

誕生石の鉱物科学

— 12月 トルコ石 —

奥山康子¹⁾

誕生石に限らず宝石の世界では、色を愛でる、いわゆる「色石」が優勢です。このため、取り上げる石がどうして美しい色を出すのかという、専門的には「発色機構」が大きな関心事になります。宝石の発色には大きく分けて3つのタイプがありますが、最強(?)の発色機構は宝石を鉱物として成り立たせる主成分元素自体が発色の原因となるケースでしょう。このような発色を「自色」と呼ぶことは、本シリーズ第1弾である8月の誕生石「ペリドット」の解説で取り上げました。

ペリドットは、鉱物としてはマグネシウムに富むかんらん石で、純粋なマグネシウムかんらん石は無色ですが、同じグループの鉱物である鉄かんらん石成分が溶け込むことで、緑色を呈すると考えられています。つまり、自色といっても御本体の色ではないわけです。「まざりもののせいで色づいている」とケチをつける向きがあっても不思議ではありません。

この点、今月の誕生石「トルコ石」は立派なものです。化学組成は $\text{Cu}^{2+}\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (化学組成の表記は、Mandarino and Back, 2004による)。銅がなければトルコ石は成り立ちません。大切な主成分である銅の働きで、魅力的な「ターコイズ・ブルー」に輝きます(第1図)。そして銅が遷移元素であることが、発色の秘密なのです。

「遷移元素」とは、周期表の第3族から第11族を占める元素の総称で、すべて金属としての性質を持ちます(ただし、第12族元素までを遷移元素に含めることもある; 桜井(編), 1997)。遷移元素が出現するのは周期表の第4周期以降で、その特徴は第3周期までは使われなかったd軌道に電子が入ることにあります。第3周期は最大18個の電子を収容できるM殻を電子で埋めていくのですが、最大10個の電子が入るd軌道(3d軌道)はこの周期では使われず、3s軌道、3p軌道に順次電子が入ったNaからArまでの合計8個の元素で終わります。そして3d軌道には、次の第4周期で初めて電子が入るようになります。これは、M殻の3d軌道のエネルギーが第4周期で使われるN殻の4s軌道より高く、一方4p軌道より低



第1図 塊状のトルコ石標本。アメリカ合衆国産, 87g.

いことによります。このような不規則性のため、第4周期元素の電子配列は、Arを核にKが $[\text{Ar}]4s^1$ 、Caが $[\text{Ar}]4s^2$ とまずs軌道から埋まるものの、次の元素Scでは4p軌道ではなく3d軌道を使って $[\text{Ar}]4s^23d^1$ となり、以後、原子番号が増えるにしたがって3d電子が増えていくこととなります。こうして、一群の遷移元素が成立します。

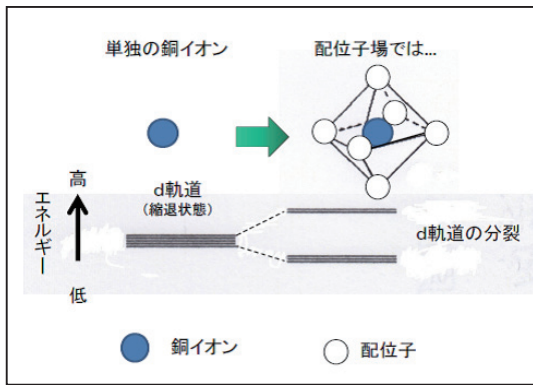
第4周期の遷移元素には、銅の他にも鉄やチタンなどよく知られた金属があります。これら遷移元素での電子配列は、4s軌道の電子との「入れ替え戦」があったりして、必ずしも原子番号順に規則的に変化するわけではありません。たとえばトルコ石にとって大事な元素「銅」の電子配列は、 $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ で、Caまで一度埋められた4s軌道に電子は1個しかありません。地質標本館の展示「元素の周期表」では、この様子についても解説がありますので、機会があったらご覧ください。

では、遷移元素の電子配列とそれらのイオンが様々な色を示すことに、どういう関係があるのでしょうか?

遷移元素を成り立たせるような電子配列が起きるということは、原子核のプラス電荷による電子の束縛が弱くなっていることを意味します。このため、遷移元素がイオンとなって何かほかのイオンと結びつき化合物を作ると、結びついた相手からもエネルギー的に影響されやすいこととなります。たとえば、2価の銅イオン Cu^{2+} は厳密に単独で存在すれば色を発することは無いのですが、化合物の

1) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード: 宝石, 誕生石, 自色, 遷移元素, d軌道, d-d遷移, 選択吸収, 配位子



第2図 配位子に囲まれた銅イオンでのd軌道の分裂を示す概念図。本図のように配位子6個が八面体状に銅イオンを囲む場合、縮退していた5つのd軌道はエネルギーの高い2軌道と低い3軌道に分裂し、両者の間でd電子の遷移が起きる。

中では第2図のように結びついた相手のイオンなどに囲まれて存在し、この状態では周囲からの影響を受けてしまいます。裸の銅イオンでは同じエネルギーであった(縮退している)d軌道が、高エネルギーのものと低エネルギーの物に分裂する(縮退が解ける)のです。ここで銅イオンを含む物質に光(可視光)が当たると、低エネルギーの軌道にいたd電子は光のエネルギーを吸収して高エネルギーの軌道に移ることができます。これが、d-d遷移という現象です。このため問題の物質を通ってきた、あるいは物質から反射されてきた光では、特定の波長(エネルギー)が吸収されてしまいます(選択吸収)。私たちの目に届く光は、吸収された成分を欠いた残りの部分となり、白色から偏り、すなわち色づいて見えるわけです。

第2図に示すような物質内部構造で、銅イオンを規則的な立体的関係で取り囲んでいる相手のイオンなどを「配位子」と呼びます。鉱物の結晶構造図では、酸素が配位子となる様子をよく見ますが、配位子は単原子のイオンとは限りません。トルコ石の場合は、八面体構造の上下の頂点に水分子、周りに4個の水酸基(OH)が位置し、中心に銅イオンが入る配置を取ります(白水・青木, 1989)。水溶液の中でも、銅イオンは単独で存在するわけではありません。塩化第二銅や硫酸銅などの水溶液での銅イオンは、水分子で囲まれた $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ という形態で存在し、銅イオンは極性分子である水の影響を受けてd軌道の変化をきたし、鮮やかな青色を呈します。ここで銅イオンが何色を示すかは、d軌道の分裂の程度によります。分裂したd軌道のエネルギー差次第で、吸収する光の波長も変わるからです。余談になりますが、 $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ に対して水分子を系統的に他の水溶性物質で置き換えることで、銅イオンが緑から青を経て紫色に至る多様な発色をする様子が、高校生の研究成果として公表されています(大阪府立三国



第3図 ナポレオン1世が妃マリー・ルイーゼに送った宝冠。たくさんのトルコ石とダイヤモンドで飾られている。スミソニアン博物館コレクション (Smithsonian Gem & Mineral Collections ホームページ <http://gimizu.de/sgmcol/> より)。

丘高校, 2012)。

遷移元素であり主成分である銅の働きで、魅力的な青色に輝くトルコ石。透明な結晶であればどれだけきれいでしょう。しかし肉眼的な大きさのトルコ石の結晶が見つかることは、まずありません。この鉱物はほとんど常に第1図のような塊状で産します。第1図のような緻密な塊は使いやすいのですが、細かな粒状で集まって、多孔質になることも珍しくありません。不純物(多くは2価および3価の鉄)によって緑色を帯びることもあります。雲一つない空のような曇りのないトルコ石は高級な宝石でしたし(第3図)、それは今でも変わりません。

文 献

- Mandarino, J. A. and Back, M. E. (2004) *Fleischer's glossary of mineral species, 2004*. The Mineralogical Record Inc., Tucson, 309p.
- 大阪府立三国丘高校 (2012) 銅(II)イオン溶液の変化。科学技術振興機構スーパーサイエンス・ハイスクール課題研究報告書, <https://ssh.jst.go.jp/research/show/637/> (2012/10/14 確認)
- 桜井 弘 (編) (1997) 元素 111 の新知識。講談社, 東京, 459p.
- 白水晴雄・青木義和 (1989) 宝石の話。技報堂出版, 東京, 190p.
- Smithonian Institute (1999) Smithsonian Gem & Mineral Collections, <http://www.gimizu.de/sgmcol/> (2012/10/14/ 確認)

OKUYAMA Yasuko (2012) Mineralogical science of birthstones — December: Turquoise —.

(受付:2012年10月19日)