

(様式第 5 号)

## XAFS 法を用いた緑柱石および電気石中の 微量元素占有サイトの決定 XAFS study on the trace elements in natural beryl and tourmaline

杉山和正、有馬寛、川又透  
Kazumasa SUGIYAMA, Hiroshi ARIMA, Toru KAWAMATA

東北大学金属材料研究所  
Institute for Materials Research, Tohoku University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

単結晶構造解析および XAFS 解析によって、電気石の微量元素の分布を決定した。Dos Quintos 産の緑青電気石に関しては、Cu および Mn が Y 席に分布し、さらに  $Mn^{3+}/Mn$  の比率が 50% 程度であることが判明した。また、Mogok 産のピンク電気石では、Y 席に  $Mn^{3+}$  卓越することが議論できた。

The distribution of the minor elements in natural tourmaline samples has been discussed by the combinatorial analysis of single crystal X-ray diffraction and XAFS measurement. In the case of blue-green elbaite from Dos Quintos (Brazil), Cu and Mn locate at the geometrically disordered octahedral Y-sites and corresponding ratio of  $Mn^{3+}/Mn$  is about 0.50. On the other hand, Mn at the Y-site of pink elbaite from Mogok (Myanmar) prefers trivalent state.

### 2. 背景と目的

天然鉱物中の微量元素の存在様式（結晶中での占有席、酸化状態および化学結合性）は、鉱物の着色や光特性に関与している。例えば、アクアマリン（青色緑柱石）に関しては、その着色に関して微量の Fe が  $Al^{3+}$  を置換していると議論されている。しかし、Fe のイオン価数をはじめとして、複雑な結晶構造の占有席に関する議論は不十分な状況にある。近年、XAFS 解析における理論の進展により、天然鉱物のような複雑系結晶に関してもモデルフィッティングによる詳細な局構造解析が可能となってきた。サブパーセントレベルの微量元素の XAFS シグナルは微弱であるが、シンクロトロン放射光を用いた測定が実現できれば、微量元素の存在様式を詳細に議論することが可能である。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

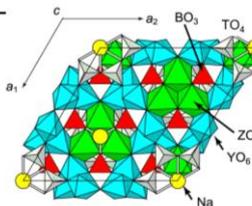
これまでの研究蓄積から、電気石試料としては、ブラジル Dos Quintos 産のピンク色および緑青色の鉱物そしてミャンマー Mogok 産のピンクの鉱物を選択し、緑柱石に関しては、パキスタン Gilgit 産の青色 (aquamarine) をブラジル Minas Gerais 産の黄色 (heliodor) を選択した。それぞれの鉱物試料を乳鉢にて粉碎し、カプトン膜にはさんで、 $3mm \times 10mm \times 0.5mm$  の試料を準備した。また実験室系の単結晶構造解析装置を用いて、それぞれの試料に関して単結晶構造解析を行った。また化学組成に関しては、EPMA 分析を行った。

#### 4. 実験結果と考察

一例として、2種類の電気石に関する研究成果を説明する。右図は、電気石の単結晶構造解析結果をまとめてある。電気石には、酸素、水酸基およびフッ素に囲まれる八面体席が2種類ある（Y席とZ席）。Z席の平均原子間距離は、Z席がほぼAlによって占有されていることを示唆している。

Results of single crystal X-ray diffraction

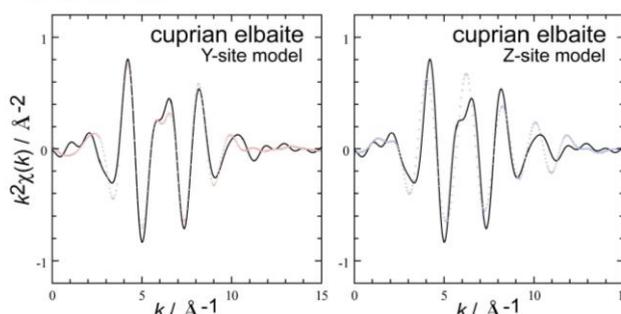
Sample	Dos Quintos (blue)	Mogok (pink)
Minor elements (wt%)	1.0CuO+1.8MnO	2.7MnO
Space group	R 3m	R 3m
Cell constants	a=1.5876(1) nm c=0.71148(5)nm	a=1.57657(6) nm c=0.70883(3) nm
R indices [I>2σ(I)]	R1=0.0267	R1=0.0307
Y-coordination(6)	0.2015 nm	0.1981 nm
Z-coordination(6)	0.1909 nm	0.1907 nm
B-O distance	0.1369 nm	0.1371 nm
T-O distance	0.1623 nm	0.1607 nm



一方、Y席の原子間距離は、Dos Quintos産の場合イオン半径の大きな元素が分布し、Mogok産の場合は、イオン半径の小さな元素が分布していることを示している。もちろん、EPMA分析結果から、Y席には、LiおよびAlのほかMnおよびCuなどが分布していることが期待できるが、その分布やMnの電荷についての議論は単結晶構造解析からだけでは不可能である。

今回の実験で測定したCuのXAFS結果と、CuがY席に分布するモデルとZ席に分布するモデルのモデル計算値を下に示す。明らかに、Y席にCuが分布するモデルのほうが実験値を目量に説明可能であり、単結晶構造解析の結果を支持している。同様にMnのXAFS結果も、Dos Quintos産およびMogok産とも、Y席にMnが分布している結果が得られた。一方、Mnの価数に関しては、MnのXANES測定結果から、Dos QuintosおよびMogokに関して違いが検出された。具体的には、Dos QuintosのMn<sup>3+</sup>/Mnの比率が、約0.50に比べて、Mogokの試料ではMn<sup>3+</sup>が卓越している情報が得られた。この結果は、単結晶構造解析で、Mogok産のY席の大きさが小さい事実と対応する。

Cu K-edge XAFS



#### 5. 今後の課題

今回の研究によって、単結晶構造解析とシンクロトロン放射光をドッキングする解析によって、天然鉱物の色の起源となる微量元素の分布や、その状態分析が精度良く行われることが明らかとなった。当初目的とした緑青の電気石に関しては、CuおよびMnがY席に分布し、さらにMn<sup>3+</sup>/Mnの比率が50%程度であることが議論できた。また、電気石中でMn<sup>3+</sup>/Mnの比率が変化し、それに伴いY席の平均原子間距離が変化する事実も確認できた。電気石には、Mn<sup>2+</sup>を含む緑色のものも報告されている。今後、本研究のような単結晶構造解析とXAFSの組み合わせによって、さらに多くの天然鉱物の発色メカニズムが解明されると期待できる。

#### 6. 参考文献

なし

#### 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

The distribution of Cu in elbaite. [ CGCT6 June 11-14<sup>th</sup> Jeju, Korea (2014)] K.Sugiyama, H.Arima, H.Konno and T.Kawamata

#### 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

gemstone, XAFS, single crystal, X-ray diffraction

#### 9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2014年 12月)