

氷点近傍でのイカ石 ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造変化 Structural change in ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) near the freezing point temperature of water

舘野 夏紀¹; 興野 純^{1*}
TATENNO, Natsuki¹; KYONO, Atsushi^{1*}

¹ 筑波大学生命環境系地球進化科学専攻

¹ Div of Earth Evolution Sciences, Grad Sch of Life & Environmental Sciences, Univ of Tsukuba

炭酸カルシウムのひとつであるイカ石 (ikaite) は、氷点下から氷点付近で熱力学的に安定であり、常温になると急速に脱水し方解石やバテライトへと相転移する。奇岩として知られるグレンドン石や玄能石岩は、結晶外形のみを残して方解石に相転移したイカ石の仮像であると考えられている。本研究は、合成イカ石 ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の単結晶 X 線回折実験によって、イカ石の温度変化に伴う脱水分解メカニズムを解明することを目的として行った。イカ石の結晶構造は、 -50°C で、単斜晶系、空間群 $C2/c$, $a = 8.8134(1)$, $b = 8.3108(1)$, $c = 11.0183(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110.418(1)^\circ$ であり、単位格子中に存在する 4 個の $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子が互いを水素結合のネットワークで支え合うことで構造を形成している。低温単結晶 XRD 測定の結果、単位格子体積は -50°C から -10°C までは連続的に増加し、その増加率は -50°C から -20°C までは 756.3 から 758.0 \AA^3 と非常に僅かであった。しかし、単位格子体積は、 -10°C で 771.0 \AA^3 に著しく膨張し、その後 0°C で回折点が消失し、イカ石の結晶性は失われた。単位格子は、温度上昇に伴って異方的に膨張し、 c 軸が最も大きな伸長を示し、 a 軸も大きく伸長したが、 b 軸はほぼ一定であった。分子内結合の変化は、 -10°C で $\text{Ca-O}(5)$ 結合距離が著しく伸長し、これは、イカ石の脱水プロセスの最初が Ca 原子と $\text{O}(5)$ 原子との結合の解離であることを示唆している。また、分子間距離は、 $\text{O}(2)\text{-O}(3)$, $\text{O}(2)\text{-O}(5)$, $\text{O}(4)\text{-O}(5)$ 間距離が伸長し、 $\text{O}(4)\text{-O}(5)$ 間距離は収縮した。分子間の $\text{O}(2)\text{-O}(5)$ 距離の増加は、温度上昇に伴う単位格子の a 軸方向への伸長の直接的な原因である。さらに、分子間の原子間角度は、 $\text{Ca-O}(3)\text{-O}(2)$ 間角が、温度上昇に伴って単調に増加した。これは、温度増加により $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子が b 軸に平行に回転運動していることを意味し、この運動が単位格子の c 軸方向への大きな伸長の原因となっている。

キーワード: イカ石, バテライト, 炭酸カルシウム, 仮像, 低温単結晶 X 線回折

Keywords: ikaite, vaterite, calcium carbonate, pseudomorph, low-temperature X-ray diffraction study