ナトリウムキ石およびカルシウムキ石の 赤外線吸収スペクトル

Infrared absorption spectra of Na-pyroxenes
and Ca-pyroxenes

大 橋 晴 夫 (Haruo Ohashi)*

八 木 健 三 (Kenzo Yagi)*

ま え が き

単鎖構造を有するケイ酸塩には鎖を構成する Si-O-Si の伸縮振動により赤外域、波数 $550\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 、における吸収がみられる。吸収帯の数は単鎖の繰返し単位内の SiO_4 四面体の数と一致しており、繰返し単位内に2組の SiO_4 四面体を有しているキ石類においては2つの吸収帯が存在する (Lazarev and Tenisheva 1961, a, b)。またナトリウムキ石とカルシウムキ石とは、ともに同じ空間群 $C2/c$ に属しているが、X線回折の結果 SiO_4 四面体の並びかたに差異のあることが知られている (Warren and Bragg 1928, Prewitt and Burnham 1966)。これは鎖をむすびつけている陽イオンによって、鎖の性質に差を生ずるためである。

これらの差が赤外域での吸収スペクトルにいかに関与するかを検討した結果、ナトリウムキ石とカルシウムキ石はそれぞれ特徴ある吸収スペクトルを示すことがわかった。すなわちナトリウムキ石においては、波数 $745\sim 730\text{ cm}^{-1}$ と $660\sim 640\text{ cm}^{-1}$ の領域に、カルシウムキ石においては $675\sim 665\text{ cm}^{-1}$ と $630\sim 620\text{ cm}^{-1}$ の領域に、それぞれ2本の吸収帯が存在する。またキリキ石-カイツキ石**、キリキ石-トウキ石系の各固溶体においては、組成

* 北海道大学理学部地質学鉱物学教室

** 両者の間には連続固溶体の存在することが認められており、詳細については近く報告する。

の変化とともに、各吸収帯が連続的に移動してゆくことが判明した。以下にその実験結果を報告する。

装置および実験

赤外分光光度計は日本分光 DS402G 型を用いた。実験に際しては KBr 錠剤法を用い、波数 4000 cm^{-1} から 400 cm^{-1} にわたって吸収スペクトルを測定した。ただし波数 700 cm^{-1} にて回折格子の切りかえが必要であったため、後に示す図は左右が連続的ではない。

用いた結晶はヒスイキ石(新潟県小滝産)をのぞいてはすべて合成結晶で、その組成は Na-Fe, Na-Cr, Na-Al, Ca-Mg, Ca-Fe, Ca-Co, および Ca-Ni の各イオン対の置換によってつくられるキ石類である。NaCrSi₂O₆(Ureyite)

第1図 ナトリウムキ石の吸収スペクトル

Acmite NaFeSi₂O₆

Ureyite NaCrSi₂O₆

Jadeite NaAlSi₂O₆

第2図 カルシウムキ石の吸収スペクトル

は池田攻氏の作製したもの (池田, 1968), キリキ石—トウキ石系固溶体は八木 (1966) の試料を用いた。補正にはポリスチレンを用いた。

測定結果

図 1, 2 にナトリウムキ石およびカルシウムキ石の吸収スペクトルを示す。波数 $850\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 域にある吸収は Si-O (asymmetric stretching) によるものであり, 500 cm^{-1} より遠赤外側にある吸収は Si-O (bending), M-O

第 1 表 Si-O-Si 伸縮振動による吸収帯の波数

	cm^{-1}	cm^{-1}
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	745	657
$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	730	641
$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$	738	645
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	670	631
$\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$	673	628
$\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$	668	622
$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	665	620

第 3 図 キリキ石—カイツキ石系固溶体の吸収スペクトル

第 4 図 キリキ石—トウキ石系固溶体の吸収スペクトル

(stretching) によるものである。また $750\text{ cm}^{-1} \sim 550\text{ cm}^{-1}$ の範囲にある吸収が問題とする Si-O-Si (stretching) によるものである (Lazarev and Tenisheva, 1961 a, b)。

第 2 表 Si-O-Si 伸縮振動による吸収帯の波数

No.	Comp.	Mol%	cm^{-1}	cm^{-1}	No.	Comp.	Wt%	cm^{-1}	cm^{-1}
AH 0	Ac100	Hd 0	730	641	AD300	Ac100	Di 0	730	641
AH 1	Ac 90	Hd 10	722	633	AD301	Ac 90	Di 10	729	637
AH 2	Ac 80	Hd 20	—	631	AD302	Ac 80	Di 20	725	636
AH 3	Ac 70	Hd 30	—	628	AD303	Ac 70	Di 30	—	635
AH 4	Ac 60	Hd 40	—	626	AD304	Ac 60	Di 40	—	634
AH 5	Ac 50	Hd 50	—	625	AD305	Ac 50	Di 50	—	632
AH 6	Ac 40	Hd 60	—	622	AD306	Ac 40	Di 60	670	632
AH 7	Ac 30	Hd 70	—	621	AD307	Ac 30	Di 70	670	630
AH 8	Ac 20	Hd 80	668	621	AD308	Ac 20	Di 80	668	628
AH 9	Ac 10	Hd 90	666	621	AD309	Ac 10	Di 90	668	629
AH10	Ac 0	Hd100	665	620	AD310	Ac 0	Di100	670	631

第 5 図 キリキ石-カイツキ石系固溶体の Si-O-Si 伸縮振動による吸収帯の波数

第 6 図 キリキ石-トウキ石系固溶体の Si-O-Si 伸縮振動による吸収帯の波数

ナトリウムキ石とカルシウムキ石とは、ともに特徴ある吸収スペクトルを示し、ナトリウムキ石類は $745\sim 730\text{ cm}^{-1}$ および $660\sim 640\text{ cm}^{-1}$ の領域に、カルシウムキ石類は $675\sim 665\text{ cm}^{-1}$ と $630\sim 620\text{ cm}^{-1}$ の領域に、それぞれ吸収帯をもっている。吸収帯の波数については表 1 に示す。

ナトリウムキ石—カルシウムキ石系の固溶体、すなわちキリキ石—カイトツキ石、およびキリキ石—トウキ石系のキ石類についての吸収スペクトルを図 3, 4 に示す。両者いずれの場合にもその吸収帯の波数は表 2, 図 5, 6 に示されるように、組成とともに連続的に変化を示す。すなわちいずれの場合にも、キリキ石分子の増加に伴って、吸収帯が波数の高い方へ移動し、かつキリキ石端成分に近づくに従って変化の度合が大きくなる。ただしキリキ石—トウキ石系においては、キリキ石分子の増加に伴って吸収帯の波数が必ずしも高くなっているとはいえない。また両者ともに波数の高い方の吸収帯が一部で不明になる。これらの理由については目下の所不明であり、さらに今後の実験によって明かにしてゆきたい。

終りに赤外分光光度計の使用の便を与えられた、工業技術院北海道工業開発試験場の松前 2 部長ならびに日野技官に謝意を表する。

(1968 年 5 月 7 日 受理)

文 献

- Lazarev, A. N. and Tenisheva, T. F. (1961a) The vibrational spectra of silicates. II. Infrared absorption spectra of silicates and germanates with chain anions. *Optics and Spectroscopy (U. S. S. R.)* 10, 37-40
- Lazarev, A. N. and Tenisheva, T. F. (1961b) Vibrational spectra of silicates. III. Infrared spectra of the pyroxenoids and other chain metasilicates. *Optics and Spectroscopy (U. S. S. R.)* 11, 316-317
- Warren, B. E. and Bragg, W. L. (1928) The structure of diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. *Zeit. Krist.* 69, 168-193
- Prewitt, C. T. and Burnham, C. W. (1966) The crystal structure of Jadeite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_6$. *Am. Min.* 51, 956-975
- Yagi, K. (1966) The system Acmite-Diopside and its bearing on the stability relations of natural pyroxenes of the Acmite-Hedenbergite-Diopside series. *Am. Min.* 51, 976-1000
- 池田 攻 (1968) 北大理学部修士論文