

鶏冠石の光変質に与える光強度効果とパラ鶏冠石への相転移モデルの実験的検証

Influence of light power density on realgar alteration, and the experimental verification of the phase transformation model

興野 純 [1]

Atsushi Kyono[1]

[1] 筑波大院・生命環境・地球進化

[1] Earth Evolution Sciences, Univ. of Tsukuba

http://www.geo.tsukuba.ac.jp/Mineralogy_Web/index.htm

はじめに

ヒ素 (As) は自然界において多様な化学的挙動を示す元素として知られ、価数も幅広く変化し、結合状態も容易に変化する。硫化物である鶏冠石 (As_4S_4) には、光によって多形のパラ鶏冠石に相転移するという性質がある。ところが、チリの Pampa Larga からは、20 年以上太陽光に曝されていても未変質な鶏冠石が存在しているという報告がある (Clark, 1970; Douglass et al., 1992)。また、鶏冠石は蛍光灯の光を照射しても数ヶ月間は未変質のままである (Douglass et al., 1992)。したがって、鶏冠石に光変質を起こす光強度には、あるしきい値が存在している可能性が示唆される。そこで、本研究では、非常に微弱な白色光を鶏冠石に照射し、その変化を観察して、光変質に対する光強度のしきい値の有無について検証を行なった。

一方、光相転移プロセスにおいて、鶏冠石からパラ鶏冠石への As_4S_4 分子の構造変化メカニズムは、演者等の研究によって、昨年そのモデルが提案された (Kyono et al. 2005)。最近、そのモデルに関する実験的な検証が他の研究グループによっていくつか行なわれている (Bonazzi et al. 2006; Ballirano et al. 2006)。本研究では、彼等よりもより直接的な方法を使って、そのモデルの正当性を証明する実験を行ったので、その結果も併せて報告する。

実験方法

実験には、ネバダ州 Getchell 鉱山の光変質を受けていない純粋な鶏冠石を用いた。光化学反応は結晶最表面の状態が敏感に反映されるため、実際に実験に使用する結晶には、塊状の結晶を砕いて数百 μm サイズの破片し、表面をアセトン、エタノールで十分に洗浄したフレッシュなものを使用した。鶏冠石は、単結晶四軸 X 線回折装置によって回折強度を測定し、測定後、一定時間鶏冠石に光を照射した。光源には、石英-タングステン-ハロゲンランプ (Philips) を使用し、光強度は、 $30\text{W}/\text{m}^2$ 、 $10\text{W}/\text{m}^2$ 、 $5\text{W}/\text{m}^2$ の 3 種類であった。実験中は、光変質を避けるため回折装置全体を暗幕で完全に覆っている。また、照射光源の放射強度の測定は、分光放射計を用いて行い、光照射を開始する直前に毎回測定を行っている。光変質完了の目安としては、光変質によって非晶質化が進み、格子定数測定の 25 個の反射の回折強度が減少して、検出不明瞭となる反射が 5 個を超えた段階とした。

結果と考察

鶏冠石の光変質における照射する光強度と時間の関係については、これまでの実験では、Bonazzi et al. (1996) が、 $700\text{W}/\text{m}^2$ の強度の光を照射し、7 時間後に相転移したことを確認している。また、Bullen et al. (2003) は、 $100\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射して、24 時間後に相転移したことを確認した。本研究では、彼等の実験よりもはるかに弱い光を使用し、その変化のメカニズムをよりゆっくり正確に捉えることを念頭に置いた。実験の結果、照射する光強度と光変質の時間の関係は、光強度が $30\text{W}/\text{m}^2$ のときに 52 時間、 $10\text{W}/\text{m}^2$ のときに 264 時間、 $5\text{W}/\text{m}^2$ のときに 636 時間であった。これらの結果から、光強度を x 、光変質までの時間を y とすると、結晶性の減衰曲線は次のようなる。

$$y = e^{a/x^b}; a = 6.480, b = 0.7491, R^2 = 0.9990 \dots (1)$$

今回の実験では明確なしきい値は確認できなかったが、(1) の式から $1\text{W}/\text{m}^2$ の光強度の場合には、光変質には約 8ヶ月の時間が必要であることが分かった。

一方、演者等が発表した鶏冠石からパラ鶏冠石への相転移メカニズムでは、 As_4S_4 分子中の As-As 結合が一端解離し、一時的に As-S-As 結合となって As_4S_5 分子が形成されるモデルを提案している (Kyono et al. 2005)。今回の実験の中で、 $5\text{W}/\text{m}^2$ の微弱な光を照射して、光変質をゆっくりと起こさせた場合に、それぞれの回折強度の変化を詳しく調べると、As-As 結合を横切る結晶面の (261) や (361) 反射は、他の回折反射の強度変化に比べて、急激に強度低下する現象が共通して観察されることが明らかになった。このことは、 As_4S_4 分子中の As-As 結合が実際に解離していることを示す証拠であり、昨年提案した相転移モデルの妥当性を裏付けるものであると言える。

参考文献

A. Kyono, M. Kimata, T. Hatta, Am. Miner. 90 (2005) 1563-1570.

P. Bonazzi, L. Bindi, G. Pratesi, S. Menchetti, Am. Miner. 91 (2006) 1323-1330.

P. Ballirano, A. Maras, Eur. J. Miner. 18 (2006) 589-599.