

ESR を用いたエプソマイトの析出環境研究

Electron spin resonance study of precipitation process of epsomite at different physical conditions

長谷川 直美[1]; 法澤 公寛[2]; 谷 篤史[2]; 池谷 元伺[3]

Naomi Hasegawa[1]; Kimihiro Norizawa[2]; Atsushi Tani[2]; Motoji Ikeya[3]

[1] 阪大・理・宇宙地球; [2] 阪大・理・宇宙地球; [3] 阪大・理・宇宙地球

[1] Earth and Space Sci., Sci., Osaka Univ.; [2] Earth and Space Sci., Osaka Univ.; [3] Earth and Space Sci., Osaka Univ

エプソマイト(Epsomite : $MgSO_4(7H_2O)$)は、水に易溶な斜方晶系の硫酸塩鉱物で、天然には繊維状・毛状・針状の結晶として存在する。雨や霧から保護された乾燥した洞窟壁、炭坑や金属鉱床の壁面、塩類泉、湖の付近に多く見られる。多くは蒸発岩や沈殿物として得られ、塩を多く含むいくつかの湖では、気温変動によって大量に生成されたり大量に溶解したりすることが報告されている。その名前の由来となったイングランドのエプソム地方、スペイン、南アフリカなどでよく産出され、日本では和歌山県の妙法鉱山や埼玉県の岩殿丘陵に見られる。しかし、雨に濡れるとすぐに溶解してしまい、乾燥した空气中に置かれると容易に風解するため、入手や保存が難しい。このようにエプソマイトは、その生成や存在において周りの環境に非常に影響を受けやすい鉱物である。

また、エプソマイト結晶中には2価の Mg^{2+} イオンと置換した不純物の Mn^{2+} イオンが多く含まれており、この Mn^{2+} イオンの存在が本研究の鍵となる。 Mn^{2+} イオンは $3d^5$ の電子配置をとっているため、d 電子と周りの配位子場との相互作用を敏感に反映した ESR (Electron Spin Resonance) スペクトルを示す。そのスペクトルからは g 値、微細構造定数である D、E 値、超微細構造定数である A 値などの分光パラメータの情報が得られる。

本研究では、環境の影響を受けやすいエプソマイトには、その析出環境の履歴が結晶中に残されていると考え、遷移金属イオンである Mn^{2+} イオンを ESR で測定し、そのスペクトルから得られる分光パラメータと析出環境の相関を調べた。

我々は、スペインのザラゴザ地方産の天然エプソマイトを入手し、ESR 測定を試みた。その結果、数千 ppm の Mn^{2+} イオンが含まれていることが分かった。次に試薬 $MgSO_4(7H_2O)$ を用いて、 Mn^{2+} イオンの濃度を変えてドープした人工エプソマイトを生成し、天然エプソマイトの ESR 信号の再現実験を行った。

天然エプソマイト、人工エプソマイトともに主に Mn^{2+} イオンの信号が見られ、各試料について分光パラメータの値を比較した。 Mn^{2+} イオン濃度と g 値・D 値・E 値の間には、明らかな相関が見られた。しかし、天然エプソマイトの ESR スペクトルが、今回の実験条件で得られた人工エプソマイトのものとは一致しなかったことなどから、ESR スペクトルは複数の析出条件についての情報を含んでいると考えられる。今後、析出速度・析出温度を変えた人工エプソマイトも生成し、分光パラメータの値の変化を調べる。これらの結果もふまえ、ESR を用いた天然エプソマイトの析出過程における環境評価の可能性について報告する。