

低結晶度希土類炭酸塩鉱物、ロッカ石の結晶構造

The crystal structure of lokkaite-(Y), a rare earths carbonate mineral with low crystallinity

宮脇 律郎^{1,*}, 門馬 綱一¹, 松原 聡¹, 田原 岳史², 中井 泉², 武内浩一³¹ 国立科学博物館, 〒305-0005 つくば市天久保 4-1-1² 東京理科大学, 〒162-8601 新宿区神楽坂 1-3³ 長崎県窯業技術センター, 〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷 605-2Ritsuro Miyawaki^{1,*}, Koichi Momma¹, Satoshi Matsubara¹, Takeshi Tahara², Izumi Nakai² and Koichi Takeuchi³¹ National Museum of Nature and Science, 4-1-, Amakubo, Tsukuba 305-0005, Japan² Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan³ Ceramic Research Center of Nagasaki, 605-2, Hiekoba-go, Hasami-cho, Nagasaki 859-3726, Japan

The crystal structure of lokkaite-(Y), ideally $\text{CaY}_4(\text{CO}_3)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, was determined with a single crystal XRD data. The measurement was made on an automated 4-circle diffractometer using monochromatic synchrotron radiation at the Beam Line 10A, Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (PF, KEK), Japan, and a curved imaging plate diffractometer using $\text{MoK}\alpha$ radiation monochromated and focused by a confocal multilayer mirror. The refined parameters of orthorhombic unit cell are; $a = 9.242(4)$, $b = 39.328(18)$, $c = 6.110(2)\text{\AA}$, $V = 2221.0(16)\text{\AA}^3$. The crystal structure was solved by the charge flipping method. A racemic twin model was suggested with the space group $C2mb$ (#39). A Full-matrix least-squares refinement on F^2 converged into $R1$ indices of 0.0588 for 3284 observed reflections. The crystal structure of lokkaite-(Y) consists of alternating two layers, a flat layer of 8-coordinate Ca and a corrugated layer of 9-coordinated Y, as that of kimuraite-(Y). The Y-corrugated layer is isostructural with that in the crystal structure of tenerite, $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Lokkaite-(Y) differs in the stacking sequence of the layers from kimuraite-(Y) and tenerite-(Y).

1 はじめに

ロッカ石 [lokkaite-(Y)]¹⁾ は Finland の Pyörönmaa pegmatite から見いだされた希土類の炭酸塩鉱物で、後に木村石 [kimuraite-(Y)]²⁾ と共に佐賀県唐津市切木のアルカリ玄武岩からも産出が認められた。ロッカ石の化学組成 [$\text{CaY}_4(\text{CO}_3)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] と斜方晶系の単位格子は佐賀産の標本で確定され、木村石 [$\text{CaY}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]²⁾ やテングル石 [tenerite-(Y): $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] と化学組成のみならず結晶構造に関連があることが指摘されている³⁾。ロッカ石は木村石と同様に、極めて薄くて細かい鱗片状の結晶の集合体として産するため、構造解析に十分な強度の回折データが収集できる良質の単結晶が得られず、原記載から数十年に亘り解析を試み続けてきたにもかかわらず、結晶構造を精密に決定するには至っていなかった。

そこで、高輝度光源として放射光を用いた四軸自動回折計とコンフォーカル多層膜ミラーと湾曲イメージプレート二次元検出器を組み合わせた回折計を併用し、X線の散乱能が低く体積も僅かなため回折強度が不足していたロッカ石について回折強度データを収集し、結晶構造を解析した。

2 実験

標本から取り出した約 $0.13 \times 0.08 \times 0.01\text{mm}$ 単結晶を径 $10\mu\text{m}$ のガラス繊維に接着し、これをゴニオメ

ーターに搭載した。回折強度の測定は、PF 10A の四軸自動回折計とリガク社製 VariMax / R-axis RAPID 回折計にてそれぞれ行った。総計 440 枚の回折画像から回折角度 (2θ) 60° 以内の 12565 反射について、ローレンツ、偏光、吸収補正を施し 3284 の独立反射 (内 3156 反射は $I > 2\sigma(I)$ の規定強度を有する) データを得た。なお R_{int} 値は 0.0223 である。回折反射の空間分布は既報²⁾と同様、斜方晶系の面心格子を示し、最小二乗法で求めた格子定数は、 $a = 9.242(4)$, $b = 39.328(18)$, $c = 6.110(2)\text{\AA}$, $V = 2221.0(16)\text{\AA}^3$ となった。

チャージフリップング法により結晶構造モデルの構築を試み、完全マトリックス最小二乗法により精密化と差フーリエ合成を繰り返し、構造モデルの精密化を図った。結晶構造モデルの構築では、空間群の再検討を行い、佐賀から記載した時の $C2mm$ に換わり、種々の空間群でモデルの構築と精密化を進めた。ラセミ双晶を考慮に入れ、空間群 $C2mb$ (#39) で、結晶学的に合理的な基本構造モデルが得られ、水素を除く全原子について原子位置座標を精密化したところ、 $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0571$, $R1(\text{全反射}) = 0.0588$, $wR2(\text{全反射}) = 0.1188$ で収斂した。

3 結果および考察

ロッカ石の格子定数と積層構造を木村石とテングル石と比較して図 1 に示す。ロッカ石は木村石と同様、波板型層を成す希土類 (暗灰色配位多面体) と

平板層を成すカルシウム（明灰色多面体）から構成され、それぞれの層が *b* 軸方向（図1では上下方向）に積層している。ロッカ石と木村石の希土類の配位環境はテングル石のそれと同様で、炭酸イオンと水分子の酸素9つに配位されている。炭酸イオンがくさびを打つように希土類の配位多面体を連結し、紙面前後・左右に展開する紙面上下に波状振幅を持つ層状構造を成している。カルシウムは2枚の希土類波板型層の間であって、別の炭酸イオン（黒い三角形）と水分子の酸素8つに配位されている。カルシウム配位多面体はこの炭酸イオンにより希土類の配位多面体と連結されている。カルシウム配位多面体は希土類の波板型層と平行に平面的に配置され、平板の層を成している。

4 まとめ

木村石に続きロッカ石の結晶構造が解き明かされ、希土類イオンはテングル石と同様の配位環境にあることが確認できた。希土類の波板型層の面内の原子配置の規則性がロッカ石、木村石とテングル石とで同じであり、これら三鉱物の斜方晶系の格子定数の *a* および *c* 軸長がほぼ同じであることに良く対応している。また、解析結果には積層不整の影響が示唆された。

参考文献

[1] V. Perttunen, *Bull. Geol. Soc. Finland*, **43**, 67 (1971)
 [2] K. Nagashima, R. Miyawaki, J. Takase, I. Nakai, K. Sakurai, S. Matsubara, A. Kato & S. Iwano, *Am. Mineral.*, **71**, 1028 (1986).
 [3] R. Miyawaki & I. Nakai, *Handbook Phys. Chem. Rare Earth*, Vol.16, Chap. 108, pp.259 (1993).

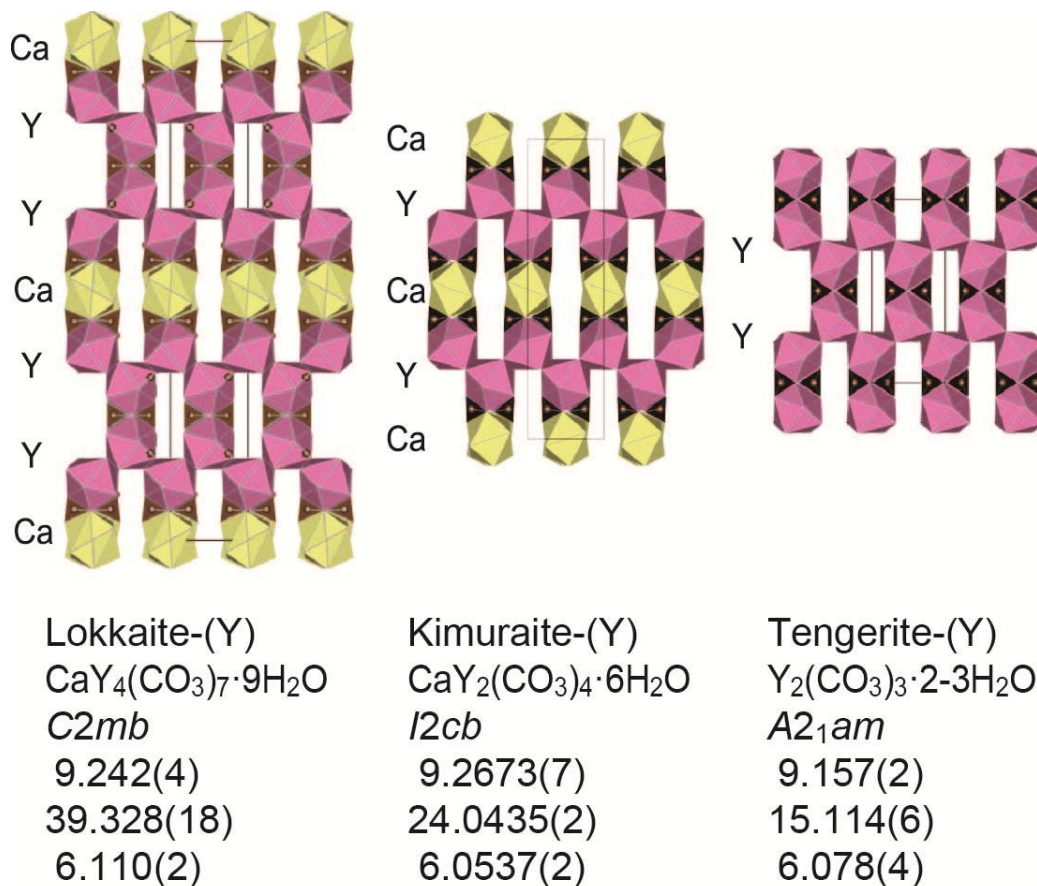


Fig. 1. A comparison of stacking sequence among lokkaite-(Y), kimuraite-(Y) and tengerite-(Y).