

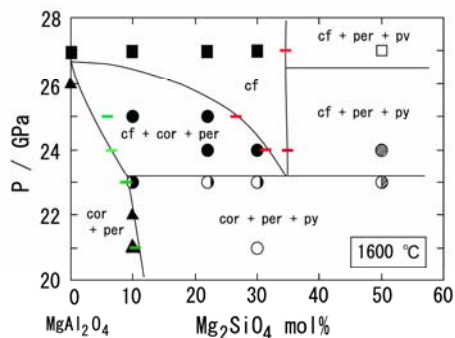
①MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄系高压相関係

MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄系においてMg₂SiO₄成分が50mol%までの16000°Cにおける高压相関係を明らかにした。23 GPaより低い圧力では、[MgO + Al₂O₃]または[MgO + Al₂O₃ + ザクロ石]の相組み合わせが安定であるが、23 GPaを超えるとカルシウムフェライト相が出現する。MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄カルシウムフェライト固溶体単相において、Mg₂SiO₄成分のMgAl₂O₄カルシウムフェライトへの最大固溶量は35mol%と決定された。Mg₂SiO₄成分が多く含まれる程より低圧で安定となることも分かった。

Mg₂SiO₄成分の固溶度が異なるいくつかのMgAl₂O₄-Mg₂SiO₄カルシウムフェライト固溶体について格子定数を決定し、求められた体積を外挿することにより仮想的なMg₂SiO₄カルシウムフェライトの体積(36.49(2) cm³/mol)を推定した。この体積は、MgSiO₃

Fig. 1. 酸素欠陥型及びチェルマク置換型Al-MgSiO₃ペロブスカイトの格子定数とAl固溶量の関係. ▲酸素欠陥型, □チェルマク置換型, ■純粋なMgSiO₃

ペロブスカイト + MgOのものよりも大きいため、Mg₂SiO₄カルシウムフェライトがMg₂SiO₄系の高压相として安定に存在できないことへの説明を与えた。



② NaAlSiO₄-MgAl₂O₄系高压相関係

この系のカルシウムフェライト相は、MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄系よりもさらに低压側の約 16 GPa以上の圧力で出現する。NaAlSiO₄カルシウムフェライトへのMgAl₂O₄成分の最大固溶量は約 30mol%である。そのMgAl₂O₄成分の最大固溶量は、圧力の増加に伴って僅かであるが増加する傾向が見られた。

過去の実験において、NaAlSiO₄ : MgAl₂O₄ = 1:1 (モル比)、即ちMgAl₂O₄成分が 50mol% のところで六方晶相が形成されることが知られていたが、六方晶相はこの系においてMgAl₂O₄成分で 46~70mol%の領域において固溶体を形成することが分かった。本実験の圧力範囲において固溶範囲の圧力依存性はほとんどみられない。

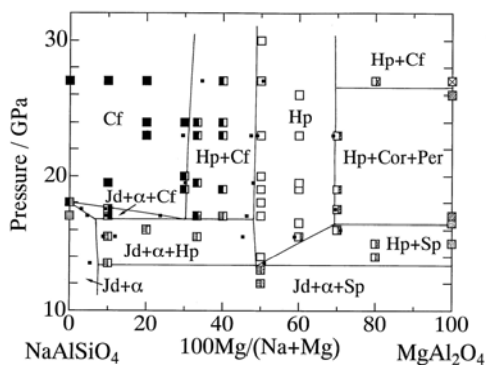


Fig. 3. NaAlSiO₄-MgAl₂O₄系高压相関係実験結果(1600°C)

③ NaAlSiO₄カルシウムフェライトの熱力学パラメータの決定

NaAlSiO₄カルシウムフェライトの定圧熱容量が、DSC測定により 120~400 Kの温度範囲において 1~1.5%の測定精度で決定された。

120 Kより低温側は測定装置の問題により、また約 600 K以上の高温側ではNaAlSiO₄カルシウムフェライト結晶が壊れるために定圧

熱容量を測定することができなかった。そこで、キーマーモデルに従って格子振動の状態密度分布をモデル化することにより、0 Kから 2500 Kまでの定圧熱容量を計算した。ここで、格子振動の状態密度分布は、本研究によるラマンスペクトルおよび赤外線吸収(IR)スペクトルのデータに基づき、かつ実測の定圧熱容量を再現するようにモデル化された。なお、2つの分光測定結果から、ピークのブロードニングが観測されたことから、SiとAlは同じイオン席においてランダム

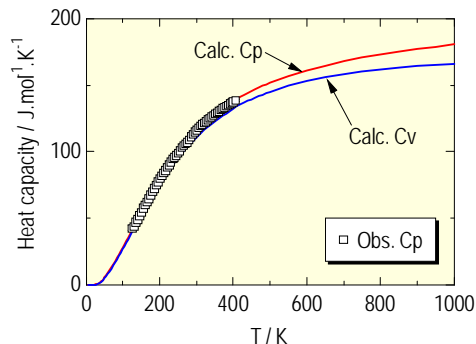


Fig. 4. NaAlSiO₄カルシウムフェライトの定圧熱容量測定結果および、キーマーモデル計算結果

に分布していることが示唆された。

計算によって求められた 0 Kからの定圧熱容量を用いて、NaAlSiO₄カルシウムフェライトの 298 Kにおける格子振動寄与によるエントロピーが 85.9 J/mol·Kと推定された。SiとAlのランダム分布による配置のエントロピー (11.5 J/mol·K)と併せると、25°CにおけるNaAlSiO₄カルシウムフェライトのエントロピーは 97.4 J/mol·Kと得られた。これらの熱化学パラメータは、カルシウムフェライト相の安定性を熱力学的に議論する際に用いられる。また、分光測定を用いた手法は、ダイヤモンドアンビルを使用した高压その場観察実験にも適用できることから、今後の急冷回収不可能な超高压物質における熱力学パラメータ決定に有効であろう。

④ MgAl₂O₄系の高压高温相関係

MgAl₂O₄は地球上部マントル岩石中のスピネル相やマントル深部に沈み込む海洋プレートに存在していると考えられているカルシウムフェライト相の主要成分であり、また、材料物質としても重要である。本研究では、今まで多くの研究者が高压高温実験を行っているにも関わらず、空白のままとなっていた圧力温度領域における相関係が明らかになった。特に、Mg₂Al₂O₅組成を持つ新しい相が発見されたことは注目に値する。これら

で、そのような化学組成を持つ物質が報告された例は無かったからである。2000°C以上の温度において、 $MgAl_2O_4$ スピネルは約 20 GPa で $Mg_2Al_2O_5 + Al_2O_3$ に分解し、さらに約 26 GPa以上で構造が未知の $MgAl_2O_4$ 組成を持つ新しい相に相転移することが分かった。

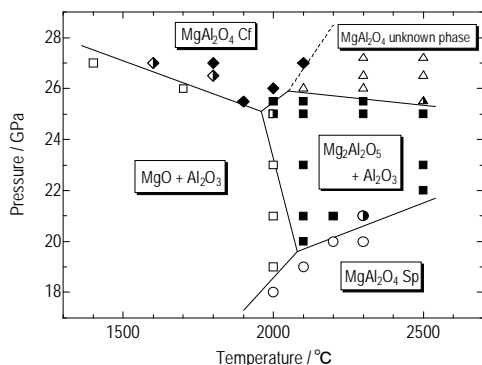
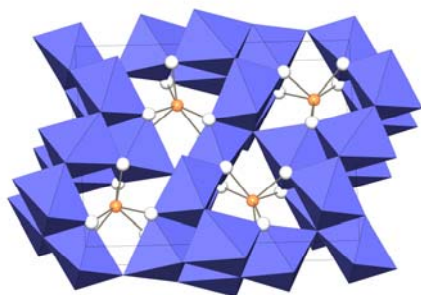


Fig. 5. $MgAl_2O_4$ 系高压高温相関係実験結果

新 $Mg_2Al_2O_5$ 相については、ludwigite (Mg, Fe^{2+}) $_2(Al, Fe^{3+})BO_5$ の結晶構造を少しだけ変型させた構造モデルを用いてリートベルト解析を行うことにより、構造が精密化された。格子定数は $a = 9.3710(6)$, $b = 12.1952(6)$, $c = 2.7916(2)$ Åと決定された。密度は $\rho_{calc} = 3.801(1)$ g/cm³と求められた。得られた結晶構造は、カルシウムフェライトや六方晶相のものにかなり類似している。特徴的なのは、Mgが三角柱型をした酸素6配位の配位多面体席に収容されていることである。 $A_2B_2X_5$ 型や AB_2X_4 型の高压化合物の結晶構造について、



新たな展開が期待される。

Fig. 6. 新 $Mg_2Al_2O_5$ 高压相の結晶構造

(3) 六方晶相の結晶構造についての検討

$Na_{1.5}Mg_{1.5}Al_{4.5}Si_{1.5}O_{12}$ 六方晶相と考えられてきた高压物質に関しては、リートベルト解析の結果、従来の報告通り六方晶相の結晶構造を持つことが妥当であると確認された。また、 Na^+ の一部は Mg^{2+} と同じ陽イオン席に収容される。その陽イオン席は、酸素6配位の八面体型多面体ではなく三角柱型の酸素6

配位多面体である。このことが、 Na^+ の Mg^{2+} との置換を可能にしていると予想される。

また、 $KMg_2Al_5SiO_{12}$ 組成の六方晶相のリートベルト解析の結果、 Al^{3+} の一部が Si^{4+} に置換されることにより $(Al, Si)O_6$ 八面体が小さくなるが、その影響を比較的イオン半径の大きな K^+ が相殺することにより結晶構造を安定化していることが明らかになった。天然玄武岩の高压高温実験において、より多くの K^+ の存在がカルシウムフェライト相よりむしろ六方晶相を安定にすることが報告されており、本研究の結果はそれを裏付けるものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7件)

H. Kojitani, Y. Wakabayashi, Y. Tejima, C. Kato, M. Haraguchi, M. Akaogi, High-pressure phase relations in $Ca_2AlSiO_{5.5}$ and energetics of perovskite-related compounds with oxygen defects in the $Ca_2Si_2O_6$ - $Ca_2Al_2O_5$ join, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 173, 349-353, 2009, 査読有

A. Enomoto, H. Kojitani, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa, High-pressure transitions in $MgAl_2O_4$ and a new high-pressure phase of $Mg_2Al_2O_5$, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 389-395, 2009, 査読有

M. Akaogi, M. Haraguchi, M. Yaguchi, H. Kojitani, High-pressure phase relations and thermodynamic properties of $CaAl_4Si_2O_{11}$ CAS phase, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 173, 1-6, 2009, 査読有

A. Ono, M. Akaogi, H. Kojitani, K. Yamashita, M. Kobayashi, High-pressure phase relations and thermodynamic properties of hexagonal aluminous phase and calcium-ferrite phase in the systems $NaAlSiO_4$ - $MgAl_2O_4$ and $CaAl_2O_4$ - $MgAl_2O_4$, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, Doi:10.1016/j.pepi.2008.07.028, 2008, 査読有

H. Kojitani, R. Hisatomi, M. Akaogi, High-pressure phase relations and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system $MgAl_2O_4$ - Mg_2SiO_4 , *American Mineralogist*, 92, 1112-1118, 2007, 査読有

H. Kojitani, T. Katsura, M. Akaogi, Aluminum substitution mechanisms in

perovskite-type MgSiO_3 : an investigation by Rietveld analysis, *Physics and Chemistry of Minerals*, 34, 257-267, 2007, 査読有

J.F. Stebbins, L.S. Du, K. Kelsey, H. Kojitani, M. Akaogi, S. Ono, Aluminum substitution in stishovite and MgSiO_3 perovskite: High-resolution ^{27}Al NMR, *American Mineralogist*, 91, 337-343, 2006, 査読有

[学会発表] (計 12 件)

①榎本彰人、 MgAl_2O_4 の高圧相転移、日本地球惑星科学連合 2008 年大会、2008 年 5 月 25 日、幕張メッセ国際会議場

②糀谷浩、新 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 高圧相の結晶構造モデル、日本鉱物科学会 2008 年年会、2008 年 9 月 22 日、秋田大学手形キャンパス

③赤荻正樹、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 CAS 相の高圧安定領域、日本鉱物科学会 2008 年年会、2008 年 9 月 20 日、秋田大学手形キャンパス

④糀谷浩、 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 組成を持つ新高圧相の結晶構造、第 49 回高圧討論会、2008 年 11 月 14 日、姫路商工会議所

⑤赤荻正樹、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-NaAlSiO}_4$ 系の高圧相平衡：カルシウムフェライト相と六方晶相の関係、第 49 回高圧討論会、2008 年 11 月 13 日、姫路商工会議所

⑥原口摩衣子、 $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}\text{-NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ 系 CAS 固溶体の高温高圧実験及び熱量測定、第 49 回高圧討論会、2008 年 11 月 12 日、姫路商工会議所

⑦塚本翔一、Na, Mg を含むカルシウムフェライト型及びガーネット型珪酸塩高圧相、第 49 回高圧討論会、2008 年 11 月 12 日、姫路商工会議所

⑧ H. Kojitani, A New High-pressure Phase with $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ Composition, *American Geophysical Union 2008 Fall Meeting*, 2008 年 12 月 19 日, Moscone Center, San Francisco, U.S.A.

⑨糀谷浩、 $\text{CaSiO}_3\text{-CaAlO}_{2.5}$ 系における高圧相関係および酸素欠陥を伴うペロブスカイト関連化合物の熱量測定、日本地球惑星科学連合大会 2007 年大会、2007 年 5 月 20 日、幕張メッセ国際会議場

⑩榎本彰人、 MgAl_2O_4 の高温高圧相転移、第 48 回高圧討論会、2007 年 11 月 20 日、倉吉パークスクエア

⑪原口摩衣子、高温高圧実験及び熱量測定による $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ の高圧相平衡関係、第 48 回

高圧討論会、2007 年 11 月 20 日、倉吉パークスクエア

⑫糀谷浩、 $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$ 組成を持つ新高圧相の結晶構造モデル、日本鉱物学会 2007 年年度年会、2007 年 9 月 23 日、東京大学本郷キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

糀谷 浩 (KOJITANI HIROSHI)
学習院大学・理学部化学科・助教
研究者番号：60291522

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

赤荻 正樹 (AKAOGI MASAKI)
学習院大学・理学部化学科・教授
研究者番号：30126560