高分解能電顕法とポリゾマティック反応の反応機構

赤井 純 治*

HRTEM and Its Application to the Study of Reaction Mechanism in Polysomatic Reaction

Junji AKAI*

Abstract : Kinetics and reaction mechanisms in polysomatic reactions of biopyriboles were reviewed in relation to mineralogical usage of HRTEM. HRTEM studies clarified the reaction mechanism and the polymerizing process from pyriboles to talc structure. Many zipper termination channels as reaction front were observed by tracing back from the obtained I-beam structure images. Another tunnel-like structures were found e.g. in the specimens of oxyhornblende, which may correspond to mass transfer tunnel in decomposition processes to form oxyhornblende. Such channels that play an important role in reaction process may be present in varieties of rock forming minerals. HRTEM method may become a kind of powerful tool to disclose such reaction mechanisms and reaction processes.

1. はじめに

鉱物の反応における反応速度・反応機構・カイネティクスにかかわる今後の研究方向については、様々な課題があるとされる。例えば、単結晶を使つての挙動の研究、準安定相の生成、或いは side reaction、平衡へ到達する具体的過程、出発物質からの初期生成相及び生成過程のより精密な定量的研究、流体相のより詳細な研究、TEM・SEMを使つての反応の始まりと終わりについてのミクロの情報を得る研究、粒界拡散・表面欠陥・空隙の影響、溶解-移動-結晶化過程のメカニズム解明、水の触媒の効果等々が指摘されている^{1)~3)}この中にもある電子顕微鏡法については、より一般的に鉱物研究にこれを活用する分野として、電顕鉱物学という分野もありうると考える。この電顕法を駆使して、地球科学・宇宙科学にかかわった鉱物の中に何が見え、またどこまで見えるかを追求することは、なお価値ある課題である。高分解能電顕法(HRTEM)で鉱物の局所の構造がつぶさに見え、不規則性が目のあたりに解像できるようになったということは、鉱物観をより豊かによりリアルにしたものといえ、これは鉱物学の流れのなかで一つのエポックメイキングなことであつたといえよう。地球科学・宇宙科学そのものとの関わりがさらに強くなっているのが最近の鉱物学の一側面であるが、造岩鉱物は岩石学(地球科学)と鉱物学の共通の関心がある最もオーソドックスな対象で

もある。本小論では、造岩鉱物の様々な反応にかかわつて、電子顕微鏡を反応機構を見る tool として、何が探れるのかということについて、その一例を紹介したい。

2. 高分解能電顕法と鉱物研究

2.1 電顕法とニューマイクロスコープ

最近の動向として、ニューマイクロスコープが開発され、同じ見ることにこだわった、さまざまなタイプが目されている。代表的なのはSPM(Scanning Probe Microscope)と総称されるもので、原子間力顕微鏡(AFM)や走査トンネル顕微鏡(SPM)などがあるが、他にも様々なタイプがある。さらにカラー蛍光顕微鏡、UV励起蛍光、共焦点レーザー顕微鏡等もある。多様な手法の発達により、それだけ多様な性質を解明できる条件が整ったといえる。このように、電顕法以外の進歩・発達も著しい。が、電顕法自体も多様な手法の進歩があり、また像シミュレーション・画像処理等も含め、高分解能電顕(HRTEM)法は最も重要な手法の一つである(Fig.1)。以下に、ハードとソフトの両面から述べる。

2.2 電顕法のハード及び手法の進歩

例えば、電子線回折(ED)についても従来からある制限視野回折(SAED)の他にマイクロビーム電子線回折(μ ED)、収束電子線回折(CBED)⁴⁾、大角度CBED(LACEED)、分析電子顕微鏡(AEM)法による分析法でも軽元素が測定しうるUltra Thin Windowタイプ(或るいはWindowlessタイプ)がかなり普及してきて、C、Nなどの軽元素の分析も定量分析は難しいものの、比較的簡便にできるようになってきた。動的観察では高分解能実時間観察がTVカメラによ

1995年9月13日受理

* 新潟大学理学部地質科学教室

Department of Geology, Faculty of Science, Niigata University, Ikarashi-2-8050, Niigata 950-21, Japan

Fig. 1 Schematic representation of HRTEM with many functions which can be used as a tool for observing reaction process.

る時間分解能(1/30秒程度)(cf.走査トンネル顕微鏡(STM)の時間分解能は数秒)で可能となり⁵⁾,これは結晶成長や反応過程の解明に役立つ。また超高真空(UHV)-HREMは物質科学,材料研究において活用されている。電子線照射の影響・残留ガス・汚れの影響を除いて,微粒子或いは表面の研究にUHV-HREMは役立ち,鉱物学的対象にも応用の道がひらけよう。高温での変化の動的観察についての加熱ホルダーをはじめ,特殊ホルダーでは,低温・特殊雰囲気・引張実験等も可能である。またEELSは物質の化学結合状態の分析に威力を発揮する⁶⁾。IPなど,像記録の点での進歩も著しい。

2.3 ソフト及び手法でのサポート

(1)電顕像シミュレーションはHRTEM研究において,単に既知構造のHRTEM像を撮るだけでなく,構造のディテールを決めるためにはほとんど必須の手法となりつつある。これには,試料厚さを考慮し電子の挙動をdynamical theoryで取り扱うものと,理想化された薄膜試料を仮定したkinematical theoryによるものと2つある。以前はkinematical theoryが中心で,筆者も石塚和夫氏の開発されたプログラムを使わせていただいていた。今回それをパソコンに移しつうことができるようにした⁷⁾。理想的な条件でどの程度の像コントラストの違いがでるかを仮に計算してみるにはこれで足りる場合もある。dynamical theoryでは試料をmulti sliceして,順次散乱を計

算してゆく。これには例えば,MacHREM(石塚和夫著)が市販されて,現在これを筆者は用いている。またパソコンでつかえる他のソフトにMacTempasもある。(2)電子線回折(ED)パターンについても今回試料の回転による変化等を取り扱うことができるパソコン用の簡便なプログラムEDPS(ED pattern simulation program)を作って⁷⁾活用を試みている。(3)画像処理は今後さらに活用が進むだろう。パソコンで使いうるものにSemper, IPLab Spectrum, ULTIMAGE, Photoshop, NIH imageなどある。この中で最近筆者がNIH imageによって,例えばミクロな生体鉱物の磁鉄鉱のHRTEM像とその外形をあわせて解析し,HRTEM像コントラストが解釈できた例もある。

2.4 反応を見るtoolとしてのHRTEM

これらを含めたHRTEM法はなお重要な手法である。物質・材料科学の分野で1原子層制御の結晶成長,単原子操作技術,微細構造の原子レベルでの評価などが基礎的課題としてとりあげられ,これはナノサイエンスと呼ばれる。例えば,ナノチューブ⁸⁾(フラーレン)或るいは準結晶などについてであり,このなかでもTEM法は有効である。表面構造のディテール・特性が問題となるのは鉱物においても同様であり,この観点から天然鉱物(地球科学分野)でのナノサイエンスも重要となってくるかもしれない。またこのナノスケールの前後のサイズ領域での組成,構造の観察について,地球科学においても多様な素材をもっており,もっと多くのなすべき課題がある。粘土鉱物等微小鉱物,隕石のマトリックス鉱物,微小な生体鉱物などがそれである。

反応速度の研究には,動的観察が変化を直接に,動的にみるという意味から重要である。しかし,これは電顕中で取り扱いうる反応に限られる。これに対し,従来からも着目されている微細組織・構造は反応を凍結保存したものととらえることができ^{9,10)},つまり或る反応に関しては,反応機構を反応フロントで見ることが可能となる場合などがでてきて興味深い。この小論での狙いは反応機構を見るtoolとしてのHRTEMということを強調したいところにある。

3. ポリゾマティズム

ポリゾマティズム(Polysomatism)は比較的新しく確立された鉱物学の基本的概念である^{11,12)}。つまり,二種またはそれ以上の構造的単位(モジュールまたはスラブ)の組み合わせで多様な構造ができるという事象をポリゾマティズムといい,またこうしてできる鉱物をポリゾムといい,一連の鉱物のグループをポリゾマティックシリーズという。これは鉱物学にとって重要である。いかなる鉱

Fig. 2 Model structure of biopyriboles. Single-(4.5 Å), double- (9 Å) and triple -(13.5 Å) chain structures are schematically shown. They are composed of pyroxene (P) slabs and mica (M) slabs. Symbols * indicate light contrast portions in HRTEM images.

物もスラブという単位構造に分割してみることで、分割されたスラブが別のスラブと結合できるものとそうでないものがある。接合が可能なのは、接合面での界面のエネルギーがあまり大きくないこと、構造的な連続性があり結合の分離がないこと、ほぼ平面的境界をもつことがあげられ、その時に、ポリゾマティックシリーズの一連の鉱物群ができることになる。このポリゾマティズムの意義も文献^{(12)~(14)}にまとめられているが、バイオバイリボールはその典型例で、他にヒューマイト族、準輝石族、層状鉱物、Enstatite IV、硫酸塩鉱物、高温超電導物質等にも知られている^{(12)~(17)}。

バイオバイリボールは、輝石・角閃石・三重鎖鉱物等の鎖状珪酸塩鉱物、雲母・滑石などの層状珪酸塩鉱物を総称する用語でポリゾマティズムという事象の一典型例でよく知られている^{(12)~(14)}(Fig. 2)。

またポリゾマティック反応(polysomatic reaction)とは、ポリゾマティズムを示す鉱物での変化で、ポリゾームの置換反応としてとらえる反応のことである。例えば角閃石二重鎖構造から三重鎖構造が生成する場合などである。そうすると構造変化過程が単純化してとらえられる。構造変化の発端と終端の構造状態が推定され、その部分に着目することにより構造変化・反応のメカニズムがあきらかにされる場合がある^(13, 14)。

4. ポリゾマティック反応での反応機構

一般にポリゾマティックシリーズの鉱物の反応のメカニズムには(1)bulk reaction mechanism(又はbulk replacement

Fig. 3 TEM image of irregular reaction front of pyroxene to newly formed hydrous pyriboles. (Akutani ore deposit)⁽³¹⁾

mechanism)と(2) lamellar and ledge (reaction) mechanismがある。この他、加熱分解反応に多くみられるが、(3) acceptor & donor region modelによる反応機構などもある。これらについて整理すると以下のようになる。

(1) bulk reaction mechanism(又はbulk replacement mechanism)

置換反応がブロード・不規則な反応フロント<反応前後の構造の相境界・grain boundary>をもって進む反応タイプである。そのような不規則な反応境界をもって輝石から二重鎖/三重鎖鉱物への構造変化している例をFig. 3に示す。massive transformation mechanismというのが金属学でみられるが、この場合は拡散をとまわず、その点を除いて類似のメカニズムである。

(2) lamellar and ledge reaction mechanism (lamellar reaction またはledge mechanismともいう)

これはラメラ状のシャープな相境界をもって置換反応が進むタイプである。その例としてバイリボール中に生成したタルク(又は幅広い鎖状珪酸塩鉱物)のラメラ構造をFig. 4に示す。これは離溶ラメラ形成機構と類似している。ledge 部分で幅を広げ成長が進む。

(3) acceptor & donor region model

反応のフロントが不規則という点で、bulk reaction mechanismに形態的には似るが、加熱分解反応に多くみられ、acceptorとdonorの2つのregionを、ある一定領域内につくって組成的バランスをとりながら分解し、新しい相の結晶成長が進む反応機構である。A→B+Cという分解反応がacceptor & donor region modelで進む時、例えばBの鉱物が先にacceptor regionに、必要な組成をdonor

Fig. 4 HRTEM image of talc lamellae formed in pyribole structure, which suggest propagation by lamellar & ledge mechanism. (Widgiemooltha, Australia) Arrows indicate ledge parts. Am: amphibole structure.

regionから集め生成する場合を取り上げてみる。これを模式的に示すと、Fig. 5のようになる。

5. 欠陥構造・トンネル状構造・ pipe diffusionと反応速度

5.1 鉱物における欠陥構造

一般に鉱物の欠陥構造は、鉱物の特性に敏感に反映し、とくに反応性に関連・寄与することはよく知られている¹⁸⁾。欠陥には結晶表面、点欠陥、線状欠陥、面状欠陥、また結晶亜粒界(subgrain boundary, low-angle grain boundary), fracture等様々な次元の欠陥構造がある。第一には拡散速度への寄与が重要である。もう一つは、これらが反応の出発点となることにより、反応速度・反応フロントにこれらが深く関連する事例で、この点に力点をおいて触れる。様々な欠陥構造があるが、表面・表面構造も結晶と周囲環境の境界、つまり結晶の規則的結合・原子配列の末端としてこれも欠陥構造ととらえられる。点欠陥としては、Schottky型の欠陥とFrenkel型の欠陥がある。これらを使つての拡散はそのenergy barrierをE, thermal energyをkTとし、拡散速度は $D = c \exp(-E/RT)$ とな

Fig. 5 Schematic representation of decomposition process (Reaction $A \rightarrow B + C$) by acceptor and donor region model. Mineral B first crystallizes through acceptor region and at this stage mineral C does not always crystallize although precursor stage (C) to form mineral C is prepared. Then both minerals B+C are completed.

る事がいられている¹⁹⁾。線状欠陥にはslip system, 転位などがあり、この小論で特に扱うトンネル状欠陥、トンネル状構造(Channel状構造)は例えば、Fig.4で白点に見えており、サイズのには非常に大きいが一種の線状欠陥である。ここではこれをzipper termination channelと呼ぶこととする。面状欠陥には、積層不整、CS planes (Crystallographic Shear planes), Wadley defect, 双晶境界, out-of-step境界などがあげられる。とくにこの小論で扱っている鎖状珪酸塩鉱物(pyriboles)については、以下の3つのタイプが特筆される(1)Chain-multiplicity faults(或るいはChain-width disorder):これはノンクラシカルパイリボールでみられる典型的なタイプ(電顕写真はあとに示す); (2)準輝石に特徴的な面状欠陥:チェーンの伸び方向の周期に関して別種の構造をつくるタイプ; (3)珪灰石の(100)面での積層欠陥などに特徴的にみられる面状欠陥²⁰⁾; 1/2 [010]の変位をもち、Cpx-Opxの関係もこのタイプ、この(1)のChain-multiplicity faultsこそ、バイオパイリボールでのトンネル状欠陥をつくるのに関連した欠陥である。以上のように、これらの欠陥構造のうち、あるものについてはその反応速度への影響がよく知られているが、まだよく解明されていないものもある。

5.2 造岩鉱物での拡散速度とpipe diffusion

反応メカニズムに関連して、原子ごとの動きを直接的観察し検証することは特殊な場合を除いて現在のところ難しい。しかし、もう少し大きな単位での構造変化を直接みることは可能であり、鉱物種によっては実際その単位で構造変化が起きることがある。典型的な例は金属学の分野でDyson²¹⁾あるいはPeterson²²⁾が錫中の銅原子の拡散の例などで示している。天然鉱物での好例はバイオパイリボールのポリゾマティック反応に見られる。バイオパイリボールではlamellar(ledge)mechanismによって反応が進み、chain幅の異なったchain termination(zipper termination)には欠陥構造(或るいはchannel構造、トンネル構造)がみられる(Fig. 6)。これが反応機構に関わることは最初Veblen²³⁾により指摘された。この反応速度への寄与は

Fig. 6 Zipper termination channel observed by HRTEM. The channel is associated at the zipper termination of sextuple chain (a). Schematic I-beam arrangement is shown in (b).

多大である。

物質移動が反応カインेटクスをコントロールする場合、ポリゾマティック反応の1つのタイプ、bulk diffusion (格子拡散)の例ではどうなるかをまず考察してみよう。それは点欠陥の移動により進行し、八面体配位陽イオン等の移動を伴うため、極めて遅い。簡単な例はVeblen¹³⁾が試算して示している。つまり、Ca-Mg 2成分の拡散(interdiffusion)係数は500°Cで $D=1.6 \times 10^{-27} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積もられている²⁴⁾。もしこれをPutnis & McConnell¹⁹⁾が示した拡散距離(x), 拡散係数(D), 時間(T)の関係の近似式 $x=(DT)^{1/2}$ に入れると $x=20 \text{ Å}$ を拡散するのに 10^6 年かかることになる。これは例えば、融溶相の成長の止まるブロッキング温度として推定された値²⁵⁾(輝石では、400~500°C程度)にも符合する。

次に、本小論での主題であるもう一つのタイプ(主要なメカニズム)としてのpipe diffusionが成長しつつある反応フロントの端のchannel構造にそって起こる場合があげら

れる。Veblen¹³⁾がパイオパイリボールについての例を示しゼオライトのchannel構造になぞらえることができることも示した。ここでは別なデータでゼオライトのchannelでの拡散を見積もって以下のように比較してみる。もちろんここでとりあげるpipe拡散と上述のCa, Mgの相互拡散とは機構的に異なるもので厳密には比較できないが、どの程度速度が違うのかということを知る手掛かりとしてということである。

5. 3 ゼオライトの反応速度との比較

ゼオライトは特有なchannel構造をもっており、pipe状構造の拡散を類推できるものとして、ゼオライトの反応速度をここで試算してみる。例えば、 $2.2 \text{ Å} \times 2.4 \text{ Å}$ の大きさのchannelを持つanalcimeでは46°Cでtracerの実験からDyer & Molyneux²⁶⁾は拡散(tracer diffusion)係数として46°Cで $D^*=2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ をみつもり、これは拡散係数と時間、拡散距離の近似式である $x=(Dt)^{1/2}$ にいて計算すると $x=1 \text{ mm}$ 拡散するのに約1600年という結果がでてくる。 $2.2 \text{ Å} \times 2.4 \text{ Å}$ のサイズは沸石のなかでも小さい方であり、また造岩鉱物でのchannel状穴のサイズはもっと大きい。 $3.7 \text{ Å} \times 4.2 \text{ Å}$ のchannelを持つchabasiteでは、45°Cでtracerの実験²⁷⁾から $D^*=1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ の拡散(tracer diffusion)係数が求まり、これからは $x=1 \text{ mm}$ の拡散に約21時間かかるという結果になる。このような低温での過程もありうるかもしれない。もう少し高温であった場合に対応した500°Cでのtracerの実験もBarrer & Fender²⁷⁾によって行われて、拡散(tracer diffusion)係数は $D^*=4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ と求まり、 $x=1 \text{ mm}$ にたいして、約25秒という結果になる。この数字は、沸石での分子篩の過程が短時間で進行することを考えれば納得できる数字である。これらは造岩鉱物での実際の拡散との直接の比較は難しいだろうが、オーダーとしての類推する根拠には使ってさしつかえないだろう。造岩鉱物のpipe diffusionでもオーダーとしてはこれに近いだろうと考えられる。つまり、パイオパイリボールの場合、 $3 \text{ Å} \sim 4 \text{ Å}$ 程度の径のトンネル状構造のzipper termination channelがあり、このHRTEM像はFig. 6にすでに示した。これの一つ含んだ $5 \text{ Å} \times 5 \text{ Å}$ 程度の柱状の構造が一つの単位となつて、構造変化が進行すると考えられる。Fig. 7に、パイオパイリボールの場合の模式的なpipe diffusionを示してある。ここでは幅広い鎖状構造が生成するときのpipe diffusionと反応の起こり方が示してある。他に欠陥構造をもつ現実の造岩鉱物、あるいは割れ目、劈開などでも、そういう欠陥を實際もっている造岩鉱物での反応への示唆をあたえるものとなる。さらにパイオパイリボールのみならず他の造岩鉱物について、反応速度の測定など、具体的に検討する課題は残されている。

Fig. 7 Schematic representation of pipe diffusion and reaction front along zipper termination channels in pyriboles. Large circle indicates zipper termination and the smaller dark-shaded circle indicates the region around polysomatic reaction front from narrower to wider chains.

6. 最近の研究から：トンネル状構造を持つ鉱物での反応及び反応速度—反応を逆にたどり出発時構造の復元の試みる

ポリゾマティック反応ではhost構造との構造的規制が明確で、そうするとすでに反応が進んだ構造から反応始点の構造までを遡ることができ、例えば鎖状珪酸塩からタルク化への過程を再現できた(Fig. 8)²⁸⁻³⁰。その結果、初生的欠陥構造が明らかになった。このzipper termination channelをpipe diffusionの通路として反応が進む様子はFig. 8bに示してある。またplanar fault, subgrain boundary, low-angle grain boundary, fracture等、様々な次元の欠陥構造が反応の出発点となり反応速度にこれらが深く関連する事を示す電顕写真も多く得られた(Fig. 9, 10)。これらを通して、試料内で3次元、立体的に反応の進行過程をとらえる可能性もある。ポリゾマティック反応ではhost構造との構造的規制が明確で、反応が進んだ構造から反応始点の構造まで遡ることができるというところがポイントである。zipper termination channel, line defects, planar defects, subgrain boundary, low-angle grain boundary, fracture等様々な次元の欠陥構造が反応の出発点となり反応速度にこれらが深く関連する事が示された。

7. バイオパイリボールでの二つの反応タイプ

バイオパイリボールの反応については、以下のA, Bのように流体(水溶液又は熱水)のかかわった反応と加熱・昇温変化・熱変成作用との2つのタイプを、これまで筆者は取り扱ってきた。それらのうちで、上述の3つの反

(a)

(b)

Fig. 8 a: HRTEM image of wider chain structure composed of 11 subchains nucleated in disordered pyribole structures during the process to form talc structure^{29,30}. 2= double chain, 3= triple chains, ..., and so on. (Kambalda-Norseman area, western Australia)
b: Schematic I beam model suggesting the process to form structure of Fig. 7a. Using the constraints of the polysomatic replacement reaction, the original state of the starting structure can be estimated by tracing back from the obtained I-beam structure images.

応に関して、整理して示すと以下のごとくである。電顕観察結果を一部示す。

A. 流体(水溶液～熱水)のかかわった反応：

- 1 角閃石(三重鎖構造)から滑石構造への変化(これはlamellar mechanismが主たる反応の機構である)：上述の例(Figs. 6-10)
- 2 輝石構造からのポリゾマティック置換反応(lamellar mechanismが主な反応機構、一部bulk reaction mechanismも伴う)：赤谷鉱床³¹)や下川鉱床産試料³²)の例
また、マリアナ海溝よりドレッジされ海洋底変成作用を受けた岩石に産するdiabaseでの例などがある³⁰。これらの中の輝石から三重鎖構造の鉱物が形成されている。

B. 加熱・昇温変化・熱変成作用；

Fig. 9 HRTEM image of very complicated wider chain structures nucleated in double chain structure. Many zipper termination channels are found. (Kambalda-Norseman area, western Australia)

Fig.10 HRTEM image of talc formation along low angle grain boundary of disordered pyroboles^{29,30}. (Kambalda-Norseman area, western Australia) Mismatch by tilting of about 4 degrees is found.

Fig. 11 TEM image of Fe oxide formed in oxyhornblende (Haruna Volcano). These Fe oxides are found along some linear defect structure which may be remaining amphibole double chains or similar one. The chain structure may play a role of a kind of path for mass transfer. a: Low magnification image suggesting spotty hematite grains. b: Lattice images of hematite regions in cpx host, which are connected by a kind of pipe-like chain structure.

- 1 酸化角閃石をつくる分解・反応機構(lamellar mechanismと acceptor & donor regionモデルによる反応機構³³⁾: 榛名火山産3種の角閃石(Fig. 11)及び長野県池袋産酸化角閃石の例
- 2 蛇紋石の加熱構造変化(acceptor & donor regionモデルによる反応機構)とT-T-Tダイヤグラム:南極産炭素質コンドライト(CI,CM)での例及び加熱実験結果での例³⁴⁾⁻³⁶⁾
- 3 滑石及び鎖状珪酸塩鉱物の熱分解・解重合反応機構("lamellar", 及び acceptor & donor regionモデルによる

Fig.12 HRTEM image of talc decomposition by heating³⁶⁾. Both decomposition type of acceptor and donor region model, and lamellar and ledge type are found. The remaining double chains in enstatite may play a role of mass transfer. Arrows indicate donor regions.

反応機構)^{33), 37)} : (Fig. 12)

これらA, Bの区分の中でも上述の反応機構がみられるとともに、パイプ状の構造ができ、これを通しての構造変化・反応が進む場合があることがわかった(Figs.6-12). Fig.11では、輝石構造中で残存する角閃石二重鎖構造またはこれに類したやや隙間の大きい鎖状構造が鉄酸化物等の通り道となっていると推定される。また、Fig.12では acceptor(輝石構造) & donor region(非晶質部分)を貫いて、残存する角閃石二重鎖構造が不整構造として存在するが、これは単なる構造的な不整ということにとどまらず、より隙間の多いこの角閃石二重鎖構造が物質移動のパスとなっていることが推定された。つまりこれまでどのように考えられていなかった鉱物反応においても様々なあたちでパイプ状構造が反応過程ででき、それが反応のための物質移動通路となっており、反応の促進に寄与していることがありそうである。このような目で鉱物を見てゆけばもっと様々な鉱物での、反応を目のあたりにイメージできることも夢ではないかもしれない。

8. まとめ

- 1 ポリゾマティック反応の反応機構—反応速度について、パイプ拡散の意義を強調し、また一般的に沸石の反応速度と比較して考察した。
- 2 鎖状(層状)珪酸塩鉱物(pyriboles, biopyriboles)における3つの反応機構と2つの反応のタイプを整理し、考察した。
- 3 鎖状構造から層状構造(talc)へのtransformation過程を例

に、ポリゾマティック反応をさかのぼり、出発構造が復元できることを示した。その出発構造としての欠陥構造が多数見られた。

- 4 つまり欠陥構造としてのパイプ状構造(トンネル構造、チャネル構造)は反応速度に著しい影響がある。
- 5 他のバイオフィリボール鉱物群で、流体(水溶液から熱水)のかかわった反応と加熱・昇温変化の例をとりあげて、電顕観察を行ない反応機構を推定した。バイオフィリボールなどの典型的ポリゾマティック反応でなくとも、パイプ状の構造が物質移動の通路としての役割をはたしているらしい例(酸化角閃石、タルクの分解)も見いだされた。
- 6 ここでとりあげた反応は、全体に、比較的早い反応速度をもつ。その背景には、流体の関与した、又は高温下での反応(脱水反応)であり、且つ、鎖状構造自体が隙間の多い構造であり、さらにこれらに加えて pipe diffusionの効果があるものと推定される。
- 7 以上みたように、反応機構の解析に反応機構を見る toolとして電顕法は極めて有効である。

謝辞：内容の一部は同じ研究室にいた千葉明氏、小西博巳氏、斎藤正宣氏、高橋寿彦氏、川瀬隆行氏、長峰淳氏、佐藤朋彦氏等と共同の研究の成果である。ここには千葉明氏との共同の成果を多く引用させていただいたことを記し、特に謝意を表したい。石塚和夫氏にはシミュレーションプログラムを快く使用させていただいた、また新潟大学吉村尚久教授には日頃からの暖かい励ましと原稿を見ての貴重な意見を頂いた。また本シンポジウムの世話人の北海道大学藤野清志教授にはいろいろお世話になった。これらの方々に深く感謝する。

文 献

- 1) Thompson, A. B. and Rubie, D. C. (eds.) (1985) : *Advances in Phys. Geochem.* 4, Springer, Berlin.
- 2) Kerrick, D. M., Lasaga, A. C., Raeburn, P. (1991) : Kinetics of heterogeneous reactions. In Kerrick, D. M. (ed.) *Contact Metamorphism*. Rev. in Mineral., **26**, 538-671.
- 3) Lutge, A. and Metz, P. (1993) : Mechanism and kinetics of the reaction : 1 dolomite + 2 quartz = 1 diopside + 2 CO₂ : a composition of rock-sample and of powder experiments. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **115**, 155-164.
- 4) Tanaka, M. and Terauchi, M. (1985) *Convergent-beam electron diffraction*. JEOL-Maruzen, Tokyo.
- 5) Iijima, S. and Ichihashi, T. (1986) : Structural instability of ultrafine particles of metals. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 616-619.
- 6) 及川哲夫(1994): EELSの基礎原理と応用。電子顕微鏡基礎技術と応用1994。学際企画、東京、123-132。
- 7) Takahashi, T. and Akai, J. (1995) : Some personal computer program for transmission electron microscopy in mineralogy—mineral identification, ED pattern simula-

- tion and HRTEM image simulation. Sci. Rep. Niigata Univ., Ser. E, **10**, 21-41.
- 8) Iijima, S. (1991) : Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56-58.
 - 9) 富田克敏・赤井純治(1985) : 我が国における鉱物の微細組織研究の進歩—電子顕微鏡の鉱物学への応用に関連して. *地質学論集*, 25号, 273-286.
 - 10) 赤井純治(1985) : 顕微鏡岩石学から電顕岩石学へ. *マグマ*, No.75, 1-8.
 - 11) Thompson, J. B. Jr. (1970) : Geometrical possibilities for amphibole structures : Model biopyriboles (abstr). *Am. Mineral.*, **63**, 239-249.
 - 12) Thompson, J. B. Jr.(1978) : Biopyriboles and polysomatic series. *Am. Mineral.*, **63**, 239-249.
 - 13) Veblen, D. R. (1991) : Polysomatism and polysomatic series: A review and applications. *Am. Mineral.*, **76**, 801-826.
 - 14) 赤井純治(1993) : 造岩鉱物としてのバイオバイリボル. *鉱物学雑誌*, **22**, 95-111.
 - 15) Takeuchi, Y. (1978) : "Tropochemical twinning": A mechanism of building complex structures. *Recent Progress of Natural Sciences in Japan*, **3**, 153-181.
 - 16) Kohn, J. A. and Eckert, D. W. (1965) : Mixed-layer polytypes related to magnetoplumbite. *Am. Mineral.*, **50**, 1371-1380.
 - 17) Warshaw, C. M. and Roy, R. (1961) : Classification and scheme for the identification of layer silicates. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **72**, 1455-1492.
 - 18) Lasaga, A. C. (1981) : The atomic basis of kinetics : Defects in minerals. In A.C. Lasaga and R. J. Kirkpatrick eds., *Kinetics in Geochemical Processes*, Rev. in *Mineral.* **8**, 261-319.
 - 19) Putnis, A and McConnell, J. D. C. (1980) : *Principles of mineral behaviour*. Elsevier, New York.
 - 20) Akai, J. (1975) : Direct observation of stacking faults in wollastonite. *Mem. Fac. Sci., Kyoto Univ. ser. Geol. Min.*, **41**, 1-13.
 - 21) Dyson, B. F., Anthony, T. and Turnbull, D. (1967) : Interstitial diffusion of copper in tin. *Journ. Appl. Phys.*, **38**, 3408.
 - 22) Peterson, N. L. (1968) : Diffusion in metals. In F. Seitz, D. et al. Eds. *Solid state physics*, **22**, Academic Press, New York. 409-512.
 - 23) Veblen, D. R. and Buseck, P. R. (1980) : Microstructures and reaction mechanisms in biopyriboles. *Am. Mineral.*, **65**, 599-623.
 - 24) Brady, J. B. and McCallister, R. H. (1983) : Diffusion data for clinopyroxenes from homogenization and self-diffusion experiments. *Am. Mineral.*, **68**, 95-105.
 - 25) Mueller, R. F. (1969) : Kinetics and thermodynamics of intracrystalline distributions. In J.J. Papike Ed., *Pyroxenes and Amphiboles*. Mineral. Soc. Am. Sp. Paper, **2**, 83-93.
 - 26) Dyer, A. and Molyneux, A. (1968) : *Journ. Inorg. Nuclear Chem.*, **30**, 829.
 - 27) Barrer, R. M. and Fender, B. E. F. (1961) : The diffusion and sorption of water in zeolites-II. Intrinsic and self-diffusion. *Journ. Phys. Chem. Solids*, **21**, 12-24.
 - 28) 千葉 明, 赤井純治 (1995) : 西オーストラリアの広域変成岩に見られるノンクラシカルバイオバイリボールの光学性と生成条件. 1995年鉱物学会年会 要旨集, 128
 - 29) 千葉 明 (1995) : non-classical pyribolesの鉱物学的研究. 新潟大学理学研究科修士論文.
 - 30) Akai, J., Chiba, A., Konishi, H. and Komatsu, M. (in preparation) : Two new occurrences of non-classical pyriboles formed during ocean floor and regional metamorphism, and estimated PT ranges for their formations.
 - 31) Akai, J. (1982) : Polymerization Process of biopyribole in metasomatism at the Akatani Ore deposit, Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **80**, 117-131.
 - 32) Akai, J. (1988) : Electron microscopic observations of "amphiboles" altered from clinopyroxenes in the Shimokawa diabbases. *Mining Geology Special Issue No. 12*, 105-114
 - 33) Akai, J., Tomita, K. and Yamaguchi, Y. (1984) : High resolution electron microscopic observation of pyroxene lamellae in oxyhornblende. *Earth Science*, **38**, 334-345.
 - 34) Akai, J. (1988) : Incompletely transformed serpentine-type phyllosilicates in the matrix of Antarctic CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1539-1599.
 - 35) Akai, J. (1990) : Mineralogical evidence of heating events in Antarctic carbonaceous chondrites Y-86720 and Y-82162. *Proc. NIPR Symp. Antarc. Meteor.*, No.3, 55-68.
 - 36) Akai, J. (1992) : T-T-T diagram of serpentine and estimation of metamorphic heating degree of Antarctic carbonaceous chondrites. *Proc. NIPR Symp. Antarc. Meteor.*, No.5, 120-135.
 - 37) Konishi, H. and Akai, J. (1991) : Depolymerized pyribole structures derived from talc by heating. *Phys. Chem. Mineral.*, **117**, 569-582.