1. 鉱物の微細組織と結晶学

鉱物の微細組織観察と形成過程の結晶学： シリカ鉱物を中心にして

東北大学 学術資源研究公開センター 長瀬敏郎

Toshiro NAGASE: Crystallographic Analyses for Textures and Growth Processes of Minerals

Various mineral species are produced by geological process. Dynamical processes in the Earth expand varieties of mineral species, and their textures and crystal structures. Mineral textures include historical information about the growth, transition and deformation of the minerals in the Earth. Hence, analyses of mineral textures are conducted macro- to nano-scale using optical and electron microscopies. I present our study about luteceite, which is a kind of aggregate of fine quartz and mogánite crystals, and discuss metastable precipitation processes of minerals in geological conditions.

1. はじめに

国際鉱物学連合 (IMA) の新鉱物ならび鉱物名・分類に関する委員会 (CNMNC) の報告によると2017年9月までに見つかった鉱物は5,291種類にのぼる。毎年、新しい鉱物が途切れることなく発見され、鉱物種の総数は着実に増加している。私は現在、大学博物館に所属し、鉱物の多様性について研究している。研究対象である鉱物の多様性とは、鉱物種、鉱物の結晶構造、鉱物組織、そして鉱物の形などについてである。これらの鉱物の多様性を通じて、鉱物形成のカイネティクスが地質現象を考える上でどのような役割を果たしているのかを明らかにするのが私の研究の目的の1つである。

2. 地表付近の鉱物の特異性

2.1 準安定相

われわれの住む地球表層部での鉱物の形成プロセスは複雑で、室内の合成実験による予想と異なることが多い。これは、常圧付近、常温から300℃付近までの環境で形成する鉱物に顕著に現れる。これまでの長年の研究により幅広い化学組成について室内実験が行われ、地表付近での安定な鉱物について明らかにされてきた。地球表層部、すなわち常温常圧付近での安定な鉱物組み合わせはほぼ決定されているといって過言ではないであろう。しかし、これはすべての鉱物組み合わせが平衡であるという条件のもとである。

土壌中の鉱物を見ると、岩石が風化し運ばれてきた石英や磁鉄鉱などの鉱物のほかに、ハロイサイト (halloysite) などの粘土鉱物や針鉄鉱 (goethite) などの水酸化鉄鉱物や蛋白石 (opal) などが自生鉱物として多く

含まれている。これら自生鉱物は相図上には現れないものが多く、熱力学的に最も安定な相ではないので準安定相とよばれる。準安定相は、最も小さな自由エネルギーをもつ安定相ではないという意味であり、必ずしも不安定ではない。

準安定相は地球表層部で普遍的に観察される。珪質堆積物の構成鉱物の1つであるオパールCTは方珪石 (cristobalite) と鱗珪石 (tridymite) の混合層鉱物と考えられている。¹⁾⁻³⁾ 鱗珪石と方珪石は石英の高温相であり、常圧での安定領域は、鱗珪石ではおよそ867～1,470℃の領域で、方珪石ではおよそ1,470～1,713℃の領域である。珪質堆積物に含まれる方珪石と鱗珪石は、熱力学的な安定領域外で形成された準安定相である。また、玉髄 (chalcedony) などの珪質岩に普遍的に含まれるモガン石 (mogánite)⁴⁾⁻⁷⁾ も準安定相であり、モガン石はいかなる温度・圧力条件下においても安定領域をもたない。鉱物の多様性を考えるとき、準安定相を無視することはできない。地球表層付近では石英が最も安定な相であるが、この安定領域内で形成される鉱物相として、前述の3つの鉱物のほかに、黒珪石 (melanophlogite)^{8), 9)} 千葉石 (chibaite)¹⁰⁾、房総石 (bosoite)、蛋白石などが報告されている。黒珪石や千葉石、房総石はSiO₂のほかにメタンやエタン、窒素を含み、石英とは違う化学組成をもつが、これらの安定相も石英であると考えられており、シリカのファミリーに分類される。そして、これまで報告されたシリカのファミリーに属する鉱物のうち、モガン石や蛋白石、黒珪石、千葉石、房総石、レカテリエ石 (lechatelierite)、ザイフェルト石 (seifertite) など半数以上が相図上に安定領域をもたず、準安定相の存在が鉱物種の多様性を広げている。ザイフェルト石以外の準安定

相鉱物の多くは地球表層部で見つっており、準安定相は地球表層部での鉱物反応において重要な役割をしている。

2.2 細粒組織

地表付近に産する鉱物の特徴としては、準安定相の出現以外に、組織の多様性が挙げられる。火成岩中の鉱物組織と比較して、地表付近の鉱物組織はきわめて複雑である。鉱物コレクターが鉱物の産地をほぼ言い当てられるのは、このような鉱物組織の違いを読み取るからである。組織は結晶構造の揺らぎや欠陥であり、このような揺らぎや欠陥が存在すると結晶全体の熱力学的自由エネルギーは高くなる。絶対的な平衡論では最も低い自由エネルギー状態にならなければならない。しかし、地球表層部の鉱物にはさまざまな組織が認められ、これらの組織を考慮すれば、安定相でさえ準安定状態となっている。組織は、鉱物の成長時、そして、その後の履歴を記録している。このような産地ごとの履歴の違いにより、同じ鉱物でありながら、それぞれ異なる組織や形態をもつことが、鉱物の個性であり魅力である。

地表付近での鉱物組織の特徴の1つに細粒結晶がある。粘土鉱物も細粒結晶の例の1つであり、石英も地表付近で形成されたものは細粒結晶集合体となり、この細粒結晶集合体の1つが玉髄である。玉髄はバルクの結晶とは異なる特徴がある。その1つが構成する結晶の伸長軸の違いである。石英のバルク結晶は c 軸方向に伸びた六角柱状の形態を一般的にとるが、玉髄の構成粒子は c 軸に垂直な方向に伸長していると考えられている。^{11), 12)}伸長方向は光学顕微鏡下で見られる玉髄の繊維の光学的特性から決定できる。このように、細粒粒子集合体となると同時に結晶の形態的特徴も大きな結晶と異なる。

結晶が小さくなると、体積当たりの表面積(比表面積)が増える分だけ表面自由エネルギーが増加し、溶解度を上昇させる。特に玉髄を構成する石英粒子の大きさは数十ナノメートルと小さくその影響は大きい。玉髄の溶解度はバルクの石英結晶にくらべて数倍高く、^{13), 14)}溶解度の大小は自由エネルギーの大小と関連することから、細粒結晶集合も最も安定な状態ではなく、より小さな粒子ほどそのエネルギー的には高い状態にある。

3. シリカ鉱物の準安定相モガン石

地表付近での鉱物の特徴の1つとして準安定相の出現を挙げたが、玉髄も細粒な石英結晶のほかにモガン石という準安定相を含む。玉髄の場合、溶解度の上昇は石英粒子の細粒化によるだけではなく、玉髄中に含まれるモガン石の存在が影響していると考えられている。

モガン石はシリカ(SiO_2)の多形であり(Flörke, *et al.* 1976; 1984),^{15), 16)}その結晶構造は、石英の右水晶の部分構造と左水晶の部分構造を(101)面で繰り返したもの

図1 モガン石の結晶構造(010)投影図. (Crystal structure of mogánite projected on (010)). 図中のRならびにLは石英の右構造と左構造の部分構造に類似する。

に相当する(図1).¹⁷⁾モガン石は石英と類似した構造をもち、両者のX線回折パターンが似ているため、モガン石の存在は見落とされていた。しかし、Heaney and Post (1992)⁵⁾により、玉髄をはじめとする珪質堆積物中にモガン石は普遍的に産出することが明らかにされた。近年、ラマン分光法によりモガン石を容易に同定し、石英との量比を見積もることができるようになった。^{18), 19)}そして、多くの試料中からもモガン石が発見され、モガン石はポピュラーな鉱物の1つとなった。しかしながら、モガン石が単体で産することはなく、目に見える大きさの単結晶はいまだ見つからない。モガン石は必ず石英を伴って産出する不可思議な鉱物である。

4. 鉱物組織の電子顕微鏡観察

地球表層部を構成する鉱物の特徴に準安定相の存在と鉱物の細粒化があり、準安定相の存在と鉱物の細粒化は、鉱物の性質を変え、溶液との反応性を高くする。ではなぜ、準安定相が出現したり、鉱物粒子が細粒化するのだろうか。それを解き明かすための1つの手法は鉱物の内部組織から核形成や成長に関する情報を引き出し、それを解釈することである。地球表層部を構成する鉱物、例えば、粘土鉱物や玉髄中の石英など、ナノメートルスケールの小さな鉱物を観察するには透過型電子顕微鏡(TEM)が最も優れた手法である。しかし、鉱物の形成過程を知るためには、玉髄の組織がどのように変化していくのか、形成の初期から後期に向かって順序ごとに解析しなければならない。地質調査において古い地層から新しい地層へと一枚一枚の地層を観察し、それぞれの地層でのイベントを確かめるのに似ている。また、準安定相の比較的大きな結晶を観察する際にも、結晶のどの部分を今見ているのかを把握する必要がある。何故なら、天然の鉱物では、人工結晶などに比べて不均一性す

なわち組織の揺らぎが大きいためである。TEMは鉱物解剖の重要なツールである。しかしながら、複雑な組織をもつ試料でのTEM観察では必ず観察結果がその試料において普遍なものかという問題が生じる。この普遍性を裏付けるために、マクロ組織とミクロ組織との照合は不可欠である。そのためには、薄片を作製し、偏光顕微鏡観察を行い、走査型電子顕微鏡（SEM）による後方散乱電子線回折（EBSD）法やカソードルミネッセンス（CL）像観察、反射電子（BSE）像観察などの解析の後に、TEM観察を行う。

光学顕微鏡のミリメートルスケールから透過型電子顕微鏡のナノメートルスケールまで連続した組織観察を行う際、近年まで難しい領域があった。これが $1 \sim 0.1 \mu\text{m}$ のスケールをもつ組織であり、通常のSEMで観察するには小さすぎ、TEMでは少し大きいという領域である。これを改善してくれたのが電界放射型電子銃を備えた走査型電子顕微鏡（FE-SEM）である。従来のSEMに比べて分解能が格段に良くなり、このサイズの領域がカバーされた。また、結晶学的な解析においてもFE-SEMを用いたEBSD解析はマクロとミクロを結びつける重要な役割を担い、組織解読に重要な結晶方位分布の情報を与えてくれる。高輝度の電子線とアプリケーションソフトの発展によりEBSD解析が飛躍的に発達し、解析時間を短縮し、サブミクロンサイズの鉱物の解析が容易になった。そして、結晶方位データの解析プログラムも充実し、粒径や粒界、結晶方位についての定量的解析が簡便にできるようになった。これにより結晶同士がどのような関係で接合しているのか、どの結晶学的方向に伸長しているのか、などを正確にかつ統計的に測定できる。特に等軸晶系の鉱物や不透明鉱物は光学顕微鏡では、結晶の方位情報が得られにくいことから、組織解析にとってEBSD法は革新的な方法である。しかしながら、EBSD法も万能ではない。偽対称性やメロヘドリー関係をもつ結晶に対しては解析が難しく、EBSD法ですべての組織を結晶学的に解析できない。このような組織の結晶学的な解読にはいまだ光学顕微鏡にも依存しており、EBSD法や光学顕微鏡などさまざまな手法を用いた情報を重ね合わせて解析する必要がある。

5. 電子顕微鏡を用いた組織の解析例：ルテサイトの組織解析

透過型電子顕微鏡を用いた石英集合組織玉髓の解析例を紹介する。玉髓は鉱物の集合体なので鉱物名ではなく岩石名である。玉髓以外にも石英細粒結晶集合体にはコーツイン（クォーツイン, quartzine）とルテサイト（lutecite）とよばれるものがある。玉髓に似たものに瑪瑙があり、この英訳に‘agate’が用いられる。瑪瑙は縞状組織を呈するものに用いられ、工芸品や装飾品によく

図2 モンゴル・Arz-Bord産ヘキサライト形態を示すルテサイトの偏光顕微鏡写真。（Cross-polarized optical photomicrograph of lutecite with hexalite habit from the Arz-Bord sample.）太い白線で囲った部分がヘキサライトの断面であり、この薄片は板状結晶の底面に垂直に切断し作成した。 r_A ならびに r_B は図3cの結晶図の r_A ならびに r_B にそれぞれ相当する。また、図中には、繊維の方向が異なるA部分とB部分のそれぞれの結晶方位を示した。これらの結晶方位はTEM観察により決定した。

使用される縞瑪瑙を意味する。これに対し、玉髓、コーツイン、ルテサイトは珪質堆積物の組織分類に使われる用語である。玉髓、コーツイン、ルテサイトは光学顕微鏡下では繊維状の組織を呈し類似しており、石英繊維の伸長方向の違いによって分類される。玉髓では c 軸に垂直な $[110]$ 方向、コーツインでは c 軸に平行、ルテサイトでは c 軸から傾いた方向に繊維が伸長している。²⁰⁾ 図2には、ルテサイトの薄片の偏光顕微鏡写真を示した。この繊維の消光位は、図中に示した c 軸方向（例えば C_A ならびに C_B ）とその直角方向である。

ルテサイトの発見は古く19世紀後半まで遡る。²¹⁾ しかし、ルテサイトの産出は玉髓やコーツインに比べて少ない。そのため、ルテサイトの研究は進んでいなかった。モガン石が新鉱物としてIMAに認定されると、モガン石とルテサイトは同じ鉱物であり、そのプライオリティーは、ルテサイトの研究にあるという指摘がなされた。²²⁾ そして、ルテサイトが自由な空間で成長すると図3に示したような六角形の形態を呈する。Godovikov and Ripinen (1994)²³⁾ はこの形態をヘキサライト（hexalite）と名付け、ヘキサライトこそがモガン石の自形結晶ではないかと考えた。このような問題点を踏まえ、著者らは、このようなルテサイトやヘキサライトの内部組織を観察し、その特異な形態はモガン石の構造を反映する形なのか組織解析に取り組んだ。そして、これらの組織がどのような形成過程によりできたか研究した。²⁴⁾ 観察に用いた試料はモンゴルArz-Bord産ならびに中華人民共和国内

モンゴル自治区白雲鄂博産試料, 東京都小笠原村弟島鹿の浜産試料である。結晶形態の観察にはFE-SEM (日本電子社製ショットキー電界放出型走査電子顕微鏡JSM-7001F) を用いた。また, 試料を研磨薄片とし, 光学顕微鏡観察ならびにEPMA分析を行った後に, イオンミル法を用いてTEM (日本電子社JEM-2010) 用試料を作製し, 光学顕微鏡スケールからナノメートルスケールまでの観察を行った。

図2はヘキサライトの形態を呈するルテサイトの断面の偏光顕微鏡写真である。太い白線で囲った部分がヘキサライトの断面であり, r_A ならびに r_B は図3cの形態ス

図3 Arz-Bord産ルテサイト試料中のヘキサライトの形態写真とそのスケッチ図。(Photographs and schematic illustration of hexalite in lutecite sample from the Arz-Bord Range, in northwestern Gobi, Mongolia.) (a) ヘキサライトの板状晶の集合体, (b) 六方晶形態を呈するヘキサライト。六方晶の幅は約2 mm, (c) ヘキサライトのスケッチ図。

ケッチでの r_A ならびに r_B の各面にそれぞれ相当する。ヘキサライトの断面は繊維状組織を呈し, 複雑な内部構造をもつことから, 単結晶ではない。この定方位に切断した試料の各部分について偏光顕微鏡観察とTEM観察を対応させ解析した。解析の結果, 偏光顕微鏡で観察された繊維状組織は, $[21\bar{2}]$ 方向に伸長した (101) 面に平行な $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚さの板状結晶の断面に相当する。図4に示したように, ルテサイトの中では短冊状の細かい板状結晶が平行連晶し束を形成している。また, ルテサイト中にはこの束の向きが変化している部分があり, 束は約27度角度をもって交差している。この交差した束のなかの石英の結晶学的な関係は, それぞれの c 軸のなす角度が76度で, a 軸は平行である。このような関係で接合している2つの結晶の関係は, Reichenstein-Grieserental 双晶則である。²⁵⁾ これは珍しい双晶則である。このような解析によって得られた結果を基に, 六角板状のヘキサライトの形態を結晶学的に解釈すると図5に示した関係で石英の結晶粒子が接合している。図3のヘキサライトの形態は, この双晶形態を右から見たものと一致する。

次にルテサイト中でモガン石はどのように分布しているのか調べた。この板状結晶のなかに $100 \sim 300 \text{ nm}$ の大きさの不規則なドメインとしてモガン石は分布している (図6a)。モガン石と石英は次のような結晶学的関係をもつ。

$$\langle 110 \rangle^*_{\text{mogánite}} // \langle 1\bar{1}0 \rangle^*_{\text{quartz}} \text{ および}$$

$$\langle 202 \rangle^*_{\text{mogánite}} // \langle 101 \rangle^*_{\text{quartz}}$$

モガン石中にも多数の積層欠陥が認められ, モガン石の電子線回折像には $[101]^*$ 方向にストリークが認められる (図6b)。ルテサイトの短冊状の形態や Reichenstein-Grieserental 双晶とモガン石の分布には明らかな関係は認められない。このことからヘキサライトはモガン石の単結晶ではなく石英の Reichenstein-Grieserental 双晶則で接合した特異な形態であることが明らかになった。偏光顕

図4 東京都小笠原村弟島鹿の浜産ルテサイトの電子顕微鏡写真。(Electron microscopy images of fibrous crystal in Shikano-hama lutecite sample.) (a) SEM像, (b) TEM像, (c) 制限視野電子線回折像。

図5 Reichenstein-Grieserthal 双晶の接合形態図。(An illustration of the ideal habit of the Reichenstein-Grieserthal twinned crystals exhibiting $r \{101\}$ and $z \{011\}$ faces.)

図6 Arz-Bord産ルテサイト中のモガン石ドメインの高分解能TEM像とその回折像。(Transmission electron microscopy and selected area electron diffraction images of mogánite domain in Arz-Bord lutecite.) モガン石のドメインには石英の倍に相当する d_{101} (約 $6.8 \text{ \AA}$) の格子間隔の縞が観察される。Mg, モガン石; Qtz, 石英。

図7 Arz-Bord産試料のルテサイトと石英の境界付近の偏光顕微鏡写真。(Cross-polarized optical photomicrograph of lutecite and quartz boundary in Arz-Bord sample.) 石英には菱面体面に平行な成長縞が観察され、ルテサイトは (101) に平行な繊維状組織が顕著である。

微鏡下でのルテサイトの光学的特徴は当初モガン石の光学的特性を反映しているのではないかと考えられてきたが、この双晶則で接合する石英の特徴として解釈することができる。ルテサイトはモガン石ではなく、モガン石

を含む $[21\bar{2}]$ 方向に伸長した石英結晶集合体であることを明らかにした。

では、このルテサイトはどのように形成されたのであろうか。この試料では、ルテサイトは石英結晶を基盤として成長している(図7)。光学顕微鏡観察から石英の菱面体面(r 面と z 面)に凹凸が生じ、ルテサイトの繊維状組織へと移行している。石英の比較的大きな結晶から $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の大きさに急激に減少している。この際、基盤となる石英と、繊維状の組織中の石英は平行である。すなわち、ルテサイトは石英結晶の細粒化によって形成され、細粒化とともにモガン石が結晶中に出現すると考えられる。

6. モガン石の組織から考察する準安定相の形成過程

地表付近での準安定相の挙動についていまだすべてを明らかにできていない。組織解析から準安定相の形成についてどのようなことがわかっているか整理してみる。

準安定相の出現には核形成プロセスが関与していると考えられてきた。つまり、安定相の表面自由エネルギーより準安定相の表面自由エネルギーのほうが小さく、核

形成時の表面自由エネルギーの有利性で安定相よりも準安定相の形成頻度が高くなるというものである。²⁶⁾ この核形成理論では、核形成に必要な活性化自由エネルギーは表面自由エネルギーの増加分とバルク自由エネルギーの減少分の兼ね合いによって決まる。しかしながら、実際の鉱物を見ると、この理論とは矛盾する組織が観察される。準安定相の結晶の初期段階には欠陥構造を多く含んだ組織が観察され、あるいは安定相が初期晶出相となっていることが多い。モガン石もTEM観察により結晶の中に多数の積層欠陥が観察された。欠陥構造を多く含んだ組織は、バルクの自由エネルギーを上昇させ、核形成に必要な活性化自由エネルギーも高くなり、核形成頻度は減少する。核形成理論では、核形成に有利な結晶は小さな結晶表面積をもち、完全な結晶構造をもつ。理論と実際が矛盾している。

モガン石の場合、石英である安定相が初期晶出相にあり、成長とともに準安定相へと移行する。すなわち、核形成時の有利性はこの場合は働いていない。モガン石の場合の準安定相の形成要因は成長過程にある。

なぜ、天然の準安定相の組織は、これまでの準安定相の形成モデルとは合わないのであろうか。これは、反応の律速過程が異なるところに原因がある。核形成過程では、溶液との反応において表面自由エネルギーによる溶解度の上昇分を考慮することで、溶解度の小さいものほど核形成に有利であるという条件のもとに成り立っている。しかしながら、シリカ鉱物などの難溶性鉱物では、表面反応が非常に遅く、溶解と成長反応が緩慢なため、溶液と結晶の平衡は保たれていない。溶液中のシリカの溶存量は、それと共存する鉱物の結晶度を反映していないため、表面自由エネルギーの効果は期待できない。可溶性の鉱物の場合では溶液と結晶の反応が早く、この理論が成り立つかもしれないが、難溶性の鉱物では成立しない。実際、地球表層環境で出現する準安定層は難溶性鉱物が多い。このような難溶性鉱物の形成反応は表面反応律速、すなわち結晶表面で起こる反応によって支配されている。これは、実験室で行われる反応の多くが拡散律速条件であることと大きく異なる点でもある。もちろん、多くの鉱物は温度を上げていけば可溶性となり、表面反応律速から拡散律速へと移行すると考えられる。この移行する温度は、シリカ鉱物では300度付近と予想されている。²⁷⁾ すなわち、地球表層環境での鉱物反応の多くは表面反応に律速され、この表面反応の多様性によって複雑な組織が形成されている。

結晶表面での遅い反応こそが鉱物の多様性を生じる最も重要な要因である。生成温度の低下とともに石英の成長が遅くなり、細粒化が生じたと考えると、この石英表面での成長プロセスの変化にモガン石の形成の鍵が隠されている。

7. 準安定相と精密構造解析

鉱物の表面反応の多様性と準安定相のかかわりについて、ここで、もう1つ例を上げる。それは結晶構造の多様性である。柎榴石 (garnet) は多くの教科書では等軸晶系として記されているが、実際に天然の柎榴石を調べると、等軸晶系はもちろん、直方晶系や単斜晶系、さらには三斜晶系までさまざまな構造が存在する。^{28) -32)} 方沸石 (analcime) も同じで等軸晶系から三斜晶系までさまざまな構造が報告されている。³³⁾ 現在はこれらすべてが柎榴石ならびに方沸石として登録されている。同じ鉱物種でも結晶構造に多様性がある。鉱物種は化学組成と結晶構造により定義され、普通、結晶構造が異なれば新種として登録される。柎榴石や方沸石などの結晶構造の多様性は鉱物の定義に反しないのかと思われるが、IMAではこの現象を認知し、トポロジカル相似の構造には新たな名前を現在とは与えていない。柎榴石や方沸石での結晶構造の多様性は、結晶構造中での原子配列の秩序度が異なるためである。原子の秩序度によって構造が異なることは珍しいことではない。特異なのは1つの結晶にいくつかの異なった秩序度をもつ領域が入り混じり、それが同時に成長している点である。この組織はAkizuki and Sunagawa (1978)³⁴⁾ により発見され、構造セクター (structural sector) とよばれる。一見単結晶に見える結晶の中に異なる対称性をもつ領域が含まれている。Akizuki and Sunagawa (1978) は、構造セクターは結晶構造中の原子の秩序度が、成長する面によって変化するというところを光学顕微鏡の観察から予測し、その後の結晶構造の精密解析からこの現象が立証されてきた。秩序な原子配列の構造が安定なのか、無秩序な構造が原子配列の安定なのかは熱力学的な解析によってしか判断できないが、少なくともどちらかは(あるいは両方)準安定相である。こうした事実からも、準安定相が構造の多様性を広げていることがわかる。準安定相の形成には、結晶成長のプロセスが大きくかわることが示されている。

結晶構造中の原子配列の秩序度に起因する組織の解析は、現在では単結晶X線回折解析に頼るところが大きい。組織解析のため、均一な部分の制約を受け、体積の小さな試料での解析を強いられる場合が多い。このため、結晶構造解析には放射光による解析が活用される。しかしながら、結晶表面のカイネティクスが結晶構造に及ぼす影響については、いまだ十分に解析されていない。これらを明らかにするには、各成長面の組織と内部構造とを正確に対比する必要がある。これらの研究はNakamura et al. (2016, 2017)^{35), 36)} などにより現在も研究が進められている。その結果、現在のところ、鉱物組織の多様性や準安定相の形成理由が結晶表面の反応にあるとして解析を進めることにより、矛盾なく天然での現象を説明

できるのではという段階に来ている。

8. まとめ 組織の偶然性

天然での鉱物の組織の形成過程を考えたとき、これまでの多くの解析では“偶然”という説明が多かった。結晶の成長が速いと、欠陥が形成される確率が増して結晶度が悪くなるとか、核形成頻度が大きく上昇すると偶然2つの結晶が接合して双晶を形成するなど、われわれは偶然あるいは確率によって組織の形成を理解していた。しかしながら、天然での鉱物の組織は偶然ではなく必然に形成され、組織形成にはきちんとした理由があると考えなければ、組織を解説できない。鉱物形成の引き金となっているのは、その生成環境である地球そのものであり、組織形成の必然性を追求していくことは地球のダイナミックな活動を解く鍵であると確信している。残念ながら地球表層部の鉱物反応は人間のタイムスケールでは非常に緩慢であるが、ゆっくりとした鉱物反応が現在でも地球表層部で進んでいる。

われわれの研究では、天然の鉱物形成を支配するルールを明らかにすることが最終ゴールである。そのためにはまず天然での鉱物の構造や組織を詳細に記載することが最も重要と考えている。なぜなら、室内実験では再現できないことが、自然界では起こっているからである。

謝 辞

山口大学大学院創成科学研究科 中塚晃彦博士には論文執筆の機会を与えていただき心から感謝申し上げます。東北大学大学院理学研究科 栗林貴弘博士には粗稿を読んでいただきご助言いただいた。東北大学理学部技術室 伊藤嘉紀氏には薄片の作製において多大なる協力をいただいた。2名の査読者には多くの有益なコメントをいただいた。誌面をお借りして御礼申し上げます。また、本研究の一部はJSPS科研費 25400506, 16K12804の助成を受けた。

文 献

- 1) J. B. Jones and I. R. Segnit: *J. Geol. Soc. Australia* **18**, 57 (1971).
- 2) O. W. Flörke, H. Graetsch, B. Martn, K. Roller and R. Wirth: *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **163**, 19 (1991).
- 3) T. Nagase and M. Akizuki: *Can. Mineral.* **35**, 947 (1997).
- 4) H. Graetsch, O. W. Flörke and G. Miehe: *Phys. Chem. Miner.* **14**, 249 (1987).
- 5) P. J. Heaney and J. E. Post: *Science* **255**, 441 (1992).
- 6) P. J. Heaney: *J. Sediment. Res.* **A65**, 633 (1995).
- 7) J. Götze, L. Nasdala, R. Kleeberg and M. Wenzel: *Contrib. Mineral. Petrol.* **133**, 96 (1998).
- 8) A. Navrotsky, X. Hongwu, E. C. Moloy and M. D. Welch: *Am. Mineral.* **88**, 1612 (2003).
- 9) M. Tribaudino, A. Artoni, C. Mavris, D. Bersani, P. P. Lottici and D. Belletti: *Am. Mineral.* **93**, 81 (2008).

- 10) K. Momma, T. Ikeda, K. Nishikubo, N. Takahashi, C. Honma, M. Takada, Y. Furukawa, T. Nagase and Y. Kudoh: *Nat. Commun.* **2**, 196 (2011).
- 11) C. W. Correns and G. Nagelschmidt: *Z. Kristallogr.* **85**, 199 (1933).
- 12) O. Braitsch: *Heidelbg Beitr. Mineral. Petrogr.* **5**, 331 (1957).
- 13) L. A. Williams and D. A. Crerar: *J. Sediment. Petrol.* **55**, 312 (1985).
- 14) L. A. Williams, G. A. Parks and D. A. Crerar: *J. Sediment. Petrol.* **55**, 301 (1985).
- 15) O. W. Flörke, J. B. Jones and H. U. Schmincke: *Z. Kristallogr.* **143**, 156 (1976).
- 16) O. W. Flörke, U. Flörke and U. Giese: *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* **149**, 325 (1984).
- 17) G. Miehe and H. Graetsch: *Eur. J. Miner.* **4**, 693 (1992).
- 18) K. J. Kingma and R. J. Hemley: *Am. Mineral.* **79**, 269 (1994).
- 19) J. Götze, L. Nasdala, R. Kleeberg and M. Wenzel: *Contrib. Mineral. Petrol.* **133**, 96 (1998).
- 20) R. L. Folk and J. S. Pittman: *J. Sed. Pet.* **41**, 1045 (1971).
- 21) A. Michel-Lévy and C. P. E. Munier-Chalmas: *Société française de Minéralogie, Bulletin* **15**, 159 (in French) (1892).
- 22) A. A. Godovikov, S. N. Nenasheva, V. S. Pavlyuchenko and O. I. Ripinen: *Nauk SSSR* **320** (2), 428 (in Russian) (1991).
- 23) A. A. Godovikov and O. I. Ripinen: *Lapis* **6**, 44 (in German) (1994).
- 24) T. Nagase, K. Momma, T. Kuribayashi and M. Tanaka: *J. Mineral. Petrol. Sci.* **108**, 87 (2013).
- 25) C. Frondel: *The System of Mineralogy. Vol. III. Silica Minerals. Seventh Ed.* p.334, John Wiley & Sons Inc. (1962).
- 26) 小島晶二, 長瀬敏郎: 岩鉱 **94**, 377 (1999).
- 27) W. H. Casey: *J. Geophys. Res.* **92**, 8007 (1987).
- 28) Y. Takéuchi, N. Haga, S. Umizu and G. Sato: *Z. Kristallogr.* **158**, 53 (1982).
- 29) F. M. Allen and P. R. Buseck: *Am. Mineral.* **73**, 568 (1988).
- 30) M. Wildner and M. Andrut: *Am. Mineral.* **86**, 1231 (2001).
- 31) O. V. Frank-Kamenetskaya, I. V. Rozhdestvenskaya, A. G. Shtukenberg, I. I. Bannova and Y. A. Skalkina: *Structural Chemistry*, **18**, 493 (2007).
- 32) S. Kobayashi, R. Miyawaki, K. Momma, A. Fujisawa and H. Kaneda: *J. Mineral. Petrol. Sci.* **108**, 245 (2013).
- 33) F. Mazzi and E. Galli: *Am. Mineral.* **63**, 448 (1978).
- 34) M. Akizuki and I. Sunagawa: *Miner. Mag.* **42**, 453 (1978).
- 35) Y. Nakamura, T. Kuribayashi and T. Nagase: *J. Mineral. Petrol. Sci.* **111**, 385 (2016).
- 36) Y. Nakamura, T. Kuribayashi, T. Nagase and H. Imai: *J. Mineral. Petrol. Sci.* **112**, 97 (2017).

プロフィール

長瀬敏郎 Toshiro NAGASE
 東北大学 学術資源研究公開センター 総合学術博物館
 The Tohoku University Museum, Tohoku University
 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3
 6-3 Aoba, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan
 e-mail: nagase@m.tohoku.ac.jp
 専門分野：鉱物学
 現在の研究テーマ：鉱物の多様性
 趣味：鉱物採集, モトクロス