研究報文

Ca に乏しい単斜輝石の合成

Synthesis of Ca-poor clinopyroxene

小 野 晃 (Akira Ono)*

Abstract: Synthetic Ca-poor clinopyroxenes were prepared from the starting materials with the composition of $W_{90}En_{27.3}Fs_{63.7}$ (2 g) and borax (0.6 g) in a platinum crucible.

Crystals were synthesized at 1000°C and 1060°C, and they are of the dimensions 0.5 mm × 0.5 mm × 6 mm, and showed simply twinned outer form except one single crystal.

Electron microprobe analysis of one pyroxene grain and Weissenberg photograph indicate that synthetic pyroxene is clinohypersthene with space group $P2_1/c$ (pseudo-C-centered).

A morphological study with the Goldschmidt two-circle goniometer demonstrates the outer symmetry of the specimen is monoclinic with axial ratios in agreements with those of $P2_1/c$ clinohypersthene calculated from cell parameter.

Thin sections cut parallel to (010) indicated lamellae twinning on (100). Observations of $\{112\}$ crystal faces under the Goniomicroscope demonstrated also the existence of the lamellae twinning. The twinning planes observed under the microscope are confirmed to be the growth twin by the study of the crystal growth of synthesized pyroxenes.

The absence of transition twin is explained by the structural similarity of high-clinopyroxene ($C2/c$) and low-clinopyroxene ($P2_1/c$).

1. ま え が き

Ca に乏しい単斜輝石について高温型単斜輝石 $C2/c$ が存在することは斜方輝石 ($En_{30}Fs_{70}$) の単結晶の加熱実験によって Smyth (1969) によって確かめられた。ビジョン輝石組成については Morimoto and Tokonami (1969) によって現在の $P2_1/c$ 輝石はC面心構造の輝石の相転移によってできたことがドメイン構造の存在と調べたビジョン輝石

* 無機材質研究所

(昭和46年3月12日受理)

にラメラ双晶がないことなどから明らかにされた。これより先に Bowen and Schairer (1935) は斜方輝石の加熱実験によって斜方輝石と単斜輝石の相関係を求めている。

筆者は $P2_1/c$ 単斜輝石が存在し得ないと考えられる温度領域で単斜輝石の単結晶を合成しその形態を調べた。また斜方輝石との安定関係のあり方を多少とも明らかにできたのでここに簡単に記述する。

2. 試 薬

特級試薬の適当な割合の混合により目的とする輝石の組成を作った。使用した試薬は Fe_2O_3 , 沈降性 SiO_2 , $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, であり $Mg(OH)_2$ は加熱して MgO にし Fe_2O_3 と SiO_2 は加熱処理をした。これらを乳鉢中でアセトンを使って混合した。この方法により $En_{30}Fs_{70}$ (モル比) と $CaCO_3 + SiO_2$ の混合物を作った。後者は加熱して $CaSiO_3$ とした。その後 $CaSiO_3$ が 9 モル% になる様に 2 種の混合物をまぜさせて $Wo_9En_{27.3}Fs_{63.7}$ に相当する混合物を作った。輝石の単結晶を得るためのフラックスとしてホウ砂 (Borax: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) を使用した。

3. 電 気 炉

ホウ砂と輝石粉末の混合物を一度溶融させるための炉として SiC 発熱体を用いたたて型の電気炉を使用した。反応管は内径 37mmφ のムライト管でこれにガスを流すための導入部と急冷するための試料受取り部をつけた。温度は $\pm 15^\circ C$ で制ぎよされ、熱電対は Pt-Pt 13%Rh を用いた。温度コントロール用と测温用の熱電対の示す温度の違いは実験のはじめと終りの 2 回調べた。コントロール用の熱電対は反応管の外側に接触させてあり、白金ルツボがこの位置にくる様に実験したので、测温した値とコントロール用の温度の値とはほぼ一定の関係が保たれていると考えられる。本文中での温度の値はすべて测温した値に換算したものである。

4. 混 合 ガ ス

輝石が合成されるように酸素分圧を調節するために水素ガスと炭酸ガスの混合気体を反応管に流した。ガスの混合と流量調節は Darken and Gully (1945) の方法を基本とした。流量は石けん膜流量計によって与えられた毛細管に対する検量曲線を作っておき、これによって調節した。すべての実験を通じて H_2 ガスの流量は約 0.6cc/sec で CO_2 ガスは約 1.2~1.5cc/sec で輝石を合成した。

5. 合 成 方 法

白金ルツボにホウ砂を約 0.6g 入れ $900^\circ C$ に加熱して液体にする。これにベレット状か粉末の $Wo_9En_{27.3}Fs_{63.7}$ を約 2g 入れ、温度を $1200^\circ C$ から $1250^\circ C$ にし、混合ガスを流す。適当な時間保つと溶融体ができ、これを確認した後結晶の晶出ししない $1170^\circ C$ から $1140^\circ C$ に保つ。その後適当な温度 ($1000^\circ C$ から $1060^\circ C$) に急激に設定したり、断続的にゆっくりと温度を下げて適当な温度にした。本文中に記載した結晶は $1000^\circ C$ に

30 時間保った。試料は 12 時間以上加熱しつけた後、ガスふんい気のもとでの急冷法によって取り出された。

合成輝石は塩酸溶液か硝酸溶液のどちらか一方を用い、加熱しながらガラスの部分を取り除いた。ガラスの部分の分解はたいへん遅い場合があり 3 日間から 5 日間加熱し続けた。ホウ砂と CaSiO_3 を多目に入れた方がガラスの分解が早い。

6. 化 学 分 析

合成された結晶は長柱状で茶色味のある小麦色をしている。この物質の鑑定のため化学分析と X 線測定を行なった。

化学分析は東京大学理学部の日本電子製の Model JXA-5 EPMA によって Na_2O , CaO , FeO , MgO , SiO_2 の定性定量分析を行なった。結晶をアラルダイトで固めた後研磨薄片を作製しこれにカーボン蒸着を行なった。分析は 1 つの結晶粒のみについて行ない線分析 (scanning speed $50\mu/\text{min}$, chert speed 20mm/sec) によって累帯構造の仕方と組成の変異量を調べた。その後 1 微小領域で定量分析を行なった。カウント数は電子ビームを $20\mu/\text{min}$ で動かしながら 10 秒間での値を 5 回数えて平均値を求めた。定量分析の結果は表に示されている。

第 1 表 合成輝石の化学分析値と格子定数

SiO_2	50.6	Si	0.99	
MgO	18.6	Mg	0.54	$a_0 : 9.680 \text{ \AA}$
FeO	28.5	Fe	0.47	$b_0 : 8.938 \text{ \AA}$
CaO	0.8	Ca	0.02	$c_0 : 5.204 \text{ \AA}$
Na_2O	0.0	Na	0.00	$\beta : 108^\circ 41'$
Total	98.5	Total	2.02	

線分析の結果を考慮すると CaO には約 0.1wt%, MgO と FeO には約 1~2wt% の変化が 1 つの粒に認められた。また輝石の中心部で MgO が多く外縁で少なくなっている。 CaO と FeO は MgO と逆の傾向を示した。しかし場所によっては周辺部が MgO に富んでいることがあり、輝石の成長が単純な中心部の増大ではないことを示している。

7. 格子定数と空間群

X 線粉末回折装置 (島津製) によって物質の同定と格子定数を求めた。30kV, 6mA, $\text{FeK}\alpha$ 線, Mn フィルターで 2θ 90° から 26° までを $0.5^\circ/\text{min}$ と $1^\circ/\text{min}$ の条件で測定した。単結晶を粉末にした試料を用いこれには多少定方向性があり 001, 0k0, h00 等が少し異常な強度を示した。

格子定数は 3 回の測定で求め、060, 600, $\bar{5}31$, $53\bar{1}$ のピークから求めた。結果は表に示されている。

粉末回折線の指数づけは $\text{Wo}_9\text{En}_{81.6}\text{Fs}_{9.1}$ から $\text{Wo}_9\text{En}_{36.4}\text{Fs}_{54.6}$ までのビジョン輝石

を粉末で合成し、いくつかのピークの (hkl) を ASTM カードで決めて格子定数を求め、この値とビジョン輝石を $C2/c$ と仮定して (hkl) の出現する 2θ 値を求め、これと実際のピークとの比較をおこない2つ以外のピークの hkl を決めた。このビジョン輝石の各ピークと合成輝石のピークとに対応性があり、(hkl) が決められた。その結果空間群 $C2/c$ で決められないピークは $2\theta=47.5^\circ$ 付近にあり (231) であった。

空間群を正しく決めるためにみかけ上単純に双晶している結晶のワイセンベルク写真と振動写真をとった。CuK α , Ni フィルター, 15kV, 10mA, 20 時間の露出で hkn ($n=0, 1, 2, 3$) の写真をとった。

結晶は単斜晶系で {100} 双晶しており, (0k0) で $k=2n$ が出現し, (h0l) で $l=2n$ が出現, (hkl) には規則性がない。このことから空間群は $P2_1/c$ である。また $h+k=2n+1$ は $h+k=2n$ より常に強度が弱く, 近似的なC面心構造を示す。

8, 偏光ケンピ鏡での観察

合成輝石は長柱状の形をし, 大きさは最大 $0.5\text{mm}\times 0.5\text{mm}\times 6\sim 7\text{mm}$ である。双眼ケンピ鏡下では大部分のものはみかけ上単純な双晶をし, 錐面には多数の凹凸が発達し, C軸に垂直的な方向にわれ目 (parting) が多数認められる (第1図)。これらの輝石を適

第 1 図 合成単斜輝石

左 c 軸に垂直な割れ目。成長過程で出来たと考えられる。

中 錐面にみられる凹凸

右 {100} にあるステップ構造。この結晶は単結晶。

当な大きさに粉碎したり, 薄片をつくって偏光ケンピ鏡でみると {100} に平行なラメラ双晶が発達し, 双晶の境界は明確である。双晶は一方が他方より広く発達している。多数のラメラ双晶が見える場合は斜消光をし, {100} 面が出ていると直消光をする。この面の発達はたいへんよいので直消光する場合が多い。

{001} 方向にわれ目が入っており, 非常に細かい双晶がこの方向に入っていることがある。われ目と双晶は連続性がよくなく途中で消え去ることが多い。また2つのわれ目がくさび状に入ることも多い。また {001} 方向の双晶面やわれ目による {100} 方向の双晶の不連続性がときどき認められる。

9. 結 晶 の 形 態

よい結晶面を保有している数個の輝石を双眼ケンピ鏡と複円測角器によって観察と測定

第 2 図 単結晶の形態

上図がC軸から見た平面図。(100)にステップが見られる。

第 3 図 合成輝石の典型的な形態

大多数の結晶はみかけ上単純に双晶していた。(010)の発達は一般には極めて悪い。

第 4 図 結晶形態のいろいろ

点はフラックスのつまっている部分。下は結晶を上方からみた図。よい結晶でも中空構造が存在する。

をおこなった。ケンビ鏡によると、1つの例外の他はすべて、C軸を含む互いに直角な2つの鏡映面がある。錐面の集合点をよく見ると小さい凹入角があり明らかに双晶しており2つの鏡映面のうち1は双晶面である。ゴニオメーターでの測角によって柱面は $\{100\}$ $\{\bar{1}10\}$ $\{010\}$ であり、錐面は $\{\bar{1}12\}$ であった。1つの結晶粒で錐面は4面あり、そのうち2つは鏡映面 $\{010\}$ で関係づけられ、他の面とは双晶面に関係づけられている。このためみかけ上斜方晶系の対称を示す (第3図)。

結晶は長柱状であり錐面の近くでは $\{010\}$ 面の発達がいわめて悪い。この面は錐面から離れた部分に向って広がる傾向がある。

$\{100\}$ 面は良い結晶では左右対称である。ステップ構造がしばしば認められる。

第5図 成長の悪い結晶の断面図
中空構造と面のわん曲が存在する。c 軸を含む断面図は竹を斜めに切った様な形態で図4の左に似る。

第6図 非対称な $\{100\}$ 面
左が双晶をしたうすい層。右が普通に見られるもの。錐面のすじは代表的な双晶面を示す。

第7図 ステップ構造がみられる結晶
右図で柱面と錐面にある線が連続している。このすじが代表的なステップ面であり双晶面でもある。左図は錐面を軸から見た平面図で錐面にある点は凹部。線は代表的な双晶面。左図と右図は異なる結晶。

みかけ上単結晶にみえるものは1つあった(第2図)。形態から単斜晶系であることがわかった。錐面は $\{112\}$ と $\{011\}$ であり $\{100\}$ にはステップ構造がはっきりしていた(第1図)。

結晶のつくり方(冷却方法)によって結晶の形態に変化が認められる。またひとつのルツボの内部によい結晶面を保有しているものと一緒にいろいろな形態を示すものが存在する。それらの代表的なものを第4図に模式的に示す。形態が最も不完全なものは中心部が空洞で錐面は存在せず柱面が曲っていたり、部分的に欠陥している(第5図)。これは急激に温度を降下させたものに多い。次に不完全なものは第4図-左で $\{100\}$ が多少発達している。これが更に成長したようなみかけを示すのが第4図-中で $\{010\}$ からみるとうすい板状で $\{100\}$ からは巾の広い板が先端にとび出している。錐面も存在し双晶している。この様なうすい板状結晶では錐面 $\{112\}$ が非対称に発達していることがある(第6図)。第4図-右の様に比較的良好な結晶では錐面の発達がよい。しかし錐面や柱面にくばみが局部的に見られることは多い(第7図)。多くの結晶では錐面に向かって結晶が細くなっている。とくに $\{010\}$ の方向から見ると著しい。

面指数のつけ方

みかけ上単結晶にみえる結晶を複円測角器で測角した。結晶には $\{001\}$ が出ていないためステレオ投影から直ちに結晶の対称性等が求められない。しかし第2図からわかる様に2つの錐面は1つの軸と交わっていない。これからステレオ投影の示す対称性は単斜晶系で $\beta=109^\circ$ であり、単結晶であることが判明した。

軸率が格子定数から求めたものに似ているとして錐面の指数を求めると、 $\{112\}$ $\{011\}$ であった。作図から求めた軸率は $a/b=0.58$, $c/b=1.08$ であり格子定数のそれらと一致した。

双眼ケンビ鏡で錐面を観察すると、面全体が一様に光らず、一部分が暗いすじとなっていた。このことは一錐面は複数の面からなっていることを示している。 $\{011\}$ の一部分を破壊して再び測角した所、新たな $\{112\}$ 面が観測された。この新たな $\{112\}$ は前の $\{112\}$ と $\{100\}$ を接合面とした双晶の関係を示した。すなわち全体の外形は単結晶であるが局部的に双晶が存在する。

単純に双晶した結晶では単結晶から求めた軸率と β の値を用いて指数づけされた。その結果 $\{112\}$ のみが認められた。 $\beta=90^\circ$ として面指数を求めると高次の面指数になってしまう。精度も悪くなる。

錐面の詳しい観察

みかけ上単純に双晶した結晶の錐面は凹凸に富んでいる。複円測角器で $\{112\}$ の反射が認められる時、この面全体が反射せず一部分が縞状に反射しているにすぎない。すなわちこの面には複数の面が存在する。この面を決定するため双眼ケンビ鏡と傾角ケンビ鏡(Goniomicroscope)を用いて観察した。

試料を双晶の関係にある2つの $\{112\}$ 面が見られる様に傾角ケンビ鏡の鏡台に設定する。次に鏡筒と光源をある角度傾けると輝く縞が双晶の関係にある両方の $\{112\}$ にあらわれた。次にある角度傾けると今まで暗かった部分が縞状に光り、他の部分は暗くなった。この時2つの $\{112\}$ のうち1方は他方の影になって全体が暗い。これを試料のこなる設定のもとで数度おこない同じ結果を得た。

双眼ケンビ鏡でも2つの光源を用いて同じ様な結果を得ることが出来る。

この観察から明らかな様に一つの {I12} は2種の面からなり、それらは双晶関係にある {I12} である。傾角ケンビ鏡では2つの面の角度がおおよそその値で求まり、双晶しているとして矛盾がない。

同様な現象はみかけ上単結晶のものについてもみられた事はすでに述べた。これをX線的に確認するために振動写真をとった。X線が単結晶の cb^* 面に平行に入射する様に結晶を設定し、 a^* 軸を中心に c 軸を $\pm 15^\circ$ 振動させた。CuK α , Ni フィルター, 35kV, 15mA, 2時間30分の露出でとった結果、本来の単結晶であるならば写真の上下と左右の対称性はないはずであるが、これらの対称性が認められた。すなわち双晶している。回折点の強さは対称性を示さず、一方が強いと他方が常に弱い。従って双晶の量比は一方が少ない。みかけ上単純に双晶した結晶のワイセンベルグ写真では双晶の量比は事実上同じである回折強度を示した。これは単結晶の振動写真と対照的である。

10. 双晶について

錐面には著しい凹凸が認められる。これと類似のものは {I10} にも存在する。これらの組織は {I00} 面でみられるステップ構造に起因している。大きなステップが多数存在するために出来た構造である (第7図)。ステップ面と錐面にある双晶面が一致しており、錐面にある双晶が結晶の内部に連続している。ステップ構造のはっきりしない場合でも {I10} にある cleavage が錐面の双晶面と連続しているのがしばしば観察される。ステップは明らかに結晶成長の際の構造で相転移に伴うものではない。従って双晶は結晶成長の結果できたものである。

薄片でみられる双晶はその数や1方の面の発達が悪い点など {I12} にある双晶と似ている。{I00} に平行な双晶面はすべて成長の過程でできたとなると、結晶は双晶したうすい層の集合体が1つの結晶のような外形をしていることになる。

ただし単結晶の外形を示すもの (第3図) では双晶は局部的であり、錐面は平坦な部分が圧倒的に多い。

うすい板状の結晶 (第6図) では錐面は全面光り小さな双晶はない。この様なうすい結晶には巨大ステップがしばしば認められる。

{001} 方向の細かい双晶面と parting は {I00} 双晶の不連続面となることが多い。従ってこの方向の構造も成長の過程で出来たと考えられる。合成輝石にはときどき c 軸方向に多少曲った結晶があった。これは {001} 方向の parting によって出来たと解釈されよう。

11. 単斜輝石と斜方輝石の関係

今回合成された輝石はおおよそ $En_{54}Fs_{46}$ であり、Bowen and Schairer (1935) や Kuno (1966) によれば約 1100°C 以下では斜方輝石が安定である。しかし合成輝石は 1060°C から 1000°C で合成され単斜輝石である。この事実を更に明確にするため 1000°C 前後で溶融状態から輝石を晶出させる実験をおこなった。

出発物質はすべて前述したのと同じで、これを約 1250°C で液体にし、液体のまま

1150°C に保った。その後電気炉の電源を切り温度を下げ 9 分後に 1060°C になった。この温度に 16 時間保った後急冷させた。大きな結晶がガラスの中に点在していた。輝石の個体数は 1000°C で作った時より少ない。これを再び 1070°C に保ちすぐに急冷した。結晶が少し小さくなっていた。これを再び 1060°C に 20 分間保ち、電源を切って 2.5 分後に 985°C にした。この温度に約 23 時間保ち急冷させた。1070°C の時にあった大きな結晶の他に、これらの結晶の間に小さい多数の輝石が新しく出来ていた。

別の試料を 1170°C で溶液にし、これを 1150°C に保った。その後電源をきり 1000°C まで 5 分間で冷やし、これをすぐに急冷させた。初めの溶液が不均一であったためガラスのみの部分と少し結晶のできている部分にわかれていたが大部分はガラスであった。

この実験から明らかな様に 1000°C 前後の温度で輝石の核が溶液から生成し、成長がおこなわれた。合成輝石はすべて単斜輝石で、鏡下で斜消光し {100} を双晶面としたラメラ双晶が認められる。従って斜方輝石が安定と考えられる温度領域で単斜輝石が準安定に生成している。

高温での合成輝石：高温でどの様な輝石が生成するかを知るために $\text{Wo}_9\text{En}_{27.3}\text{Fs}_{63.7}$ に少量のホウ砂を加えて 1400°C に保ちこれを溶融させた。その後約 1230°C に 3 時間保った。溶液は不均一であり、ホウ砂の多い部分に大きい結晶が生成していた。偏光ケンビ鏡下での特長は低温で合成した輝石と同じであった。

加熱実験：合成された単斜輝石を石英管に真空封入し、これをカンタル炉によって加熱した。測温はアルメル-クロメル熱電対によって実験の前後に測定した。

825°±10°C と 990°±10°C に 1 ケ月保ったが、鏡下及び X 線では単斜輝石であり、変化はない。

12. 結 論

斜方輝石が安定である温度領域の 1060°C から 1000°C で輝石を溶液から晶出させて合成した。EPMA の分析の結果、輝石は Ca にたいへん乏しくおおよそ $\text{En}_{54}\text{Fs}_{46}$ であった。単結晶の形態と測角によって合成輝石が単斜晶系に属し、軸率は $a/b=0.58$, $c/b=1.08$, $\beta=109^\circ$ であることがわかった。X 線粉末回折から求めた格子定数による軸率と測角によるそれはよい一致を示した。

多くの合成輝石はみかけ上単純な双晶をしている。この結晶のワイセンベルグ写真によって合成単斜輝石の空間群は近似的な c 面心構造をもつ $P2_1/c$ であることがわかった。

みかけ上単純に双晶している結晶錐面 {112} の観察により、輝石は双晶したうすい層が {100} に積み重なった構造をしていることが判明した。双晶面はステップ面と一致していて、双晶が結晶成長の過程で出来たことを示している。この双晶とステップ構造により {112} 面は凹凸に富んでいる。

単結晶の錐面にも局部的に双晶の存在が認められた。従って完全な単結晶は得られなかった。

合成輝石は近似的な c 面心構造の $P2_1/c$ である。輝石は 1000°C 以上で合成されておりこの温度では空間群が $C2/c$ と考えられる (Smyth, 1969)。従って合成輝石は相転移をしたと考えられる。高温型単斜輝石の空間群が $C2/c$ で軸率と β が結晶形から求め

た値とすると、低温型単斜輝石（近似的な c 面心構造の $P2_1/c$ ）のそれらとの類似性と一致が認められる。従がってこの相転移についてのエネルギー障壁はきわめて小さいであろう。巨視的な双晶を作る程大きな原子の動きはこの相転移には伴わないであろう。

天然のビジョン輝石には双晶していないものは多い。ビジョン輝石にも同様な相転移があると考えられている (Morimoto and Tokonami, 1969)。この場合にも相転移に伴う双晶はできなかったと考えられる。ビジョン輝石の双晶は成長にともなって出来たものである。

この研究に際して東京大学の池田幸雄氏には EPMA による分析をしていただいた。無機材研の川田功博士にはワイセンベルク写真と振動写真をとる際丁寧な指導を受けた。東京大学の岡村富士夫博士には終始輝石について議論していただき、草稿は無機材研の鈴木淑夫博士に読んでいただいた。

引 用 文 献

- Bowen, N.L. and Schairer, J.F. (1935), The system $MgO-FeO-SiO_2$, *Am. Jour. Sci.* 5th Ser. **29**, 151~217.
- Darken, L.S. and Gurry, R.W. (1945), The system iron-oxygen I: The wüstite field and related equilibria, *Am. Chem. Soc. Jour.* **68**, 798~816.
- Kuno, H. (1966), Review of pyroxene relations in terrestrial rocks in the light of recent experimental works, *Min. Jour.*, **5**, 21~43.
- Morimoto, N. and Tokonami, M. (1969), Domain structure of pigeonite and clinoenstatite, *Am. Min.*, **54**, 725~740.
- Smyth, J.R. (1969), Orthopyroxene-high-low clinopyroxene inversions, *Earth Planet. Sci. Letters*, **6**, 406~407.