透輝石固溶体中の Fe^{3+} イオン

Ferric Iron in Diopside Solid Solution

大 橋 晴 夫 (Haruo Ohashi)*

針 谷 有 (Yu Hariya)**

八 木 健 三 (Kenzo Yagi)**

透輝石固溶体は $\text{M}_2\text{M}_1\text{TTO}$ (M_2 : 8 配位席, M_1 : 6 配位席, T: 4 配位席) と書きあらわすことができ, Fe^{3+} イオンは多くの場合, M_1 の席に分布している (例: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体)。しかし一部の透輝石固溶体 (例: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$ 系固溶体; $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - CaFeAlSiO_6 系固溶体) においては, T の席にも Fe^{3+} イオンの分布することが知られている。(Ohashi and Hariya 1970)

このように透輝石固溶体中の Fe^{3+} イオンの存在様式は多様であり, その性格を明確にすることは, 固溶体の内部構造をしらべるうえで, 一つの手がかりを与えるものである。ここでは, M_1 席 (6 配位) に Fe^{3+} イオンが分布すると思われる数種の合成結晶及び天然結晶のメスbauer・スペクトルについて報告する。なお線源はステンレス鋼に 5mc の Co^{57} を溶かしこんだものを用いた。装置の Doppler 速度を決定する標準物質としては Fe 金属を使い, 異性体シフトの値は, ステンレス鋼を標準とした。

第1図は Fe^{3+} イオンが 6 配位席に存在すると考えられる単斜輝石のメスbauer・スペクトルである。いずれも透輝石と同じ結晶構造をもっているが, $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ 及び $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ 50 mol%- NaVSi_2O_6 50 mol% の組成の単斜輝石のスペクトルでは四極子分裂 (Q. S) が認められない。ところが $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体の場合には, 同じ 6 配位席にあると思われる Fe^{3+} イオンのスペクトルが, 0.91 mm/sec の値の四極子分裂を示す。

これは同じ透輝石型の単斜輝石といっても, 化学組成の違いにより, 6 配位席の対称性が種々に異なることを示す。すなわち $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体の 6 配位席は $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ などにくらべて, その対称性がわるく, その結果四極子分裂を示すものと考えられる。

天然の単斜輝石のスペクトルを解釈するさいに, この結果をあてはめて考えると,

* 科学技術庁無機材質研究所

** 北海道大学理学部

第 1 図

第 2 図 Mössbauer Spectra of Augite from Eifel, Germany

第 1 表 Isomer Shifts and Quadrupole Splittings of Several Augites

	I. S (mm/sec)	Q. S (mm/sec)
Nishigadake		
augite*	Fe (II) 1.34	2.58
	Fe (III) 0.56	0
Karatsu		
augite*	Fe (II) 0.91	2.50
	Fe (III) 0.50	0
Eifel		
augite	Fe (II) 1.21	2.12
	Fe (III) 0.64	0.71

* after Y. Takashima and S.Ohashi (1968)

4 配位席 (T) に Fe^{+3} イオンが存在すると解釈した, Eifel 産の Augite (Ohashi and Hariya 1970) は, 第 2 図に示すように, 6 配位席の Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンとからなると解釈するほうが妥当である。

また合成結晶において認められた, 6 配位席の Fe^{3+} イオンの四極子分裂の有無は, 第 1 表に示すように, 天然結晶においても認められる。

次にスペクトルの形を比較すると、第1図に示されるように、 $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ 及び $\text{Na-Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$ のスペクトルに比べ、 $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$ 系固溶体では吸収がブロードになっている。これは複雑な組成の固溶体では、 Fe^{3+} イオンの存在する6配位席の外側にくる陽イオン、すなわち4配位席や8配位席に入る陽イオンの種類が多くなり、その結果6配位席が多様に変形しているためと考えられる。これらの陽イオンの間に規則的なカップリングが存在するとすれば、吸収スペクトルは細分されるであろうが、この点については今後検討したい。

文 献

- H. Ōhashi and Y. Hariya (1970) Proc. Japan Acad., 46 684—687.
Y. Takashima and S. Ohashi (1968) Bull. Chem. Socie. Japan., 41 88—93.

討 論

松井：以前に Proc. Japan Acad. に報告された天然試料中の4配位の Fe^{3+} の存在についてはキャンセルされたのか。

大橋：Ac-Di-Ca-Tschermak's molecule 系 Solid Solution の Data を参考にする、Eifel 産 Augite のスペクトルは、6配位の Fe^{2+} と6配位の Fe^{3+} で説明される。従って、4配位の Fe^{3+} は否定される。以前、4配位の Fe^{3+} が存在すると推論したのは、Augite 中の6配位の Fe^{3+} が Q.S を示さないと考えたためである。

島田：ブロードな吸収に対するピーク位置の決定には、ローレンツェンか、ガウシアンで計算されたか。

大橋：計算していない。

島田：powder sample の吸収位置の決定には、半値幅が大きいので、分布計算をされた方がよいと思う。

松本：ローレンツェンを求めるとき、最小二乗法を使われているか。

大橋：単純な固溶体のスペクトルを得て、それと絵あわせをする方法で、複雑なスペクトルは解釈している。