

緑柱石チャンネル中における水分子の配位状態

Coordinating States of Water Molecules in Beryl Channel

福田 惇一 [1]; 篠田 圭司 [1]; 中嶋 悟 [2]; 三好 直哉 [3]; 相川 信之 [1]

Junichi Fukuda[1]; Keiji Shinoda[1]; Satoru Nakashima[2]; Naoya Miyoshi[3]; Nobuyuki Aikawa[1]

[1] 大阪市大・理・地球; [2] 阪大・理・宇宙地球; [3] FA, LLC

[1] Geosciences, Osaka City Univ.; [2] Dept. Earth & Space Sci., Osaka Univ.; [3] FA, LLC

緑柱石はペグマタイトや花こう岩質ペグマタイト中にしばしば見出される。理想的な化学組成は $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ で、空間群は P6/mcc である。緑柱石の結晶構造は 6 つの SiO_4 四面体から成るリングによって特徴付けられ、そのリングが c 軸方向に積み重なることによって、チャンネルと呼ばれる筒状の空洞を形成する。チャンネル中には緑柱石の化学組成とは無関係に H_2O や CO_2 、希ガスなどが含まれることが実験的に確認されている。アルカリイオンもまたチャンネル中に含まれるが、これは Be^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} の置換による電荷の不足を補うためにチャンネル中に捕獲されると考えられている。

チャンネル中には 2 種類の方位の H_2O が捕獲されていることが赤外分光法やラマン分光法などによって確認されている。H-H ベクトルが c 軸平行方向に向いた H_2O は type I と呼ばれ、H-H ベクトルが c 軸垂直方向に向いた H_2O は type II と呼ばれる。type II は type I の酸素原子が近傍のアルカリイオンに引かれることにより生ずる。

type II の水分子は、チャンネル中の陽イオンに配位しているので、陽イオンの種類や H_2O 配位状態の違いにより、type II の水分子の分子振動に起因する赤外吸収ピークの振動数はわずかに変化すると期待される。しかし、その微妙な振動数の変化は実験的に確認されていない。 H_2O と陽イオンの微妙な配位状態の変化を言及するには天然の緑柱石は多くの H_2O をチャンネル中に捕獲されているため困難である。

そこで、本研究ではフラックス法により合成した無水の緑柱石チャンネル中へ、水熱実験により水分子を導入した。水熱処理をほどこした緑柱石の c 軸に平行面の薄片を作成し、偏光赤外吸収スペクトルを測定した。 H_2O の分子振動によるバンドが小さい、つまりチャンネル中に捕獲されている H_2O の含有量が非常に少ないので、陽イオンに配位している type II の微妙な存在状態について考察することができる。 H_2O の伸縮振動と変角振動の波数域において、2 種類の異なる type II に帰属できる 2 つの吸収バンドを確認した。伸縮振動の波数域においては 3602cm^{-1} と 3589cm^{-1} に、変角振動の波数域では 1631cm^{-1} と 1619cm^{-1} にバンドが見られた。

また、天然緑柱石チャンネルから脱水させ、水の含有量を減らし、赤外吸収スペクトルを測定することにより、 H_2O の存在状態を考えることを試みた。まず、モノメトリー実験でステップヒーティングを行うことより、脱水温度を推定した。ステップヒーティングにおいて、約 650 で、一度脱水量が増加し、約 850 で再び脱水量が増加することが確認された。モノメトリー実験の結果を参考にして、次に電気炉内にて 850 で脱水実験を行った。c 軸に平行面の薄片の偏光赤外吸収スペクトルを測定すると、type I の分子振動に起因する吸収帯のバンドは脱水保持時間を増やすことで、急速に減少し、やがては見られなくなった。つまり、type I は急速に脱水し、やがては完全に脱水したと考えられる。また、type II の分子振動に起因する吸収帯は伸縮振動の波数域では 3592cm^{-1} から 3589cm^{-1} ヘシフトし、変角振動の波数域では 1625cm^{-1} から 1631cm^{-1} ヘシフトした。脱水実験後、得られた赤外吸収スペクトルとステップヒーティングの結果を合わせて考えると、650 付近でまず type I が優位に脱水することが示唆される。

無水の合成緑柱石チャンネル中への水分子導入実験後と天然緑柱石の脱水実験後の赤外吸収スペクトルのバンドを詳細な解析することによって、type II のチャンネル中におけるアルカリイオンとの配位状態を推定した。