

シュウ酸カルシウム鉱物の脱水機構: caoxite から whewellite へのトポタキシャル転移

The dehydration of caoxite: the topotactic transformation to whewellite

越後 拓也[1]; 木股 三善[2]; 興野 純[3]; 八田 珠郎[4]

Takuya Echigo[1]; Mitsuyoshi Kimata[2]; Atsushi Kyono[3]; Tamao Hatta[4]

[1] 筑波大・理工・地球科学; [2] 筑波大・地球; [3] 筑波大・VBL; [4] 国際農水セ(独)

[1] Geosci., Labo. Entrepre., Univ. of Tsukuba; [2] Institute of Geoscience, University of Tsukuba; [3] VBL, Univ. of Tsukuba; [4] JIRCAS

[はじめに]

シュウ酸カルシウム鉱物には、水和水の数が違う whewellite[Ca(C₂O₄)₂·H₂O]、weddellite[Ca(C₂O₄)₂·2H₂O]、caoxite[Ca(C₂O₄)₂·3H₂O]の3種が知られている(Gaines et al., 1997; Basso et al., 1997)。これらの結晶構造上の共通点として、カルシウム原子に酸素原子が8個配位したCaO₈多面体を持っている点が挙げられている。つまり、このCaO₈多面体を基本構造として考えると、caoxiteは二量体の組み合わせとなり、weddelliteは一次元チェーン構造となり、whewelliteは二次元シート構造となる(Basso et al., 1997; Deganello et al., 1981)。whewellite、weddelliteはcaoxiteの脱水に伴って生成されることが古くから予想されており(e.g. Tomazic and Nancollas, 1979)、その脱水機構は前述のようなCaO₈多面体の重合に支配されていると考えられている(Basso et al., 1997; Deganello et al., 1981)。しかし、合成caoxiteの熱分解実験の結果、caoxiteは389.5Kでweddelliteを経由せずに直接whewelliteに変化することが判明した(森重, 他, 1999)。このようにCaO₈多面体の構造階層性に基づくシュウ酸カルシウム鉱物の脱水機構は実際の脱水過程と矛盾しているため、実際の脱水過程に整合的な解釈を改めて与える必要がある。

これまでの研究の問題点として、脱水反応にも関わらず結晶構造中の水分子の挙動を考慮していなかった点が挙げられる。そこで今回、顕微赤外線分光装置を用いて結晶構造中の水分子の状態を考察し、脱水反応に整合的な結晶構造の解釈を与え、シュウ酸カルシウム鉱物の構造階層性を再検討した。

[実験]

試料として、Czech, Bilina産の天然whewellite、ヒト腎臓結石である天然weddellite、森重, 他(1999)の方法で合成された合成caoxiteを用いた。分析には全て実体顕微鏡下で選別した単結晶を使用した。測定は日本分光社製 Janssen 型マイクロフーリエ変換型赤外分光計を使用し、測定波数域 4000-650cm⁻¹、積算回数 1000 回、分解能 1cm⁻¹、室温大気中で行った。

[結果と考察]

実験の結果、カルボニル基のC=O伸縮振動に起因する1650cm⁻¹付近の吸収が3者とも共通してみられた。これに対しO-H伸縮振動に起因する3000-3600cm⁻¹の吸収帯において、caoxiteとwhewelliteは3429cm⁻¹、3476cm⁻¹にそれぞれ最も強い吸収ピークを示し、weddelliteは3286cm⁻¹に最も強い吸収ピークを示した。これは結晶構造中の水分子の状態がcaoxiteとwhewelliteで非常に近いことを示すものである。また、カルボニル基のO-C=O変角振動に起因する780cm⁻¹付近の吸収ピークにおいてもwhewelliteとcaoxiteの間に類似性がみられ、これは両構造におけるシュウ酸イオンの結合様式が近いことを示している。

すでに報告されている結晶構造を比較、検討した結果、caoxiteとwhewelliteには、構造を構成する基本ユニットとしてシュウ酸とカルシウムで形成されたりボンが存在し、さらにそのりボン間をシュウ酸が結合したシート構造が共通して存在することが判明した。このりボン-シュウ酸シート構造を前提に結晶構造を再構築と、caoxiteではその層間に水分子が介在し、その層間水が発現する水素結合によってcaoxite内のシートは波状に折りたたまれていると考えることができる。加熱・脱水に伴ってシートを折りたたんでいる水素結合が切断され、その波状シートが平面状に引き延ばされる。そして層間水と結合していたシュウ酸が、その結合様式を保ちながら向かい合うシート中のカルシウムと結合すると考えると、caoxiteからwhewelliteへの直接変化を説明することができる。また、このりボン-シュウ酸シート構造はweddelliteにはみられない構造であり、そのためcaoxiteからweddelliteへの変化が妨げられ、直接whewelliteに変化するものと推定される。さらに、caoxiteの(-3 2 0)面とwhewelliteの(0 1 0)面、caoxiteの(0 0 1)面とwhewelliteの(1 0 0)面において実格子点の重なりがみられ、その結果三次元転移ブロックを形成していることが認められた。両者における転移ブロックの体積ミスフィット比は+8.3%と小さく、この脱水変化がトポタキシャル転移であることを示唆している。