



含水亜鉛ケイ酸塩高圧相 A の構造解析

神崎 正美¹, 薛献宇¹, Jianjun Jiang^{1,2}

¹岡山大学 惑星物質研究所 ²現プリンストン大学 地球科学科

キーワード：含水亜鉛ケイ酸塩，構造解析，高圧相，圧力誘起構造変化

1. 背景と研究目的

含水 Mg ケイ酸塩相には、humite 族、talc、lizardite、antigorite など数多くの相があり、高圧下でもやはり多様な相が発見されている。一方、ほぼ同じイオン半径を持つ含水 Zn ケイ酸塩相においては、hemimorphite (異極鉱) と sauconite が知られているだけである。そのため、これまで未探索であった高温高圧領域において、どのような含水 Zn ケイ酸塩高圧相が生じるのかに興味を持たれる。その探索のために、まず天然の hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 等を出発物質として、合成実験と NMR 等の分光法を使った測定を実施している。いくつかの新規高圧相と思われる相を得ているが、本研究ではその中の phase A 相と思われる試料について、結晶構造精密化を行うために、粉末 X 線回折測定を実施した。

2. 実験内容

天然 hemimorphite 粉末を出発物質として、本研究所の川井式マルチアンビル高圧装置を使って、9 GPa、500 °C で 4 時間処理した。合成した試料を粉末化し、外径 0.3 mm のホウケイ酸塩ガラスキャピラリーに封入して、代行測定により、波長 0.7 Å で 10 分間測定を行った。また、校正のために CeO₂ (NIST SRM 674b) も測定した。結果を支援するために Quantum Espresso を使った第一原理 DFT 計算も行った。

3. 結果および考察

実験室の粉末 X 線回折装置等を使った実験から、この試料は phase A 相 ($\text{Zn}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$) と構造既知の clinopyroxene 構造 ZnSiO_3 ¹ の 2 相からなることが分かった。phase A は含水 Mg ケイ酸塩高圧相の 1 つであり、Mg 系以外でこの構造は初めて見つかった。放射光データを RIETAN-FP プログラムを使って、Zn-phase A 構造を精密化した。まだ最終版ではないが、得られた構造を VESTA で描いたものを Fig. 1 に示す。なお、水素位置は bond valence 法を使って推定した。Mg-phase A には 3 つの M 席(6 配位)があるが、Zn-phase A においては M1 席の第 5、第 6 近接 Zn-O 距離が > 2.4 Å と異常に長くなっていた。このような「低配位化」は clinopyroxene 構造の ZnSiO_3 でも知られている¹。また、常圧の DFT 計算では Mg-phase A 構造から始めても、M1 のみ低配位化することが再現された。また、圧力増加とともに正常な 6 配位へとゆるやかに変わっていった。したがって、合成された高温高圧条件下では M1 席も 6 配位であり、降圧時に変化したと考えられる。NMR 測定結果等と合わせて、論文として投稿準備中である。

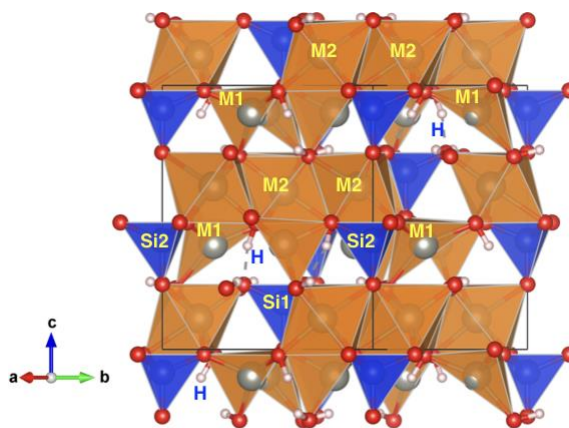


Figure 1. Zn-phase A ($\text{Zn}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$) structure refined using synchrotron X-ray diffraction data. Drawn by VESTA.

4. 参考文献

1. Morimoto, N. et al. (1975) *Acta Cryst.* **B31**, 1041–1049.