

## ヒューマイト族における水素席の安定性と水素結合

## Stability of hydrogen sites and hydrogen bonding in humite group minerals

\*神崎 正美<sup>1</sup>\*Masami Kanzaki<sup>1</sup>

1.岡山大学地球物質科学研究センター

1.Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University

天然のヒューマイト族鉱物(norbergite, chondrodite, humite, clinohumite)はFとOH両方を含み、一般にFの方が多いが、高圧下では完全にOHのみの相が安定化する(chondrodite-OH, clinohumite-OH)。Tiに富む場合には $TiO_2 = Mg(OH)_2$ の置換により、OH量がその分減少する。これまでに天然および合成結晶の多くの構造解析が行なわれている。それらを水素位置に関してまとめると、clinohumite-OHとchondrodite-OHについては、水素はH1とH2の2つの席を1/2の確率で占有している。なお、H1席を100%占有すると、H1同士が近距離で接近するためにエネルギー的に不利だと見なされている。一方、FやTiを多く含む天然試料ヒューマイト族においては、H1席のみが報告されている。古典的なエネルギー計算によると(Abbott et al., AmMin, 1989)、相対的にH2席が安定で、FやTiがある場合にはさらにH2席が安定になると予想されているが、これは実際の構造解析結果とは矛盾する。この矛盾の解消を含め、H1, H2席の安定性とそれへの水素結合の寄与を理解するためにヒューマイト族の第一原理計算を行った。OHをFで半分置き換えた場合や、Ti固溶でOHが半減した系についても計算を行った。

第一原理計算による構造最適化はQuantum-Espressoパッケージを使った。GGA近似を使うPAWポテンシャルを使った(pbesol-kjpaw\_psl)。最初に構造モデルを作り、それをpw,xで構造最適化して、系のエネルギーを得た。その電子状態を使ったNMR計算も行った。得られたプロトンのNMR化学シフトは水素結合の目安となる。Tiを含む系(chondrodite)では1x2x1のスーパーセルを使ったが、それ以外は単位格子で計算を行った。F, Tiを含まない系において、H1席100%占有とH2席100%占有の場合を比べると、意外にもH1席100%占有の方がエネルギーが低かった。これは実際にはH1-H1間距離が伸びるためである。H1, H2席を同時に1/2占める場合については、いくつかの配置モデルが考えられるが、その内の半分は上記のH1, H2席を100%占める場合と同じ局所の配置を持つが、他の半分は0-H1...0-H2(...は水素結合を示す)の配置を持つ。後者の場合には、H1席を単独で占めるよりもさらにエネルギーが下がることが分かった。これはこの配置では、H1-H1間の反発が完全に解消され、加えてより直線的な水素結合が0-H1...0にできるためである。したがって、最安定なのはH1, H2席を1/2占有し、かつ0-H1...0の配置をとる場合と予想された。これは構造解析結果と調和的である。

一方、FやTiを多く含む天然結晶の場合には、OH量自体が半分以下となるため、0-H1...0の水素結合が作れなくなる。したがって単独にH1席またはH2席を占有した配置のみが問題となる。計算によると、どの系においてもH1席がH2席よりもエネルギー的に安定と分かった。これはOH存在量が少ないため、H1-H1の反発はもはや問題とならず、H1席が安定化されるためである。Ti固溶する場合は、Ti八面体の酸素はunderbondingな状態であり、水素結合アクセプターとなることから、H1席はTi八面体の酸素とより強い水素結合を作れるが、H2席はそうではない。この効果で、Tiを固溶する場合にはH1席がさらに安定化する。この結果は、FやTiを含む結晶の構造解析においてH1席のみが観察されたことと一致する。

今回の計算からは、H1席が本来安定であるが、占有率が50%を超えると、H1-H1間の反発を防ぐために、より不安定なH2席を占有するようになるという解釈できる。同じような現象がtopaz-F(OH)においても存在しており、同様に解釈できる。水素結合が含水鉱物の構造安定性に大きな影響を持っていることが分かる。

キーワード：ヒューマイト族、水素結合、第一原理計算、結晶構造、水素席、トパーズ-OH

Keywords: humite group, hydrogen bonding, First-principles calculation, crystal structure, hydrogen site, topaz-OH

単結晶X線構造解析を使用した analcime-wairakite 固溶体  $[(Ca_{0.5x}Na_{1-x})AlSi_2O_6 \cdot H_2O]$  の骨格構造変化に関する研究

Influence of framework and extra-framework cations substitutions on the zeolite structure: Single crystal X-ray diffraction analysis of analcime and wairakite solid solutions  $[(Ca_{0.5x}Na_{1-x})AlSi_2O_6 \cdot H_2O]$

\*菅野 音和<sup>1</sup>、興野 純<sup>1</sup>

\*Neo Sugano<sup>1</sup>, Atsushi Kyono<sup>1</sup>

1. 筑波大学生命環境科学研究科

1. Graduate School of Life and Environmental Science, University of Tsukuba

Zeolite is generally composed of Si/AlO<sub>4</sub> three-dimensional framework structure with interconnected cages and open channels. Cations and water molecules occupy the extra-framework space in the structure. Because the extra-framework cations can be substituted with different charged cations, consequently the Si/Al distribution in the framework is reordered to maintain its charge balance. The diversity of chemical composition caused by the coupled substitution gives the evidence of an effect of temperature, pressure and chemical potential on the mineral formation. Therefore, investigating the relationship between structural change and chemical composition may provide the clues to understanding the condition of rock forming processes at the near surface environment. The study aimed to clarify the structural change associated with chemical composition in a solid solution between analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) and wairakite (Ca<sub>0.5</sub>AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O). Single crystals with compositions between analcime and wairakite were synthesized by hydrothermal method. Aluminium sulfate, sodium metasilicate nonahydrate, and some calcium reagents gelled with distilled water were heated for 24 - 48 hours at 150 - 250 °C. The hydrothermally synthesized crystalline materials were analyzed by scanning electron microscope (SEM), electron probe micro-analyser (EPMA), and powder and single-crystal X-ray diffraction analyses. SEM images showed that the grown single crystals exhibited an euhedral trapezohedron shape ranging 100 - 200 μm in size. From the EPMA analysis, we succeeded to synthesis the continuous solid solution exhibiting the chemical composition up to Ca/(Na+Ca) = 10 mol%. However, starting material with high Ca/Na ratio lead to yield fine products such as calcite and calcium sulfate. These by-productions inhibited the crystallization in the solid solution on the high Ca/Na side. Structure refinements based on the single-crystal X-ray diffraction data exhibited that crystal structures with the cubic Iad kept approximately unchanged with increase of Ca content in spite of the variation of Si/Al distribution in the framework. Lattice parameter a was monotonously increased from 13.713 (1) Å to 13.741 (1) Å as a function of Ca concentration. The contraction of the 6-membered oxygen rings was closely associated with exchanged Ca cations and reordered framework Si/Al cations. This study indicates that a geometry of micro-porous zeolite structure known as a molecular sieve is significantly influenced by the substitution of extra-framework cations followed by reordering of framework cations.

キーワード：ゼオライト、単結晶X線構造解析

Keywords: zeolite, single crystal X-ray diffraction analysis

## 北海道積丹半島沼前岬の塩基性貫入岩体

Mafic intrusion from Cape Nonamai, Shakotan Peninsula, Hokkaido

\*廣瀬 遥<sup>1</sup>、岡村 聡<sup>1</sup>\*Haruka Hirose<sup>1</sup>, Satoshi Okamura<sup>1</sup>

1.北海道教育大学札幌校

1.Hokkaido Education University, Sapporo

## 1. はじめに

北海道積丹半島沼前岬にはドレライト質の貫入岩体が岬全体に露出しており、貫入形態や産状を詳細に記載、検討することが可能なフィールドである。本発表では野外調査と岩石学的検討から、本岩体の形成過程を考察した。

## 2. 貫入岩体の産状

積丹半島北西部に位置する沼前岬には、新第三紀中期中新世の尾根内層泥岩に貫入する塩基性岩体が存在する。本岩体は北東から東に緩傾斜し、泥岩の層理に沿って貫入するシル状岩体で、80mを超える層厚を示す。本貫入岩体からは、11.7MaのK-Ar年代値が得られている(田近・岡村、2010)。岩体の内部構造は、層状構造帯、塊状帯、および安山岩質細脈に区分される。岩体の下部を構成する層状構造帯は、半深成岩の暗灰色優黒質層と淡灰色優白質層を繰り返す層状構造をなし、弱い柱状節理が発達する。上部の塊状帯は細粒な火山岩で節理に乏しい塊状構造を示す。両構造帯の境界部には、漸移的に組成変化する中間帯が存在することがある。

## 3. 岩石学的特徴

## i. 岩石記載

層状構造帯は粗粒完晶質ドレライトからなり、主要構成鉱物は斜長石、単斜輝石、不透明鉱物である。優黒質層は優白質層に比べ単斜輝石に富む傾向がある。一方、塊状帯は細粒で斑状組織を示す玄武岩からなり、主要構成鉱物は斜長石、単斜輝石、かんらん石、不透明鉱物である。塊状帯は、層状構造帯よりも単斜輝石に富み、かんらん石を含むことが特徴的である。中間帯は構成鉱物や鉱物粒径が、層状構造帯と塊状帯の中間的な特徴を示す。

## ii. 全岩化学組成

層状構造帯のSiO<sub>2</sub>含有量は54.4-60.3wt%の玄武岩質安山岩～安山岩の組成を示し、優黒質層は優白質層よりSiO<sub>2</sub>に乏しい。塊状帯のSiO<sub>2</sub>含有量は50.3-52.5wt%の玄武岩組成で比較的均質である。一方、中間帯は51.7-58.1wt%の玄武岩～安山岩の広い組成を示し、また複数の元素において露頭上部へ向かう遷移的な組成の変化が見られる。塊状帯はMg、Cr、Niに富む傾向があり、マントルかんらん岩の部分溶融で形成される未分化マグマの特徴を示している。液相濃集元素の比(例えばNb/Zr)は、全ての構造帯が同一であり、これらが同一のマグマから導かれたことを示す。

## 4. 貫入岩体の組成変化の要因

## i. 層状構造帯

本構造帯のSiO<sub>2</sub>と高度の関係に着目すると、優黒質層から優白質層へのSiO<sub>2</sub>増加傾向が5サイクル見られる。Zrにおいても同様の挙動がみられる。苦鉄質鉱物の単斜輝石に着目すると、下部では優黒質層から優白質層への減少傾向が2サイクル見られ、全岩MgO含有量の減少傾向と一致する。以上より、層状構造帯を構成する玄武岩質安山岩から安山岩への組成変化は、単斜輝石の晶出・分離を主とする結晶分化作用によって形成されたことが明らかとなった。また、層状構造帯上部ではSiO<sub>2</sub>に乏しく全岩CaO、MgOに富み、単斜輝石に富む傾向を示すことから、新たなマグマの貫入が示唆される。

## ii. 中間帯

岩体下部の層状構造帯と上部の塊状帯は、全岩化学組成・鉱物組み合わせ・構成鉱物の化学組成が不連続であり、より未分化なマグマと分化したマグマが接触したことを示唆する。中間帯の全岩化学組成は、上下構造帯を結ぶ漸移的な組成変化を示し、構成鉱物の化学組成、例えば斜長石のAn%は、低An%と高An%が共存しており、マグマ混合の証拠を示している。このことは、層状構造帯と塊状帯を形成した両マグマが冷却固化する前に貫入定置し、両マグマが混合したことを意味している。

## iii. 塊状帯

本構造帯は組成変化に乏しく、未分化で均質な組成を示す。本構造帯は少量のかんらん石の晶出・分離を主とする結晶分化作用によって形成されたことが明らかとなった。

キーワード：結晶分化作用、ドレライト、塩基性貫入岩体

Keywords: fractional crystallization, dolerite, mafic intrusion