

ドロマイトの Rietveld 解析

西 沢 均*・満 塩 大 洸**

* (理学部化学科) ** (理学部地学科)

I. はじめに

地球上に存在する炭素の分布量は、CO₂の貯蔵所として炭酸塩が断然大きいことが分かる。原始大気では液体の水になる水蒸気を除くと、CO₂量は30気圧下で97%をも占めるほど多量であった。しかし、地球の現在の気中では1気圧下で0.03%と極めて小さい。30気圧下での97%から1気圧下での0.03%へのCO₂の大激減には、大気中の大量のCO₂をCaCO₃として固化して、大気中から除いたことが大きく効いていることは明白である。現在の陸上では炭酸塩である石灰岩が分解したり、陸水に溶けて河川水を通して海洋に運び込まれるが、その運搬された量に相当する炭酸塩が海で生物殻として堆積しており、地球上の炭酸塩存在量は定常状態にあって、不変であると一義的に考えられている。しかし、本当にそうであるかどうかは、大気中の二酸化炭素問題という現代的な課題にとって大問題である¹⁾。

自然界に存在するCaCO₃-MgCO₃系炭酸塩は、日本で自給できる数少ない貴重な天然資源で、古くから地質学および鉱物学的研究を中心として、多くの報告がなされてきた。特に、1930-1940年代には、国外の炭酸塩岩石中に油田が相次いで発見されて、エネルギー資源の開発とも関連して、研究は飛躍的な進歩を遂げることになった。しかし、CaCO₃-MgCO₃系炭酸塩が相平衡および結晶学的観点に基づいた構造化学の系統的研究の対象となるに至ったのは、1950-1960年代になってからであり、X線回折を利用した組成比の決定やマグネシアンカルサイト (Magnesian Calcite)、プロトドロマイト (Protodolomite) などの新しい概念を提唱した Chave²⁾・Graf³⁾ および Goldsmith⁴⁾ 等の一連の研究に負うところが大きい。

CaCO₃-MgCO₃系炭酸塩の研究は一つには、地質学・地球化学的興味から、また他の一つには物理化学的興味から極めて広範囲な学問分野にわたって検討されてきたが、いずれも“ドロマイト問題”と呼ばれている堆積環境中でのドロマイト生成の機構解明の基礎的資料の収集を目的としたものであるといっても過言でない。堆積性 (層状) ドロマイトがどうしてできたかという問題は古くから議論されているが、現在に至ってもなお未解決の分野を多く残している。堆積性 (層状) ドロマイトの生成が問題にされる理由は、実験室において鉱物ドロマイトの合成実験を常温定圧下で多くの研究者の手で試みられているにも関わらず、いずれも不成功に終わっていること、しかも、地質学的には先カンブリア紀から現世に至るまで、かなりの量が存在することなどが大きな原因であろう。

筆者らはこれまでドロマイト生成機構の解明のために、水熱法によるドロマイトの合成研究を行ってきた。生成するドロマイト結晶はいずれの場合も、数 μ 程度の大きさの多結晶であるため、結晶構造解析を行うことができなかった。天然において採取したドロマイトも同様に結晶構造解析が

困難であった。しかし、今回 Rietveld 法⁵⁾⁶⁾による粉末 X 線回折の解析を行うことにより、かなり詳細にドロマイトの結晶構造を知ることができるようになった。ここでは、解析した結果について報告する。

II. 実験方法

2-1. 試料の調整

出発物質：高知県須崎市浦の内湾より採取したアサリ貝を熱湯で煮て、中身を取り除き、水でよく洗浄した後、太陽光で乾燥させた。それをボールミルとメノウ乳鉢を用いて十分粉碎後、60メッシュのふるいを通過させた。この貝粉は粉末 X 線回折・SEM・IR および EDTA 滴定により、CaCO₃ (Aragonite) が 88% を占めることが分かっている。

2-2. 水熱処理

自閉式 Hastelloy C 製のマイクロオートクレーブ (内容積約 8 mL) 中に出発物質である貝殻の粉末・Na₂CO₃ 粉末・2M-CaCl₂ 溶液・2M-MgCl₂ 溶液をそれぞれ入れ、カンタル炉にて加熱反応を行った。今回 Rietveld 解析に使用したドロマイトは 220℃、7 日間処理した後に得られたものである。

2-3. Rietveld 解析

Rietveld 法は、粉末 X 線回折パターンからできるだけ多くの情報を収集し、精度の高い構造パラメーターを得ることを可能にした構造精密化法である。当初は中性子回折データだけを対象にしていたが、近年 X 線回折データにも適用され始め、現在では結晶体そのものの構造を調べる強力な手段として確固たる地位を築いている。粉末法では位相問題を解決することが不可能なので、単結晶構造解析と異なり、全く未知の構造を決定することはできない。しかし、何らかの方法で結晶構造のモデルを組み立てることができれば、Rietveld 法は強力な構造解析の手段となり得る。

Rietveld 法は次のような粉末 X 線回折データの処理を実質的に含んでいる。①ピークの分離② K α_1 と K α_2 の分離③バックグラウンドの除去④格子定数の精密化⑤構造パラメーターの精密化⑥選択配向の補正⑦混合比の定量⑧不純物ピークの識別⑨ピークの指数付け⑩積分反射強度・半値幅⑪粉末 X 線回折パターンのシミュレーションである。

以上のように、Rietveld 法は複雑なデータ処理を一挙に行うような解析法である。

実測値と計算値とのフィットの良さを示す尺度として、5 つの R 因子が計算される。(Rwp (weighted pattern) · Rp (pattern) · Re (expected) · Ri (integrated intensity) · Rf (structure factor))。そして、R 因子が 10% 以下になることがフィットの良好性の目安となっている。

水熱合成したドロマイト試料の粉末 X 線回折データの収集は、理学電気製 RAD-II C X 線回折装置を用い、モノクロメーターを使用して行った。測定条件は次の通りである。

Scan speed: 2.4 deg/min, preset time: 30 sec,
2 θ : 20 - 80 deg, Step/Sampling: 0.04 deg

粉末 X 線回折データを情報処理センターの大型計算機により、RIETAN システムを用いて Rietveld 解析を行った。

Ⅲ. 結果および考察

水熱合成された試料は ordering ピークを示し、空間群 R 3 に属するドロマイイト型構造を持つとして、Rietveld 解析が行われた。試料は数 μ 程度の大きさを持ち、自形を示していたが、選択配向を考慮しなければならないほどではなかった。

ドロマイイトは3回対称軸に沿い、 CO_3^{2-} 基をはさんで、 Ca^{2+} 層と Mg^{2+} 層が交互に配列するもので (ordering 配列)、今回合成された試料がどのようなイオン分布をしているのかについて、仮想したイオン分布に対する R 因子の変化を調べた。

表1にみられるように、ドロマイイトの A-site を Ca と Mg がそれぞれ0.95、0.05占め、B-site を Mg のみが占めた状態のとき、R 因子は最小の値を示すことがわかる。すなわち、今回合成されたドロマイイトは $(\text{Ca}_{0.95}\text{Mg}_{0.05})\text{MgCO}_3$ の組成式で表されるものと考えられる。この組成は天然で産するドロマイイトに比べ、Mg がやや過剰に固溶しており、合成したドロマイイトの特徴と考えられる。このような結晶構造内のイオンの分布について明らかにする方法として、この Rietveld 法は非常に有力な手段であると考えられる。

このようなイオン分布を仮定する事により、得られた粉末 X 線回折の Rietveld 法による解析を行った結果が図1に示している。点線が実測した X 線回折図形で、実線が Rietveld 法により計算の結果得られる X 線回折図形であり、下の縦線は $\text{CuK}\alpha_1\text{K}\alpha_2$ による予想される回折線で、その下の曲線は実測と、計算した X 線回折図形との差を表している。位置のズレがわずかにみられるが、ほぼ一致していることが分かる。

表2には Rietveld 解析により得られた格子定数を、Althoff (1977)⁷⁾ がスイスの Binnenthal で採取した天然のドロマイイト単結晶の構造解析の結果で得られた値とを比較して表している。水熱合成したドロマイイトは天然のものに比して、結晶格子はやや膨張しており、ドロマイイト中の Mg/Ca 組

表1. Cation Site の占有状況と R 因子

A-site		B-site		Rwp	Rp
Ca	Mg	Mg	Ca		
1.00	0	0.90	0.10	13.98	7.38
1.00	0	0.95	0.05	13.89	7.22
1.00	0	1.00	0	13.85	7.16
0.95	0.05	1.00	0	13.84	7.11
0.90	0.10	1.00	0	13.86	7.13
0.95	0.05	0.95	0.05	13.86	7.15

表2. 天然と合成ドロマイイトの格子定数

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
天然ドロマイイト	4.8033	15.984	319.3
合成ドロマイイト	4.80532	16.0203	320.365

成比の相違や, ordering 度の相違によるものと推定される。表 3 には各原子の位置パラメーターや温度因子を表しているが, 位置についてはほぼ天然ドロマイトと近い値を示すが, 温度因子は一般に天然のものに比べ大きな値を示す。しかし, 酸素の温度因子の異方性についてはほぼ同様な傾向を示した。

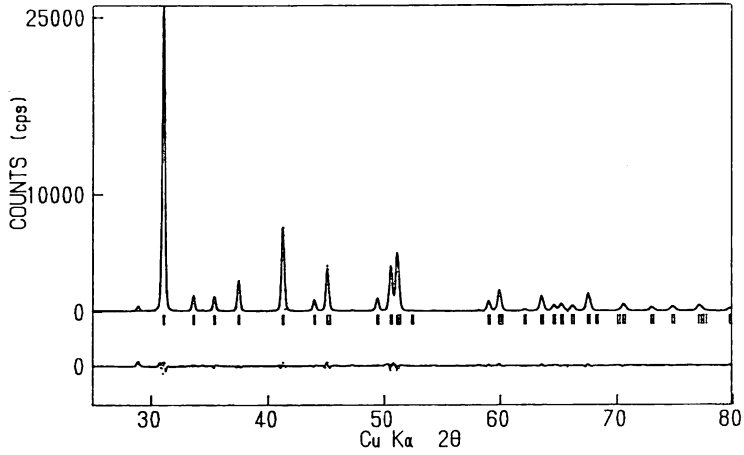


図 1 . 水熱合成したドロマイトの Rietveld 解析

表 3 . 天然と合成ドロマイト結晶中の原子の位置パラメーターと温度因子

		天然ドロマイト	合成ドロマイト
Ca	x	0	0
	y	0	0
	z	0	0
Mg	B	0.66	0.99
	x	0	0
	y	0	0
	z	0.5	0.5
C	B	0.53	0.83
	x	0	0
	y	0	0
	z	0.24266	0.2455
O	B	0.57	0.93
	x	0.24762	0.25113
	y	-0.0353	-0.03246
	z	0.24406	0.2443
	β_{11}	0.00839	0.01049
	β_{22}	0.01400	0.0271833
	β_{33}	0.00107	0.001427
	β_{12}	0.00628	0.011735
	β_{13}	-0.0003	-0.00094
	β_{23}	-0.0009	0.00007

7. ドロマイトの Rietveld 解析

表4には主な原子間距離と角度を表した。A-siteの AO_6 八面体の金属-酸素間距離を平均した値であるCa-Oは、天然ドロマイト(2.378Å)に比べて、2.3668Åとやや小さい値を示すが、これははじめに述べたように、A-siteの位置にイオン半径の小さなMgが少し含まれていることによるものと考えられる。一方、B-siteはCaの固溶はみられないが、水熱合成したドロマイトのMg-Oは天然のものに比べ、やや大きくなっているのが分かる。C-O距離はこれまでMgの固溶によってほとんど変化せず、1.28Å付近の値をとることが知られているが、合成したドロマイトの場合少し大きな値(1.292Å)を示しているのが分かる。

表4. 天然と合成ドロマイト結晶中の原子間距離と角度および AO_6 と BO_6 八面体の歪

	天然ドロマイト	合成ドロマイト
Ca-O	2.378	2.3668
O_1 -Ca- O_2	87.66	87.4323
O_1 - O_2	3.294	3.2713
O_1 - O_6	3.432	3.4213
Mg-O	2.081	2.0891
O_1 -Mg- O_2	88.38	88.187
O_1 - O_2	2.903	2.9073
O_1 - O_6	2.985	3.0007
C-O	1.2835	1.2920
O-C-O	119.95	119.98

炭酸塩の安定度と直接結び付けられる $AO_6 \cdot BO_6$ 各八面体の歪のパラメーターQEは、合成ドロマイトの場合、天然のものに比べてやや大きく不安定であることを示している。このことは原子角度O-Ca-O、O-Mg-Oの理想的な値90からのズレの大きさと直接結びついていることが分かった。

以上のように、水熱合成によって生成した微細な結晶によっても、単結晶を使って得られる結晶構造データにはほぼ匹敵するデータが得られることが分かった。この事実は高知県において多量に産するカルサイトやドロマイト試料について、必ずしも構造解析に必要な大きさの単結晶でなくても、粉末X線回折のRietveld解析によって手軽に結晶構造の詳細なデータが得られ、比較検討が可能となった。

引用文献

- 1) 北野 康, 1990. 炭酸塩堆積物の地球化学・8-14.
- 2) Chave, K.E., 1952. A solid solution between calcite and dolomite. *J. Geol.*, 60: 190-192.
- 3) Graf, D.L., 1961. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *Am. Mineral.*, 46: 1283-1316.
- 4) Goldsmith, J. R., 1960. Exclusion of dolomite from calcite. *J. Geol.*, 68: 103-109.
- 5) Rietveld, H. M., 1967. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refine-

- ment. *Acta Crystallographica*, 22 : 151-152.
- 6) 泉 富士夫, 1985. X線および中性子回折図形の Rietveld 解析システム・日本結晶学会誌, 27 : 23-31.
- 7) Althoff, P.L., 1977. Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment. *Am. Mineral.*, 62 : 772-783 .