

合成タリウム珪酸塩鉱物の結晶化学

Crystal chemistry of synthetic thallium-aluminosilicate minerals

興野 純 [1]

atsushi kyono [1]

[1] 筑波大・地球

[1] Geoscience, Univ. of Tsukuba

水熱合成法によって初めてTl白雲母、長石、ネフェリン相を合成した。Tlネフェリンの結晶構造解析の結果から、Tlを中心とするTlO₈配位多面体は、不活性電子対効果によって著しく歪んでいる。また、Oイオンはハード塩基であるため、電子雲が強固に保持されており、構造の許容性に乏しく歪みの解消には寛容でない。したがってTlは珪酸塩中では安定に存在し得る配位多面体の形成が難しく、その結果、天然ではソフト塩基であるSによって構成された硫化物中に濃集すると考えられる。さらにこの解釈は、不活性電子対効果を示す元素であるPb、Sb、Sn、Biなどが珪酸塩鉱物ではなく硫化鉱物として産出する現象も同様に説明している。

《はじめに》タリウムは、地球化学的には海洋底堆積物中に多く濃集していることが報告され(Matthews and Riley, 1970)、スラブ内の熱水流体によって島弧のマグマ源域にもたらされた元素であると推定されている(Noll, 1996)。しかし、天然に産出しているタリウムを主成分とする鉱物は、硫化物として存在し(Gaines et al. 1997)、珪酸塩鉱物としては唯一、アンモニオリューサイト中のNH₄と置換して固溶することが報告されているのみである(Nishida et al. 1997)。合成実験では、脱水したアナルサイムのNaがTlによって完全に置換され、タリウムリューサイト(TlAlSi₂O₆)が生成することが確認された(Kyono et al. 1999)。さらに今回の実験から、白雲母、長石、ネフェリンにもタリウムが主成分として固溶することが明かにされた。したがってその結果から、タリウムが天然では、硫化物として安定に存在している一方で、珪酸塩鉱物としては稀産である理由について、結晶化学的見地から考察を行ったので報告する。

《合成と分析》タリウム白雲母の合成には、出発物質に天然の白雲母を1000 、48時間で無水化させたものを用い、20倍の塩化タリウムとH₂Oを銀チューブに封入して、450 、7Kbar、48時間で熱水合成を行った。タリウム長石、タリウムネフェリンの合成は、出発物質に天然の低温型曹長石を用い、硝酸タリウムとH₂Oを加えて銀チューブに封入し、500 、6Kbarの熱水条件の下で、それぞれ5日間と14日間で合成を行った。生成物は粉末X線回折、単結晶X線回折、EPMAによって分析された。

《結果》タリウム白雲母は、格子定数が $a = 5.194(3)$ 、 $b = 9.047(5)$ 、 $c = 20.251(4)$ 、 $\beta = 95.58(2)^\circ$ 、 $V = 947.0(6)$ Å³であり、層間陽イオンとしてのタリウム固溶量は最大で51.4%にとどまった。タリウム長石は、Al/Siがディスオーダー型の高温型の単斜晶系に相転移し、格子定数は $a = 8.786(2)$ 、 $b = 13.027(2)$ 、 $c = 7.183(1)$ 、 $\beta = 116.32(2)^\circ$ 、 $V = 736.9(2)$ Å³で、高温型サニディンに類似している。タリウムネフェリンは、格子定数が $a = 5.4095(3)$ 、 $b = 9.4232(7)$ 、 $c = 8.2629(6)$ 、 $\gamma = 90.01(2)^\circ$ 、 $V = 421.20(6)$ Å³、空間群はP2₁/n、Z = 4であり、1852個の独立な反射を用いて構造を決定した結果(R = 0.038)、フレームワークはAl/Siがオーダー型を示し、タリウムを囲む配位多面体は、跳び箱型の8配位をなし、周囲をTlO₈、AlO₄、SiO₄多面体で稜共有されている。

《考察》珪酸塩鉱物であるタリウムリューサイトとタリウムネフェリンは、その構造中でタリウムがM席を占有している。これらタリウムイオンの配位多面体は、アルカリ金属イオンなどの配位多面体と比較して、著しく歪んだ形態をしている。これは孤立電子対が球対称にない軌道上を占有するタリウム原子に特徴的な不活性電子対効果による影響と考えられる。その結果、タリウムは珪酸塩鉱物内では周囲の酸素と極めて不安定な結晶場の共有を強いられていることが推察できる(Fig.1)。さらに同様のタリウム配位多面体の歪みは、ホウ酸塩(TiB₃O₅)中やテルル酸塩(Ti₂Te₃O₇)中でも観察されている(Touboul and Betourne, 1997; Jeansannetas et al. 1997)。一方、硫化物中でもタリウムの不活性電子対効果の影響はみられるが、その配位多面体の歪みの程度は大きく緩和されており(Libowitzky et al. 1995)、非常に安定な結晶場を形成しているといえる(Fig.2)。これは、HSAB原理によって説明でき、ソフト塩基であるS²⁻イオンの方が歪みに対する電子雲の変形を容易に行い、それに比べてO²⁻イオンはハード塩基であるため、電子雲が強固に保持されており、構造の許容性に乏しく歪みの解消には寛容でないことによると思われる。

《結論》タリウム白雲母、長石、ネフェリン相の存在が確認されたが、珪酸塩鉱物中ではタリウムがハード塩基であるOイオンと結合しているため、構造の歪みが解消されず、安定に存在し得る配位多面体の形成が難しい。その結果、タリウムは天然では珪酸塩鉱物中を避け、より安定に存在可能な硫化物中の占有席に濃集すると考えられる。この解釈は、不活性電子対効果を示す元素であるPb、Sb、Sn、Biなどが珪酸塩鉱物ではなく、硫化物として産出している現象を、同様に説明できる。

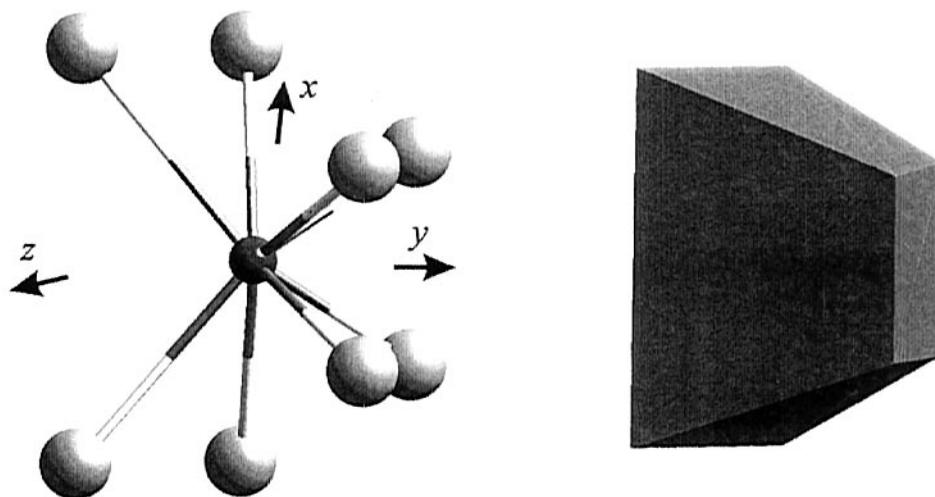


Fig. 1. TlO_8 polyhedron in Tl-nepheline (TlAlSiO_4) viewed slightly inclined to the z-axis.

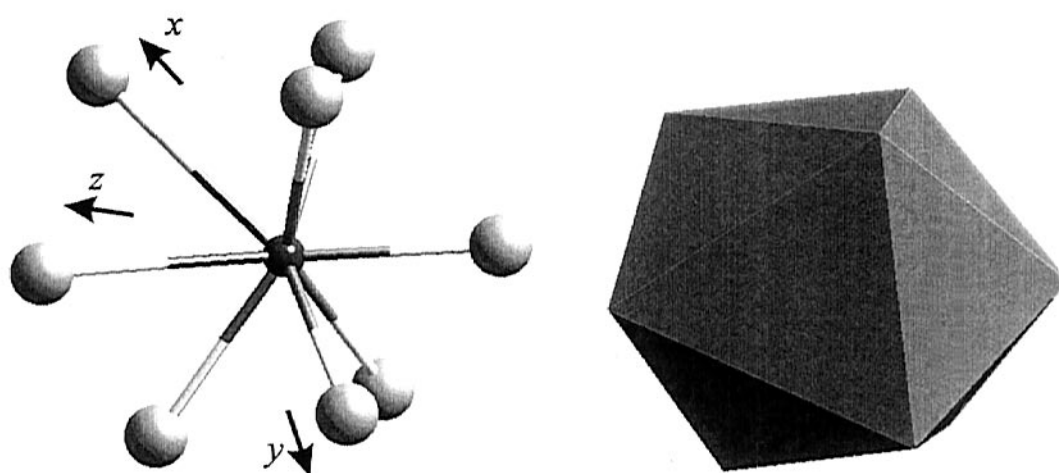


Fig. 2. TlS_8 polyhedron in jankovicite ($\text{Tl}_5\text{Sb}_9(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{22}$) viewed inclined to the z-axis.