

輝安鉱(Sb₂S₃)-輝蒼鉛鉱(Bi₂S₃)固溶体における不活性電子対効果の変化Structural variations in the stibnite - bismuthinite solid solution series (Sb,Bi)₂S₃

興野 純[1], 木股 三善[1]

Atsushi Kyono[1], Mitsuyoshi Kimata[2]

[1] 筑波大・地球

[1] Geoscience, Univ. of Tsukuba, [2] Institute of Geoscience, University of Tsukuba

【はじめに】

Sb³⁺と Bi³⁺は、不活性電子対効果によって配位環境に歪みを発生させる陽イオンである(Cotton & Wilkinson, 1987)。これらの陽イオンからなる代表的な鉱物である輝安鉱(Sb₂S₃)と輝蒼鉛鉱(Bi₂S₃)は、互いに同構造であり、連続固溶体を形成することで知られている(Springer & Laflamme, 1971; Springer, 1969)。この固溶体形成の原因は、天然ではSbとBiの揮発温度の差とされているが(Lueth et al. 1990)、実際の天然での産出は、輝安鉱-輝蒼鉛鉱固溶体はややBi側に偏ることも指摘されている(Ghosal & Sack, 1999)。一方、Sb³⁺とBi³⁺の孤立電子対による立体効果(不活性電子対効果)は、Bi³⁺よりもSb³⁺の方が顕著であることが報告されている(Makovicky 1981; Pfitzner & Kurowski, 2000)。従って、この歪みの効果の差異が、天然の輝安鉱-輝蒼鉛鉱の産出にも影響を与えている可能性が考えられる。しかし、これまで、この固溶体の連続的な結晶構造の変化について詳しい研究はなれておらず、さらに、不活性電子対効果の変化についても、実験的な検証についてはまだ行われていない。そのため本研究では、輝安鉱から輝蒼鉛鉱へ結晶構造変化の連続的な挙動を明らかにし、それによって不活性電子対効果の歪みによる変化を具体的に解明して、同時に不活性電子対効果がこの固溶体の天然での産出に与える影響を考察した。

【実験方法】

(Sb_{2-x}Bi_x)S₃ 固溶体(0 < x < 2)の合成は、出発物質として天然の輝安鉱(錫砥山、中国)と輝蒼鉛鉱(タフナ、ボリビア)を、目的とするモル比で調合し、それらを石英チューブに真空封入して、650-800 °Cの温度で、3-8日間加熱した。得られた単結晶は、イメージングプレートX線回折装置で測定した回折斑点から、結晶が双晶していないことを慎重に確かめ、その後、回折強度を測定した。回折強度測定後、単結晶を取り外し、EPMAで化学組成を正確に測定した。原子座標は直接法(SIR92)によって決定した。原子座標の精密化は、SbとBiが無秩序化配置していると仮定し、EPMAで測定した化学組成から席占有率の初期値を設定して、最終的にSb/Bi席占有率の精密化も行った。精密化は完全マトリックス最小二乗法(CLYSTALS)で行った。

【結果と考察】

構造精密化の結果、すべての結晶構造はR=3-6%に収束した。単位格子は、化学組成がSb側からBi側に变化するに従って、b軸が著しく伸長し、単位体積も明らかに増加していた。しかし、a、c軸は、明確な変化の傾向を示さなかった。また、3配位と5配位の陽イオン席に対して、孤立電子対を取り囲むような7配位の多面体を設定し、その配位環境の変化を調べた。その結果、Biの含有量の増加に伴い、孤立電子対の反対側のM-S結合距離は増加しているのに対し、孤立電子対側のM-S結合距離は減少していく傾向を示した。これによって、今回の固溶体で、単位格子のb軸が増加している現象は、孤立電子対の反対側で連続的に伸長するM-S結合が、直接原因であることが明らかとなった。一方、単位格子のa、c軸がはっきりとした変化を示さなかった理由としては、伸長するM-S結合と収縮するM-S結合が、a、c軸方向には共存しているためであると考えられる。また、孤立電子対側のM-S結合の収縮は、Bi³⁺陽イオンの方が、Sb³⁺陽イオンよりも立体化学的效果が小さい(Makovicky 1981; Pfitzner & Kurowski, 2000)ことを示すものである。さらに、S-M-S結合角度は、Biの増加に伴い、孤立電子対の反対側で、その角度が減少しているのに対し、孤立電子対側で増加していた。また、多面体の重心位置と実際を中心陽イオン位置との距離(偏心距離)は、SbからBiに移るにつれて著しく減少していた。従って、これは、Sb³⁺からBi³⁺へ変化するに従い、孤立電子対の不活性電子対効果が影響を及ぼしている空間が、長楕円形から短楕円形に変化していることを示しているものである。

また、Sb/Bi組成比が、ややBi側に偏ったところで、斜方晶系(Pnma)から三斜晶系(P-1)に相転移している相が確認された。これは、不活性電子対効果の緩やかなBi³⁺陽イオンが主体となり構成している結晶構造中に、それが顕著なSb³⁺陽イオンが混在することにより、その効果がBiの配位環境では許容できなくなるため相転移を発生させていると思われる。また、この三斜晶系の領域が、天然で産出する固溶体組成の主要領域を形成している組成範囲(Ghosal & Sack, 1999)と一致していることも明らかになった。