

口頭講演 | R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

■ 2019年9月20日(金) 14:00 ~ 15:30 | 大講義室 la 大講義室
R2: 結晶構造・結晶化学・物性・結晶成長・応用鉱物

座長: 則竹 史哉、栗林 貴弘

[座長]

則竹 史哉: R2-12~R2-14

栗林 貴弘: R2-15~R2-17

14:00 ~ 14:15

[R2-12] 異極鉱高圧相における超周期構造のその場観察

「発表賞エントリー」

*岡本 啓太郎¹、栗林 貴弘¹、長瀬 敏郎² (1. 東北大・院理、2. 東北大・総学博)

14:15 ~ 14:30

[R2-13] Loparite (Na, REE, Ca)(Ti, Nb)O₃の結晶化学：平均構造と局所構造について

「発表賞エントリー」

*北原 銀河¹、吉朝 朗¹、鳥羽瀬 翼²、徳田 誠³、杉山 和正³ (1. 熊大・院自然、2. HPSTAR、3. 東北大・金研)

14:30 ~ 14:45

[R2-14] Crystal structure change in the grossular-Si-free katoite solid solution: oxygen position splitting in katoite

*興野 純¹、Shubhi Arora¹ (1. 筑波大・生命環境)

14:45 ~ 15:00

[R2-15] メタミクト鉱物の熱処理について：フェルグソン石の場合

*徳田 誠¹、吉朝 朗²、上原 誠一郎³、宮脇 律郎⁴、門馬 綱一⁴、杉山 和正¹ (1. 東北大・金研、2. 熊大・理、3. 九大・理、4. 国立科博)

15:00 ~ 15:15

[R2-16] ナミビア産ラブンツォフ石の細孔内におけるイオン分布

*中村 友梨江¹、杉山 和正¹、長瀬 敏郎² (1. 東北大・金研、2. 東北大・博物館)

15:15 ~ 15:30

[R2-17] 菱沸石の高温単結晶X線構造解析：脱水挙動の結晶学的研究

*河田 尚美¹、藤原 恵子¹、中塚 晃彦¹ (1. 山口大・院創成)

異極鉱高圧相における超周期構造のその場観察

岡本啓太郎, 栗林貴弘(東北大・院理), 長瀬敏郎(東北大・総学博)

In-situ observation on the superstructure of a high-pressure phase of hemimorphite

Keitaro Okamoto*, Takahiro Kuribayashi (Tohoku Univ. Sci.), Toshiro Nagase (Tohoku Univ. Mus.)

1、はじめに

異極鉱 $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ は、亜鉛鉱床に二次鉱物として広く産出する。常温常圧下での空間群は $Imm2$ で、 SiO_4 四面体と $ZnO_3(OH)$ 四面体による頂点共有の三次元網目構造中に、水分子と OH 基で占められたチャンネルが存在する。異極鉱は四面体 6 個から構成される、二次構造単位(SBU: Secondary Building Unit, 図 1a)を有する。約 2.5 GPa を境に SBU が回転し、空間群 $Pnn2$ への圧力誘起相転移を生じる (Seryotki & Bakakin, 2011)。また 20 K では、水素結合の秩序化による四倍格子の低温相が報告されている (Libowitzky *et al.*, 1998)。本研究では、高圧下の異極鉱が低温相のような超周期構造を生じるかを、放射光線源を用いた単結晶 X 線回折実験によって調べた。

2、実験手法

中国雲南省産の異極鉱から、常圧用と高圧用に粒径の同じ別々の単結晶試料($60 \times 70 \times 80 \mu m^3$)を取り出し、垂直型四軸自動回折計(BL-10A,PF)での X 線回折実験に用いた。圧力発生には、Merrill-Bassett 型ダイヤモンドアンビルセル使用し、ガスケットには SUS301 を、圧力媒体にはメタノール-エタノール 4:1 混合溶液を、圧力マーカーにはルビーを用いた。6 点の圧力で格子定数を精密化し、衛星反射や I 底心格子の消滅測を破る反射の有無を調べた。常圧

と相転移後の圧力(3.01, 3.72 GPa)で回折強度を収集し、SHELXL-97 を用いた水素席以外の構造解析を行った。常圧及び 3.01 GPa での構造モデルでは、異方性温度因子を適用した。

3、結果と考察

3.01 GPa 以上の圧力では、 I 底心格子の消滅測を破る反射が、衛星反射(b^* 方向に約 8 倍周期)を伴って出現する。SBU の回転角に対応して強度の上昇する主反射と比べ、衛星反射の強度の圧力依存性は小さい。主反射のみによる構造解析から得られた、3.01 GPa における異方性温度因子に注目すると、SBU 同士を接合する酸素席では SBU の回転方向の成分が、 SiO_4 四面体 2 個を繋ぐ酸素席では x 成分が、常圧時に比べて増大する。従って、異極鉱高圧相の超周期構造は、SBU 内部の多面体の結合角、特に Si-O-Si 角が b 軸方向に沿って蛇行することで生じると考えられる(図 1b)。

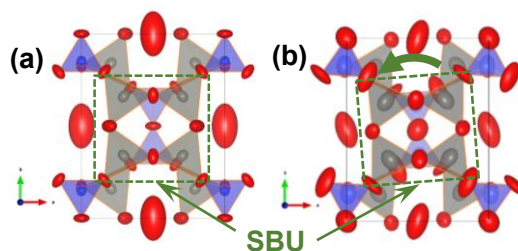


図 1. (a)常圧と(b)3.01 GPa における構造モデル [青:Si, 灰:Zn, 赤:O]

Keywords: Hemimorphite, Pressure-induced phase transition, Secondary building unit, Satellite reflection

*Corresponding author: keitaro.okamoto.p3@dc.tohoku.ac.jp

Loparite (Na, REE, Ca)(Ti, Nb)O₃ の結晶化学 :

平均構造と局所構造について

北原銀河* (熊大・院自然), 吉朝朗 (熊大・院自然), 鳥羽瀬翼 (HPSTAR),
徳田誠 (東北大・金研), 杉山和正 (東北大・金研)

Crystal chemistry of loparite (Na, REE, Ca)(Ti, Nb)O₃:
on the average and local structures

Ginga Kitahara* (Kumamoto Univ.), Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ.), Tsubasa Tobase (HPSTAR),
Makoto Tokuda (Tohoku Univ.), Kazumasa Sugiyama (Tohoku Univ.)

The structures analyses on natural-occurring loparite (Na_{0.57}, REE_{0.31}, Ca_{0.07})(Ti_{0.75}, Nb_{0.25})O₃ were performed using single crystal X-ray diffraction and XAFS (X-ray absorption fine structure) experiments. The amount of local distortion at the B site is quite large. The local structure is shown to be lower than rhombohedral.

ペロブスカイト型構造 ABX₃ を有する鉱物は主に地球下部マントルの主要鉱物である。天然に産出するペロブスカイトグループ ABO₃ は、A サイト B サイトに様々な元素を置換占有する多成分系固溶体であり、主に 4 グループに分けられている。天然産 loparite: (Na, REE)TiO₃ の結晶構造については立方晶や正方晶が提案されているが、合成実験では菱面体晶も認められており [1,2]、欠陥を含めた化学組成や温度圧力条件の多様性等、詳細は知られていない。本研究では天然産 loparite 鉱物を対象に、XAFS 法による微量元素の局所構造解析や単結晶 X 線回折による平均構造の解析を行い、その両面から loparite の結晶構造について議論する。

試料として Russia, Kola 半島から採集された最大 10 mm の八面体 loparite 結晶を用いた。EDS 分析によってこの試料には A サイ

トに Na(57%), REE(31%), Ca(7%)、B サイトに Ti(75%), Nb(25%) が固溶している。他の特徴的な微量元素として A サイトにはアクチノイド元素 Th、B サイトには Fe が固溶している。単結晶 X 線回折実験では、菱面体晶 *R-3c* 相(R1=0.0332)の loparite-R と正方晶 *I4/mcm* 相(R1=0.0485)の loparite-T といった 2 通りの構造解析が行えた。双晶がみられ、組成のばらつきは少ないが、空間群の異なる平均構造データが得られた。一方 XAFS 法を用いると B サイトに含有する Ti, Nb の K-edge XANES による B サイトの局所の歪み量はかなり大きい。局所構造を考慮すると、loparite は菱面体晶よりは正方晶相的である。

[1] R.H. Mitchell et al., *Can Mineral* **38**, 145-152. (2000)

[2] R.H. Mitchell et al., *Phys Chem Minerals* **27**, 583-589. (2000)

Keywords: loparite, XAFS, single crystal X-ray diffraction, local structure, average structure

*Corresponding author: 184d8157@st.kumamoto-u.ac.jp

Crystal structure change in the grossular–Si-free katoite solid solution: oxygen position splitting in katoite

Atsushi KYONO* and Shubhi ARORA

Division of Earth Evolution Sciences, University of Tsukuba

Single crystals of katoite hydrothermally synthesized were examined by single-crystal X-ray diffraction, EPMA, and Raman spectroscopic techniques. Chemical formulas of the katoite fall inside the miscibility gap proposed by Kyritsis et al. (2009). The systematic absences observed with the single-crystal X-ray diffraction were completely consistent with the cubic space group $Ia\bar{3}d$. In two katoites with chemical formulas, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.57}(\text{H}_4\text{O}_4)_{2.43}$ and $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.69}(\text{H}_4\text{O}_4)_{2.31}$, O atom position was split into two independent crystallographic sites, O1 and O2; the O1 is coordinated to Si, whereas the O2 forms a tetrahedral interstice. The a lattice parameter monotonically decreased as increasing Si content. The coordination volume of T site decreased with Si incorporation into the T site. The variation lay on the straight lines between grossular and Si-free katoite solid solution. The coordination volume of CaO_8 dodecahedra also decreased with the Si incorporation into the T site because edges of the CaO_8 dodecahedron are shared with the adjacent TO_4 tetrahedra. These contractions lead to the monotonous decrease of the a lattice parameter. Volumes of AlO_6 octahedra, on the other hand, increased with the Si incorporation. There are no clear structural constraints resulting in the miscibility gap in the solid solution. The Raman band corresponding to the OH stretching vibration was observed at 3650 cm^{-1} , but with the substitution of Si for H a new Raman peak appeared at 3580 cm^{-1} (Fig. 1). The two Raman band positions remained unchanged with Si content. These results strongly suggest that there are two kinds of OH stretching vibration in the siliceous katoite. We therefore conclude that with Si substitution for H the O position is split into two inequivalent sites that correspond to SiO_4 and H_4O_4 tetrahedra (Fig. 2).

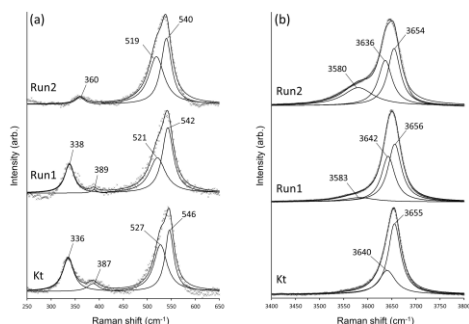


Fig. 1 Raman spectra of katoite (Runs 1 and 2) and Si-free katoite (Kt).

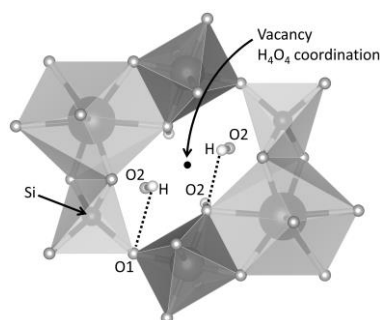


Fig. 2 Local structure around SiO_4 tetrahedron and H_4O_4 tetrahedral interstice.

Keywords: Hydrogrossular, Hydrogarnet substitution, Single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy

*Corresponding author: kyono@geol.tsukuba.ac.jp

メタミクト鉱物の熱処理について：フェルグソン石の場合

徳田誠* (東北大・金研), 吉朝朗 (熊大・理), 上原誠一郎 (九大・理),
宮脇律郎, 門馬綱一 (国立科博), 杉山和正 (東北大・金研)

Thermally treatment on metamict minerals: case of fergusonite

Makoto Tokuda, (IMR, Tohoku Univ.), Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ.),

Seiichiro Uehara (Kyushu Univ.), Ritsuro Miyawaki, Koichi Momma (Nat'l. Mus. Nat. Sci.),

Kazumasa Sugiyama (IMR, Tohoku Univ.)

メタミクト (metamict) とは本来の結晶外形を保ったまま原子的構造が、再配列して他の原子的構造に変わる、という意味の造語である。X 線的に非晶質であるメタミクト鉱物の同定には、空气中で 1000 °C ほどで加熱した後、室温の粉末 X 線回折で同定するのが標準的手法とされてきた。注意しなければいけないのは、熱処理により結晶化した相がその鉱物本来の相と一致するとは限らないことである。

フェルグソン石 (Fergusonite) はメタミクト状態で産出することで代表的な鉱物の一つである。その構造研究のために熱処理による再結晶化が図られてきた。我々はメタミクト状態のフェルグソン石は加熱されることで、本来の構造に本当に回復しているのか、疑問に感じていた。最近、宮崎県大崩山から産したフェルグソン石は軽度のメタミクト状態であることが分かった。採取した結晶を Rigaku SuperNova X 線回折装置に搭載し、回折データを測定し、その構造精密化に成功した。

予備測定としてガンドルフィー法により結晶の粉末回折パターンを測定したところ、正方晶 (T 相) であると予測を立てた

(Figure 1)。しかし、実際の格子は単斜格子であり、その格子定数は $a = 5.2112(4)$, $b = 10.9487(4)$, $c = 5.1713(4)$ Å, $\beta = 90.9597(7)^\circ$, $a/c = 1.0077(4)$ となった。合成 YNbO₄ の M 相の軸率 $a/c = 1.044(2)$ と $\beta = 94.560(4)$ とは有意に異なる。メタミクト化によるブロードな粉末回折図形からでは T 相であると誤解しかねない単斜晶 (M 相) であると結論した。

同産地で別の結晶を 1000°C で熱処理した後、ガンドルフィー法で粉末回折パターンを得た (Fig. 1)。明らかに熱処理前後で回折図形は異なることが分かり、フェルグソン石は熱処理により、メタミクト化の情報が失われることが分かる。

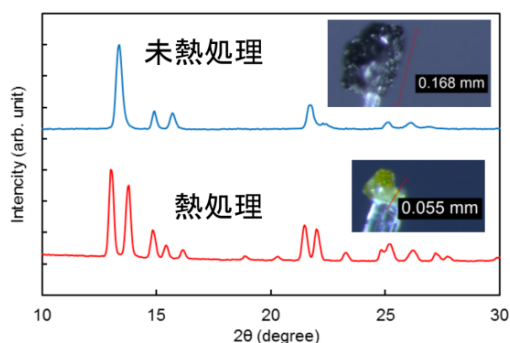


Figure 1. Powder X-ray diffraction patterns for thermally untreated (upper) and treated (lower) by Gandolif method (Mo K α).

Key Words: Metamict, Fergusonite-(Y), Single-crystal X-ray diffraction

*Corresponding author: tokuda@imr.tohoku.ac.jp

ナミビア産ラブントソフ石の細孔内におけるイオン分布

中村友梨江, 杉山和正 (東北大・金研), 長瀬敏郎 (東北大・博物館)

Extra-framework sites of labuntsovite-Mn

from Aris Quarries, Aris, Windhoek, Khomas, Namibia

Yurie Nakamura*, Kazumasa Sugiyama (Tohoku Univ. IMR),

Toshiro Nagase (Tohoku Univ. Museum)

はじめに ラブントソフ石グループに属する鉱物は結晶構造中に細孔が存在するチタノシリケートであり、ゼオライトと同様に機能性材料としての利用が期待され研究がなされている。化学組成の幅が広く現在は 30 種の端成分が報告されているが、一般式は $A_4B_4C_4D_2(Ti, Nb)_8(Si_4O_{12})_4(OH, O)_8 \cdot nH_2O$ ($A = Na, K, \square, B = K, C = Ba, K, H_2O, \square, D = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, \square$) で表され、単斜晶系(空間群 $C2/m, Cm$)または直方晶系(空間群 $Pbam$)の対称性を示す(Chukanov *et al.* 2002)。また一部のラブントソフ石では $I2/m$ の対称性を示すものが報告されており、このようなラブントソフ石の格子定数は c 軸の長さが 2 倍となっているほか、X 線回折強度に散漫散乱が観測されている。Armbruster *et al.* (2004) は $I2/m$ の対称性を示すラブントソフ石について Ba など細孔内イオンの秩序配列が 2 倍周期の超構造を形成すると議論した。一方 $C2/m$ の対称性を示すラブントソフ石については完全な無秩序型であるとしている。

今回、labuntsovite-Mn 端成分に近い組成をもつナミビア産ラブントソフ石の鉱物学的な記載からラブントソフ石における超構造の有無と化学組成の関係を議論する。

実験 X 線回折強度の測定には単結晶 X 線構造解析装置(Rigaku XtaLAB Synergy-S)、構造の精密化には SHELXL (Sheldrick, 2015) を使用した。

結果と考察 試料の化学組成は $Na_{3.25}K_{4.12}(Mn_{1.70}Fe_{0.30})(Ti_{6.99}Nb_{1.01})(Si_4O_{12})_4(O, H_2O)_8 \cdot 12H_2O$ である。単結晶 X 線回折実験において回折強度に散漫散乱は観測されなかった。強度分布は空間群 $C2/m$ の対称性を示し、格子定数は $a = 14.4109 \text{ \AA}, b = 13.9182 \text{ \AA}, c = 7.8214 \text{ \AA}, \beta = 117.043^\circ$ が得られた。

空間群 $C2/m$ の構造モデルで精密化するにあたり、二価の陽イオンが占有する D サイトに欠陥の存在が確認されなかったことと、ラブントソフ石グループにおける置換は結晶学的な制約により $(Mn, Fe, Mg, Zn)^D + 2H_2O^C \leftrightarrow \square^D + 2(Ba, K)^C$ で表されることから、C サイトは H_2O が 100% 占有するものとした。精密化の結果、Ti と Nb が占有する 2 つの八面体サイト M1, M2 において Nb の占有率はそれぞれ 7.0%, 18.4% となった。さらに K が占有する B サイトの分裂が観測され、B1, B2 サイトの占有率はそれぞれ 68.5%, 17.3% であった。B サイトの分裂には M2 サイトを優先的に占有する Nb の影響が考えられる。Armbruster *et al.* (2004) が示した超構造をもつためには D サイトに欠陥が存在する必要がある。今回の試料は D サイトが二価の陽イオンで 100% 占有されているために超構造をもたないと考えられる。したがって lemmlenite-labuntsovite 固溶体の中間組成をもつラブントソフ石であれば超構造を持つ可能性が高いと考えている。

Keywords: labuntsovite, microporous titanosilicate

*Corresponding author: y_nakamura@imr.tohoku.ac.jp

菱沸石の高温単結晶 X 線構造解析： 脱水挙動の結晶学的研究

河田尚美*、藤原恵子、中塚晃彦(山口大・院創成)

High-temperature single-crystal X-ray diffraction study of chabazite: a crystallographic study on dehydration behavior

N. Kawata*, K. Fujiwara, A. Nakatsuka (Sci. Tech. Innov., Yamaguchi Univ.)

1. はじめに

菱沸石は天然ゼオライトの中でも高い蓄熱能力をもつため、ヒートポンプ用蓄熱材として期待されている。また、優れたイオン交換剤としても知られており、福島第一原発事故で生じた汚染水に含まれる放射性元素の除去剤としても活用されている。ゼオライトの蓄熱能力やイオン交換能力の大きさは、ゼオライトフレームワーク・水分子・交換性陽イオンとの間の相互作用が大きく関与していると考えられる。そのため、細孔内の水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置を明らかにすることが重要である。特に、水分子とその近傍原子との相互作用の大きさを知るには、水分子の脱水挙動を調べるのが有効である。過去に我々は、単結晶 X 線構造解析から、菱沸石には室温で 5 つの水分子席 (OW1~OW5) と 4 つの交換性陽イオン席 (Ca1~Ca4) が存在することを報告したが、水分子の脱水挙動とそれに伴う構造変化についてはほとんど明らかにされていない。そこで本研究において、水分子の脱水挙動を調べるために、高温下における菱沸石の単結晶 X 線構造解析を行う。

2. 実験と解析

本研究では、静岡県小室産の天然菱沸石単結晶を用いた。単結晶 X 線回折実験のため、試料を直径 0.20 mm の球状に整形した。MoK α 線 ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) を用い、4 軸型 X 線回折計により $2^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ の領域で回折強度測定を行った。測定には窒素ガス吹付型高温装置

を用い、100 °C、200 °C、250 °C の各温度で回折強度測定を行った。得られた回折強度データに対して Lp 補正、吸収補正、消衰補正を行った。構造精密化には完全マトリックス最小二乗プログラム RADY を用いた。各温度における信頼度因子は、最終的に $R = 0.0374 \sim 0.0436$ 、 $wR = 0.0240 \sim 0.0294$ に達した。

3. 結果と考察

差フーリエ合成で得た電子密度ピークに水分子あるいは交換性陽イオンを割り当て、席占有率から求めた化学組成が化学分析値と一致するまで、これら電子密度ピークへの原子 assignment を変えながら、最小二乗法による構造精密化を繰り返し行った。その結果、100 °C において 4 つの水分子席 (OW1・OW2'・OW4) と 1 つの交換性陽イオン席 (Ca3)、200 °C と 250 °C においては 1 つの水分子席 (OW3) と 3 つの交換性陽イオン席 (Ca3・Ca4・Ca5) の存在を確認した。過去に報告された室温での結果 (Nakatsuka et al., 2007) を含めて、最終的に得た席占有率から、各 OW 席の水分子数と各 Ca 席の交換性陽イオン数の温度依存性を検討した。100 °C までには OW5 および OW3 分子は完全に脱離し、大部分の OW4 分子も脱離する。その後 200 °C までには、OW1、OW2 (OW2')、OW4 分子が完全に脱離するが、これらの一部は OW3 席に移動する。このような脱水挙動に伴って移動する交換性陽イオンの挙動も捕えることができた。

Keywords: zeolite, chabazite, high-temperature single-crystal X-ray diffraction, dehydration

*Corresponding author: b001we@yamaguchi-u.ac.jp