

CaCu(AsO₄)(OH)、コニカルコ石の水素位置・構造ひずみと関連鉱物の結晶化学

Crystal chemistry of conicalcrite and adelite group minerals: hydrogen atom position and structural deformation

酒井 俊輔 [1]; 吉朝 朗 [2]; 杉山 和正 [3]; 宮脇 律郎 [4]

Shunsuke Sakai[1]; Akira Yoshiasa[2]; Kazumasa Sugiyama[3]; Ritsuro Miyawaki[4]

[1] 熊本・理・地球科学; [2] 熊本大・理; [3] 東大・理・地球惑星; [4] 国立科学博物館・地学研究部

[1] Dept. Earth Sci. Kumamoto Univ.; [2] Sci., Kumamoto Univ.; [3] EPS, The University of Tokyo; [4] Department of Geology, National Science Museum

Conicalcrite CaCu(AsO₄)(OH) は酸化帯中に褐鉄鉱などの二次鉱物として広く産出する鉱物である。一般式 ABXO₄(OH) で表せるアデライト族に属し、陽イオン A を Ca や Pb、陽イオン B を Zn, Mg, Fe, Co, Ni, Cu、陰イオン X を As, P, V で置換することにより同形鉱物を形成することが知られている。

Conicalcrite の結晶構造は Qurashi and Barns (1963) で初めて斜方晶系、空間群 P212121 と決定され、格子定数については Radcliffe and Simmons (1971) によって $a = 7.393$, $b = 9.220$, $c = 5.830$ Å と精密化された。その構造は AsO₄ 四面体、CuO₄(OH)₂ 三方両錐体、CaO₆(OH)₂ 正方逆プリズムの三種類の配位多面体から形成され、CuO₄(OH)₂ 三方両錐体が稜共有し形成する一次元鎖状構造を AsO₄ 四面体、CaO₆(OH)₂ 正方逆プリズムの結合によって三次元構造を形成すると報告された。

しかしながら水素原子の座標は明らかにされておらず、Conicalcrite を構成する AsO₄ 四面体、CuO₄(OH)₂ 三方両錐体、CaO₆(OH)₂ 正方逆プリズムの歪みについての詳細な報告はなされていない。このため本研究では X 線回折法を用いて Conicalcrite の構造精密化を行い、水素原子位置、及び結晶構造の検討について行った。

検討の結果、水素原子の座標を差フーリエ図、Bond valence sum 法から明らかにし、結晶構造の歪みは Jahn-Teller 効果と水素結合に起因することを明らかにした。この歪みにより、一次元鎖状構造を形成する Cu₄(OH)₂ 多面体中の Cu 原子は、互いに近接した配置をとる。これは Spin-Peierls 物質である CuGeO₃ 中の、一次元鎖状構造を形成する CuO₆ 八面体の Cu 原子配置がとる特徴によく似ており、Conicalcrite において Spin-Peierls 転移など、Spin-Peierls 物質に特有な現象が起こる可能性が期待される。

同形鉱物の比較からは、アデライト族の鉱物において結晶構造の歪みに多様性が存在することが認められた。特に Duftite PbCu(AsO₄)(OH) では Jahn-Teller 効果による歪みが Conicalcrite とは大きく異なる。このため Duftite においては Conicalcrite とは異なる磁気的性質が見出せる可能性が示唆される。しかしながら、Conicalcrite に期待されるような Spin-Peierls 転移の可能性は極めて低いと考えられる。今後、Conicalcrite とともに、磁性測定を行うことは新たな磁気的性質を持つ物質の発見に有用である。