

(様式第5号)

## 天然珪酸塩鉱物に存在する微量遷移元素の存在形態の解明 Distribution of Minor Elements in Natural Silicates Minerals

杉山和正、有馬寛  
Kazumasa SUGIYAMA, Hiroshi ARIMA

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）

XAFS 解析によって、輝沸石および藍晶石の鉄元素の状態分析さらにその分布に関する構造情報を得た。Stirlingshire, Scotland 産のオレンジ色の輝沸石に関しては、含有される Fe の XAFS シグナルは赤鉄鉱のそれと一致し、その色の起源は hematite 含有物であることが判明した。また、Nashik, India 産のグリーン輝沸石に関しては、XAFS シグナルは、オレンジ色の輝沸石のシグナルとは全く異なり、別途電子顕微鏡の結果を総合すると、粘土鉱物デラドナイトが含有していることがその色の起源と判明した。また、藍晶石に関しては、青色のもの茶色のもの両者とも同様な XAFS シグナルを示し、 $Fe^{3+}$  が藍晶石結晶構造に分布していると結論できた。

The distribution of Fe in natural heulandite and kyanite samples has been discussed by the combinatorial analysis of single crystal X-ray diffraction and XAFS measurement. In the case of orange heulandite from Scotland, the XAFS signal of Fe is similar to that of  $Fe_2O_3$ . This suggests the inclusion of hematite is a main reason for its colorization. On the other hand, the XAFS signal of green heulandite from India is different from those of orange heulandite. The electron diffraction patterns of the green inclusion suggested that the origin of the green color is mainly due to the coexisting celadonite. As for blue and brown kyanite samples, the trivalent Fe is included in the octahedral sites.

### 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、鉱物の着色あるいは蛍光発光に代表される光特性に関与している。しかし、通常の実験室系結晶構造解析では、これらの微量元素の存在形態（環境構造）を決定することは困難であり、放射光実験施設を用いた XAFS 解析だけがこの問題を解決できると考えられる。

近年我々の研究グループは、実験室系の単結晶構造解析と放射光 XAFS 解析を組み合わせ、さらに FEFF シミュレーションをドッキングすることによって、天然鉱物に含まれる微量元素の存在形態を的確に決定できることを示してきた。本申請では、これらの一連の研究を発展させるため、天然鉱物の着色原因として従来から議論されている藍晶石および輝沸石の微量元素の存在様式の解明を試みている。輝沸石に関しては、これまで  $Fe^{3+}$  が酸素四つに囲まれた四面体席に存在し骨格構造の一部を構成しているなどの議論がある。また藍晶石に関しては、 $Fe^{4+}$  がその青色の発色原因であるとの議論もある。今回の実験では、輝沸石および藍晶石に関して、色の異なる Fe を含む天然鉱物試料を用意し、XAFS 法をもちいてその存在形態に関する研究を進めた。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

これまでの研究から、輝沸石試料はStirlingshire, Scotland 産のオレンジ色の試料およびNashik, India 産のグリーン色の試料を選択した。また、藍晶石に関しては、Minas Gerais, Brazil 産の青色の試料と最近発見されたLoliondo Arusha Tanzania 産の茶色の試料を選択した。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\*10mm\*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。

### 4. 実験結果と考察

2種類の輝沸石および標準試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の Fe 吸収端の XAFS シグナルを図1に示す。3つの試料とも吸収端のエネルギーの値はほぼ同じであり、すべての試料に関してFeの状態は3+である。さらに、酸素4個に囲まれた  $\text{Fe}^{3+}$  に特徴的なプリエッジシグナルが観測されないことおよびフーリエ変換した原子間距離より輝沸石試料に含有される  $\text{Fe}^{3+}$  は酸素6個に囲まれた八面体席に存在すると結論することができた。図2には、測定 XAFS シグナルから抽出した  $k^2\chi(k)$  を示す。オレンジ色輝沸石の振動挙動は、標準試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のそれに一致し、本試料のオレンジ色の起源がセオライトの粒界などに存在する赤鉄鉱であると結論できた。しかし、グリーン色の輝沸石からのシグナルは、標準試料のシグナルとは異なり、酸素6個に囲まれた八面体席に存在することは確認できたが、オレンジ輝沸石に含まれるFeとは異なる存在形態をとると推定される。この実験結果は、別途東北大学で行なった鉄を含むセラドン石の存在が確認できた電子顕微鏡観察結果と調和的である。一方藍晶石の結果は、これまでの報告とは異なり XAFS シグナルは、 $\text{Fe}^{3+}$  が酸素6個に囲まれた八面体席に存在することを示している。青色の藍晶石に関しては、Fe含有量が極めて少ないため、単結晶構造解析では八面体席へのFeの濃集か確認できなかった。現在茶色の藍晶石に関して単結晶構造解析を進めているが、茶色の試料に関しては青色の藍晶石試料よりFe含有量が多いため、単結晶構造解析で存在位置を確定できるのではないかと期待している。

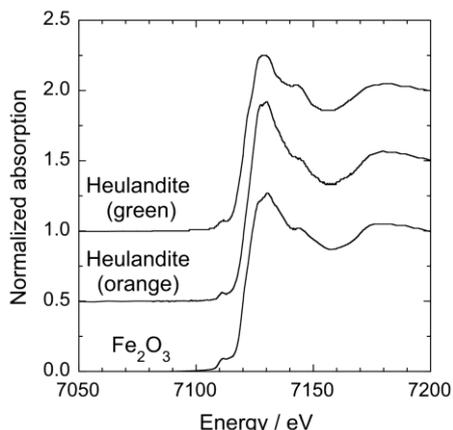


Fig.1 輝沸石の吸収端

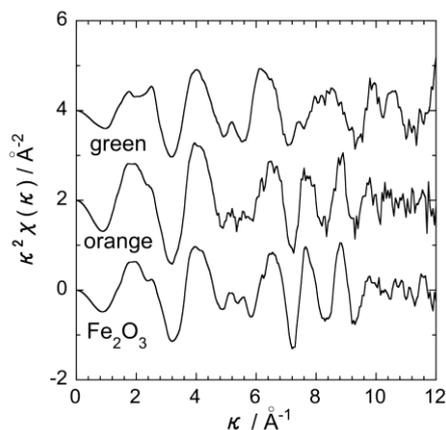


Fig2. 輝沸石の XAFS 振動

### 5. 今後の課題

今回の研究によって、シンクロトロン放射光 XAFS 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。当初目的とした輝沸石の色の起源に関しては、Fe 元素が骨格構造を形成するようなことはなく、ほとんどの鉄元素がインクルージョンなどに存在する別途鉱物の構成成分であることが判明した。また、藍晶石に関しては、 $\text{Fe}^{3+}$  が結晶構造の酸素6個に囲まれた八面体席に存在することを示唆している。現在、単結晶構造解析を併用して、藍晶石のなかでFeが分布する特定の結晶席を探索しているが、結晶石の発色原因に関しては、その結果を踏まえて学術報告として報告したいと考えている。

### 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)

なし

### 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)

zeolite, heulandites, kyanite, colorization, 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: 2015年 4月)