

含水希土類-有機酸塩鉱物の結晶化学的研究：単結晶合成による結晶構造と生成環境の解明

発表者② 鉱物学分野 矢野裕美

昨年、Canadian Mineralogist から初めて非ケイ酸塩鉱物の薄片同定の本が出版され (Melgarejo & Martin, 2011)、その巻頭言で、有機鉱物は Echigo & Kimata, (2009, 2010) の分類に従って体系的に紹介され、鉱物学における意義を指摘した。

有機鉱物には、イオン性有機酸鉱物とその他の分子性有機鉱物があり (Echigo & Kimata, 2009, 2010; Melgarejo & Martin, 2011)、本研究ではイオン性有機酸鉱物を研究対象とした。希土類-有機酸鉱物の産出は、(1) 蒸発残留岩中の希土類シュウ酸塩鉱物 (Rouse et al., 2001; Atencio et al., 2004)、(2) アルカリ花崗岩ペグマタイト中のカルボン酸塩鉱物 (Chukanov et al., 2008) の、2種類の産出がある。

地球表層環境では、代表的な有機酸であるシュウ酸と希土類元素含有鉱物が反応すると、ゼオライトに似た多孔質な結晶構造を持つ希土類-シュウ酸鉱物が生成される (Ref. Rouse et al., 2001; Peacor et al., 1999)。この鉱物が結晶化する際、特定の希土類元素が選択的に有機分子に捕獲され、結晶構造の異なる「重希土類-シュウ酸塩鉱物」と「軽希土類-シュウ酸塩鉱物」の2種類に大別される鉱物として結晶化する。このため、この鉱物の生成条件と、結晶構造の違いによる希土類元素の選択性の解明は、希土類元素・有機分子の地球上での挙動や、有機無機相互作用による鉱物の生成に重要な役割を果たすと考えられる。以上の先行研究を踏まえ、本研究では、希土類-シュウ酸塩鉱物の合成と単結晶構造解析を行い、結晶構造の違いによる希土類元素の選択性を解明することを目的とする。

合成は水熱合成法で行い、同定には粉末 X線回折、単結晶構造解析には、高輝度単結晶 X線回折を用いた。現在、熱水合成法で La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y の含水シュウ酸塩結晶の合成に成功した。このうち La-シュウ酸塩 ($\text{La}_3+2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) では、約 100 ミクロンの良質な単結晶 (Fig. 2) が生成されたことから、構成原子の水素の熱振動を抑制するために低温での単結晶構造解析を行った。その結果、室温の測定解析 (Fig. 1) では決定できなかった結晶構造中の水素と 5 つの水分子を構成する酸素の占有席 (Huang et al., 1991) が解明された。しかもこの 5 つの水分子は低温で各々大きな熱振動楕円体を

示すことから、室温では各酸素が時間平均ではなく空間平均による無秩序分布を起こしていることが推定された。この結晶構造解析の結果は、結合原子価法による電荷平衡の評価により、結晶構造の結晶化学的合理性が立証された。今回、水分子の水素の位置を決定できた結果、La-シュウ酸塩中の La イオンの配位多面体の構成に、3 つの水分子の酸素が参加する状態が明らかになった。今後同様の手法で Ln 系列のシュウ酸塩の結晶構造解析を行い、構造選択性の評価を行って、この種の鉱物の生成過程を結晶化学的に解明したいと考えている。

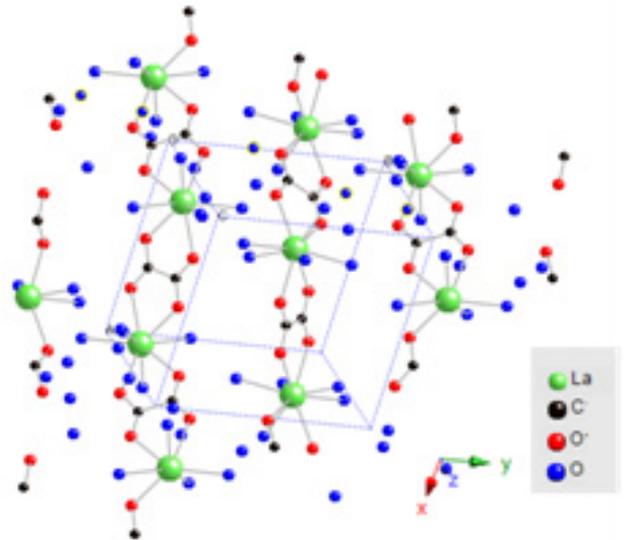


Fig. 1 ランタン-シュウ酸塩結晶 ($\text{La}_3+2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造 (Huang et al., 1991)

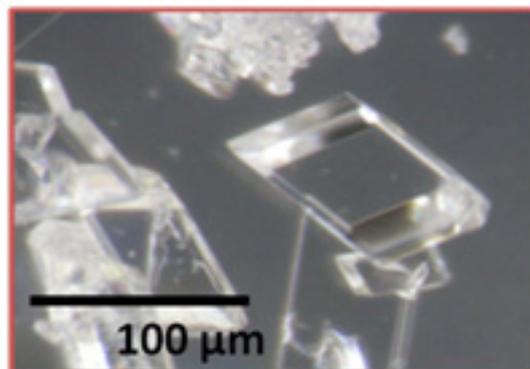


Fig. 2 合成ランタン-シュウ酸塩結晶 ($\text{La}_3+2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

次回のお知らせ

日時：5月30日(水) 17時より

発表者：小泉達也 (岩石学)

三宅由洋 (生物圏変遷科学)

連絡先 齋藤 陽介 (岩石学 D1)

yohsuke-saitoh@geol.tsukuba.ac.jp

池端 慶 (岩石学)

ikkei@geol.tsukuba.ac.jp