最近の研究から

準安定条件下で形成した鉱物の微細組織と微細構造

東北大学総合学術博物館 長瀬敏郎

Toshiro NAGASE: Microtexture and Microstructure of Minerals in Metastable Phases

Metastable phase, which has a larger value of Gibbs free energy than that of the stable phase, commonly occurs in nature against the thermodynamic regulation. Microtexture and microstructure of some metastable-phase minerals (opal-CT, marcasite and wurtzite) are studied by high-resolution transmission electron microscopy. Disordered stacking structures are commonly observed in the metastable phases. In the case of the opal-CT (Hosaka and Akase opal mines, Japan) and marcasite (Ikezuki, Japan), highly ordered domains appear around the domains with disordered stacking structure. Chocaya-Animas wurtzite crystals overgrow on the domains of disordered stackings of sphalerite and wurtzite, which were formed from ordered sphalerite.

1. はじめに

石英をはじめとするシリカ鉱物は自然界に広く分布し、地球科学において非常に重要な鉱物種の一つである。またこれらの物質は物質科学や工学分野においてもさまざまな方面に活用されている。シリカ鉱物は最も研究が進んだ鉱物の一つであり、これまでに膨大な研究データが蓄積されている。¹⁾しかし、シリカ鉱物についても未解決の問題が取り残されており、そのような問題の一つに“オパールCT”の準安定相としての出現がある。この“オパールCT”という名は、その粉末X線回折パターンがクリストバライト (cristobalite, 方珪石) もしくはトリディマイト (tridymite, 鱗珪石) のものに類似することから両者の頭文字をとって命名された。²⁾オパールCTは深海底堆積物などの珪質堆積物中から産出し、堆積物の続成作用や地表付近での熱水活動を考える上で重要な鉱物の一つである。³⁾常圧下でのクリストバライトとトリディマイトの熱力学的な安定領域は各々 867℃および 1470℃以上の温度領域にあるが、クリストバライトやトリディマイトの安定領域とは掛け離れた低い温度条件下 (250℃以下) でオパールCTが晶出することが天然での観察並びに合成実験等で確かめられている。^{3)・5)}このような低い温度領域では本来、石英が安定相であり、この条件下で形成されるクリストバライトやトリディマイトは準安定相とみなされる。

オパールCTの結晶構造は、これまでX線回折法^{2)・6)・8)}や電子線回折法⁹⁾などさまざまな方法を用いて解析されてきた。しかしながら、このオパールCTを構成する結

晶粒子の結晶度は非常に低く、また粒子の大きさもミクロン以下と非常に小さいために、これらの方法による解析のみでその構造を明らかにするのは困難であった。このため、結晶構造中にクリストバライトとトリディマイトがどのように共存するのかといった結晶構造的な特徴は詳細には明らかにされていなかった。近年になって高分解能透過型電子顕微鏡 (high-resolution transmission electron microscope: HRTEM) による解析が進み、^{10)・15)}積層構造を直接観察することによりその構造の詳細が明らかになってきた。ここでは筆者らの行ったオパールCTの高分解能透過型電子顕微鏡による結晶構造解析の結果について紹介する。また、オパールCTの結晶粒子の微細組織の特徴と他の準安定相として晶出した鉱物の微細組織との相違点について触れ、これらの鉱物の成長過程について考察する。

2. オパールCTの結晶構造

2.1 試料並びに観察方法

オパールCTは珪質の堆積岩や熱水変質を受けた火山岩中から産出する。このようなオパールCTを構成する結晶は、一般に板状もしくは短冊状の結晶形態を呈し、厚さ数10～数100 nm、長さ数μm以下の大きさである。珪質堆積岩試料にはオパールCT以外にも低結晶質の鉱物が多く含まれており、これらの鉱物を電子顕微鏡下で識別することは困難である。そこでオパールCTのみから構成される火山岩中のオパール試料を主として観察に用いた。観察試料としては福島県宝坂オパール鉱山ならびに石川県赤瀬オパール鉱山で採取したものをを用いた。宝坂

オパール鉱山からは遊色を示す宝石質のオパールも稀に産出するが、多くは普通オパール (common opal) と呼ばれる白色不透明のものである。

観察には日本電子社製 JEM-2010 型透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope: TEM) を用い、TEM 試料はすべてイオンミリング法により作成した。ミリング時のダメージを少なくするため、アルゴンビームの加速電圧はできる限り低く抑え (2~3 kV)、また、熱的なダメージを抑えるために試料を液体窒素にて冷却した。

2.2 クリスタバライト並びにトリディマイトの HRTEM 像のシミュレーション

クリスタバライトとトリディマイトはともに SiO_4 四面体からなる六員環シートを基本構造としており、両者では SiO_4 四面体シートの積み重なり方が異なる (図 1)。HRTEM による観察ではその積層の様式を直接観察することが可能なため、この問題を解決する最も有効な方法である。クリスタバライトとトリディマイトの積層構造の違いが HRTEM 像でどのように現れるかを示すため、次に各々の鉱物の HRTEM 像のシミュレーション結果について述べる。

シミュレーションには、マルチスライス法¹⁶⁾を用いた計算プログラム MacHREM^{17)・18)}を使用した。この HRTEM 像のシミュレーションについては最近の当学会誌の論文¹⁹⁾や他の専門書^{20)・21)}で詳しく解説されているのでそちらを参照されたい。計算のパラメータには観察に使用した装置の性能値を入力し、低温型クリスタバライトと低温型トリディマイトの結晶構造にはそれぞれ文献²²⁾と²³⁾による解析結果を用いた。トリディマイトにはさまざまな結晶構造がこれまでに確認されているが、^{24)・27)}天然に産するもののほとんどは、この計算に用いた“PO (pseudo-orthorhombic) 型”と呼ばれる擬斜方晶系の構造をもつ。

図 2 (a) は b 軸方向から観察した時の低温型クリスタバライトのシミュレーション像である。上下方向が SiO_4 四面体シートの積層方向である。図中に示した結晶構造図とシミュレーション像とを比較すると、原子分布の希薄な部分が、シミュレーション像では明るいコントラストをもったスポットとして現れる。この比較により HRTEM 像での原子位置を知ることができる。同じ条件で計算し求めた低温型トリディマイトの HRTEM 像を図 2 (b) に示す。ここで示したトリディマイトの (100) 面はクリスタバライトの (010) 面とは類似関係にあり、図の上下方向が SiO_4 四面体シートの積層方向である。両相のシミュレーション像を比較すると、クリスタバライトでは“ABC”という 3 周期パターンの HRTEM 像を示し、トリディマイトでは“AB”と記述される 2 周期パターンを示す。このパターンの違いによりクリスタバライト型とトリディマイト型の積層様式を区別することができる。

図 1 (a) 低温型クリスタバライトと (b) 低温型トリディマイトの結晶構造図。影をつけた部分が SiO_4 四面体シートである。尚、PO 型の低温型トリディマイト²³⁾は単位格子は 20 層の SiO_4 四面体シートから構成され、その一部を図示した。(Illustrated figures of (a) low cristobalite and (b) low tridymite.)

図 2 (a) クリスタバライト並びに (b) トリディマイトの HRTEM シミュレーション像。それぞれ b 軸並びに a 軸方向から観察した時の像であり、上下方向が SiO_4 四面体の積層方向である。(a) 中にはシミュレーション像と原子位置との対応関係を示すためクリスタバライトの結晶構造を SiO_4 四面体で示した。(Simulated HRTEM images of (a) low cristobalite and (b) low tridymite.)

2.3 オパール CT の HRTEM 像

次にシミュレーションの結果と実際に得られた HRTEM 像とを比較する。観察により得られた宝塚産オパール CT の HRTEM 像を図 3 に示す。図 3 での結晶学的方向は先ほどのシミュレーション像と同じ方向であり、上下方向が SiO_4 四面体シートの積層方向である。オパール CT は著しい積層欠陥をもった構造を有する。オパール CT の HRTEM 像には、低温型クリスタバライトの 3 周期型

図3 宝坂産オパールCTのHRTEM像. 結晶学的方向は図2と同じ. (HRTEM image of Hosaka opal-CT.)

(ABC周期)の格子模様と一致する部分が多く認められ、これに双晶型面欠陥などの(101)面欠陥が数多く含まれている。写真には現れていないが、この結晶の端のわずかな部分に、面欠陥を含まない規則的なクリストバライト型の積層が10数周期観察される。クリストバライトの双晶欠陥部分[ABCABCACBA]にはトリディマイト型[BCB]の積層が存在するが、このトリディマイト型の積層が連続する数は多くても2~3周期であり、これ以上は連続しない。また、積層欠陥は無秩序に分布し、その欠陥の分布に周期性はない。HRTEM像から読みとったトリディマイト型の積層の占める割合は、双晶欠陥構造の部分も含めると全体の約20%である。欠陥としては、この積層欠陥の他に、層の分裂、増減を伴った刃状転位が数多くみられ、ここから派生する過剰原子面により積層構造は更に乱されている。また、図3の矢印で示した部分ではトリディマイト型ならびにクリストバライト型の積層構造の両者にも一致しない“AA”型の積層欠陥がみられ、時には2~3周期にわたり連続している部分も存在する。このAA型の格子パターンはどのような面欠陥に相当するのであろうか、次に低温型クリストバライト中の面欠陥の構造について考えてみる。

2.4 低温型クリストバライト中の面欠陥構造のHRTEM像シミュレーション

室温で準安定的に存在するクリストバライトは高温型のクリストバライトとは異なった構造をもっている。この高温相-低温相の相転移は約260℃付近で急速に進行し、常温常圧下で高温相を維持することは不可能である。クリストバライトでは高温型構造($Fd3m$)からより低い対称性をもつ低温型構造($P4_12_1$ あるいは $P4_32_1$)へ相転移する際に、次のような双晶関係ならびに反位相関係をもつドメインが形成されると考えられている²⁸⁾：(1)高温相の三回回転軸が消滅することにより生じる pseudomerohedral 双晶。(2) $1/2[110]$ 並進の消滅により

図4 低温型クリストバライト中の(101)反位相境界のHRTEMシミュレーション像. それぞれの矢印は面欠陥の位置を示している。(b)には(a)のシミュレーションに用いたモデルの構造を SiO_4 四面体で示してある。結晶学的方向は図2と同じ。(Simulated HRTEM image of (101) antiphase domain boundary in low cristobalite.)

生じる反位相関係。(3)点中心の消滅により生じる enantiomorphic merohedral 双晶。低温型クリストバライトの面欠陥を考える際にはトリディマイト型の積層欠陥の他に、これらの双晶ならびに反位相ドメインによる面欠陥を考える必要がある。このような面欠陥の構造の解析には先程述べた計算機シミュレーションが用いられる。この方法ではいくつかの面欠陥の構造モデルを想定し、この構造モデルから計算されるシミュレーション像と観察像とを比較する。

上記の面欠陥を(101)面に想定し面欠陥構造モデルを作り、シミュレーション解析した結果、オパールCTの観察像におけるAA型の積層構造は、反位相境界を想定した面欠陥の構造モデルから得られたシミュレーション像と最も良い一致を示す(図4)。シミュレーションに用いた反位相境界の面欠陥モデルを図4(b)に示し、図中の矢印はその面欠陥の位置を示している。相転移に伴い消滅する高温型構造の $1/2[110]$ 並進ベクトルは、低温型構造では $1/2[111]$ ベクトルとほぼ等しい。(101)面にこの位相ベクトルをもつ反位相境界を想定するとシリケートを結びつける架橋酸素の位置のミスフィットが大きい。そこで、シミュレーションに用いたモデルでは1対の架橋酸素位置を合わせるように位相のずれを約 $[0.29 \ 0.5 \ 0.39]$ とした。このモデルからシミュレーションした像が図4(a)である。図4(b)モデルと対応する面欠陥の位

置を矢印で示してある．図4(c)は反位相境界が連続して繰り返した場合のシミュレーション像であり，よりはっきりとAA型のパターンを示す．この反位相境界では結晶軸の方向に変化はないために反位相境界が格子単位で多数繰り返さない限り回折像に大きな変化は現れない．しかしながら， $1/2[111]$ 並進がないために，この反位相境界をもつ積層では，もう1対の架橋酸素原子が離れて存在し未結合の状態となってしまう．オパールCTには“水”（分子水や水酸基など）が数wt%含まれており，²⁹⁾これらの“水”が，Si-OHとしてこの面欠陥に存在することによりこれらの面欠陥の安定性に寄与していると予想される．より正確に面欠陥構造を求めるにはより高分解能なHRTEM像を焦点を変えて撮影する必要がある．しかし，オパールCTは電子線によるダメージに対して非常に弱く，特に面欠陥部分は電子線損傷を受けやすい．文献30)により指摘されているようにこのような試料に対しては弱いビームでの観察手段の発展が強く望まれる．

2.5 オパールCTの結晶度の変化と構造の変化

オパールCTの重要な特徴の一つとして，その結晶度の違いによりX線粉末回折での最強ピークの面間隔が $4.12 \sim 4.04 \text{ \AA}$ の範囲で変化することが知られている．³¹⁾この反射ピークの面間隔はクリストバライトの(101)面のものに相当することから一般に“ d_{101} ”と記述される．堆積岩の続成作用の進行，すなわち温度上昇と時間経過にともない d_{101} 面間隔は小さくなる傾向があり，⁵⁾これは珪質堆積岩の地層区分ならびに続成度の指標として用いられている．この面間隔が小さくなり，反射ピークの強度が増加するにつれて，その回折パターンはクリストバライトのものに近づくことから，この面間隔の変化は，オパールCT中のトリディマイト型の積層が減少し，クリストバライト型の積層が増加するためと考えられている．しかし，今回観察した試料でのトリディマイト型の積層の割合は全積層の約20%程度であり，積層欠陥のほとんどはクリストバライトの双晶欠陥もしくは反位相境界である．このような少量のトリディマイト型の積層構造がオパールCTの面間隔に大きな影響を与えるとは考えにくい．また，粉末X線回折パターンのシミュレーション解析では，オパールCT中のトリディマイト型積層の占める割合は30～50%と見積もられており，³²⁾今回の観察結果とは異なる．そこで，この d_{101} 面間隔の変化の原因を調べるため，次に異なる d_{101} 面間隔をもつ試料についてその積層構造をHRTEMにて同様に観察した．

より小さな面間隔をもつ試料では，不規則な積層構造を持つ板状結晶の端部や結晶間に規則的なクリストバライト型の積層構造をもつ部分が現れる．規則的なクリストバライト型積層部分の発達とともに結晶の外形は{101}面に平行な直線的な外形をもち，時には八面体に似た多角形の外形をもつようになる．また，赤瀬産のオパール

図5 赤瀬産オパールCのTEM像．(a) 規則的なクリストバライト構造をもつ結晶の中心部には不規則な積層構造を持つドメイン（矢印の間）が存在する．(b) 不規則型積層構造をもつドメイン付近の拡大写真．(TEM images of opal-C crystal from the Akase opal mine.)

試料のいくつかは高い結晶度を示し，オパールの分類²⁾では“オパールC”に属する．この試料のX線粉末回折パターンは， $4.3 \text{ \AA}$ の位置に弱いショルダーピークを伴う以外は低温型クリストバライトの回折パターンとほぼ一致する．この試料の d_{101} 面間隔は $4.05 \text{ \AA}$ である．TEM観察では，この試料は $0.1 \mu\text{m}$ 位の大きさの八面体の形態を示す結晶集合体からなり，その結晶の大部分は積層欠陥の少ない規則的なクリストバライトの構造をもつ．しかし，その結晶の中心部には積層欠陥を数多く含む不規則型積層構造をもつドメインが存在し（図5），その構造はオパールCTを構成する結晶と同じ特徴をもつ．この不規則型積層構造をもつドメインと規則的なクリストバライト構造を有するドメインは整合的な境界で接しており，その積層方向は一致している．また，両者の境界は非常にシャープで，含まれる積層欠陥の頻度が著しく変化する．そして両ドメインの間には漸移的な構造の変化は見られない．

このように， d_{101} 面間隔が小さい試料ほど規則的なクリストバライト型構造をもつ結晶が不規則型の積層構造の結晶を囲むように，あるいはその結晶の間を埋めるようなかたちでより大きく発達する．このことから， d_{101} 面間隔はクリストバライト型とトリディマイト型の積層の割合よりもむしろ，規則的なクリストバライト構造のドメインと不規則型のクリストバライト構造のドメインの量比に関係していると考えられる．オパールCTの粉末X線回折パターンを正確にシミュレーションするには，クリストバライトやトリディマイト型の積層構造の他に今回示した反位相境界などの面欠陥も考慮する必要があることを示唆している．

3. 準安定相中の不規則型構造の特徴

準安定相として形成されたクリストバライトには不規則型積層構造をもつクリストバライトのドメインが観察

され、また、このドメインは結晶中心部に位置することから、その成長初期の組織に対応すると考えられる。筆者らはこの不規則型積層欠陥をもつドメインに注目し、準安定相として晶出したと考えられるいくつかの鉱物について同様に透過型電子顕微鏡で結晶内部の組織を観察した。その結果、これと同様な組織を宮城県池月産の白鉄鉱 (marcasite, FeS_2) の試料中に見いだした。³³⁾

白鉄鉱はこれまでの合成実験等により温度 250℃ 以下の酸性溶液から晶出する^{34) - 37)}ことが報告されているが、ポリモルフの関係にある黄鉄鉱 (pyrite) との熱力学的な相関係についてはいまだはっきりとした結論が出されていない。しかし、黄鉄鉱への相転移が不可逆的なこと^{38), 39)}などから、白鉄鉱は黄鉄鉱の準安定相と考える研究者が多い。

池月産の白鉄鉱結晶の内部組織を図 6 に示した。組織は、著しい (101) 面欠陥を有するドメインと、これを取り巻く規則的な構造を有するドメインとに明瞭に区別される。ほとんどの面欠陥は、(101) 面双晶の接合面としての性質をもつ。この面欠陥が格子単位で繰り返すと黄鉄鉱の (100) 構造に近い構造をもつことが予想されるが、^{40), 41)} この試料ではこのような黄鉄鉱ラメラはこれまでの観察では確認されていない。この著しい面欠陥を有するドメインは結晶の中心に位置し、成長の最も初期に形成された組織と考えられる。

この池月産白鉄鉱と先述のオパール CT に観察された著しい面欠陥を有するドメインには以下のような共通の特徴が認められる。

- (1) 面欠陥の分布に周期性が認められない不規則型の積層構造 (short-range disorder) をもつ。
- (2) 一つの結晶内において面欠陥は互いに平行で一方方向にのみ発達する。
- (3) 不規則型の積層構造を有する部分は面欠陥に平行な薄板状の形態を示す。
- (4) 不規則型の積層構造を有する部分と規則的な構造の部分での面欠陥の密度には明瞭な差が認められ、また、両者の境界に漸移的な構造変化は認められない。

このような不規則型の積層構造と準安定相の形成過程との因果関係について明確な答えを出すまでには至っていないが、現在の筆者の考えをまとめると以下ようになる。上記の特徴 (1) に示したような周期性をもたない不規則型積層構造は、二次元核による成長プロセスにより形成されることが指摘されている。⁴²⁾ また同時に、らせん転位を成長中心とする渦巻き成長では規則的または周期的な構造の形成が期待される。二次元核による成長はその駆動力として大きな過飽和度を必要とし、実際、準安定相は非常に高過飽和な溶液相から晶出することが合成実験等によりすでに報告されている。^{43), 44)} そして、(4)

での不規則型と規則型構造との明瞭な境界は、結晶相の晶出により溶液の過飽和度が低下し二次元核による成長から渦巻き成長へその成長プロセスが変化したことを示唆していると考えられる。このオパール CT や白鉄鉱は不規則型の積層構造をもつ部分を核として成長したと考えられ、不規則型の構造をもつ結晶核の形成が準安定相の出現と密接に関わっていると考えられる。

では、準安定相として形成した鉱物がすべて上記のような特徴をもつ不規則型の積層構造を結晶核として晶出したのだろうか。この問いに対する答えは “No” である。その例として次にボリビア・Chocaya-Animas 鉱山産の閃亜鉛鉱 (sphalerite) - ウルツ鉱 (wurtzite) 試料について

図 6 池月産白鉄鉱の TEM 像。(a) 結晶は (101) 面に平行に伸びており、結晶の中心部 DM で示した部分が (101) 面欠陥が発達したドメインである。(b) 写真 (a) で b として四角で囲んだ部分の拡大写真。ただしドメインの伸びの方向は左右。A-B 間の部分は数ナノメートルの厚さの (101) 双晶ラメラから構成される。(TEM images of Ikezuki marcasite.)

述べる^{45), 46)}

4. 不規則型構造を介した安定相から準安定相への変化

閃亜鉛鉱とウルツ鉱の熱力学的な相関係において、常温常圧下では閃亜鉛鉱がより安定であり、純粋なZnS組成の場合は1020℃でウルツ鉱に相転移する⁴⁷⁾。しかし、この相転移温度より低い温度領域においてもウルツ鉱の生成は認められ、このようなウルツ鉱の出現理由についてはさまざまな議論がなされている。これらの考えを二つに大別すると、閃亜鉛鉱とウルツ鉱の間にはわずかな組成差があり真のポリモルフではなく、硫黄分圧によってその安定性が異なるという考えと⁴⁸⁾、天然に産するウルツ鉱のほとんどは閃亜鉛鉱の安定領域内で準安定相として晶出した⁴³⁾という考えである。ここでは観察に用いた試料の組成に明確な差が見られないことから、後者の立場に立脚して話を進める。

閃亜鉛鉱とウルツ鉱の構造はともにZn-S四面体からなるシートを基本構造としてもつと見なすことができ、この四面体シートの積み重なり方が両相で異なる。このことから両相はポリタイプの構造関係をもっている。またこれら2つの構造の他にさまざまな積層周期を持つポリタイプの存在が確認されている^{49), 50)}。

Chocaya-Animas 鉱山産のウルツ鉱は、先に晶出した閃亜鉛鉱と結晶学的関係〔閃亜鉛鉱の(111)面とウルツ鉱の(0001)面が平行〕をもって成長している。図7には成長に伴う積層構造の変化を模式的に示した。当産地のウルツ鉱結晶は[10 $\bar{1}$ 0]方向に伸長しており、ZnSシートの積層方向は結晶の伸長方向に垂直な方向である。この試料のHRTEMによる内部組織の観察⁴⁵⁾では不規則型積層構造を介した閃亜鉛鉱(3C型)からウルツ鉱(2H型)への構造変化が認められた(図7)。不規則型積層構造は、より基盤の閃亜鉛鉱に近い部分では3C型と2H型の積層から構成されており、成長に伴い2H型と4H型の不規則型積層構造に変化する。不規則型積層構造から規則的構造へと徐々に構造が変化している点と、ウルツ鉱は、安定相である閃亜鉛鉱を結晶核として成長している点で先述のオパールCTや白鉄鉱にみられた不規則型積層構造の特徴とは異なる。

当産地のウルツ鉱の{10 $\bar{1}$ 1}結晶表面には、ウルツ鉱の表面模様に加え、一部閃亜鉛鉱の{111}面に対応する成長模様も観察される。このことは閃亜鉛鉱の{111}面がウルツ鉱の{10 $\bar{1}$ 1}面に置き換わったことを示している。また、ウルツ鉱の結晶内部の成長分域を観察すると、成長に伴い(000 $\bar{1}$)分域より{10 $\bar{1}$ 1}分域の方が大きく発達し、結晶の伸び方向はc軸に垂直な方向である。従来、ウルツ鉱ならびに閃亜鉛鉱の形成やポリタイプの成長機構に関してはこれらの積層面となる閃亜鉛鉱の{111}面とウルツ鉱の(000 $\bar{1}$)面での成長様式が重要視されてきたが、む

図7 Chocaya-Animas 産ウルツ鉱-閃亜鉛鉱結晶の内部構造の変化。結晶はウルツ鉱の[10 $\bar{1}$ 0]方向に伸長しており、写真の左右の方向が積層方向である。積層面に平行な格子縞の間隔は3.3 Åである。(Internal structure of Chocaya-Animas wurtzite-sphalerite.)

しろ閃亜鉛鉱の{111}面とウルツ鉱の{10 $\bar{1}$ 1}面の関係が両者の成長を考える上で重要であることを今回の観察結果は示唆している。

このウルツ鉱の場合の準安定相として出現する要因は、先述のような不規則型の積層構造をもつ結晶核の形成に起因するのではなく、安定相の構造中に不規則な積層欠陥を生じ、その不規則型積層構造中に生じた準安定相を発達させるような成長プロセスと深く関係していると考えられる。特に、この安定相と準安定相各々の成長面の成長速度の大小関係ならびにその成長環境が重要なファクターであると予想される。

5. まとめ

オパールCTの結晶構造についての話題を中心に準安定相と不規則型積層構造との関係について述べてきた。そして不規則型の積層構造が準安定相として形成した鉱物と密接な関わりをもつことを示した。しかしながら、不規則型の積層構造の形成には不明確な部分が多い。今回観察された不規則型の積層欠陥は成長時に形成されたと考えられるが、不規則型の積層欠陥の成因に対しては、成長の際に形成されたものの他に、相転移によるもの、塑性変形によるものなどさまざまな成因が述べられている。不規則型の積層構造がどのようなプロセスで形成されたのか正確に区別しなければならないが、欠陥構造の様相だけから積層不整の原因を推定することは困難である。成因を推定するには結晶全体の組織の詳細な解析と、その鉱物の経てきた履歴をも考慮する必要がある。また、これに加えて実験室での合成とその合成物の組織の詳細な観察も、天然の鉱物の成因を知る上で重要な情報となる。しかし、オパールCTやウルツ鉱など比較的低温で生成した鉱物に関しては、反応速度が非常に遅いなど合成実験上の困難があるためこれらの情報は非常に不足している。

このような成長の初期段階に不規則型の積層構造が形成し、より規則的な構造が引き続いて形成しているような組織は準安定相に特有のものではなく、類似の組織は、安定相として晶出した白雲母⁵¹⁾やメノウ（石英）⁵²⁾などにも観察されている。このように比較的低温（250℃以下）で形成された鉱物には不規則型の積層構造をもつものが多く、不規則型積層構造についての研究は、低温下における鉱物の核形成や成長機構を考える上で重要な情報を与えるものと筆者は考えている。

最後に本研究を進めるにあたり、日頃よりご指導・ご支援いただいている東北大学理学研究科の秋月瑞彦教授、工藤康弘助教授、東北大学東北アジア研究センターの北風嵐助教授、チリ Católica del Norte 大学小島晶二博士に深く感謝の意を表します。また、有益なる議論をいただいた東北大学理学研究科の掛川武博士並びに栗林貴弘氏に感謝いたします。

文 献

- 1) P. J. Heany, C. T. Prewitt, and G. V. Gibbs ed.: *Reviews in Mineralogy*, **29**, "Silica", Mineral. Soc. Amer. (1994).
- 2) J. B. Jones and E. R. Segnit: *J. Geol. Soc. Aust.*, **18**, 57-68 (1971).
- 3) R. Hesse: *Geosci. Can.*, **15**, 171-192 (1988).
- 4) S. Mizutani: *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **14**, 56-88 (1966).
- 5) S. Mizutani: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **61**, 129-140 (1977).
- 6) O. W. Flörke: *Neues Jahrb. Mineral. Mh.*, 217-224 (1955).
- 7) J. B. Jones and E. R. Segnit: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **51**, 231-234 (1975).
- 8) R. S. Mitchell and S. Tufts: *Amer. Mineral.*, **58**, 717-720 (1973).
- 9) M. J. Wilson, J. D. Russell and J. M. Tait: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **47**, 1-6 (1974).
- 10) S. B. Rice and J. M. Elzea: *Clay Minerals Soc. Annual Meeting Abstr. Prog.*, **137** (1993).
- 11) S. L. Cady and H. -R. Wenk: *Geol. Soc. Amer. Abstr. Prog.*, **26**, A112 (1994).
- 12) S. B. Rice, H. Freund, W. -L. Hauang, J. A. Clouse, and C. M. Isaacs: *J. Sediment. Res.*, **A65**, 639-647 (1995).
- 13) J. M. Elzea and S. B. Rice: *Clays Clay Minerals*, **44**, 492-500 (1996).
- 14) S. L. Cady, H. -R. Wenk and K. H. Downing: *Amer. Mineral.*, **81**, 1380-1395 (1996).
- 15) T. Nagase and M. Akizuki: *Can. Mineral.*, **35**, 947-958 (1998).
- 16) J. M. Cowley and A. F. Moodie: *Acta Cryst.*, **A45**, 786-793 (1957).
- 17) K. Ishizuka: *Ultramicroscopy*, **5**, 55-65 (1980).
- 18) K. Ishizuka and N. Ueda: *Acta Cryst.*, **A33**, 740-749 (1977).
- 19) 進藤太輔：日本結晶学会誌，**40**，153-160 (1998).
- 20) 進藤太輔，平賀賢治：材料評価のための高分解能電子顕微鏡法，共立出版 (1996).
- 21) D. B. Williams and C. B. Carter: *Transmission electron Microscopy*, Plenum Publishing Co. (1996).
- 22) W. W. Schmahl, I. P. Swainson, M. T. Dove and A. Graeme-Barder: *Z. Kristallogr.*, **201**, 125-145 (1992).
- 23) J. H. Konnert and D. E. Appleman: *Acta Cryst.*, **B34**, 391-403 (1978).
- 24) W. A. Dollase and W. H. Baur: *Amer. Mineral.*, **61**, 971-978 (1976).
- 25) K. Kato and A. Nukui: *Acta Cryst.*, **B32**, 2486-2491 (1976).
- 26) 貫井昭彦，中沢弘基：鉱物学雑誌，特別号，**2**，364-386 (1980).
- 27) W. Hoffmann, M. Kockmeyer, J. Löns and C. Vach: *Fort. Miner.*, **61**, 96-98 (1983).
- 28) G. L. Nord, Jr.: *In Reviews in Mineralogy*, **27** (P. J. Heany et al. ed.), Mineral. Soc. Amer., 455-508 (1992).
- 29) O. W. Flörke, H. Graetsch, B. Martin, K. Röller and R. Wirth: *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, **163**, 19-42 (1991).
- 30) 小暮敏博：日本結晶学会誌，**39**，366-372 (1997).
- 31) K. J. Murata and J. K. Nakata: *Science*, **184**, 567-568 (1974).
- 32) H. Graetsch, H. Gies, and I. Topalovic: *Phys. Chem. Mineral.*, **21**, 166-175 (1994).
- 33) T. Nagase and M. Akizuki: *International Mineral. Assoc., 17th General Meeting, Abstr.*, **A86** (1998).
- 34) E. T. Allen, J. L. Crenshaw, and E. S. Larsen: *Amer. J. Sci.*, **33**, 169-236 (1912).
- 35) E. T. Allen, J. L. Crenshaw, and H. E. Merwin: *Amer. J. Sci.*, **38**, 393-421 (1914).
- 36) J. B. Murowchick and H. L. Barnes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2615-2629 (1986).
- 37) M. A. A. Schoonen and H. L. Barnes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3491-3504 (1991).
- 38) M. E. Fleet: *Can. Mineral.*, **10**, 225-231 (1970).
- 39) S. A. Koissin: Ph. D. thesis, University of Tronto, Canada (1974).
- 40) M. Pósfai and P. R. Buseck: *In EMU Notes in Mineralogy* (S. Merlino ed.), **1**, 193-235 (1997).
- 41) I. Dódoný, M. Pósfai, and P. R. Buseck: *Amer. Mineral.*, **81**, 119-125 (1996).
- 42) J. V. Smith and H. S. Yoder, Jr.: *Mineral. Mag.*, **31**, 209-235 (1956).
- 43) S. Kojima and H. Ohmoto: *Mining Geol.*, **41**, 313-327 (1991).
- 44) A. E. Nielsen and J. M. Toft: *J. Cryst. Growth*, **67**, 278-288 (1984).
- 45) T. Nagase, M. Akizuki and S. Kojima: *Geol. Soc. Amer. Abstr. Prog.*, **29**, A-400 (1997).
- 46) T. Nagase, S. Kojima and M. Akizuki: submitted to *Amer. Mineral.* (1999).
- 47) E. T. Allen and J. L. Crenshaw: *Amer. J. Sci. Ser.*, **4**, 34, 341-396 (1912).
- 48) S. D. Scott and H. L. Barnes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1275-1295 (1972).
- 49) J. Singer: *J. Chem. Phys. Solids*, **24**, 1645-1649 (1963).
- 50) S. Mardix: *Bull. Mineral.*, **109**, 131-142 (1986).
- 51) M. Amouric and A. Baronnet: *Phys. Chem. Mineral.*, **9**, 146-159 (1983).
- 52) H. Xu, P. R. Buseck, and G. Luo: *Amer. Mineral.*, **83**, 542-545, (1998).

プロフィール

長瀬敏郎 Toshiro NAGASE
 東北大学 総合学術博物館
 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉
 The Tohoku University Museum
 Aoba, Sendai 980-8578, Japan
 e-mail : nagase@mail.cc.tohoku.ac.jp
 専門分野：鉱物学
 趣味：鉱物採取