



メラノフロジャイトにおける二酸化炭素分子の席分布

神崎 正美
岡山大学 惑星物質研究所

キーワード：メラノフロジャイト, SiO_2 , 構造解析, CO_2 , 席分布

1. 背景と研究目的

メラノフロジャイト(melanophlogite)は、 SiO_2 組成の包摂化合物であり、メタンハイドレートの1つの構造(sI)と対応している。構造中に M12 と M14 の2つの席があり、そこに CH_4 , N_2 , H_2S , CO_2 などの小分子が入ることが知られている(e.g., Momma, 2014)。Kanzaki (2019)は CO_2 を含むメラノフロジャイトの高温その場ラマン分光法測定を行って、脱ガスが約 450°C から始まること、それと同時に CO_2 の振動ピークが2つに分裂することを報告した。回収試料でもこのピーク分裂は保存される。Kanzaki (2019)はこのピーク分裂を最初大きいM14席のみにいた CO_2 が、高温下で空のM12席に移動したためと解釈したが、構造的な裏付けはない。本研究では CO_2 を含むメラノフロジャイトの粉末回折パターンから、 CO_2 の席分布を調べてこの解釈を検証することを試みた。熱処理をした試料についての解析も行った。

2. 実験内容

試料としてイタリア Fortunillo 産の CO_2 を含むメラノフロジャイトを使った。この試料に2つの熱処理を施した。片方は 500°C で5分間、他方は 1000°C で12時間処理した。前者は CO_2 が少し抜けて、後者は完全に抜けた試料となる。熱処理した試料にはクラックが多数あった。 500°C 処理試料で CO_2 振動ピーク分裂があることをラマン分光で確認した。非熱処理試料と熱処理2種の3試料について、代行測定で粉末 X 線回折測定(室温)を実施して頂いた。EXPO で指数付、空間群推定と初期構造決定を行い、RIETAN-FP で Rietveld 解析を行った。

3. 結果および考察

メラノフロジャイトは室温では正方晶系($P4_2/nbc$)で、約 70°C 以上で立方晶($Pm-3n$)に転移すると報告されている。また、Fortunillo 産について構造解析自体はないが、粉末 X 線回折などから正方晶系と報告されている。しかし、本研究で扱った3つの試料は室温で全て立方晶系であった。全ての試料で、空間群は $Pm-3n$ と $P-43n$ の2つに絞られたが、Rietveld 法による解析では $Pm-3n$ がより低い R_B を与えた。 CO_2 の代わりに同じ電子数を持つ Ti を M12 と M14 席に置いて、占有率を求めた。まだ最終的な結果ではないが、非加熱試料では、M14 席の占有率はほぼ1で、M12 席では0.8程度であった。得られた構造を Fig. 1 に示している。 500°C 処理試料ではそれらの占有率がそれぞれ0.8と0.5に下がっていたが、 1000°C 処理試料では実質ゼロとなった。M12 席には加熱する前から CO_2 が存在することが分かったので、Kanzaki (2019)の CO_2 振動ピーク分裂の解釈はもはや成り立たないが、一方で非加熱試料と加熱処理試料の間で特に構造的な違いは見られなかった。 CO_2 分布を詳しく見るために、これから MEM 解析をする予定である。

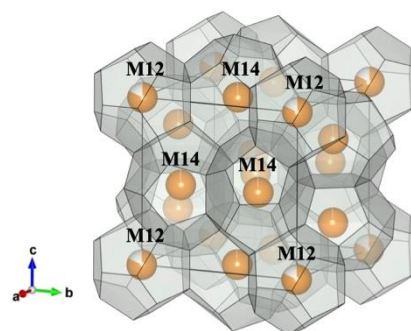


Figure 1. Crystal structure of CO_2 -containing melanophlogite from Fortunillo, Italy. Orange spheres represent CO_2 positions. Drawn by VESTA.

4. 参考文献

- Kanzaki, M. (2019) High-temperature Raman spectroscopic study of CO_2 -containing melanophlogite, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 114, 122–129.
Momma, M. (2014) Clathrate compounds of silica, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 26, 103203.