

京都府大谷鉱山産低対称錫石の結晶構造

金沢一輝, 栗林貴弘(東北大院理), 長瀬敏郎(東北大総学博)

Crystal structure of low-symmetry cassiterite from Ohtani mine, Kyoto, Japan

Kazuki Kanazawa*, Takahiro Kuribayashi, Toshiro Nagase (Tohoku Univ.)

はじめに 錫石(SnO_2)は正方晶系の対称性をもち、光学的一軸性の鉱物であることが一般的に知られているが、天然では光学的二軸性を示すものが見つかっている(Gotman, 1938; Hutton, 1950)。Gotman(1939)は光学的二軸性を示す原因について累帯構造の形成との関連を指摘しているが、Hutton(1950)は累帯構造のない錫石において光学的二軸性を観察したためこれを否定している。また、光学的二軸性を示す低対称な錫石においてその構造を調べた報告はない。本研究では京都府大谷鉱山産の錫石を c 軸に垂直に切断した薄片において、光学的二軸性が観察された{231}分域と{111}分域の結晶構造を単結晶 X 線回折法により調べ対称性低下の原因を明らかにすることを目的とする。

実験 c 軸に垂直に切断した薄片に対して偏光顕微鏡観察および電界放射型走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-7001F)付属のエネルギー分散型 X 線分光器(Oxford, INCA)による化学組成分析、単結晶 X 線回折実験を行った。単結晶 X 線回折実験は、薄片中の各分域から取り出した結晶に対して四軸型自動 X 線回折計(Rigaku, AFC-7S)を用いて行った。結晶構造解析には SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2015)お

よび WinGX (Farrugia, 1999)を使用した。

結果と考察 c 軸に垂直に切断した薄片の偏光顕微鏡観察により、消光と光学的二軸性を示すコノスコープ像が見られ、対称性の低下が確認できた。化学組成分析では両分域とも Ti が微量元素として検出された。

X 線回折実験の結果、正方晶系の錫石が属する空間群 $P4_2/mnm$ の消滅則を破る反射が観測され、{231}分域では直方晶系以下、{111}分域では単斜晶系以下の低い対称性が示唆された。消滅則から示唆されたすべての空間群モデルについて結晶構造の精密化を行い、{231}分域では $P2/m$ モデルの R 値が最も低くなった。 $P2/m$ モデルは頂点位置と体心位置に存在する Sn のサイトが非等価であり、実際に Sn の占有率に差が現れた。このことは{231}分域の対称性の低下は陽イオンの秩序的な配列によって引き起こされることを示唆する。一方、{111}分域では $P2/m$ モデルと $P2$ モデルの R 値が同程度に低くなった。両モデルの差異は対称心の有無であり、体心位置の Sn サイトが厳密な体心位置からずれることに相当する。{111}分域の構造は完全に決定できておらず、2つの分域間で空間群が異なる可能性がある。

Keywords: cassiterite, single-crystal X-ray diffraction, optical anomaly

*Corresponding author: kazuki.kanazawa.q6@dc.tohoku.ac.jp