

Al含有フッ素魚眼石における含水種:  $\text{Si}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$   $\text{Al}^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$ の検証Hydrous species in Al-bearing apophyllite: the verification of the substitution of  $\text{Si}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$  for  $\text{Al}^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$ 

# 石田 直哉 [1]; 木股 三善 [2]; 西田 憲正 [3]

# Naoya Ishida[1]; Mitsuyoshi Kimata[2]; Norimasa Nishida[3]

[1] 筑波大・地球進化; [2] 筑波大・地球; [3] 筑波大・研究基盤総合セ

[1] Division of Geoscience, Univ. of Tsukuba; [2] Institute of Geoscience, University of Tsukuba; [3] RFCST, Univ. of Tsukuba

[http://www.geo.tsukuba.ac.jp/Mineralogy\\_Web/Kimata\\_Labo/index.html](http://www.geo.tsukuba.ac.jp/Mineralogy_Web/Kimata_Labo/index.html)

## [研究背景]

フッ素魚眼石は、 $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の組成を持つ、含水層状珪酸塩鉱物である (Taylor & Naray-Szabo 1931; Dunn et al. 1978)。しかし、 $\text{K}^+$  に対しては  $\text{H}_3\text{O}^+$  が置換できることが、Spiridonov (1964) によって、仮定されている。また、Aludshin et al. (2004, 2006) は、フッ素魚眼石と酸性溶液が反応することで、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{H}_3\text{O}^+$  が置換する可能性が指摘されている。フッ素魚眼石に Al が含まれることは、Belsare (1969) と Marriner et al. (1990) によって報告されている。Belsare (1969) は、フッ素魚眼石に含まれる Al は、 $\text{AlO}$   $\text{Ca}(\text{OH},\text{F})$  の置換によってフッ素魚眼石に固溶され、 $\text{KCa}_3\text{AlSi}_8\text{O}_{21} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  の化学組成式を提示したが、未だこの化学組成式は認められていない (Akizuki & Konno 1985)。一方 Marriner et al. (1990) は、 $\text{Si}^{4+}$   $\text{Al}^{3+}$  の置換によって Al が固溶されるとしたが、このとき 1 価の電荷不足の補償機構を明らかにしていない。

以上のことから本研究の目的は、Al 含有魚眼石の Al の置換機構を解明するとともに、フッ素魚眼石に  $\text{H}_3\text{O}^+$  が含有される可能性を検討する。

## [実験方法]

試料は、次の 6 産地 7 試料、インド Poona 産、ブラジル Lages 産、Sweden Langban 産、岐阜県神岡鉱山産、ドイツ Harz 産、山梨県甲州砕石産を用いた。これらの試料を EPMA で化学組成を決定し、TG-DTA で含水量を測定した。含水種 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ) の同定には、顕微ラマン分光、核磁気共鳴 (NMR) を用いた。NMR 測定は、共鳴周波数 600.13MHz の  $^1\text{H}$  MAS NMR で、回転速度は 13kHz、内部標準にシリコンゴム ( $\delta = 0.12$ ) を用いた。

## [結果と考察]

EPMA の結果、Al を含む試料は、ブラジル Lages 産、ドイツ Harz 産、山梨県甲州砕石産の三つのフッ素魚眼石で、それぞれ約 0.4、0.6、0.9 wt% 含む。そして、Al の固溶量と共に、Si 量の減少が認められたことから、 $\text{Si}^{4+}$   $\text{Al}^{3+}$  の置換が成り立っていると考えられる。その他の産地の試料は Al をほとんど含まなかった。TG-DTA で測定された含水量は、ドイツ Harz 産と山梨県甲州砕石産の試料において他の産地の試料よりも多いことが分かった。その量は、前者は 16.9 wt%、後者は 17.3 wt% で、その他の産地の試料は、 $16.6 \pm 0.1$  wt% の範囲内であった。以上のことから、Al の含有量と含水量に正の相関があると考えられる。

顕微ラマン分光分析の結果、甲州砕石産の試料で、他の試料と比べて  $3100\text{ cm}^{-1}$  と  $3360\text{ cm}^{-1}$  のピークが著しく高く、Al を含まない試料とは異なるラマンスペクトルを示した。 $^1\text{H}$  MAS NMR の結果は、ブラジル Lages 産と甲州砕石産の試料において、1.63 ppm と 2.10 ppm のケミカルシフトが観測され、これはインド Poona 産のフッ素魚眼石では観測されなかった。これらのことから、Al 含有フッ素魚眼石は、Al を含まない試料に対し、水素の構造状態が異なると考えられる。

Al 含有フッ素魚眼石の含水量が相対的に多いことと、水素の構造状態が異なることから、フッ素魚眼石が Al を固溶する際に、 $\text{Si}^{4+}$   $\text{Al}^{3+}$  の置換における 1 価の電荷を補償するために、 $\text{H}_3\text{O}^+$  を固溶した可能性が考えられる。これは、合成ゼオライトにおいて、Si と Al が置換したとき、 $\text{H}_3\text{O}^+$  が形成されブレンステッド酸点が発現する (Smith et al. 1996) ことと類似する。このときの置換機構は、 $\text{Si}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$   $\text{Al}^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$  という複合イオン置換である。これまで、 $\text{H}_3\text{O}^+$  が結晶に取り込まれる置換機構は、 $2\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  (Wilkins et al. 1974) と  $\text{X}^+$   $\text{H}_3\text{O}^+$  と  $\text{X}^{2+} + \text{O}^{2-}$   $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  (Sobry 1971) の三つが知られているが、上述したフッ素魚眼石における複合イオン置換は、 $\text{H}_3\text{O}^+$  を結晶に取り込む際の新たな置換モデルと考えられる。さらに、このような置換が生じると、Al 含有フッ素魚眼石を晶出した熱水溶液では、 $\text{H}_3\text{O}^+$  がフッ素魚眼石に取り込まれるため減少し、 $\text{OH}^-$  が相対的に増加し、その結果アルカリ性溶液となる。フッ素魚眼石は、多くの場合沸石類と共生するが、沸石類が結晶化する溶液はアルカリ性溶液である (富永 1987)。従って、フッ素魚眼石は、Al と  $\text{H}_3\text{O}^+$  を固溶することで、共生する沸石類の結晶化に有利な条件を作り出す作用を担うことが推察される。