

鉱物の色

化学研究部 副部長 高 2 吉田 悠真

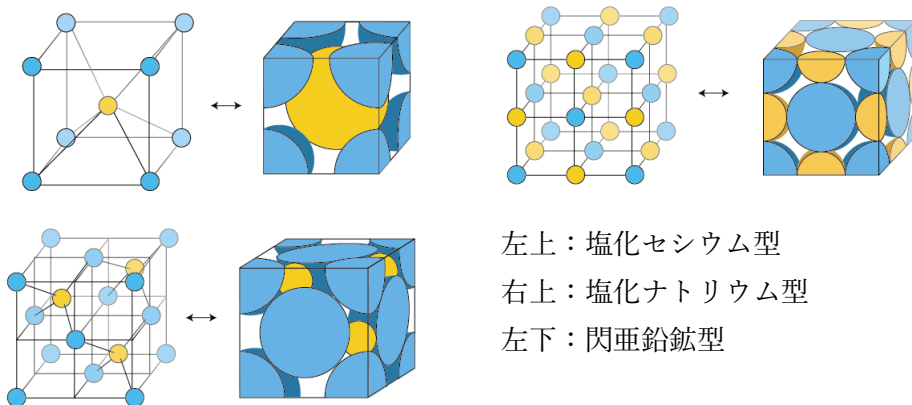
§0 はじめに

化学と地学の間にあるテーマを選んでほしいというオファーが来たときに、既にテーマが絞られました。天体系なら化学ではなく物理でしょう。それ以外で、かつ純粋な化学で説明できそうなものを探した結果、鉱物の組成・構造という結論に至りました。その中で最も親しみやすそうな「鉱物の色の由来」について取り上げます。

白黒印刷じゃなかったらかなり美しい部誌にできたんですがね

§1 鉱物の結晶構造

鉱物の結晶構造にはたくさんの種類があり、主に「組成式」と「イオン半径」により決まります。AX という組成式で表される鉱物(例えば $A=\text{Na}$ 、 $X=\text{Cl}$ で NaCl (岩塩)になる)の構造は大きく分けて塩化セシウム型(Cesium chloride)、塩化ナトリウム型(Sodium chloride)、閃亜鉛鉱型(Sphalerite)に分けられます。それぞれの構造は以下の通りです。



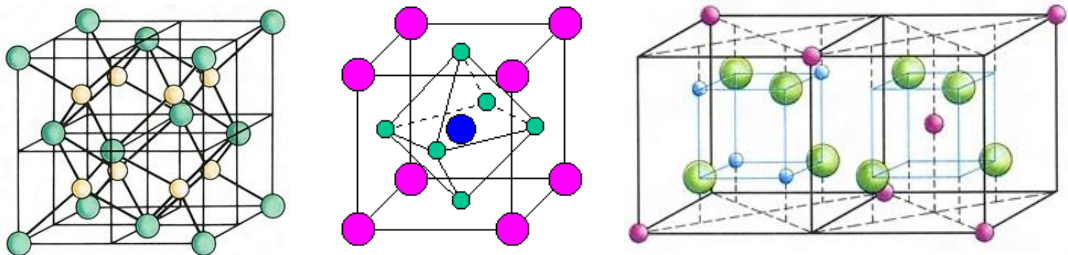
ここでそれぞれの構造中において、球(イオン)の大きさの比が違うことに気づきます。塩化セシウム型は中心のイオンと角のイオンの大きさがほぼ等しく、閃亜鉛鉱型は大きなイオンの中に小さなイオンが埋もれています。また、塩化セシウム型の中心のイオンは8つのイオンに接していますが、閃亜鉛鉱型の小さなイオンは4つしか接していません。A イオンは正電荷、X イオンは負電荷を帯びているので、一般に A と

X が接すれば接するほど安定化するのですが、閃亜鉛鉱型のイオンのように大きさがかなり違う 2 種類のイオンの組み合わせだと、塩化セシウム型になろうとしても(X イオンは A イオンより大きいものとして)X イオン同士が接してしまいます。つまり負電荷同士が接してしまって逆に不安定化してしまうので、仕方なく閃亜鉛鉱型になっているのです。

例えば岩塩(Halite、NaCl)は Na^+ と Cl^- で構成されます。 Na^+ の半径は 102pm、 Cl^- の半径は 181pm です。この大きさの比だと塩化ナトリウム型が最も安定になります。

他にも AX_2 で表される鉱物は**螢石型**(Fluorite、螢石は CaF_2)、 ABX_3 で表される鉱物は**ペロブスカイト型**(Perovskite、ペロブスカイトは CaTiO_3)、 AB_2X_4 で表される鉱物は**スピネル型**(Spinel、スピネルは MgAl_2O_4)といった構造をとります。

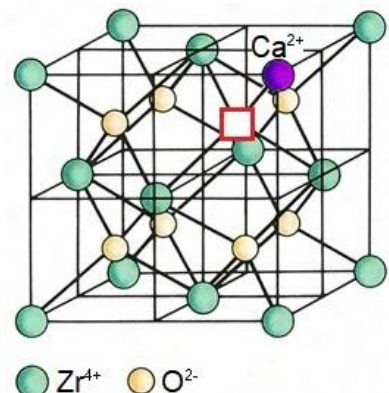
(下の図は左から順に螢石型、ペロブスカイト型、スピネル型)



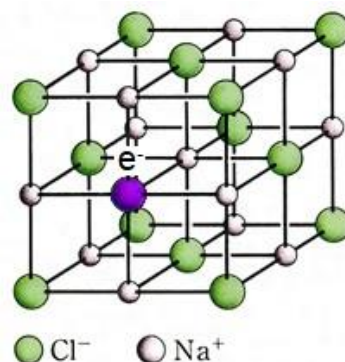
§ 2 鉱物の欠陥

§ 1 で鉱物の結晶構造についてお話しましたが、自然界で鉱物が形成されるときには結晶中に意図しないイオンが取り込まれたり、イオンが抜け落ちたりすることがあります。ここではイオンの抜け落ち、すなわち**欠陥(defect)**について説明します。

酸化ジルコニウムは ZrO_2 の組成をもち、 Zr^{4+} と O^{2-} で構成される螢石型の結晶です。ここで Zr^{4+} が 1 つ Ca^{2+} に置き換わると、電荷の釣り合いを保つために O^{2-} が 1 つ空になります(右図の□で囲った箇所)。つまりこれは金属イオン(Zr^{4+})の一部が電荷の異なる金属イオン(Ca^{2+})に置き換わることで生じた欠陥です。また、岩塩を金属ナトリウム蒸気中で加熱すると、岩塩の結晶に過剰な Na^+ が取り込まれ、 Cl^- が不足し



ます。この時 Cl^- が不足して生まれた空白に金属ナトリウム蒸気由来の電子そのもの(e^-)が入り込みます(右図)。この電子を **F 中心(F-center)**といいます。F 中心は特有の色を生み出します。例えば NaCl はオレンジ色、 KCl は紫色、 KBr は青緑色になります。



§3 鉱物の色

ここでやっと本題です。一応宝石の写真を載せていきます。白黒でかなしいことになるとは思いますが、それでも文字だらけよりは読みやすいと思いました。

ルビー(Ruby、赤)は**コランダム(Corundum)**の一種で、主成分の組成式は Al_2O_3 です。この Al^{3+} が Cr^{3+} に置き換わることで赤色を呈します。 Al^{3+} と Cr^{3+} の電荷は等しいので欠陥が生じるわけではなく、イオンが入れ替わる形になります。 Al^{3+} と Cr^{3+} はイオン半径が似ていて、 Al_2O_3 も Cr_2O_3 も同じ結晶構造をもつため、容易に入れ替わることができるのです。ちなみにコランダムは Al^{3+} が 2% ほど Cr^{3+} に置き換わるとルビーになります。



ルビー

このようにイオンが入れ替わって呈色する鉱石は他に**エメラルド(Emerald、緑)**、**ヘリオドール(Heliodor、黄)**、**アクアマリン(Aquamarine、水色)**、**ガーネット(Garnet、赤)**、**ペリドット(Peridot、黄緑)**などがあります。エメラルド、ヘリオドール、アクアマリンは**ベリル(Beryl)**の一種で、組成式は $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ です。エメラルド、ヘリオドールは Al^{3+} が Cr^{3+} や Fe^{3+} に、アクアマリンは Be^{2+} が Fe^{2+} に置き換わることでより呈色します。ここでエメラルドの Cr^{3+} は緑色に、ルビーの Cr^{3+} は赤色になっています。これは近くにある陰イオン(エメラルドでは SiO_3^{2-} 、ルビーでは O^{2-})の違いによる Cr^{3+} の状態の違いに由来しています。そしてガーネットは $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ の Mg^{2+} が Fe^{2+} に置き換わることで、ペリドットは Mg_2SiO_4 の Mg^{2+} が Fe^{2+} に置き換わることで呈色しています。



エメラルド



アクアマリン

続いては電荷の異なる金属イオンが入れ替わることで呈色する宝石です。例としてはアメジスト(Amethyst、紫)、イエローダイヤモンド(Yellow diamond、黄)、サファイア(Sapphire、青)などがあります。

アメジストは石英(quartz)、 SiO_2 の Si^{4+} が Fe^{3+} に置き換わっています。この状態では§2で述べたように空白ができるのですが、これが放射線を浴びると Fe^{3+} が Fe^{4+} に、または O^{2-} が O^\cdot になって空白を埋めます。ここで新しくできたイオンが紫色を呈します。アメジストを 450°C まで加熱すると電子が解放されて Fe^{3+} 特有の色になり、これはシトリン(Citrine、黄)と呼ばれます。逆にシトリンに放射線を当てるとアメジストに戻ります。イエローダイヤモンドはかなり面白いです。ダイヤモンドなので組成式はCなのですが、自然界には ^{12}C の他に ^{13}C や ^{14}C が存在します。この中で ^{14}C は放射性なのですが、それが β 壊変すると ^{14}N 、すなわち窒素になります。これに起因して黄色または青色を呈色します。

サファイアは少し特殊です。これはルビーと同じくベリルの一種なのですが、 Al^{3+} 2つ分が Fe^{2+} と Ti^{4+} の対に置き換わっています。つまり合計の電荷の差はないので空白は生じません。しかし、 Fe^{2+} から Ti^{4+} に電子が移動することに起因して青く呈色しています。実はルビーの赤色とサファイアの青色は全く種類が違います。「ベリル中の微量元素が Cr^{3+} か Ti^{4+} かによってのみ色が決まり、同じ理由で赤か青かに呈色する」と思われていた方も結構多いのではないのでしょうか。



アメジスト



イエローダイヤモンド



サファイア

そしてF中心によって呈色する蛍石もあります。蛍石(Fluorite、紫)、 CaF_2 がその例です。蛍石は本来 F^- が占有すべき場所が空白になりやすく、放射線を当てるとその空白に電子が入り込み、F中心となります。

蛍石も不純物による呈色を起こし、その時は紫以外に黄、緑、青などになります。希土類元素を不純物として含むものは蛍光を発します。但しこれが蛍石の名前の由来になったのではなく、加熱して光ることがその名の由来になっています。

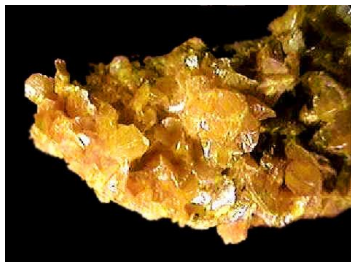


蛍石

もちろん主成分自体が色づいている鉱石もたくさんあります。例えば辰砂(Cinnabar、赤)、雄黄(Orpiment、黄)、燐銅ウラン石(Torbernite、緑)、藍銅鉱(Azurite、青)、チャロアイト(Charoite、紫)、ハッチンソナイト(Hutchinsonite、黒)などがあります。それぞれ組成式は HgS 、 As_2S_3 、 $8\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{K}(\text{Ca},\text{Na})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Pb},\text{Tl})_2\text{As}_5\text{S}_9$ です。



辰砂



雄黄



燐銅ウラン石



藍銅鉱



チャロアイト



ハッチンソナイト

§4 おわりに

今回はページ数が限られていることもあり、分かりやすさ重視・専門用語抜きで部誌を執筆してみました。「色の話してるのに電子の励起の話をしないとは」「マードルング定数がどうのこうの」「灘校の高難易度クオリティを味わいたい!」という感想を抱かれた皆様は是非、化学研究部で僕が執筆した部誌をお読みください!!!
最後になりましたが、ここまでお読みくださった皆様、ありがとうございました。

参考文献・画像引用

シュライパー・アトキンス無機化学(上) 第六版

Wikipedia <https://ja.wikipedia.org/wiki/> <https://en.wikipedia.org/wiki/>

イオン半径表 <http://research.kek.jp/people/hironori/nakao/lab/info/ionradii.html>

<https://juken-mikata.net/how-to/chemistry/ionic-crystal.html> <https://kotobank.jp/>