

# 2014年度第9回

日時：10月15日(水)16:30～



# 地質学セミナー

場所：総合研究棟 B110

## Katoite 単結晶育成に最適な水熱合成条件の検討 発表者：加藤 正人 (鉱物学分野 M1)

上部マントルを構成する鉱物の一つである garnet は、nominally anhydrous minerals (NAMs) として少量の OH 基と結合し水合物を形成することが知られている。地球内部の岩石学的プロセスは OH 基を構造内に持つ鉱物によって大きく左右される可能性が高く、近年 hydrogarnet への関心が高まっている。Garnet は、H 原子を SiO<sub>4</sub> 四面体席内に取り込むことが認められており、katoite Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と grossular Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> は、(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>- が (O<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>- と一対一で置換し完全固溶体を形成する。Garnet 構造内の OH 基の挙動を研究するためには、定常的な katoite の合成方法を確立し、結晶性の高い katoite を実験に用いることが重要である。そこで本研究では、様々な出発物質と温度圧力下で水熱実験を行い、katoite の単結晶育成に最適な水熱合成条件の検討を目的とする。

Katoite の合成には、次の3つの方法を用いた。第一に、Kolesov and Gaiger (2005) の方法を参考に、CaCO<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合粉末を出発物質とし Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を合成した後、蒸留水とともに銀チューブに封入し、オートクレーブを用いて 250 oC, 10-15 MPa の条件下で7日間水熱合成を行った。第二に、Lager et al. (2002) の方法を参考に、CaO と Al 粉末の混合物を出発物質とし、テフロンパール管に蒸留水とともに入れ、150 oC で7日間水熱合成した。第三に、Ca(OH)<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, に katoite の粉末結晶を加えて 150 oC と 200 oC の温度で同様の水熱合成を行った。生成物は、走査型電子顕微鏡 (JEOL JEM6330F) によって結晶外形の観察を行い、粉末 X 線回折測定 (リガク RAD-A) によって相同定を行った。

SEM 観察の結果、garnet に特徴的な (110) 面が発達した等方性の単結晶がすべての合成実験の生成物から観察された。粒径は約 10～30 μm であった。また、garnet と

もに板状結晶と針状結晶も観察された。粉末 XRD 測定から、主成分は katoite であり、微量成分に zeolite 相である (CaO)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> と Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> の2種類が確認された。すべての合成条件下で zeolite が観察されたことから、出発物質が一部未反応であることが示唆される。本研究では、katoite の粉末結晶を出発物質に加え、150 oC での合成条件下で最大 30 μm の単結晶が得られた。しかし、どの合成実験においても先行研究と比較して結晶サイズは小さく、多核発生している可能性が高いため、今後、出発物質を調整し過飽和度を制御することに加えて、核生成を抑制するための工夫が必要である。

また、katoite の高圧下における構造相転移を検証するため、高圧 Raman スペクトルの測定も行った。常温常圧下において、約 330 と 540 cm<sup>-1</sup> に hydrogarnet に特徴的なバンドが観察され、1.1 GPa では各バンドは高波数域にシフトすることが認められた。330 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドは OH 基の並進振動を示し、540 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドは O<sub>4</sub>H<sub>4</sub> 四面体の並進、回転振動を示す。Katoite の Raman スペクトルもケイ酸塩ガーネット同様圧力依存性を示したことから、今後、圧力を上昇させ構造相転移が生じた場合、半値幅に変化が生じると考えられる。

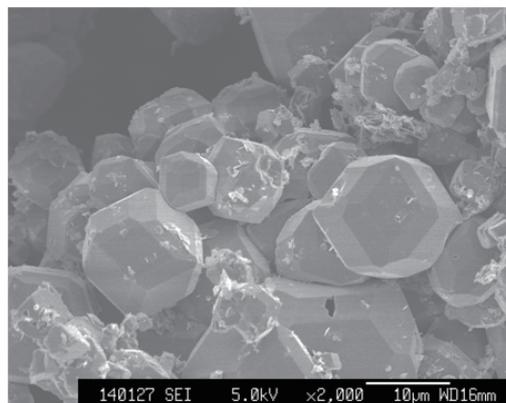


図. (110) 面の発達した等方性の katoite 結晶

### 次回のお知らせ

日時：10月22日16時30分～, 場所：総合研究棟 B110

発表者 安里 開士 (生物圏変遷科学 M1)

飯沼 美奈子 (岩石学 M1)

田村 知也 (鉱物学 M1)

連絡先

池端 慶 (岩石学) ikkei@geol.tsukuba.ac.jp

遠藤 雄大 (岩石学 D1) tendo@geol.tsukuba.ac.jp