

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19740325

研究課題名 (和文) ヒ素鉱物の結合状態の変化と構造安定性に関する研究

研究課題名 (英文) Study on variations of bonding character and structural stability in arsenic minerals

研究代表者

興野 純 (KYONO ATSUSHI)

筑波大学・大学院生命環境科学研究科・講師

研究者番号：40375431

研究成果の概要：ヒ素は自然界には+5 から-3 までの幅広い酸化状態の化学種として存在している。本研究ではヒ素鉱物の結合状態の変化と結晶構造に関する研究を行った。As<sup>5+</sup>のヒ素酸化物は、強固な単位であるヒ素酸塩(AsO<sub>4</sub>)がその結晶構造の骨格となり非常に幅広い構造多様性を作り出している。一方、As<sup>0</sup>の硫化ヒ素鉱物は、容易に As-S-As 結合を変化させ相転移を引き起こしている。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	0	1,600,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	300,000	2,900,000

研究分野：鉱物学

科研費の分科・細目：地球惑星科学, 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：ヒ素, ヒ酸, ヤーンテラー効果, 硫化ヒ素, 共有結合, 分子性結晶, 相転移

## 1. 研究開始当初の背景

ヒ素(As)は、現在世界的に最も問題になっている有害元素であると言って良い。海外では、インド、バングラデシュでヒ素汚染が深刻な問題となっており、内モンゴルなどの地域でも高濃度のヒ素汚染が報告されている。日本でも、ごく最近、2003 年に茨城県神栖町で旧日本軍の化学兵器由来と考えられる有機ヒ素化合物によるヒ素中毒が確認された。このような背景から、地球環境問題としてのヒ素の研究は、近年、世界中の地質学者、地球化学者、鉱物学者、地球環境学者、生物学者等の間で盛んに行なわれている。これらの研究によって、これまでに多くの成果が挙げられ、ヒ素汚染の原因もかなり解明されてき

ている。しかし、このような地球環境問題を扱った研究の多くは、その研究対象地域での集中的な観測と解析が中心であり、そのため、「そこで何が起きたか」という問いについては一定の理解が進んでも、「なぜ起きたか」、「どのように起きたか」などの根本的な問いに対しては、まだ十分な答えを用意できないことがほとんどである。

## 2. 研究の目的

本研究の目標は、自然界に存在する様々なヒ素鉱物の物理化学的特性を、合成実験、分光学的実験、化学分析、結晶学的分析等を通じて捉えることによって、ヒ素鉱物の化学形態別の特

徴を把握し、ヒ素鉱物の鉱物特性の基礎データの拡充を図り、自然環境中におけるヒ素の挙動をより深く理解することである。

これまでの研究から、ヒ素汚染の主な原因は、本来不溶性であるヒ素鉱物のうち、細粒となったものが水に含まれるか、あるいは酸化されて、水に可溶性酸化物である  $\text{AsO}_3^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$  となることで、無機ヒ素 ( $\text{As}^{3+}$ ) として水環境中に溶出しているためであることが明らかになった。しかし、溶出源は何であるかといった問題等については今のところ十分な解答が得られていない。自然界において、ヒ素鉱物は、他の鉱物にはほとんど見られない極めて得意な特性を持つものが多い。その理由は、ヒ素がもつ元素特有の性質からである。5族元素であるヒ素は、+5 から -3 までの幅広い酸化状態を持ち、イオン結合から、共有結合、金属結合、ファンデルワールス結合までの多様な結合種を作る。右図に、ヒ素鉱物の主な結晶構造を示した。酸化ヒ素 (Arsenolite) や硫化ヒ素 (Realgar) は共有結合による分子結晶を形成し、ヒ酸化物の Austinite や Scolodite では、ヒ素は 4 配位のイオン結合を形成する。一方、Lollingite や Arsenopyrite 等のヒ化物では、ヒ素は金属原子の配位子となって、陰イオンとしての役割を担っている。このように、自然界においてヒ素鉱物は容易に酸化状態や結合形態を変化させ、様々な化学的振る舞いをする。つまり、地球環境を議論する上でも、ヒ素鉱物に関しては、それらを齊一的に扱うことは不可能であり、それぞれのヒ素鉱物の特性を十分把握し、慎重に議論することが必要となっている。

そこで本研究では、硫化物 ( $\text{As}^0$ ; 0価) とヒ酸化物 ( $\text{As}^{5+}$ ; 5価) の2種類のヒ素鉱物に焦点を絞り、次のような目標を掲げる。

- (1) 化学形態種ごとにヒ素鉱物の合成条件を調べ、ヒ素鉱物の自然環境下での生成環境を推定する。
- (2) イオン交換性、元素置換等の化学組成の変動と結晶構造変化の関係性を解明する。
- (3) ヒ素鉱物の結合状態の変化と自然環境での構造安定性に関する評価を行なう。

### 3. 研究の方法

本研究で標的としているのは、自然界に存在するヒ素鉱物である。その中でも本研究では、 $\text{As}^0$  (0 価) と  $\text{As}^{5+}$  (5 価) の原子価 (価数) 状態の硫化ヒ素とヒ酸化物に焦点を絞る。このように化学形態種別に分けてそれぞれのヒ素鉱物について物理化学的な性質を捉え、結合状態と構造安定性に対する評価を行なう。

本研究では、合成実験セクションと物理化学特性分析セクションの二つに分けて実験を行う。合成実験セクションでは、自然界に存在する硫化ヒ素、酸化ヒ素、ヒ酸化物を、乾式法、湿式法、水熱法、CVD 法によって合成する。そして、化学組成を変化させ、同族元素等を固溶させる実

験を行う。続いて、物理化学特性分析セクションでは、合成実験によって合成したヒ素鉱物に対して、慎重かつ精密に分析・解析を繰り返し、ヒ素鉱物の特性をより正確に理解する。分析方法としては、化学組成の決定には電子マイクロプロブ分析 (EPMA)、結晶構造の精密化には単結晶 X 線回折 (XRD)、原子間の結合状態の解析には赤外線/ラマン分光分析 (IR/Raman)、ヒ素の原子価の決定には X 線光電子分光 (XPS) を使用する。そして、これらの実験から得られたデータに基づき、ヒ素鉱物の化学組成変動と結晶構造変化の関係性について明らかにし、ヒ素鉱物の結合状態の変化と自然環境での構造安定性に関する評価を行なう。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{As}^{5+}$ (5 価) ヒ酸化物

Guanacoite ( $\text{Mg}_2(\text{Mg,Cu})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2$ )

Guanacoite は、2000 年に Kolitsch 等によってチリの El Guanaco 鉱山から発見された含水 Cu-Mg ヒ酸塩鉱物であり、その化学組成は  $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{Mg,Cu})(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2$  である。Guanacoite は、同じ含水 Cu-Mg ヒ酸塩鉱物の arhbarite  $\text{Cu}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$  や conichalcite  $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$  を共生鉱物として伴う。その鉱物名 “guanacoite” と化学組成は、国際鉱物学連合 (International Mineralogical Association 略: IMA) の新鉱物・鉱物名委員会 (Commission on New Minerals and Mineral Names 略: CNMNM) において、2003 年に承認された (IMA No. 2003-021)。Guanacoite は、澄んだ青色の柱状結晶として産出する。しかし、Guanacoite の化学組成や光学特性、結晶形態、結晶構造等、鉱物科学的な情報については、いまだに詳しく調べられていない。2004 年の新鉱物・鉱物名委員会 (CNMNM) の上述の新鉱物 Report (Burke and Ferraris, 2004) によれば、Guanacoite は、Akrochordite ( $\text{Mn,Mg}_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2$ ) と同形構造であると示されている。Akrochordite の結晶構造の特徴は、Mg と Mn を占有している M 席が、Mg を M(1)席、M(3)席の順に優先的に配置することである。Guanacoite において、その M 席の席占有特性はどのようになるのか、Guanacoite の結晶構造の精密化と合わせて、その結晶化学特性について研究を行なった。

2004 年に CNMNM が発表した Report (Burke and Ferraris, 2004) には、Guanacoite の化学組成は、 $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{Mg,Cu})(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2$  とされている。今回の化学分析の結果から、Mg と Cu の値をそれぞれプロットすると、それらの値はほぼ  $\langle \text{Mg}(\text{apfu}) \rangle = 5.048 - 1.023 \langle \text{Cu}(\text{apfu}) \rangle$  ( $R^2 = 0.949$ ) の回帰直線に乗る。これは、Guanacoite は  $(\text{Cu,Mg})_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2$  であることを示している。また、それぞれの組成範囲は、Mg が、2.939–3.395 apfu、Cu が 1.588–2.048 apfu であった。そして、今回の化学分析の平均

値は,  $\text{Cu}_{1.87}\text{Mg}_{3.13}\text{As}_{2.00}\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$  となった. しかし, 本研究で測定した分析値は, CNMNMN の Report に示されている Guanacoite の化学組成式  $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{Mg},\text{Cu})(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2$  の Mg と Cu の組成幅からは逸脱する結果になる.

Guanacoite の結晶構造は, 2004 年の CNMNMN Report (Burke and Ferraris, 2004) に述べられているように, 基本構造は Akrochordite ( $\text{Mn},\text{Mg})_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2$  と同形構造を形成している. このときの平均 As-O 結合距離は 1.688 Å であり, この長さは Akrochordite のそれとほぼ同じである. また, M(1)席は, 対称性の高い 6 配位を形成しており, M(1)-O 結合距離は 2.037-2.116 Å [平均 M(1)-O = 2.084 Å], M(2), M(3)席は, やや歪んだ 6 配位を形成しており, それぞれ, M(2)-O = 1.938-2.742 Å [平均 M(2)-O = 2.159 Å], M(3)-O = 2.021-2.166 Å [平均 M(3)-O = 2.088 Å] である.

席占有率の精密化の結果, M(1) =  $\text{Cu}0.168(1)\text{Mg}0.832(1)$ , M(2) =  $\text{Cu}0.851(1)\text{Mg}0.149(1)$ , M(3) =  $\text{Cu}0.000(1)\text{Mg}1.000(1)$  であった. つまり, M(1)席は Mg が優先し, M(2)席は Cu が優先し, M(3)席はすべて Mg に占有されている結果を示していた.  $\text{Cu}^{2+}$ 陽イオンは, 自発するヤーンテラー効果によって,  $\text{Cu}^{2+}$ 陽イオン周囲に伸長した正方両錐体(4 + 2)配位を構築することが知られている. Guanacoite の結晶構造では, M(2)席に最も Cu が占有された結果, 周囲の 6 つの酸素原子との結合距離が, 4 つの短い M(2)-O 結合 [平均 M(2)-O = 1.974 Å] と, 2 つの長い M(2)-O 結合 [M(2)-O(2) = 2.318, M(2)-O(1) = 2.742 Å] に分かれている.

Akrochordite では, Mg が完全に秩序配置せず, M(1)席, M(3)席に優先的に占有されるのみである. 今回, Guanacoite では, M(3)席の Mg が完全に秩序配置していることが確認された. このことは, Cu が M(3)席には決して配置されないことを意味している. つまり, M(3)席は M(1)席のよりもわずかに大きい多面体サイズであるにもかかわらず, ヤーンテラー効果を持つ Cu は, より小さくより多面体の歪が少ない M(1)席の方に優先的に配置されている. この事実からも, Cu が M(3)席には決して配置されないことが示される. したがって, Mg は M(1)席, M(2)席, M(3)席に配置され, Cu は M(1)席, M(2)席にしか配置されないことから, Guanacoite の化学組成式は, CNMNMN が既に示している化学組成式ではなく,  $\text{Mg}_2(\text{Mg},\text{Cu})_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AsO}_4)_2$  がより適当であると言える. また, この化学組成式の方が, 本研究の化学分析での組成範囲と平均値  $\text{Cu}_{1.87}\text{Mg}_{3.13}\text{As}_{2.00}\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$  にも良く一致している.

(2)  $\text{As}^0$  (0 価) 硫化ヒ素鉱物

鶏冠石( $\text{As}_4\text{S}_4$ )

鶏冠石は As-As 共有結合を持った  $\text{As}_4\text{S}_4$  分子性

結晶であり, 分子間はファンデルワールス結合である. さらに, 光化学反応によって鶏冠石からパラ鶏冠石に光誘起相転移する性質がある. 本研究の目的は, ヒ素の結合がどのように変化して鶏冠石からパラ鶏冠石に相転移するかを解明することである. 実験では, 原子マーカーとして Se を固溶した  $\text{As}_4(\text{S},\text{Se})_4$  分子性結晶を合成し, その単結晶構造解析を実施して  $\text{As}_4\text{S}_4$  分子特性を詳細に調べた. 昇華法によって  $\text{As}_4\text{S}_4$ - $\text{As}_4\text{Se}_4$  固溶体の良質な単晶を合成することに成功し, これによって全組成範囲の 44 個の単結晶試料に対して単結晶 X 線回折測定を行った. 単結晶構造解析の結果, Se 濃度の上昇とともに  $\text{As}_4\text{S}_4$  分子内の 4 つの S 席には連続的に Se が固溶されていくことが明らかになったが, Se はそのうち特定の原子席から秩序的に分配されていくことが判明した. これは,  $\text{As}_4\text{S}_4$  分子内の 4 種類の As-S-As 結合がエネルギー的に非等価であることを意味しており, 特定の As-S-As 結合では容易に Se と置換するのに対し, 特定の As-S-As 結合では置換しにくい性質があることを示している. つまり, 特定の As-S-As 結合はその結合が切断されやすいのに対し, 特定の As-S-As 結合はその結合が切断しにくい. 本研究で明らかになったこの性質は, これまで提案されている鶏冠石からパラ鶏冠石への  $\text{As}_4\text{S}_4$  分子相転移モデルと非常に良い一致を示し, これは鶏冠石の  $\text{As}_4\text{S}_4$  分子の普遍的な性質であると言える.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Atsushi Kyono, Molecular conformation and anion configuration variations for  $\text{As}_4\text{S}_4$  and  $\text{As}_4\text{Se}_4$  in an anion-substituted solid solution. *American Mineralogist*, 94, 451-460, 2009, 査読有り.
- ② 興野純, 鉱物表面状態に起因する化学組成の測定誤差. *岩石鉱物科学*. 37, 78-87, 2008, 査読有り.
- ③ Atsushi Kyono, Compositional variability and crystal structural features of guanacoite. *American Mineralogist*, 93, 501-507, 2008, 査読有り.
- ④ 興野純, 鶏冠石からパラ鶏冠石への光誘起相転移メカニズム. *日本結晶学会誌*, 49, 321-327, 2007, 査読有り.
- ⑤ Atsushi Kyono, Experimental study of the effect of light intensity on arsenic sulfide ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) alteration. *Journal of Photochemistry*

and Photobiology A: Chemistry, 189, 15-22, 2007, 査読有り.

[学会発表] (計 3 件)

- ① Atsushi Kyono, Effect of selenium incorporation on crystal structure of arsenic sulfide ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), XXI Congress of the International Union of Crystallography, 大阪, 2008 年 8 月 26-27 日.
- ② Atsushi Kyono, Effect of selenium incorporation on crystal structure and crystallization properties of realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), 日本地球惑星科学連合大会, 千葉, 2008 年 5 月 25 日.
- ③ 興野 純, 鶏冠石の光変質に与える光強度効果とバロ鶏冠石への相転移モデルの実験的検証, 日本地球惑星科学連合大会, 千葉, 2007 年 5 月 20 日.

[その他]

ホームページ等

[http://www.geol.tsukuba.ac.jp/~mineralogy\\_web/kyono\\_HP/index.html](http://www.geol.tsukuba.ac.jp/~mineralogy_web/kyono_HP/index.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

興野 純 (KYONO ATSUSHI)

筑波大学・大学院生命環境科学研究科・講師

研究者番号: 40375431

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし