

Hydromagnesite に及ぼす温度圧力効果 The effects of Temperature and Pressure on Hydromagnesite

山本弦一郎¹, 興野純¹, 阿部淳², 服部高典³, 松下能孝⁴
1 筑波大学, 2 CROSS, 3 JAEA, 4 NIMS

The effect of temperature and pressure on hydromagnesite, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was investigated by using high-temperature x-ray diffraction, high-pressure x-ray diffraction, and high-pressure and high-temperature neutron diffraction techniques. With increasing temperature, hydromagnesite was decomposed into periclase through the poor crystalline phase, accompanied with dehydration and decarbonation of hydromagnesite. The a and $c \sin \beta$ lattice parameters were monotonously increased as increasing temperature whereas b lattice parameter almost remained unchanged. At just before the dehydration, the unit cell was contracted due to the dehydration. With increasing pressure, hydromagnesite structure was maintained and no phase change occurred up to at least 21.0 GPa. With compression, the unit cell was isotopically contracted. The fit to the Birch-Murnaghan equation of state gives $K_0 = 32(2)$ and $V_0 = 658(4)$ with $K' = 4.0$ (fixed). Under high-pressure and high-temperature conditions, hydromagnesite broke down into magnesite and brucite at 200 °C and 1.2 GPa. The unit cell was isotopically expanded up to just before the breakdown. The breakdown of hydromagnesite could be caused by the dissolution by dehydration water, and subsequently magnesite and brucite were hydrothermally grown from the solution at the condition.

MnTe₂、MnSe₂、MnS₂、FeS₂ の単結晶精密構造解析と 黄鉄鉱型化合物の結晶化学

Crystal chemistry of pyrite-type compounds and single crystal structure analyses of MnTe₂, MnSe₂, MnS₂, and FeS₂

吉朝 朗¹、徳田 誠¹、本宮秀朋¹、真下 茂¹、中塚晃彦²、
有馬 寛³、杉山和正³

1 熊本大-先端、2 山口大-理工、3 東北大-金研

黄鉄鉱型をとる化合物は、様々な特性をもつ材料としても活用されている。pyrite (黄鉄鉱 FeS₂)、hauerite (ハウエル鉱 MnS₂)、vaesite (NiS₂)、cattierite (CoS₂)、laurite (RuS₂)、erlichmanite (OsS₂)、sperrylite (PtAs₂)、aurostibite (AuSb₂)、dzharkenite (FeSe₂)、krutaite (CuSe₂)、trogtalite (CoSe₂) など、遷移金属と 15 族 16 族元素で多様な鉱物が産出する。黄鉄鉱は天然に広く産出する代表的な硫化物である。硬度 6.5 で鉄よりも硬いということでも知られている。湿気には弱い。それに対し MnS₂ ハウエル鉱は、硬度 4 で脆い。黄鉄鉱型化合物の遷移金属は多くが低スピン状態で、Mn 系の化合物など高スピン状態の例は少なく、エネルギーの高い低スピン状態を多くがとる原因はよくは分かっていない。今回高エネルギー加速器研究機構 PF10A に設置されている四軸回折装置を用いて、MnTe₂、MnSe₂、MnS₂、FeS₂ の単結晶精密構造解析を行った。MnTe₂ [a= 6.9513(1) Å; u= 0.38554(2); space group *Pa*3̄; Z=4]、MnSe₂ [a= 6.4275(2) Å; u= 0.39358(2)]、MnS₂ [a= 6.1013(1) Å; u= 0.40105(4)]、FeS₂ [a= 5.4190(1) Å; u= 0.38484(5)] それぞれ、*R*1 値は、0.0113, 0.0160, 0.0189、0.0181 であった。MnS₂ では、S の平均二乗振幅 (Debye-Waller 因子) U_{11} (0.00896(19) Å²)は、Mn の値 U_{11} (0.0112(2) Å²)より小さい。熱振動特性は FeS₂ と MnS₂ などの Mn 系では大きく異なっている。MnS₂ の S-S 距離 (2.0914(8) Å)は、FeS₂ の距離 (2.1618(9) Å)よりも有意に短い。得られた Debye 温度は、MnTe₂ では Θ_D = 229 K (Mn)と 176 K (Te) 、MnSe₂ では、 Θ_D = 244 K (Mn)と 233 K (Se)、MnS₂ では、 Θ_D = 263 K (Mn) と 384 K (S) であった。16 族の S、Se、Te の順に減少している。黄鉄鉱型構造での陰イオン間距離 (X-X 距離)は、周期律表の 15 族(pnictogen)と 16 族(chalcogen) 元素の同じ周期の元素 (S:P、Se:As、Te:Sb)で、ほぼ同じ原子間距離になっている (図1)。陽イオン-陰イオンが伸びた場合、これら X-X 距離は短くなる傾向がみられる。

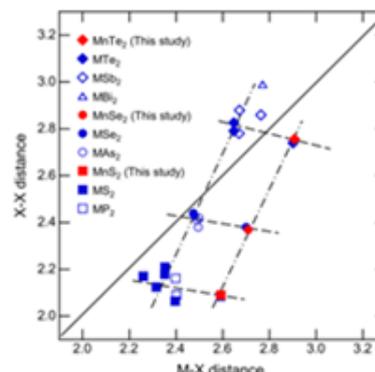


Figure 1. M-X (Å) versus X-X distances (Å) in the MX₂ pyrite-type compounds (M: metal ions, X: S, Se, Te, P, As, Sb, Bi).

酸素欠陥ペロブスカイト Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の高圧相変化 High pressure phase transition of oxygen defective perovskite, brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

桑村 理沙¹, 高木 壮大¹, 興野 純¹

1 筑波大学生命環境系

1. はじめに

地球内部の下部マントル物質である bridgmanite $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ のペロブスカイト構造中に酸素欠陥が生じると、体積弾性率、圧縮挙動、相転移挙動が変化するため、マントル物性に影響が生じると考えられている。本研究では、酸素欠陥ペロブスカイト構造への圧力効果を調べるため、ペロブスカイト関連構造である brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ を用いて、高圧ラマン分光分析と放射光粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。

2. 実験方法

$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 試料は固相反応法により合成した。まず、出発物質である CaCO_3 粉末と Fe_2O_3 粉末を 2:1 の割合で混合し、大気圧下、1000 °C、17 時間加熱する工程を 2 回繰り返した。その後、試料をペレット状に押し固め、さらに 1200 °C、50 時間加熱し、この工程も 2 回繰り返した。高圧ラマン分光分析は、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) とレーザラマン分光高度計 NRS-5200 (JASCO) を用いて、最高到達圧力の 23.1 GPa まで約 1 GPa ステップで加圧し、その後減圧した。放射光高圧 XRD 測定も、DAC を用いて KEK-PF BL18 で実施した。照射 X 線の波長は 0.6155 (6) Å、露光時間は 30 分間で、最高到達圧力の 18.3 Pa まで約 2 GPa ステップで加圧し、その後減圧した。

3. 結果と考察

高圧ラマン分光分析の結果、brownmillerite のラマン振動モードは圧力によって高波数側にシフトし、0 GPa から 10.9 GPa までほぼ一定の割合で変化した。しかし、10.9 GPa 以上からシフト量に変化が見られた。脱圧後は *Pnma* 相の振動モードと一部未知の振動モードが見られた。また、高圧 XRD 測定の結果から求めた単位格子体積と圧力のデータを、Birch-Murnaghan 状態方程式にフィットした。その結果、0 GPa から 9.6 GPa までは、Birch-Murnaghan 状態方程式にフィットできたが、10.4 GPa 以上からずれ始めた。また、13.1 GPa で新しい回折ピークが出現した。したがって、本研究の結果から、brownmillerite は約 10 GPa で高圧相に相転移することが示唆された。また、高圧相の結晶構造は、これまで知られている brownmillerite の多形とは異なるまったく新しい結晶構造である可能性が示唆された。本研究の結果は、マントル内の不均一性を考える上で、重要な基礎物性データとなり得る。

硫化鉄ナノ粒子から黄鉄鉱への結晶構造変化

Structural evolution from iron sulfide nanoparticle to pyrite

佐野 喜成¹, 興野 純¹, 高木 壮大^{1, 2}

1 筑波大学, 2 KEK-PF

1. はじめに

海底堆積物中の嫌気的な環境に生息する硫酸還元菌は、海水由来の硫酸イオン (SO_4^{2-}) を硫化水素 (H_2S) に還元することで代謝活動を行っている。そして、この過程で放出される硫化水素は硫黄細菌によって硫黄 (S^0) から硫酸イオンまで段階的に酸化されるが、一部は Fe^{2+} と反応し硫化鉄のナノ粒子 (FeS) になり、それらが最終的に最も安定な黄鉄鉱 (FeS_2) へ変化する (Wilkin and Barnes, 1996)。この硫化鉄ナノ粒子の生成と黄鉄鉱への相変化は、水圏から地圏への硫黄の固定化を担う重要なイベントであるが、その相変化プロセスと構造変化メカニズムは未解明である。そこで本研究では、硫化鉄ナノ粒子が黄鉄鉱へ相変化する際の相変化と構造変化のプロセスを明らかにすることを目的に、放射光粉末 X 線回折 (XRD) 測定と X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。

2. 実験方法

0.2 mol/L の $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 10 mL と 0.4 mol/L の $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 10 mL を N_2 雰囲気下で混合することで硫化鉄ナノ粒子の黒色懸濁液を合成し、硫黄粉末 77 mg を加えて 120°C で 2~72 時間加熱を行った。放射光粉末 XRD 測定は KEK-PF BL8B で実施し、照射 X 線の波長は 0.6868 (5) Å、露光時間は 30 分間に設定し測定を行った。XAFS 測定は KEK-PF BL9C で実施し、透過法を用いて Fe-K 吸収端を測定した。

3. 結果と考察

非加熱の硫化鉄ナノ粒子は、マッキナワイト (FeS) に相当するブロードな X 線回折ピークを示した。これは、硫化鉄ナノ粒子がマッキナワイトの特徴を持つナノ粒子であることを示唆する。加熱 8 時間でグレイナイト (Fe_3S_4) と黄鉄鉱の回折ピークが出現し、3 相が共存となった。12 時間でマッキナワイトの回折ピークが消滅し、24 時間で強い黄鉄鉱の回折ピークと微弱なグレイナイトの回折ピークが観察された。EXAFS の解析からは、硫化鉄ナノ粒子が長距離秩序を持たない FeS_4 四面体から成る構造であることが示された。加えて、硫黄との反応で黄鉄鉱へ相変化する際には、配位数の増加に伴って Fe-S 結合距離が 2.24 から 2.26 Å へ増加し、S-S 結合によって黄鉄鉱の長距離構造が形成されることも示された。

放射性 Cs の存在様式を考慮した効果的で

経済的な除染方法の開発

The development of effective and economical decontamination method considering existence state of radioactive Cesium

佐伯 夢¹、田中 伊知朗²

1 茨城大工 2 茨城大院理工

2011年3月11日、東日本大震災によって引き起こされた福島第一原子力発電所の事故は、7年過ぎた現在でも解決しなければならない課題が多く残されている。特に、放射性 Cs(以下 Cs*)による広範囲に渡る放射性物質による汚染は最優先に解決する必要がある問題であるが、土壌や落ち葉などに含まれている Cs*がどのようにして存在しているか不明であった。

土壌の水溶性実験や走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分析などが行われた結果、Cs*の周りを多数の金属元素が取り囲んでいるアモルファス状態の、顆粒状の粒子であることが推定できた[1]。この状態の Cs*は土壌との結合が弱く、物理的外力を掛けることによって分離することで、顆粒状の Cs*を多く含む成分にを分けることが出来れば実質的に除染が可能であることが当研究室坂本らの(2018)の試みから示唆されている[2]。

本研究ではジョークラッシャーやふるい振とう機などの規格に則った装置を使うことでさらに定量的に行い、イメージングプレートを用いたオートラジオグラフィによる放射能の分布や簡易ベクレル計による放射能濃度の測定によって、この存在様式が正しいかの検証及び、最終的に効果的かつ経済的な除染方法の開発に繋げるために実験を行った。

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

[2] 坂本玲於奈ら,2017年度量子ビームサイエンスフェスタ(2018.3.4),ポスター.

Mn および Fe を含む鉱物の精密構造解析 Structure of Natural Minerals with Mn and Fe

北原大太郎, 田中啓大, 川又透, 杉山和正
東北大学 金属材料研究所

X線回折法は、鉱物の結晶構造を決定できる強力な解析手段のひとつである。しかし通常の解析では、原子散乱能が近接する元素の分布を直接決定することは困難である。我々は、このような鉱物の精密構造解析に際して、たとえ隣り合う元素が共存する場合でも的確に目的元素を識別できるX線異常散乱(AXS)法を用いた構造解析を行っている。

一例として斧石 $X_4Y_2Z_4B_2Si_8O_{30}(OH)_2$ の解析例を紹介する。斧石の場合、サイズの大きなX席にはCa、Y席には Mn^{2+} および Fe^{2+} が分布する。そして、特にAl含有量が少ない場合、Alの酸素六面体Z席には Fe^{3+} が固溶していると考えられている(Andreozzi et al., 2004)。Arizona USA産のMn-axiniteの構造解析に、MnおよびFe-AXS法を適用しMnおよびFeの分布を決定した。図1に、Mn-AXS実験によって得られたMnの分布図を示す。予想されたとおり、Mnは酸素六配位Y席のみに分布しAl席(Z席)には分布しない。またFe-AXSの結果からは、FeはY席に分布するだけでなくAl席(Z席)の一部も置換していることが判明した。このような異常散乱法の解析によって、目的元素の分布を正確かつ直接決定することができる。当日は、MnおよびFeが共存する、紅簾石 $Ca_2MnAl_2(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ および神津閃石 $Na_2Mn_4(Fe,Al)Si_8O_{22}(OH,F)_2$ の解析結果も紹介する予定である。

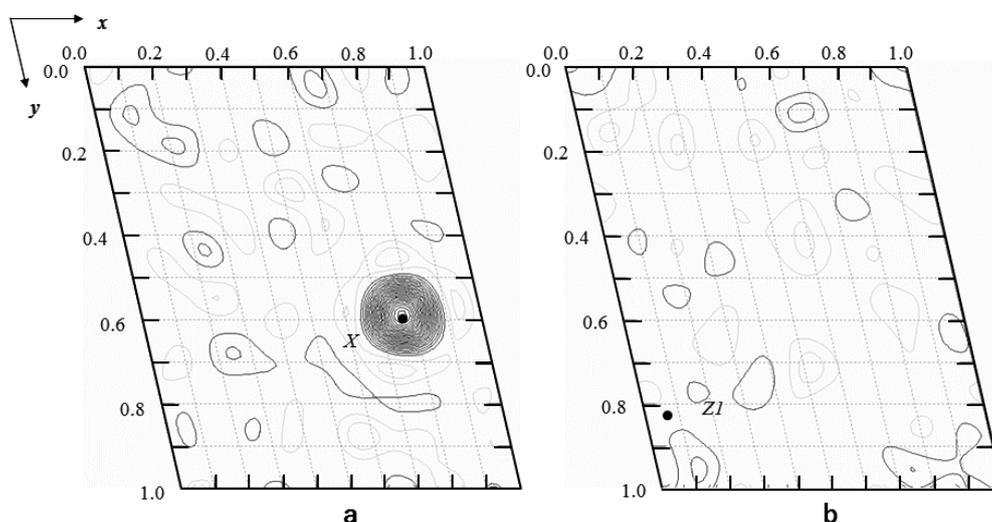


Figure 1. The Mn distribution map at (a) $z = 0.111$ and (b) $z = 0.256$ analyzed by the AXS measurement at Mn-K absorption edge. The contours are drawn at an interval of $0.14 \text{ e}/\text{\AA}^3$: negative contours are in broken lines, zero contours being omitted.

希土類含有リン酸塩鉱物結晶のセリウムの存在形態 The local structure of Ce in rare earth phosphates

志村玲子¹、新山慎太郎²、杉山和正²、有馬寛³、三河内岳⁴

1 東北大学多元物質科学研究所、2 東北大学金属材料研究所、

3 総合科学研究機構 中性子科学センター

4 東京大学総合研究博物館

天然岩石には apatite ($M_5(PO_4)_3X$, M=アルカリ土類金属, X=ハロゲン元素) などのアルカリ土類金属を主成分とするリン酸塩鉱物類が含有されている。そして、これらの鉱物は希土類元素と親和性が高いことが経験則として知られている。これまで我々は、希土類元素と親和性が高いリン酸塩鉱物群に着目し、結晶構造の特徴と固溶 Ce 元素の存在形態との関連性を解明し、蛍光体材料の開発指針を得ることを目標とする研究を推進してきた。

一例として apatite に含まれるハロゲン元素と希土類には構造的な関係があることを示唆する組織構造を紹介しよう。神奈川県丹沢地方の玄倉鉱山産の apatite には、透明な中心部と白濁した周辺部というコア・リム構造を示すものが存在する(図1)。同様のコア・リム構造は、埼玉県秩父地方の渦の沢産の apatite にも観察され、熱水交代作用を受けた apatite の典型的な組織パターンである。透明な中心部は、主として X=Cl の chlorapatite であり、一方白濁した周辺部の apatite は主として X=F, OH の組成を示す。周辺部には、monazite などの希土類リン酸塩鉱物が観察できるが、一方中心部にはそのような希土類鉱物の存在は認められない。このような組織構造は、中心部の chlorapatite と周辺部の fluorapatite で希土類元素の固溶メカニズムが異なることを示唆しており、Ce 周囲の環境構造とハロゲン元素との関連性が興味深い。また、apatite および whitlockite を模倣合成した Ce 添加リン酸塩に含まれる Ce の環境構造についても研究を進めており、当日は各種リン酸塩構造と含有される Ce の環境構造についての研究成果を報告する予定である。

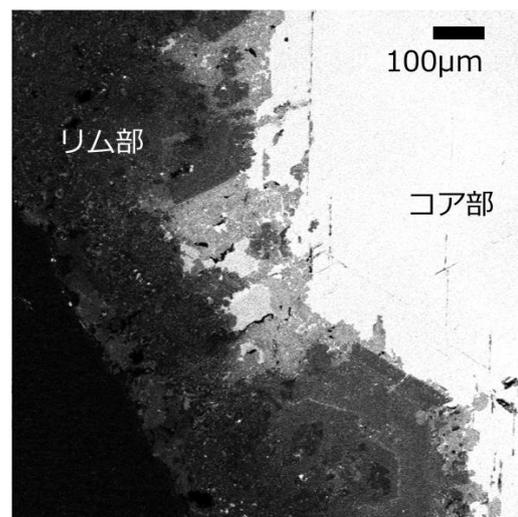


図1 玄倉 apatite の Cl 濃度マッピング
(明度が濃度に対応している)

新鉱物 hitachiite の結晶構造解析 Structure determination of a new mineral, hitachiite

栗林貴弘¹・長瀬敏郎²・野崎達生³・石橋純一郎⁴・島田和彦⁴・清水正明⁵・
門馬綱一⁶

¹ 東北大・院理、² 東北大・博物館、³ JAMSTEC、⁴ 九州大・院理、
⁵ 富山大・都市デザイン学部、⁶ 国立科学博物館

はじめに 2017 年の日本鉱物科学会年会において、我々は、茨城県日立鉱山の不動滝鉱床産試料中に Pb-Bi-Te-S 系の未知鉱物を報告した。本鉱物は、IMA-CNMNC によって新鉱物として承認(IMA2018-027)され、hitachiite と命名され、茨城県初の新鉱物となった。理想化学組成式の $Pb_5Bi_2Te_2S_6$ から $Pb_{4.5}Bi_{2.5}Te_{2.5}S_6$ 程度までの組成変化が観察されている。得られる結晶サイズは 40-60 μm 程度である。重元素を含有するため X 線に対する吸収の影響は大きく、組成とサイズの点から実験室データによる解析では、十分な結果を得ることができておらず、hitachiite の結晶構造に関する情報は非常に重要な記載事項であるが未解明である。そこで微小結晶に対しても十分な強度を得ることができ、かつ吸収の影響を軽減することができる放射光による単結晶 X 線結晶構造解析を試みた。

実験 BL-10A 設置の垂直型四軸自動 X 線回折計を用いて、単結晶 X 線回折実験を行なった。使用した波長は $\lambda = 0.70134 \text{ \AA}$ である。結晶選択時に撮影した X 線振動写真には c^* 軸方向にストリークが観察されており、積層不整が示唆される。実験に耐えうる結晶(50 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$)を選択し、 $19^\circ < 2\theta < 36^\circ$ 領域の 80 反射から hitachiite の単位格子を、 $a = 4.2200(13) \text{ \AA}$, $c = 27.02(4) \text{ \AA}$ と決定した。また、回折強度データは $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ の逆格子空間のうち $(-h, +k, \pm l)$ の領域に対して、 ω -スキャン法により収集した。回折強度分布は三方晶系、Laue 群 $3m1$ を満たす。消滅則から予測される空間群は $P\bar{3}m1$, $P3m1$ ないし $P321$ であり、それぞれに対して結晶構造解析を行い、 $P\bar{3}m1$ モデルが最適と判断した。Charge Flipping 法と直接法により初期構造を決定し、SHELXL97 を用いて精密化した。強度データには XABS2 による吸収補正を適用した。解析精度を表す R 及び $wR2$ 値は、吸収補正なしで 9.1% と 20.33% であり、吸収補正後には 7.9% 及び 16.18% に改善され、構造モデルとして妥当である。

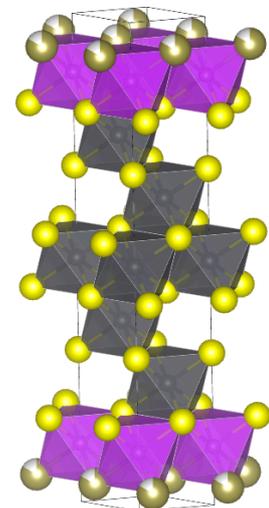


図 1. Hitachiite の構造図

福島第一原子力発電所事故由来の顆粒状放射性 Cs の可 溶化について

How does granular radioactive Cs derived from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident become soluble?

山口 淳史¹、菊地 賢司²、佐伯 夢³、新村 信雄²、田中 伊知朗¹
1 茨城大院理工 2 茨城大フロンティア 3 茨城大工

東日本大震災に起因する津波によって発生した、東京電力福島第一原子力発電所事故由来の放射性 Cs (^{134}Cs 及び ^{137}Cs 、以下 Cs*) が、広範囲に拡散されたことによって福島県を中心とした放射能汚染が発生した。Cs*には半減期が約 30 年の ^{137}Cs が大半を占めるため、帰還困難区域では約 8 年経過した今も、高い放射能レベルのままである。これらの放射能汚染は最優先に解決する必要がある問題であり、除染を行うためには土壌や落ち葉などに含まれている Cs*の性質等を明らかにする必要がある。

初期段階では、上記の Cs*が土壌に吸着されたと考えられていたが、その後の研究で、ほとんどの Cs*の周りを多数の金属元素が取り囲んでいるアモルファス状態の、顆粒状の粒子であることが示唆された[1]。

本研究では、顆粒状放射性 Cs*の詳細な性質等を明らかにすることを目的として、落ち葉を実験試料として用いて、上記の顆粒状放射性 Cs*がどのように可溶化するのか調査するとともに、イメージングプレートを用いたオートラジオグラフィによる放射能の分布や簡易ベクレル計による放射能濃度の測定を行い、併せて走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分析により、落ち葉に付着した Cs*を含む顆粒状の粒子における物性等の調査を行い、水への可溶化する割合を定量した。

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

XAFS による magnetite–maghemite–hematite 相転移の研究

XAFS study on the magnetite–maghemite–hematite transformation

杵渕 伊吹, 佐野 喜成, 興野 純
筑波大学生命環境

1. はじめに

地殻中に普遍的に存在する磁鉄鉱(magnetite Fe_3O_4)は Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化することによって赤鉄鉱(hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に変化する. この酸化過程において, 中間相として磁鉄鉱と同形構造であるマグヘマイト(maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)が形成される. マグヘマイトは磁鉄鉱中の八面体席の一部が空隙になったものである. 磁鉄鉱の酸化メカニズムの解明は, 火成岩や堆積岩の風化における帯磁率変化の解明につながるが, 磁鉄鉱の局所構造の連続的な変化については未解明な部分が多い. そこで本研究では, 磁鉄鉱からマグヘマイトを経て赤鉄鉱までの相転移メカニズムを解明するために, X線吸収微細構造(XAFS)の ex-situ 測定と高温 in-situ 測定によって, 磁鉄鉱の酸化過程での Fe 周囲の連続的な局所構造変化を調べた.

2. 実験方法

実験は, KEK, PF BL-9C で実施し, 透過法によって Fe-K 吸収端の XAFS 測定を行った. 実験は, まず粒径約 100 nm の磁鉄鉱を昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱し, 250°C , 500°C まで加熱した試料と, 赤鉄鉱試料を ex-situ XAFS 測定した. 次に, 試料を 500°C で保持し, 加熱開始から 5 分間隔で 150 分間高温 in-situ XAFS 測定して, 磁鉄鉱から赤鉄鉱への連続的な変化をその場観察した.

3. 結果と考察

Ex-situ EXAFS の動径構造関数から, 250°C で加熱した試料は, 磁鉄鉱と比較して $\text{Fe}_{\text{oct}}\text{-O}$, $\text{Fe}_{\text{oct}}\text{-Fe}_{\text{oct}}$, $\text{Fe}_{\text{tet}}\text{-Fe}_{\text{oct}}$ のピークが弱いことと, Fe-O の平均結合距離が短い特徴が見られ, マグヘマイトへの相転移が示唆された. また, 500°C まで加熱した試料では, 赤鉄鉱に特徴的なピークが増加していることから, 赤鉄鉱に相転移していることが分かった. 高温 in-situ XANES の結果から, Fe の平均酸化数は, 加熱開始から 80 分まで連続的に増加し, 80 分以降はほぼ一定となった. 高温 in-situ EXAFS の動径構造関数から, 加熱開始から 70 分までは Fe-O, $\text{Fe}_{\text{oct}}\text{-Fe}_{\text{oct}}$, $\text{Fe}_{\text{tet}}\text{-Fe}_{\text{oct}}$ のピークが連続的に減少することが認められた. そして, 80 分以降は赤鉄鉱に対応するピークが増加し始めた. これらの結果から, 磁鉄鉱は八面体席の Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されると同時に八面体から拡散し, 八面体席が一部空隙となってマグヘマイトに相転移し, その後, 空隙となった八面体席が再び Fe の八面体配位を形成することで赤鉄鉱に相転移している.