

# プロトン伝導性鉍物藍鉄鉍と亜砒藍鉄鉍の精密構造解析と 鉄イオン酸化に伴う構造変化

## Structure refinements and structure changes of natural proton-conductor vivianite and parasymphesite

吉朝 朗<sup>1</sup>、本宮秀朋<sup>1</sup>、杉山和正<sup>2</sup>、奥部真樹<sup>2</sup>、有馬 寛<sup>2</sup>、  
中塚晃彦<sup>3</sup>、門馬綱一<sup>4</sup>、宮脇律郎<sup>4</sup>

1 熊本大院先端、2 東北大金研、3 山口大院工、4 国科博

鉍物の構造決定や機能性材料にみられる物性発現のメカニズムを知るためには、結晶構造（絶対構造解析）と電子状態や熱振動特性、構造ゆらぎなどを定量的に決定することが重要である。精密に構造を決めるには、良質な結晶試料の選択や回折強度を高精度で広い範囲でより多く測定することが必要である。波長の決まったクリーンで高強度の X 線を用い、吸収と消衰効果等の補正に加え、熱散漫散乱の補正と多重散乱反射の削除が必要である。これらには、4 軸型回折系が最適であり、格子常数の精密決定にも 2 次元検出器による測定に比べ、欠くことのできない長所を有している。

プロトン導電体である大分県産の鉄砒酸塩鉍物 parasymphesite、 $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $(a=10.3519(10), b=13.6009(12), c=4.7998(4), \beta=104.816(6), V=653.32, Z=4, \text{空間群 } C2/m)$  と奈良県産の鉄リン酸塩鉍物 vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $a=10.1518(6), b=13.4327(7), c=4.7005(3), \beta=104.692(2), V=620.03, Z=4, \text{空間群 } C2/m)$  の単結晶構造精密化により、水素移動に伴う構造変化の詳細を明らかにした。これらの鉍物は化学式  $\text{M}_3(\text{TO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  で表される藍鉄鉍グループに属しており、隣共有した八面体  $\text{M}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_4$  二量体と頂点を共有した単独の  $\text{MO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  八面体が  $\text{AsO}_4$  四面体によって結び付けられている。今回、水素結合、特異な水分子-陽イオン間距離、構造歪等を他の藍鉄鉍グループ間での結晶化学的な比較を行った。この構造グループの独特な水分子-陽イオン結合距離は M 席の占有元素で系統的な変化を示す。藍鉄鉍グループは空気中で起こる早い遷移金属 M の酸化反応（瞬く間に色が変わる）は、層間の水素原子による電荷移動により M 席イオンの酸化反応、 $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{M}^{3+} + (\text{OH})^-$ 、が起こることによる。この酸化反応は速いプロトン伝導に起因している。プロトン移動を伴う鉄イオンの酸化、層間の水素結合、構造変化の詳細についてについて報告する。

## 福島原発由来不溶性放射性 Cs の溶解実験 A dissolution experiment of insoluble radioactive Cs from Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

成田純<sup>1</sup>、山口淳史<sup>2</sup>、新村信雄<sup>3</sup>、菊地賢司<sup>3</sup>、小松崎将一<sup>4</sup>、田中伊知朗<sup>1,3</sup>  
1 茨城大学工、2 茨城大院理工、3 茨城大フロンティアセンター、4 茨城大学農

### 【緒言】

平成 23 年 3 月 11 日に日本で発生した東日本大震災によって福島第一原発事故が引き起こされた。原発事故により放出された放射性 Cs(Cs\*)は非水溶性顆粒として地表に付着した。[1]しかし、僅かであるが、野菜等の農産物中にも Cs\*が取り込まれていることも判ってきた。非水溶性顆粒が Cs\*農産物を取り込めるようなイオン性 Cs\*になっていくプロセスが存在する筈である。福島第一原発事故により放出された不溶性 Cs\*の可溶化傾向の解明を目的とした。

### 【実験】

Cs\*を含む試料として平成 23 年 5 月 12 日に福島県二本松市で採取された竹林の落ち葉(リター)を用いた。リターをハサミで細かく切り、全量を簡易ベクレル計で測定した。その後リターを蒸留水に浸しポリ瓶に入れ一定時間振とうした。その溶液を粗いフィルターで濾し、濾過液を MWCO:1000 の透析膜に二重に封入した。24 時間の透析後、外液を簡易ベクレル計で <sup>137</sup>Cs に由来する 0.662MeV の  $\gamma$  線の測定した。外液、フィルターを含む残渣、透析膜内の溶液を全てポリ瓶に戻し再度振とうした。その後は同じ実験手順を、一定時間間隔で繰り返した。

### 【結果・考察】

透析外液は微量ではあるが Cs\*を検出した。後日一定間隔で Cs\*を溶かした溶液は時間が経つにつれて Cs\*濃度が上がり、ある一定量で飽和する。不溶性顆粒の表面の Cs\*が酸化され、可溶化するようになるが、表面の Cs\*が酸化可溶化し終わると可溶化は終わると考えている。今後は、残渣の不溶性 Cs\*を小さくすることで、可溶化が増すか否かを確認する実験を試みる計画である。Cs\*を含む不溶性物質の構造がアモルファス顆粒状で、可溶化の機構を説明することを考えている。

### 参考文献

[1] N.Niimura, *et al*, *J.Environ. Radioact.*, 139(2015) 234-239

## Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 系 1 気圧の相平衡図

Phase diagram in Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> system at 1 atmospheric pressure

大井修吾\* (滋賀大・教育) ・伊神洋平・三宅亮 (京大・理)

輝石は最も重要な造岩鉱物の一つであり、古くから数多くの研究がされてきた。Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 系において、1400°C 付近で安定領域を持つ斜方輝石 (Opx) 相が 1970 年代から注目され続けており、近年 Ohi et al. (2008) は 1400°C 付近で安定領域を持つ Opx は HT-Opx であることを示した。Fe を含まない系における HT-Opx の安定領域は確立されたが、Fe を含む系においてはまだ分かっていない。そこで本研究では、高温その場粉末 X 線回折実験 (HT-XRD) 及び合成実験により、HT-Opx を考慮に入れた Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 系の相平衡図を考えることを目的として実験を行った。

HT-XRD は、Fe 含有量による LT-Opx から HT-Opx への相転移温度の変化を調べるために行った。HT-XRD は放射光施設 PF-BL4B<sub>2</sub> に雰囲気制御可能な高温試料台 (Anton Paar HTK 16N) を設置して実験を行った。また合成実験は、化学組成及び合成温度条件と出現する相の関係を調べるために行った。Mg : Fe = 0.95-0.40 : 0.05-0.60 の範囲の組成を持つ 9 種類のゲルを出発物質に用い、1210-1450°C の温度範囲で、3-14 日間行った。合成は、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスで p(O<sub>2</sub>) をバッファーし IW 雰囲気で行った。

HT-XRD の結果、天然試料を出発物質とする実験と合成試料を出発とする実験で異なる結果を示したが、いずれの化学組成の試料でも 1000-1200°C 付近で相転移することがわかった。異なる結果を示した要因として天然 Opx に微量に含まれる元素 (Al, Ca, Mn 等) 等が挙げられる。

合成実験の結果、1200°C 付近は Ppx または Cpx (Pig) の安定領域であり Opx の安定領域は存在しないことが分かった。一方、1400°C 付近に Opx の安定領域が存在することが分かった。

上記の実験結果から、1400°C 付近に安定領域を持つ Opx は高温型であり 1000°C 以下に安定領域を持つ低温型 Opx とは異なる相であることが分かった。また 1200°C 付近は Ppx または Cpx (Pig) が安定であることが分かった。

これらの結果をもとに、新しい Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 系の相図を提案することができた。