

# 珪灰鉄鉱 ilvaite の構造解析 : $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ および $\text{Mn}^{2+}$ の分布

井上裕太郎<sup>1</sup>, 川又透<sup>2</sup>, 三河内岳<sup>3</sup>, 杉山和正<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>東北大院工, <sup>2</sup>東北大金研, <sup>3</sup>東大総合研究博物館)

## Structural Analysis of ilvaite: distribution of $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}$ .

Yutaro Inoue<sup>1</sup>, Toru Kawamata<sup>2</sup>, Takashi Mikouchi<sup>3</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Grad Scholl of Eng. Tohoku Univ. <sup>2</sup>Institute of Material Research, Tohoku Univ.,

<sup>3</sup>The University Museum, The Univ. of Tokyo)

【序論】珪灰鉄鉱 ilvaite ( $\text{CaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}(\text{OH})$ ) 空間群  $P2_1/a$  の結晶構造には、3種類の陽イオン八面体席 ( $\text{Fe}11$ ,  $\text{Fe}12$  および  $\text{Fe}2$ ) がある。そして、八面体席間の  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  の分布あるいは八面体席に含有される  $\text{Mn}$  量と  $\beta$  角が強い相関を持っていることが示唆されている (Takéuchi et al., 1983)。しかし、 $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  が秩序配列していることを直接的に示す実験および  $\text{Mn}$  の分布に関する研究は未踏の領域にあり、より精密な結晶構造解析が必要であると考えられる。今回、吸収端近傍で生ずる異常分散項のエネルギー依存性を積極的に用いる X 線異常散乱法を用いて、 $\text{Mn}$  を著量含む Bulgaria Smolyan 産 ilvaite ( $\text{Ca}_{1.00}\text{Al}_{0.01}\text{Fe}^{2+}_{1.31}\text{Fe}^{3+}_{0.99}\text{Mn}_{0.64}\text{Mg}_{0.05}\text{Si}_{2.00}\text{O}_7\text{O}(\text{OH})$ ) を試料に、X 線異常散乱法 (Anomalous X-ray Scattering: AXS) を用いて、 $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{3+}$  の分布を決定した。

【実験】 $\text{Mn}$  含有量に着目して、産地の異なる 6 種類の ilvaite の平均構造解析 (RIGAKU XtaLAB Synergy) を行った。また、 $\text{Mn}$  含有量の最も多い Smolyan 産 ilvaite に関しては、物質構造科学研究所 BL-6C において  $\text{Mn-K}$  吸収端および  $\text{Fe-K}$  吸収端単結晶 AXS 測定を行った。

【結果】平均構造解析の結果、これまで報告されている、 $\text{Mn}$  含有量と  $\beta$  角に関する

負の相関関係、そして  $\text{Fe}11$  および  $\text{Fe}12$  席のオーダーリングパラメータ  $\sigma$  と  $\beta$  角に関する正の相関関係を確認することができた。単結晶 AXS 測定から、 $\text{Mn}$  は  $\text{Fe}2$  席に選択的に配置 (Fig.1 a) し、 $\text{Fe}11$  および  $\text{Fe}12$  席には分布しないことが判明した。また、 $\text{Fe}^{2+}$  は  $\text{Fe}11$  および  $\text{Fe}12$  サイトにほぼ均等に分布 (Fig.1 b) し、低  $\sigma$  値から予想される無秩序分布の傾向に一致することを直接検証することができた。

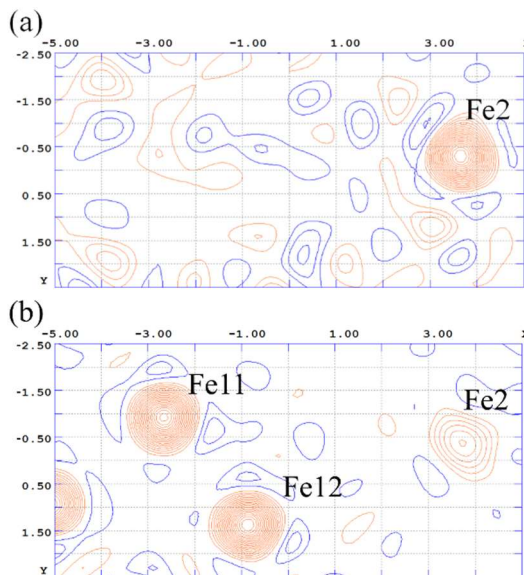


Figure 1. Cation contrast map of ilvaite; Extracted from the energy combination of (a) Mn K edge -25 eV and -150 eV (b) Fe K edge -3.5 eV and -150 eV.

Key Words: Ilvaite, Single-crystal X-ray diffraction, Anomalous X-ray Scattering.

\*Corresponding author: yutaro.inoue.r3@dc.tohoku.ac.jp