

# 博士論文

低対称や変調構造を伴う含水鉱物高圧相への  
圧力誘起相転移機構

岡本 啓太郎

令和3年

# 目次

<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>第 1 章 序論—ケイ酸塩鉱物の配位多面体フレームワークと変調構造</b> .....	<b>1</b>
1-1. 含水鉱物の圧力誘起相転移 .....	5
1-2. 比較結晶化学における結晶度の効果 .....	7
1-3. 本論の目的 .....	8
1-4. 参考文献.....	9
<b>第 2 章 ローソン石の圧力誘起相転移</b> .....	<b>11</b>
2-1. ローソン石の結晶構造 .....	11
2-1-1. 常温常圧における結晶構造	
2-1-2. ローソン石の構造相転移	
2-1-3. 本研究の目的	
2-2. 実験手法.....	16
2-2-1. 試料	
2-2-1-1. 合成試料	
2-2-1-2. 天然試料	
2-2-2. 単結晶試料の高圧 X 線回折実験	
2-2-3. X 線回折データによる構造解析	
2-2-4. 中性子回折実験とリートベルト解析	
2-3. 結果と考察 .....	22
2-3-1. 単純直方格子相の空間群決定	
2-3-2. 天然試料の構造相転移	
2-4. 参考文献.....	24

<b>第 3 章 異極鉱の構造変調機構</b> .....	<b>28</b>
<b>3-1. 異極鉱について</b> .....	<b>28</b>
3-1-1. 異極鉱の構造変化	
3-1-2. 研究目的	
<b>3-2. 実験手法</b> .....	<b>31</b>
3-2-1. 試料	
3-2-2. X 線回折実験	
3-2-2-1. 中国産試料	
3-2-2-2. メキシコ産試料	
3-2-3. 構造解析	
<b>3-3. 結果と考察</b> .....	<b>36</b>
3-3-1. 軸圧縮と相転移境界	
3-3-2. 衛星反射の出現と圧力変化	
3-3-3. 構造解析	
3-3-4. 変調構造の原因	
3-3-5. 変調構造モデルと平均構造モデル	
<b>3-4. 参考文献</b> .....	<b>42</b>
<b>第 4 章 総括</b> .....	<b>44</b>
4-1. 圧力応答としての低対称化と変調構造.....	46
4-2. 結晶度と圧力応答の関係性 .....	47
謝辞.....	48
図.....	49
表.....	77

## Abstract

A crystal structure includes many kinds of characteristic lengths. These values would manifest themselves as pressure response, including the lower symmetry and the long-period modulation. In the hydrous mineral where hydrogen and heavy elements coexists, one can think two aspects of structure: one is the framework structure supported by coordination polyhedra, and the other is the network connected by the interaction between the hydrogen atoms and the surrounding anions. My studies were aimed to clarify the pressure response of these structural components and mutual interaction. In the case of HP-phase of lawsonites with space group *Pmcn*, the enforcement of the hydrogen-bond network reported at the low-temperature phase was not confirmed in the X-ray diffraction study. Instead, rigid motion or deformation of the tetrahedra were detected. These facts mean that the mechanism of the phase transition at around 2 GPa is mainly controlled by the displacement and the deformation of the framework. For hemimorphite, which undergoes the phase transition arising from the rotation of secondary building unit (SBU), satellite reflections were newly observed and samples from different location showed opposed behavior on the presence/absence of the satellites. The sample from China showed the structural modulation at the pressure-induced phase transition. The modulation was caused by the arrangement of anti-phase boundaries (APB) with  $q = [0, 1/8.4, 0]$ , and the distribution of the APBs are preserved even at higher pressure. In contrast, for one of the samples from Mexico, the behaviors of the satellite reflections were completely different.

In both minerals, the pressure response of the natural mineral would depend on the combination of structural components and crystallinity of the sample. The direction of the displacement during the structural phase transition could be more than one, and the misfit of the direction between the structural components such as SBU results in the APB. The APB is destined to be resolved except in the case where the continuity of the crystal structure is imperfect.

## 1. 序論—ケイ酸塩鉱物の配位多面体フレームワークと変調構造

結晶構造は単位格子という枠と対称要素の集合である空間群で規定され、構造中の原子座標は回折像や分光スペクトルを解析することで見出される。しかし、これらの観測結果から得られる原子の種類や分布は間接的であるため、解析にあたって妥当なモデルを確立する必要がある。ここで用いる構造モデルには、幅広いスケールを持つ構造要素が含まれている。例えば構造モデルを描画すると、1つの原子席にはイオン半径・原子変位パラメータなどの情報が含まれ、2つの原子間には各種の化学的結合や電気的な反発などの結果として距離が生じている。さらに視点を広げると、陽イオンと複数個の陰イオンによる配位多面体を見出すことができ、この多面体同士が陰イオンを共有することでより大きな構造単位を形成する場合もある。実際の結晶はより長周期の構造的特徴を有する場合があるが、その代表的な例がポリタイプや変調構造である。このように構造モデル中では様々な長さが重要な意味を持つ。

結晶構造中における原子は完全に孤立してはおらず、隣接する複数の原子又は分子と何かしらの形で距離を保っている。この距離が化学的結合を反映している場合、その長さは結合様式に応じた各原子の半径の和によって記述される。結合様式の種類としては、共有結合・イオン結合・金属結合・ファンデルワールス結合・水素結合が挙げられる。金属-酸素の結合は共有結合とイオン結合の性質を併せ持つことが多く、Pauling (1960) の定義したイオン結合性によってどの程度イオン結合に近いかが示される。鉱物学において多く取り扱われる Si-O 結合は、この2つの結合様式の間での性質を示す。莫大な過去の実験データから、酸素が結合した陽イオンの半径 (Shannon and Prewitt, 1969) やファンデルワールス半径 (Bondi, 1964) がまとめられており、構造モデルにおける原子間距離の妥当性を議論する上で参照できる。また水素結合は、熱振動による揺らぎの大きい水素位置の平衡に大きく寄与している。氷は様々な多形を生じることが知られているが、水素原子をプロトン供与体 (donor) 酸素原子をプロトン受容体 (acceptor) とする水素結合が構造形成において重要な役割を果たしている。

回折実験データの解析に用いられる構造モデル中の原子席は点として配置されているが、実際の結晶構造では原子座標に時間的・空間的揺らぎが生じている。そしてこの揺らぎの中で、最も存在確率が高い位置や平均位置が、解析の結果として得られる。特に熱振動による時間的な揺らぎは原子間の結合距離を実際よりも見かけ上短くする効果がある。動的・静的なものに関わらず、こうした座標位置の変動は原子変位パラメータ (ADP) として扱われる。揺らぎが一定方向に配向していると考えられる場合は異方性変位パラメータ ( $U_{anis}$ ) を構造モデルに導入し、熱振動や座標の分散を楕円体 (ORTEP 図) として表現す

することもできる。この楕円体が一定方向に伸長している場合は、その方向への原子位置の揺らぎが卓越する要因があると考察できる。逆に一定方向に扁平している場合は、その方向以外に揺らぎが生じやすくなっていると言える。ただし楕円体が有意に伸長あるいは扁平していないような原子席については、等方性変位パラメータ ( $U_{iso}$ ) のまま取り扱われることもある。

酸化物における陽イオン  $M$  は  $n$  個の酸素イオン  $O$  と結び付くことで配位多面体  $MO_n$  を形成している。イオン結合性が高い場合は、配位数が多いほど結合強度が低下し、それに応じて結合距離が伸びる傾向がある。酸素イオン同士は反発し合うため、自由空間を想定した場合に理想的として正多面体を形成する。例えば 4 配位と 6 配位の場合は、それぞれ正四面体と正八面体になるはずである。しかし実際には、周囲との酸素原子の共有などの要因によって形状が歪むことが殆どである。歪みの程度を示すためのパラメータとして、結合長の分散を示す歪指数 (Baur, 1974) や結合角  $O-M-O$  の分散 (Robinson *et al.* 1971) が用いられる。最終的には、どの結合距離がこうした指標の異常や変化に寄与しているのかを考察する形になる。

配位多面体は頂点・稜・面のいずれかを別の多面体と共有することで、より大規模な構造要素を生成したり、他の構造要素との接合部を成したりする。更に、多面体の複合体が酸素原子を共有して三次元に無限の枠、すなわちフレームワークを形成することもできる。一部の鉱物中のフレームワークの空隙にはイオンや分子が含まれているが、陽イオンが中心付近に存在する場合は空隙ではなく配位多面体そのものと見なされることもある。また空隙へのイオンや分子の含まれ方は複数の切り口から区分できる。一つの見方が空隙の形状が無限遠の広がりを持つか、つまり空隙の含有物同士がリンクしているかで、ケイ酸塩鉱物に限定しても様々なケースがある。空隙が筒状に無限の広がりを持つ場合はチャンネルとして取り扱われ、サイクロケイ酸塩やゼオライトの結晶構造で典型的に見られる。また別の視点として、空隙の含有物が離脱可能かもしくは別の物と可換かが挙げられる。フレームワークの空隙に含まれる物質は、周囲の壁と静電気力や分子間力などによる相互作用を生じることで位置や配向を決めている。相互作用がフレームワーク内の化学結合と比べて弱い場合は、加熱などの外的な操作によってフレームワークを維持したまま空隙内の物質を離脱させられる上、別の物質や配向に置き換えることもできる。そうではない場合は含有物を離脱させた時点もしくはその前の時点で構造を維持できず、別の鉱物相に変化してしまう。後者の場合でも、本来の構造とは異なる物質を浸透させられる。その典型が重水素化を始めとする同位体置換である。ここで特筆すべきは、実験的に再現される含有物が必ずしも天然で観測されるとは限らないという点である。例えば、異極鉱ではチャンネル内の水分子のみを脱水させることが可能だが (e.g. Cooper *et al.*, 1981)、天然でこのような状態の異極鉱が報告されたと

言う事例は無い。別の例として、OHとFで固溶体を生じるトパーズは、OH端成分が合成可能な一方で天然でOHの分率が0.55より多いものは報告されていない (Watenphul and Wunder, 2010)。これらのケースでは、実験で生成された物質の安定性や生成プロセスは天然環境下でも適用可能かが議論の焦点となる。水素原子は原子半径が小さいため、結晶全体の電荷が中和されている限り、フレームワーク中の狭い空隙でも含むことができる。またケイ酸塩鉱物では配位多面体の頂点の酸素原子と水素結合を形成するため、前述の水素結合を形成できる。水素原子自体の熱振動や近隣の陽イオンとの電氣的斥力も同時に作用するため、O-H...Oの並びが一直線になるケースは少なく、「弱い水素結合」である場合が多い。

フレームワークに対しては、漠然と三次元に広がりを持っているのではなく、どこかで区切りがあると見なすことができる。例えば、ゼオライトでは二次構造単位 (secondary building unit, SBU) という配位四面体の集合体を見出すことで、フレームワークを分割して観察することができる。SBUは単位格子を基準として切り取ることが可能であるが、鉱物の中には単位格子より長い規則性を持つ超構造を示すことがある。単位格子の稜と一致する軸を $x_1-x_3$ と表現する際、超構造では特定の原子配置を更なるベクトル $x_4$ に沿って追いかけたときに、幾何学的もしくは化学的な揺らぎが認められる。この揺らぎの波の周期を単位格子の数を単位とする $n$ で表現した際に、 $x_4$ が $x_1-x_3$ のいずれかと一致してなおかつ $|n|$ が2以上の整数である場合は、単位格子を複数個組み合わせた超格子によって結晶構造が示される。しかし波の周期が単位格子の整数倍で示せない場合は、原子席を並べた単一の結晶構造による表現が不可能となる。このような、非整数倍周期の超構造は変調構造と呼ばれ、多くの鉱物で観測されている。配位多面体のフレームワークを持つケイ酸塩も例外ではなく、斜長石では変調構造が報告されており (e.g., McConnell, 2008)、石英では高温相転移の際に変調構造を持つ中間相が報告されている (Yamamoto *et al.*, 1988)。単結晶に対する回折実験では、消滅則を満たす反射指数 $hkl$ を示すブラッグ反射による回折光の収束する回折点が、逆格子軸 ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ) に沿って並んでいる。各回折点は逆空間座標 ( $ha^*$ ,  $kb^*$ ,  $lc^*$ ) に存在しているが、変調構造が生じるとこれらの点の間に衛星反射と呼ばれる新たな回折点が観測される。そして回折点が並ぶ逆格子空間は実空間における長さの逆の次元を示すため、周期 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ の変調構造に対応する衛星反射はブラッグ反射の回折点から $\mathbf{q} = (a^*/n_1, b^*/n_2, c^*/n_3)$ だけずれた位置に出現する。このずれは逆格子空間を低次元に投影した回折図形から直感的に読み取れるため、変調ベクトルとして多く取り扱われる。変調ベクトルは1つとは限らず、同じ鉱物種が複数方向に別々の衛星反射を生じることもある。変調構造は根源的な成因が化学組成の揺らぎに由来するケースでも、原子配置に幾何学的な揺らぎが生じる。そのため、揺らぎの周期といった情報を含む衛星反射を無視して、単

位格子 1 つ分の情報のみで構成されるブラッグ反射による構造解析では、揺らぎを 1 つの単位格子に取り込んだいわゆる平均構造が得られる。この揺らぎは必然的に特定の原子席における変位パラメータの増大もしくは特定方向への伸長に結びつく。場合によっては、変位楕円体の伸長があまりにも大きいため、席が複数に分裂させる結果となる状況も考えられる。

上記のように現代の結晶学では、様々な長さを持つ構造的特徴を研究対象から見出せる。これらの構造要素は、単一の構造を評価する際だけではなく温度や圧力といった示強変数の変化による構造変化を理解する上で役立つ。

## 1-1. 含水鉱物の圧力誘起相転移機構

地球における水は、地表だけではなく地下深部でも循環し、火成活動に対して重要な役割を果たす。特にプレートテクトニクス概念が萌芽する過程で、沈み込み帯のスラブを經由した地下深部への水輸送と、水成分によるマンツルの融点降下が生じていると示唆されてきた。一方で、常圧の場合に揮発成分である水をどの鉱物相を經由して数千°C のマンツルにまで送り込めるかが注目されてきた。当然ながら水もしくは氷の状態では地下深部に直接浸透させることはできないため、高温高压環境に耐えられる鉱物相に含まれた状態で輸送することになる。そのため、含水ケイ酸塩鉱物相に対する相平衡実験及び相平衡モデルの構築が幅広く行われてきた (Poli and Schmidt, 2002)。含水ケイ酸塩鉱物は水素原子よりも遥かに重い元素を含み、ケイ素及び金属元素の配位多面体による安定したフレームワーク構造を持つ。その空隙で、水素原子は OH 基や H<sub>2</sub>O などの独立した分子という形で構造中に含まれている。水素原子は、酸素原子との共有結合だけではなく別の酸素イオンや陰イオンとの水素結合を形成し、時として氷のようなネットワークを構成する (e.g. Kolesov, 2006)。こうしたネットワークは、配位多面体が主体のフレームワーク構造とは主な結合様式が異なるため、温度や圧力による応答もまたフレームワークと別の形を取る。特に、構造相転移に対する配位多面体フレームワークと水素結合ネットワークの寄与は、

ある空間群で規定される結晶構造を持つ固相は、温度と圧力の変化に伴い液相あるいは気相への相転移を生じる。これに加え、一部の物質は空間群の変化による固相—固相の相転移を生じる。Salje (1991) は、構造の再構築を伴わない固相—固相の相転移を構造相転移 (structural phase transition) と定義した。温度変化に伴う構造相転移では、原則として冷却によって生じる低温相は対称性がより低くなる。高温相では、低温相が取りうる複数の配置の間を熱振動によって行き来している。対称性の低下によって特定の対象操作が失われる構造相転移では、その操作で関連付けられていた 2 個の席が相転移前の対称性を破るように各々の変位を示す。つまり、対称性低下に伴って区別される席のペアの中で、有意に従来の対象操作を破っているものが相転移機構に関わっていると言える。温度もしくは圧力変化に伴う構造相転移は多少のヒステリシスを伴う場合はあるが、条件を逆方向に戻していけば元の高対称相に戻る。冷却に伴う構造相転移の研究は盛んに行われてきたが、加圧の結果として低対称化を生じる圧力誘起相転移を回折実験で捉える際には、加圧装置に囲まれた試料から得た回折図形から、消滅則を破るピークの出現や結晶系の変化に伴うブラッグ反射の分裂といった僅かな異変を導き出す必要がある。

含水鉱物では冷却に伴う構造相転移が多数報告されており、水素原子の熱振動が抑制されると同時に水素結合 O-H...O が直線に近づく最適化が生じる。最適化を達成するために、O-H 共有結合では酸素席がほぼ固定されたまま水素席が回転する。この回転を

含む水素原子の変位こそが、相転移機構として直感的に理解されている。しかしながら、相転移前の空間群の対称性を破る水素位置を回折実験で求めたとして、それがどのような意味を持つかは解釈の余地がある。水素席が低対称化に伴って 2 個以上の席に区分される場合、高対称相の水素原子は複数箇所を熱振動によって行き来している。この熱振動の終端が低対称化に伴って移動する場合は、熱振動の中心も徐々に移動するため原子の変位成分 (displacive component) が構造相転移に関わっていると言える。一方で熱振動の終端が殆ど動かない場合は、純粋に熱振動が抑制されて片側の終端に水素の存在確率が偏る秩序-無秩序 (order-disorder) が相転移で主要な役割を担うことになる。実際の構造相転移はこれらの成分が複合的に関わっており、低対称相での水素位置だけではなく高対称相における熱振動の状態を調査することが、より本質的な理解に繋がる。そのため、水素原子の状態を正確に調べるために、回折実験による構造解析だけではなく、温度条件を細かく区切った分光測定を組み合わせた研究が行われてきた (e.g. Kolesov *et al.*, 2008; Cametti *et al.*, 2017)。一方で、含水鉱物の圧力誘起相転移では立体構造の変形に伴う対称性の低下が確認できたとしても、それが水素結合ネットワークの最適化が相転移機構と言えるのか、そもそも水素原子の熱振動の抑制加圧によって生じうるのかが不明な鉱物も多い。上記の水素位置の秩序化とは別に、加圧によって水素結合と共有結合の区別が無くなる対称化が確認されている。O-H...O の関係にある水素結合が加圧されると、O...H-O の状態を行き来可能である無秩序な配置を取るようになり、さらに高圧下ではポテンシャルエネルギーの極小点が酸素原子の中央一点に固定される対称化がなされる。この水素結合対称化は変形ルチル構造を有する金属のオキシ水酸化物 MOOH で典型的に見られる (Sano-Furukawa *et al.*, 2012)。

## 1-2. 比較結晶化学における結晶度の効果

比較結晶化学は類質同像あるいは固溶体の関係にある複数の結晶の温度-圧力応答を比較するという研究分野であり、材料科学や固体地球科学で多く用いられてきた考え方である (Hazen *et al.*, 2000)。この分野では、温度  $T$ -圧力  $P$ -組成  $X$  の 3 つのパラメータを変化させた各条件での結晶構造が、実験や理論計算から求めたデータを基に比較される。構造相転移の境界は 3 つのパラメータを軸とした時に面として表現されるが、境界面のどの位置を通過するように温度圧力条件を変えるかによって、対称性の増減に関わる相転移機構の様子の違いを比較することもできる。分かりやすい例が、常温常圧相から温度条件のみもしくは圧力条件のみを変えた際に同じ空間群の変化が観測される場合である。高温相転移もしくは低温相転移における空間群の変化が圧力誘起相転移と同じであっても、同じ構造要素の対称性低下が相転移機構として作用するとは断言できない。特に、配位多面体フレームワークと水素結合ネットワークで構成された含水ケイ酸塩鉱物は、それぞれの部位の温度圧力応答が原子間の結合様式と同じく本質的に異なるため、温度変化及び圧力変化による低対称化の寄与も異なってくると考えられる。その意味でも、各温度条件における結晶構造を点として比較するだけではなく、相転移機構を線として比較していくことも、地球内部という高温高压環境での相転移機構の推定に役立つ。また、圧力誘起相転移の境界圧力に注目する際の温度による変化は、高压側の相が地球内部の環境で存在できるかという意味でも重要になる。

一方自然界における鉱物を対象とする地学の視点では、結晶を構成する原子などの構成要素がどれだけ均質に並んでいるかを示す結晶度も、比較結晶学におけるパラメータの一つとして挙げられる。結晶性が低い場合は、原子間の結合といった結晶構造の連続性が途絶える箇所が高い頻度で存在するため、構造の圧縮や低対称化の空間的な伝播を抑制される。そのため、境界圧力及び現象自体の有無に影響する可能性も考えられる。ローソン石では、岡本 (修士論文、2018) では合成試料を対象として 2 GPa で圧力誘起相転移が生じたが、Boffa-Barallan and Angel (2003) を始めとする天然試料を対象とした研究では 4 GPa で同じ空間群の変化を示す相転移が報告されている。そのため同じ鉱物種かつ同じ化学組成であっても、合成実験から得られた試料と天然に産した試料との圧力応答の比較が必要となる。特に天然試料については、どの温度圧力条件をどの時間スケールで経験したかといった産状に注目して、合成試料との違いを論じる必要がある。同様に産状が異なる天然試料同士でも、異なる条件で結晶が形成されてきたことを加味して比較すべき場合もある。実際に、珪灰鉄鉱 *ilvaite* の 2 GPa 前後の圧力誘起相転移も、産地によって 1.2-2.5 GPa まで相境界がばらつき、しかも化学組成による規則性が無いことが示されている (Koch-Müller *et al.*, 2012)。

### 1-3. 本論の目的

本研究では、配位多面体による三次元のフレームワーク構造と水素結合のネットワークを有する、水素結合の秩序化に起因する低温相転移が報告されている、ローソン石 (lawsonite) 及び異極鉱 (hemimorphite) を研究対象とした。その中で、以下の目的に沿った実験を行った。

- (1) 同一結晶における配位多面体のフレームワークと水素原子のネットワークの圧力応答
- (2) 圧力誘起相転移として生じる低対称化及び変調構造のスケールの評価
- (3) 結晶度の異なる試料の圧力応答の比較

ローソン石では圧力誘起相転移の主要因がフレームワークと水素結合ネットワークのどちらであるかを、(1)に示すそれぞれの高圧相における圧力応答の比較から導き出す。同時に、高結晶度の合成試料と低結晶度の天然試料による相転移機構の比較を行うことで、(3)の目的である結晶度による圧力応答の差を検討した。

異極鉱では、圧力誘起相転移で生じるフレームワークの変形の前段階で、低温相転移に匹敵する構造変化が生じるかを調べる。その上で、圧力誘起相転移機構である構造単位の変形が結晶全体に伝播するか、もしくは低温相転移のように不均一に伝播するかを調べた。この時に圧力誘起相転移に伴う変調構造が確認されたため、(2)の変調のスケールの評価を試みた。同時に、2ヶ所の産地から得られた試料を用いて圧力応答としての変調に差が生じるか、差が生じた場合は結晶度に起因すると言えるかを議論した。

#### 1-4. 参照文献

- Baur, W. H. (1974). The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30(5), 1195–1215.
- Bondi, A. V. (1964). van der Waals volumes and radii. *The Journal of physical chemistry*, 68(3), 441–451.
- Cametti, G., Armbruster, T., Hermann, J., & Churakov, S. (2017). Crystal structure and phase transition in noelbensonite: a multi-methodological study. *Physics and chemistry of minerals*, 44(7), 485–496.
- Cooper, B. J., Gibbs, G. V., and Ross, F. K. (1981) The effects of heating and dehydration on the crystal structure of hemimorphite up to 600 °C, *Zeitschrift für Kristallographie*, 156, 305–321.
- Hazen, R. M., Downs, R. T., & Prewitt, C. T. (2000). Principles of comparative crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 41(1), 1–33.
- Koch-Müller, M., Mrosko, M., Gottschalk, M., and Schade, U. (2012). Pressure-induced phase transitions in ilvaite studied by in situ micro-FTIR spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, 24(5), 831–838.
- Kolesov, B. (2006). Raman investigation of H<sub>2</sub>O molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite. *American Mineralogist*, 91(8-9), 1355–1362.
- Kolesov, B. A., Lager, G. A., & Schultz, A. J. (2008). Behaviour of H<sub>2</sub>O and OH in lawsonite: a single-crystal neutron diffraction and Raman spectroscopic investigation. *European Journal of Mineralogy*, 20(1), 63–72.
- McConnell, J. D. C. (2008). The origin and characteristics of the incommensurate structures in the plagioclase feldspars. *The Canadian Mineralogist*, 46(6), 1389–1400.
- Pauling, L. (1960) *The Nature of Chemical Bond*, 3rd ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y.
- Poli, S., and Schmidt, M. W. (2002). Petrology of subducted slabs. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 30(1), 207–235.
- Robinson, K., Gibbs, G. V., & Ribbe, P. H. (1971). Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science*, 172(3983), 567–570.
- Salje, E. K. (1991). Crystallography and structural phase transitions, an introduction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 47(5), 453–469.
- Sano-Furukawa, A., Yagi, T., Okada, T., Gotou, H., and Kikegawa, T. (2012). Compression behaviors of distorted rutile-type hydrous phases, MOOH (M= Ga, In, Cr) and

- CrOOD. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39(5), 375–383.
- Shannon, R. T., & Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(5), 925-946.
- Watenphul, A., and Wunder, B. (2010). Temperature dependence of the OH-stretching frequencies in topaz-OH. *Physics and Chemistry of Minerals*, 37(2), 65–72.
- Yamamoto, N., Tsuda, K., and Yagi, K. (1988). High voltage electron microscope study of incommensurate phase in quartz. *Journal of the Physical Society of Japan*, 57(4), 1352–1364.

## 第2章 ローソン石の圧力誘起相転移

### 2-1. ローソン石の結晶構造

ローソン石  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は含水ソロケイ酸塩鉱物に分類され、理想化学式において 11.45 wt.%の水に匹敵する水素原子を結晶構造中に含む。ローソン石は玄武岩やグレイワッケを原岩とする高压変成作用によって生じることが多い。またローソン石の安定領域境界は、CASH 系において 12 GPa, 960 °C (Schmidt, 1995)、MORB +  $\text{H}_2\text{O}$  系において 10 GPa, 700 °C (Okamoto and Maruyama, 1999) にまで達することが相平衡実験から分かっている。そのため、この含水鉱物は冷たいスラブを經由して地下約 200 km 以上まで水を輸送できると考えられている (Schmidt and Poli, 1998; Poli and Schmidt, 2002)。

また、この鉱物には hennomartinite  $\text{SrMn}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、noelbensonite  $\text{BaMn}^{3+}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Itoigawaite (糸魚川石)  $\text{SrAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  などの類質同像が確認されている。

#### 2-1-1. 常温常圧における結晶構造

常温常圧におけるローソン石の結晶構造 (空間群:  $Cmcm$ ,  $Z = 4$ ) を Figure 2-1-1 に示す。ローソン石の構造は配位多面体によるフレームワークとその空隙を縫うように並んだ O-H 結合の 2 つの要素に分けて考えられる。 $\text{AlO}_6$  配位八面体は稜同士 (O3-O4) を共有して  $a$  軸方向に鎖状に連なっており、八面体同士で共有されている酸素席 O4 には水素席 Hh が結び付いている。 $\text{SiO}_4$  配位四面体は頂点の O1 席を共有する形で二量体を形成しており、O2 席 $\times$ 2 と O3 席を Al 配位多面体と共有することで鎖同士を結び付けている。配位多面体に占有されていない空間は  $\text{H}_2\text{O}$  分子 (酸素席 O5 と水素席 Hw で構成される) 及び Ca 席が占めている。Ca も配位八面体 (O1 + O2 $\times$ 4 + O5 が配位) を形成しているとみなすこともできる上、隣接する O3 席 2 個を加えて配位数を 8 として扱うこともある。空間群が示すように、(100)面と(001)面に平行な 2 種類の鏡面  $m$  が対称要素として存在している。ワイコフ位置  $4c$  の O1、O5、Ca 席は 2 つの鏡面上に存在する他、ワイコフ位置  $8f$  の Si、O3、O4、Hh、Hw 席は鏡面  $m(100)$ 上に存在する。

ローソン石について本格的な常温常圧相の構造解析が行われた際には、水素結合がネットワークを形成していると考えられていた (Baur *et al.*, 1978)。ただし、水素結合のネットワークをそのまま描写すると、ある電子供与体 (水素) から見た電子受容体 (酸素) が 2 個以上存在したり、結合角が 180°から大きく離れていたりするものもあるため、常温常圧における水素結合強度は O-H $\cdots$ O 距離に関係無く弱いと考えられる。

### 2-1-2. ローソン石の構造相転移

ローソン石の温度変化と圧力変化によって生じる構造相転移を **Figure 2-1-2** に示す。ローソン石は  $T_1 \sim 270$  K と  $T_2 \sim 125$  K を相転移境界とする、2 度の可逆な秩序—無秩序型の低温相転移を生じることが知られている (e.g., Meyer *et al.*, 2001)。温度  $T_1$  では空間群の対称性が  $Cmcm$  から  $Pm\bar{c}n$  に低下して  $m(001)$  が消滅するため、 $Cmcm$  構造の  $4c$  位置にいる O1、O5、Ca 以外の全ての席が 2 つずつに区別される。更に  $T_2$  では、 $m(001)$  も消滅することで空間群が  $Pm\bar{c}n$  から  $P2_1cn$  に変化し、O2 席は最終的に 4 つに区別される。Libowitzky and Armbruster (1995) は、複数の温度でローソン石に対する単結晶 X 線回折実験を行うことで低温相の結晶構造解析を行い、低温相転移では鏡面で関連付けられる水分子及び水酸基の非対称な回転が対称性低下の原因であると明らかにした (**Figure 2-1-3**)。これらの相境界や性質をより詳細に調べる上で、回折実験に限らず様々な物性のその場観察実験が行われてきた。物性測定の例として、複屈折率 (Libowitzky and Armbruster, 1995; Sondergeld *et al.*, 2000)、膨張率または弾性定数 (e.g., Meyer *et al.*, 2000)、誘電率 (e.g., Sondergeld *et al.*, 2001)、比熱容量 (Martin-Olalla *et al.*, 2001; Hayward *et al.*, 2002) などが挙げられる。 $T_1$  相転移では、O–H ベクトルが酸素席をほぼ固定したまま(100)面内を回転することで、水素結合の結合角が直線に最適化されて結合強度が上がるため、水素結合による強力なネットワークが構造中に形成される。偏光赤外分光スペクトルでは O–H 振動モードのピーク位置が相転移境界を跨いでも連続的にシフトするため、XRD で観測された  $T_1$  以下の温度における水素位置の変位は、熱振動の平均位置が冷却によって秩序化する過程を捉えたものであることが明らかとなった (Libowitzky and Rossman, 1996)。実際に、常温常圧下のローソン石に対する  $^1\text{H}$  NMR 分光測定では、水酸基と水分子の O–H ベクトルについて、 $a$  軸側から見た全振幅がそれぞれ約  $40^\circ$  と約  $20^\circ$  の熱振動が観測されている (Kozlova and Gabuda, 2013)。しかし、フレームワークに含まれる特定の原子の変位が相転移に関与していると示唆する結果も得られている (Meyer *et al.*, 2001)。あらゆる回折実験において  $T_2$  相転移は消滅則の変化を伴わないため、特定の反射の強度変化の追跡あるいは十分な強度データによる低対称構造モデルによる解析といった工夫が必要になる (Libowitzky and Armbruster, 1995; Sondergeld *et al.*, 2005)。重水素化に伴う  $T_2$  の値の上昇 ( $\sim 27$  K) などから、水素席の振動抑制に伴う秩序化が主要因であるとされている (Carpenter *et al.*, 2003)。 $P2_1cn$  相は強誘電体としての性質を持つとされているが、 $T_2$  周辺における誘電率の変化の異常などからドメイン障壁が発生している可能性が指摘されている (Sondergeld *et al.*, 2000)。

ローソン石の圧力応答は、地下深部における地震波速度 (*i.e.*, Chantel *et al.*, 2012)、電気伝導度 (*i.e.*, Manthilake *et al.*, 2015)、地殻運動 (*i.e.*, Okazaki and Hirth, 2016) などへの影響を知る上で重要な情報であるため、加圧装置の発達に伴い様々なその場観察実験

が高圧環境下で行われるようになった。まず、格子定数の圧縮率を求めるために多数の高圧 X 線回折実験 (e.g. Holland *et al.*, 1996) および高温高圧 X 線回折実験 (Daniel *et al.*, 1999; Grevel *et al.*, 2000; Chinnery *et al.*, 2000; Cai *et al.*, 2015) が行われてきた。更に、これらの研究の過程で 2 つの圧力誘起相転移が報告された。回折実験や分光測定においてその場観察が可能な圧力が上昇し、晶系の変化を伴う構造相転移が圧力  $P_1$  で発見された。Scott and Williams (1999) は高圧下での赤外分光測定を行い、8–9 GPa を境に水酸基の O–H 振動モードの圧力に対する傾きが変化することを報告した。これを受けて Daniel *et al.* (2000) は、その場観察粉末 X 線回折実験とラマン分光測定を行い、ローソン石が境界圧力  $P_1 \sim 8.6(3)$  GPa で単斜晶系の  $P2_1/m$  へ相転移することを明らかにした。また放射光線源を用いたその場観察粉末 X 線回折実験及び水素席以外の構造精密化により、配位多面体が(010)面に沿った[100]方向へのせん断歪によって対称性を低下させていることが示された (Pawley and Allan, 2001)。このフレームワークの歪は Scott *et al.* (2007) による高圧下の低波数領域の赤外分光測定にも反映されている。O’ Bannon *et al.* (2017) は放射光線源と DAC を用いたその場観察単結晶 X 線回折実験を行い、単斜高圧相 ( $P_1 > 9.3$  GPa) の構造解析に水素席を含めて成功した。Pawley and Allan (2001) による粉末試料の高圧実験の際には、単斜格子相と直方格子相が 10.1–11.3 GPa の範囲で共存している。従って  $P_1$  における構造相転移は、一次の性質を持つと考えられる。単純格子への構造相転移が示すヒステリシスにより、ローソン石の Ca 席を Sr に置き換えた糸魚川石は常温常圧下で空間群  $Cmcm$  を示すものの (Miyajima *et al.*, 1999)、相転移境界  $P_1$  がローソン石より低いために合成実験で  $P2_1/m$  相を回収試料として得られる (Liebscher *et al.*, 2010)。常圧における相転移境界  $P_1$  はローソン石の安定領域の最大圧力とされる 8–9 GPa (Schmidt and Poli, 1998) に近いこと、沈み込み帯のスラブ中に単斜格子相が存在できるかは  $T$ – $P$  図における相境界線の傾き次第で変わる。Pawley and Allan (2001) は 12 GPa, 200 °C で高圧相が維持されることを確認したが、圧力と温度の効果の関係性から傾きは正であると推測した。一方で、O’ Bannon *et al.* (2017) は相転移を経たエントロピーの上昇から境界線は負の傾きを持つと結論付けている。Pommier *et al.* (2019) は、温度を 500 °C に固定して測定した電気伝導度が不連続な上昇を示した 9.3 GPa が  $P_1$  相転移に相当するとしている。Boffa-Ballaran and Angel (2003) は天然ローソン石に対するその場観察単結晶 X 線回折実験を行い、 $P_2 = 4$  GPa より高圧で  $C$  底心の消滅則を破る 017 反射を観測した。彼女らは、 $P_2 < P < P_1$  における格子定数が  $P < P_2$  のデータを元に導出した軸圧縮曲線から外れ、一つの状態方程式で表現できないことが確認されたため、 $C$  底心格子である常圧相から単純直方格子への圧力誘起相転移を新たに提唱した。O’ Bannon *et al.* (2017) でも構造相転移を示す反射が同様に観測されたが、構造解析では空間群  $Cmcm$  の構造モデルが用いられた。岡本 (修士論文、2018) では、天

然及び合成ローソン石の単結晶試料と放射光線源を用いたその場観察単結晶 X 線回折実験で、017 反射を含む  $h + k = 2n + 1$  の指数を持つ反射のスキャンを行った。天然試料では  $P_2 = 2$  GPa、合成試料では  $P_2 = 4-5$  GPa という結果が得られた。この時に得た合成試料の強度データに対する消滅則の分析から、空間群は  $Pm\bar{c}n$  と  $P2_1cn$  の 2 つに制約された。この 2 つの空間群は対称心の有無によって区別されるため、ブラッグ反射の消滅則に違いが現れない。この圧力誘起相転移はブラベー格子の変化によって特徴付けられるが、その圧力境界  $P_2$  は実験によって異なる。ローソン石の格子定数の値は調和的であり、両者の実験の圧力測定に問題があったという証拠は見られない。回折実験以外の研究例では、低波数領域の赤外分光測定において約 3 GPa でモードの出現や強度変化が生じ (Scott *et al.*, 2007)、500 °C における電気伝導率測定では約 4 GPa で観測値の不連続な増加が観測されている (Pommier *et al.*, 2019)。ただし後者については高温高压実験で得られたデータであり、相転移圧力境界は温度に対する変化をほとんど示さないことが前提となっている。 $P_2$  圧力誘起相転移では低対称化によって少なくとも  $m(001)$  が失われるが、この鏡面は  $P2_1/m$  相に含まれる鏡面に対応している。つまり、 $P_1$  における単純直方格子相から単純単斜格子相への相変化の際、 $P_2$  で失われた鏡面が復活する形になる。

常圧かつ  $T < T_1$  の領域と常温かつ  $P_2 < P < P_1$  の領域で生じるローソン石の相は、C 底心格子の消滅則を破る反射が観測され、特に 017 反射が他と比べて高い強度を伴うという共通点がある (Libowitzky and Armbruster, 1995; Boffa-Barallan and Angel, 2003)。一方で、 $T_1$  相転移と  $P_2$  相転移では、特に  $a$  軸の圧縮率の変化が異なる。 $T_1$  相転移では、冷却と共に収縮していた  $a$  軸が膨張に転じて他の 2 軸の圧縮率が增大する (Meyer *et al.*, 2001)。Libowitzky and Armbruster (1995) はこの現象について、低温相転移で強化された水素結合のネットワークによって(100)面に沿った収縮が進行し、格子体積を維持する形で  $a$  軸が膨張したと考察している。逆に  $P_2$  圧力誘起相転移では、 $a$  軸の圧縮率がむしろ増加して他の 2 軸の圧縮率が減少する (Boffa-Barallan and Angel, 2003)。これらの観測事実から、 $P_2$  相転移では水素結合のネットワークの発達よりも、配位多面体が形成するフレームワークの変形や歪が主な機構となっていると考えられる。また  $T_1$  相転移で生じたプロトンの秩序化及び水素結合の最適化は冷却による熱振動の抑制が前提となっており、水素結合受容体である酸素の加圧に伴う位置関係の変化のみで水素結合の強度上昇が促進されるとは考えにくい。

### 2-1-3. 本研究の目的

$P_2$  における圧力誘起相転移で生じる単純直方格子高压相の空間群を決定し、結晶構造におけるどの要素が空間群  $Cmcm$  からの対称性低下に寄与しているかを構造精密

化から導き出すことが本研究の目的である。この構造相転移では  $C$  底心格子の消滅則を破る反射が特徴的に観測されるが、XRD においてこれらの反射は低強度であることが報告されている (Boffa-Barallan and Angel, 2003; O' Bannon *et al.*, 2017)。結晶構造の対称性低下に寄与する配位多面体の歪や回転といったフレームワーク構造の微小な変形を構造解析から導き出すためには、 $h + k = 2n + 1$  の条件を示す微弱な反射ピークをなるべく多く捉えることが望ましい。そのため、放射光線源を用いたその場観察単結晶 X 線回折実験を実施した。この時、結晶度の差によって相転移の境界や機構への影響についても精査するために、合成試料と天然試料の両方を用いた。

加えて、水素結合の最適化が低温相転移と同様に生じているかを直接的に調べるにあたって、水素位置を精密化に適した中性子回折実験による構造決定を模索した。中性子線は原子核を構成する核子と干渉し、散乱能が電子雲の密度つまり原子の電子数に依存する X 線とは性質が異なる。そのため、重元素に囲まれた電子数 1 の水素原子は X 線回折実験で捉えることが難しい一方で、中性子回折実験では散乱長  $b$  がある程度大きい水素原子に関する情報が回折図形に多く含まれる。更に、重水素化を行うことで非干渉散乱長によるバックグラウンドの上昇も抑えられる。検討の結果、JAEA の佐野博士と共同で J-**PARC** における高圧下でのその場観察粉末中性子回折実験に取り組むこととなり、著者はその中で粉末パターンのリートベルト解析を担当することとなった。なお、解析の内容に関して本博士論文中に記述することについては、共著者間の同意を得ている。

以下では、常温常圧におけるローソン石の構造モデルを、天然試料の場合は岡本 (学士論文, 2016) から、合成試料の場合は岡本 (修士論文, 2018) からそれぞれ引用している。いずれも本章で示される各試料と同一産地もしくは同一合成条件のものである。

## 2-2. 実験手法

### 2-2-1. 試料

X 線回折実験では天然と合成実験由来の単結晶試料が、中性子回折実験では重水素化された粉末試料が用いられた。単結晶試料については、消滅則を破る低強度の反射を観測するために高い結晶度が要求された。そのため、加圧装置への封入前には偏光顕微鏡のクロスニコル下で試料全体が一斉に消光すること、つまり方位の異なる結晶や不純物が混ざっていないことを確認した。

#### 2-2-1-1. 合成試料

ローソン石の合成には、共同利用施設である愛媛大学の地球深部ダイナミクス研究センター (GRC) の川井型マルチアンビル超高压発生装置 ORANGE-2000 を用いた。出発物質として、Table 2-2-1 に示す通りに酸化物と水酸化物を配合し、ローソン石の理想化学式に水を過剰に加えた成分比の粉末を用意した。CaCO<sub>3</sub> と Ca(OH)<sub>2</sub> を使い分けることで、H<sub>2</sub>O 含有率の異なる出発物質を 2 種類生成した。以下、ローソン石 1 mol に対して 1 mol の過剰水を含む粉末を PD1、2 mol の過剰水を含む粉末を PD2 とそれぞれ呼称する。セルアセンブリーの断面図を Figure 2-2-1 に示す。1 回の合成実験につき 2 個の Pt カプセル ( $\phi = 2.6$  cm) が使用可能であったため、それぞれの粉末を約 1 g ずつ封入した。加圧には炭化タングステン製アンビル、パイロフィライト製のガスケットと(Mg, Co)O 製の圧力媒体を用いた (OEL/TEL = 18/11)。ZrO<sub>2</sub> 製断熱材 ( $\phi = 7.5$  cm) に覆われたグラファイトヒーター (O.D. = 4.7 cm, I.D. = 4.2 cm, L = 9.6 cm) で加熱し、その間は W-Re 熱電対 (正極: W-3 %Re, 負極: W-25 %Re) で温度を確認した。まず出発物質を 10 GPa まで加圧して下記の温度で 1 h 保持することでメルトを発生させた。次に、単結晶の成長を促進させるために、温度を 50 °C だけ下げて 1h 保持して急冷した。最高温度が 950, 1000 °C の合成実験をそれぞれ実施した。950 °C での実験では熱電対の導線が加圧中に切断したため、過去に同様のセルアセンブリーに対し行われた高温高压実験の際の電力値-温度の関係から温度を制御した。カプセル内の生成物を確認するため、Pt カプセルを樹脂に埋めて研磨した。4 種類の生成物の中で出発試料が PD2 で最高温度が 1000 °C の条件で得られたものには、ゲルと最大粒径 300  $\mu$ m 程度の複数のローソン石単結晶が含まれていた。同カプセルから採取した合成ローソン石に対し、EDS (日本電子 JSM-5410, 15 kV, 50  $\mu$ A) による定性分析を行った結果、理想化学式に含まれる元素以外は検出されなかった。他のカプセル内の生成物は、ゲルあるいは 50  $\mu$ m に満たないローソン石の多結晶で構成されていた。出発試料 P2 と最高温度 1000 °C の条件で得られたカプセルから複数の単結晶試料を取り出し、L205 (70 × 50 × 30  $\mu$ m<sup>3</sup>) を高压実験に用いた。

常圧における合成試料の構造モデルとして、同じカプセルから採取した岡本 (修士論文、2018) における試料 S1 ( $130 \times 120 \times 95 \mu\text{m}^3$ ) の構造データを参照しているが、本研究では命名規則を統一するために試料名は L201、測定点は L201-00 と呼称する。

### 2-2-1-2. 天然試料

天然ローソン石として Valley Ford, Sonoma Co., California 産の試料を使用した。粒径は最大 2 mm 程度で、無色である。Martin-Olalla *et al.* (2001) によって行われた同一産地から得られた試料に対する組成分析から、化学組成は  $\text{Ca}_{1.00}\text{Al}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Si}_{2.00}\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  で表現され、Fe 以外の微量成分は検出されていない。本研究では、この分析値を構造モデル作成に用いる。

単結晶試料については、最初に実験室で DAC に封入した試料の結晶度や回折強度が不十分であると判断したため、PF のビームライン BL-10A で振動写真を撮影することで改めて試料選択を行った。候補となった単結晶試料のうち、L008 ( $90 \times 70 \times 40 \mu\text{m}^3$ ) と L009 ( $90 \times 60 \times 50 \mu\text{m}^3$ ) を X 線回折実験に用いた。岡本 (学士論文、2016) よりデータを参照する常圧実験用の試料は、以下 L004 ( $125 \times 120 \times 140 \mu\text{m}^3$ ) と呼称し、実験番号は L004-00 とする。

中性子回折実験で用いる粉末試料は、以下の手順に従って佐野博士により重水素化された。最初に、塩酸によって炭酸塩が除去された。その後、重水  $\text{D}_2\text{O}$  を通した窒素ガスを 100 ml/min 流し込まれた状態で、電気炉による  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  の環境下で 238 h 維持された。重水素化したローソン石に対して赤外分光スペクトル測定により、 $\nu = 2185(2), 2402(2) \text{ cm}^{-1}$  の位置にピークが見られた。Scott and Williams (1999) の常温常圧時の分光スペクトルにおける  $\nu = 2184.6, 2412.1 \text{ cm}^{-1}$  のピークがシフトしたと判断して計算した結果、試料の 97.0(4) % が重水素化していたことが確認された。

### 2-2-2. 単結晶試料の高圧 X 線回折実験

単結晶試料を、Merrill-Bassett 型 DAC の下部アンビルキュレット面 ( $\phi = 600 \mu\text{m}$ ) の中央にルビー片 ( $< 30 \mu\text{m}$ ) と共に混合接着剤で接着した。ガスケットとして、厚さ  $250 \mu\text{m}$  の SUS301 ステンレス製円盤の中央に穴 ( $\phi = 200 \mu\text{m}$ ) を開けたものを乗せた。穴の中央に試料が安定して配置されるよう、円盤の外縁部をコンパウンドで支えた。その後、接着剤が確実に硬化するまで時間を置いてから ( $\sim 1 \text{ h}$ )、メタノール:エタノール混合溶液をガスケットの穴 (試料室) に流し込み、気化する前に上部アンビルを乗せて 3 本のネジを均等に素早く締めた。L205 に対する高圧実験は試料の再封入及び強度データの再測定によって計 3 回実施することとなった。順に実験番号を、L205-01 (2.53 GPa)、L205-11 (2.53 GPa)、L205-

21 (2.50 GPa) と呼称する。同様に、L008 と L009 に対する高圧実験番号をそれぞれ L008-01 (2.22 GPa)、L009-01 (2.30 GPa) と呼称する。これらに加え、岡本 (修士論文、2018) と岡本 (学士論文、2016) でそれぞれ実施した L201 と L004 の実験番号は L201-00、L004-00 として扱う。DAC 内部の試料にかかる圧力を測定するため、PF のビームライン BL-18C に設置されているルビー蛍光測定装置を利用した。下記の Mao *et al.* (1986) の式に、測定された R1 蛍光線の波長  $\lambda$  を代入して圧力を求めた。

$$P = \frac{1904}{5} \left\{ \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^5 - 1 \right\}$$

十分な蛍光線のピーク強度が得られる測定を 10 回ずつ行い、その平均を測定値とした。この時、基準となる常圧時の波長  $\lambda_0$  もスライドガラスに接着したルビー片を用いて同様に測定した。圧力値の誤差は、 $1\sigma < 0.05$  GPa であった。なお、試料封入直後は圧力値が僅かに高く求まる傾向が認められたため、天然試料に関しては強度測定などの回折実験が十分に終わった時点でもう一度圧力を測定した。試料室内の圧力の変化はガスケットの歪に由来するものであり、回折実験全体と比べて短い時間スケールで解消すると判断した。そのため、実験後に測定した圧力値を採用した。

DAC に封入された 3 種類の試料に対する X 線回折実験を、PF の BL-10A に設置された垂直型四軸自動回折計で実施した。放射光線源の X 線は Si(111)モノクロメーターによって単色化できるが、管球から生じる特性 X 線とは異なり波長を目的に合わせて選択できる。NIST (National Institute of Standards and Technology) の標準試料のルビー結晶 SRM1990 の格子体積を精密化し、波長を校正した。合成試料 L205 に対する実験では波長  $\lambda = 70120$  Å、天然試料 L008 と L009 に対する実験では波長  $\lambda = 0.70132$  Å を使用した。強度測定を行う際には、ゴニオヘッド自体を回転させる  $\varphi$  軸は一定角度で  $\varphi_{\text{offset}}$  固定されており、残りの 2 軸 ( $\omega, \chi$ ) を移動させることで回折条件を入射ビーム-回折面-カウンターの間で成り立たせることになる。

回折計に DAC 及びゴニオヘッドを設置し、 $\varphi$  軸のみを最大 30°程度回転させて IP フィルムに振動写真を撮影した。振動写真に写った主要な回折点に指数付けを行い、7 個以上の反射に対してセンタリングを行うことで大まかな結晶方位と格子定数を決定した。この時、フリーデル対は 1 個としてカウントする。その後、正負を反射させた 15 対以上のフリーデル対についてピーク位置のセンタリングを実施し、UB マトリックス (格子定数と結晶方位による基底変換によって反射指数の逆空間座標を計算するための行列) を精密化した。実験番号 L205-01 ではセンタリングの過程でピーク位置が動き続けていたため、再封入が必要となった。UB マトリックスの精密化によって最終的に得られた格子定数を **Table 2-2-2** に示す。

2 GPa より高い圧力に加圧した天然試料について、単純格子の高圧相が生じてい

るかを確認するために、空間群  $Cmcm$  の消滅則を破るが  $Pm\bar{c}n$  と  $P2_1cn$  の消滅則を破らない 017 と 3014 反射の等価反射に対し、個別に  $\omega$  スキャンを実施した。各実験番号におけるスキャンの幅とステップ数は、後述の連続強度測定と同じ値に設定した。バックグラウンドとブラッグ反射の識別が明瞭となるよう、各ステップの積算時間は 10 s とした。

プロファイル上にピークが観測された場合は、ダイヤモンドの多重反射など試料以外に起因するピークではないことを明らかにする必要があった。そこで、回折条件を成立させたまま  $\phi_{\text{offset}}$  を  $5^\circ$  ずつ変えることで、残りの回転軸 2 つが変わった状態、つまり回折面に垂直な軸  $\Psi$  に対して試料を回転させた状態での  $\omega$  スキャン ( $\Psi$  スキャン) を実施した。 $\Psi$  軸を回転させると試料由来の反射ピークは残り続けるが (試料の形状によっては吸収の効果を受けて強度が上下する)、それ以外のピークは回折条件が成立せず消失した。ただしバックリングプレートを構成する Be 由来の反射と  $2\theta$  の値が重複する場合は、 $\phi_{\text{offset}}$  を変えても Be 由来のピークが出現する点には注意を要した。

構造解析に用いる強度データセットを、 $\omega$  スキャン連続測定によって収集した。DAC の開口部に入射 X 線と回折 X 線を通すため、 $\omega$  及び  $|2\theta - \omega|$  が開口角  $45^\circ$  を下回る条件で測定可能な反射強度を測定対象とした。各実験番号における測定条件を **Table 2-2-3** に示す。 $P2_1cn$  での構造解析を可能にするため、ラウエ群  $2mm$  のバイフット対を優先的に収集した。なお実験番号 L205-11 に関しては、 $A$  格子の消滅則を破る反射をスキップする設定で途中まで強度測定を実施してしまったため、1 つのデータセットとして利用可能な反射に限りが生じた。 $Pm\bar{c}n$  及び  $P2_1cn$  の消滅則を破るピークを更に確認できた場合は、 $\Psi$  スキャンを実施して試料由来の反射であるかを確認した。

### 2-2-3. X 線回折データによる構造解析

X 線回折実験における連続強度測定から得られた各反射の  $\omega$  スキャンプロファイルから積算強度を計算し、SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) 及び Win\_GX ソフトウェア (Farrugia, 1999) を用いた構造解析を実施した。連続強度測定で得た反射リストは、加圧装置を構成する材質による X 線の吸収や遮蔽の影響を含んでいる。従って最小二乗法による構造解析の前に、一定の基準に則った補正や外れ値の削除を行った。DAC には厚さ  $t_d$  が 1.95 cm のダイヤモンドアンビルが 2 個設置されており、入射 X 線は最低でも  $2\mu_d t_d \sim 0.775$  の吸収を受ける。そのため全ての反射強度  $F_o$  に対して以下の式を適用し、吸収補正後の値  $F_{od}$  を算出した。

$$F_{od} = F_o \exp \left\{ \mu_t d_t \left( \frac{1}{\cos \omega} + \frac{1}{\cos(2\theta - \omega)} \right) \right\}$$

一方、ローソン石自体の吸収係数は理想化学式で約  $1.57 \text{ mm}^{-1}$  と十分に小さい値であるた

め、回折強度には適用しなかった。

最初に等価反射同士の強度の比較を行った。Blessing (1987) の提唱した計算方法で、一致の悪い等価反射が存在した場合、ガasketによる遮蔽を受けて最も強度が低くなっていると考えられる反射は最終的に構造精密化に用いなかった。ラウエ群  $mmm$  に属する空間群  $Pm\bar{c}n$  での構造解析では、指数の絶対値が同じ等価反射 (最大 8 個) を全て比較対象とした反射リストが用いられた。一方、ラウエ群  $2mm$  に属する空間群  $P2_1cn$  での構造解析で用いる反射リストに関しては、バイフット対でない指数  $h$  の正負が同じものを等価反射として比較した。強度の異常が見られない非バイフット対の等価反射を平均化した後は、一度後述の構造モデルを初期値としてスケール因子・等方性温度因子・原子座標・消衰効果の補正係数の精密化を順に行い、反射強度の計算値  $F_c^2$  と観測値  $F_o^2$  のリストである.fcf ファイルを SHELXL-97 から出力させた。このファイルのデータから計算した、 $\Delta F = ||F_c| - |F_o||$  の値が大きい指数の反射を外れ値として強度データから除外した。 $\Delta F$  の値の分布を正規分布とみなし、両端にある各 10% のデータを外れ値として除外した。このプロセスは、まだ構造モデル中に含まれていない原子席が残差として存在する状態で実施することは推奨されない。しかし今回の場合、ローソン石に含まれる水素原子の総電子数は他の全ての原子の約 1/40 であるため、極端に高い  $\Delta F$  の反射に関しては水素原子の存在以外にも影響を受けていると判断した。

構造精密化の初期構造として、合成試料の場合は L201-00、天然試料の場合は L004-00 で得られた常温常圧の構造モデルが用いられた。構造モデルの作成にあたり、中性の原子散乱因子を International Tables for Crystallography vol. C (2004) から引用した。空間群は外れ値を削減する前の全反射のデータと  $\psi$  スキャンの結果から消滅則の有無を調べることで制約した。スケール因子・等方性原子変位パラメータ (isotropic ADP,  $U_{iso}$ )・原子座標・消衰効果の補正係数・異方性変位パラメータ (anisotropic ADP,  $U_{anis}$ ) の順にパラメータを増やした。Hamilton (1965) の基準で解析結果の明確な改善が期待できないと判断した段階よりもパラメータは増やさなかった。対称性の低い空間群で精密化を行う際は、席を分裂させた。精密化された構造モデルを用いて、VESTA (Momma and Izumi, 2001) の機能を用いた差フーリエ合成を実施し、水酸基と水分子を構成する酸素席の周辺に水素位置を示していると考えられる残差を探した。

#### 2-2-4. 中性子回折実験とリートベルト解析

重水素化されたローソン石粉末試料に対する常圧下と高圧下における回折パターンの測定は、佐野博士により以下の手順に従って行われた。まず、外径 3 mm のバナジウムホルダーへ粉末試料を入れた状態で中性子ビームを 1 h 照射し、常圧時の回折パターンを

得た。高圧時の回折パターンは、Paris–Edinburgh 型プレス (VX4) を用いて加圧した状態で得られた。この時、TC 製シングルトロイドアンビル (先端径  $\varnothing = 6$  mm)、TiZr エンカプセルガスケット、圧力媒体の重水素化メタノール–エタノール混合液が用いられた。

著者の担当である構造解析は以下のように行われた。各測定点における圧力値はプレスの荷重から較正し、試料自体にかかる圧力はリートベルト解析で得られたローソン石の格子定数を Boffa-Ballaran and Angel (2003) による状態方程式 [ $K_0 = 121.9(3)$  GPa,  $K' = 5.70(8)$ ] に適用することで計算した。この時、10 tonf でクランプした際に得られた格子定数を常圧時の数値とした。Z-Rietveld ver. 1.1.4 (Oishi *et al.*, 2009; Oishi-Tomiyasu *et al.*, 2012) を用いたリートベルト法の構造解析を実施した。初期構造モデルとしては、岡本 (学士論文, 2016) で同じ産地の試料から得たモデルを使用している。常圧下のバナジウム管に封入した試料から得た構造モデルでは、水素席における重水素の占有率が水分子で約 94%、OH 基で約 96%と求められたが、加圧条件下の解析では固定して用いた。Table 2-2-4 に、空間群 *Cmcm* の構造モデルで実施した解析結果として、格子定数や解析精度を示している。

## 2-3. 結果と考察

まず、合成試料 L205-21 に対する回折実験の強度データを用いて、高压相の空間群を制約した。得られた構造モデルを基に、 $P_2$  圧力誘起相転移における低対称化に際してどの構造要素がどのような変形や変位を呈しているかを示し、低温相転移におけるフレームワーク構造の低対称化との共通点と相違点についての議論を予定している。また、残差として観測される水素位置が低温相転移における秩序化と調和的であるかを吟味する。加えて、天然試料を対象とする X 線回折実験と中性子回折実験で得られた、 $P_2$  圧力誘起相転移での構造変化についても触れる。

### 2-3-1. 単純直方格子相の空間群決定

反射強度リストから消滅則の有無を確認し、空間群を制約した。(001)面に平行な  $n$  映進面の消滅則  $hk0: h + k = 2n$  を破る 66 反射の中で有意な強度 ( $> 4\sigma$ ) を示すものは存在しなかった。一方、(010)面に平行な  $c$  映進面の消滅則  $h0l: l = 2n$  を破る反射 92 反射の中で、指数 107 と  $\bar{1}0\bar{7}$  の 2 反射でそれぞれ  $F_o = 33.2(17)$ ,  $12.2(16)$  のピークが観測された。なお、解析時のスケール因子は 1.370(9) である。 $\Psi$  スキャンを実施した結果、オフセット角  $\varphi_{\text{offset}}$  を  $5^\circ$  変更した時点でピークが消滅した (Figure 2-3-1)。従って、消滅則  $h0l: l = 2n$  も成立する。これら以外に独立な消滅則は認められなかった。逆に、常圧相の空間群  $Cmcm$  の消滅則の中で、 $C$  並進、 $n(010)$ 、 $b(100)$  の消滅則を破る反射に関しては、それぞれ 1865 反射中 147 反射、93 反射中 5 反射、129 反射中 31 反射が有意な強度を示した。高压相の空間群は少なくとも  $n(001)$  と  $c(010)$  を対称要素として含む  $P$  格子であることから、 $Pmcn$  と  $P2_1cn$  のいずれかに制約される。

### 2-3-2. 天然試料の構造相転移

天然ローソン石に対する回折実験では、2.22 GPa (L008-01) の段階で 017 反射と 3014 反射のピークが観測され、 $Pmcn$  高压相の発生を確認することができた (Figure 2-3-2)。L009-01 (2.30 GPa) では個別の  $\omega$  スキャンでこの 2 反射のピークを捉えることに失敗したが (Figure 2-3-3)、連続強度測定では 4 反射が  $C$  底心格子の消滅則を破る反射として観測された。一方で、粉末中性子回折実験データのリートベルト解析においては、 $C$  底心格子の消滅則を破る反射が観測されなかった。要因としては 3 つ考えられる。1 つ目は、重水素化による影響を受けて相境界が高压側にシフトしたという考え方である。しかし、水素結合の秩序化が関与する 273 K における低温相転移の境界は、重水素化を経ても変化を示さないことが確認されている (Meyer *et al.*, 2001)。もう一つの要因として、結晶度の違いが挙げられる。 $Pmcn$  への構造相転移は配位多面体フレームワークの微細な変形が関与している。従っ

て、結晶度が十分ではない場合にフレームワークの変形における低対称化の際の配置の選択が、結晶全体で斉一的にならない状態が生じた可能性がある。ただし、中性子回折実験で用いられた試料と、X 線回折実験で用いられた試料は同一の産地に由来しており、結晶度に極端な差が生じるとは考えにくい。最後の要因として、構造解析のアプローチの問題が挙げられる。中性子回折実験で得られる水素位置の情報を含んだ反射は確かに高い反射強度を示すが、低対称化によって新たに生じるピークは相転移の初期の段階では強度が低く、粉末パターン上では既存の反射の一部として割り当てがなされてしまう可能性がある。従って、高圧下で取得されたデータについても D 合成による重水素位置の決定が必要となる。

## 2-4. 参照文献

- Baur, W. H. (1974). The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30(5), 1195–1215.
- Baur, W. H. (1978). Crystal structure refinement of lawsonite. *American Mineralogist*, 63(3–4), 311–315.
- Blessing, R. H. (1987). Data reduction and error analysis for accurate single crystal diffraction intensities. *Crystallography Reviews*, 1(1), 3–58.
- Boffa-Ballaran, T. B., and Angel, R. J. (2003). Equation of state and high-pressure phase transitions in lawsonite. *European Journal of Mineralogy*, 15(2), 241–246.
- Cai, N., Inoue, T., and Kikegawa, T. (2015). Thermal equation of state of lawsonite up to 10 GPa and 973 K. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 110(5), 235–240.
- Carpenter, M. A., Meyer, H. W., Sondergeld, P., Marion, S., and Knight, K. S. (2003). Spontaneous strain variations through the low temperature phase transitions of deuterated lawsonite. *American Mineralogist*, 88(4), 534–546.
- Chantel, J., Mookherjee, M., and Frost, D. J. (2012). The elasticity of lawsonite at high pressure and the origin of low velocity layers in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 349, 116–125.
- Chinnery, N., Pawley, A. R., and Clark, S. M. (2000). The equation of state of lawsonite to 7 GPa and 873 K, and calculation of its high pressure stability. *American Mineralogist*, 85(7-8), 1001–1008.
- Daniel, I., Fiquet, G., Gillet, P., Schmidt, M. W., and Hanfland, M. (1999). P–V–T equation of state of lawsonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26(5), 406–414.
- Daniel, I., Fiquet, G., Gillet, P., Schmidt, M. W., and Hanfland, M. (2000). High-pressure behaviour of lawsonite: a phase transition at 8.6 GPa. *European Journal of Mineralogy*, 12(4), 721–733.
- Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837–838.
- Grevel, K. D., Nowlan, E. U., Fasshauer, D. W., and Burchard, M. (2000). In situ X-ray diffraction investigation of lawsonite and zoisite at high pressures and temperatures. *American Mineralogist*, 85(1), 206–216.
- Hamilton, W. C. (1965). Significance tests on the crystallographic *R* factor. *Acta Crystallographica*, 18(3), 502–510.

- Hayward, S. A., Burriel, R., Marion, S., Meyer, H. W., and Carpenter, M. A. (2002). Kinetic effects associated with the low-temperature phase transitions in lawsonite. *European Journal of Mineralogy*, 14(6), 1145–1153.
- Holland, T. J. B., Redfern, S. A., and Pawley, A. R. (1996). Volume behavior of hydrous minerals at high pressure and temperature; II, Compressibilities of lawsonite, zoisite, clinozoisite, and epidote. *American Mineralogist*, 81(3–4), 341–348.
- International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables, 3rd Edition (2004) Prince, E. Ed., pp. 1032, Wiley.
- Kolesov, B. A., Lager, G. A., and Schultz, A. J. (2008). Behaviour of H<sub>2</sub>O and OH in lawsonite: a single-crystal neutron diffraction and Raman spectroscopic investigation. *European Journal of Mineralogy*, 20(1), 63–72.
- Kozlova, S. G. E., and Gabuda, S. P. (2013). Single-crystal <sup>1</sup>H NMR data and hydrogen atom disorder in lawsonite, CaAl<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>](OH)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O. *Journal of Structural Chemistry*, 54(1), 146–151.
- Libowitzky, E., and Armbruster, T. (1995). Low-temperature phase transitions and role of hydrogen bonds in lawsonite. *American Mineralogist*, 80(11–12), 1277–1285.
- Libowitzky, E., and Rossman, G. R. (1996). FTIR spectroscopy of lawsonite between 82 and 325 K. *American Mineralogist*, 81(9–10), 1080–1091.
- Liebscher, A., Dörsam, G., Franz, G., Wunder, B., and Gottschalk, M. (2010). Crystal chemistry of synthetic lawsonite solid-solution series CaAl<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>/Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]•H<sub>2</sub>O–SrAl<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>/Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]•H<sub>2</sub>O and the *Cmcm*–*P* 2<sub>1</sub>/*m* phase transition. *American Mineralogist*, 95(5–6), 724–735.
- Manthilake, G., Mookherjee, M., Bolfan-Casanova, N., and Andrault, D. (2015). Electrical conductivity of lawsonite and dehydrating fluids at high pressures and temperatures. *Geophysical Research Letters*, 42(18), 7398–7405.
- Mao, H. K., Xu, J. A., and Bell, P. M. (1986). Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B5), 4673–4676.
- Martín-Olalla, J. M., Hayward, S. A., Meyer, H. W., Ramos, S., Cerro, J. D., and Carpenter, M. A. (2001). Phase transitions in lawsonite: a calorimetric study. *European Journal of Mineralogy*, 13(1), 5–14.
- Meyer, H. W., Carpenter, M. A., Graeme-Barber, A., Sondergeld, P., and Schranz, W. (2000). Local and macroscopic order parameter variations associated with low temperature

- phase transitions in lawsonite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *European Journal of Mineralogy*, 12(6), 1139–1150.
- Meyer, H. W., Marion, S., Sondergeld, P., Carpenter, M. A., Knight, K. S., Redfern, S. A., and Dove, M. T. (2001). Displacive components of the low-temperature phase transitions in lawsonite. *American Mineralogist*, 86(4), 566–577.
- Miyajima, H., Matsubara, S., Miyawaki, R., and Ito, K. (1999). Itoigawaite, a new mineral, the Sr analogue of lawsonite, in jadeitite from the Itoigawa-Ohmi district, central Japan. *Mineralogical Magazine*, 63(6), 909–916.
- Momma, K., and Izumi, F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied crystallography*, 41(3), 653–658.
- O' Bannon III, E., Beavers, C. M., Kunz, M., and Williams, Q. (2017). The high-pressure phase of lawsonite: A single crystal study of a key mantle hydrous phase. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(8), 6294–6305.
- Oishi, R., Yonemura, M., Nishimaki, Y., Torii, S., Hoshikawa, A., Ishigaki, T., Morishima, T., Mori, K., and Kamiyama, T. (2009). Rietveld analysis software for J-PARC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 600(1), 94–96.
- Oishi-Tomiyasu, R., Yonemura, M., Morishima, T., Hoshikawa, A., Torii, S., Ishigaki, T., and Kamiyama, T. (2012). Application of matrix decomposition algorithms for singular matrices to the Pawley method in Z-Rietveld. *Journal of Applied Crystallography*, 45(2), 299–308.
- Okamoto, K., and Maruyama, S. (1999). The high-pressure synthesis of lawsonite in the MORB +  $\text{H}_2\text{O}$  system. *American Mineralogist*, 84(3), 362–373.
- 岡本 啓太郎 (2016). ローソン石中の水素位置の再検討 東北大学理学部地球惑星物質科学科学士論文
- 岡本 啓太郎 (2018). ローソン石における高圧ならびに低温相転移機構の比較 東北大学大学院理学研究科地学専攻修士論文
- Okazaki, K., and Hirth, G. (2016). Dehydration of lawsonite could directly trigger earthquakes in subducting oceanic crust. *Nature*, 530(7588), 81–84.
- Pawley, A. R., and Allan, D. R. (2001). A high-pressure structural study of lawsonite using angle-dispersive powder-diffraction methods with synchrotron radiation. *Mineralogical Magazine*, 65(1), 41–58.
- Poli, S., and Schmidt, M. W. (2002). Petrology of subducted slabs. *Annual Review of Earth and*

- Planetary Sciences, 30(1), 207–235.
- Pommier, A., Williams, Q., Evans, R. L., Pal, I., and Zhang, Z. (2019). Electrical investigation of natural lawsonite and application to subduction contexts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(2), 1430–1442.
- Schmidt, M. W. (1995). Lawsonite: upper pressure stability and formation of higher density hydrous phases. *American Mineralogist*, 80(11–12), 1286–1292.
- Schmidt, M. W., and Poli, S. (1998). Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1-4), 361–379.
- Scott, H. P., and Williams, Q. (1999). An infrared spectroscopic study of lawsonite to 20 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26(6), 437–445.
- Scott, H. P., Liu, Z., Hemley, R. J., and Williams, Q. (2007). High-pressure infrared spectra of talc and lawsonite. *American Mineralogist*, 92(11-12), 1814–1820.
- Sheldrick, G. M., and Schneider, T. R. (1997). [16] SHELXL: high-resolution refinement. *Methods in enzymology*, 277, 319–343. *International Tables for Crystallography vol. C (2004)*
- Sondergeld, P., Schranz, W., Tröster, A., Carpenter, M. A., Libowitzky, E., and Kityk, A. V. (2000). Optical, elastic, and dielectric studies of the phase transitions in lawsonite. *Physical Review B*, 62(10), 6143.
- Sondergeld, P., Schranz, W., Tröster, A., Kabelka, H., Meyer, H., Carpenter, M. A., Lodziana, Z., and Kityk, A. V. (2001). Dielectric relaxation and order-parameter dynamics in lawsonite. *Physical Review B*, 64(2), 024105.
- Sondergeld, P., Schranz, W., Troster, A., Armbruster, T., Giester, G., Kityk, A., and Carpenter, M. A. (2005). Ordering and elasticity associated with low-temperature phase transitions in lawsonite. *American Mineralogist*, 90(2-3), 448–456.

### 第3章 異極鉱の構造変調機構

本章の内容の一部、特に中国産試料に関する箇所は Journal of Mineralogical and Petrological Sciences 第 116 巻に投稿した論文“Modulated structure of hemimorphite associated with pressure-induced phase transition”でも述べられている。

#### 3-1. 異極鉱について

異極鉱  $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$  は、酸化作用を受けた亜鉛の鉱石“calamine”の構成鉱物であり、亜鉛硫化物鉱床の酸化帯に産する (e.g. Medas *et al.*, 2017)。異極鉱 hemimorphite という名称は、伸長した結晶の両端において発達している面の指数が異なる hemimorphism という形態にちなみ、Kenngott が 1853 年に命名した。異極鉱の場合は対称心を持たない空間群  $Imm2$  を示すため、 $c$  軸方向に伸長した単結晶の両端の片側では底面 (001) が発達し、もう一方の側では底面が生じない。

異極鉱は  $Si_2O_7$  二量体を含むソロ珪酸塩鉱物に分類されるが、より巨視的に見ると亜鉛とケイ素の配位四面体 ( $ZnO_4$  と  $SiO_4$ ) が頂点を共有することでフレームワーク構造が形成されている (Figure 3-1-1(a))。X 線回折実験による構造決定の結果、フレームワークの合間には配位多面体の八員環と六員環が [001] 方向に積み上がってできたチャンネルが存在し、その内側に水素原子が OH 基及び水分子という形で含まれていることが明らかとなった (Ito and West, 1932; Barclay and Cox, 1960; McDonald and Cruickshank, 1967)。フレームワークを構成する配位四面体は 2 つの鏡面  $m(100)$ ,  $m(010)$  及び体心格子の並進操作 ( $\pm 1/2$ ,  $\pm 1/2$ ,  $\pm 1/2$ ) で関連付けられている。またそれぞれの配位四面体に着目すると、4 つの頂点の 1 つがほぼ一定方向 (Figure 3-1-1(b) の  $-c$  方向) に揃っており、結晶構造の面でも極性が反映されている。フレームワークは三次元に連なっているが、複数の切り取り方ができる。初期の構造解析では、3 個の配位四面体 ( $SiO_4 \times 1$ ,  $ZnO_4 \times 2$ ) が O1, O2 席を共有することで (010) 面に沿った網目を形成しており、O3 と O4 席で接合しているという捉え方がなされている (McDonald and Cruickshank, 1967)。一方 Seryotkin and Bakakin (2011) は後述の圧力誘起相転移機構を受け、 $ZnO_4$  四面体の四員環と  $Si_2O_7$  二量体が O1, O2 席を共有して  $c$  軸方向へ交互に積み重なって形成される二次構造単位 (SBU) が、異極鉱構造の特徴であると述べている。SBU 内部で、2 個の  $SiO_4$  四面体は O4 席を共有しており、 $ZnO_4$  の四員環は O2, O3 席をそれぞれ [100] 方向と [010] 方向に共有している。O1 席は隣接する SBU を接合している。

構造中の水素原子の半分はフレームワーク中の酸素席 O3 に水酸基 Hh として結合しており、[010] 方向に膨らんだ配位四面体の六員環を構成している。残りの水素原子は

八員環のほぼ中心に存在する水分子の酸素席 O5 に Hw 席として結合している。中性子回折実験の結果、これらの水素原子は構造中で水素結合のネットワークを形成すると考えられている (Hill *et al.*, 1977; Takéuchi *et al.*, 1978)。この 2 つの研究ではいずれも、O5 席について [010] 方向に高い異方性温度因子  $U_{22}$  を報告している。チャンネル構造中で水分子及び水酸基は鏡面  $m(010)$  に乗っており、それぞれの O-H 結合及び水素結合は  $c$  軸に対して +側に向かって伸びている (Figure 3-1-2 左)。常温常圧においては、O3-Hh...O5, O5-Hw...O3, O3-Hh...O3' が水素結合を形成していると考えられている。

### 3-1-1. 異極鉱の構造変化

フレームワークの変形や水素原子によるネットワークの状態変化は、温度や圧力の変化に伴う異極鉱の相変化や構造相転移として観測されている。異極鉱は加熱によって段階的な脱水反応を生じることが知られており、最初に水分子が徐々に脱落してその後水酸基の離脱と共にケイ亜鉛鉱 willemite の  $\beta$  相への相変化を生じる (*e.g.*, Faust, 1951)。完全に水分子が失われた 650 °C の時点でも周囲のフレームワークは維持されることが、X 線回折パターンなどから確認されている (Taylor, 1962)。さらに Cooper *et al.* (1981) は、600 °C におけるその場単結晶 X 線回折実験と常温にまで冷却した同一試料に対する単結晶 X 線回折実験を行い、水分子の脱水に伴ってチャンネルを含むフレームワークの空隙の収縮が生じることを報告した。なお ZnO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の相平衡実験により、異極鉱と  $\beta$  ケイ亜鉛鉱の相境界は 10,000 psi ( $\approx$  0.07 GPa) で 240 °C、40,000 psi ( $\approx$  0.28 GPa) で 260 °C であることが分かっている (Roy and Mumpton, 1956)。

一方、Libowitzky and Rossman (1997) は低温を含む広い温度条件下 (82–373 K) で偏光赤外分光スペクトルの解析と複屈折率の測定を行い、98(2) K で水素位置の秩序化に起因する 2 次の構造相転移が生じたと報告している。さらに Libowitzky *et al.* (1998) は、20 K での単結晶中性子回折実験で  $h = n + 1/2$  かつ  $k = n + 1/2$  の衛星反射を観測し、変調ベクトル  $q = [1/2, 1/2, 0]$  の超周期構造を報告している。彼らは  $b$  軸と  $c$  軸を 2 倍にした格子でこの相の構造解析を行い、空間群  $Abm2$  の構造モデルを得た。低温相転移機構は熱振動抑制による水素位置の秩序化であると主張されているが、同時にフレームワーク構造の変形及び低対称化はほとんど生じていない。この時、隣接するチャンネル同士で O-H 結合の秩序化の向きに規則性がある領域 (単斜格子となる) と無い領域 (常温相と同じ空間群) が混在していることが示されている (Figure 3-1-2)。幅広い温度領域でのラマン分光測定 (Kolesov, 2006) や熱容量測定 (Dachs and Geiger, 2009; Bissengaliyeva *et al.*, 2010) では、80–100 K で Libowitzky and Rossman (1997) が報告した相転移に対応するモードの変化と熱容量の異常がそれぞれ報告されている。加えて Kolesov (2006) は 20–30 K で、Dachs

and Geiger (2009) は 40 K 周辺で更なる相転移を報告している。現状では、低温相の構造解析を目的とした更なる研究は行われておらず、Libowitzky and Rossman (1997) で報告された構造モデルが 2 段階の相転移のどの段階を捉えたものかは明確になっていない。

圧力に対する構造変化に関しては、Seryotkin and Bakakin (2011) がその場観察単結晶 X 線回折実験によって圧力誘起相転移 ( $Imm2$  から  $Pnn2$ ) を 2.5 GPa 付近で報告している。相転移圧力未満ではフレームワークの圧縮機構が対称性の低下を伴わない多面体の結合角変化によって説明される一方、相転後は SBU が  $c$  軸に沿って回転し  $b$  軸に沿った圧縮がより促進される (Figure 3-1-3)。その際、常圧相では体心格子の並進操作で関連付けられていた隣同士の SBU が、高压相ではそれぞれ逆方向に回転する。結果として、高压相は単純格子にまで対称性を落とす。その際にチャンネルが閉塞するだけでなく、八員環の低対称化及び変形によって O5 席と O1 席が接近するため、水素結合の形態が  $c$  軸に沿ったネットワークを形成しなくなる。この相転移において超周期構造の存在は確認されていないほか、圧力誘起相転移に伴う SBU を含むフレームワークの圧力応答特性に関して更なる情報が必要となる。

異極鉱は低温相で水素席の低対称化を伴う変位を示すがフレームワークがほとんど変形しないため、隣接するチャンネル同士での水素席の回転方向についてコミュニケーションが生じにくく、水素原子の秩序化に規則性が有る領域と無い領域の混在に繋がっていると考えられている (Libowitzky and Rossman (1997))。つまり異極鉱のフレームワークは、温度変化に伴う変形や低対称化の伝達が絶えやすい部位が存在すると考えられる。このフレームワークの特性は圧力応答、具体的には圧力誘起相転移に伴う低対称化においても SBU の回転方向の非斉一性といった特異な現象をもたらすと考えられる。

### 3-1-2. 研究目的

圧力誘起相転移に伴う低対称化の際に、低温相で観測されたような超周期構造を生じるかを調べるため、反射強度が低い衛星反射を捉えられる放射光線源を用いた高压下その場観察単結晶 X 線回折実験を行なった。本章では低温相とは異なる変調ベクトル  $q$  を示す変調構造を報告することになるが、異方性変位パラメータも含めた平均構造モデルの精密化から変調の起源について考察を深める。

## 3-2. 実験手法

### 3-2-1. 試料

本実験では、圧力誘起相転移に伴う現象の再現性の確認の観点から、複数の産地からの試料を用いた。外見が完全に異なり、なおかつ結晶度が構造解析に堪えうる 2 種類の試料を採用した。

最初に、中国雲南省文山鉍山 (Wenshan Mine, Yunnan, China) 産の異極鉍試料を用いた (**Figure 3-2-1**)。異極鉍単結晶は石英柱面に集合体として産しており、全体的にやや青みを帯びて見える。取り出した異極鉍の結晶自体は顕微鏡下では透明だった。EDS (Oxford, INCA) を装備した FE-SEM (JEOL, JSM-7001F) を用いた組成分析を H<sub>2</sub>O 成分以外に対して行ったところ、異極鉍の化学組成 (20 点の平均値) は  $Zn_{4.007(12)}[(Si_{1.977(7)}P_{0.016(4)})O_7](OH)_2 \cdot H_2O$  と求められた (**Tables 3-2-1 and 3-2-2**)。一方で、石英表面の集合体には炭酸塩鉍物 (菱鉄鉍  $ZnCO_3$  と菱亜鉛鉍  $FeCO_3$ ) が共生しており、それぞれの鉍物相には Cu などの微量成分が含まれていた (**Table 3-2-3**)。そのため、サンプル全体の青い発色はこれらの共生鉍物からもたらされていると判断した。複数個用意した単結晶試料のうち、振動写真で結晶度や回折強度が十分と判断した H102 ( $85 \times 65 \times 50 \mu m^3$ )、H117 ( $70 \times 80 \times 60 \mu m^3$ )、H119 ( $60 \times 80 \times 70 \mu m^3$ ) の 3 個を放射光線源による実験で用いた。特に、H117 を高圧実験用の試料として用いた。

中国産試料で観測された現象の再現性を調べるために、Ojuela Mine, Mapimí, Mapimí Mun., Durango, Mexico 産の試料を用いた高圧実験も行った。長さ 5 cm 程度の異極鉍結晶が発達した(010)面同士を接する形で連晶を形成していた。結晶は透明であり、偏光顕微鏡下で異種の鉍物などは確認されなかった。こちらも複数個の試料について振動写真を撮影し、十分な結晶度と回折強度を持つ H204 ( $100 \times 100 \times 60 \mu m^3$ ) と H206 ( $100 \times 100 \times 60 \mu m^3$ ) を高圧実験用試料として採用した。

### 3-2-2. X 線回折実験

異極鉍に対する全ての回折実験を、PF の BL-10A に設置された垂直型四軸自動回折計で実施した。X 線波長の校正、DAC への試料封入、ルビー蛍光による圧力測定といった手法は、原則としてローソン石に対する同様の実験について述べた 2-2-2 を参照。

#### 3-2-2-1. 中国産試料

H102 をガラス棒の先に接着し、常圧における異極鉍試料の回折点の位置や強度、格子定数の精密化に適した反射を調べた (実験番号 H102-00)。回折ピークの形状が割れていたため、連続強度測定は見送ったが、これにより後の実験における指数付けが効率良

く行えるようになった。より回折ピークが鋭いと判断した H119 に対しては、常圧下での格子定数の精密化及び連続強度測定を実施した (実験番号 H119-00)。H117 に関しては、試料選択における常圧下での振動写真撮影も含めて (実験番号 H117-00)、計 8 ヶ所の測定点で回折実験を行った。高圧実験のために H117 を Merrill-Bassett 型 DAC に封入し、Seryotkin and Bakakin (2011) によって求められた圧力誘起相転移境界 2.5 GPa をまたぐ 5 ヶ所の測定点 (2.46, 3.01, 2.93, 3.72, 4.70 GPa) で回折実験を行った (順に実験番号 H117-01 から H117-05)。H117-02 と H117-03 の間で DAC の意図的な加圧は行なっていないが、異なるマシンタイムで実験を行った上に僅かに圧力が抜けていたため、別々の測定点として扱った。H117-05 ではブラッグ反射のピーク幅が時間ごとにブロードニングしていったため、これ以上の圧力での実験は行わなかった。その後、圧力誘起相転移のヒステリシスを確認するために、2.37 GPa まで減圧した状態での実験 (H117-06) と DAC から取り出してガラス棒に付着させた状態での実験 (H117-R00) も行った。ただしこの 2 ヶ所の測定点に関してはマシンタイムの都合上、振動写真の撮影のみを実施した。

H102-00, H109-00, H117-01 から H117-05 において、指数の正負を反転させた 20 対以上の反射のペアに対する  $\varphi$  を除いた四軸角のセンタリングを実施し格子定数を精密化した。UB マトリックスの精密化後は、体心格子の消滅則  $hkl: h + k + l = 2n + 1$  を破る反射に対して各ステップの積算時間 10 s の  $\omega$  スキャンを実施し、H117-03 (2.93 GPa) 以上の圧力で対称性が単純直方格子にまで低下していることを確認した。Seryotkin and Bakakin (2011) によって報告されている高圧相の構造モデルから計算した構造因子から、特に高いピーク強度を示すと期待される指数 520 のブラッグ反射を  $\omega$  スキャンで用いた。また、Libowitzky *et al.* (1998) が報告した空間群  $Abm2$  の低温相構造モデルから構造因子  $F_c$  を計算し、DAC による四軸角の制約内で測定可能かつピーク強度が高い衛星反射 ( $h, k, l$ ) = (6, 3.5, 1.5) 及びその等価反射に対して、 $\omega$  スキャンを実施した。H117-02, H117-04, H117-05 では **Table 3-2-4** に示す条件で連続強度測定を行ったが、その際に衛星反射と見られるピークが多くのスキャンプロファイル内で観測された。最初に衛星反射が観測された H117-02 の強度測定後に、変調ベクトル  $q$  を四軸角のセンタリングによって決定した。そして、そのベクトル  $q$  に対応する逆格子ベクトルに沿ったスキャンプロファイルを取得した。このスキャンでは指数の値をブラッグ反射 (指数が全て整数) の位置からずらしていく形で行われるため、指数スキャンと呼称する。各ステップの測定時間は原則として 1 s とした。なるべく多様な反射に対して指数スキャンを実施し、衛星反射ピークの出現条件を制約した。そして、H117-02 から H117-05 までの測定点では、特に衛星反射の強度が高い指数 520 について、ブラッグ反射を基準に複数の方向に指数スキャンを実施した。このスキャンプロファイルには、バックリングプレートに使われている Be 合金の回折線がピークとして含まれる場合があるため、Be の常圧下の

構造モデル (Larsen and Hansen, 1984) から回折線の大きな  $2\theta$  の値を計算した。バックリングプレートは純粋な Be 製ではないため、ピーク位置の  $2\theta$  は計算値とは多少外れている可能性も念頭に置いて、ピークがバックリングプレート由来かどうかを検討した。Be 合金の各ブラッグ反射の回折領域は逆格子空間で球殻状に広がっているため、複数の指数スキャンプロファイルで同じ  $2\theta$  の範囲にピークが存在するかも判断材料として用いた。H117-04 では、各衛星反射そのものに対する  $\omega$  スキャンを含めた連続強度測定を実施した。更に同測定点での通常の強度測定においては、高压相の空間群  $Pnn2$  の消滅則を破る反射がピークを伴っていた場合に  $\Psi$  スキャンを実施した。

### 3-2-2-2. メキシコ産試料

中国産試料で確認された現象の再現性やヒステリシスの有無を詳細に確認するため、H204 と H206 に対する X 線回折実験では相転移境界とされている 2.5 GPa の上下の圧力でなるべく多くの測定点を設けた。H204-11, H204-12, H206-01 における連続強度測定条件を、Table 3-2-5 にまとめた。

試料 H204 では最初に封入した際に 2.30 GPa の圧力を加えて (実験番号 H204-01)、格子定数の精密化を行ったが、連続強度測定の中で放射光施設 PF の電源に重大なトラブルが発生し、その後予定していた衛星反射の有無を確認するスキャンを行えなかった。その後 H204 は再封入され、別のマシンタイムで 2.54、2.99、2.54、2.09 GPa の順に圧力を上下させて回折実験を行った (実験番号は順に H204-11 から H204-14)。次の測定点に移行するにあたり、体心格子の消滅則を破る反射の  $\omega$  スキャンでピークが出現しない場合は加圧し、出現した場合は減圧した。中国産試料と異なり 520 反射のスキャンが試料の向きの上不可能であったため、351 反射で代用した。H204-11 では衛星反射が観測されたため、 $q$  ベクトルを四軸角のセンタリングによって求め、これ以降の測定点では  $q$  に対応する方向も含めた各方向への指数スキャンを実施した。同時に衛星反射自体の  $\omega$  スキャンも行った。実験番号 H204-11 と H204-12 では、相転移境界前後における構造変化を調べるために連続強度測定を実施した。

試料 H206 に対してはまずガラス棒に接着した状態で、常圧環境下での回折実験で格子定数精密化を行った (実験番号 H206-00)。その後、DAC に封入して 1.61、2.61、2.85、3.71、4.79 GPa まで圧力を上げつつ 25 対以上のフリーデル対による格子定数精密化と体心格子の消滅則を破る指数 351 のブラッグ反射を基準とする  $\omega$  スキャンと指数スキャンを実施した (実験番号は順に H206-01 から H206-5)。しかし最大圧力である H206-05 に関しては、H117-05 で観測されたような回折ピークの平坦化が確認され、格子定数及び結晶方位 (= UB マトリクス) の精密化も満足に行えず、指数スキャンは  $k$  方向のみにしか行えなかつ

った。その後は 1.46 GPa まで減圧し (実験番号 H206-06)、再び 3.39 GPa にまで加圧した (実験番号 H206-07)。これらの 2 測定点でも、351 反射を基準とした  $\omega$  スキャンと指数スキャンを実施した。この時、H206-06 で実施した  $k$  方向の指数スキャンを誤って消去してしまった。H206-07 の時点で DAC のアンビルに亀裂が観測されたため、まだ割れていないキュレット面に H206 を乗せ直すことで再度加圧した。その際、相転移境界の制約を目的とした比較的低下下 (2.33, 2.69 GPa) での実験を行った (実験番号はそれぞれ H206-11 と H206-12)。これら最後の 2 測定点では、 $\omega$  スキャンによる圧力誘起相転移の確認に 351 反射を用いた。しかし、指数スキャンでは指数 351 隣接する回折点の一部が DAC による四軸角の制限 ( $|\omega| < 40^\circ$ ,  $|2\theta - \omega| < 40^\circ$ ) の外にあるため、711 反射に変更した。最初の高圧での測定点である H206-01 で連続強度測定を実施し、次に衛星反射が観測された時点で再び反射強度の収集を行う予定だったが、H206 に関する実験で衛星反射は確認できなかったため、強度データはこの 1 セットのみとなった。また、H206-05 で生じた回折ピークの平坦化が後の実験でピークの形状にどのような影響をもたらすか調べるため、H206-07 までの測定点で 002 反射に対して十分にステップ数を広げた  $\omega$  スキャンを実施した。

### 3-2-3. 構造解析

本実験では両方の試料について衛星反射が観測されたが、構造解析を目的とした反射強度を積算する際には、主反射のピークのみを用いた。この場合に精密化で得られる構造モデルは、席の分裂や異常な温度因子などといった形で変調構造を反映した揺らぎを含むことになる。なお、H117-04 で測定した衛星反射の強度リストは、主反射との強度の関係性を調べる上で用いられた。

構造データに対しては、ダイヤモンドアンビルによる吸収を補正した。異極鉍の X 線吸収係数は  $\mu \sim 10.25 \text{ mm}^{-1}$  であり、試料の形状やサイズによっては補正が必要となる値ではあるが、いずれの試料もほぼ等方的な形であったため、最終的に試料由来の吸収補正は考慮しなかった。異極鉍の構造は明らかに対称心を持たないことを前提として、空間群を反射強度リストから制約した結果、 $hkl: h + k + l = 2n + 1$  のブラッグ反射のピークが観測されない常圧相では  $Imm2$ 、観測される高圧相では  $Pnn2$  に定められた。

構造解析に関する主要なデータは、中国産試料とメキシコ産試料のケースについて、それぞれ Table 3-2-4 と Table 3-2-5 に示す。構造精密化の初期構造モデルは、Seryotkin and Bakakin (2011) の構造データの中で最も圧力値が近く空間群が同じものを使用した。用いる等価反射を Blessing (1987) の基準に従って選択し、予備の構造精密化における外れ値を取り除いた。常圧相か高圧相かに関わらず異極鉍のラウエ群は  $mm2$  であるため、指数  $l$  の符号の異なるバイフット対は等価反射として扱っていない。なお、異極鉍に多く含まれる

亜鉛原子は異常分散効果を無視しきれない程度に示すため、初期構造の向き ( $-c$  or  $+c$ ) が反射強度リストに正しく対応していないと解析に悪影響を及ぼす可能性がある。そのため、Flack パラメータが誤差の範囲で 0 に収まっているかを精密化の度に確認し、そうでない場合は構造モデルの  $z$  座標軸あるいは反射強度リストの指数  $l$  の正負を反転させた。精密化の対象となる構造パラメータは、Hamilton (1965) による  $R$  値の比を利用した判定で解析の改善があったと言える範囲までとした。異方性変位パラメータ  $U_{anis}$  は、上述の通り衛星反射が観測されているデータにおいて結晶構造の変調に関わっている原子席及びその変位を判定する上で重要となるが、本実験で異方性 ADP を構造モデルに導入できたのは H119-00 (常圧) と H117 (3.01 GPa) の 2 つの強度データのみだった。ただし、等方性変位パラメータ  $U_{iso}$  でも同様の議論は簡潔ながら可能である。

### 3-3. 結果と考察

#### 3-3-1. 軸圧縮と相転移境界

全ての試料と測定点で稜間の角度  $\alpha, \beta, \gamma$  は有意に  $90^\circ$  を示しており、直方格子以外の結晶系は格子定数からは確認できなかった。各測定点における中国産試料とメキシコ産試料の格子定数をそれぞれ **Tables 3-2-6 and 3-2-7** に示す。また、常圧での数値 (中国産試料: H119-00、メキシコ産試料: H206-00) を 1 とした時の圧力変化を、H117, H204, H206 についてそれぞれ **Figures 3-3-1, 3-3-2 and 3-3-3** のグラフに示す。最も多くの測定点で得られた H206 のデータに着目すると、格子体積の圧縮  $V/V_0$  の圧力に対する傾きが 2.5 GPa 付近を境として不連続に減少しているように見える (**Figures 3-3-3a**)。特に、 $b/b_0$  の圧力に対する傾きがこの圧力を越えると明らかに減少している (**Figures 3-3-3c**)。各軸圧縮の傾きを比較すると、境界圧力未満では  $a/a_0 < c/c_0 < b/b_0 < 0$  であったのに対し、高压側では  $a/a_0 \approx b/b_0 < c/c_0 < 0$  の関係に変化する。これらの観測事実は、Seryotkin and Bakakin (2011) が圧力誘起相転移を発見した際にも報告されている。

また、体心格子の消滅則を破るブラッグ反射のピークが、2.5 GPa 付近の圧力以上で出現し、体心格子から単純格子への圧力誘起相転移が確認された。 $h + k + l = 2n + 1$  の指数条件を持つブラッグ反射の出現を、Seryotkin and Bakakin (2011) で報告された圧力誘起相転移 ( $Imm2 \rightarrow Pnn2$ ) が生じたかどうかの判定に用いた。中国産試料 H117 の場合は 2.46 GPa (H117-01) と 3.01 GPa (H117-02) の間の圧力で 520 反射及びその等価反射のピークが出現し (**Figure 3-3-4**)、後に 2.93 GPa (H117-03) でもピークが観測された。メキシコ産試料 H204 では、2.54 GPa (H204-11) と 2.99 GPa (H204-12) の間で 351 反射及びその等価反射のピークが出現したが (**Figure 3-3-5**)、減圧後の 2.54 GPa (H204-13) ではピークが残り続けていた。そして 2.09 GPa まで減圧すると 540 反射の一部の等価反射以外ではピークが観測されなくなった (**Figure 3-3-6**)。H204 における軸圧縮に再び注目すると (**Figure 3-3-2**)、減圧中の 2.54 GPa (H204-11) における格子定数は加圧中の 2.54 GPa (H205-13) における値と比較して、わずかに小さく ( $\Delta a = -0.012(5) \text{ \AA}$ ,  $\Delta b = -0.015(5) \text{ \AA}$ ,  $\Delta c = -0.0014(9) \text{ \AA}$ ,  $\Delta V = -1.4(3) \text{ \AA}^3$ )。つまり、H204 の加圧実験では異極鉱の圧力誘起相転移に関してヒステリシスが生じていると考えられる。別のメキシコ産試料 H206 の場合は、2.61 GPa (H206-02) と 2.69 GPa (H206-12) の間で 351 反射のピークが出現した (**Figure 3-3-7**)。この 2 つの測定点では DAC 封入以降に意図的な減圧を行っていないため、前述のヒステリシスの影響は無いと考えられる。従って異極鉱の圧力誘起相転移の境界は、加圧時に限定すれば約 2.65 GPa と制約できる。後述の変調構造が格子定数の圧縮に影響している可能性があるため、一部の格子定数データを用いた体積弾性率  $K$  の計算も試みた。

### 3-3-2. 衛星反射の出現と圧力変化

超格子を伴う *Abm2* 低温相で出現する衛星反射のピークは、圧力誘起相転移前後 (H117-01, H117-02) では観測されなかった (**Figure 3-3-8**)。しかし、本実験で用いられた中国産試料 (H117) とメキシコ産試料 (H204) では低温相で観測されたものとは異なる衛星反射のピークが圧力誘起相転移に伴って観測された。それぞれの衛星反射は出現位置に共通項が見られたものの、観測される圧力領域等が異なった。特に明瞭な解釈が得られた中国産試料について以降は述べる。

中国産試料の場合は、相転移後の測定点のみで衛星反射が観測された。実験番号 H117-01 (2.46 GPa) と H117-02 (3.01 GPa) の間で体心格子の消滅速を破る指数 520 の反射が出現し、圧力誘起相転移が確認された (**Figure 3-3-4**)。ところが H117-02 に対する連続強度測定の際、520 反射を含む多くのブラッグ反射の両側に 1 対のピークが確認できた。**Figure 3-3-4** でもスキヤンの両端 ( $\Delta\omega = \pm 0.70^\circ$ ) に向かってカウント数が増加している様子が見て取れる。この反射ピークの指数を、ピーク中心における四軸角条件及び UB マトリクスから算出したところ、直近のブラッグ反射から見て指数  $k$  が約  $\pm 0.1$  ずれていることが分かった。様々なブラッグ反射に対して指数  $k$  に沿ったスキヤンを実施してこの衛星反射の出現条件を調べた結果、空間群 *Imm2* の消滅則を破るが空間群 *Pnn2* の消滅則を満たすブラッグ反射のみに伴うことが確認できた (**Figure 3-3-9**)。つまり、衛星反射は圧力誘起相転移で新たに出現する反射ピークに付き添う形で出現する。衛星反射のペアを伴う指数の条件をまとめると、 $h + k + l = 2n + 1$  for  $hkl$ ;  $k + l = 2n$  for  $0kl$ ;  $h + l = 2n$  for  $h0l$  となる。逆に、体心格子の消滅則を満たす反射と、空間群 *Pnn2* の消滅則を破る反射はこの衛星反射を伴わない。衛星反射の正確な位置は、スキヤンプロファイルを Lorentz 関数でフィッティングすることで求められた。ブラッグ反射指数より指数  $k$  が大きい方の衛星反射の位置  $\Delta k^+$  と、ブラッグ反射指数より小さい方の衛星反射の位置  $\Delta k^-$  の差を 2 で割った値を、H117-02 (3.01 GPa) において衛星反射のカウント数が十分に高い 9 個のスキヤンプロファイルから求めることで、平均値  $(\Delta k^+ - \Delta k^-)/2 \approx 0.1186(5)$  が得られた。従って衛星反射の変調ベクトル  $q$  は  $0.1186b^* \approx b^*/8.4$  であり、変調周期はおよそ  $1/|q| \approx 8.4b \approx 90 \text{ \AA}$  である。また **Figure 3-3-9** では、体心格子の消滅則を満たす反射の一部が  $k$  方向に沿って 1 個だけ小さいピークを伴っている様子が確認できる。こちらは反射によって小ピークとブラッグ反射の位置関係が明らかに異なり (002 反射で  $\Delta k = 0.020$ , 301 反射で  $\Delta k = 0.055$ )、小ピークが観測される場合はブラッグ反射自体が全体の中で高い強度を示している。従ってこれらの小ピークは衛星反射ではなく、方位の僅かに異なる微小な結晶に由来するブラッグ反射と判断した。H117-03 (2.93 GPa) から H117-05 (4.70 GPa) までの 3 測定点について、520 反射を中心として  $k$  に沿って実施した指数スキヤンのフィッティング曲線を重ねると、圧力に応じて衛星反射のピーク強度が増

加する一方で  $q$  ベクトルは変化を示さない (Figure 3-3-10)。520 反射を基準として 1 個以上の指数が  $\pm 1$  ずつ異なる回折点まで指数スキャンを複数実施したが、Be 合金の回折線に由来すると解釈できるピークを除き、別の変調ベクトル  $q$  を示す衛星反射や高次の衛星反射と判定可能なピークは観測されなかった (Figures 3-3-11, 3-3-12 and 3-3-13)。相転移前後の圧力条件で撮影された振動写真の回折点を精査したところ、主反射と写る位置が離れていてピーク強度が十分にある一部のブラッグ反射について  $q \approx b^*/8.4$  の衛星反射ペアが確認できた一方、他の  $q$  を示す衛星反射は確認できなかった (Figure 3-3-14)。また、相転移境界より低圧側に減圧した測定点 H117-06 (2.37 GPa) と H117-R00 (RP) で撮影した振動写真には、衛星反射に該当するようなピークは写っていない。

### 3-3-3. 構造解析

連続強度測定で得られたブラッグ反射の強度データから消滅則を調べた結果、改めて高圧相の空間群は  $Pnn2$  と決定された。H117-04 では  $n(010)$  の消滅則を破る指数 302 及び 605 のブラッグ反射ピークが  $\omega$  スキャンにおいて観測されたが、 $\varphi$  のオフセット角を変更する形で  $\Psi$  スキャンを行ったところピークは消滅し、これらの 2 反射は試料由来のピークでないことが確認された。H117-04 における衛星反射の連続強度測定で得られたデータセットを用いた構造解析は上手くいかなかったが、主反射 (ブラッグ反射) との  $F_0$  値の比  $r_{Bs}$  が、ある程度一定の値を示す様子が確認できた。主反射について  $F_0 > 20$  の条件を満たす  $r_{Bs}$  の値の平均値として 0.4170(9) が得られた。

中国産試料の最終構造モデル (H119-00, H117-02, H117-04) における原子座標と  $U_{iso}$  を Table 3-3-1 に示す。H117-05 では先述の通りピークのブロードニングが生じたため、ピークの裾野が  $\omega$  スキャンの範囲より外側に出てしまった。その影響を受けて連続測定で得られた反射強度が時間経過と共に低下している。減少していく標準反射の強度を経過時間  $t$  の二次関数でフィッティングし強度リストに補正を加えたが、 $R$  値は十分に低下しなかったため、H117-05 の構造モデルの原子座標は示していない。EPMA で検出されたリン P を Si 席に含めても、解析上の有意な改善は生じなかった。同様に、O5 席 (水分子) 占有率のパラメータ化による改善は見られなかった。また、H119-00 (RP) 及び H117-02 (3.01 GPa) で得られた  $U_{anis}$  の値を Table 3-3-2 に示す。 $U_{anis}$  から得られた変位楕円体 (ORTEP 図) の主軸長 ( $W_{11} \geq W_{22} \geq W_{33}$ ) とそれぞれの向きの単位ベクトルを Table 3-3-3 にまとめた。以下では、十分な解析精度 ( $R$  値) が得られたたてなおかつ  $U_{anis}$  を含む構造モデルの精密化に成功した H119-00 (RP) と H117-02 (3.01 GPa) について、各席の変位楕円体における長軸の向きの違い、長軸と短軸の比  $r_{anis} (= W_{11} / W_{33})$  の差、等価温度因子の差  $\Delta U_{eq}$  を述べる。

Zn 席の熱振動楕円体は、常圧相と高圧相の両者の構造モデルにおいて  $a$  軸と  $b$

軸の間の方向に伸長している。高压相では Zn1 と Zn2 席に区別されるが、それぞれの  $\Delta U_{eq}$  は  $0.0111(12) \text{ \AA}^2$  と  $0.0120(12) \text{ \AA}^2$  であり、いずれも変位楕円体が常圧時と比べて同じように膨張している。H119-00 では  $r_{anis} = 1.242(5)$  だが、H117-02 の Zn1 席では  $r_{anis} = 1.61(7)$ 、Zn2 席では  $r_{anis} = 1.54(6)$  であり、元々の伸長方向 (=長軸方向) に沿ってより膨らんでいる。Si 席の熱振動楕円体は、常圧相ではほぼ等方的 [ $r_{anis} = 1.08(3)$ ] であるが、高压相では主軸長  $W_{11}$  が  $b$  軸方向に伸長している [ $r_{anis} = 1.75(16)$ ]。Si 席の  $\Delta U_{eq}$  は  $0.011(3) \text{ \AA}^2$  であり、楕円体全体として有意な膨張は見られない。常圧時における O1 席は、Zn 席と同様に(001)面内でやや  $b$  軸寄りに伸長している [ $r_{anis} = 1.73(4)$ ]。O1 席は相転移後に O11 と O12 席へ区別されるが、後者の方が楕円体の全体的な膨張が顕著であるが、 $\sigma$  が大きく有意とは言い切れない [O11 席で  $\Delta U_{eq} = 0.015(8) \text{ \AA}^2$ ,  $r_{anis} = 3.01(19)$ 、O12 席で  $\Delta U_{eq} = 0.027(8) \text{ \AA}^2$ ,  $r_{anis} = 2.3(3)$ ]。また、他の酸素席では楕円体の膨張や伸縮の度合いが小さいか有意ではなく [O2 席で  $\Delta U_{eq} = 0.009(8) \text{ \AA}^2$ 、O3 席で  $\Delta U_{eq} = -0.005(8) \text{ \AA}^2$ 、O4 席で  $\Delta U_{eq} = 0.018(14) \text{ \AA}^2$ 、O5 席で  $\Delta U_{eq} = -0.022(15) \text{ \AA}^2$ ]、楕円体そのものの全体的な膨張は見られない。O2 席の変位楕円体は常圧と 3.01 GPa で同じく  $b$  軸方向に伸長しているが、前者では  $r_{anis} = 1.72(4)$ 、後者では  $r_{anis} = 2.3(3)$  とその度合いに有意では無いものの違いが見られる。常圧での O3 席は  $c$  軸に沿って  $r_{anis} = 1.71(3)$  だけ伸長しているものの、3.01 GPa の構造モデルでは  $r_{anis} = 2.1(14)$  と  $\sigma$  が大きすぎるため、楕円体の形状を定量的に比較することが難しい。O4 席の楕円体に関しては、常圧と 3.01 GPa でそれぞれ  $r_{anis} = 1.84(7)$ ,  $r_{anis} = 1.5(4)$  と伸長の度合いに明確な違いはない。しかし、長軸の向きが常圧時に  $a$  軸であったのに対し、3.01 GPa では  $b$  軸に近くなっている。O5 席の楕円体についても常圧と 3.01 GPa でそれぞれ  $r_{anis} = 2.45(7)$ ,  $r_{anis} = 2.7(3)$  であり、形状そのものに有意な変化は見られないが、2 つの鏡面が失われることによって長軸が  $b$  軸とは平行にならなくなる。3.01 GPa の構造モデルにおいて、O5 席の  $W_{11}$  は  $c$  軸から見て時計回りに、約  $14^\circ$  回転しており、周囲に存在するチャンネルの変形と対応している。

### 3-3-4. 変調構造の原因

中国産異極鉱 H117 では圧力誘起相転移後の圧力条件で変調ベクトル  $q \approx b^*/8.4$  の衛星反射が観測された。これらの衛星反射は常圧では観測されておらず、少なくとも相転移境界付近にまで加圧して初めて出現する。つまり、この衛星反射は圧力誘起相転移機構である SBU の回転に伴う構造変化や低対称化に関与している。衛星反射を伴うブラッグ反射は、 $Imm2$  から  $Pnn2$  への空間群変化によって新たに観測されるものに限定されているという観測事実も、変調構造が SBU の回転に関わりがあることを示唆している。実際に、リンなどの微量成分や脱水を反映する席欠陥を導入した構造モデルによる解析では改善が確認

できておらず、席占有率の揺らぎとして表現できる化学的な変調ではなく、原子位置の幾何学的な揺らぎが生じている筈である。異極鉱の圧力誘起相転移では、SBU の回転による構造圧縮が始まると同時にチャンネルが一部閉塞し、内部の O5-Hw...O3 水素結合が O5-Hw...O11 に切り替わることで、水素結合のネットワークが断裂すると考えられている (Seryotkin and Bakakin, 2011)。水素結合の様式変化に伴う超構造は低温相でも観測されており (Libowitzky *et al.*, 1998)、圧力誘起相転移でも水素結合が変調構造に関わっている可能性は十分に考えられる。しかしながら、この関係性を追求する際に XRD による構造解析は不向きであるため、SBU の回転を含めたフレームワーク構造の変形との関わりを重点的に議論する。

異極鉱の圧力誘起相転移では SBU という構造要素が回転するが、回転角を定義する必要がある。最初に圧力誘起相転移を報告した Seryotkin and Bakakin (2011) では、本文中ではっきりとした定義は述べられていないが、四員環中の ZnO<sub>4</sub> 配位多面体における O3-O3' ベクトルと *b* 軸のなす角度が用いられており、*c* 軸の正の向きから格子を眺めた際に中心位置 [*a*/2, *b*/2, *z*] にある SBU の回転方向 (反時計回り) を正としている。ただし、単位格子の軸長で規格化した原子座標 (*x*/*a*, *y*/*b*, *z*/*c*) を元に計算された値を扱っている可能性が高く、こちらで計算した値よりも低い数値が提示されている。そこで、回転角  $\Phi$  の定義はそのままに規格化座標ではなく実空間座標で計算を行った。その結果、H117-02 (3.01 GPa) では  $\Phi = 2.39(7)^\circ$  と求まった。一方、Seryotkin and Bakakin (2011) の構造データから 3.17 GPa における回転角は  $\Phi = 5.48(2)^\circ$  であった。この 2 つの数値を比較するに当たって圧力値の違いを加味する必要がある。そこで、相転移境界から連続強度測定時の圧力までの間に  $\Phi$  は線形な増加を示すと仮定し、3.01 GPa における先行研究での SBU 回転角の計算値を導出した。H206 の観測結果から導き出された相転移境界 2.65 GPa を適用すると、 $\Phi$  の計算値は 3.792(16) $^\circ$  となる。つまり、H117-02 の構造解析で得られた回転角  $\Phi$  は期待される値の約 63%程度しかないことになる。更に、先行研究と比べて変化量の小さい配位多面体間の結合角は、いずれも圧力誘起相転移に伴って不連続な変化を示す数値であり、SBU の回転に伴う構造変化が十分に達成されていないことが示唆されている。

異極鉱高圧相の単位格子は、中心の SBU が反時計回り [ $\Phi < 0$ ] と反時計回り [ $\Phi > 0$ ] のどちらの方向に回転しているかによって 2 通りの表現ができる (Figure 3-4-1)。前者の格子を *p*、後者の格子を *n* と以後呼称する。この 2 種類の格子が 1 つの結晶内に共存する場合、高圧相は 2 つの位相を持つとみなされる。*p* と *n* 格子が共存する結晶内では当然ながら境界が何らかの形で存在し、一般的には反位相境界 (anti-phase boundary, APB) と呼ばれる。APB を含む結晶その平均構造を構造解析によって捉えていることになる。

1 対の衛星反射のみが観測されるような事例は、温度変化に由来する相転移等で

既に報告されている (e.g. Böhm, 1983)。是川 (1964) によると、衛星反射が 1 対だけ出現する状態として、散乱能が対応する実空間ベクトルに沿って三角関数状の周期性を示している構造を挙げることができる。そして Böhm (1983) は、この周期性を反位相境界によって説明するモデルを考案した。つまり、間隔の不規則な反位相境界 (APB) の並びは調和的に見れば位相の三角関数としての挙動をしていると近似できる (Figure 3-4-2)。

### 3-3-5. 変調構造モデルと平均構造モデル

変調周期は少なくとも中国産とメキシコ産では異なっていた。これは、圧力に伴う APB の解消の進行度が異なるためと考えられる。APB の並びでコヒーレンスそして位相の周期的変化の近似が結晶全体で成立する場合、主反射となるブラッグ反射は観測されないはずである。しかし、中国産試料では主反射も観測されている。これは、コヒーレンスの成り立っていない反位相境界がドメイン境界として存在しているためと考えられる。つまり、規則的な APB で構成されているドメインとそうでは無いドメインが混在している。H204 の例を鑑みると、規則的な APB は加圧に伴って解消されていくセンスにある。非コヒーレントドメインは、H204-12 の APB の不規則な (*b* 軸に垂直な方向に発達した) 状態が解消した領域と考えることができ、対照的にコヒーレントなドメインは APB を解消できず残し続けている。異極鉱における APB は SBU の回転方向の不一致が原因と考えられるが、ある一定以上の圧力が加えられた場合にはその解消が困難となる。H117 では、周期を変えられない凍結した APB がより高い圧力でも維持され続けている。H117-02 の平均構造モデルで観測された O11 と O12 席で顕著に見られた変位楕円体の伸長は、SBU の回転方向とは厳密には一致しない。つまり、APB における局所的な配位多面体の歪みを反映していると考えられる。

### 3-4. 参照文献

- Barclay, G. A., and Cox, E. G. (1980) The structure of hemimorphite, *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd., 113S, 23–29.
- Baur, W. H. (1974) The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group, *Acta Crystallographica Section B*, 30, 1195.
- Bissengaliyeva, M. R., Bekturganov, N. S., and Gogol, D. B. (2010). Thermodynamic characteristics of a natural zinc silicate hemimorphite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 101(1), 49–58.
- Blessing, R. H. (1987). Data reduction and error analysis for accurate single crystal diffraction intensities. *Crystallography Reviews*, 1(1), 3–58.
- Böhm, H. (1983) Modulated structures at phase transitions, *American Mineralogist*, 68, 11–17.
- Cooper, B. J., Gibbs, G. V., and Ross, F. K. (1981) The effects of heating and dehydration on the crystal structure of hemimorphite up to 600 °C, *Zeitschrift für Kristallographie*, 156, 305–321.
- Dachs, E., and Geiger, C. A. (2009). Heat-capacity behaviour of hemimorphite,  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ , and its dehydrated analogue  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$ : a calorimetric and thermodynamic investigation of their phase transitions. *European Journal of Mineralogy*, 21(5), 971–983.
- Faust, G. T. (1951). Thermal analysis and X-ray studies of sauconite and of some zinc minerals of the same paragenetic association. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 36(11–12), 795–822.
- Hamilton, W. C. (1965). Significance tests on the crystallographic *R* factor. *Acta Crystallographica*, 18(3), 502–510.
- Hill, R. J., Gibbs, G. V., Craig, J. R., Ross, F. K., and Williams, J. M. (1977) A neutron-diffraction study of hemimorphite, *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd., 146S, 241–259.
- Ito, T., and West, J. (1932) The structure of hemimorphite ( $H_2Zn_2SiO_5$ ), *Zeitschrift für Kristallographie*, 83, 1–8.
- Kolesov, B. (2006). Raman investigation of  $H_2O$  molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite. *American Mineralogist*, 91(8–9), 135–1362.
- 是川 正顕. (1964) X線回折における衛星反射の理論 *日本結晶学会誌*, 6(1), 2–16.
- Larsen, F. K., and Hansen, N. K. (1984). Diffraction study of the electron density distribution in beryllium metal. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 40(3), 169–

- Libowitzky, E., and Rossman, G. R. (1997) IR spectroscopy of hemimorphite between 82 and 373 K and optical evidence for a low-temperature phase transition, *European Journal of Mineralogy*, 9, 793–802.
- Libowitzky, E., Schultz, A. J., and Young, D. M. (1998) The low-temperature structure and phase transition of hemimorphite,  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Zeitschrift für Kristallographie*, 213, 659–668.
- McDonald, W. S., and Cruickshank, D. W. J. (1967) Refinements of the structure of hemimorphite, *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd., 124S, 180–191.
- Medas, D., Podda, F., Meneghini, C., and De Giudici, G. (2017) Stability of biological and inorganic hemimorphite: Implications for hemimorphite precipitation in non-sulfide Zn deposits, *Ore Geology Reviews*, 89, 808–821.
- Okamoto, K., Kuribayashi, T., and Nagase, T. (2021). Modulated structure of hemimorphite associated with pressure-induced phase transition. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 116(5), 251–62.
- Roy, D. M., and Mumpston, F. A. (1956). Stability of minerals in the system  $\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . *Economic Geology*, 51(5), 432–443.
- Seryotkin, Y. V., and Bakakin, V. V. (2011) Structural evolution of hemimorphite at high pressure up to 4.2 GPa, *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 679–684.
- Takéuchi, Y., Sasaki, S., Joswig, W., and Fuess, H. (1978) X-ray and neutron diffraction study of hemimorphite, *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 54, 577–582.
- Taylor, H. F. W. (1962). The dehydration of hemimorphite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 47(7-8), 932–944.

## 第4章 総括

本研究では、含水ケイ酸塩鉱物であるローソン石と異極鉱の圧力誘起相転移の境界圧力付近における、それぞれの結晶構造の圧力応答を調査した。両鉱物の構造中には、配位多面体を頂点あるいは稜が共有されることで形成されるフレームワーク構造と、水素と酸素原子間の共有結合と水素結合による無限遠のネットワークが同時に存在する。またいずれの鉱物でも低温相転移が報告されており、結晶構造の大規模な再構成を伴わない構造相転移の中でも、天然鉱物における例として注目されてきた。構造相転移は一部の原子席の対称性低下を伴うものであり、該当する席の変位や秩序化が相転移機構に関わっているとみなすことができる。含水ケイ酸塩鉱物の場合は各々の席対称性だけではなく、上記のフレームワーク構造と水素結合ネットワークの低対称化への寄与や相互作用を理解する必要がある。常温常圧下に置かれた両鉱物中の水素結合は、氷 Ih で見られるような直線状の O-H...O の並びを示さない。周囲にあるフレームワーク構造の狭間にネットワークが配列している都合上、O-H 結合のベクトルに制約が与えられ、受容体の酸素原子が複数存在するためである。水素原子自体も電子を共有している酸素原子周辺を回転するような熱振動を生じているため、結晶学的にはその平均位置として水素位置が表現される。これらの構造が冷却されると、フレームワーク構造も水素結合ネットワークも各原子の熱振動は抑制されることで、構造相転移を経た低対称相の配置に留まろうとする。特に、水素原子の熱振動抑制は水素結合が最適化に繋がるため、フレームワーク構造の低対称化とも密接に関わる。

両鉱物では圧力誘起相転移も報告されており、フレームワーク構造中の構造要素の低対称化が相転移機構であるとされていた。しかし、水素結合ネットワークの相転移に対する寄与に関しては不明瞭な点が多い。フレームワークの空隙は構造全体の低対称化に伴って変形するが、これを受けての水素結合ネットワークの低対称化として、主に 2 つの様式が想定される。一方の様式では、空隙の変形をなぞるように水素位置が変位する。もう一つの様式では、水素結合受容体である酸素原子とプロトンとの距離関係が変化して特定の水素結合が発達し、熱振動による水素位置の揺らぎが抑え込まれる秩序下を生じる。低温相転移のケースでは、2 つの様式が低対称化へ同時に寄与していると考えられるが、その程度を評価するためには、各構造要素の圧力応答を適切な X 線 / 中性子回折実験から理解する必要がある。低対称化の際には空間群の低下が消滅則の変化に繋がることも多く、特定のブラッグ反射ピークの有無から相転移が生じているかどうかの判断が可能である。一方、低対称化は単位格子より長いスケールの構造周期をもたらす可能性もある。低対称相は高対称相と異なり、原点の取り方によって複数通りの単位格子を描画できる。つまり、構造相転移後には異なるタイプの単位格子が反位相として共存する可能性があり、その境界線であ

る反位相境界 (ADP) を経たコヒーレンスが成立すると、ADP の間隔や配置を反映した変調構造及び衛星反射も観測可能となる。結晶構造の対称性低下では対象要素を破るような変位を示す原子席が存在するが、その変位の向きは一定とは限らない。特に隣接する単位格子やそれより小さい構造単位間で変位の向きが一致しない場合に ADP が生じ得る。つまり、ADP が生じるような構造相転移では、相転移境界直後における低対称化が結晶全体に渡って斉一的ではないことが示唆される。ADP では、低対称相における更なる構造変化に伴ってミスフィットがより大きくなるため、温度圧力条件をさらに変化させるとその間隔が広まり、ADP は解消されていく。このプロセスには単位格子あるいは構造要素間の連続性が不可欠であるため、結晶度による影響を受けると考えられる。以下では、2 種の鉱物の圧力誘起相転移における相転移機構・超周期構造・結晶度の効果に関して総括を述べる。

#### 4-1. 圧力応答としての低対称化と変調構造

配位多面体のフレームワークと水素結合のネットワークを有する鉱物の結晶構造中では、加圧に伴う低対称化の最初の段階として、配位多面体複数個で構成される構造単位の剛体としての変位に由来する圧力誘起相転移が生じる。この時、配位多面体自体に歪みはほとんど生じず、一つ一つの配位多面体が独立した変形や変位を示すことはない。フレームワークの変形の結果として、結晶構造中の空隙が縮小される。内部での水素と酸素の距離も一部が短縮される。ローソン石の場合は、フレームワーク構造がまとまって空間群の低対称化に伴う変形・変位が観測された。

異極鉱の圧力応答では、二次構造単位 (SBU) が決まった向きに回転することで低対称化及び約半分の体積弾性率が達成される。本研究ではこの圧力誘起相転移機構と関連する変調構造が観測された。この時に観測された  $q = b^*/n_b$  ( $n_b$ :  $b$  軸長で規格化した変調周期) の衛星反射は、反位相境界 (APB) がほぼ一定間隔で  $b$  軸方向に配列することによって生じる。変調周期が非整数であることから、少なくとも相転移境界付近では  $n_b$  の値は圧力に応じて変化していると考えられる。相転移直後では、各 SBU の回転方向が斉一的に決まらないため、APB が乱雑に存在している。そして、加圧に伴って APB の解消つまり SBU の回転方向の整合化が [010] 方向以外に沿って進行する。これは、(010) 面にほぼ平行に配位多面体の網目が見出せることと関係している。そして加圧を進めると、APB が解消されるに従って間隔広がっていくと考えられる。最終的には APB を挟んだ領域で得られた回折線のコヒーレンスが成立しなくなり、通常のブラッグ反射のみが観測されるようになった。中国産試料では、SBU の回転が進行するに伴って、一部 APB の解消が滞ってしまった可能性がある。その際の測定点で得られた平均構造では、主に SBU の接合部分に相当する Zn 配位四面体の頂点で異常な変位楕円体の伸長が見られた。

## 4-2. 結晶度と圧力応答の関係性

ローソン石では、圧力誘起相転移の相境界の変化を示唆する結果が得られた。沈み込み帯産の天然試料であっても、マルチアンビルプレスによる高温高压実験で人為的に作成された合成試料であっても、その場観察単結晶 X 線回折実験では同じ圧力 (~2 GPa) で空間群が *Cmcm* から *P* 格子にまで対称性を下げた。一方で、中性子粉末回折実験では 5 GPa 程度までローソン石を加圧しても低対称化を示す新たな反射ピークは認められなかった。著者の解析方法がピークを発見できない一因とも考えられるが、試料の準備段階で結晶度の低下が生じ、圧力誘起相転移に伴うフレームワークの変形が規則正しく伝播しなかった可能性も考えられる。異極鉱については、特異な衛星反射の挙動が認められた。結晶度がより低い中国産試料では、衛星反射が圧力誘起相転移後も残り続けており、APB の解消がコヒーレンスを失わせるほどに進んだ領域と、解消自体が行われなくなった領域が、同じ試料内部で生じていたことになる。つまり、結晶度の低さが APB の解消を鈍化させたと考えられる。

## 謝辞

本研究や新しい知識の習得を進めるにあたり、東北大学大学院理学研究科地学専攻鉱物学分野の栗林貴弘准教授には、日頃からのご教授や助言に留まらず大学内外の研究室と交流する機会を数多く頂き、非常に充実した学習や議論の場を得ることができました。東北大学総合学術博物館の長瀬敏郎准教授には、鉱物の産状等に関するお話だけではなく、回折実験におけるコヒーレンシーの重要性を始めとして核心に迫るご教示を数多くいただきました。御二方より頂いた放射光施設のマシンタイムは、研究の進め方に関する自発的な考えを育む上で重要な時間となりました。

さらに、広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学講座の井上徹教授と愛媛大学大学院理工学研究科先端科学特別コース(当時)の柿澤翔氏には、今回の実験の要となった合成ローソン石の作成にお忙しい中ご協力頂きました。

日本原子力研究開発機構の佐野亜沙美氏には、本研究で用いた天然ローソン石試料と、その中性子回折実験の高圧下での粉末パターンをご提供いただきました。同氏と東北大学大学院理学研究科の小松一生准教授には、構造解析ソフトの利用において多大なサポートをいただきました。

そして、異極鉱の組成分析に用いた薄片試料は、薄片製作室の方達に作成して頂きました。

地学専攻事務室の方々には、大学生活を送るうえで幾度となく配慮して頂きました。

以上の方々に加え、本研究やそれに際した勉強で支えとなった先輩・同輩・後輩の皆様は心より感謝申し上げます。ありがとうございました。



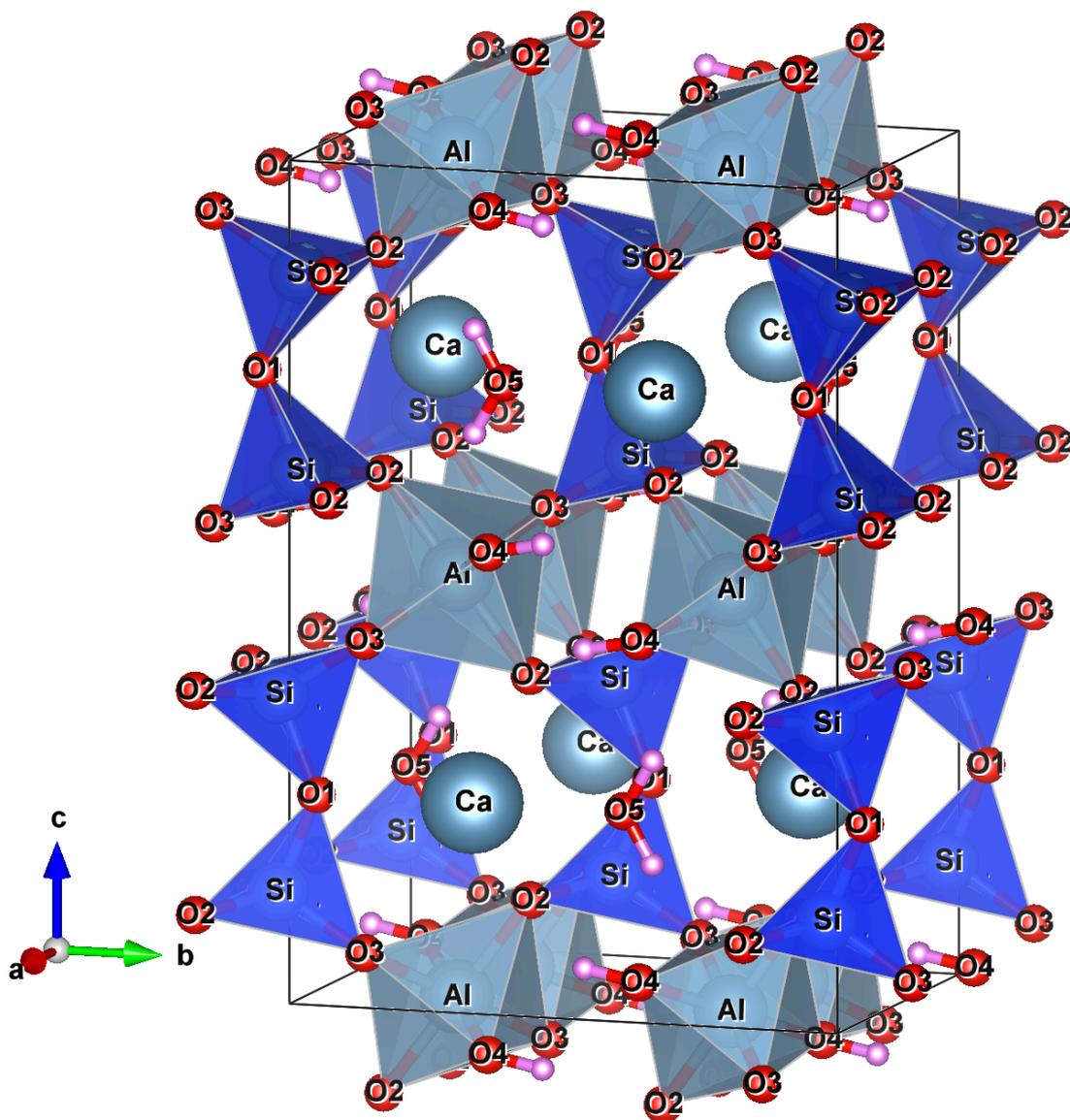


Figure 2-1-1 常温高圧におけるローソン石の結晶構造

赤色と桃色の丸はそれぞれ酸素原子と水素原子を表している。[Kolesov *et al.* (2008) を基に描画]

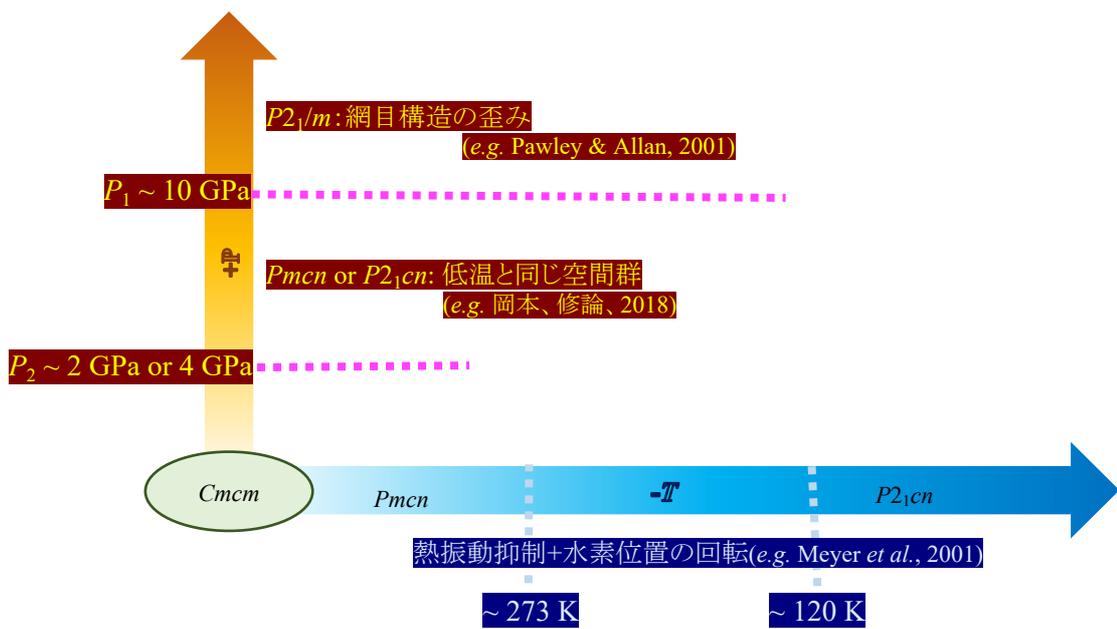
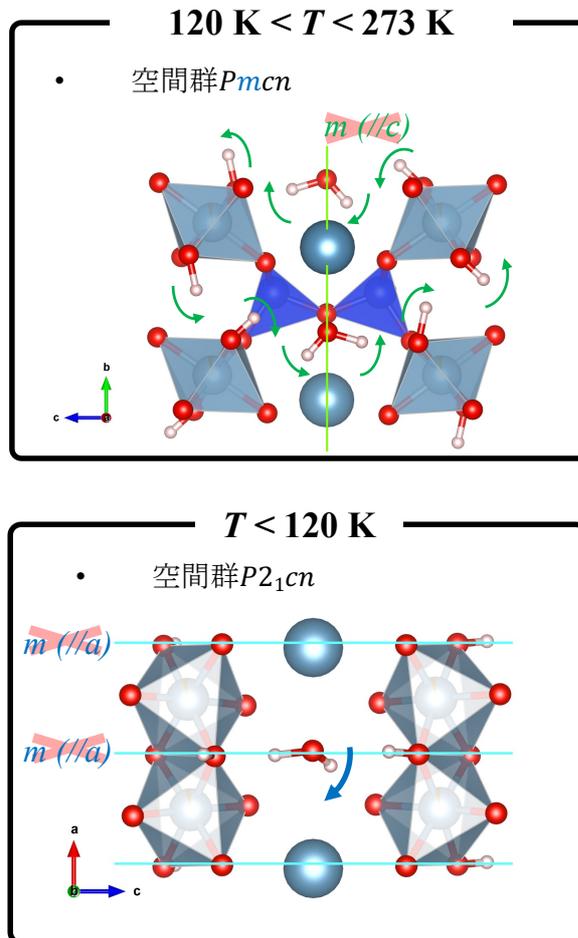
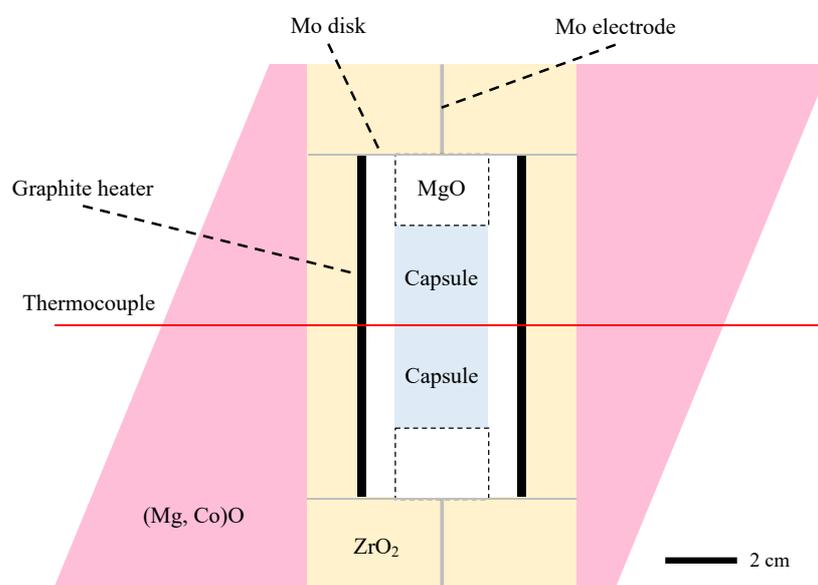


Figure 2-1-2 ローソン石の圧力誘起相転移

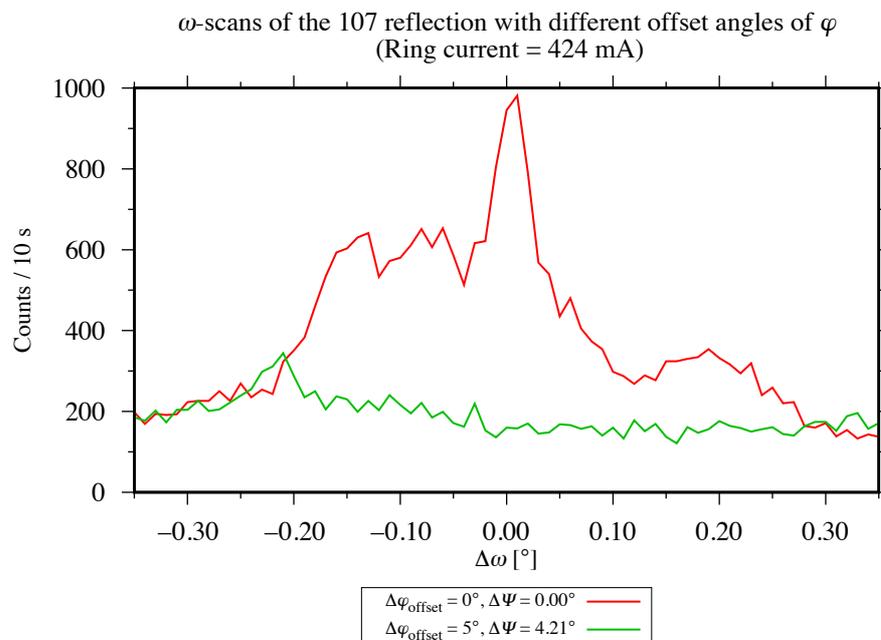


**Figure 2-1-3** ローソン石の低温相転移における水素位置の変位

常温常圧相において、水素席は鏡面  $m(100)$  に乗っており、鏡面  $m(001)$  を挟んで配置している。冷却によって 273 K を下回ると、O-H 結合が回転して等価だった水素席が  $m(001)$  面で関連付けられなくなる。さらに 120 K を下回ると、水分子を構成する片方の水素席の  $x/a$  座標が  $0.5n$  から逸脱し、 $m(100)$  面が成立しなくなる。[Libowitzky and Armbruster (1995) を基に描画]



**Figure 2-2-1** ローソン石の合成に用いられたセルアセンブリの断面図



**Figure 2-3-1** L205-21 における 107 反射の  $\Psi$  スキャン

$\varphi$  のオフセット角を  $5^\circ$  プラスした結果、ベクトル[107]を  $\Psi$  軸として  $4.21^\circ$  だけ加圧装置を回転させたことになる。オフセット角変更後の  $\omega$  スキャン (緑線) では、変更前の  $\omega$  スキャン (赤線) で観測されたピークが失われている。つまり 107 反射の  $\omega$  スキャンで観測されたピークは試料由来のものではない。

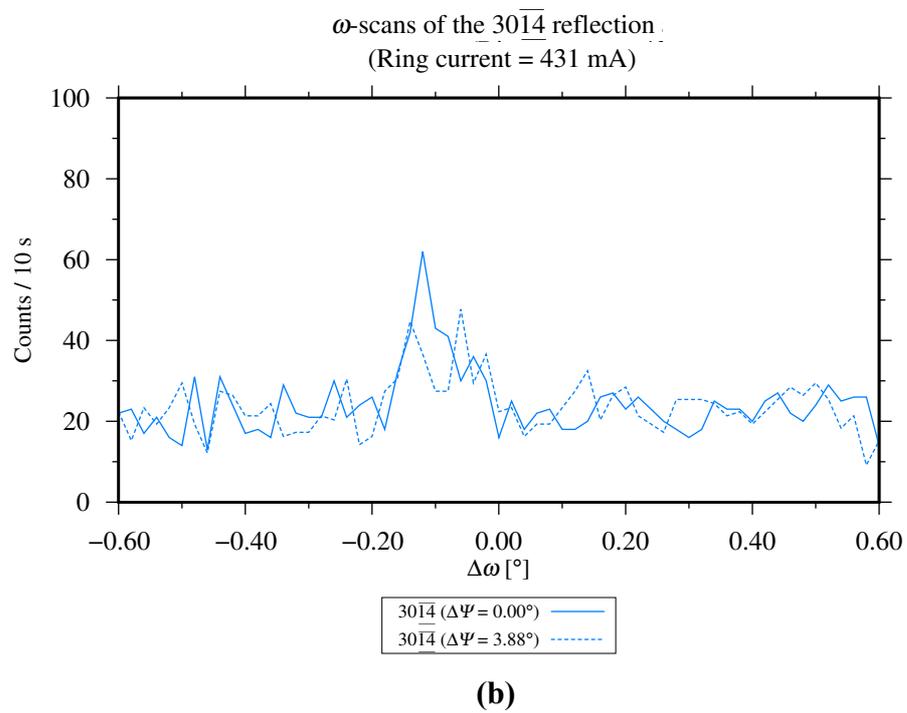
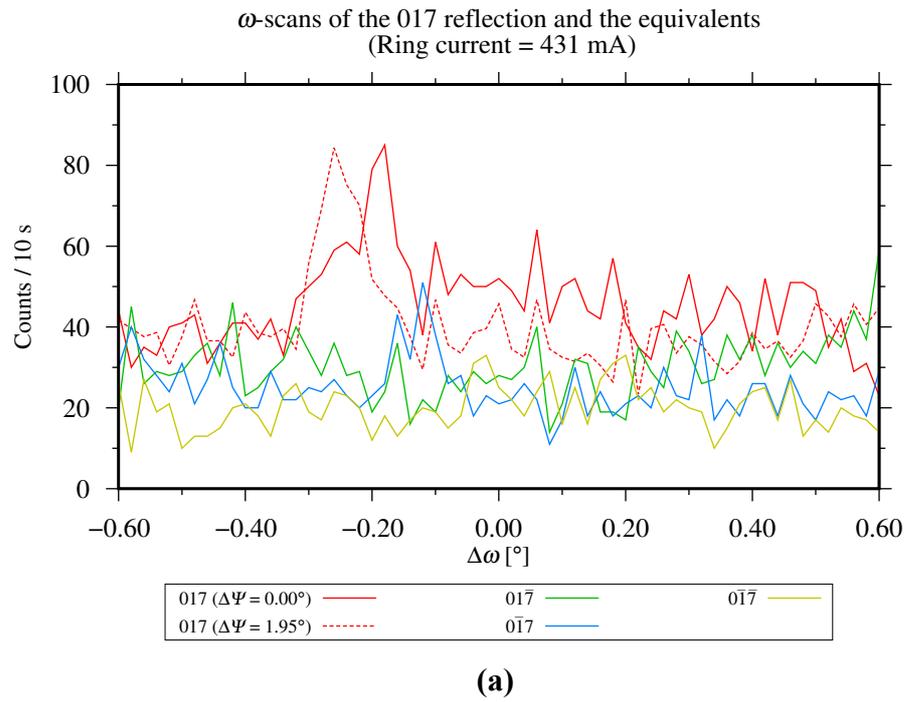
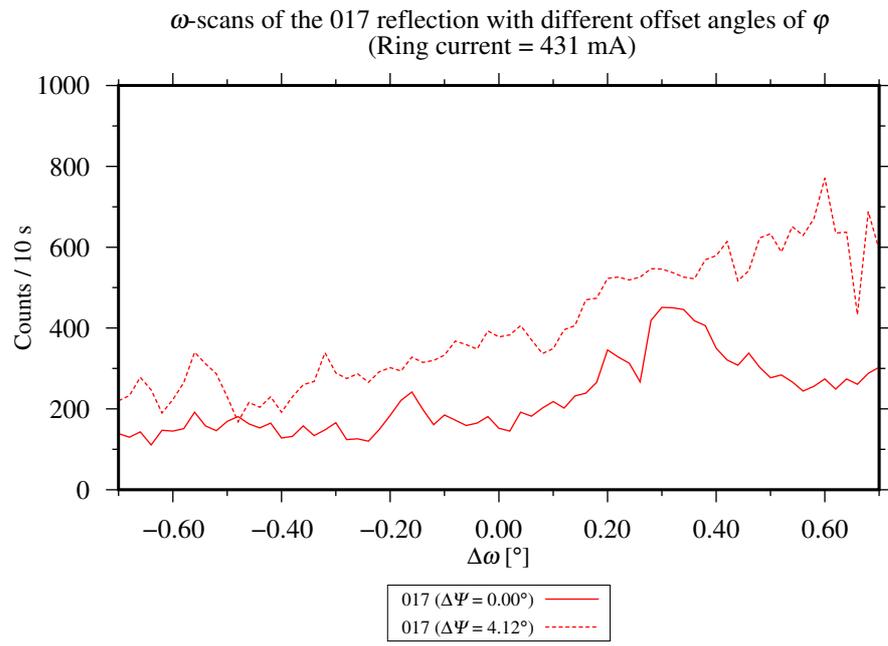
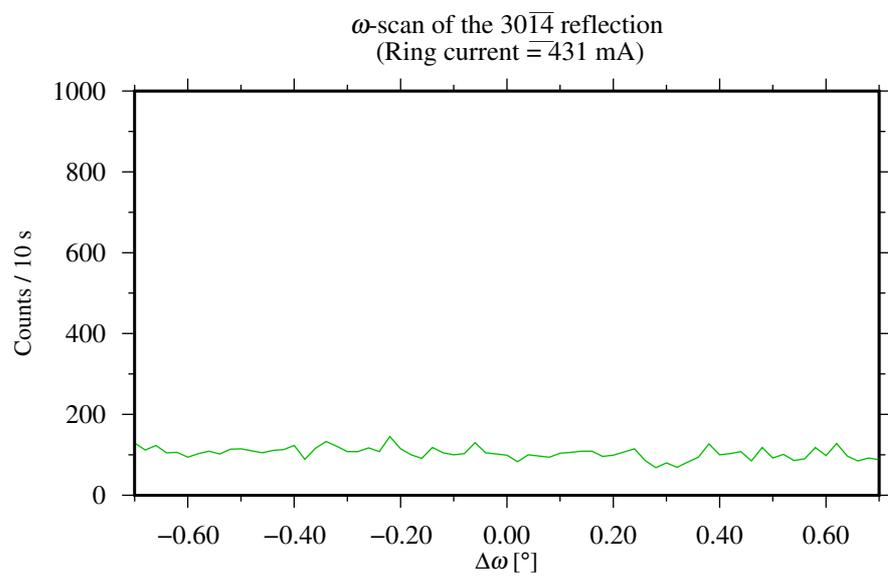


Figure 2-3-2 L008-01 における(a)017 反射と(b)3014 反射の  $\omega$  スキャン

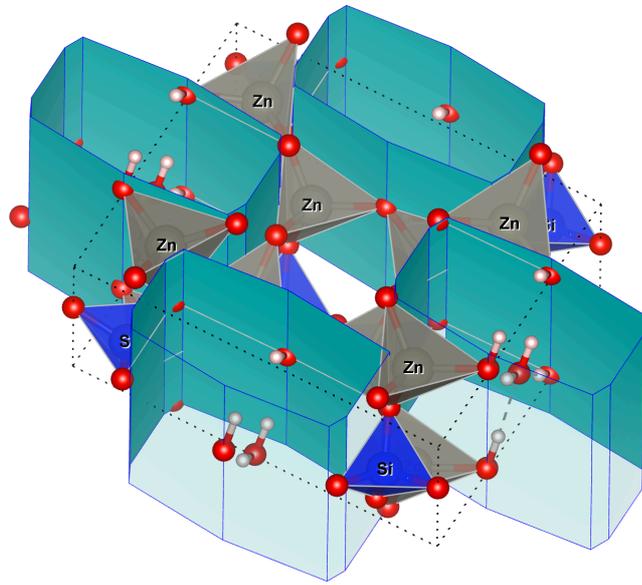


**(a)**

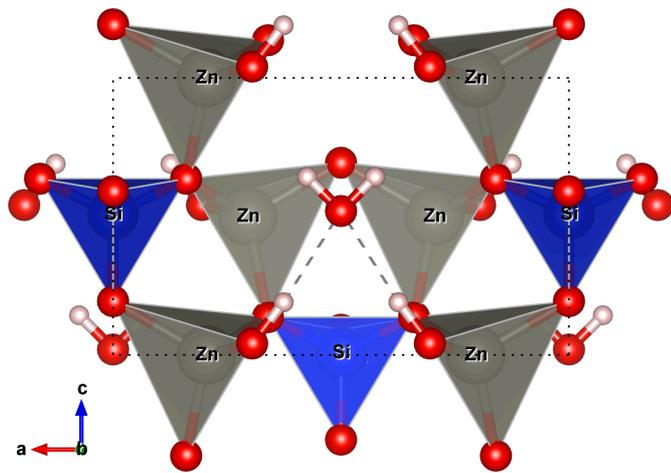


**(b)**

**Figure 2-3-3** L09-01 における(a)017 反射と(b) $30\bar{1}4$  反射の  $\omega$  スキャン



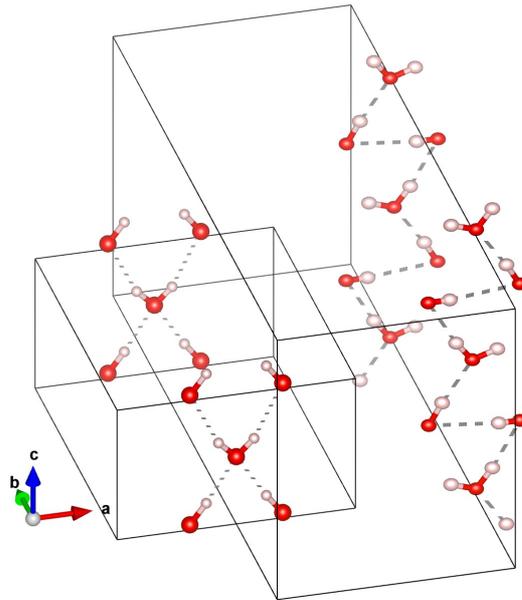
(a)



(b)

**Figure 3-1-1** 異極鉱の常温常圧における結晶構造

(a)配位多面体のフレームワーク構造中を通るチャンネルを水色の筒で強調した図。(b)結晶構造を  $b$  軸の方向から眺めた図。[Hill *et al.* (1977) を基に描画]



**Figure 3-1-2** 20 K の異極鉱において水素原子のネットワークがとりうる 2 つの形態

常温での水素原子は左側のように  $m(100)$  面を挟んで並んでいるが、20 K では O-H 結合が右側のように回転して  $m$  面が失われる。この時、 $\Delta y/b = \pm 1$  あるいは  $\Delta z/c = \pm 1$  のどちらかの位置関係にある水素原子同士が逆方向に回転するため、 $b$  軸と  $c$  軸方向に格子が 2 倍となる。しかし Libowitzky *et al.* (1998) が報告した実際の構造では、一部のチャンネルでは水素位置が無秩序なままで見かけ上左側のような状態を取り続ける。[左側の格子は Hill *et al.* (1977) を基に、右側の格子は Libowitzky *et al.* (1998) を基に作図]

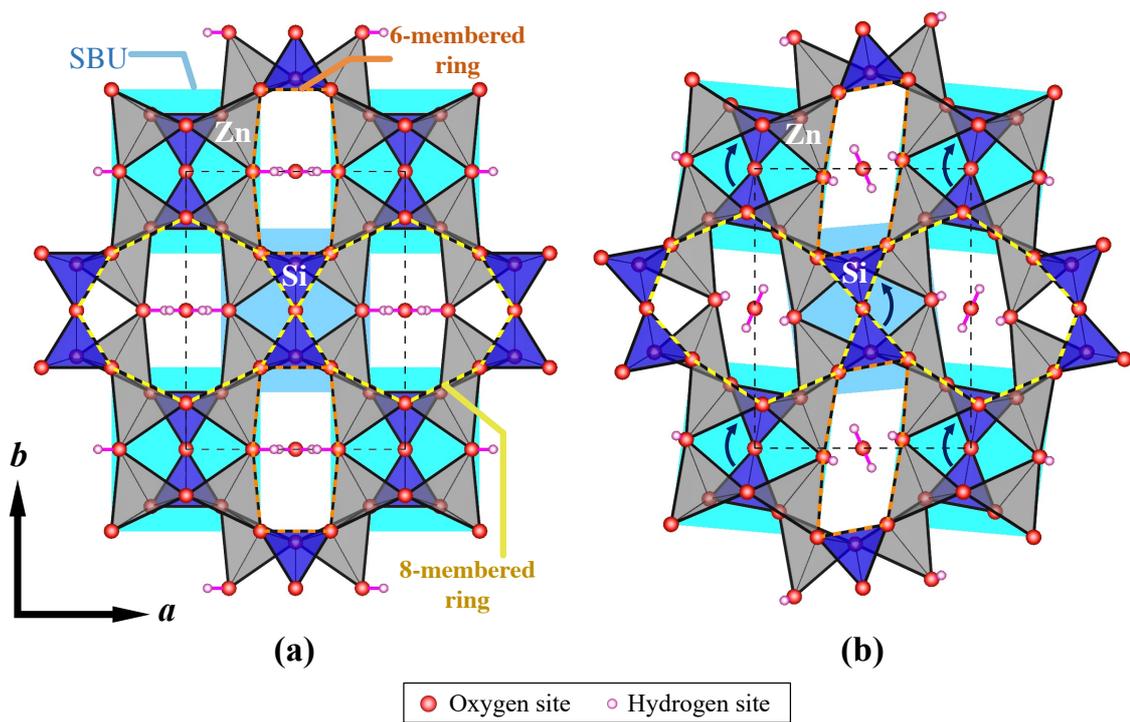


Figure 3-1-3 異極鋅の(a)常圧相と(b)高压相 [Seryotkin and Bakakin (2011)を基に描画]



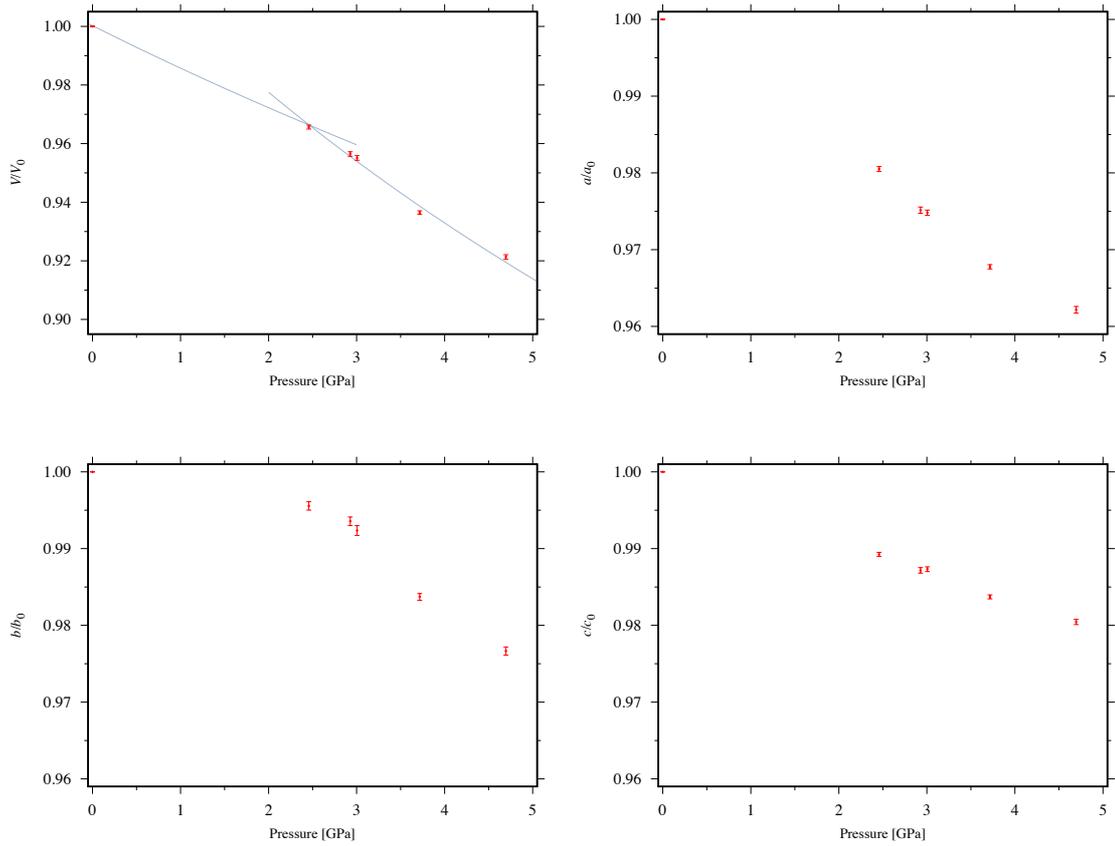
(a)



(b)

**Figure 3-2-1** X線回折実験で用いた異極鉍試料

(a) Wenshan Mine, Yunnan, China 産 (b) Ojuela Mine, Mapimí, Mapimí Mun., Durango, Mexico 産



**Figure 3-3-1** 中国産異極釹の格子定数の圧力変化

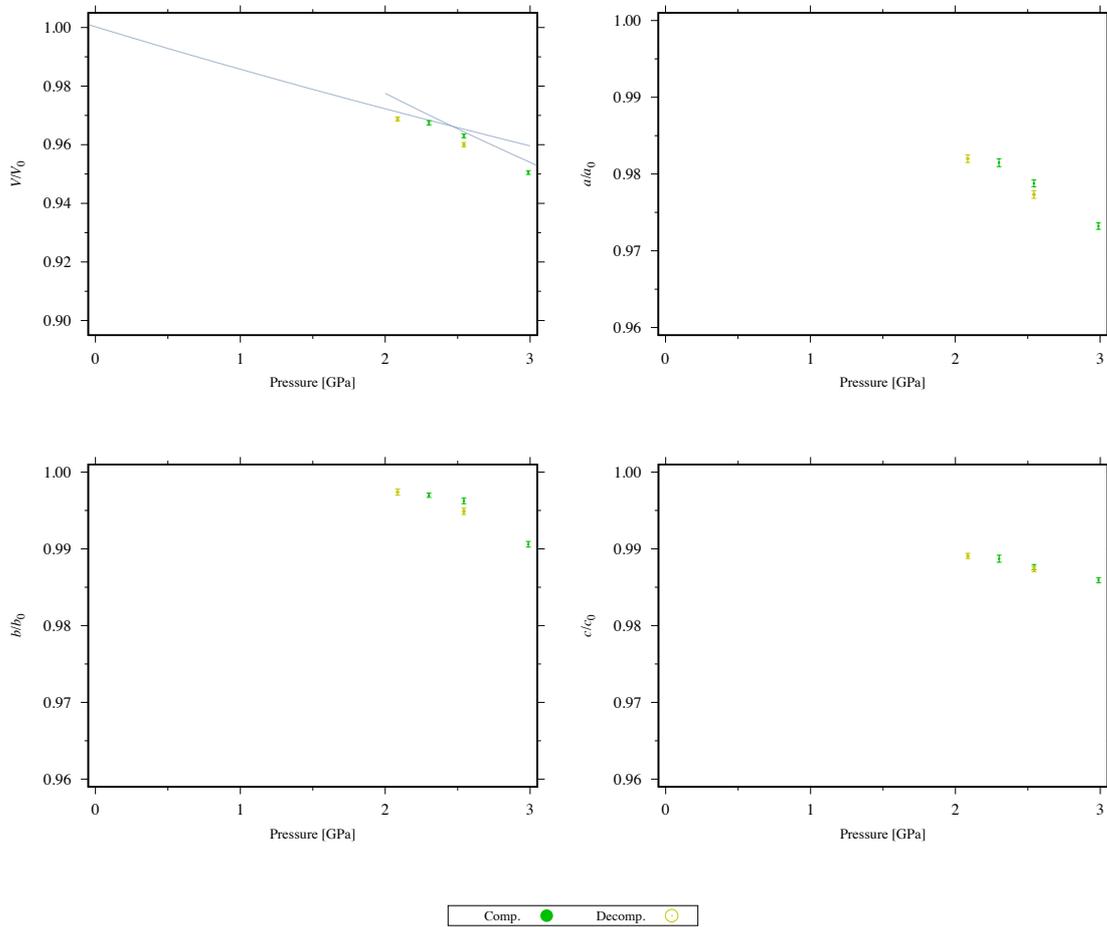


Figure 3-3-2 メキシコ産異極鉱 H204 の格子定数の圧力変化

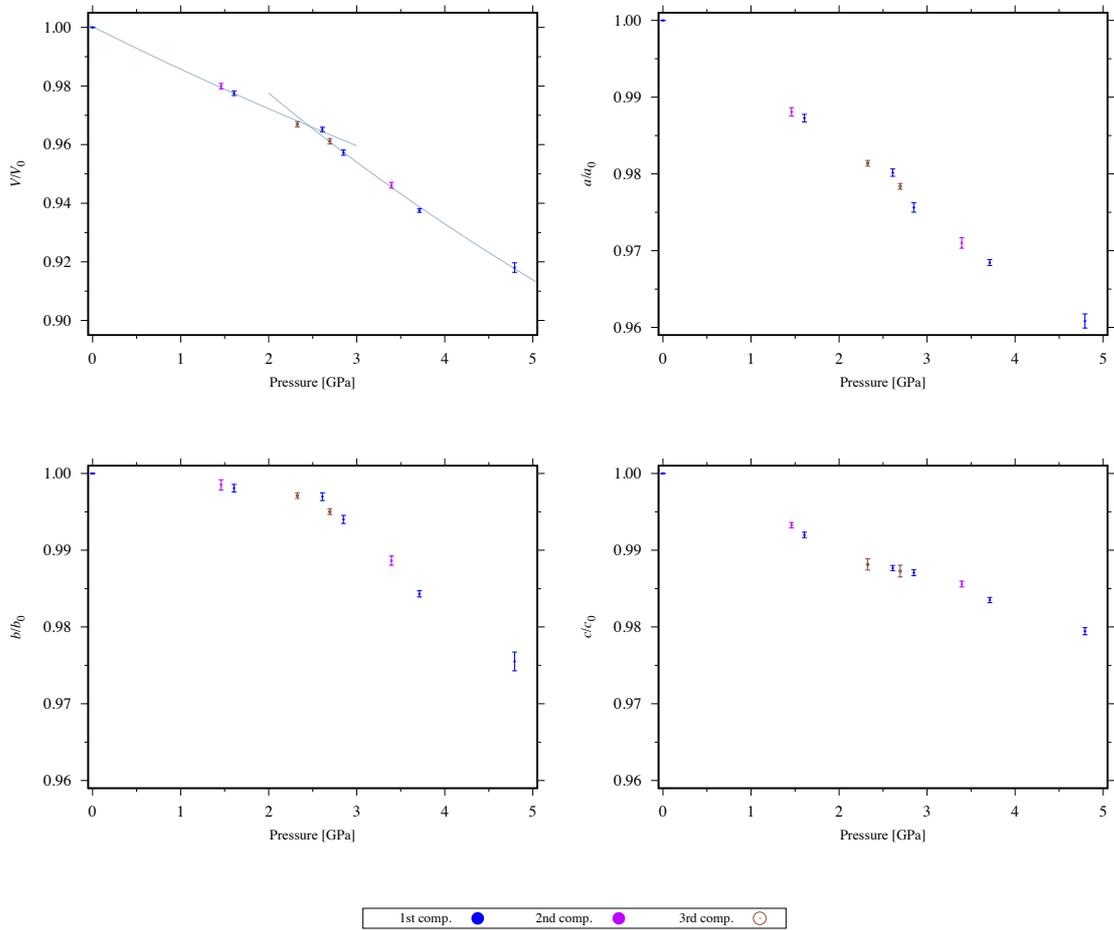
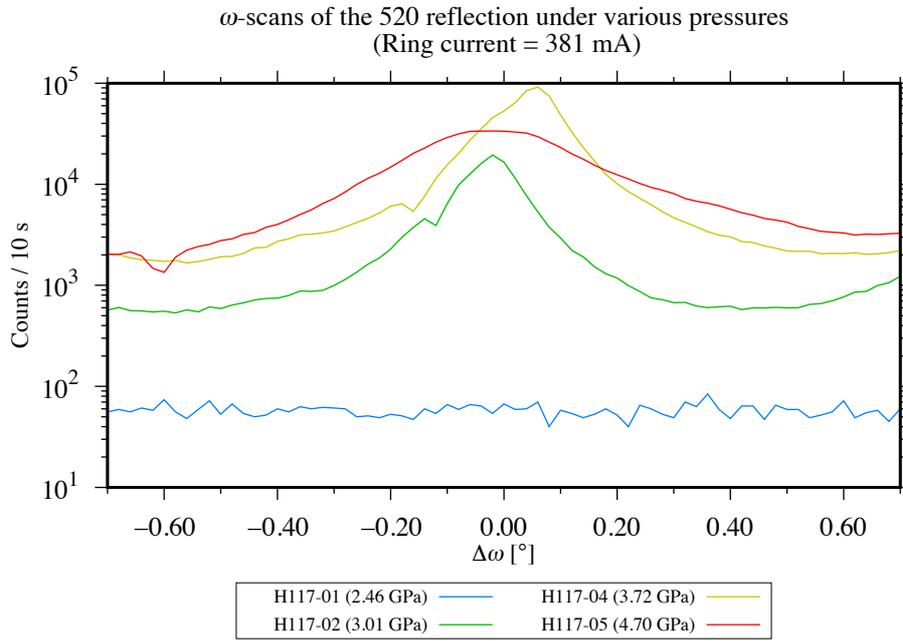
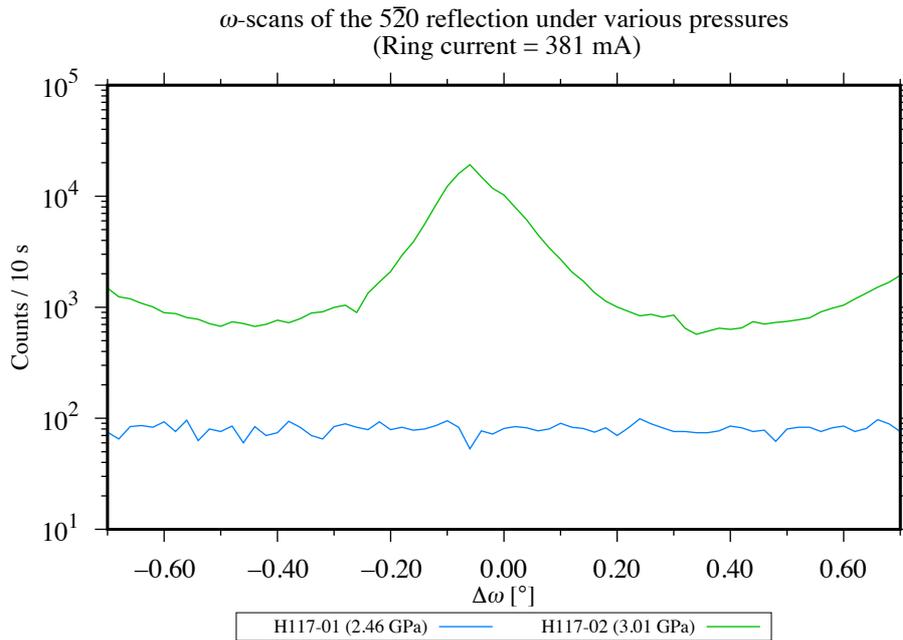


Figure 3-3-3 メキシコ産異極鉱 H206 の格子定数の圧力変化

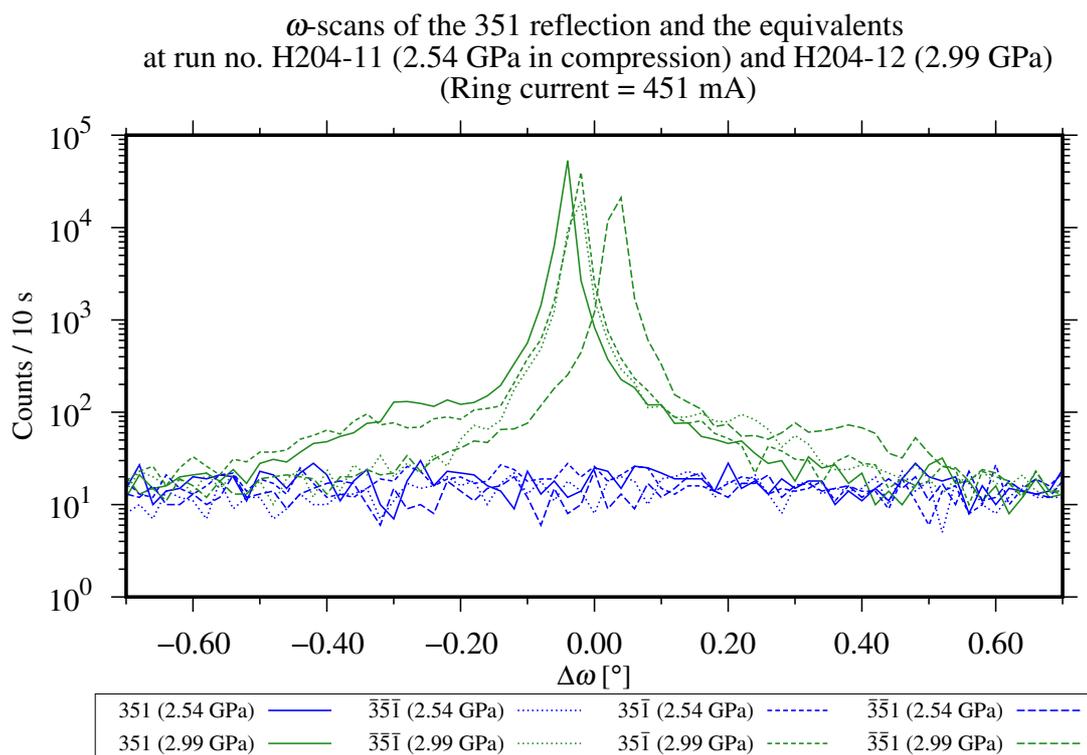


(a)

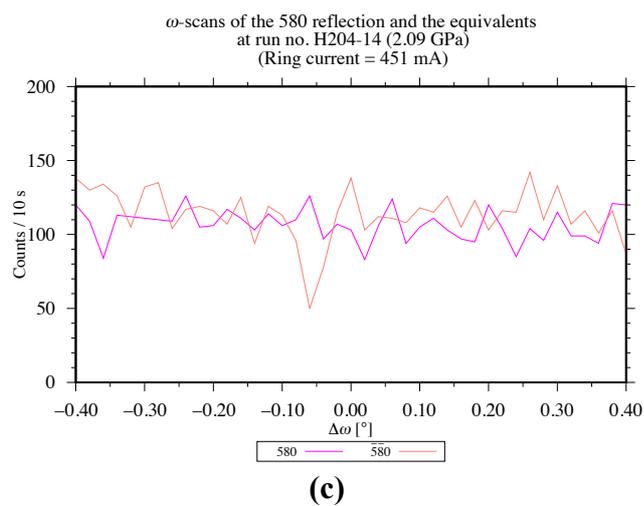
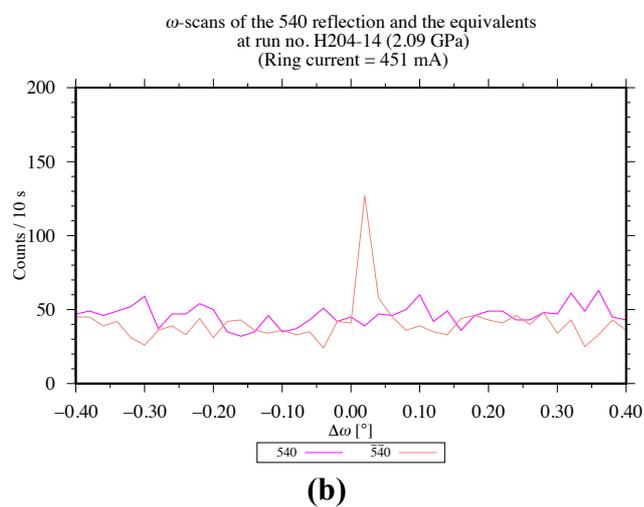
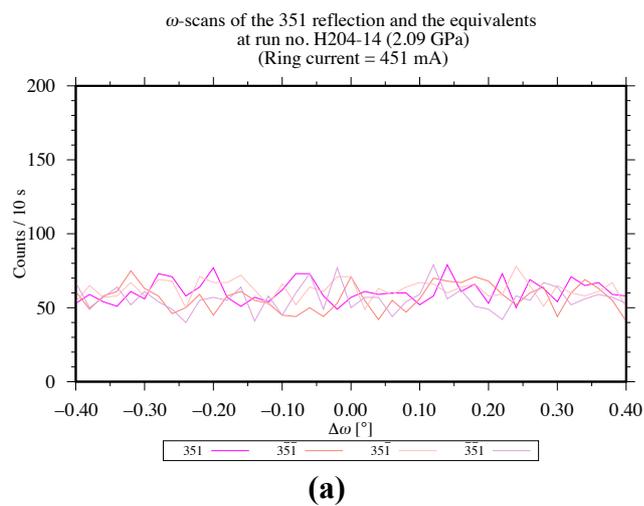


(b)

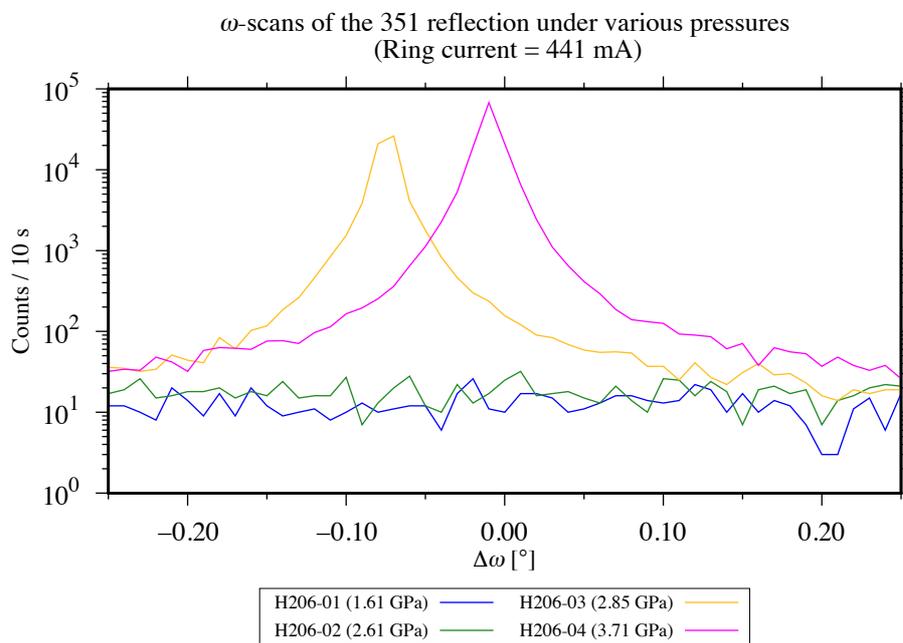
**Figure 3-3-4** 試料 H117 に対する(a)520 反射と(b)5 $\bar{2}$ 0反射の  $\omega$  スキャン相転移前後のプロファイルを示すために縦軸を対数で表現している。



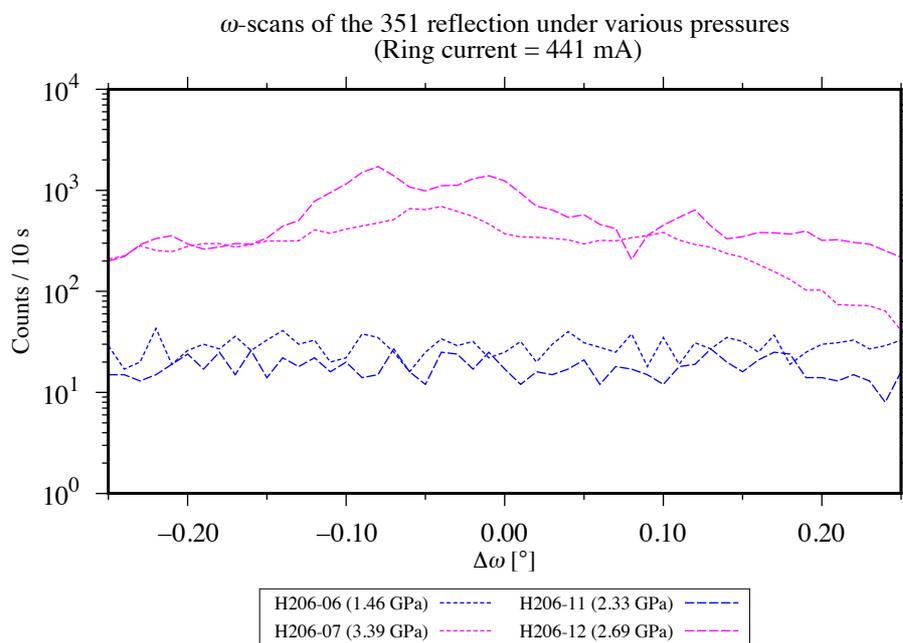
**Figure 3-3-5** 実験番号 H204-11 と H204-12 に対する 351 反射及びその等価反射の  $\omega$  スキャン相転移前後のプロファイルを明瞭に示すために縦軸を対数で表現している。



**Figure 3-3-6** 実験番号 H204-14 に対する体心格子の消滅則を破る反射の  $\omega$  スキャン



(a)



(b)

**Figure 3-3-7** 試料 H206 に対する体心格子の消滅則を破る反射の  $\omega$  スキャン

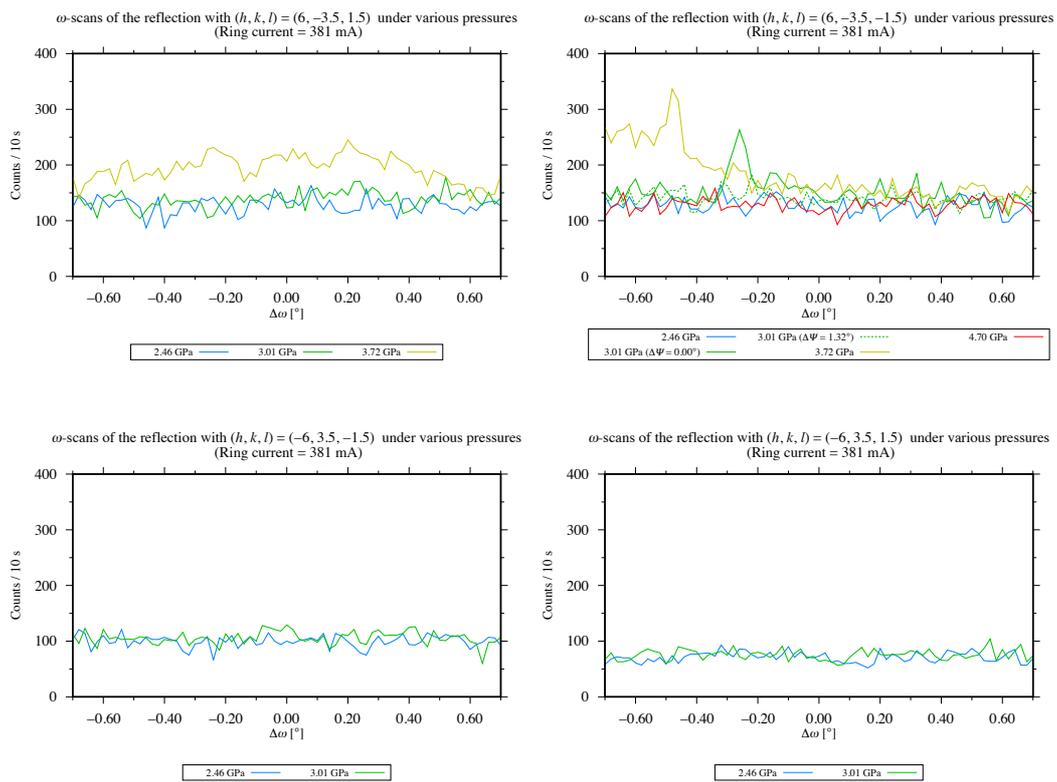


Figure 3-3-8 低温相 (Libowitzky *et al.*, 1998) で出現すると考えられる衛星反射の  $\omega$  スキャン

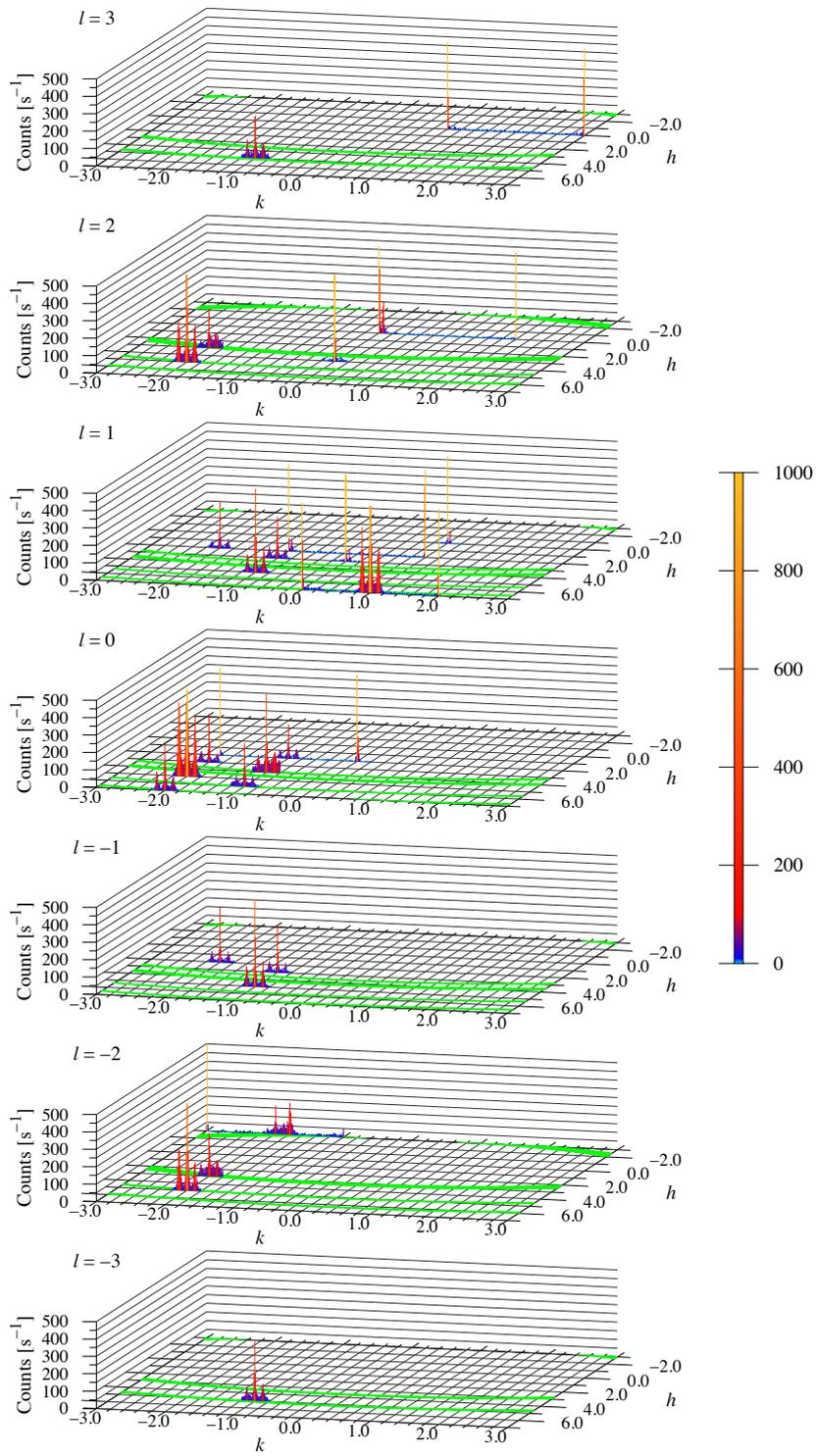
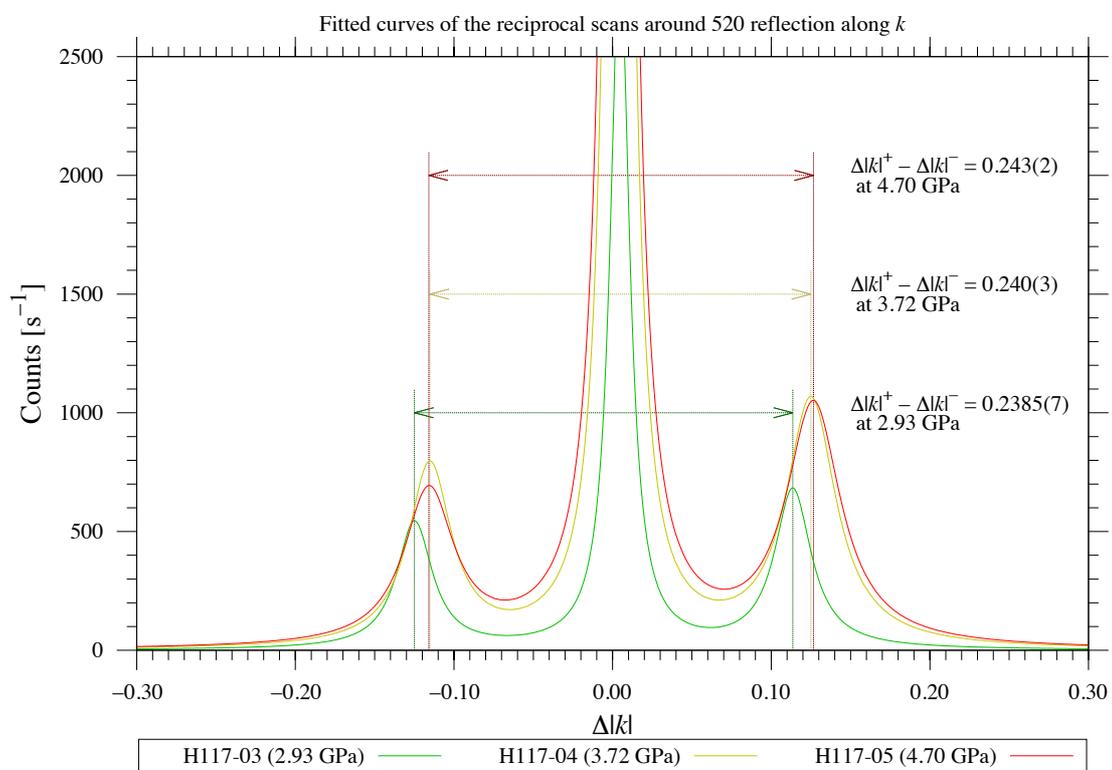
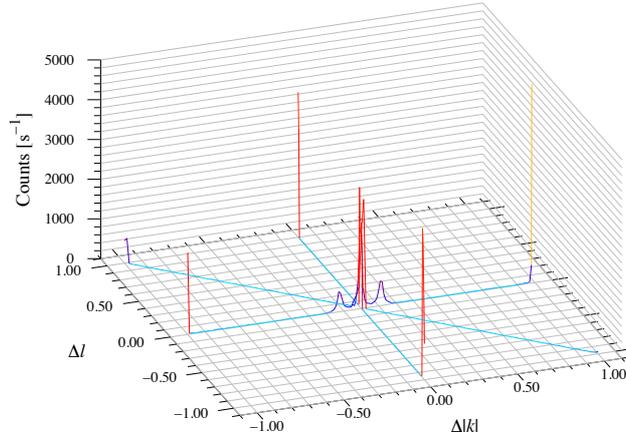


Figure 3-3-9 H117-03 における  $k$  方向の指数スキャン



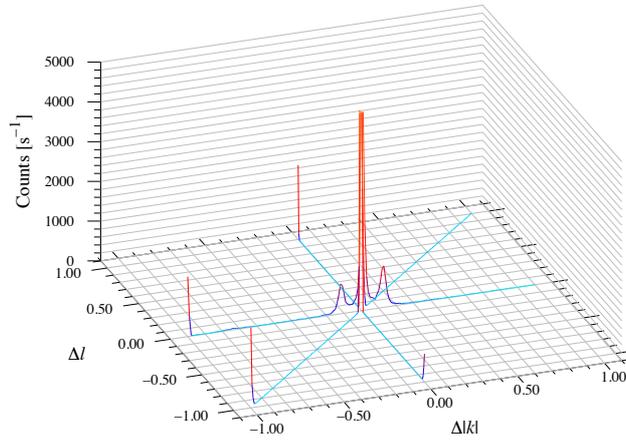
**Figure 3-3-10** 試料 H117 に対する 520 反射の指数スキャンのフィッティング曲線

Reciprocal scans around 520 reflection at 2.93 GPa ( $|h| = 5$ , Run No. H117-03)  
(Ring current = 380 mA)



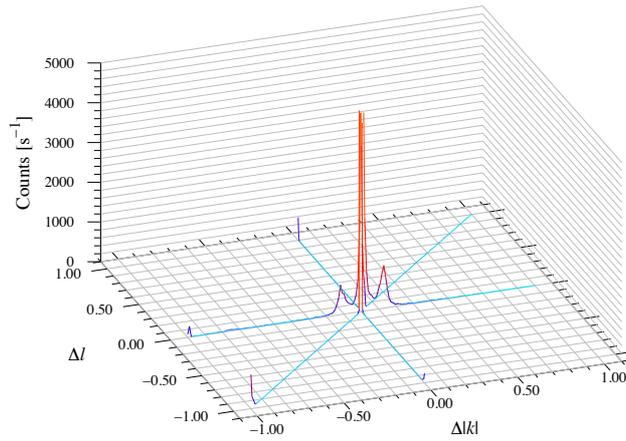
(a)

Reciprocal scans around 520 reflection at 3.72 GPa ( $|h| = 5$ , Run No. H117-04)  
(Ring current = 380 mA)



(b)

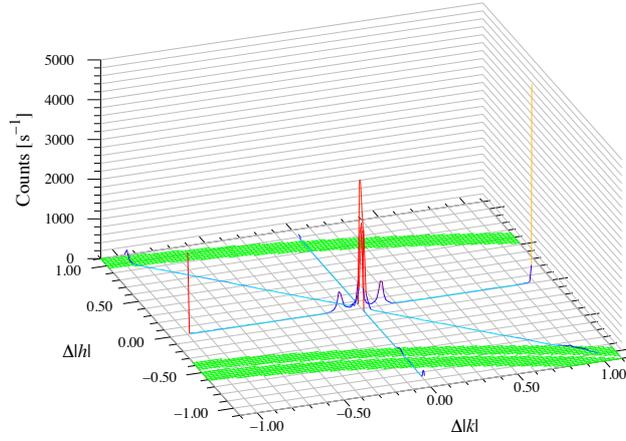
Reciprocal scans around 520 reflection at 4.70 GPa ( $|h| = 5$ , Run No. H117-05)  
(Ring current = 380 mA)



(c)

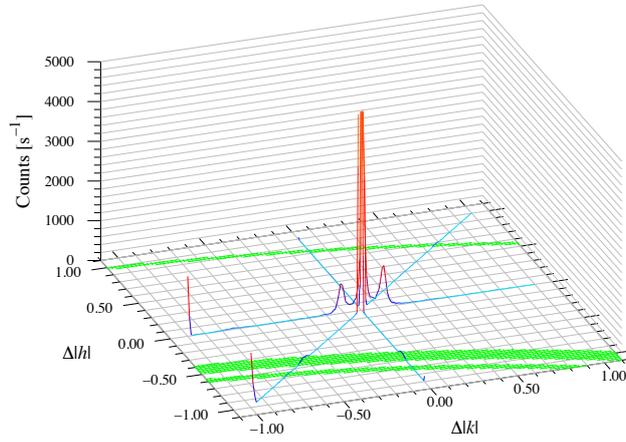
Figure 3-3-11  $|h| = 5$  の面に沿った 520 ブラッグ反射を基準とする各方向の指数スキャン

Reciprocal scans around 520 reflection at 2.93 GPa ( $l = 0$ , Run No. H117-03)  
(Ring current = 380 mA)



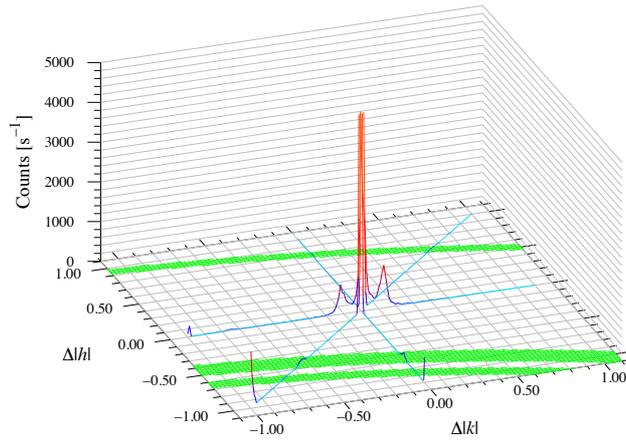
(a)

Reciprocal scans around 520 reflection at 3.72 GPa ( $l = 0$ , Run No. H117-04)  
(Ring current = 380 mA)



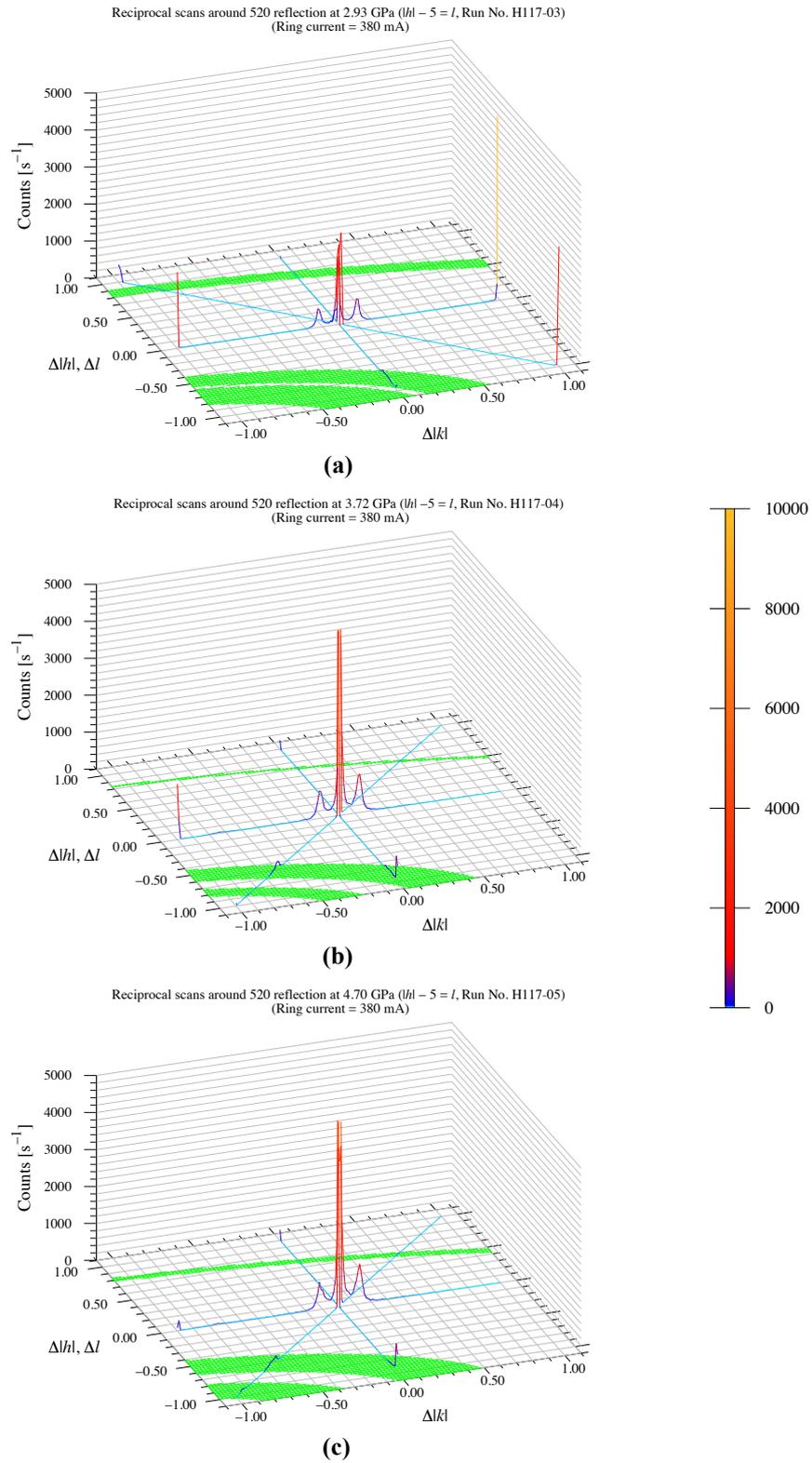
(b)

Reciprocal scans around 520 reflection at 4.70 GPa ( $l = 0$ , Run No. H117-05)  
(Ring current = 380 mA)



(c)

**Figure 3-3-12**  $|k| = 2$  の面に沿った 520 ブラッグ反射を基準とする各方向の指数スキャン  
Be 合金由来の回折線が生じる領域を緑色で示す。



**Figure 3-3-13**  $l = 0$  の面に沿った 520 ブラッグ反射を基準とする各方向の指数スキャン  
Be 合金由来の回折線が生じる領域を緑色で示す。

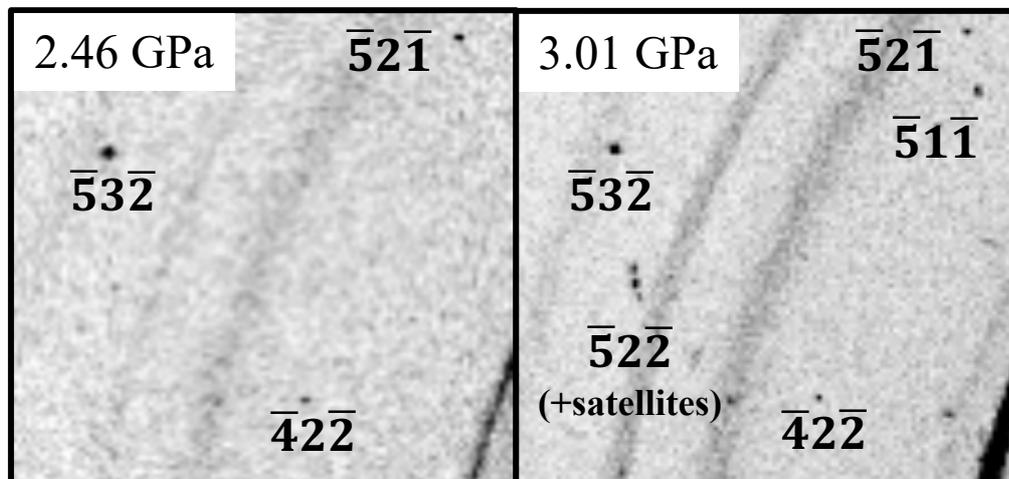
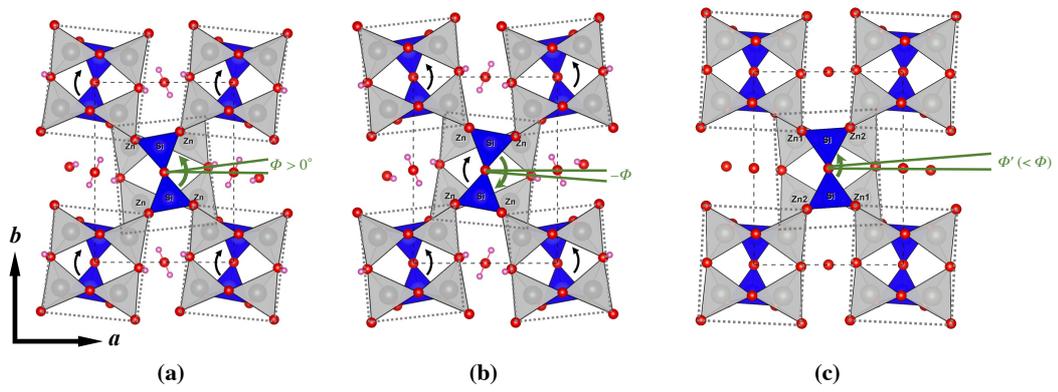
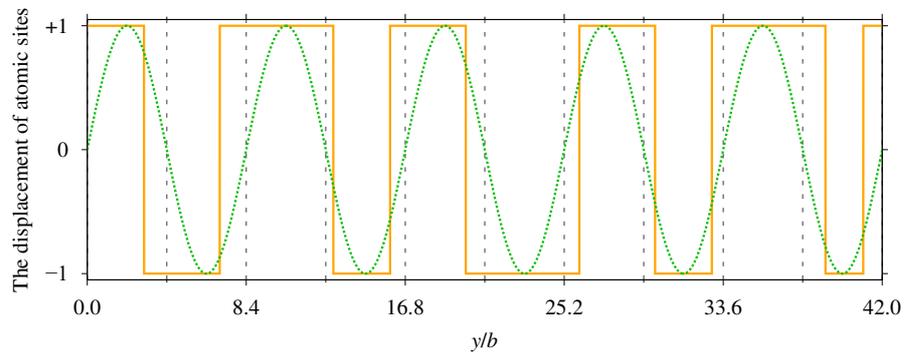


Figure 3-3-14 中国産試料の振動写真で観測された衛星反射



**Figure 3-4-1** 異極鉱高压相の異なる位相 [(a)中心の SBU が左回りの構造、(b) 中心の SBU が右回りの構造、(c)二つの反位相が共存することで得られる平均構造]



**Figure 3-4-2** 異極鉍高压相の反位相の分布(実線)と三角関数による近似(点線)

表

**Table 2-2-1.** 合成ローソン石の材料及び製作過程

(a) 材料物質 lws + H<sub>2</sub>O の調合

$$(1) \text{CaCO}_3 + 2 \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{CaO} + 2 \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$$

Compound	Molecular wt.[g/mol]	Molar ratio	Amount[g]
CaCO <sub>3</sub>	100.086	1	0.4544
SiO <sub>2</sub>	60.084	2	0.5456
Total			1.0000

(2) CaO + 2 SiO<sub>2</sub> + Al(OH)<sub>3</sub> → lws + H<sub>2</sub>O

Compound	Molecular wt.[g/mol]	Molar ratio	Amount[g]
CaO	56.077	1	}0.6381
2 SiO <sub>2</sub>	60.084	2	
Al(OH) <sub>3</sub>	78.003	2	0.5649
Total			1.0000

(b) 材料物質 lws + 2 H<sub>2</sub>O の調合

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Al(OH)}_3 + 2 \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{lws} + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Compound	Molecular wt.[g/mol]	Molar ratio	Amount[g]
Ca(OH) <sub>2</sub>	74.092	1	0.2115
2 SiO <sub>2</sub>	60.084	2	0.3431
Al(OH) <sub>3</sub>	78.003	2	0.4454
Total			1.0000

**Table 2-2-2.** X線回折実験で用いたローソン石試料の格子定数

Run no.	$\lambda$ [Å]	$P$ [GPa]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
Synthetic samples						
L201-00 <sup>1</sup>	0.71073	RP	5.8443(6)	8.7900(8)	13.1334(9)	674.68(10)
L205-01	0.70120	2.53	5.8066(16)	8.722(3)	13.052(4)	661.0(4)
L205-11	0.70120	2.53	5.8069(17)	8.7252(18)	13.052(6)	661.3(4)
L205-21	0.70120	2.50	5.8082(14)	8.728(3)	13.051(4)	661.7(3)
Natural samples						
L004-00 <sup>2</sup>	0.71073	RP	5.862(3)	8.799(3)	13.143(2)	677.9(4)
L008-01	0.70132	2.22	5.823(5)	8.736(8)	13.070(10)	664.9(10)
L009-01	0.70132	2.30	5.824(5)	8.739(3)	13.070(8)	665.2(7)

<sup>1</sup> 岡本 (修士論文、2018) より

<sup>2</sup> 岡本 (学士論文、2016) より

Table 2-2-3. 高圧相の X 線回折強度測定の場合

Run no.	L205-11	L205-21	L008-01	L009-01	
Pressure [GPa]	2.53	2.50	2.22	2.30	
Data collection					
Index limits	$-h - k - l$	$\pm h \pm k \pm l$	$-h - k - l$	$\pm h - k - l$	
$2\theta_{\max}$ [°]	75	75	70	75	
Half width of $\omega$ -scan [°]	0.45	0.35	0.60	0.70	
Step of $\omega$ -scan [°]	0.01	0.01	0.02	0.02	
Scanning time / step [s]	0.5	0.5	0.5	1.0	
Number of reflections					
Measured	461	3718	679	738	
Read in SHELXL-97	193	703	1225	279	
Unique reflections [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	190	683	1201	267	
Structural model					
Space group	<i>Pmcn</i>	<i>Pmcn</i>	<i>P2<sub>1</sub>cn</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Pmcn</i>
ADP	<i>U<sub>iso.</sub></i>	<i>U<sub>anis.</sub></i>	<i>U<sub>iso.</sub></i>	<i>U<sub>iso.</sub></i>	<i>U<sub>iso.</sub></i>
Extinction coefficient	0.3(2)	0.034(5)	0.030(9)	0.00(7)	0.006(7)
Flack parameter	—	—	0.1(4)	—	—
No. of parameters	39	86	62	22	39
<i>R</i> -factors					
$R_{\text{int}}$ [%]	—	4.16	0.74	—	10.96
$R_{\text{sigma}}$ [%]	2.30	2.16	1.84	6.74	2.25
$R1$ [%]	9.07	4.94	11.80	76.24	6.87
$w_a$	0.1873	0.0611	0.1	0.1	0.1299
$w_b$	10.50	3.46	—	—	2.55
$wR2$ [%]	24.28	12.18	31.87	89.62	19.55
Goof	1.104	1.103	2.708	5.407	1.217

$$R_{\text{int}} = \Sigma |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})| / \Sigma [F_o^2]$$

$$R_{\text{sigma}} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2]$$

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$$

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (w_a P)^2 + w_b P] \text{ where } P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)] / 3$$

$$wR2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$$

$$\text{Goof} = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{1/2}$$

**Table 2-2-4.** 中性子回折実験から得られたローソン石の格子状数

Load [tonf]	0	10	25	35	45	50	55	60
$\chi^2$	8.99	1.68	4.65	5.60	4.76	5.46	5.72	5.31
$R_{wp}$ [%]	5.08	3.92	3.49	3.88	4.25	5.06	4.64	4.81
$R_p$ [%]	4.12	3.50	3.20	3.55	3.76	4.20	4.02	4.12
$R_e$ [%]	1.69	3.02	1.62	1.64	1.95	2.17	1.94	2.09
$R_F$ [%]	3.91	6.13	5.51	6.51	6.65	7.47	6.76	5.75
$d$	0.29	1.30	0.48	0.45	0.60	0.53	0.50	0.51
$a$ [Å]	5.858906(3)	5.84870(11)	5.82891(6)	5.81006(7)	5.78922(9)	5.77876(10)	5.76604(9)	5.75780(11)
$b$ [Å]	8.786912(6)	8.780(3)	8.75541(14)	8.72398(15)	8.69091(19)	8.6722(2)	8.6554(2)	8.6422(3)
$c$ [Å]	13.123732(7)	13.1251(3)	13.08715(17)	13.04793(18)	13.0066(2)	12.9858(3)	12.9631(2)	12.9484(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	674.479(6)	674.53(3)	667.896(16)	661.358(17)	654.41(2)	650.78(2)	646.95(2)	644.32(3)
$P_{cal}$ [GPa]	-	-	1.239(7)	2.543(10)	4.025(14)	4.839(17)	5.73(2)	6.37(2)

圧力値は Boffa-Ballaran and Angel (2003) の格子体積の状態方程式から算出した。

**Table-3-2-1.** 中国産異極鉍試料の化学組成分析

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Oxide [wt. %]										
SiO <sub>2</sub>	24.5(3)	25.3(3)	25.9(3)	25.2(3)	23.9(3)	24.6(3)	24.6(3)	24.1(3)	25.3(3)	25.2(3)
ZnO	66.2(4)	68.7(4)	70.0(4)	66.7(4)	68.8(4)	68.5(4)	68.9(4)	66.0(4)	67.8(4)	68.0(4)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					1.2(4)	1.8(4)				
Total	90.7(5)	94.0(5)	96.0(5)	91.9(5)	93.9(6)	95.0(6)	93.6(5)	90.1(5)	93.0(5)	93.2(5)
Cations on the basis of O = 8)										
Si	2.00(3)	2.00(3)	2.00(3)	2.02(3)	1.92(3)	1.95(3)	1.97(3)	1.99(3)	2.01(3)	2.00(3)
Zn	4.00(5)	4.00(5)	3.99(5)	3.95(5)	4.09(5)	4.00(5)	4.06(5)	4.02(5)	3.98(5)	4.00(5)
P					0.031(9)	0.044(9)				
Total	6.00(6)	6.00(6)	6.00(6)	5.98(6)	6.03(6)	5.99(6)	6.03(6)	6.01(6)	5.99(6)	6.00(6)

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Oxide [wt. %]										
SiO <sub>2</sub>	25.4(3)	23.9(3)	23.2(3)	24.7(3)	24.7(3)	23.8(3)	24.5(3)	25.2(3)	23.4(3)	25.1(3)
ZnO	69.0(4)	67.6(4)	64.1(4)	67.1(4)	23.8(3)	67.8(4)	67.8(4)	68.2(4)	65.7(4)	67.1(4)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1.3(4)	1.4(4)			1.5(4)	2.2(4)	1.2(4)	1.2(4)	
Total	94.4(5)	92.8(6)	88.7(6)	91.8(5)	91.2(5)	93.2(6)	94.5(6)	94.7(6)	90.2(6)	92.2(5)
Cations on the basis of O = 8)										
Si	2.00(3)	1.94(3)	1.96(3)	2.00(3)	2.01(3)	1.93(3)	1.95(3)	1.98(3)	1.94(3)	2.01(3)
Zn	4.01(5)	4.05(5)	3.99(6)	4.01(5)	3.99(5)	4.05(5)	3.97(5)	3.96(5)	4.04(6)	3.97(5)
P		0.033(9)	0.038(10)			0.038(9)	0.054(9)	0.030(9)	0.030(10)	
Total	6.00(6)	6.01(6)	5.99(7)	6.00(6)	5.99(6)	6.02(6)	5.97(6)	5.97(6)	6.01(7)	5.99(6)

**Table 3-2-2.** 中国産異極鉍試料の平均化学組成

	Averaged	Stoichiometry
Oxide [wt.%]		
SiO <sub>2</sub>	24.63(6)	24.95
ZnO	67.59(10)	67.57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.63(16)	
Total	92.85(13)	92.52
Cations on the basis of O = 8)		
Si	1.977(7)	2.000
Zn	4.007(12)	4.000
P	0.016(4)	
Total	10.000(14)	10.000

**Table 3-2-3.** 中国産異極鉍試料における共生鉍物の化学組成分析

	1	2	3	4	5	6	7
	smithsonite	smithsonite	smithsonite	smithsonite	smithsonite	siderite	siderite
Oxide [wt.%]							
CaO		0.33(8)		0.24(8)	0.28(8)		
SiO <sub>2</sub>	0.06(11)					3.13(13)	2.75(13)
FeO						68.0(6)	67.1(6)
CuO		0.6(4)				3.9(5)	2.1(5)
ZnO	49.9(3)	50.0(4)	50.1(3)	50.9(3)	51.8(4)	3.6(3)	4.7(3)
PbO			0.9(2)			3.0(3)	3.3(3)
CdO					0.71(16)		
SO <sub>3</sub>							1.22(17)
Total	50.0(4)	51.0(6)	51.0(4)	51.2(4)	52.1(4)	81.7(9)	81.2(9)

**Table 3-2-4.** 中国産異極鉍試料の連続強度測定及び構造解析の条件

Run no.	H119-00	H117-02	H117-04	H117-05
Pressure [GPa]	RP	3.01	3.72	4.70
Data collection				
Index limits	$+h + k \pm l$	$\pm h \pm k \pm l$	$\pm h \pm k \pm l$	$-h + k \pm l$
$2\theta_{\max}$ [°]	90	85	85	75
Half width of $\omega$ -scan [°]	0.70	0.70	0.70	0.70
Step of $\omega$ -scan [°]	0.02	0.02	0.02	0.02
Scanning time / step [s]	0.5	0.5	0.5	0.5
Number of reflections				
Measured	2134	2523	2474	691
Read in SHELXL-97	2043	790	837	510
Unique reflections [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	2008	785	790	490
Structural model				
Space group	<i>Imm2</i>	<i>Pnn2</i>	<i>Pnn2</i>	<i>Pnn2</i>
ADP	$U_{\text{anis.}}$	$U_{\text{anis.}}$	$U_{\text{iso.}}$	$U_{\text{iso.}}$
Extinction coefficient	0.078(10)	0.010(3)	0.03(2)	—
Flack parameter	0.025(17)	0.07(8)	0.05(9)	-0.2(5)
No. of parameters	45	74	33	32
<i>R</i> -factors				
$R_{\text{int}}$ [%]	—	4.46	4.98	—
$R_{\text{sigma}}$ [%]	1.54	1.83	2.71	1.98
$R1$ [%]	3.13	7.12	14.35	39.85
$w_a$	0.0516	0.1030	0.1	0.1
$w_b$	0.35	6.69	—	—
$wR2$ [%]	8.11	19.40	37.26	71.93
Goof	1.105	1.122	2.967	7.349

$$R_{\text{int}} = \Sigma |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})| / \Sigma [F_o^2]$$

$$R_{\text{sigma}} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2]$$

$$R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$$

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (w_a P)^2 + w_b P] \text{ where } P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)] / 3$$

$$wR2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$$

$$\text{Goof} = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{1/2}$$

**Table 3-2-5.** メキシコ産異極鉍試料の連続強度測定及び構造解析の条件

Run no.	H204-11	H204-12	H206-01
Pressure [GPa]	2.54	2.99	1.61
Data collection			
Index limits	$\pm h \pm k \pm l$	$\pm h \pm k \pm l$	$\pm h \pm k \pm l$
$2\theta_{\max}$ [°]	85	85	70
Half width of $\omega$ -scan [°]	0.70	0.40	0.25
Step of $\omega$ -scan [°]	0.02	0.02	0.01
Scanning time / step [s]	0.5	0.5	0.5
Number of reflections			
Measured	1225	2403	1115
Read in SHELXL-97	609	1162	540
Unique reflections [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	573	1040	533
Structural model			
Space group	<i>Imm2</i>	<i>Pnn2</i>	<i>Imm2</i>
ADP	<i>U</i> <sub>iso.</sub>	<i>U</i> <sub>iso.</sub>	<i>U</i> <sub>iso.</sub>
Extinction coefficient	0.008(15)	0.17(7)	0.14(2)
Flack parameter	0.00(18)	-0.15(11)	0.05(10)
No. of parameters	22	33	22
<i>R</i> -factors			
<i>R</i> <sub>int</sub> [%]	7.06	8.78	2.95
<i>R</i> <sub>sigma</sub> [%]	2.33	3.31	1.11
<i>R</i> <sub>1</sub> [%]	18.72	29.99	8.97
<i>w</i> <sub>a</sub>	0.1	0.1	0.1693
<i>w</i> <sub>b</sub>	—	—	14.24
<i>wR</i> <sub>2</sub> [%]	46.44	62.80	25.32
Goof	4.081	5.546	1.133

$$R_{\text{int}} = \Sigma |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})| / \Sigma [F_o^2]$$

$$R_{\text{sigma}} = \Sigma [\sigma(F_o^2)] / \Sigma [F_o^2]$$

$$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$$

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (w_a P)^2 + w_b P] \text{ where } P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)] / 3$$

$$wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$$

$$\text{Goof} = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{1/2}$$

**Table 3-2-6.** 中国産異極鉍の格子定数の圧力変化

Run no.	$\lambda$ [Å]	$P$ [GPa]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	Space group
H102-00	0.70124	RP	8.370(2)	10.718(3)	5.1135(13)	458.7(2)	<i>Imm2</i>
H119-00	0.70124	RP	8.368(2)	10.724(3)	5.1121(12)	458.8(2)	<i>Imm2</i>
H117-01	0.70124	2.46	8.2054(15)	10.676(5)	5.0571(7)	443.0(2)	<i>Imm2</i>
H117-02	0.70124	3.01	8.1577(19)	10.642(6)	5.0473(10)	438.2(3)	<i>Pnn2</i>
H117-03	0.70116	2.93	8.160(3)	10.655(5)	5.0465(13)	438.8(3)	<i>Pnn2</i>
H117-04	0.70116	3.72	8.0987(11)	10.549(4)	5.0288(5)	429.63(16)	<i>Pnn2</i>
H117-05	0.70116	4.70	8.052(3)	10.473(5)	5.0121(12)	422.7(3)	<i>Pnn2</i>

Table 3-2-7. メキシコ産異極鉱の格子定数の圧力変化

Run no.	$\lambda$ [Å]	$P$ [GPa]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	Space group
H204-01	0.70116	2.30	8.214(4)	10.6876(17)	5.0579(17)	444.0(3)	<i>Imm2</i>
H204-11	0.70051	2.54	8.192(3)	10.680(3)	5.0523(6)	442.0(2)	<i>Pnn2</i>
H204-12	0.70051	2.99	8.145(3)	10.619(3)	5.0436(5)	436.2(2)	<i>Pnn2</i>
H204-13	0.70051	2.54	8.179(4)	10.665(4)	5.0509(7)	440.6(3)	<i>Pnn2</i>
H204-14	0.70051	2.09	8.218(4)	10.692(3)	5.0598(7)	444.6(3)	<i>Imm2</i>
H206-00	0.70051	RP	8.3690(19)	10.720(2)	5.1156(16)	459.0(2)	<i>Imm2</i>
H206-01	0.70021	1.61	8.263(4)	10.699(5)	5.0747(7)	448.6(3)	<i>Imm2</i>
H206-02	0.70021	2.61	8.203(4)	10.687(5)	5.0526(7)	443.0(3)	<i>Imm2</i>
H206-03	0.70021	2.85	8.165(5)	10.656(5)	5.0495(12)	439.3(3)	<i>Pnn2</i>
H206-04	0.70021	3.71	8.105(3)	10.552(4)	5.0313(6)	430.3(2)	<i>Pnn2</i>
H206-05	0.70021	4.79	8.041(7)	10.457(13)	5.0105(17)	421.3(6)	<i>Pnn2</i>
H206-06	0.70021	1.46	8.269(4)	10.704(7)	5.0811(7)	449.8(4)	<i>Imm2</i>
H206-07	0.70021	3.39	8.126(5)	10.598(6)	5.0419(11)	434.2(4)	<i>Pnn2</i>
H206-11	0.70021	2.33	8.213(2)	10.689(3)	5.055(3)	443.8(4)	<i>Imm2</i>
H206-12	0.70021	2.69	8.188(3)	10.667(3)	5.051(4)	441.1(4)	<i>Pnn2</i>

**Table 3-3-1.** 中国産試料の最終構造モデルにおける原子座標及び等方性/等価変位パラメータ

Site	Wyckoff position	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$ or $U_{iso}$
RP (H119-00)					
Zn	8e	0.20457(2)	0.16117(2)	0	0.01039(5)
Si	4d	0	0.14627(5)	0.5067(2)	0.00732(8)
O1	8e	0.16021(17)	0.20545(13)	0.6360(3)	0.01290(19)
O2	4d	0	0.16655(19)	0.1940(4)	0.0121(3)
O3	4c	0.3052(3)	0	0.0405(6)	0.0210(6)
O4	2a	0	0	0.5913(6)	0.0141(4)
O5	2b	1/2	0	0.5188(18)	0.076(3)
3.01 GPa (H117-02)					
Zn1	4c	0.22227(14)	0.1525(3)	0	0.0228(13)
Zn2	4c	0.30458(15)	0.3368(3)	0.4971(6)	0.0234(13)
Si	4c	0.0122(3)	0.1448(7)	0.5105(12)	0.020(3)
O11	4c	0.1797(13)	0.195(2)	0.632(2)	0.038(9)
O12	4c	0.3551(13)	0.288(3)	0.1371(19)	0.047(10)
O2	4c	0.0125(11)	0.160(2)	0.1924(17)	0.033(10)
O3	4c	0.3151(9)	0.9899(18)	0.040(2)	0.019(9)
O4	2a	0	0	0.609(3)	0.030(15)
O5	2b	1/2	0	0.525(4)	0.070(18)
3.72 GPa (H117-04)					
Zn1	4c	0.24547(2)	0.1418(5)	0	0.0200(6)
Zn2	4c	0.32688(2)	0.3292(5)	0.4935(8)	0.0198(6)
Si	4c	0.0317(5)	0.1432(10)	0.5072(18)	0.0173(9)
O11	4c	0.2109(15)	0.174(3)	0.636(3)	0.018(2)
O12	4c	0.3897(16)	0.271(4)	0.134(3)	0.023(3)
O2	4c	0.0322(16)	0.156(3)	0.186(3)	0.022(3)
O3	4c	0.3155(14)	0.988(4)	0.045(3)	0.021(3)
O4	2a	0	0	0.605(4)	0.018(3)
O5	2b	1/2	0	0.511(8)	0.039(5)

**Table 3-3-2.** 中国産試料の最終構造モデルにおける異方性パラメータ

Site	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
RP (H119-00)						
Zn	0.01048(7)	0.01112(7)	0.00958(7)	0.00017(9)	0.00001(9)	-0.00227(4)
Si	0.00726(3)	0.00718(15)	0.00752(18)	0.0005(3)	0	0
O1	0.0129(4)	0.0163(5)	0.0096(4)	0.0020(4)	-0.0020(3)	-0.0069(4)
O2	0.0092(6)	0.0199(8)	0.0073(5)	0.0022(5)	0	0
O3	0.0180(8)	0.0121(6)	0.0328(18)	0	-0.0070(7)	0
O4	0.0200(11)	0.0059(7)	0.0162(10)	0	0	0
O5	0.051(4)	0.153(10)	0.025(3)	0	0	0
3.01 GPa (H117-02)						
Zn1	0.0250(5)	0.028(4)	0.0153(5)	0.0015(16)	0.0012(16)	-0.0098(7)
Zn2	0.0255(5)	0.029(4)	0.0160(5)	0.0028(18)	-0.005(16)	-0.0086(8)
Si	0.0198(10)	0.029(9)	0.0105(10)	0.003(2)	0.001(2)	0.0006(16)
O11	0.037(5)	0.06(3)	0.016(3)	-0.004(7)	-0.001(3)	-0.026(8)
O12	0.037(5)	0.09(3)	0.013(3)	-0.006(7)	0.006(3)	-0.030(9)
O2	0.023(4)	0.06(3)	0.012(2)	0.002(5)	-0.001(3)	-0.001(6)
O3	0.019(3)	0.01(3)	0.027(5)	0.008(6)	-0.005(2)	0.002(5)
O4	0.032(6)	0.04(5)	0.020(5)	0	0	-0.010(9)
O5	0.042(7)	0.15(6)	0.021(9)	0	0	0.029(11)

**Table 3-3-3.** 中国産試料の最終構造モデルにおける ORTEP 図における変位楕円体の形状

Site	RP (H119-00)			3.01 GPa (H117-02)		
	Rmsd* [ $\text{\AA}$ ]	Unit vector		Rmsd* [ $\text{\AA}$ ]	Unit vector	
Zn(1)	$W_I$	0.1144(3)	[ -0.65, 0.75, 0.03 ]	0.191(6)	[ -0.65, 0.76, 0.02 ]	
	$W_{II}$	0.0979(4)	[ 0.11, 0.05, 0.99 ]	0.134(7)	[ 0.63, 0.52, 0.58 ]	
	$W_{III}$	0.0922(4)	[ 0.75, 0.65, -0.11 ]	0.118(7)	[ -0.44, -0.39, 0.81 ]	
Zn(2)	$W_I$		[ -0.65, 0.75, -0.03 ]	0.190(7)	[ -0.62, 0.77, 0.12 ]	
	$W_{II}$		[ -0.11, -0.05, 0.99 ]	0.138(7)	[ 0.74, 0.54, 0.39 ]	
	$W_{III}$		[ 0.75, 0.65, 0.11 ]	0.123(6)	[ -0.24, -0.34, 0.91 ]	
Si	$W_I$	0.0889(17)	[ 0.00, 0.59, 0.81 ]	0.17(3)	[ 0.08, 0.98, 0.16 ]	
	$W_{II}$	0.0852(9)	[ 1.00, 0.00, 0.00 ]	0.141(4)	[ 0.99, -0.10, 0.11 ]	
	$W_{III}$	0.0825(18)	[ 0.00, 0.81, -0.59 ]	0.099(7)	[ -0.12, -0.15, 0.98 ]	
O1(1)	$W_I$	0.1492(17)	[ -0.61, 0.77, 0.22 ]	0.28(4)	[ -0.54, 0.84, -0.04 ]	
	$W_{II}$	0.095(2)	[ -0.05, -0.31, 0.95 ]	0.15(3)	[ 0.77, 0.47, -0.44 ]	
	$W_{III}$	0.086(3)	[ 0.79, 0.56, 0.23 ]	0.12(2)	[ 0.36, 0.27, 0.89 ]	
O1(2)	$W_I$		[ -0.61, 0.77, -0.22 ]	0.32(4)	[ -0.40, 0.91, -0.09 ]	
	$W_{II}$		[ 0.05, 0.31, 0.95 ]	0.16(3)	[ 0.88, 0.41, 0.23 ]	
	$W_{III}$		[ 0.79, 0.56, -0.23 ]	0.107(16)	[ -0.24, -0.02, 0.97 ]	
O2	$W_I$	0.142(3)	[ 0.00, 0.99, 0.17 ]	0.25(7)	[ -0.03, 1.00, 0.04 ]	
	$W_{II}$	0.096(3)	[ 1.00, 0.00, 0.00 ]	0.153(12)	[ 1.00, 0.04, -0.09 ]	
	$W_{III}$	0.083(3)	[ 0.00, -0.17, 0.99 ]	0.107(12)	[ 0.09, -0.03, 1.00 ]	
O3	$W_I$	0.189(4)	[ -0.37, 0.00, 0.93 ]	0.177(19)	[ -0.28, 0.36, 0.89 ]	
	$W_{II}$	0.123(4)	[ 0.93, 0.00, 0.37 ]	0.14(3)	[ 0.89, 0.44, 0.11 ]	
	$W_{III}$	0.110(3)	[ 0.00, 1.00, 0.00 ]	0.08(12)	[ -0.35, 0.83, -0.44 ]	
O4	$W_I$	0.141(4)	[ 1.00, 0.00, 0.00 ]	0.21(7)	[ -0.60, 0.80, 0.00 ]	
	$W_{II}$	0.127(4)	[ 0.00, 0.00, 1.00 ]	0.16(6)	[ 0.80, 0.60, 0.00 ]	
	$W_{III}$	0.077(5)	[ 0.00, 1.00, 0.00 ]	0.140(18)	[ 0.00, 0.00, 1.00 ]	
O5	$W_I$	0.391(12)	[ 0.00, 1.00, 0.00 ]	0.39(7)	[ 0.25, 0.97, 0.00 ]	
	$W_{II}$	0.225(8)	[ 1.00, 0.00, 0.00 ]	0.19(2)	[ 0.97, -0.25, 0.00 ]	
	$W_{III}$	0.159(10)	[ 0.00, 0.00, 1.00 ]	0.14(3)	[ 0.00, 0.00, 1.00 ]	

\*Rmsd, root mean square displacement (存在確率 68.3 % の ORTEP 図の楕円体主軸長).

**Table 3-3-4.** 中国産試料の最終構造モデルにおける主要な原子間距離と結合角

Run no.	H009-00	H117-02	H117-04
Pressure [GPa]	RP	3.01	3.72
M–O distances [Å]			
Si–O1(1)	1.6239(15)	1.592(14)	1.622(14)
Si–O1(2)	equiv.	1.601(16)	1.59(3)
Si–O2	1.613(2)	1.614(11)	1.619(18)
Si–O4	1.6271(11)	1.623(9)	1.610(12)
Zn(1)–O1(1)	1.9560(14)	1.941(12)	1.883(15)
Zn(2)–O1(2)	equiv.	1.935(12)	1.98(2)
Zn(1)–O1(2)	1.9518(14)	1.93(2)	1.92(3)
Zn(2)–O1(1)	equiv.	1.94(2)	2.02(2)
Zn(1)–O2	1.9794(10)	1.969(9)	1.972(14)
Zn(2)–O2	equiv.	1.962(9)	1.931(14)
Zn(1)–O3	1.9338(11)	1.900(18)	1.73(4)
Zn(2)–O3	equiv.	1.912(17)	2.05(3)
M–O–M angles [°] within an SBU			
Si–O4–Si	149.2(2)	144.1(13)	144.3(18)
Zn(1)–O2–Zn(2)	119.75(5)	120.3(5)	121.4(8)
Zn(1)–O3–Zn(2)	126.70(7)	124.1(10)	124(2)
Si–O2–Zn(1)	119.51(9)	119.2(5)	118.0(9)
Si–O2–Zn(2)	equiv.	120.0(6)	120.4(10)
Si–O1(1)–Zn(1)	116.68(9)	116.4(8)	119.0(9)
Si–O1(2)–Zn(2)	equiv.	115.2(8)	112.1(12)
M–O–M bridging angles [°] between SBUs			
Zn(1)–O1(1)–Zn(2)	114.00(7)	115.1(9)	114.9(10)
Zn(2)–O1(2)–Zn(1)	equiv.	114.7(9)	112.6(12)
Si–O1(1)–Zn(2)	128.32(9)	125.1(12)	115.8(12)
Si–O1(2)–Zn(1)	equiv.	129.8(13)	135(2)
O...O distances [Å]			
O3...O5	2.939(8)	2.88(2)	3.04(2)
O3... <sup>1)</sup> O3'	3.260(3)	3.024(11)	4.02(3)
O5... <sup>2)</sup> O3''	3.125(9)	3.005(13)	2.78(4)
O5...O1(1)	3.647(2)	3.382(19)	2.999(17)
O5...O1(2)	equiv.	3.716(19)	3.076(16)

<sup>1)</sup> $\Delta'$ ,  $(-x + 1, -y, z)$ . <sup>2)</sup> $\Delta''$ ,  $(x, y, z + 1)$ .