

氏名	瀬戸雄介
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2891号
学位授与の日付	平成17年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科地球惑星科学専攻
学位論文題目	Composition, symmetry and phase transition of scapolite (柱石の組成・対称性・相変態)
論文調査委員	(主査) 助教授 下林典正 教授 北村雅夫 教授 嶋本利彦

論文内容の要旨

本研究は、世界各地の様々な産状からの柱石試料を数多く取り扱って、柱石の化学組成と対称性とを総合的に研究したものである。

柱石 (scapolite) とは、組成式 $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_3\text{NaCl}$ [曹柱石 marialite: Ma] と $(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_3\text{CaCO}_3$ [灰柱石 meionite: Me] を端成分にもつ正方晶系のフレームワーク珪酸塩鉱物で、幅広い変成相に産出する。斜長石に NaCl, CaCO_3 を足し合わせた組成を持つことや、比較的高い温度圧力まで安定なことから、地殻における揮発性成分のセンサーあるいはリザーバーとして多くの研究者がその重要性を指摘している。しかしその化学的性質や対称性の変化などの基礎的な点で不明な部分が多く、実際的な応用にはいたっていない。そこで本研究では、世界各地で産出した28個の天然試料を用いてその化学組成と対称性について研究を行った。

化学組成について

柱石固溶体の置換反応は(i) $\text{NaSi} \leftrightarrow \text{CaAl}$ 型置換と(ii) $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{CaCO}_3$ 型置換の2つの置換が組み合わさり、両置換の比率が一定でないため、Ma-Me 成分を結ぶ直線からずれたトレンドを示す。これまでにいくつかの置換モデルが提案されているが、いずれのモデルも試料の平均分析値を直線近似した折れ線に過ぎない。本研究では全ての試料について SEM-EDX による化学組成分析を行い、さらに分析値を、組成式を表す平面上に投影してさまざまな産地の組成を網羅的に比較した。本研究の試料は $X_{\text{Me}} [= \text{Ca}/(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca})]$ で7%から90%に及ぶ広い組成範囲を示し、両端成分を結ぶ直線の周囲に分布するものの、組成平面上に有意な広がりをもつ。すなわち柱石は(i)と(ii)の置換の割合に自由度がみられる。さらに組成の不均質な試料について詳細に分析したところ、産地によって異なる組成変動が観察された。それぞれの試料は一定の(i)と(ii)の置換比率を保ったまま組成変動し、互いに組成平面上で交差する関係にあるものもみられた。これらの結果から、過去の研究で提案されたような組成を支配する単一の置換様式は存在せず、その置換様式は温度、圧力、鉱物共生などの生成環境に支配されると考えられる。

対称性について

透過型電子顕微鏡 (TEM) による電子線回折及び暗視野像観察を行った。回折斑点の系統的な消滅を検討したところ、 $X_{\text{Me}}18\%$ 以下の組成をもつ3つの試料は空間群 $I4/m$ 、 $X_{\text{Me}}18\%$ から90%の組成をもつ残りの試料は空間群 $P4_2/n$ の対称性を持つことが確認された。Me 端成分に近い組成でも $P4_2/n$ 相が出現することはこれまでの報告と大きな違いが見られる。さらに $P4_2/n$ の対称性を持つ試料に関して $g=hkl$, $h+k+l=$ 奇数の反射による暗視野像観察を行ったところ、その全てにおいて、さまざまな大きさの分域 (数 μm ~ 数十 nm) をもつ反位相構造が確認された。反位相構造の存在は I 格子から P 格子への相転移があったことを強く示唆する。すなわち天然の柱石はそのほぼ全てが $I4/m$ で晶出した後、中間成分 ($X_{\text{Me}}18\%$ から少なくとも90%以上) の組成を持つものは冷却過程において $P4_2/n$ に相転移をしていることが分かった。反位相構造の分域のサイズは相転移温度付近での冷却速度や水の存在の有無に依存していると考えられる。

セクター構造について

柱石のセクター構造を初めて記載した。セクター構造は上記試料のうち2試料に見出だされ、成長方向の組成振動を伴って、柱面 ($a\{100\}$, $m\{110\}$, $h\{310\}$) に顕著に観察される。本研究ではこのセクター間の組成差とともに、組成振動との関係、あるいはセクター境界の傾きから得られる各セクターの相対成長速度比との関係を調べた。セクター間の組成差は最大で $X_{Me}=6\%$ 程度であり、 Ma 成分は a セクターにもっとも富み、 m セクターにもっとも乏しい。各セクター間の組成振動は同期しており、ほぼ一定の差を保って成長している。相対的な各セクターの成長速度変化 (晶癖変化) と組成振動には直接的な関係は見出だされない。また成長速度の異方性に関係なくセクター間の組成差は存在するため、結晶学的に異なる表面構造での元素分別作用がセクター間の組成差を生み出していると考えられる。さらにセクター構造に関連して、上述の $P4_2/n$ とは異なる対称性をもつ相も確認された。詳細な電子線回折実験からこの相の空間群は $P4/m$ もしくは $P4_2/m$ であり、 $P4_2/n$ と異なる秩序様式を持つものである可能性が高い。この相はセクター構造が見られる試料のごく一部に見られるもので、結晶成長時に特定のセクターに準安定的に形成されたものであると考えられる。

まとめ

網羅的な分析から柱石の化学的性質を明らかにした。柱石は産地毎に特有の直線的な置換様式を示すため、その生成環境を推定する上で重要な情報となりうる。対称性についても電子線回折および暗視野像観察から柱石の空間群とその変化を明らかにした。今回初めて見出した柱石のセクター構造については晶癖変化や組成振動との関係とともに議論した。セクター間の組成差はその表面構造に大きく依存している。また表面構造は組成だけでなく原子の秩序化にも影響を与えることが分かった。

論文審査の結果の要旨

本学位申請論文は、数多くの柱石試料に関して、その化学組成と対称性とを総合的に研究したものである。

固溶体である柱石は、斜長石と同様の $NaSi-CaAl$ 型置換と $NaCl-CaCO_3$ 型置換との2つの置換様式が組み合わさって化学組成が決定する。従来は、組成区間ごとに両置換の比率が固定されているとみなして、 Na と Cl の端成分である曹柱石と Ca と CO_3 の端成分の灰柱石との間を単純に折れ線で結びつけたものを組成トレンドとして提唱していた。しかし、本論文では、全ての分析値は両端成分間に大まかに分布するものの組成平面上で有意に広がりを持ち、2つの置換の割合にある程度の自由度があるように見られることから、組成を支配する単一の置換様式は存在しないことを明らかにした。

柱石の対称性に関しては、従来は両端成分に近い組成域では空間群 $I4/m$ の対称をもち、中間組成では P 格子の対称をもつとされてきた。その P 格子の対称性についても、従来は $P4/m$ と $P4_2/n$ の2種類の空間群が提唱されており、これらの相関係は未解明のままであった。本論文では、電子線回折の斑点を4つのタイプに識別し、これらの出現・消滅を詳細に解析することによって、この問題の解決を図った。その結果、曹柱石の端成分に近い試料では $I4/m$ の空間群であることを確認し、これよりも Ca や CO_3 に富む試料では $P4_2/n$ の空間群の対称をもつことを明らかにした。さらに $P4_2/n$ の対称をもつ全ての試料に関して電子顕微鏡による暗視野像を観察することにより、これら全てが反位相構造をもつことを明らかにした。このことから、生成時は $I4/m$ 構造であったものが冷却の過程で $P4_2/n$ に相変態したことを示唆した。

さらに、柱石においてセクター構造を初めて記載し、セクター間の組成差と各セクターの相対成長速度比との比較などから、成長速度の異方性が原因ではなく、結晶学的に異なる表面構造における元素分配作用がセクター間の組成差の原因となったと結論付けた。

以上のように、本学位申請論文は、柱石の化学的性質・対称性に関して総合的に研究を推し進め、これらの重要な知見を与えたものとして評価できる。

柱石は、地殻で最も普遍的に存在する造岩鉱物である斜長石に $NaCl$ や $CaCO_3$ を足し合わせた化学組成をもっており、比較的高い温度圧力条件下でも安定なことから、地殻中の流体組成を反映するセンサーとして活用できると地球化学的にも注目され始めている。本論文は、その際に必ずや必須となる柱石の基本的な鉱物学データを提供するもので、この分野の研究者の指標とされる成果であると考えられる。

よって、本論文は、博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認められる。なお、主論文および参考論文に報告され

ている研究実績を中心とし，これに関連した研究分野について試問した結果，合格と認めた。