研究報文

細倉鉱山産閃亜鉛鉱の電子顕微鏡による研究

Study of sphalerite from Hosokura mine by
electron microscope

秋 月 瑞 彦 (Mizuhiko Akizuki)*

Abstract: Thin films (110) of fibrous sphalerite from Hosokura mine were examined under the electron microscope.

It was found out that an axis of fibrous sphalerite is parallel to [111] and that many polysynthetic twins occur at right angles to the [111] axis. Because of the occurrence of these polysynthetic twins, the cleavage plane (110) was observed to occur parallel to the axis.

Many hexagonal and trigonal growth patterns were observed on the (111) plane of the crystals. This indicates that this fibrous sphalerite from Hosokura mine originally developed as a parallel intergrowth of fibrous fine-twinning sphalerite and wurtzite since it is generally known that crystals of ZnS showing hexagonal growth pattern grow as wurtzite and those that show trigonal pattern grow as sphalerite. X-ray diffraction pattern and electron diffraction pattern, however, did not show the presence of wurtzite in the specimen. It may be supposed, therefore, that the original wurtzite was transformed to sphalerite through geologic age.

The massive and fibrous sphalerite samples were heated in a vacuum silica tube, and were observed under electron microscope. The reaction trend of the thermal transition is as follows.

Cubic packing (%)	100		100>
Reaction trend	sphalerite	→ polysynthetic twinned	sphalerite→
		↙	↘
	66.6 50	50>	0<
→6H, 4H polytype		→ complex polytype	→ wurtzite

In thin films of heated specimen, many fine streaks of complex polytypes, twins of sphalerite and stacking faults were found.

The fibrous sphalerite with many twins was thought to be premonitory condition for the phase transition. The c[0001] axis of wurtzite formed from fibrous sphalerite coincide with the [111] axis parallel to the elongation of fiber.

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

(昭和43年1月18日受理)

1. 緒 言

ZnS は地質鉱物学的にも又結晶構造的にも極めて興味のある重要な結晶であり、種々の雑誌に多数の論文を見出すことが出来る。ポリタイプ、相転移など ZnS 結晶の構造及びその変化、並びに形態及び表面構造などに関する従来の研究をまとめてみた。また、細倉鉍山産の繊維状閃亜鉛鉱の成因については今まで十分には明らかでなかつたが、(110) 薄膜及び繊維状閃亜鉛鉱の (111) 成長面を電子顕微鏡下に観察し、その成因を明らかにすることが出来た。さらに閃亜鉛鉱のウルツ鉱への相転移について、加熱試料の薄膜を観察することから、興味ある事実を見出し得た。ここにこれらの結果を報告する。

本研究にあたり、終始御指導を賜わつた長谷川修三助教授に深謝の意を表する。また試料の採集にあたり御指導いただいた山岡一雄助教授並びに細倉鉍業所の方々に御礼申し上げる。

2. 従来の研究

ZnS 鉱物として等軸晶系の閃亜鉛鉱 (3C 型) と六方晶系のウルツ鉱 (2H 型) 及び若干のポリタイプ (3R (Koch 1958; Sasvari 1958), 4H, 6H, 15R (Fron del et al. 1950), 8H, 10H (Evans et al. 1959), 9R, 12R, 21R (Haus sühl et al 1963), 24H (Jahnke 1965)) が知られている。又最近気成長により得られた合成 ZnS 結晶にも多数のポリタイプが見出されており (Czyzak et al. 1962, Daniels 1966, Mardix et al. 1967, 1968, Brafman et al. 1967), 天然、合成を合すると 40 数種類にも達する。結晶層の積み重なり不整をもつものは X 線回折写真にて観察されている (Jagodzinski et al. 1948, Jagodzinski 1949)。閃亜鉛鉱の晶癖として最も良く結晶構造の特徴を現わしているのが 4 面体を基礎としたものである。時にはこの 4 面体の 1 面 (111) に [111] 双晶が繰り返えされて、六角柱状の結晶になることがある。伊藤 (1935) はこれはある意味でウルツ鉱と閃亜鉛鉱との中間体であると述べている。これは閃亜鉛鉱 (ABC ABC... 構造) が [111] の回転双晶 (ABCBA) をするならば、ウルツ鉱構造 (BCB) が生じるためである。又 Mitchell et al. (1954) はウルツ鉱を双晶した閃亜鉛鉱の特別な型と考えている。これは伊藤 (1938) の双晶空間群の考えでもあゝ。Müller (1952) は X 線の研究から、色々のポリタイプは閃亜鉛鉱とウルツ鉱とが種々の比で規則的に混じり合つたものと結論した。Smith (1955) 及び Short et al. (1959) は X 線による研究から各種のポリタイプと閃亜鉛鉱とが連晶していることを明らかにし、回折強度から閃亜鉛鉱の cubic packing の度合を算出している。

Buck et al. (1955) は閃亜鉛鉱を加熱すると 4 本の [111] 軸のうち 1 方向に格子が伸び、3R 相の生じることを見出した。Müller (1952) によると ZnS 結晶を 870~905°C で 10 時間加熱すると、2H, 4H, 6H 及び 15R のポリタイプが生じる。905°C 以上では 2H が主な相となる。この結果、870°C 附近が六方最密構造か立方最密構造かを決定する重要な温度である。一方、Hill (1958) は加熱による相転移をディフラクトメーターにより詳細に実験し、960°~1020°C の間では閃亜鉛鉱とウルツ鉱との平行連晶が安定で、特に 4H のポリタイプが安定相として存在できることを示した。Adamino et al. (1960) は 1020°C の転移温度以上で生成した結晶でも、ウルツ鉱だけ

からなるものは滅多に得られないことを強調している。Allen et al. (1912) は 250～350°C で ZnS 結晶を熱水合成し、生じた結晶がウルツ鉍であるか閃亜鉛鉍であるかは酸性度に関係し、酸性度が高いとウルツ鉍になりやすいことを見出している。この時代はまだ X 線回折法が一般に使用されておらず、同定は光学性によつた。一方 Corey, (1953) はこの熱水合成をくわしく再実験し、X 線で調べたところ、生成物は 100% 閃亜鉛鉍であつた。従つて ZnS 鉍物の生成環境を知る方法として考えられていた Allen 等の実験結果にはかなりの疑いが持たれる。

Daniels (1966) は c 軸方向にラセン成長したウルツ鉍が底面と平行な面で滑ることに よりポリタイプが生じ、さらに柱面上に条線が発生すると考えた。Singer (1963) は複屈折と積層不整とは無関係であると述べているが、Daniels (1966) 及び Brafman et al. (1967) は複屈折は 2H : 3C の量比に比例するとしている。閃亜鉛鉍の形態とその生成環境について Grigor'ev (1965) は次のように述べている。閃亜鉛鉍の形態としては主として {111} よりなる 4 面体並びに {110} よりなる 12 面体の 2 種類がある。4 面体は鉛一亜鉛の硫化鉍床に、即ち硫黄の環境に産する。この環境では硫黄原子の密な結晶面が一層重要な面であり、これは {111}、次に {100} である。一方 12 面体は菱鉄鉍一螢石一重晶石、鉛一亜鉛の鉍床、即ち硫黄の少ない環境に産する。この環境では Zn, S の種類にかかわらず、原子の最密な面 {110} が重要な面である。

閃亜鉛鉍やウルツ鉍はしばしば特異な形態を示すことがある。閃亜鉛鉍の結晶構造を保つてはいるが、形態は柱状又は繊維状であるものが見出される。細倉鉍山産繊維状閃亜鉛鉍はその代表的なものである。渡辺 (1941) は福島県富保金山産の閃亜鉛鉍を研究し、{111} 及び {110} よりなる閃亜鉛鉍が {111} の 1 面に平行な板状の単結晶を成し、或いはそれが更に 1 方向に伸びて柱状の単結晶となり、又はそれがスピネル式双晶を成して板に平行に反覆し、或いは斜め十字の透入双晶を形成している特異な閃亜鉛鉍を記載している。Roth (1954) は [1120] をラセン軸とするラセン状人工ウルツ鉍を気成々長より得ている。ラセンの曲面に垂直な (0001) 積層欠陥により生じた polygonization の結果、この特異な形態が出来たと考えられている。Fujisaki (1961) は閃亜鉛鉍構造をもつ同様なラセン状人工結晶を得ている。Addamino (1957) も同様なラセン状結晶を得ている。Tanaka et al. (1965) はウルツ鉍構造の人工 ZnS whisker を電子顕微鏡下に観察し、成長軸が [2110] と [0001] との 2 種類が存在することを見出し、その成長方式を論じている。

Kuznetsov et al. (1966) は気成々長したウルツ鉍の形態を調べ、1300°C で [0001] 軸に平行に六角形の穴のあいた骸晶を得ている。Soxmen (1963) も 1150°C で同様な形態を有する六方晶系の ZnS 結晶を得ている。高橋ら (1965) も同様な結晶を得ている。

Votava et al. (1953), Verma (1956), Bhide (1957) 及び Komatzu et al. (1965) は閃亜鉛鉍の (111) 面を位相差顕微鏡下に観察し、ラセン成長模様並びに滑り線を見出し、種々の考察を行つている。Amelinckx et al (1953) は閃亜鉛鉍の (111) 面をレプリカ法で電子顕微鏡下に観察して、結晶成長及び滑りによる多数の条線を見出し、Goldberg (1961) は人工ウルツ鉍の柱面上に積層欠陥による条線とその上に生じた蝕凹とをレプリカ法で電子顕微鏡下に見ている。Ogawa (1961) は人工盤状 ZnS 結晶を偏光

顕微鏡下に観察し、ウルツ鉱と閃亜鉛鉱との繰り返しを見出し、同時に X 線回転写真で検討している。Fitzgerald et al. (1967) は人工リボン状 ZnS 結晶を電子顕微鏡下に観察し、積層欠陥と結晶成長との関係を論じている。

Chadderton et al. (1963., 1964) は人工ウルツ鉱を電子顕微鏡下に観察し、ウルツ鉱の薄層並びに積層欠陥を観察している。Ebina et al. (1967) は熔融体から成長した人工 ZnS の成因について論じ、又天然閃亜鉛鉱の粉末と電子顕微鏡下に比較している。

本邦においてウルツ鉱に似た晶癖をもつ繊維状硫化亜鉛が鉛亜鉛鉱床に認められるが、岩崎ら (1940) は足尾、青森県湯の沢、細倉及び大土森等の各鉱山より産する繊維状 ZnS 鉱物を X 線的に研究し、これらは伸びの方位を $[111]$ とする閃亜鉛鉱であることを見出した。この繊維状閃亜鉛鉱の成因としては上記の双晶説 (伊藤 1935) の他に鉱物生成時にはウルツ鉱であったが、漸次安定型の閃亜鉛鉱に変わったとの説 (岩崎他 1940, 渡辺, 1941, 今井 1941) がある。又現在もウルツ鉱としてその結晶構造を保っているものが青森県奥戸 (逸見 1941) 及び青森県湯ノ沢鉱山 (伊藤他 1947) より見出されている。

3. 繊維状閃亜鉛鉱の成因

3-a. 実験試料及び実験方法

使用した試料は鉛色の塊状閃亜鉛鉱と黒灰色の繊維状閃亜鉛鉱で X 線粉末回折の結果、塊状閃亜鉛鉱は格子定数 $a_0 = 5.40 \text{ \AA}$ で、ほとんど鉄成分を含まず、繊維状閃亜鉛鉱は格子定数 $a_0 = 5.42 \text{ \AA}$ 、化学成分 $\text{FeS} = 20 \text{ atm\%}$ であった。ここに用いた格子定数と化学成分 (Fe) との関係は萩原・荻原 (1967) により細倉鉱山産出の試料をもとに作製されたグラフによった。これらの試料を用い、成長表面及び薄膜の電子顕微鏡観察を行った。

筆者の考案した電子顕微鏡用薄膜作製方法 (Akizuki 1967) は次の通りである。

塊状閃亜鉛鉱をハンマーで割って (110) 劈開面を作り、Acetyl cellulose 膜をアセトンでこの劈開面にはりつけた。繊維状閃亜鉛鉱では伸びに平行な (110) 劈開面で割り、この面に Acetyl cellulose 膜をはりつけた。乾燥後、Acetyl cellulose 膜を劈開面よりはがした。この Acetyl cellulose 膜には劈開面に平行な小さい薄膜が方位を固定されて多数付着している。付着しすぎる時にはセロテープをはりつけて剥がし取る操作を繰り返すことにより結晶を少くした。さらに Acetyl cellulose 膜上にカーボン蒸着をほどこし、その後アセトンで Acetyl cellulose 膜を溶し去り、カーボン膜上に付着した閃亜鉛鉱の薄膜を電子顕微鏡下に直接観察した。又一定の方向から “shadowing” を行い、その影の方向を知ることによって、試料の晶劈と電子顕微鏡下の内部組織との方位関係を知ることが出来る。

3-b (110) に平行な薄膜の電子回折並びに電子顕微鏡観察

写真の面は (110) の劈開面に平行で、上下軸は $[111]$ 又は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]^*$ 方向である。電子回折図はそれぞれ図の左側の結晶の回折像である。

塊状閃亜鉛鉱：この試料はきわめて均質で、極く稀れに積層欠陥 (第 1 図 A) が見られることがある。ここに示された積層欠陥は写真の面に垂直な場合である。電子回折像には積層欠陥に垂直方向に回折点の伸びが見出される (第 1 図 B)。転位はしばしば見られ

第1図 塊状閃亜鉛鉍及び繊維状閃亜鉛鉍の電子顕微鏡像と電子回折像

図 A, B : 塊状閃亜鉛鉍, 図 C, D : 繊維状閃亜鉛鉍, 回折像はその左側の結晶のものである。

る(第1図A)。

繊維状閃亜鉛鉍：観察された薄膜は直径数ミクロンから十数ミクロンで、繊維状の伸び方を面内に含むものである。これには端から端に至る多数の平行な条線が見出される(第1図C, 第2図A)。電子回折像から薄膜は(110)面に平行で、回折像は1つの $[111]^*$ を軸とする 180° 回転の双晶図形を示し、さらにこの $[111]^*$ 軸方向に回折像が伸びている(第1図, D, 第2図B)ことにより、薄膜内の条線は閃亜鉛鉍特有の $[111]$ を双晶軸とする聚片双晶であることがわかる。検鏡用試料を作るときに閃亜鉛鉍の繊維の伸びに

第2図 繊維状閃亜鉛鉱の電子顕微鏡像と電子回折像
図Bは図Aの回折像である。

対し、直角方向より“Cr-shadowing”を行い、それにより作られた影から判断すると、閃亜鉛鉱の伸び方位は $[111]$ 軸方向であり、双晶の接面は繊維の伸びに対して垂直に存在している。双晶面間の間隔はさまざまで、十数 $\text{\AA}$ から 1μ 程度まで変化している。この内 1μ 程度の間隔をもつ双晶（第2図C及びD）は観察した限りでは稀である。電子回折強度より判断すると、双晶した2つの個体は量的にはほぼ同じである。

3-c. (111) 成長面の電子顕微鏡観察

繊維状閃亜鉛鉱は石英、黄銅鉱及び方鉛鉱などを間にはさんで層状構造を作っている。

第3図 繊維状閃亜鉛鉱のスケッチ (×10)

この図は劈開面に平行で、上下方向は繊維の伸長方位である。

ハンマーで割ると繊維状閃亜鉛鉱の1塊が得られる(第3図)。これらの試料は繊維の伸びに平行並びに直角に割れ易い。繊維の伸びに平行な破面は(110)劈開面である。伸びに直角な面は(111)で、細い石英脈がはさまっていることが多い。この(111)面上には直径1~3mmの半球状の凸成長像が集まり、腎臓状構造を作っていることがある。その反対側の(111)面上には半球状凹成長像の集まりが見られ、負の腎臓状構造を形成している。前者を仮りに「凸(111)面」、後者を「凹(111)面」と名付けることにする。繊維状閃亜鉛鉱の結晶成長方向は「凸(111)面」方位である。

この(111)面を二段レプリカ法で電子顕微鏡下に観察した。まず同一試料の「凹(111)面」及び「凸(111)面」上の成長像を観察した(第4図A, B)。

「凹(111)面」上の成長像(第4図A)：形が六角形で、同一方位を向いた同心状成長丘が全面を覆っている。その大きさは直径約 3μ である。成長丘の側面には顕著な段が見られる。この成長丘の屋根瓦状の積み重なりにより、「凹(111)面」を形成している。

「凸(111)面」上の成長像(第4図B)：この面上には直径約 10μ の不規則な六角形の成長像が同一方位を向いて屋根瓦状に重なっているのが見られる。この屋根瓦状重なるの結果、半球状の「凸(111)面」が作られる。この六角形成長像の面は平坦で、特徴ある模様は見られない。

次に別の試料の「凸(111)面」(第4図C, D及び第5図)を見ると、角が 60° 及び 120° の成長段が多数見出される(第4図C, D)。この成長段は結晶面上に現われた結晶滑り線に沿って形成されていることが多く、成長模様は必ずしも結晶構造の対称性を示してはいない。第5図Aに顕著な滑り線の例を示す。又さらに波状構造を示す成長像もあり、小さい段のbanchingの様子が見られる(第5図B)。これはVotava et al. (1953)が光学顕微鏡下で閃亜鉛鉱の(111)面上に観察した“substructure”に相当するものである。一方明らかに対称性を示す成長丘も見られる。第5図Dは六角形の成長丘であ

第4図 繊維状閃亜鉛鉛の (111) 面上の成長像

図Aは凹(111)面上の、又図B, C, Dは凸(111)面上の成長像である。図A及び図Bの結晶は同一試料である。

るのに対し、第5図Cに示された成長丘は 60° の内角を有し、4面体を基礎とする閃亜鉛鉛の (111) 面上に見られる成長丘のものと同一である。これらの成長丘は第4図A, Bのものと共に滑り線の影響がないものと思われるから、成長時の結晶構造はその成長像の対称性と一致するであろう。

3-d. 成因に関する考察

繊維状閃亜鉛鉛の観察の結果、電子顕微鏡の大きさの聚片双晶が繊維の伸びに対して垂直に存在することが明らかになった。今井 (1941) は ZnS 構造における原子の移動を考

第5図 繊維状閃亜鉛鉍の (111) 面上の成長像
これらはすべて凸(111) 面上の成長像である。

察して、ZnS 結晶の双晶は $[111]$ 軸の回転双晶であることを示している。

繊維状閃亜鉛鉍において、繊維の伸びに平行な (110) 面には明瞭な劈開が存在するが、伸びに対して傾斜した (110) 面には劈開は見あたらない。これはウルツ鉍の劈開に良く似ているため、渡辺 (1941) 及び今井 (1941) はこの繊維状閃亜鉛鉍を初めウルツ鉍として生じ、さらに閃亜鉛鉍に転移したものと考えている。しかし、現在閃亜鉛鉍であるにも拘らず、元のウルツ鉍の性質をもった劈開が生じることは理解しがたい。この特異な劈開は聚片双晶の結果なのである。即ち、閃亜鉛鉍の聚片双晶の接面 (111) に直角なる3つの (110) 面は双晶した両個体において、その方位が同じであるために劈開は生じるが、双晶の接面に対し傾斜した残り3つの (110) 面は双晶することによりその方位がジグザ

グになるために、巨視的には顕著な劈開は生じないからである。

繊維状閃亜鉛鉱の成因として次の2つのことが考えられる。

(i) : 閃亜鉛鉱として結晶成長し、このとき1つの[111]軸方向に双晶を繰り返した結果、繊維状なる特異な晶劈になった。

この例は足尾鉱山産閃亜鉛鉱において小川(1935)が報告している。

(ii) : ウルツ鉱として結晶成長し、その後閃亜鉛鉱に転移したため、聚片双晶をとまなう繊維状閃亜鉛鉱になった。

聚片双晶をとまなうことにより、結晶形態が変化せずに高温型結晶構造から低温型結晶構造に転移することが良く知られている。

(i), (ii) 共に形態は繊維状であり、聚片双晶を伴う。従って双晶及び劈開などから両者を区別することが出来なく、細倉鉱山産の繊維状閃亜鉛鉱の成因に関しては現在まで全く明らかにされていないと考えられる。

(i), (ii) 共に形態は繊維状ではあるが、微細なる形態は異なるはずである。例えば、柱面には結晶の伸びに直角なる条線が多数見られるが、(i)の場合は結晶成長と共に生じた聚片双晶による条線であり、(ii)の場合はウルツ鉱特有の条線である。小川(1935)は足尾鉱山産繊維状閃亜鉛鉱について測角し、これを閃亜鉛鉱として成長したものと考えた。しかし、細倉鉱山産の試料は極めて微細なので、測角できない。

そこで、(111)面上の成長模様を観察したところ、前記の通りある試料の成長丘は六角形であり(第4図A, B及び第5図D)、これはウルツ鉱又はその六方晶系のポリタイプとして成長したものと考えられる。又別の試料では三角形の成長丘があり(第5図C)、これは閃亜鉛鉱の成長丘と思われる。

一般にZnS結晶は閃亜鉛鉱やウルツ鉱並びに各種のポリタイプが連晶して、いわゆるmixed crystalとなつている。ウルツ鉱は[111]回転双晶を可能な限り細かく繰り返した閃亜鉛鉱であると言える。この双晶が少ないときには繊維状の閃亜鉛鉱として結晶成長することになる。従ってウルツ鉱の生じる環境とは閃亜鉛鉱が双晶しやすい環境のことであり、しばしばウルツ鉱と繊維状閃亜鉛鉱とが平行連晶するのである。

薄膜に見られる双晶の間隔には十数Åから数百Å程度の極めて狭いものから、 1μ 程度の広いものまで見出される。成長模様と比較したとき、この極めて狭い聚片双晶をもつ試料はウルツ鉱から転移した閃亜鉛鉱であり、又広い間隔の双晶を有する試料はもともと閃亜鉛鉱として結晶成長したと考えられる。これは後に述べる加熱実験の結果からもわかる。観察に用いた試料ではウルツ鉱として結晶成長したものの方が多く(ウルツ鉱構造90% 閃亜鉛鉱構造10%)、その後閃亜鉛鉱に転移し、現在X線的には全く閃亜鉛鉱である。

結晶面の発達が悪くて成長模様が観察されなくとも、第1図Cに見られる程度の細かい聚片双晶が見出されれば、その試料はウルツ鉱として成長した可能性が大きい。薄膜作製は比較的容易であるから、この方法は他産地の繊維状閃亜鉛鉱の成因を究明するときにも、広く適用出来る。例えば花輪鉱山に産する繊維状閃亜鉛鉱には成長模様は見られないが、薄膜には極めて細かい聚片双晶が観察される。従って、この試料はウルツ鉱として結晶成長し、その後相転移した閃亜鉛鉱であることがわかる。尚、溶融体より成長した人工ZnS結晶にも細かい聚片双晶が存在する(Ebina et al. 1967)が、その生成条件が天然

のものとは異なり、上記の方法が適用出来るとは限らない。

4 加熱による閃亜鉛鉍のウルツ鉍への相転移

4-a 実験方法

細倉鉍山産繊維状及び塊状閃亜鉛鉍の塊を少量の硫黄と共にシリカチューブに真空封入し、電気炉にて 800° , 900° , 930° , 950° , 1000° , 1050° , 1070° , 1200°C でそれぞれ 2 時間、特に 930°C で 20 時間の加熱を行い、その後急冷し、X 線 ディフракトメーター及び電子顕微鏡にて観察した。又すべての加熱試料を補助手段として偏光顕微鏡下に観察した。この温度上昇率は 1 分間に 10°C の割合である。加熱に用いた 繊維状閃亜鉛鉍には極めて双晶や積層欠陥が多く、一方塊状閃亜鉛鉍には双晶や積層欠陥はほとんどない。この両極端の試料は加熱変化を研究するためには最適である。又塊状閃亜鉛鉍は鉄成分をほとんど含んでいないので、従来の純粋な ZnS 結晶の研究結果と比較するのに適している。

4-b X 線回折

すべての X 線回折実験は理学電機製ガイガーフレックスで行い、 $\text{FeK}\alpha$ 線を用いた。回折角度は主として 2θ で 33° と 37° との間で、回折速度は $1^{\circ}/4$ 分である。 34° 附近にウルツ鉍の (10 $\bar{1}$ 0), 又 36° 附近に閃亜鉛鉍の (111), ウルツ鉍の (0001) の反射が現われ、この両者の間には色々なポリタイプの反射が現われる。従つて、 $2\theta=33^{\circ}\sim 37^{\circ}$ 附近の回折グラフを見ることにより、試料の構造がわかり、これらの反射を用いて最密立方構造と最密六方構造の比が求められる (Smith 1955)。次に回折グラフの特徴を述べる。

(i) 塊状閃亜鉛鉍：(第 6 図)

930°C に 2 時間加熱を行つても全く変化は見出されなく、20 時間加熱すると $2\theta=35^{\circ}$ 附近のバックグラウンドが巾広く僅かに上る。 $950^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ に 2 時間加熱すると閃亜鉛鉍の (111) ピークは低くなり、ウルツ鉍の (10 $\bar{1}$ 0) 及びポリタイプのピークが現われる。 1070°C に 2 時間の加熱を行うと、このポリタイプは複雑なポリタイプに変化している。 1200°C では $2\theta=35.5^{\circ}\sim 36^{\circ}$ 附近のバックグラウンドが上つているが、明瞭なピークは $2\theta=36^{\circ}$ 及び 34° 附近の閃亜鉛鉍とウルツ鉍の 2 つの反射である。2 時間の加熱ではウルツ鉍と閃亜鉛鉍の量比は $950^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の間でほとんど変化なく、かなりの閃亜鉛鉍は残存している。

(ii) 繊維状閃亜鉛鉍：(第 7 図)

この試料は鉄成分をかなり含むため転移点は低下し、 900°C ですでにウルツ鉍及びポリタイプの回折ピークが現われている。 950°C ではまだポリタイプは残つているが、 1200°C になると閃亜鉛鉍はほとんど無くなり、ウルツ鉍のみになっている。この試料を塊状閃亜鉛鉍と比較するとき、転移点の低下のみならず、極めてウルツ鉍に転移しやすいことがわかる。

4-c 薄膜の電子回折並びに電子顕微鏡観察

写真の面は閃亜鉛鉍の (110) 又はウルツ鉍の (11 $\bar{2}$ 0) の劈開面に平行で、上下軸は [111], [111]* 又は [0001], [0001]* 方向にある。

(i) 塊状閃亜鉛鉍

第6図 塊状閃亜鉛鉱の加熱による相転移を示すX線回折図
回折条件は同一である。

a. 930°C までの変化

試料はやや黒色に変化しているが、まだ透明であり、閃亜鉛鉱の性質を示す劈開が生じる。この薄膜を電子顕微鏡下に観察したところ、まだ完全に閃亜鉛鉱であり、積層欠陥も少ない。930°C に20時間加熱すると積層欠陥はわずかに増加するのみである。このことから930°C 附近より低温ではその構造変化は極めて緩慢であることがわかる。

b. 950°C~1050°C での変化

950°C になるとX線回折グラフでも見られるように、相転移は急に活発になる。試料は黒色になり、透明度は低下しているが、硬さは加熱前と同じである。閃亜鉛鉱での(111)面にて劈開を行うと、完全な劈開の生じる面と不規則な凹凸の生じる面とがある。このうち、完全な劈開面に平行な薄膜を作り、電子顕微鏡下に観察した。その結果、スピネル式聚片双晶を有する閃亜鉛鉱および多数の積層欠陥を有するウルツ鉱などが見出された。以下これらについて述べる。

スピネル式聚片双晶を有する閃亜鉛鉱

薄膜には間隔の短い平行な縞模様が多量に見出される(第8図A, C)が、回折像よりこれが閃亜鉛鉱の双晶であることがわかる。これらは加熱前の塊状閃亜鉛鉱には全く見られなかったものである。回折点は双晶面に垂直、即ち $[111]^*$ 方位に伸びている。この伸びには1本の連続線よりなるもの(第8図B)及び細かい点の並びよりなるもの(第8図D)がある。前者は双晶や積層欠陥による回折効果であり、後者は双晶した閃亜鉛鉱と共にウルツ鉱並びに $6H$, $4H$ など幾種類かのポリタイプが共存しているためである。後者のように各種のポリタイプを伴うことが多い。X線回折グラフでも閃亜鉛鉱、ウルツ

第7図 繊維状閃亜鉛鉱の加熱による相転移を示すX線回折図
回折条件は同一である。

鉱及び他のポリタイプの共存が見られたが、電子顕微鏡の微小な結晶でも、同様に種々の結晶の平行連晶していることがわかる。

多数の積層欠陥を伴うウルツ鉱

薄膜には平行な多数の縞模様が見られ、閃亜鉛鉱の聚片双晶と区別することが出来ないが、回折像は明らかにウルツ鉱であり、回折点はウルツ鉱の $[0001]^*$ 方向に伸びている。従つて、 c 軸に直角的な縞模様はウルツ鉱の積層欠陥であることがわかる。

c. 1200°C での変化

閃亜鉛鉱の (110) 面にて劈開を行うと、完全な劈開の生じる面と不規則な凹凸の生じる面とがある。このうち完全な劈開面に平行な薄膜を作り観察したところ、極めて密な (0001) 積層欠陥を有するウルツ鉱だけからなる薄膜が多数見出された (第9図C, D)。時には $c[0001]^*$ 軸方向に回折点が伸び、棒状になっている回折像も見出される (第9図A, B)。

(ii) 繊維状閃亜鉛鉱

第8図 塊状閃亜鉛鉱を 950°C に加熱したときの電子顕微鏡像と
電子回折像
図 B, D はそれぞれ図 A, C の回折像である。

この試料は加熱前にすでにスピネル式聚片双晶を多数含んでいる。加熱により新しく生じた双晶の接面 (111) やポリタイプの (0001) 面も又既存の双晶面 (111) と平行になり、塊状閃亜鉛鉱と同様な過程を経て、ウルツ鉱になる。このとき、ウルツ鉱の方位を明らかにすることは興味深い。閃亜鉛鉱の $[111]$ 軸は4本存在するが、ウルツ鉱の $c[0001]$ 軸は繊維の伸長方向である $[111]$ 軸とのみ一致する。

4-d. 相転移に関する考察

閃亜鉛鉱 (ABC 構造) は -ZnS-ZnS- なる積層を有し、滑り面は S と Zn の間 (I 型)

第9図 塊状閃亜鉛鉍を 1200°C に加熱したときの電子顕微鏡像と電子回折像
 図 B, D はそれぞれ図 A, C の回折像である。

及び Zn と S の間 (II 型) にあり、劈開は S と Zn の間 (I 型) に生じる。一方 Zn と S の間 (II 型) に滑り面を有する完全転位 $\frac{a}{2} [110]$ は

$$\frac{a}{2} [110] \rightarrow \frac{a}{6} [211] + \frac{a}{6} [12\bar{1}]$$

に従つて 2 つの部分転位に分かれる (Amelinckx 1964)。この 2 つの部分転位の間には積層欠陥が生じ、...ABCACABC...なる構造に変化する。この積層欠陥の生じたところはウルツ鉍構造 (CACA) であり、又ウルツ鉍構造は閃亜鉛鉍の双晶構造でもある。

塊状閃亜鉛鉱を 930°C に 20 時間加熱すると積層欠陥はわずかに増加するのみで、薄膜の変化は少ない。950°C に加熱すると、急激に結晶滑りが始まり、閃亜鉛鉱のスピネル式聚片双晶及びウルツ鉱やその他のポリタイプが生じる。相転移の途中で聚片双晶の生じるのは最近 Ag₂S (Sadanaga et al. 1967) や水晶で見出されており、相転移への前駆的双晶と呼ばれている (定永 1967)。

双晶の繰り返しに何んらかの周期性があれば種々のポリタイプが生じる。950°C から 1050°C の間では安定相としての 6H, 4H ポリタイプが生じる。6H, 4H ポリタイプにはまだそれぞれ 66.6%, 50% の立方最密構造が存在しており、加熱と共に一層細かい双晶が生じ、六方最密構造の多い種々のポリタイプへと転移する。さらに高温度に加熱を続けると、閃亜鉛鉱構造の部分は可能な限り双晶を繰り返し、ついにウルツ鉱になる。一層高温で、例えば、1070°C で加熱すると 6H, 4H ポリタイプを経ずに、六方最密構造の多いポリタイプを通つてウルツ鉱に、又 1200°C ではポリタイプを通らないで直接ウルツ鉱が作られる。これらを図示すると次のようになる。

立方最密構造率は転移と共に小さくなる。閃亜鉛鉱が双晶すると、ウルツ鉱構造が生じるために立方最密構造率は減少する。ウルツ鉱は多数の積層欠陥を有するため、立方最密構造は若干残っている。

ウルツ鉱において、極めて多数の積層欠陥を含み、周期性に乏しいならば第 9 図 B のような回折像になる。しかし多くの場合は各ウルツ鉱層の厚みが増加するように変化し、回折像は明瞭なウルツ鉱の c_0 の周期を示す。

かくして生じた ABABCACA… の如き積み重なりでは BC 間の結晶滑りにより簡単に積層欠陥を取り去ることが出来るが、一方 ABABCABAB…, 又は ABABCBCB… などの積み重なりからは積層欠陥は取り除き難い。従つて一部分に閃亜鉛鉱構造を含んだ構造でも安定に存在し得るため、熱転移したとき、閃亜鉛鉱構造 (積層欠陥) の含まないウルツ鉱は作れない。一般にウルツ鉱から閃亜鉛鉱へ転移するとき、閃亜鉛鉱の聚片双晶になることにより、外形の変化、割れ目又は種々の歪の発生を防いでいる。逆に転移により生じたウルツ鉱には双晶はないため、この積層欠陥が同じ動きをするのである。

この相転移は比較的早い加熱速度のもとで行われたから、発生した積層欠陥の間隔も極めて狭い。これと同じ速度でウルツ鉱から閃亜鉛鉱に相転移したならば、生じる双晶も又極めて細かいであろう。しかし、この高温型から低温型への転移は緩慢なものである。又天然に産するウルツ鉱は低い温度で生成したものであり、長い地質年代を通じて閃亜鉛鉱へ転移したものである。そのために双晶面間の距離もやゝ長くなることも考えられる。それにもかかわらず第 1 図 C および第 2 図 A に見られる聚片双晶は十分細かく、ウルツ鉱からの転移により生じたことを示す 1 つの証拠である。

相転移に際し生じる結晶滑りの面はかなりの体積にわたり揃っている。加熱前に存在していた転位の滑り面がかなりの体積にわたり平行に揃っていたのかもしれない。そのため

に加熱によりまず生じる積層欠陥面は互いに平行になり、この積層欠陥に対し傾いた(111)面はこの欠陥のために滑り面となり難く、その後次々と生じる滑り面はこの積層欠陥に平行にのみ生じる結果、閃亜鉛鉱の双晶面、ウルツ鉱やポリタイプの(0001)面はかなりの体積にわたり平行になる。この影響は加熱後の試料の劈開にも現われている。完全な劈開は閃亜鉛鉱では(110)で、ウルツ鉱では(1120)である。閃亜鉛鉱の(110)は6面あり、加熱して生じたウルツ鉱の(1120)が閃亜鉛鉱の1つの(110)と平行になると、残りの5つの(110)とウルツ鉱の(1120)とは平行にならない。両者が一致している面で完全な劈開が生じる。例えば数十 mm^2 にも達する劈開面が得られる。又その面上に平行な条線の見られることがある。これはウルツ鉱の方位が揃っている証拠である。

繊維状閃亜鉛鉱では[111]の1本が繊維の伸びに平行で、他の3本は伸びに対し傾斜している。加熱して得られたウルツ鉱の $c[0001]$ 軸は繊維の伸びに平行な[111]と一致する。未加熱の繊維状閃亜鉛鉱はすでにスピネル式聚片双晶を有しており、相転移の前駆的状态にある。双晶面に対し傾斜した(111)面は双晶面を境として、その方位が異なるため、この(111)面は滑り面とは成り難い。しかし双晶面に平行な(111)面は滑りに対し抵抗は少ないから、滑り面と成り易い。したがって加熱を続けると双晶面と平行に結晶滑りがさかんに起り、双晶は一層密になり、双晶面と平行にウルツ鉱の(0001)面が受けつがれ、繊維の伸び方位がウルツ鉱の c 軸になる。

5. 結 論

塊状閃亜鉛鉱には双晶や積層欠陥はほとんど見られないが、繊維状閃亜鉛鉱には伸長方向と直角に極めて細かい聚片双晶が発達している。この繊維状閃亜鉛鉱はウルツ鉱と閃亜鉛鉱とが平行連晶し、いわゆる mixed crystal として結晶成長したものである。その両者の比は試料によりかなりの変化が見られるが、試料の90%程度はウルツ鉱として結晶成長したものと思われる。ウルツ鉱として生成したものはその後閃亜鉛鉱に転移し、現在はほとんど閃亜鉛鉱になっている。この転移のとき、閃亜鉛鉱の[111]軸が繊維の伸びに平行になり、この伸びに対して垂直に極めて細かい聚片双晶が生じた。

底面上の成長模様が観察されなくとも、閃亜鉛鉱を加熱して生じた積層欠陥と同じ程度の極めて細かい聚片双晶が見出されれば、その試料はウルツ鉱として結晶成長したと言えるであろう。例えば花輪鉾山より産する繊維状閃亜鉛鉱は結晶面の発達が悪く、底面を観察することはできないが、薄膜の観察結果より、この試料も又ウルツ鉱として結晶成長し、その後閃亜鉛鉱に転移したものであった。

劈開は繊維の伸びに平行な(110)面には生じるが、傾斜した面には生じない。この特異な劈開は聚片双晶の結果である。即ち、閃亜鉛鉱の聚片双晶の接面(111)に直角なる3つの(110)面は双晶した両個体において、その劈開面の方位は同じであるために劈開は生じるが、双晶の接面に対し傾斜した残り3つの(110)面は双晶することにより、その方位がジグザグになるために、巨視的には劈開は生じない。

塊状閃亜鉛鉱を加熱していくと、まず結晶滑りに伴う積層欠陥が生じ、転移温度近くではウルツ鉱への相転移の前駆的スピネル式聚片双晶が現われる。このとき6H, 4Hポリタイプをはじめ種々のポリタイプも生じる。この双晶面やポリタイプの(0001)面は一定方位に揃っていることが多い。ウルツ鉱以外のポリタイプもまだかなりの閃亜鉛鉱構造を有

する。さらに加熱を続けると、閃亜鉛鉱構造のところはさらに細かく双晶を繰り返し、完全なウルツ鉱構造にまで変化する。このとき、双晶面と平行にウルツ鉱の (0001) 面が受けつがれる。

繊維状閃亜鉛鉱はすでにスピネル式聚片双晶を有しており、転移の前駆の状態にある。これを加熱すると、双晶面に平行にウルツ鉱の (0001) 面が受けつがれ、繊維の伸長方向がウルツ鉱の c 軸と一致する。これは結晶構造的滑り面 (111) のうち、双晶面に平行な面だけが真の滑り面となり得ることによる。

相転移して生じたウルツ鉱は多数の (0001) 積層欠陥を含む。ウルツ鉱から閃亜鉛鉱に転移すると、聚片双晶が生じ、外形の変化、割れ目や歪の発生を防ぐことが出来る。相転移で生じたウルツ鉱には双晶はないが、この積層欠陥が双晶と同じ働きをしている。

引 用 文 献

- Allen, E.T. and Crenshaw, J.L. (1912), The sulphides of zinc, cadmium and mercury, *Am. Jour. Sci.*, **34**, 341~396.
- Addamino, A. (1957), A new type of zinc sulphide crystals, *Nature*, **179**, 493~494.
- and Aven, M. (1960), Some properties of zinc sulfide crystals grown from the melt, *Jour. Appl. Phys.*, **31**, 36~39.
- Akizuki, M. (1967), Electron microscope observations of galena from Takahi mine and Hosokura mine. *Sci. Report. Tohoku Univ.*, III, **9**, 41~47.
- Amelinckx, S., Dekeyser, W., Votava, E. and Vandermeerssche, G. (1953), Electron microscopic observations of 111 faces of ZnS crystals, *Phil. Mag.*, **44**, 1142~1144.
- (1964), The direct observation of dislocations, Academic Press, 280~283.
- Bhide, V.G. (1957), Polytypism and growth mechanism in zinc sulphide, *Zeit. Krist.*, **109**, 81~86.
- Brafman, O., Alexander, E. and Steinberger, I.T. (1967), Five new zinc sulphide polytypes. 10L (82); 14L (5423); 24L (53)₃; 26L (17 423) and 28L (9559), *Acta Cryst.*, **22**, 347~352.
- Buck, C.D. and Strock, W.L. (1955). Trimorphism in zinc sulfide, *Am. Min.*, **40**, 192~200.
- Chadderton, L.T., Fitzgerald, A.G. and Yoffe, A.D. (1963), Stacking faults in zinc sulphide, *Phil. Mag.*, **8**, 167~173.
- (1963), Pressure induced stacking faults in zinc sulphide crystals, *Phys. Chem. Solid*, **20**, 592~593.
- . ——— . ——— (1964), Disordering of defects in single crystals of zinc sulfide, *Jour. Appl. Phys.*, **53**, 1582~1586.
- Corey, A.S. (1953), Note on sphalerite and wurtzite, *Am. Min.*, **38**, 141~143.
- Czyzak, S.J. and Manthuruthil, J.C. (1962), Etch pits studies on ZnS crystals. *Jour. Appl. Phys.*, **33**, 180~184.
- Daniels, B. K. (1966), The phase change of zinc sulphide and the stacking sequence of a new 66R polytype. *Phil. Mag.*, **14**, 487~500.
- Ebina, A. and Takahashi, T. (1967), Crystal structure and stacking disorder of ZnS single crystals grown from the melt, *Jour. Appl. Phys.*, **38**, 3079~

3086.

- Evans, H.T. and Mcknight, E.T. (1959), New wurtzite polytypes from Joplin, Missouri, *Am. Min.*, **44**, 1210~1218.
- Fitzgerald, A.G., Mannami, M., Pogson, E.H. and Yoffe, A.D. (1967), Crystal growth and defect structure of zinc sulfide and zinc selenide platelets, *Jour. Appl. Phys.*, **38**, 3303~3310.
- Fronde!, C. and Palache, C. (1950), Three new polymorphs of zinc sulfide, *Am. Min.*, **35**, 29~42.
- Fujisaki, H. (1961), Polygonization of ZnS crystals growing from vapor phase, *Sci. Report. Tohoku Univ.*, A. **13**, 247~256.
- Goldberg, P. (1961), Etch pits in electroluminescent zinc sulfide crystal-lites, *Jour. Appl. Phys.*, **32**, 1520~1524.
- Grigor'ev, D.P. (1965), Ontogeny of minerals, Israel Program for Scientific Translations, 54~55. (Translated from Russian)
- 篠原 仁, 荻原 功 (1967), 閃亜鉛鉱中の鉄不純物と格子常数の関係, 応用物理学関係連合講演会, 講演予稿集, **2**, 256.
- Haussühl, S. and Müller, G. (1963), Neue ZnS-polytypen (9R, 12R und 21R) in mesozoischen Sedimenten NW-Deutschlands, *Beitr. Mineral. Petrog.* **9**, 28~39.
- Hill, V.G. (1958), Phase transformation in zinc sulphide, *Canadian Mineralogist*, **6**, 234~259.
- 逸見吉之助 (1941), 青森県奥戸産繊維亜鉛鉱に就て, 地質誌, **48**, 527~528.
- 今井 秀喜 (1941), 宮城県細倉鉾山産所謂繊維亜鉛鉱に就て, 地質誌, **48**, 505~515.
- 伊藤 貞市, 小川雨田雄 (1935), 日本鉱物資料, 続第一巻, 24.
- (1938), 双空間群論, 岩鉱学会誌, **20**, 201~210.
- , 桜井 欽一 (1947), 日本鉱物誌, 第三版, 73.
- 岩崎 岩次, 渡辺得之助, 安藤 良一 (1940), 本邦産鉱物の X 線による研究 I, 所謂 "繊維亜鉛鉱", 日本化学会誌, **61**, 719~725.
- Jagodzinski, H. and Laves, F. (1948), Eindimensional fehlgeordnete Kristallgitter, *Schweiz Mineral Petrog. Mitt.*, **28**, 456~467.
- (1949), Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluß auf die Röntgeninterferenzen. III. Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen, *Acta Cryst.*, **2**, 298~304.
- Jahnke, M.F. (1965), A new polytype of zinc sulfide crystals, *Acta Cryst.*, **18**, 571~572.
- Koch, S. (1958), The associated occurrence of three ZnS modifications in Gyöngyösoroszi, *Acta Univ. Szegediensis*, **11**, 11~22.
- Kuznetsov, V.I. and Kharin, G.G. (1966), On the morphology of wurtzite crystals grown by evaporation of ZnS powder, *Mineralogical Sbornic*, **20**, 449~451.
- Komatzu, K. and Sunagawa, I. (1965), Surface structures of sphalerite crystals, *Am. Min.*, **50**, 1046~1057.
- Mardix, S., Alexander, E., Brafman, O. and Steinberger, I.T. (1967), Polytype families in zinc sulphide crystals, *Acta Cryst.* **22**, 808~812.
- , Brafman, O. and Steinberger, I.T. (1967), The zinc sulphide polytypes 14L(77); 18L(42)₃; 24L(7557) and 36L(6222)₃, *Acta Cryst.*,

22, 805~807.

- and —— (1967), Six new zinc sulphide polytypes of the family 16L-48R, *Acta Cryst.*, **23**, 501~503.
- and —— (1968), Nine new zinc sulphide polytypes of the family 24L-72R, *Acta Cryst.*, **B24**, 258~261.
- Mitchell, R.S. and Corey, A.S. (1954), The coalescence of hexagonal and cubic polymorphs in tetrahedral structures as illustrated by some wurtzite-sphalerite groups, *Am. Min.*, **39**, 773~782.
- Müller, H. (1952), Die eindimensionale Umwandlung Zinkblende-wurtzit und die dabei auftretenden Anomalien, *Neues. Jahrb. Mineral. Abh.*, **84**, 43~76.
- Ogawa, T. (1961), The texture of vapour phase grown ZnS crystals, *Jour. Phys. Soc. Japan*, **16**, 2360~2361.
- Roth, W.L. (1954), Spiroidal crystals of zinc sulphide, *Nature*, **173**, 38~39.
- Sadanaga, R. and Sueno, S. (1967), X-ray study on the α - β transition of Ag_2S , *Min. Jour.*, **5**, 124~143.
- 定永 両一 (1967), 多像間の転移, 鉱物学雑誌, **8**, 特別号, 34~36.
- Sasvari, S. (1958), ZnS minerals with ZnS-3R crystal structure, *Acta Univ. Szegediensis*, **11**, 23~27. (*Min. Abstract* **14** 279)
- Short, M.A. and Steward, E.G. (1959), Measurement of disorder in zinc and cadmium sulphides, *Am. Min.*, **44**, 189~193.
- Singer, J. (1963), Study of the bands of uniform birefringence in faulted ZnS, *Jour. Phys. Chem. Solid*, **24**, 1645~1649.
- Smith, F.G. (1955), Structure of zinc sulphide minerals, *Am. Min.*, **40**, 658~675.
- Soxmen, E.J. (1963), Hollow crystals of hexagonal ZnS, *Jour. Appl. Phys.*, **34**, 948~950.
- Strock, L.W. and Brophy, V.A. (1955), Synthetic zinc sulfide polytype crystals, *Am. Min.*, **40**, 94~106.
- 高橋 昌明, 庄子 博, 藤崎 春雄, 田辺弥佐久 (1965), 熔融法によるCdSおよびZnS単結晶の成長, 東北大学科学計測研究所報告, **14**, 83~98.
- Tanaka, K., Mannami, M. and Watanabe, K. (1965), Lattice defects in zinc sulphide whisker, *Japanese Jour. Appl. Phys.*, **4**, 493~497.
- Verma, A.R. (1956), A phase-contrast microscopic study of the surface structure of blende crystals, *Min. Mag.*, **31**, 136~144.
- Votava, E., Amelinckx, S. and Dekeyser, W. (1953), Microscopic studies on deformed ZnS-crystals, *Physica*, **19**, 1163~1172.
- 渡辺万次郎 (1941), 福島県大森金山産柱状硫化亜鉛鉱, 岩鉱学会誌, **25**, 213~229.
- (1941), 福島県富保金山産螢石及び数種の硫化亜鉛鉱の産状 (II), 岩鉱学会誌, **26**, 287~298.