

受入年度：2019 年度 後期

提出日： 2020 年 6 月 24 日

共同利用の種類： 一般共同利用

課題名： NMR測定によるバリウムを含むカルサイトの無秩序化に関する研究

共同研究員氏名： 鍵 裕之

所属・職名： 東京大学院理学系研究科・教授

分担者氏名： 1) 丸形 詩歩、 2) 薛 献宇

分担者所属・職名： 1) 北里大学理学部 4 年生、 2) 岡山大学惑星物質研究所・教授

研究報告・ワークショップ実施報告：

Ba を取り込んだ非晶質炭酸カルシウムから高温条件で急速に結晶化させることで、従来はほとんど結晶構造中に取り込まれない Ba を Ca に対して最大 50% 近くまで取り込んだカルサイトを合成した。惑星物質研究所の薛教授に Ba 濃度の異なる複数の試料を送付し、核磁気共鳴スペクトル(^{13}C NMR)の測定をしていただいた。2020 年 1 月 27 日に鍵、丸形が惑星物質研究所を訪問し、測定過程の詳細や測定結果に関する議論を行った。

^{13}C MAS NMR スペクトルは外径 3.2 mm のプローブを用いて、100.63 MHz の共鳴周波数で測定した。使用したパルスは 45° パルス(長さ: 1.775 us)で、回転速度は 10 kHz であり、化学シフトの基準物質にはテトラメチルシラン(TMS)を用いた。また、測定感度を向上させるため、 $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ を用いて ^{13}C を濃縮したカルサイト試料を合成した。

カルサイトの ^{13}C NMR スペクトルは Ba 濃度によってスペクトル形状が大きく変化することが

明らかになった。これまで Mg 濃度の異なるカルサイトの ^{13}C NMR スペクトルは報告されていたが、Mg 濃度に対してスペクトルは大きな変化は観察されていなかった。イオン半径の大きい Ba^{2+} イオンがカルサイトの炭酸イオンに及ぼす影響の大きさを示唆する結果である。

今後は試料数を増やして ^{13}C NMR スペクトルの測定を追加し、炭酸イオンの無秩序状態について我々が報告した論文(Saito et al., 2020)の結果とも照らし合わせて、Ba をドーピングしたカルサイト中の炭酸イオンの挙動を詳細に解析する予定である。