

Oral presentation | R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

📅 Thu. Sep 16, 2021 2:00 PM - 5:15 PM JST | Thu. Sep 16, 2021 5:00 AM - 8:15 AM UTC | 📺 Zoom  
Session 2

**R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy**

Chairperson: Kazuki Komatsu, Ayako Shinozaki, Mariko Nagashima

Kazuki Komatsu: R2-01 - R2-04

Ayako Shinozaki: R2-05 - R2-08

Mariko Nagashima: R2-09 - R2-12

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[R2-01] Synthesis and single crystal structure analysis of pyrite-type PdSb<sub>2</sub>.

\*Akira Yoshiasa<sup>1</sup>, Makoto Tokuda<sup>2</sup>, Ginga Kitahara<sup>1</sup>, Kohei Unoki<sup>1</sup>, Akihiko Nakatsuka<sup>3</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup> (1. Kumamoto Univ. Sci., 2. Tohoku Univ. Mat., 3. Yamaguchi Univ. Sci.)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[R2-02] Chemical formula, crystal structure and dielectric properties of swedenborgite

\*Hidetomo Hongu<sup>1</sup>, Akira Yoshiasa<sup>1</sup>, Mayu Yoshihara<sup>1</sup>, Ginga Kitahara<sup>1</sup>, Kohei Unoki<sup>1</sup>, Makoto Tokuda<sup>2</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup>, Koichi Momma<sup>3</sup>, Ritsuro Miyawaki<sup>3</sup> (1. Kumamoto Univ., 2. Tohoku Univ., 3. National Museum of Nature and Science)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[R2-03] Crystal structure of low-symmetry cassiterite from Ohtani mine, Kyoto, Japan

\*Kazuki Kanazawa<sup>1</sup>, Takahiro Kuribayashi<sup>1</sup>, Toshiro Nagase<sup>2</sup> (1. Tohoku Univ. Sci., 2. Tohoku Univ. Mus.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[R2-04] Structural change of Al-bearing CaTiO<sub>3</sub> perovskite

\*TAKAYA NAGAI<sup>1</sup>, Naoki Takakura<sup>1</sup>, Yosuke Matsumoto<sup>1</sup>, Xianyu Xue<sup>2</sup> (1. Hokkaido Uni. Sci., 2. Okayama Uni. IPM)

3:00 PM - 3:05 PM JST | 6:00 AM - 6:05 AM UTC

休憩

3:05 PM - 3:20 PM JST | 6:05 AM - 6:20 AM UTC

[R2-05] Crystal chemistry of Au<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> minerals: structure analyses krennerite (x=0.13) and sylvanite (x=0.32)

[Presentation award entry]

\*Ginga Kitahara<sup>1</sup>, Akira Yoshiasa<sup>1</sup>, Hidetomo Hongu<sup>1</sup>, Makoto Tokuda<sup>2</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup>, Koichi Momma<sup>3</sup>, Ritsuro Miyawaki<sup>3</sup> (1. Kumamoto Univ. Sci., 2. Tohoku Univ. IMR, 3. National Museum)

3:20 PM - 3:35 PM JST | 6:20 AM - 6:35 AM UTC

[R2-06] Cation distribution in Fe,Co,Ni-bearing Pentlandite

[Presentation award entry]

\*Takumi Ichimura<sup>1</sup>, Makoto Tokuda<sup>2</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup>, Akira Yoshiasa<sup>3</sup>, Takashi Mikouchi<sup>4</sup> (1. Tohoku Univ. Eng., 2. IMR, Tohoku Univ., 3. Kumamoto Univ. Sci., 4. Mus. Tokyo Univ.)

3:35 PM - 3:50 PM JST | 6:35 AM - 6:50 AM UTC

[R2-07] Structural Analysis of ilvaite: distribution of Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup>.

[Presentation award entry]

\*Yutaro Inoue<sup>1</sup>, Toru Kawamata<sup>2</sup>, Takashi Mikouchi<sup>3</sup>, Kazumasa Sugiyama<sup>2</sup> (1. Eng. Tohoku Univ., 2. IMR Tohoku Univ., 3. The University Museum, The Univ. of Tokyo)

---

3:50 PM - 4:05 PM JST | 6:50 AM - 7:05 AM UTC

[R2-08] High-temperature single-crystal X-ray diffraction study of Cs-exchanged chabazite: a crystallographic study on dehydration behavior

[Presentation award entry]

\*Naomi Kawata<sup>1,2</sup>, Keiko Fujiwara<sup>1</sup>, Makio Ohkawa<sup>3</sup>, Akihiko Nakatsuka<sup>1</sup> (1. Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov., 2. Hiroshima Univ. N-BARD, 3. Hiroshima Univ. Sci. Eng.)

---

4:05 PM - 4:10 PM JST | 7:05 AM - 7:10 AM UTC

休憩

---

4:10 PM - 4:25 PM JST | 7:10 AM - 7:25 AM UTC

[R2-09] Crystallization of Cristobalite and Tridymite in a CaO-MgO-Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Flux System: Isothermal Heating Experiments of Amorphous Silica

\*Toshiya Abe<sup>1</sup> (1. Yamaguchi Univ. Sci.)

---

4:25 PM - 4:40 PM JST | 7:25 AM - 7:40 AM UTC

[R2-10] Pressure-response of Ba-bearing calcite

\*Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>, Ayaka Saito<sup>1</sup> (1. UTokyo, Sci.)

---

4:40 PM - 4:55 PM JST | 7:40 AM - 7:55 AM UTC

[R2-11] Incorporation of L-aspartic acid into calcite lattice through amorphous calcium carbonate

\*Shiho Marugata<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>, Kazuki Komatsu<sup>1</sup> (1. Uni. Tokyo. Sci.)

---

4:55 PM - 5:10 PM JST | 7:55 AM - 8:10 AM UTC

[R2-12] Mineralogical property of a silica potassium fertilizer, “Keisankari” and its dissolution process in soil

\*Hiroaki Ohfuji<sup>1</sup>, Hiroki Takeuchi<sup>2</sup>, Yo Toma<sup>3</sup>, Tomoji Hanyu<sup>2</sup> (1. Tohoku Univ. Sci., 2. Kaihatsuhiryō Co Ltd., 3. Hokkaido Univ. Agr.)

---

5:10 PM - 5:15 PM JST | 8:10 AM - 8:15 AM UTC

[discussion] 総合討論

## 黄鉄鉱型 PdSb<sub>2</sub> の合成と単結晶構造解析

吉朝 朗\* (熊大), 徳田 誠 (東北大), 北原銀河 (熊大), 鶴木康平 (熊大),  
中塚晃彦 (山口大), 杉山和正 (東北大)

### Synthesis and single crystal structure analysis of pyrite-type PdSb<sub>2</sub>.

Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ), Makoto Tokuda (Tohoku Univ), Ginga Kitahara (Kumamoto Univ),  
Kohei Unoki (Kumamoto Univ), Akihiko Nakatsuka (Yamaguchi Univ.),  
and Kazumasa Sugiyama (Tohoku Univ)

Single crystals of PdSb<sub>2</sub> with several tens of microns in size were synthesized in evacuated silica glass tubes. The crystal structures of PdSb<sub>2</sub> [space group  $Pa\bar{3}$ ,  $a = 6.4659(2)$  Å,  $u=0.37331(3)$   $z=4$ ] were refined to  $R1=0.028$  for 234 unique reflections. The obtained Debye temperature  $\theta_D$  values for Pd and Sb are 258 K and 214 K, respectively.

鉄・金・白金族遷移金属のニクトゲン(第15族元素)およびカルコゲン(第16族元素)化合物の多くが黄鉄鉱型をとる。pyrite (硬度6.5)や laurite (硬度7.5)は硫化物としては極めて高い硬度を持っている。黄鉄鉱型化合物は、対称性の高さに起因した系統的でユニークな結合距離変化やスピン状態が観測される[1]。単結晶構造解析では Debye-Waller 因子から各サイトの Debye 温度  $\theta_D$  を観測することができる[2]。Debye 温度は硬度や融点に関連した物質の固有値である。

今回 geversite 端成分の単結晶を封入管法により作製した。リガク社製 R-AXIS RAPID による単結晶構造解析を行い、Debye-Waller 因子を測定した。Pd と Sb の  $\theta_D$  値は、それぞれ 258K と 214K であった。これらは、金属 Pd と半金属 Sb 元素固体の  $\theta_D$  値(271K と 220K) と大きくは変わらない。これまでに報告されている単結晶構造解析法により得られた Debye-Waller 因子から、静的成分を仮定した

Debye 近似から各黄鉄鉱型鉱物の Debye 温度  $\theta_D$  を見積もり、原子間距離を指標に比較した(図1)。ニクトゲンとカルコゲンを問わず黄鉄鉱型化合物には大きな規則性があることが判明した。

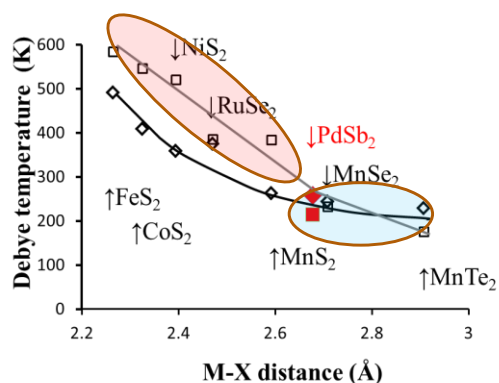


Fig. 1. Relationship between the bond distance and  $\theta_D$  (□: anion, ◇: cation) found in pyrite-type compounds

[1] M. Tokuda et al. Zeit. Krist., 234 371 (2019)

[2] A. Nakatsuka et al. Am. Mineral. 96, 1593

Keywords: PdSb<sub>2</sub>, pyrite-type compounds, single crystal diffraction, Debye temperature, hardness

\*Corresponding author: yoshiasa@kumamoto-u.ac.jp

# swedenborgite の化学式・結晶構造の再検討と 誘電特性の考察

本宮秀朋\*、吉朝 朗、吉原茉由、北原銀河、鶴木康平（熊本大自然）、  
徳田 誠、杉山和正（東北大金研）、  
門馬綱一、宮脇律郎（科博）

## Chemical formula, crystal structure and dielectric properties of swedenborgite

H. Hongu\*, A. Yoshiasa, M. Yoshihara, G. Kitahara, K. Unoki (Kumamoto Univ.),  
M. Tokuda, K. Sugiyama (Tohoku Univ.),  
K. Momma and R. Miyawaki (Nat'l. Mus. Nat. Sci.)

The crystal structure of swedenborgite [space group  $P6_3mc$ ,  $a = 5.4402(10)$ ,  $c = 8.8690(9)$  Å,  $Z = 2$ ] was refined to the  $R1$  value of 0.012 for 1573 unique reflections. The chemical formula of swedenborgite can be expressed as  $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Be}_{4-0.5x}\text{SbO}_7$  ( $x \leq 0.05$ ).

swedenborgite は Aminoff (1924)によって Långban, Sweden で最初に記載されたナトリウムベリリウムアンチモン酸塩鉱物である。結晶構造・赤外線吸収スペクトルに関して Pauling et al. (1935), Povarennykh et al. (1982) の研究があり、Huminicki and Hawthorne (2001) によって結晶構造精密化が行われた。swedenborgite の化学式は  $(\text{Na}_{0.89}\text{Ca}_{0.04} \square_{0.07})\text{Be}_4\text{SbO}_7$  と表され、 $\text{Ca} + \square \rightarrow 2\text{Na}$  の置換反応によって少量の Ca が構造中に取り込まれるとされてきた。また、bromellite (BeO) 構造のフラグメントである  $[\text{Be}_4\text{O}_{13}]$  クラスタと交互に配置された  $\text{SbO}_6$  八面体から成る (Huminicki and Hawthorne, 2001)。今回、同じ産地の swedenborgite 試料について SEM/EDS 分析と XAFS 解析によって前述の置換の存在と Sb の価数の確認を行った。そして、bromellite が圧電・誘電特性を有することから、単結晶 X 線回折法を用いて swedenborgite の詳細構造の再検討と絶対構造の決定を行った。

化学分析の結果、同一結晶で Ca を含む領域と含まない領域が観察された。紫外線による蛍光は Ca を含む領域でより強く発する。Ca を含む領域の平均化学組成は  $(\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{Be}_{4-x}\text{SbO}_7$ 、含まない領域は

$\text{NaBe}_4\text{SbO}_7$  となり、Na 席の空孔ではなく Be 席の欠陥を示唆している。また、Sb の XAFS 測定から XANES スペクトルを検討すると、swedenborgite の Sb は 5 価である。単結晶構造解析の結果、swedenborgite の結晶構造は Na が 12 個の O に配位している十四面体と  $\text{SbO}_6$  八面体、 $\text{BeO}_4$  四面体から成る。Na-O 十四面体で  $c$  軸方向の Na-O 距離は上側より下側の 3 本の方が長い。 $\text{SbO}_6$  八面体でも  $c$  軸方向の Sb-O 距離は下側の 3 本の方が長い。また、 $\text{BeO}_4$  四面体でも Be-O 距離は  $c$  軸方向の下側が長く、Na, Sb, Be はそれぞれの多面体の中心より  $c$  軸方向の上側に存在する。swedenborgite の各原子の Z 座標において理想位置と比較すると酸素原子に大きなずれが見られた。よって、swedenborgite は  $c$  軸方向の上下に電荷の偏りを持ち、強誘電特性を説明できる。次に swedenborgite の  $\text{BeO}_4$  四面体と bromellite (Hazen, 1986) において温度による Be-O 距離と結合角の変化を比較すると swedenborgite の  $\text{BeO}_4$  四面体の歪みが非常に大きいことが判明した。広い温度領域において swedenborgite は bromellite より大きい誘電特性を持つことが期待できる。

Keywords: swedenborgite, bromellite, chemical formula, structure refinement, dielectric properties

\*Corresponding author: stnjrg9135@mb.pikara.ne.jp

## 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( $\text{SnO}_2$ )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  $P4_2/mmm$  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

## 含 Al-CaTiO<sub>3</sub> ペロブスカイトの構造変化

永井隆哉, 高倉直樹, 松本洋輔 (北大院理) 薛献宇 (岡山大惑星研)

### Structural change of Al-bearing CaTiO<sub>3</sub> perovskite

Takaya NAGAI\*, Naoki TAKAKURA, Yosuke MATSUMOTO (Hokkaido Univ.)

Xianyu XUE (Okayama Univ., IPM)

Structure change of Al-bearing CaTiO<sub>3</sub>-perovskite synthesized by the conventional solid-state reaction method was investigated. Chemical composition of Al-bearing CaTiO<sub>3</sub>-perovskite showed that Al exchanges Ti and the solubility of the Al component is up to about 25 mol%. XRD patterns indicated a series of morphotropic transition from orthorhombic to cubic via tetragonal. The orthorhombic phase appears at  $0 \leq x < 2.2$  in Ca(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub>. The compositional ranges of tetragonal and cubic phase are narrow. The tetragonal and cubic phase were confirmed only at  $x = 0.23$  and  $0.25$ , respectively. NMR spectra showed Al occurring in octahedral, pentahedral and tetrahedral sites.

**はじめに** 本研究ではCaTiO<sub>3</sub>ペロブスカイトへのAl<sup>3+</sup>の固溶に着目し、固溶に伴う構造変化と固溶限界について検討を行った。材料分野では、チタン酸ペロブスカイト構造相のTi<sup>4+</sup>を3価陽イオンで置換する形の固溶が酸素欠陥を伴うことから、電気伝導との関係で研究が進められている。一方、地球深部科学においては、MgSiO<sub>3</sub>ブリッジマイトへのAl<sup>3+</sup>の固溶は、弾力的な変化や水の固溶との関係で興味を持たれていることから、本研究のアナログとしての視点も重要である。

**実験手法** CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>の各試薬を焼成後の化学組成がCa(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub>となるように様々なxで秤量し、複数回仮焼・混合を繰り返した後、1300°Cで約50時間焼成し、急冷回収した。回収試料は、X線回折及びSEM-EDSにより生成相の同定と化学組成の定量分析を行った。また、Alの局所構造を知るため、 $x \leq 2$ のいくつかの回収試料について、<sup>27</sup>Alに対するNMR測定を岡山大学惑

星物質研究所の共同利用研究で行った。

**結果と考察** CaTiO<sub>3</sub>ペロブスカイトへのAl<sup>3+</sup>の固溶は、Ti<sup>4+</sup>を置換する形で起こり、固溶限界はCa(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub>でおよそ $x = 0.25$ であり、それ以上ではCa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>とCa<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>が共存するようになることがわかった。またXRDの結果から、 $0 \leq x < 2.2$ では直方晶系であるが、格子定数を擬立方晶系でみると、Alの固溶に伴い3軸の大きさが近くなり、いくつかのピークの合体や消滅から $x = 0.23$ では正方晶系、 $x = 0.25$ では立方晶系と、モルフォトピックな構造変化を示すことがわかった(正方晶系と立方晶系の組成範囲は極めて狭い)。 $x = 0.1, 0.15, 0.2$ の試料の<sup>27</sup>AlのNMR測定の結果は、Alの配位環境は主に6配位であるが、Al<sup>3+</sup>とTi<sup>4+</sup>の置換に伴う酸素欠損の生成により、一部4配位や5配位のAlも存在し、定性的にはAlの固溶量の増加により4配位、5配位が増加することがわかった。

Keywords: Al-bearing CaTiO<sub>3</sub>, morphotropic transition, XRD, NMR

\*Corresponding author: nagai@sci.hokudai.ac.jp

## Au<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>系鉱物 krennerite (x=0.13)と sylvanite (x=0.32)

### の結晶構造解析と関連金鉱物の結晶化学

北原銀河\* (熊大), 吉朝朗 (熊大), 本宮秀朋 (熊大), 徳田誠 (東北大),  
杉山和正 (東北大), 門馬綱一 (科博), 宮脇律郎 (科博)

### Crystal chemistry of Au<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> minerals: structure analyses krennerite (x=0.13) and sylvanite (x=0.32)

Ginga Kitahara\* (Kumamoto Univ), Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ), Hidetomo Hongu (Kumamoto Univ), Makoto Tokuda (Tohoku Univ), Kazumasa Sugiyama (Tohoku Univ),  
Koichi Momma (National Museum) and Ritsuro Miyawaki (National Museum)

The structures analyses on krennerite (Au<sub>0.87</sub>Ag<sub>0.13</sub>Te<sub>2</sub>) and sylvanite (Au<sub>0.68</sub>Ag<sub>0.32</sub>Te<sub>2</sub>) were performed using single crystal X-ray diffraction and XAFS (X-ray absorption fine structure) experiments. The chemical formula of krennerite and sylvanite can be expressed as Au<sup>3+</sup><sub>2</sub>(Au<sup>1+</sup><sub>2-x</sub>Ag<sup>1+</sup><sub>x</sub>)[Te<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>[Te<sub>2</sub>]<sup>2-</sup><sub>2</sub>Te<sup>2-</sup>, and Au<sup>3+</sup>(Au<sup>1+</sup><sub>1-x</sub>Ag<sup>1+</sup><sub>x</sub>)[Te<sub>2</sub>]<sup>2-</sup><sub>2</sub>, respectively.

AuTe<sub>2</sub>端成分組成の calaverite は常圧下ではインコメンシュレート構造を持ち、10GPa以上の高圧下で初めて規則構造になる。Au は 1価と 3 価状態が安定であり、Au<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>固溶体中の Au は混合原子価が想定されている。合成研究に基づいて calaverite では Ag 量が x=0.0-0.11, krennerite では x=0.14-0.25, sylvanite では x=0.27-0.50 の組成範囲を有するとされてきた (Cabri 1965)。今回 x=0.12-0.13 組成の krennerite を発見し、krennerite と sylvanite の Ag の含有量に伴う構造変化や Te の結合状態など調査した。

Cripple Creek, Colorado, USA 産 krennerite、および Emperor Mine, Vatukoula, Fiji 産 sylvanite について、化学組成分析とリガク社製 R-AXIS RAPID による単結晶構造解析、

XAFS 測定を行い、これまでに構造解析されたものと組成の異なる krennerite, sylvanite の構造、化学結合性の比較検討を試みた。構造解析の結果、両構造に共通して Au のみにより占有される席があることが確認できた。また Au と Ag が占有する他の席での、銀の占有量に関連して(Au, Ag)-Te 距離の系統的变化を発見した。短い共有結合性の Te-Te 距離が観測され、krennerite には Te-Te-Te グループ[Te<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>と Te-Te 分子[Te<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>、Te<sup>2-</sup>イオンの構造単位が含まれる。Sylvanite は、Te-Te 分子[Te<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>のみより構成される。krennerite の化学式は、Au<sup>3+</sup><sub>2</sub>(Au<sup>1+</sup><sub>2-x</sub>Ag<sup>1+</sup><sub>x</sub>)[Te<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>[Te<sub>2</sub>]<sup>2-</sup><sub>2</sub>Te<sup>2-</sup>、sylvanite の化学式は Au<sup>3+</sup>(Au<sup>1+</sup><sub>1-x</sub>Ag<sup>1+</sup><sub>x</sub>)[Te<sub>2</sub>]<sup>2-</sup><sub>2</sub>と表せる。

Keywords: krennerite, sylvanite, single crystal diffraction, XAFS, chemical formula

\*Corresponding author: galaxy.kitahara@gmail.com

# Fe, Co および Ni を含む Pentlandite の陽イオン分布の決定

市村卓視\*(東北大・院工), 徳田誠 (東北大・金研),

杉山和正 (東北大・金研), 吉朝朗 (熊大・理), 三河内岳(東大・総博)

## Cation distribution in Fe, Co, Ni-bearing Pentlandite

Takumi Ichimura, (Tohoku Univ. Eng.), Makoto Tokuda (IMR, Tohoku Univ.),

Kazumasa Sugiyama (IMR, Tohoku Univ.), Akira Yoshiasa (Kumamoto Univ. Sci.),

Mikouchi Takashi (Mus. Tokyo Univ.)

Pentlandite は, Fe, Co および Ni など原子番号が隣接する元素を含む硫化物である。単位胞中に立方最密充填した 32 個の S 原子席があり, また 4 個の八面体席(MO)および 32 個の四面体席(MT)に遷移金属原子が位置した構造を取る。理想的には  $M_9S_8(M=Fe, Co, Ni)$  という組成式で表され, Tsukimura(1989) は Sudbury 産 pentlandite  $Fe_{4.40}Ni_{4.57}Co_{0.03}S_8$  の MO および MT 席の Fe/(Fe+Ni)比を異常散乱効果を利用して見積もった。このような系における陽イオン分布の決定には, 目的元素のシグナルを際立たせる異常散乱(Anomalous X-ray Scattering: AXS)法が強力なツールとなり得る。そこで本研究では, AXS 法を用いて pentlandite の Fe, Co, Ni 分布の決定を試みた。

試料は長野県天竜鉱山より産出した pentlandite を使用した。EDS による組成分析の結果, Fe に比べ Ni に富んだ結晶であり, 陽イオンの欠損が示唆されるが, 本研究では構造モデルを  $Fe_{4.1}Co_{0.2}Ni_{4.7}S_8$  として AXS 解析を行った。AXS 実験は, 物質構造科学研究所 Photon Factory BL-6C にて, Fe および Ni 吸収端近傍の異なるエネルギーの X 線 (Fe: 6.96keV, 7.09keV Ni: 8.23keV, 8.31keV) を用いて行った。

Key Words: Pentlandite, Anomalous X-ray Scattering, Cation distribution

\*Corresponding author: [takumi.ichimura.t4@dc.tohoku.ac.jp](mailto:takumi.ichimura.t4@dc.tohoku.ac.jp)

着目元素の吸収端近傍で得られた構造因子の差をフーリエ変換して算出した陽イオンコントラストマップを Fig.1(a)および(b)に示す。Fe について, MO および MT どちらのサイトにも Fe 異常分散項のエネルギー依存性に起因するコントラストが観測できた。一方 Ni については, MT 席にのみコントラストが観測され, Ni は MT 席のみに分布していることが判明した。これらの結果は, 天然 pentlandite の陽イオン分布に関する先行研究の結果とも整合性がある(Tsukimura 1989)。当日は, violarite  $\{Fe_{1.0}Co_{0.4}Ni_{1.6}\}$  の結果を含めて, 原子番号が隣接する元素を含む硫化鉱物の AXS 解析について報告する。

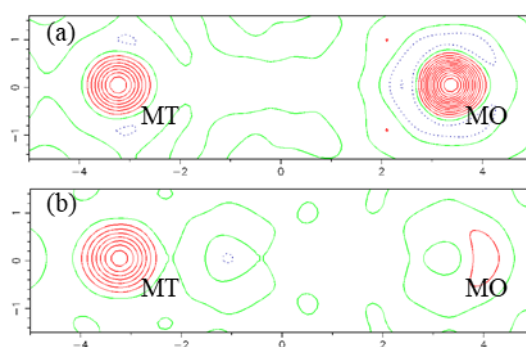


Figure 1. Cation contrast map of pentlandite;

(a) Fe-AXS (6.96keV, 7.09keV)

(b) Ni-AXS (8.23keV, 8.31keV)

# 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。

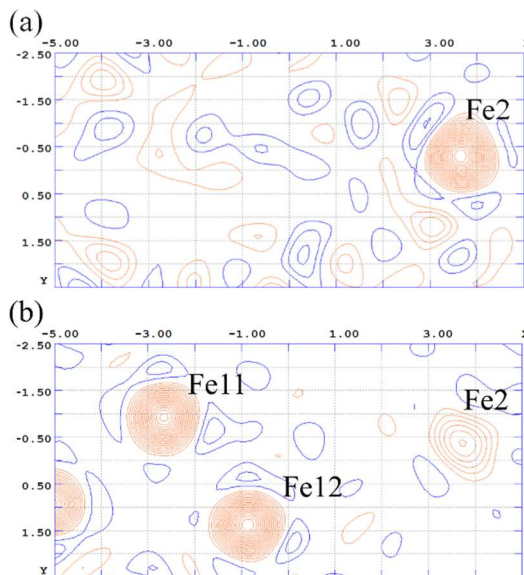


Figure 1. Cation contrast map of ilvaite; Extracted from the energy combination of (a) Mn K edge -25 eV and -150 eV (b) Fe K edge -3.5 eV and -150 eV.

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

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

# Cs 交換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(山口大・院創成, 広島大・N-BARD)、藤原恵子(山口大・院創成)、  
大川真紀雄(広島大・院先進理工)、中塚晃彦\*(山口大・院創成)

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

N. Kawata (Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov., Hiroshima Univ. N-BARD),  
K. Fujiwara (Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov.), M. Ohkawa (Hiroshima Univ. Sci. Eng.),  
A. Nakatsuka\* (Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov.)

### 1. はじめに

天然ゼオライトである菱沸石は優れたイオン交換剤として知られており、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除去剤のひとつとして重用されている。ゼオライトのイオン交換能力の大きさはフレームワーク・水分子・交換性陽イオン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 つの水分子席と 4 つの交換性陽イオン席が存在することを報告し、その脱水過程における水分子席の占有率変化とそれに伴う交換性陽イオンの移動の詳細を報告した。本研究では菱沸石の放射性元素除去剤としての優れた特性の発現メカニズムを調べるべく、交換性陽イオン(Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>等)を Cs 交換した試料の脱水挙動を調査するために高温単結晶 X 線構造解析を行った。

### 2. 実験と解析

本研究ではオレゴン(USA)産の天然菱沸石単結晶 (Ca<sub>1.67</sub>Na<sub>0.13</sub>K<sub>0.09</sub>Mg<sub>0.02</sub>Sr<sub>0.02</sub>)(Si<sub>8.25</sub>Al<sub>3.75</sub>)O<sub>24</sub>·12.53H<sub>2</sub>O を用いた。交換性陽イオン(Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>など)を Cs<sup>+</sup>で交換するために、1 M の CsCl 水溶液中 80 °C で 64 日間振とう処理

を行った。振とう処理後の化学組成は原子吸光分析・EPMA により、含水量は TG-DTA により得た。単結晶 X 線構造解析では CCD 型 X 線回折計(Bruker smart APEXII)により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、室温(23 °C)・50 °C・100 °C・150 °C・200 °C の各温度で回折強度測定を行った。構造精密化には SHELXL を用いた。

### 3. 結果と考察

振とう処理後の菱沸石の化学分析から、Cs 交換率は 91%と求まり、交換性陽イオンの大部分が Cs<sup>+</sup>に交換されたことが分かった。単結晶 X 線構造解析では、差フーリエ合成で得た差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、これら差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た。その結果 Cs<sup>+</sup>の占有席としてイオン交換前には存在しなかった新たな交換性陽イオン席を見出した。この Cs 席は今回測定したすべての温度で見出された。昇温過程の席占有率の変化に着目すると、Cs 交換前の試料で見られたダイナミックな交換性陽イオン移動とは対照的に、Cs 席の席占有率は各温度でほとんど変化せず、Cs<sup>+</sup>が Ca<sup>2+</sup>などに比べて特定の席を強く嗜好することがわかった。

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

\*Corresponding author: tuka@yamaguchi-u.ac.jp

# CaO-MgO-Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> フラックスにおけるクリストバライトとトリディマイトの晶出： 非晶質シリカの等温加熱実験

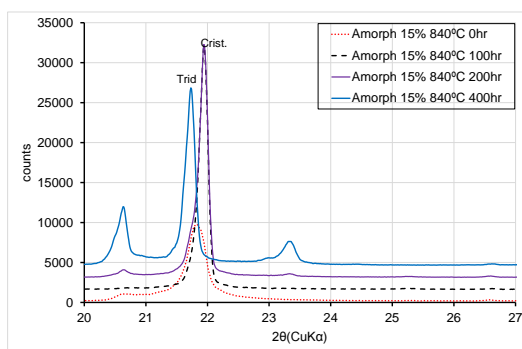
阿部利弥(山口大理)

## Crystallization of Cristobalite and Tridymite in a CaO-MgO-Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Flux System: Isothermal Heating Experiments of Amorphous Silica

Toshiya Abe\* (Yamaguchi Univ.)

2019 と 2020 年の本学会では、シリカ結晶を目的とした CaO-MgO-Li<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CaO=0.35)フラックスでの実験を報告した。1050~780℃まで昇温加熱した後の等速冷却実験では、900~780℃で石英(Qtz)、トリディマイト(Trid)、クリストバライト(Crist)が認められた。一方、非晶質シリカ(Amorph)を出発原料した場合、900~780℃の冷却実験では Trid がみられた。800~880℃の等温加熱実験では、870℃以下で Qtz が安定相であるが、Crist が優勢であった。ただし、1000 や 900℃の加熱、特に長時間実験では、逆に安定相の Trid が優勢であった。このように、Trid と Crist の晶出関係にはまだ不明な点も多い。本研究では Trid と Crist の挙動、優劣関係を明らかにするために、Amorph を用い、840 と 900℃を中心に等温加熱実験を行った。

図に、Amorph を出発物質した等温加熱実験による XRD 測定結果の一例を示す(シリカ 15wt%濃度, 840℃, 0~400hr)。試料は、実験回収産物からフラックスを除去し、得たものである。図に示すように、200hr まではほぼ Crist であるが、400hr ではほぼ Trid となっている。Crist は 0 hr でも認められる



ので、昇温過程で形成されると思われる。ただし、0hr 時点では強度も弱く、低角度にシフトしたものであった。一方、安定相である Qtz の明確な晶出は認められない。900℃の実験でも同様の結果が得られている。ただし、100hr でも Trid のピークが認められ、200hr で Trid のみとなり Crist が消滅している。

結果、Amorph を出発原料と用いると、準安定ではあるが Crist が最も容易に形成され、後に Trid が置き換わることが明らかになった。六角板状の Trid と小 Crist 結晶が共に観察できることから、溶媒介在状態での溶解、成長による変化であると思われる。900℃の方が早期に Trid が優勢になるのは、840 より 900℃の方が Trid の核形成が容易であるためである。今回は、Amorph からの Qtz 形成が如何に困難かを示す結果となったが、Trid 相を合成する上では有用な情報が得られた。

Keywords: synthesis, flux, amorphous silica, tridymite, cristobalite.

\* Corresponding author: toshiya@yamaguchi-u.ac.jp

# 構造中にバリウムを含むカルサイトの高圧下での挙動

鍵 裕之\*, 斉藤 綾花(東大院理)

## Pressure-response of Ba-bearing calcite

Hiroyuki Kagi\*, and Ayaka Saito (UTokyo)

カルサイトはバイオミネラルに代表される普遍的な炭酸塩鉱物で、地球内部の炭素循環とも関連して、高圧下での相転移や構造変化が研究されている。常温常圧で安定な calcite I は室温下約 1.5 GPa で calcite II に、約 2.0 GPa で calcite III に相転移する。一方、アルカリ土類の Sr や Ba といったイオン半径の大きな元素はカルサイトには不適合で、結晶構造に取り込まれにくい。筆者らは、構造がフレキシブルな非晶質炭酸カルシウム (ACC) にこれらの不適合元素を取り込ませた後に結晶化させることで、不適合な Sr, Ba イオンを構造中に取り込んだカルサイトを得た (Matsunuma et al., 2014; Saito et al., 2020)。ACC を経由した合成法によって、Ba/(Ba + Ca) 比が最大 0.69 となるカルサイトが得られ、単位胞体積が純粋なカルサイトよりも約 16% 増加した。バリウムを主成分とする炭酸塩鉱物はアラゴナイト構造をもつ witherite であるが、ACC を経由することで Ba を主成分とするカルサイトが得られたことになる。

本研究では Ba を含むカルサイトの高圧下での構造変化を観察した。高圧発生はキュレット径 600  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドアンビルセルを用い、4:1 メタノール-エタノールを圧力媒体とし、粉末 X 線回折パターンは KEK PF BL18C で約 20 keV の X 線を用いて、イメージングプレートによって取得した。

図 1 に Ba 濃度 50.2 mol% のカルサイトの高圧下での粉末 X 線パターンを示す。純粋なカルサイトでは 1.8 GPa で calcite I から calcite II への相転移が観察されたのに対して、Ba を含むカルサイトでは相転移は観察されなかった。Ba 濃度 8.2 mol% のカルサイトでも同様の結果が得られた。また、カルサイト構造からアラゴナイト構造をもつ witherite

への相転移も観測されなかった。

1250 K 以上の高温条件ではカルサイトの 113 反射が炭酸イオンの disorder によって消失する (e.g., Ishizawa et al., 2013)。一方、Ba を含むカルサイトでは室温条件で 113 反射が消失する (Saito et al., 2020)。Ba を含むカルサイトは単位胞体積が顕著に増加するために室温条件でも炭酸イオンの disorder が起こったと解釈すると、高圧下で単位胞体積が減少すれば 113 反射が出現する可能性もある。しかし、図 1 に示すように高圧下でも 113 反射は消失したままで、高圧下で単位胞体積が減少しても炭酸イオンは disorder の状態であることがわかった。カルサイトに不適合な Ba が構造中に取り込まれることで、カルサイトの高圧下での挙動が大きく変化することが明らかになった。

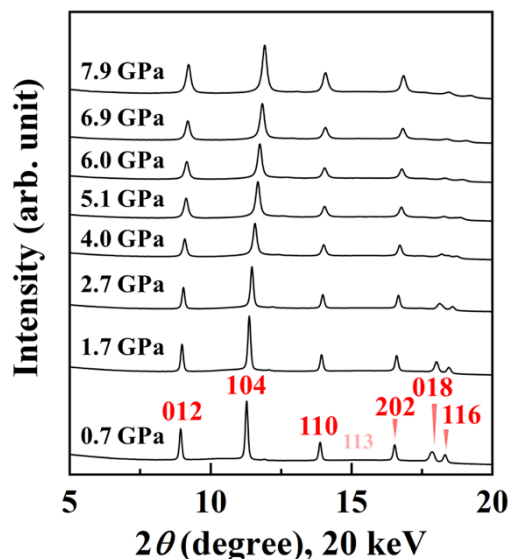


図 1 Ba 濃度 50.2 mol% のカルサイトの高圧下での粉末 X 線回折パターン。赤字の数字はカルサイトの  $hkl$  を示す。

Keywords: calcite, barium, high pressure

\*Corresponding author E-mail address: kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

# 非晶質炭酸カルシウムを経由したカルサイト格子中への L-アスパラギン酸の取り込み

丸形詩歩\*, 鍵裕之, 小松一生 (東大院理)

## Incorporation of L-aspartic acid into calcite lattice through amorphous calcium carbonate

S. Marugata\*, H. Kagi, K. Komatsu (Univ. Tokyo)

### 1. はじめに

炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、ファースライトの3種類の多形があり、バイオミネラルに代表される普遍的な鉱物として知られる。天然の炭酸カルシウムには有機分子が不純物として含まれ、その取り込み機構が研究されている。Kim et al. (2016)は、L-アスパラギン酸(Asp)を含む炭酸カルシウムの過飽和水溶液から析出させたカルサイト格子中に最大で 3.9 mol% の Asp が取り込まれ、格子体積が 0.395% 膨張することを報告した。一方、非晶質炭酸カルシウム(ACC)を経由した結晶化により、本来カルサイトに不適合な大きなイオンを高濃度で取り込ませることができるとも報告されている(Matsunuma et al., 2014; Saito et al., 2020)。そこで、ACCを経由した結晶化により、カルサイト格子中に高濃度の有機分子が取り込まれるのではないかと考えた。本研究では高濃度の Asp を含む ACC を経由したカルサイトの合成を試み、得られたカルサイトの構造変化について調べた。

### 2. 実験方法

氷冷した 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液と様々な濃度で L-アスパラギン酸ナトリウムを添加した 0.1 M  $\text{CaCl}_2$  水溶液を 1:1 で混合した。生成した析出物を吸引ろ過した後真空で乾燥して Asp を取り込んだ ACC を合成した。ACC を 0.8 GPa で 10 分間加圧した後に空气中で 200 °C で 2 時間加熱して、粉末結晶を得た。それらの試料に対して、放射光施設 KEK の BL-18C で粉末 X 線回折測定を行った。

### 3. 実験結果と考察

出発水溶液中の Asp 濃度が 0-0.8 M の範囲で ACC が生成した。図 1 に得られた炭酸カルシウムの粉末 X 線回折パターンを示す。Asp を含む ACC 試料を 0.8 GPa に加圧した

後に 200 °C に加熱すると、カルサイトとファースライトが結晶化した。母液中の Asp 濃度が増加するにつれて、ピークのブロードニングと高角側へのシフトが見られた。出発溶液中の Asp 濃度が 0-0.4 M の範囲でカルサイトの 104 反射の  $d$  値は最大で 0.204 %、ファースライトの 011 反射の  $d$  値は 0.173 % 低下した。これらの結果はカルサイトとファースライトの構造中に Asp が取り込まれることで、構造が歪んだためと考えられる。 $d$  値の変動幅の比較から Asp はファースライトよりカルサイト構造中に取り込まれやすいことが示唆される。また、Asp 濃度が増加するにつれて、カルサイトは  $a, b$  軸方向に収縮し、 $c$  軸方向に膨張して、格子体積が 1.15% 減少することがわかった。本研究で得られた ACC を経由して結晶化した Asp を含むカルサイトは Kim et al. (2016) で報告されたカルサイトとは結晶内での Asp の配置が異なることが示唆される。

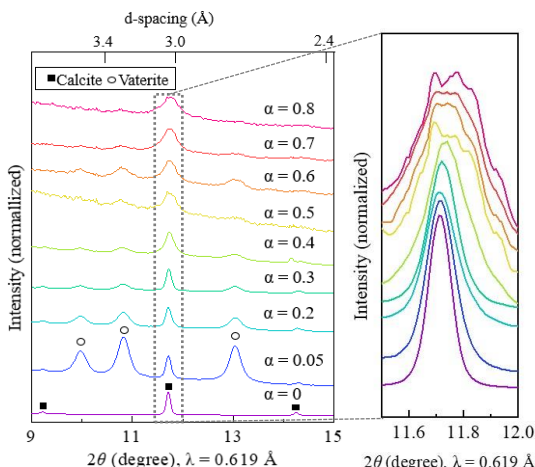


図 1. Asp-doped  $\text{CaCO}_3$ (左)とカルサイトの 104 反射(右)の X 線回折パターン。 $\alpha$  は出発水溶液中の  $\text{Asp}/(\text{Ca}+\text{Asp})$  を表す。Asp 濃度の増加に伴い、ピークシフトとブロードニングが見られる。

Keywords: Calcite, Vaterite, Amino acid, Aspartic acid

\*Corresponding author: [marugata@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:marugata@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp)

## 「けい酸加里」肥料の鉱物学的特徴と 土壌中における溶解プロセス

大藤弘明（東北大・院理），竹内洋貴（開発肥料株），当真要（北大・農），  
羽生友治（開発肥料株）

### Mineralogical property of a silica potassium fertilizer, “Keisankari” and its dissolution process in soil

Hiroaki Ohfuji (Tohoku Univ. Sci.)\*, Hiroki Takeuchi (Kaihatsuhiryō Co Ltd.), Yo Toma, (Hokkaido  
Univ. Agr.), Tomoji Hanyu (Kaihatsuhiryō Co Ltd.)

#### はじめに

「けい酸加里」は、石炭火力発電の副産物（産業廃棄物）として生じるフライアッシュ（石炭灰）にカリウム分などを添加して高温焼成することによって得られるカリ質鉱物肥料（径数 mm の顆粒状）で、主に水稲用肥料として広く利用されている。イネ科植物は、土壌中から吸収したケイ酸分を非晶質シリカ（プラントオパール）として特定の細胞に蓄積するため、植物の必須元素の一つであるカリウムに加え、ケイ酸分を多量に含む「けい酸加里」の施用は、米の品質や収穫量の向上に効果的である。我が国で 40 年に渡り製造、利用されてきた鉱物肥料であるが、その詳細な鉱物学的特徴と土壌中での化学成分の溶出過程は未知のままとなっていた。そこで、本研究では鉱物学的手法と知見に基づき、それらにメスを入れることとした。

#### 研究手法

原料のフライアッシュおよび「けい酸加里」の構成鉱物の相同定、組織観察・化学分析には、粉末 XRD, SEM-EDS, FIB-TEM を使用した。また、土壌中での元素溶出過程を調べるため、栽培ポットを用いたイネの生育試験土壌中より回収した「けい酸加里」粒子（径 2 mm 程度）についても断面を作成し、SEM-EDS で観察・分析を行った。なお、試料が多孔質であるため、より詳細な組織観察、化学分析が必要な試料については、Ar イオン研

磨（クロスセクションポリッシャ）を用いた。

#### 結果と考察

「けい酸加里」は、主にカリオフィライト（ $\text{KAlSiO}_4$ ）とオケルマナイト（ $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ）より構成され、SEM-EDS 観察の結果、前者は顆粒状～不定形塊状（ $\sim 100 \mu\text{m}$ ）をなし、後者は前者の隙間を充填する組織を示すことが分かった。イネの生育試験土壌中より回収した「けい酸加里」の断面を観察すると、経過時間に応じて、肥料顆粒の外縁部から徐々に多孔質になってゆく様子が見られた。また、最初は肥料粒子内部に均質に分布していた、オケルマナイトの主成分である Ca と Mg の空間的分布や濃度相関が、施用後 35 日までに大きく変化していることが分かった。一方、カリオフィライトの主成分である K, Al の空間的分布には大きな変化はなく、その濃度減少の程度もだいぶ小さかった。

以上より、土壌中における「けい酸加里」からの化学成分の溶出は、カリオフィライト粒子の間隙を埋めるオケルマナイトから始まり（Ca, Mg, Si）、カリオフィライトからの K, Al, Si の溶出は比較的穏やかで長期に渡って継続すると推測される。土壌中での元素溶出のプロセスやタイムスケールを正しく把握し、その上で肥料を構成する鉱物の微細組織や化学組成、溶出効率などを制御できれば、より施用効果の高い製品の開発へも繋がると期待される。

Keywords: silica potassium fertilizer, kaliophilite, akermanite, dissolution

\*Corresponding author: ohfuji@tohoku.ac.jp

Oral presentation

## R2: Crystal structure, crystal chemistry, physical properties of minerals, crystal growth and applied mineralogy

Chairperson: Kazuki Komatsu, Ayako Shinozaki, Mariko Nagashima

Thu. Sep 16, 2021 2:00 PM - 5:15 PM Zoom Session 2

Kazuki Komatsu: R2-01 - R2-04

Ayako Shinozaki: R2-05 - R2-08

Mariko Nagashima: R2-09 - R2-12

---

5:10 PM - 5:15 PM

[discussion]総合討論