研究報文

電子線照射による滑石、緑泥石及び白雲母の構造変化

Transformation of talc, chlorite and muscovite by
an electron bombardment

秋 月 瑞 彦 (Mizuhiko Akizuki)*

Abstract: In order to study the crystallographic relationship between parent (talc, chlorite and muscovite) and product structure, the transformation was carried out in stages within an electron microscope by condensing the electron beam. The process was monitored by electron diffraction.

In another experiment, these materials were heated slowly and rapidly in an external vacuum furnace. The results of the electron bombardment experiment and the heating experiment were then compared.

The enstatite obtained by electron bombardment of talc shows similar diffraction diagram with that obtained by slow heating of talc. On the other hand, the diagram differs markedly from that obtained by rapid heating of talc. The olivine crystal formed from chlorite by electron bombardment is larger than that formed from the same material by heating for 4 hours at 1000°C.

These results suggest that the transformation obtained by electron bombardment in the electron microscope are essentially due to ionization rather than heating.

This technique must be highly applicable to the identification of some clay minerals.

1. 緒 言

粘土鉱物の加熱による反応前後の結晶学的関係を調べる研究は 1950 年頃より緑泥石、カオリナイト、滑石などを含む多くの鉱物について行われ、又それらの研究結果をまとめた資料解説書も出ている (中平 1960, Brindley 1961, 1963)。最近電子顕微鏡内で電子照射により結晶構造を変化させ、それを同時に電子顕微鏡で観察する試みがなされている。例えば $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のそれぞれ MgO , CaO への変化 (Chatterji, et al. 1966), あるいは $\alpha\text{-BeO}$ の $\beta\text{-BeO}$ への変化 (Cowley 1966) などがある。

本論文は電子照射による滑石、緑泥石及び白雲母の構造変化の研究であり、反応前後の結晶学的関係を明らかにし、又電気炉内での加熱変化と比較するのが目的である。

滑石の電気炉内での加熱変化については Nakahira M. and Kato T. (1964) のくわしい研究がある。この実験では上昇温度を 30 分間に 100°C の割合で試料を加熱し、さらに一定温度に一定時間保った後空気で急冷し、これを電子顕微鏡下に観察して、次の関係を得ている。

$$\vec{a}_t (5.3\text{\AA}) // \vec{c}_e (5.2) // (110) \text{ crist}$$

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

(昭和 42 年 9 月 13 日受理)

$$\begin{aligned} \vec{b}_t (9.1\text{\AA}) // \vec{b}_e (8.8) \\ \vec{d}(001)_t (18.7\text{\AA}) // \vec{a}_e (18.2), \vec{c}_t^* // (111) \text{ crist.} \end{aligned}$$

ここに t は滑石 (talcl), e は頑火輝石 (enstatite) 及び crist はクリストバライト (cristbalite) である。頑火輝石の c 軸が滑石の a 軸と平行になるが、この頑火輝石の c 軸が一見他の2つの擬- a 軸とも平行になっている。これは事実その様に成っているものか、又はしばしば滑石は双晶をしているために頑火輝石の c 軸が擬- a 軸とも平行かの如き回折像に成るのかどうかは明らかでないとしている。

Mg-緑泥石は Brindlay and Ali (1950) によりくわしく調べられており、

$$a_c // bf, b_c // cf$$

の軸関係を得ている。ここに c は緑泥石 (chlorite) を、 f は苦土カンラン石 (forsterite) を表す。この変化の第一段階では緑泥石の滑石層は不変で、 $Mg(OH)_2$ 層の水酸基の $2/3$ が水となって放出される。温度を高めると、残りの水酸基と滑石層のそれとが脱水し、苦土カンラン石に変わる。又このカンラン石以外にスピネルと頑火輝石の相の生じることが見出されている。

Roy, R (1949) によると、白雲母は約 1000°C で崩壊して新しい結晶が生じるが、これは X 線回折ピークが不明瞭なため、スピネルか γ -アルミナかは同定できない。Eberhart J. P. (1963) によると、 1050°C に加熱した白雲母にはスピネル、 α -アルミナ、ムライト、リュウサイト及びトリディマイトが生じ、この内主な相はスピネルであるとしており、正三角形のスピネルの電子顕微鏡像及び電子回折像を得ている。

本研究にあたり、御指導を賜った大森啓一教授並びに長谷川修三助教授に深謝の意を表する。

2. 実験試料及び実験方法

滑石は和歌山県船戸の蛇紋岩中のもので、白色～淡緑色を呈し、葉片状～塊状である。緑泥石は長崎県西彼杵郡地方に産する Mg-緑泥石である。

白雲母は福島県石川産の羽根状雲母である。これは Akizuki (1966) 及び Nakahira (1966) により電子顕微鏡下に研究され、電子照射で転位の所にガス体の生じることが見出されている。

これらの試料より劈開面レプリカ法 (Akizuki 1966) で薄膜を作り、これを検鏡に用いた。使用した電子顕微鏡は日立 HU-11 型で、加速電圧 100kV、フィラメント電流 50mA であった。

まず薄膜を観察した後対物絞りを取り去り、原結晶の制限視界電子回折像を観察し、さらにコンデンサー絞りも抜き去り、大量の電子を試料に照射しながら、電子回折像にてその構造変化を観察した。又この変化を電気炉内での加熱変化と比較した。

3. 滑石の構造変化

1) 電子顕微鏡下の変化

制限視界電子回折にて双晶の含まれていない滑石片を選び出し (第1図A及びC)、次に蛍光板上をやや暗くしてコンデンサー絞りを抜き、その後徐々に明るくしていくと、滑石の回折像の間に新しい回折点が現われて、頑火輝石の回折像になる (第1図B)。このと

第1図 滑石の電子顕微鏡下での構造変化

A (滑石) と B (滑石と頑火輝石), C (滑石) と D (頑火輝石) ならびに E (滑石) と F (頑火輝石) はそれぞれ同一試料片での変化を示す。

き、滑石の回折像の一部と重なるが、滑石の特徴を示す回折強度はまだ変らないから、かなりの滑石が残っていることがわかる。又一層大量の電子を試料(第1図C)に照射すると、瞬間的に滑石の回折強度は変化し、ほとんど頑火輝石だけの回折像になる(第1図D)。頑火輝石の回折像はa軸を軸としてその方位に数度の乱れが生じていることを示している。滑石と頑火輝石の軸関係は下記の如く、頑火輝石のc軸は滑石のa軸及び2つの擬-a軸と、又頑火輝石のb軸は滑石のb軸及び2つの擬-b軸とそれぞれ平行になることがわかる。

$$a_t // c_e$$

$$\text{擬 } a_t // c_e$$

$$\frac{b_t // b_e}{\vec{d}(001)_t // a_e} \quad \text{擬 } b_t // b_e$$

電子照射により生じたものは一般に頑火輝石のみで、クリストバライトは現われない。又未変化の結晶片には転位や extinction counter が見られる (第1図E) が、変化後の結晶片像は全く均質になる (第1図F)。

コンデンサー絞りを入れた状態でも試料の 10% 程度を頑火輝石に変えることが出来るが、コンデンサー絞りを抜き去ると 90% 以上の結晶片が頑火輝石に変わる。滑石と頑火輝石とが共存している状態に照射強度を保ったならば、照射時間を長くしても、もはやそれ以上に頑火輝石の回折強度を増加させ得ない。さらに滑石を頑火輝石に変化させるためには、照射強度を一層大きくしなければならない。このときの変化は瞬間的に完了する。

この電子顕微鏡下での変化が照射による熱的变化か、電子の衝撃による力学的変化かを調べるために、電気炉内での熱変化と比較した。電子顕微鏡下の変化は真空中での急激なものであるから、これを考慮して、(1) 空気中での徐熱、(2) 空気中での急熱及び (3) 真空中での急熱の 3 つの実験を行った。

2) 空気中での徐熱による変化

上昇温度を 1 分間に 100°C の割合で加熱し、1000°C で 4 時間保った。このときの滑石と頑火輝石との軸関係は電子照射により得たものと同一であるが、回折点の乱れは少ない。この試料を弗酸で腐蝕し、カーボンレプリカ法で観察すると直径約 0.3 μ の球状頑火輝石が見られる。

3) 空気中での急熱による変化

1000°C に保った電気炉に滑石の粉末を入れて 1 分間加熱した後、空気中で放冷した。X 線ディフラクトメーターによると滑石は完全に頑火輝石に変わり、徐熱したものと同一グラフを示した。この試料を電子顕微鏡下に観察したところ、頑火輝石に似た回折像 (第2図B及びD) を得たが、頑火輝石の (0kl) における $l=2n+1$ の回折点は消える傾向にあり、さらに多くの場合 b^* 軸方向に回折点が伸びている。又結晶片には頑火輝石の c 軸方向に伸びをもつ線状模様が見られた (第2図A及びC)。この“線”の間隔は一定していないが、かすかに線状模様を示すもの (第2図A) から 300Å 程度の明瞭な間隔をもつもの (第2図C) までである。この線状模様は刃状転位の如く途中で消滅したり、2 本の線が接続して 1 本線になったりしており、さらに線と同方位に太い短冊模様が見られた (第2図A)。この試料を約 10% の弗酸で数分間腐蝕すると、線状模様に沿って溶けて繊維状の頑火輝石状結晶が残る。一般にこの頑火輝石状結晶の繊維軸は一方方向に揃っており、滑石の対称性から考えて、頑火輝石状結晶の c 軸が滑石の a 軸と平行になるが、滑石の 2 つの擬 a 軸には平行にならないものと思われる。

$$a_t // c_e,$$

又繊維状結晶の回転により、滑石の b 軸と頑火輝石の b 軸とは必ずしも平行ではない。

稀れに徐熱のときと同様に 3 方向に頑火輝石の繊維構造が向いていることもあるが、これは滑石の双晶の結果かもしれない。

さらにこの急熱試料を電気炉で 1000°C に 4 時間加熱したが、これ以上全く変化は現われなかった。

4) 真空中での急熱による変化

第2図 滑石の電気炉内での急熱による構造変化 (A~D)
と緑泥石の回折像 (E)
D は C の円内の回折像である。

真空中で急熱した後、これを電子顕微鏡下に観察したが、空気中での急熱変化と同じであり、真空度の影響は全く見られなかった。

4. Mg-緑泥石の構造変化

1) 電子顕微鏡下での変化

電子顕微鏡下の Mg-緑泥石 (第2図E) は強い照射と共に次の6種類の変化を示す。
(a) : スピネルの回折像が現われる (第3図A)。このとき緑泥石の回折像の一部が消え、脱水緑泥石になっているものと思われる。スピネルの (111) が緑泥石の (001) と平行

になり、且つスピネルの (440) が緑泥石の (060) とほぼ一致する。

(b) : (1) の試料にさらに強く照射するとオリビンの回折像が加わる (第3図B)。この回折像はやゝ乱れていることが多い。オリビンの方位は Brindley et al. (1950) の示したものと同じである。

(c) : 照射と共に (1) の過程を経ることなしにオリビンが生じる。このとき緑泥石の回折像は全く消えている。

(d) : 照射と共にオリビンが生じるが、その結晶方位は全く不規則である。

(e) : 照射と共に全く回折像が消え、非晶質になる。

(f) : 強く照射を行なっても全く回折像には変化がない。

これら6種類の変化の内どの変化が現われるかは予想することはできない。しかし、一般に厚い結晶片では (a)~(e) の何んらかの変化が見られる。オリビンの回折像を示す薄膜にはしばしば菱形のオリビンが生じており (第3図C及びD)、その大きさは一般に直径 0.3μ であるが、大きいものでは 1μ に達する。オリビンの長径及び短径はそれぞれ c 軸及び b 軸の方位にあり、規則正しい回折像を示す結晶片ほど菱形オリビンの方位も 120° の間隔で一定に揃っている。

2) 電気炉内での徐熱及び急熱による変化

空気中の電気炉で試料を 1000°C に3時間加熱すると、鋭い回折点をもつオリビンが得られ (第3図F)、その結晶方位は電子顕微鏡下で得られたものと同じである。この加熱状態ではまだ緑泥石の回折点が残っている。薄膜には小さいオリビンの結晶が見出されるが、電子顕微鏡下で生じたものと比較して極めて小さい (第3図E)。急熱するとオリビンの方位がかなり乱れるが、滑石のように繊維状になることはない。

5. 白雲母の構造変化

白雲母に照射を行うと気泡が多数生じ、この気泡が多く集まって不規則な縞模様になる。又時には菱形の模様になることがある (第4図Dの左側)。しかしこの模様の現われている所ではまだ完全に白雲母の回折像である (第4図A)。強く照射すると、小さいチラチラ輝いた斑点が現われ始める。このときの回折像は若干のスピネルの存在を示している (第4図B)。その後この斑点が消えると、濃淡のない膜が残る (第4図Dの右側)。この部分では完全に白雲母の回折像が消えており、スピネルのみが見られる (第4図C)。しかし結晶膜 (第4図D) にはスピネルの1つ1つの結晶は見出されない。又回折像はスピネルの (111) が白雲母の (001) と平行であり、且つスピネルの (440) が白雲母の (060) にほぼ一致することを示している。又これ以外に明瞭な (311) の回折点が見出される。スピネルの (311)、(220) 及び (111) などの回折点が同時に現われるのはスピネルの (211) 面が白雲母の (001) 面に平行になっていることを示すものである。しかし、(111) はあまり明瞭な回折点ではない。

6. 考 察

電子照射を行なうと、滑石が最も変化しやすく、次に緑泥石で、白雲母は変化し難い。電子顕微鏡下での結晶変化は照射により発生する熱によるものか、又は照射による力学的な効果によるものかは従来いくつかの議論がある。

第3図 緑泥石の電子顕微鏡下での構造変化 (A~D) と電気炉内での徐熱による変化 (E, F)
A はスピネル, B~F はオリビンである。D はC の暗視界像である。

金谷 (1955) の計算によれば、極く普通の照射によりコロジオン支持膜の温度は $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ に上昇する。少し強く照射すると融点 700°C 位の物質の微粒子を支持膜上で融解させることが出来る。又 Hall は R. C. A. の B 型電子顕微鏡 (加速電圧 60kV) で $10,000$ 倍の像を蛍光板上で十分容易に観察できる程度の明るさにしたときの温度を 150°C より低いと推定している。一方 Horne et al. (1962) は電子照射による AgI の融解時の温度は融点の 552°C には達しなく、むしろ入射電子線との強い相互作用で AgI は融解するものと考えている。Balmra et al. (1966) は brucite の電子照射による構造変化を観察し、これを真空中での熱変化と比較して、電子顕微鏡下での変化は主に熱による構造変化で、力学的照射効果は小さいと述べている。但し、この brucite の実

第4図 白雲母の電子顕微鏡下での構造変化

A は白雲母, B は白雲母とスピネル, C はスピネルの回折像である。又Dの左半分は白雲母で、右半分はスピネルに変化している。

験では加熱速度は考慮されていない。

電子照射によると滑石の急激な変化は電気炉で急激に加熱したものと比較して明らかに異なり、むしろ電気炉で徐々に加熱したものに似ている。又真空度はこの構造変化には無関係であった。これらのことは電子顕微鏡下での滑石の変化には力学的照射効果が重要な要素であることを示しており、照射によって発生する熱作用と共にこの力学的照射効果が大きく働き、脱水とイオンの移動が一度に行われて、頑火輝石に変化するものと思われる。

電子顕微鏡で反応前後の結晶学的関係を調べるのに、電気炉で加熱したのでは同一試料片の変化過程を見ることは出来ない。そのために多くの曖昧な点が残る。従って加熱装置を内蔵した電子顕微鏡を使用することが望ましいが、すべての顕微鏡が加熱装置をもっているとは限らない。そこでコンデンサー絞りを抜き去るこの簡単な作業で、電気炉にて徐熱したのと同じ脱水再結晶作用が得られる。又時にはこの瞬間的再結晶作用は緑泥石で見られるように、電気炉で何時間も加熱したのと同じ効果をもっている。

電子顕微鏡下の回折像では雲母、滑石、緑泥石、その他の粘土鉱物を同定することは困難である (Brindley et al. 1961) が、これらの鉱物に高密度の電子照射を行ない、試料の構造を変化させ得たならば、その鉱物の同定の範囲を狭めることが出来る。例えば照射

により頑火輝石に変化したならば、元の鉱物は少なくとも雲母や緑泥石ではなく、滑石や vermiculite など加熱により頑火輝石の生じ得る鉱物であることがわかる。

引用文献

- Akizuki, M. (1966), Dislocations in muscovite, Sci. Rept. Tohoku Univ. Ser. III, **9**, 485~496.
- Balmbra, R.R., Clunick, J.S. and Doodman, J.F. (1966), Topotactic dehydration of Brucite, Nature, **209**, 1083~1084.
- Brindley, G.W. and Ali, S.Z. (1950), X-ray study of thermal transformations in some magnesian chlorite minerals, Acta Cryst., **3**, 25~30.
- and Kimpe, C.De. (1961), Identification of clay minerals by single crystal electron diffraction, Am. Min., **46**, 1005~1016.
- (1961), The role of crystal structure in the dehydration reactions of some layer-type minerals, Jour. Min. Soc. Japan, **5**, 217~237.
- (1963), Crystallographic aspects of some decomposition and recrystallization reactions, Progress in Ceramic Science **3**, Pergamon Press, 1~55.
- Chatterji, S. and Jeffery, J. W. (1966), On the oriented conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to CaO , Min. Mag., **35**, 867~870.
- Cowley, J.M. (1966), Irradiation effects in beryllia and zinc oxide, Acta Cryst., **21**, 192~196.
- Eberhart, J.P. (1963), Étude des transformations du mica muscovite par chauffage netre 700 et 1200°C, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist, **86**, 213~251.
- Horne, R.W., McMorris, M.N. and Ottewill, R.H. (1962), Direct observation of imperfections in crystals, Interscience Publishers, 239~268.
- 中平光興 (1960), 粘土鉱物の加熱変化, 鉱物誌 **5**, 25~35.
- Nakahira, M. and Kato, T. (1964), Thermal transformations of pyrophyllite and talc as revealed by X-ray and electron diffraction studies, clay and clay minerals, **12**, 21~27.
- and Uda, M. (1966), Electron microscopic observation of dehydroxylated micas, Am. Min., **51**, 454~463.
- Roy, R. (1949), Decomposition and resynthesis of the mica, Jour. Am. Ceram. Soc., **32**, 202~210