

Li-Al-Mg 系雲母の中・遠赤外吸収スペクトル Mid- and far-infrared spectroscopy for Li-Al-Mg micas

槇尾 雅人^{1*}; 石田 清隆¹
MAKIO, Masato^{1*}; ISHIDA, Kiyotaka¹

¹ 九州大学大学院比較社会文化学府

¹ Graduate School of Social and Cultural Studies

<はじめに>

雲母族鉱物は主要造岩鉱物の1つであり、地殻の多様な岩石に普遍的に産する。その中にはイオン置換により多くの鉱物種が属している。雲母は True- mica、Brittle- mica、Interlayer- deficient- mica に大別され、それぞれ2八面体型、3八面体型に分類される。それらの結晶化学的な研究は多く行われてきた。そのうち、Liを含むLi-Al-Mg系雲母の産出は稀であり、その固溶領域や結晶化学的性質は十分に解明されていない。特に雲母の中赤外吸収スペクトルについてはほとんど報告例がない。遠赤外領域では Tateyama et al. (1977) は $\langle \text{K-O}_{\text{inner}} \rangle$ 平均結合距離が減少するにつれて $\text{K-O}_{\text{inner}}$ 赤外伸縮振動バンドの波数が増加することを報告している。また、Ishida and Hawthorne (2011) は四面体を $\text{Al} \Leftrightarrow \text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Si} \Leftrightarrow \text{Ge}$ に置換した Kinoshitalite について 90cm^{-1} 付近のピークを $\text{K-O}_{\text{outer}}$ 、 120cm^{-1} 付近のピークを $\text{K-O}_{\text{inner}}$ 伸縮振動バンド、 150cm^{-1} 付近のピークを T-O の torsional バンドと帰属している。今回、Li-Al-Mg 系含フッ素3八面体型 True-mica を水熱合成法により合成し、X 線 Rietveld 解析および中・遠赤外分光分析を用いて赤外吸収スペクトルにおける結合距離と波数の相関を求め、その帰属を試みた。

<実験方法>

水熱合成において端成分組成を各固溶体組成に秤量して出発物質とした。今回は (a) Trilithionite: $\text{K}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$ -Phlogopite: $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}\text{F}_2$ 、(b) Polyolithionite: $\text{K}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ -Tainiolite: $\text{K}(\text{LiMg}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 、(c) Polyolithionite-Eas-tonite: $\text{K}(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}\text{F}_2$ 系の3つの系を対象とする。また、 $(\text{OD})^- \Leftrightarrow \text{F}^-$ 置換の結晶生成率や結晶度を調べるため、Mg-OD Masutomilite: $\text{K}(\text{LiAlMg})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OD})_2$ について調べた。水熱合成法では秤量した混合物を Pt/Au パイプに少量の重水 (99.9%) とともに溶接封入し、 $600\text{--}650^\circ\text{C}$ 、 $150\text{--}200\text{MPa}$ の条件で合成を行った。結晶構造の精密化は X 線回折装置 (Rigaku Rint-2100V) により回折データを収集し、Rietan2000 (Izumi and Ikeda 2000) を用いて X 線 Rietveld 解析により求めた。中・遠赤外吸収スペクトルについては赤外分光装置 (Jasco FTIR-620) を用いて積算回数 256 回で測定し、その帰属を試みた。合成試料 1-4mg に対しポリエチレン 70mg を秤量し、加圧して錠剤に成形し測定試料とした。

<結果・考察>

X 線回折測定により得られたデータは単斜晶系 $\text{C}2/m$ 、ポリタイプ 1M で精密化できたので、天然に比べて disorder している。SEM 像観察では、どの端成分でも雲母特有の板状結晶を観察できた。Polyolithionite において、六角板状な最大約 $20\mu\text{m}$ の結晶を観察することができ、X 線回折ピークがシャープであることとともに、結晶度のよいことがわかる。遠赤外吸収領域 ($250\text{--}50\text{cm}^{-1}$) では、 $150\text{--}170\text{cm}^{-1}$ の T-O torsional バンド、 $120\text{--}140\text{cm}^{-1}$ の $\text{K-O}_{\text{inner}}$ 伸縮振動バンドと $90\text{--}100\text{cm}^{-1}$ の $\text{K-O}_{\text{outer}}$ 伸縮振動バンドが確認された。 $\langle \text{K-O}_{\text{inner}} \rangle$ の減少にともない、 $\text{K-O}_{\text{inner}}$ バンドは高波数側にシフトする。 $\text{K-O}_{\text{outer}}$ バンドは $\langle \text{K-O}_{\text{outer}} \rangle$ の増加にともなって高波数側にシフトする。中赤外吸収領域 ($650\text{--}250\text{cm}^{-1}$) では、T-O 変角振動バンドと推定される $600\text{--}400\text{cm}^{-1}$ 、 $400\text{--}200\text{cm}^{-1}$ の2つの吸収帯が存在する。 $600\text{--}400\text{cm}^{-1}$ のバンド帯は Mg 量が増加するにつれ、複数の吸収成分が合わさり、全体としてブロードなバンドとなった。 $400\text{--}200\text{cm}^{-1}$ の吸収帯では Mg 量が増加するに従い、 280cm^{-1} に新たな吸収バンドが観測された。

キーワード: Li-Al-Mg 雲母, 水熱合成, 中赤外, 遠赤外, リートベルト解析

Keywords: Li-Al-Mg mica, hydrothermal synthesis, mid-infrared, far-infrared, Rietveld analysis