

Rb 長石(RbAlSi₃O₈)の結晶構造精密化と長石構造に及ぼす Rb と H₂O の寄与 Refinement of the crystal structure of a synthetic non-stoichiometric Rb-feldspar

興野 純[1], 木股 三善[2]

Atsushi Kyono[1], Mitsuyoshi Kimata[1]

[1] 筑波大・院・地球, [2] 筑波大・地球

[1] Institute of Geoscience, University of Tsukuba

Rb 長石の単結晶を合成し、構造の精密化を行い、化学分析や赤外線スペクトルなどから H₂O 分子や SiO₄ 成分などが結晶構造に及ぼす影響を解明することを目的として研究を行った。合成 Rb 長石は、化学分析の結果から、構造式が、(Rb_{0.811}Al_{0.062} 0.127)(Al_{0.997}Si_{3.003})O₈ と決定された。構造精密化の結果から、Rb 長石の M 席は 20% 近くが空孔と Al であり、この広がった M 席に、多量の H₂O 分子が充填し Rb 長石の構造を維持していると考えられる。このことは天然の Rb 長石も、常に H₂O と Si₄O₈ 成分の固溶が報告されていることからその可能性が支持される。

[はじめに] Rb 長石 (rubicline) はロシア・コラ半島、カナダ・オンタリオ州など世界数カ所の花崗岩質ペグマタイトに産出する。これらの Rb 長石にはシリカ成分 (SiO₄) が最大 5mol% 固溶しており (Teertstra et al. 1998) アルミナ成分も過剰である。また、構造水である H₂O 分子も多く含んでおり、RbAlSi₃O₈ 成分は最高でも 83mol% の Rb 長石が産出するのみで (Teertstra et al. 1997) 純粋な端成分は産出していない。合成 RbAlSi₃O₈ の結晶構造は、三斜晶系と単斜晶系の多形が知られており (e.g., McMillan et al. 1980, Koval'skii et al. 2000) Gasperin (1971) は単結晶構造解析から単斜晶系の RbAlSi₃O₈ の結晶構造を、等方性温度因子を使って R=0.07 まで精密化した。しかし化学分析が行われていないため、結晶構造と化学組成との関係は明らかではない。したがって、本研究では Rb 長石の単結晶を合成し、構造の精密化を行い、化学分析や赤外線スペクトルなどから H₂O 分子や SiO₄ 成分などが結晶構造に及ぼす影響を解明することを目的とした。

[実験と結果] 出発物質には天然の低温型 albite (NaAlSi₃O₈) の粉末と RbCl を用い、それらを 1:20 の比で混合し、これに水を加えて銀チューブに封入し、水熱合成法によって 400、60MPa で 7 日間加熱した。その結果 0.1-1.0mm の白色結晶が得られ、粉末 X 線回折の結果、この生成物はサニディン型の長石構造を持つことが同定された。EPMA による化学分析から、生成物は Rb、Al、Si、O の 4 成分で構成され、ほぼ長石組成を形成していた。また、単結晶を用いた赤外線吸収スペクトルを測定したところ、すべての単結晶で H₂O の振動スペクトルを確認した。さらに、偏光顕微鏡下で双晶していない単結晶を選び単結晶構造解析を行った。その結果、Rb 長石の結晶構造は異方性温度因子を用いて R=0.0577 まで精密化された。さらに、Al (Al₃Si)O₈ と Si₄O₈ 成分を導入して再び結晶構造を精密化した結果、R=0.0574 まで収束した。

[考察] 化学分析の結果から、長石組成において M 席の Rb の固溶量は 0.811apfu と極めて少なく、逆に T 席の固溶量は Al が 1.059apfu、Si が 3.003apfu と過剰であった。これは Al (Al₃Si)O₈ 成分と Si₄O₈ 成分の 2 つの固溶を示唆している。これにより Rb 長石の構造式を、(Rb_{0.811}Al_{0.062} 0.127)(Al_{0.997}Si_{3.003})O₈ と決定した。構造精密化の結果、Rb 長石の原子座標と原子間距離と角度は Gasperin (1971) とほぼ同じサニディン構造であり、T 席の Al/Si 比は T1: Al/Si = 0.245/0.755、T2: Al/Si = 0.255/0.745 であった。以上の結果から、Rb 長石の M 席は 20% 近くが空孔と Al であり、この広がった M 席に、多量の H₂O 分子が充填し Rb 長石の構造を維持していると考えられる。このことは天然の Rb 長石も、常に H₂O と Si₄O₈ 成分の固溶が報告されていることからその可能性が支持される。つまり、この Rb 長石の生成過程は、極めてイオン半径の大きい Rb (1.63 Å) が長石構造に固溶したため、M 席を取り囲むフレームワークが拡大し、周囲に存在する H₂O 分子が構造内に取り込まれ、これによって極性を持つ H₂O 分子の水素結合により Al も M 席に取り込まれていると思われる。

[地球化学的意義] 天然に産出する K、Rb、Sr、Cs、Ba などを含む長石の多くは、同時に H₂O 分子を固溶することが知られている (e.g. Beran, 1986; Teertstra et al. 1998) したがって、天然では、地殻中に H₂O 分子は豊富に存在しており、イオン半径が大きいイオンコンパティブル元素である Rb が長石に固溶すると、H₂O 分子も容易に構造内に取り込まれる。また Si₄O₈ 成分と Al (Al₃Si)O₈ 成分の固溶も引き起こし、Al と Si が長石組成 (Rb_{1.00}Al_{1.00}Si_{3.00}O₈) よりも過剰に構造内に固溶される。これによって酸素 8 個に対するトータル電荷を維持するために Rb の固溶が理想値 1.00 よりも少なくなり、Rb 長石が端成分として産出しにくい原因になっていると考えられる。