

## 堇青石の偏光赤外スペクトル：水分子の方位と振動挙動

## Polarized infrared spectrum of cordierite: orientations of water molecules and their vibrational behavior

# 福田 惇一 [1]; 篠田 圭司 [2]

# Junichi Fukuda[1]; Keiji Shinoda[2]

[1] 阪大・理・宇宙地球; [2] 大阪市大・理・地球

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

堇青石は理想的な化学組成として、 $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}$  で記述され、4つの $\text{SiO}_4$ 四面体と相対する2つの $\text{AlO}_4$ 四面体の頂点共有により、六員環構造を形成する。この六員環構造が結晶学的c軸方向に積み重なることにより、チャンネル構造とよばれる筒状の空洞を形成する。結晶系は斜方晶系であり、空間群はCccmである。天然の堇青石はしばしばホルンフェルスや広域変成岩中に見出され、チャンネル中に含まれる $\text{H}_2\text{O}$ 分子や $\text{CO}_2$ 分子の量が生成時のフュガシティーの指標になることから、これら分子の含量や存在状態、振動、拡散などの挙動が研究されてきた。また、堇青石チャンネル構造は6つの $\text{SiO}_4$ 四面体からなる六員環構造を持った緑柱石チャンネル構造と非常によく似ており、両者のチャンネル中に含まれる $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 分子の挙動はしばしば対比される。

堇青石チャンネル中に含まれる $\text{CO}_2$ 分子は理想的なチャンネル中においては、O-C-Oベクトルがc軸垂直方向に向いて存在する。 $\text{H}_2\text{O}$ 分子は通常、type Iと呼ばれるH-Hベクトルがc軸に平行方向に向いた方位をとる。しかし、水分子近傍に陽イオンが存在すると $\text{H}_2\text{O}$ 分子のO原子が陽イオンに引き寄せられることにより、type IIと呼ばれるH-Hベクトルがc軸に垂直方向に向いた方位をとる。チャンネル中に含まれる陽イオンは置換などにより生ずる電荷の補填のために含まれ、多くは $\text{Na}^+$ である。このように $\text{CO}_2$ 分子と二種類の $\text{H}_2\text{O}$ 分子が堇青石チャンネル中に含まれていることは知られている。しかし、堇青石チャンネル中に含まれるこれら揮発成分の存在状態は緑柱石と比較してよく分かっていない点が多い。堇青石は斜方晶系に属するため、ca, cb, ab面の3面について赤外スペクトルを測定すると、両水分子の振動だけでは説明がつかないピークが3の結晶面で異なって見出される。Type Iの水分子はチャンネルを構成する酸素原子と相互作用しており、type IIの水分子はチャンネルの酸素に加えて陽イオンとも相互作用している。このように水分子と様々な物質との相互作用により、その振動は様々なエネルギーをとる。このように、沸石のような複雑な結晶構造のバリエーションを持った環状珪酸塩鉱物と比較しても単純な堇青石でさえ、チャンネル中における水分子の振動状態の解釈は困難である。

本研究では、上述した3つの基準の結晶面について、注目した結晶軸と偏光赤外光の電気ベクトルEの相対位置を平行から垂直まで変化させ、室温での偏光赤外スペクトルを測定した。卓越したバンドとして、type I/IIの水分子のピークが観測されるが、結晶面によって両者のピーク比は異なる。このことから、我々は両水分子のピーク比を解析することによって、type I/IIの堇青石チャンネル中での方位選択性について議論する。また、室温から800 Kまでの高温その場偏光赤外スペクトルを測定することで、type I/IIの個々の振動の変化についても議論する。その後、850 Kで一定時間加熱することにより、type I/IIのピークの減少から、脱水による両水分子の熱的安定性についても議論する。高温その場のスペクトルと850 Kにおける脱水実験を行うと、広く受け入れられているtype I/IIだけでは説明つかないピークも顕著に見られるようになる。高温その場スペクトル、脱水挙動と、結晶面と水分子振動の赤外活性方向を考慮することにより、新たな方位を持ったtype IIIについても考察する。また、本研究によって得られた堇青石チャンネル中における水分子の挙動について、我々が過去に報告した緑柱石についての結果と比較する。