

高カルシウムアルミニウム含有物形成温度圧力推定のための メリライトの結晶構造解析

金沢大学理工研究域 助教 濱田 麻希

1. はじめに

メリライトは主に火成岩に産する鉱物であるが、隕石中で見られる高カルシウムアルミニウム含有物(CAI)中にも産出することが知られている。CAIは難揮発性物質であるCaやAlを多く含む鉱物で構成されており、その中にメリライトも含まれている。CAIの大きさは0.1 mm～数 cm 程度であり、太陽系形成最初期で形成されたことが示唆されている。CAI中に共生している鉱物を調べることで惑星形成時の温度や圧力に関する情報を得ることができるが、現在推測されている温度や圧力は熱力学的に求められたものであり、実際のCAIが形成するガス凝縮過程での温度や圧力が一致するかは不明である^[1]。そのため実際のCAI形成時の温度圧力を解明することは、太陽系形成最初期での物質の挙動を知るために非常に重要である。

CAI中に含まれているメリライトは温度圧力に応じて特徴的な構造変化を示し、特に常圧では変調構造を示すことが知られている^[2,3]。CAI中で見られるのはオケルマナイト(Ak: $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)—ゲーレンナイト(Geh: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)固溶体のメリライトである。このメリライトと同じ組成の構造変化を明らかにすることで、CAIの形成時の温度圧力条件を制約することができると考える。

したがって本研究ではCAI中のメリライトに多く含まれるゲーレンナイト成分に着目し、CAI形成時の温度圧力条件を決定するための、結晶構造を用いた温度圧力計を提案するための基礎となる、ゲーレンナイト-鉄ゲーレンナイト固溶体系における化学組成と結晶構造変化の関係性を明らかに

することを目的とする。

2. 研究手法

2.1. 合成方法

ゲーレンナイト(Geh)-鉄ゲーレンナイト(FeGeh)系固溶体メリライトは、酸化物試薬を混合し合成した。使用した試薬は、非晶質 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 である。 $\text{Geh}_x\text{FeGeh}_{1-x}$ ($x=100, 87.5, 75, 50$)となるように試薬を混合し、出発物質を作成した。出発物質を約1 g 秤量し、白金るつぼに封入した。Gehlenite-Fe gehleniteの相図^[4]をもとに、各組成の出発物質が融解する温度(1570-1650°C)で3時間加熱、その後10°C/minで1200°Cまで徐冷、1200°Cで10時間保持し、合成を行った。

2.2. 化学組成分析

合成したメリライトの化学組成を確認するために、山口大学機器分析実験施設に設置されているJEOL JXA-8230を用いて分析を行った。加速電圧、試料電流、ビーム径はそれぞれ15 kV、20 nA、1-5 μm である。LiF、PETおよびTAP分光結晶を用いて、元素同定およびバックグラウンド測定を実施した。Si、Al、FeおよびCaの測定に用いた標準試料はそれぞれalbite, hematite, K-feldspar, およびwollastoniteである。データ補正にはZAF法を用いた。

2.3. 単結晶結晶構造解析

合成メリライトの結晶構造を決定するために、単結晶を用いたX線回折測定を実施した。測定は山口大学機器分析実験施設に設置されているHypix-6000HE 回折計搭載のRigaku XtaLAB Synergy-R/DWを用いた。合成で得られた単結晶をガラス棒の先端に接着し、測定を行った。強度

データは室温で、MoK α 線 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を用いて測定した。回折データの処理と経験的吸収補正には CrysAlisPro^[5]を使用した。構造精密化は、SHELXL-2019/3^[6]を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1. 合成

合成で得られた結晶は樹枝状であり (Fig.1), 複数相に分かれているように見られたため、熔融後の降温を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ から $1.5^\circ\text{C}/\text{hr}$ に変更したが改善が見られなかった。そのため、目的組成に最も近い結晶片を化学分析で探し、X線回折測定に用いた。



Fig. 1 樹枝状の合成メリライト

3.2. 合成メリライトの化学組成

合成メリライトの化学組成を Table 1 に示す。

Table 1 合成メリライトの化学組成

試料名	Geh ₁₀₀	Geh _{87.5} FGeh _{12.5}	Geh ₇₅ FGeh ₂₅	Geh ₅₀ FGeh ₅₀
SiO ₂	22.27	21.62	21.60	21.05
Al ₂ O ₃	36.54	31.77	27.73	23.07
Fe ₂ O ₃	0.01	6.69	12.27	17.18
CaO	40.99	39.42	38.66	37.92
Total	99.81	99.50	100.26	99.22
O = 7				
Si	1.018	1.015	1.025	1.031
Al	1.969	1.757	1.551	1.332
Fe ³⁺	0.000	0.236	0.438	0.633
Ca	2.008	1.982	1.966	1.990

得られた結晶の化学組成はおおむね目的組成

と合致していた。上でも述べた通りこれらの組成の結晶片をX線回折測定に用いた。

3.3. FeGeh 成分の増加に伴う構造全体および各配位多面体の変化

構造精密化は、 $R1 = 1.75\text{--}8.98\%$, $wR2 = 4.86\text{--}19.31\%$ に収束した。結晶構造の精密化で得られたそれぞれの合成メリライトの結晶構造図および格子定数をそれぞれ Fig.2, Fig.3 に示す。

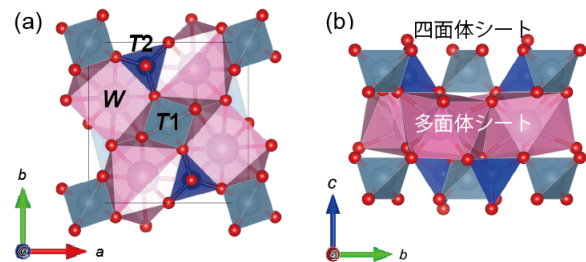


Fig. 2 合成メリライトの結晶構造図

(a)c軸から見た構造, (b)a軸から見た構造

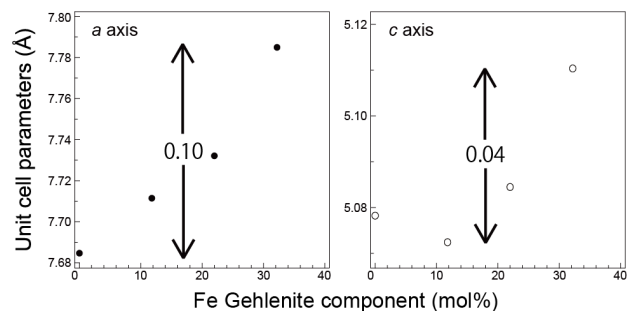


Fig. 3 合成ゲーレンナイトの格子定数変化

メリライトは正方晶系で、構造式は $W_2T1T2_2O_7$ であり、結晶学的に独立した2つの4配位席 ($T1$ および $T2$ 席) と8配位多面体である W 席が層状に重なるような結晶構造をしている。今回作成したゲーレンナイトでは、 W 席に Ca, $T1$ 席と $T2$ 席に Fe^{3+}Al , Si が入る。

FeGeh 成分の増加に伴い、格子定数が増加している。 a 軸、 c 軸ともに増加しているが、 a 軸方向への構造変化がより大きい。また、この格子定数変化が結晶構造中のどの配位多面体の影響を受けているか検討するため、配位多面体を構成する

原子間距離, 配位席の格子体積および T 席のひずみの変化を Fig.4, Fig.5, Fig.6 に示す.

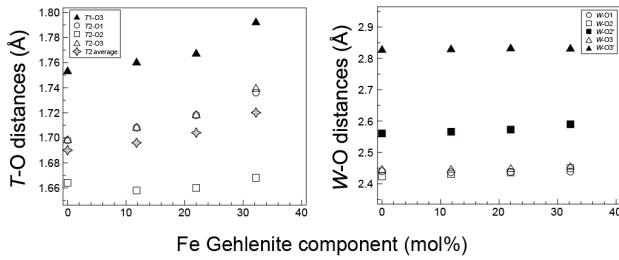


Fig. 4 FeGeh 成分と T -O および W -O 原子間距離の関係

T -O 原子間距離, W -O 原子間距離はどちらも FeGeh 成分の増加とともに増加しているが, W 席よりも T 席のほうが増加量が多い. 特に $T1$ 席は $T1$ -O3 (+0.039 Å), $T2$ 席は $T2$ -O3 (+0.041 Å), $T2$ -O1 (+0.038 Å) が顕著に増加している. 一方 W -O 原子間距離の変化量は少なく, 最も変化している W -O1 原子間距離も 0.026 Å 程度しか増加していない.

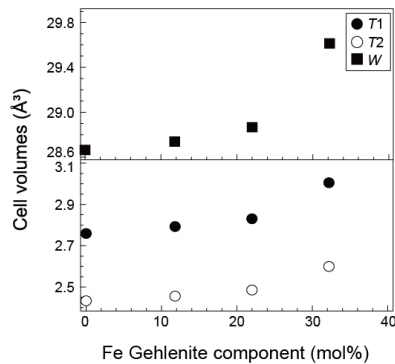


Fig. 5 FeGeh 成分と格子体積の関係

それぞれの配位席の格子体積は, FeGeh 成分の増加とともにすべての配位席の体積が増加している. $T1$ 席と $T2$ 席の増加幅はそれぞれ 0.25 Å³, 0.17 Å³ である. W 席は T 席の 4 倍以上変化しており, 体積が 0.95 Å³ も増加している.

配位多面体の体積増加は, それぞれの配位席を占有している陽イオンの影響により起こっていると考えられる. 鉄が T 席に配位すると, そのイ

オン半径^[7] (0.49 Å) により T -O 原子間距離が Si (0.26 Å) や Al (0.39 Å) よりも増加する. W 席には Ca のみ配位するため, 基本的には格子体積は変化しないはずだが, 上下に存在する T 席の変化に伴う影響により W -O 原子間距離が増加し, 比較的等方的に体積増加すると考えられる.

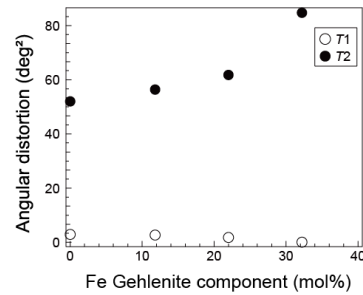


Fig. 6 FeGeh 成分と角度ひずみの関係

TO_4 四面体で陽イオン置換が起こる際に, どの程度四配位席がひずむかを示したのが Fig.6 である. $T1O_4$ 四面体を構成する酸素は O3 のみで, 結合も $T1$ -O3 のみの等方的な配位席であるため, ひずみ量はかなり小さい. $T2O_4$ 四面体の頂点にいる酸素は O1, O2 および O3 の 3 種あるため, $T2$ -O 原子間距離の非等方的な変化をする. そのため FeGeh 成分の増加に伴いひずみもかなり大きくなっている.

3.4. 各配位多面体シートの変化

ここでは Fig.2(b)に示したそれぞれの配位多面体シートの変化について検討するため T 席の結合角 O- T -O 角度および T -O- T 角度を Fig.7 に示す.

$T1O_4$ 四面体を構成する酸素は O3 のみであるが, 結合角は O3- $T1$ -O3 および O3- $T1$ -O3' の 2 種類存在する. FeGeh 成分を全く含まない Geh₁₀₀ のこの 2 つの角度は 111.7° および 108.37° で, その差は 3.33° であるが, FeGeh 成分が増加すると O3- $T1$ -O3 が減少, O3- $T1$ -O3'が増加し, その差は 1.00° まで減少する. O3- $T1$ -O3 が c 軸方向

の配位多面体の高さを制御するため、 $T1$ 席は FeGeh 成分の増加とともに c 軸方向の高さが低くなる。一方で $O3-T1-O3'$ 角度は増加しているため、 ab 面方向に $T1O_4$ 四面体が拡大する。

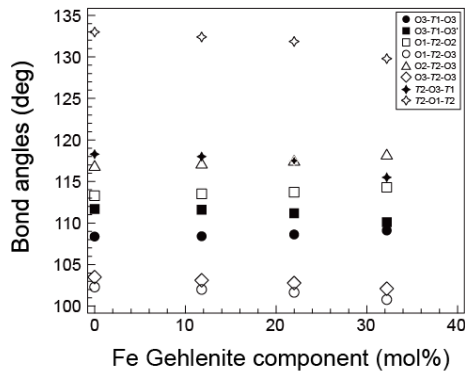


Fig. 7 O-T-O および T-O-T 結合角の変化

$T2O_4$ 四面体の結合角は $O1-T2-O3$, $O1-T2-O2$, $O2-T2-O3$ および $O3-T2-O3$ の 4 種類が存在する。FeGeh 成分の増加に伴い、 $O1-T2-O2$ および $O2-T2-O3$ は増加することで $T2O_4$ 四面体 c 軸方向に拡大する。 ab 方向への変化に関連するのは角度ではなく結合距離である。 $T2-O1$ および $T2-O3$ はどちらも伸長しているため ab 方向にも拡大している。

従って $T1O_4$ 四面体と $T2O_4$ 四面体の変化を合わせると、FeGeh 成分の増加に伴って a 軸と c 軸はどちらも伸長するが、 ab 方向の増加に寄与する結合長および結合角の影響が大きいため、 a 軸の伸長が c 軸よりも大きいと考えられる。

W 席で構成される多面体シートは、結合長の変化も少なく、 T 席の変化に伴うわずかな変化をするのみであるため、結晶構造変化への寄与はほとんどないと考えられる。

4. まとめと展望

CAI 形成温度圧力制約のための、メリライト結晶構造を用いた温度圧力計を作成するために、CAI 中のメリライトに多く含まれているゲーレナ

イト成分に着目し、その陽イオン置換に伴う結晶構造変化を調査した。ゲーレナイトに鉄を含むゲーレナイト成分を固溶させると、主に $T1O_4$, $T2O_4$ 四面体の結合長や結合角度が変化することで、結晶構造全体が大きくなるが、 a 軸方向への変化が c 軸よりも大きいため、 a 軸のほうがより顕著に伸長すると考えられる。ここで得られた知見をもとに、今後、Ak-FeAk, Ak-Geh で起こる陽イオン置換 ($T1: Al \leftrightarrow Mg$) に伴う常温常圧～低温高圧状態での詳しい構造変化について明らかにしていきたい。

5. 参考文献

- [1] 坂本尚義; 原始太陽系の解剖学 宇宙物質の分析解析による太陽系の起源と進化の解明, 応用物理, **91**-3, (2022), 134-143.
- [2] Hemingway et al.; A study of phase transitions in the heat capacity and thermal expansion of åkermanite, $Ca_2MgSi_2O_7$, and revised values for the thermodynamic properties of åkermanite. Canadian Mineralogist, **24**, (1986), 425-434.
- [3] Seifert et al.; A commensurate-incommensurate phase transition in iron-bearing Åkermanites. Physics and Chemistry of Minerals, **14**, (1987), 26-35.
- [4] Huckenholz and Ott; Synthesis, stability, and aluminum-iron substitution in gehlenite-ferrigehlenite solid solutions. Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte, **12**, (1978), 521-536.
- [5] Agilent; CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England, (2014).
- [6] Sheldrick; Crystal structure refinement with SHELX, Acta Crystallographica, **C71**, (2015) 3-8.

[7] Shannon; Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica, **A32**, (1976), 751-767.

6. その他成果発表等

- ・ 濱田麻希, 永島真理子, ゲーレンナイトー鉄ゲーレンナイト系合成メリライトの4配位席における鉄の分布と結晶構造変化, 日本鉱物科学会

2024 年度年会, 名古屋大学, 2024 年 9 月 14 日.

7. 謝辞

本研究は島津科学技術振興財団の助成金により実施しました。この場をお借りして心より御礼申し上げます。また化学組成分析およびX線回折測定の際にサポートしていただいた, 山口大学の永島真理子博士, 山口大学機器分析実験施設の森福洋二氏に感謝いたします。