

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目

結晶質相、非晶質・低結晶質相におけるハロゲン, 11, 15, 16 族元素の存在状態と原子レベル構造の解析、濃集過程・履歴の解読

熊本大学大学院自然科学研究科 理学専攻 地球環境科学講座

(主任指導 吉朝 朗 教授)

論文提出者 本宮 秀朋

主論文要旨

鉱物の化学組成には一定であるもの、あるいは固溶関係を示すものがある(結晶質相)。また、鉱物中には、化学組成式で表すことのできる元素の他に微量に含まれる元素も存在する。鉱物における各種元素の詳細な構造情報の獲得により、元素の固溶状態、化学結合性等が考察可能である。非晶質・低結晶質相においても、元素の化学的状态や配位環境に関する情報を得ることができる。この学位論文では、浅熱水性の金・銀鉱床の形成メカニズムを考察する前段階研究として、関連する元素の中で性質が似ている同族元素、あるいは結合の相性が良い元素どうしを考慮に入れて、11 (IB) 族元素の Cu, Ag, Au、15 (VB) 族元素の As, Sb、16 (VIB) 族元素の Te、17 (VIIB) 族 (ハロゲン) 元素の F にフォーカスして、最適かつ最新の分析・解析方法を用いて、多様な鉱物相の元素の詳細な情報を得ている。これらの元素を含む結晶質相の **prosopite** (水酸基を含むフッ化物)、**petzite** (金・銀・テルル鉱物) と非晶質・低結晶質相が存在する白亜紀-第三紀境界堆積物を研究対象として、主に単結晶 X 線回折法、XAFS (X 線吸収微細構造) 法を用いて精密構造・局所構造解析を行った。そして、特殊な原子、イオンの構造・状態の解明や(特に白亜紀-第三紀境界堆積物において)濃集過程・履歴の解読を目指した。本研究では、多様な鉱物相の成因を考察する重要な要素として、先行研究の再検討も含めて、多様な鉱物相における含有元素の詳細な振る舞いに関して新しい知見を得ることを目的としている。そして、金・銀鉱床の形成と金鉱物の濃集メカニズムについて議論するための基盤を作る。

まず、Ca, Al の水酸基を含むフッ化物である **prosopite** は、含まれる微量遷移金属イオンのため淡青緑色や淡赤色など様々な色を示す。雲母、魚眼石等、化学組成に F と OH を含む鉱物、OH イオンが F によって置換される角閃石等が存在するが、F と OH はイオン半径がほぼ同じであることから置換しやすく、鉱物の化学式中では(F,OH)として記されることも多い。しかし、詳細な F と OH 間の固溶状態や order-disorder の関係に関して議論した研究は少ない。**prosopite** の化学式は、 $\text{CaAl}_2(\text{F,OH})_8$ (e.g., *Giacovazzo and Menchetti, 1969; Young et al., 1997*)、あるいは、 $\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$ (e.g., *Pudovkina et al., 1973*)と表さ

れる。Pudovkina et al. (1973) は、*prosopite* の単結晶構造解析を行い、構造を精密化している。しかし、彼らは、可能な水素原子位置を決定しておらず、よって、水素結合の詳細や陰イオンの席選択について明らかではなかった。このように、*prosopite* は、その構造中の詳細な F と OH 間の固溶状態や order-disorder の関係に関して議論の余地があり、結晶化学的に興味深い鉱物である。よって、走査電子顕微鏡付属エネルギー分散型 X 線分光分析 (SEM/EDS) 法を用いて *prosopite* の化学組成を決定し、単結晶 X 線回折法を用いて詳細に水素原子位置を含む *prosopite* の結晶構造解析を行い、陽イオン席において一部置換する元素も含めて、これらに関して考察した。

結果として、*prosopite* の陽イオン席において、Al の一部が Cu と、Ca の一部が Sr と置換している試料が確認された。不純物の置換反応として、 $\text{Al}^{3+} + (\text{OH})^- \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ が考えられ、Cu のような遷移金属は鉱物の着色原因になっている。水素原子位置については、差フーリエ法を用いて残差電子密度ピークが現れる位置に決定した。その結果、*prosopite* 中の F⁻ と O²⁻ はそれぞれ F 席と O 席に規則分布している。ただ、化学分析と構造精密化から、(OH)⁻ 席への F⁻ の置換はわずかに起こるが、F 席への (OH)⁻ の固溶は生じないと考えられる。よって、*prosopite* の化学構造式は、 $\text{CaAl}_2\text{F}_4[(\text{OH})_{4-x}\text{F}_x]$ ($x = 0.0\text{--}1.0$) として表されることを新たに提案した。

次に、金を主成分とする鉱物に関して、自然金 (Au) 以外では例えば、*calaverite* AuTe_2 , *sylvanite* $(\text{Ag,Au})_2\text{Te}_4$, *krennerite* $(\text{Au,Ag})\text{Te}_2$, *petzite* Ag_3AuTe_2 といった鉱物が産出する。金と銀は、化合物 (鉱物) 中で組成幅の広い固溶体を作る。金鉱物は、しばしば Sb, Bi, Se, Te といった元素を含んでおり、いくつかの Au と Te あるいは Sb の化合物が知られている。Au-Te 系鉱物では、*calaverite* や *sylvanite* のように単純な化学式で表されるが、その結晶構造は常温常圧下では incommensurate (非整合) 構造を示し、複雑である (Schutte and Boer, 1988; Pertlik, 1984; Reithmayer et al. 1993; Bindi et al., 2009)。*calaverite* AuTe_2 は固溶体の端成分において、高压条件下でのみ周期性、規則性構造となる (Reithmayer et al., 1993)。

petzite は、鉱脈型金鉱床でテルル化物に伴う。また、*coloradoite* HgTe や *hessite* Ag_2Te と共生し、それらに intergrowth (連晶) として産出する (Frueh, 1959)。Thompson (1948; 1949) は、*petzite* は、区別された規則的な位置に Ag 原子と Au 原子が配置されていることを示唆する明確な Ag-Au 比を持つ化合物であることを示している。それは *calaverite* や *sylvanite* とは異なり、3次元の周期性、non-modulated (非変調) 構造に対応している。

ここでは、*petzite* の単結晶試料の精密構造解析を行い、Au と Ag の order-disorder の関係のような構造の詳細と各元素の各々のサイトにおける席選択性、結合状態の特徴を明らかにする。また、Debye 温度を決定し、物性の予測を試みた。さらに、XAFS 法を用いた解析、特に吸収原子の価数、配位原子種や構造のゆがみ等の情報が得られる XANES (X 線吸収端近傍構造) スペクトル解析によって各元素の化学結合性を考察する。

単結晶試料の精密構造解析から、本研究では先行研究の内容を確認したが、絶対構造は先行研究の Chamid et al. (1978) の旧モデルに関して対称 (鏡像関係) である。Au L_{III}-edge XANES スペクトル解析より、*petzite* の Au の化学結合は他の金鉱物のそれよりも明白に

メタリックな特徴を持つ。また、Te L_{III}-edge XANES スペクトル解析より、petzite の Te の化学結合は部分的にイオニック特徴を示し、その原子価はメタリックと陰イオンの中間である。そして、petzite の Au, Ag, Te の、Debye-Waller factor を用いて見積もられた Debye 温度 θ_D は、それぞれ 73.3, 101.1, 108.5 K である。Debye 温度 θ_D は、petzite の硬さと脆弱さに対応している。

そして、非晶質・低結晶質相が存在する研究対象については以下の通りである。

約 6550 万年前の中生代白亜紀と新生代古第三紀の地質年代境界 (K-T 境界あるいは最近では K/Pg 境界) では恐竜等の生物の大量絶滅のイベントがあったことが知られている。Alvarez et al. (1980) は、Stevns Klint in Denmark と Gubbio in Italy の K-T 境界堆積物において地殻中にほとんど存在しない Ir が異常濃集している事実より、生物の大量絶滅の原因は隕石衝突時、そして、その後一定期間の地球規模の環境変化によるものであると革新的な提案をした。その後、この Ir が異常濃集している K-T 境界堆積物層は、深海底を含め世界各地 (例えば、Stevns Klint in Denmark, Gubbio in Italy の他、Caravaca in Spain, Woodside Creek in New Zealand 等) で発見されている。この境界堆積物中には Ir のような白金族元素の他に Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb といった元素も濃集していることが報告されている (Strong et al., 1987; Schmitz, 1992)。他に Au, Se 等も濃集しており、金の化合物について天然では Au-Sb 系 (Pt-As 系) 鉱物、また、Au のハロゲン化合物が存在するので、鉱床ではないが K-T 境界堆積物中で petzite 等の金鉱物の元素の結合の特徴が確認できる可能性がある。これを踏まえて金の濃集メカニズムにも関連して、Sb, As に焦点を当てた。非隕石起源によるところが大きいとされる Zn, As, Sb の起源、濃集過程に関して、火山活動に関する研究 (Officer and Drake, 1985) や海水中からの沈殿によるとされること (Gilmour and Anders, 1989; Schmitz, 1992) が報告されている。しかし、不明な点が多い As, Sb の起源、濃集過程の詳細な議論のためには、それらの元素が含まれる鉱物相やその形態を明らかにする必要がある。研究対象の Denmark の Stevns Klint の K-T 境界堆積層下部で Ir の含有量がピークである赤色堆積物中には、X 線粉末回折分析で同定困難な非晶質相や低結晶質成分が半分程度存在していると考えられる。Sb, As の含有量は ppm オーダーと微量であり、また、それらを含む鉱物相は非晶質・低結晶質の可能性もある。ゆえに、これらの元素の構造的情報を得るためには、長距離秩序を必要とせず、結晶質でなくてもよい試料に対して有効な XAFS 法を用いた解析が適している。よって、XAFS 法を用いて Sb, As の局所構造解析を行い、それらの化学的状態や配位環境に関する情報を得て、K-T 境界堆積物層中における Sb, As の形態および濃集鉱物相、また、濃集過程を議論した。結果として、K-T 境界堆積物の Sb K-edge XANES スペクトルの形状とケミカルシフト (threshold energy の比較)、また、同様に As K-edge XANES スペクトルの形状とケミカルシフトから、Sb, As とともに +5 価で酸化物を形成している。そして、両元素とも ferrihydrite (schwertmannite) 中の Sb と As と同様の局所構造を示す。また、Sb の XANES スペクトルと動径分布から、SbO₆ 八面体配位環境に置かれている。Sb は As と Fe イオンと共沈したと考えられ、(豊富な鉄水酸化物を生じている) K-T 境界堆積物の Sb と As は、沈殿作用と堆積作用を通して低結晶性の ferrihydrite (schwertmannite) に取り込まれていると考え

られる。Sb と As の局所構造は Zr, Ti の局所構造 (Tobase et al., 2015; Tobase et al., submitted) のように隕石衝突時の直接的な情報を残していない。K-T 境界堆積物の Sb と As の局所構造と濃集過程は、鉱床付近等の土壌環境のそれと同じである。しかし、汚染地域のように局所的ではなく、世界各地に広く分布している K-T 境界堆積物のような特殊な環境下では、Sb⁵⁺と As⁵⁺の異常濃集が隕石衝突噴出物由来の塵や灰の降下によって広く汚染された地球環境の指標の一つになり得る。

K-T 境界堆積物の Sb と As の濃集は、地表環境・酸化状態で起こっており、熱水が関与した鉱床の形成過程とは異なる。Au-Sb, Pt-As の結合は観測されなかった。金鉱物の鉱化作用を議論する上で、関係する高温の熱水からの温度低下、そして、酸化環境下への変化の解明に向けて、高温熱水中での錯イオンの研究が必要である。