

氏名・(本籍)	とむらしんじ 渡村信治
学位の種類	理学博士
学位記番号	理第 808 号
学位授与年月日	昭和60年11月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和52年3月 東北大学大学院理学研究科 (前期2年の課程)地学専攻修了
学位論文題目	GROWTH MECHANISMS AND MORPHOLOGICAL VARIATIONS OF PHYLLOSILICATE CRYSTALS UNDER DIFFERENT GROWTH ENVIRONMENTS AND CONDITIONS . (層状珪酸塩結晶の種々の成長環境下における成長機構) (とモルフォロジーの変化)
論文審査委員	(主査) 教授 砂川 一郎 教授 菅木 浅彦 教授 青木 謙一郎 教授 田口 一雄

論 文 目 次

ABSTRACT

CHAPTER I. INTRODUCTION

I - 1. PHYLLOSILICATE MINERALS

I - 2. PREVIOUS STUDIES ON SURFACE MICROTOPOGRAPHS OF
PHYLLOSILICATES

I - 3. PRESENT UNDERSTANDING ON MORPHOLOGY OF CRYSTALS

I - 4. IMPLICATION OF MORPHOLOGY OF CRYSTALS

I - 5. EXPERIMENTAL TECHNIQUES

I - 6. CONSTRUCTION OF THIS THESIS

CHAPTER II. SURFACE MICROTOPOGRAPHIC STUDY

II - 1. INTRODUCTION

II - 2. EXPERIMENTAL

II - 3. RESULTS

II - 4. DISCUSSION

II - 4 - 1. General Characteristics of the Surface Microtopographs of
Phyllosilicates .

II - 4 - 2. Morphology of Growth Spirals .

II - 4 - 3. Coalescence and Twinings .

II - 4 - 4. Sericite Formed by Metasomatic Processes .

II - 4 - 5. Metamorphic White Micas .

II - 4 - 6 Problems Remained .

CHAPTER III. MORPHOLOGY OF HYDROTHERMALLY SYNTHESIZED
KAOLINITE IN RELATION TO GROWTH CONDITION.

III - 1. INTRODUCTION

III - 2. EXPERIMENTAL

III - 3. RESULTS

III - 4. DISCUSSION

III - 4 - 1. Identification of the Spherule .

III - 4 - 2. Kinetics of Kaolinite Formation .

III - 4 - 3. Morphological Consideration on Spherical Kaolinite .

III - 4 - 4. Natural Spherical Phyllosilicate .

CHAPTER IV. CONCLUSION .

ACKNOWLEDGEMENTS

REFERENCES

論文内容要旨

層状珪酸塩鉱物は重要な造岩鉱物であり、広範な地質学的条件下（火成岩、堆積岩、変成岩、鉱床中）で形成され、かつ有用な鉱物資源でもある。それ故、その成長環境・条件と関連づけて成長機構を理解する事は、地球科学的に重要な意味をもっている。

本論文は層状珪酸塩鉱物のモルフォロジーに焦点をあて、それが成長条件によってどのように変化するかを調べた結果をまとめたもので、4章より構成されている。第1章は層状珪酸塩鉱物、結晶成長機構および結晶のモルフォロジーに関するクリティカルレビューで、本研究のねらいをまとめている。第2章は主として表面マイクロトポグラフに関する、第3章は球状カオリナイトの合成に関する研究をまとめ、第4章は全体のまとめの章である。

層状珪酸塩鉱物は、その異方性の著しい層状構造のために（001）面の良く発達した板状を呈するのが普通であるが、成長条件によっては柱状も示す。しかしステップパターンが見られるのは底面だけで、柱面は条線しか示さない。したがって、成長機構や条件を最もよく反映しているのは底面の表面マイクロトポグラフである。そこで、気相成長した金雲母、広い環境下で熱水溶液から成長したセリサイト及びカオリナイト、熱水交代作用により成長したセリサイト、及び広域変成作用により成長したセリサイト並びに斑状変晶状白雲母について、底面の示す表面マイクロトポグラフを光学及び電子顕微鏡により詳しく調べた。そして観察結果を成長条件と関連づけながら解析した。

これまでの結晶成長に関する研究から、次の4つの因子が成長条件とモルフォロジーを結び付けるものとしてあげられている。

- ① $\Delta\mu/kT$. ($\Delta\mu$: 環境相と結晶の化学ポテンシャル差, k : ボルツマン定数, T : 温度)。成長機構は $\Delta\mu/kT$ に左右され、それには臨界点 σ^* と σ^{**} が存在する。 σ^* 以下では渦巻成長機構が働き結晶は多面体を呈し、 $\sigma^* < \sigma < \sigma^{**}$ では二次元核形成機構が働き外形は骸晶状となり、 σ^{**} 以上では一様成長がおこり樹枝状晶や球晶となる。
- ② α ファクター。 ($\alpha = [\phi_{sf} - \{\phi_{ss} + \phi_{ff}\} / 2] / kT$, ϕ_{sf} : 固相と流体相の結合エネルギー, ϕ_{ss} 又は ϕ_{ff} : 固相又は流体相同志の結合エネルギー)。 $\Delta\mu/kT < \sigma^*$ の場合、成長渦巻の形は α の値が小さい時丸く、大きい時多角形状になる。
- ③ 成長ステップ間隔。 ($\lambda_0 \propto r / \Delta\mu$, r : エッジ自由エネルギー)
- ④ Coalescence. 自由に動き回れる広い成長環境下では結晶同志の合体がおこりやすく、動き難い狭い成長環境下では合体がおこり難い。

そこで、次の点に注目して観察を行った。1) 渦巻成長層が見られるか見られないか、その時の外形はどうか? 2) もし見られるならば多角形か円形か? 成長ステップの間隔は広いか狭いか? 3) Coalescence は良く見られるかどうか?

第2章でえられた表面マイクロトポグラフの観察結果は次の様に要約できる。

1. 広域変成岩中のセリサイトを除くすべての結晶で渦巻成長パターンが認められた。これは気

相でも熱水溶液相でも渦巻成長機構によって成長している事を示している。

2. 成長渦巻の形は金雲母 (trioctahedral 型) とセリサイト (dioctahedral 型) とでは異なっていた。前者は五辺形 (六角形の一角が切り取られた形) で後者は擬六角形であった。

3. ステップ間隔は気相成長の金雲母と熱水溶液成長のセリサイト及びカオリナイトとでは明らかな差があった。ステップの高さで規格化したステップ間隔は、前者で 10^{4-5} 、後者で 10^{2-3} であった。この差は、液相の方が気相よりも r が小さく固液相間の相互作用 (ϕ_{sf}) が大きいことに起因している。

4. 広い空間で成長したと考えられる層状珪酸塩鉱物は、数個の結晶の coalescence が良く見られた。その中でも気相成長の金雲母は双晶方位が多く、液相成長のセリサイトやカオリナイトは不定方位の coalescence が多かった。この差は成長媒質の粘性の違いと、固相と流体相との間の相互作用力の違いに起因していると考えられる。

5. 四国の三波川変成帯の変成岩中のセリサイト及び斑状変晶状白雲母は渦巻パターンを示さず、鋸歯状と同心円状との2種のステップパターンを示した、表面マイクロトポグラフの変化から、変成岩中での結晶成長では粒子間の薄膜状の間隙水を通して行なわれる Ostwald 成長が重要な役割りを果たしていると考えられる。

6. 熱水交代作用で形成された結晶では、coalescence は一般的ではない。これは結晶の成長空間が、結晶の自由な動きを制限する様な狭いものであったためと考えられる。

上述のすべての層状珪酸塩鉱物は多面体状の多形を持ち、その (001) 面上には渦巻成長又は溶解ステップが観察された。これは、これらの結晶が σ^* 以下の低い過飽和度下で成長したことを示唆している。より高い過飽和度 ($> \sigma^{**}$) 下での成長ではどのようなモルフォロジーを示すかを調べるために水熱合成を試みた。これを第3章でまとめた。

種々の条件下でのカオリナイトの合成実験の結果は次の様に要約できる。

1. 球状カオリナイトが初めて合成された。これは、温度一定の場合は高濃度側で、濃度が一定の場合は低濃度側で良く生成した。逆に板状カオリナイトは低濃度及び高濃度側で良く生成した。これらの結果は、球状カオリナイトが高過飽和度又は大きな $\Delta\mu$ (化学ポテンシャル差) の下で良く成長することを示している。

2. 球状カオリナイトの微細構造を白金・炭素同時蒸着レプリカ、金デコレーション・レプリカ、格子像、暗視野像などで調べた結果次のことが判明した。(a) 球状カオリナイトも板状カオリナイトと同じ 7 \AA の (001) 面間隔を持っている。(b) 球状カオリナイトは中心から外側へ放射状に広がる柱状のドメインの集合体から成り、柱の平均直径は 300 \AA 長さ 600 \AA ぐらいである。(c) 個々のドメインの境界は交錯しており、隣接ドメインと約 10^3 程傾いている。(d) 球の中心には格子像を示さない非晶質と思われる物質が存在している。(e) 以上の観察から、球状カオリナイトはスムーズに曲がった同心球状構造ではなく、板~柱状のカオリナイトの放射状集合体であると結論された。

これらのカオリナイトの形態変化は過飽和度 σ (又は $\Delta\mu/kT$) で説明できる。カオリナイト

のような層状珪酸塩鉱物では、低い過飽和度 σ で形成された時は板状であるが、高過飽和下では厚くなり柱状化する。もし核となる粒子が存在すれば、その表面で成長を開始し、放射状に広がって球晶を形成する。それ故、珠状カオリナイトは高い過飽和度 ($\sigma^{**} < \sigma$) で生成する、いわゆる球晶状の集合体と考えることができよう。

以上の結果と考察に基づき、層状珪酸塩全体に関する研究結果を第4章でまとめたが、それを要約すると以下のようなになる。

1. 層状珪酸塩鉱物の形態は一般に板状と考えられているが、結晶成長の駆動力の大きさ $\Delta\mu/kT$ (又は過飽和度 σ) によって形態は変化することがわかった。球晶は高い $\Delta\mu/kT$ の条件で、板状晶は低い $\Delta\mu/kT$ で出現する。後者の場合、(001)面は smooth で渦巻又は層成長によるステップパターンを示すが、柱面は条線を示すだけである。これは層状珪酸塩の構造の強い異方性によるものである。
2. 層状珪酸塩鉱物の球晶が、天然にも $\sigma^{**} < \sigma$ の条件があれば析出する可能性がある。球状ハロイサイトは火山ガラスの変質部に発見されているが、そのような高過飽和度条件で析出した可能性がある。
3. 多くの天然の層状珪酸塩鉱物は多面体(板状)の形態を示し σ^{**} 以下の条件での成長を示唆している。しかしその表面マイクロトポグラフは成長条件によって変化する。その違いは成長渦巻のステップ間隔に現れている。気相成長した結晶は、ステップ高さで規格化したステップ間隔が 10^{4-5} で、一方溶液成長した結晶はそれより狭く 10^{2-3} である。
4. 自由に動けない環境下で成長した層状珪酸塩鉱物は coalescence が少ない。一方自由に動ける環境下で成長したものは coalescence が多く、気相成長の結晶では双晶方位が、熱水溶液成長の結晶では不定方位での coalescence が一般的である。
5. 広域変成作用では、Ostwald 成長が層状珪酸塩の成長に重要な役割を果たしている。

論文審査の結果の要旨

層状珪酸塩鉱物は、火成岩、堆積岩、変成岩および各種鉱床中に普遍的に産出する主要な地殻構成物で、かつ資源としても重要な鉱物である。その鉱物学的、結晶学的研究は数多く行なわれてきたが、結晶成長機構に関する研究は極めて不十分であった。広範に異なった地質学的環境下で形成される層状珪酸塩鉱物の結晶がどのように成長したかを理解し、かつそれを通じて、それぞれの地質学的環境の特色が理解できれば、地球科学の研究上重要な貢献を行なうことになる。

渡村信治はこの点に着目して、二通りの手法による研究を行なった。すなわち、そのいちじるしい異方性からみて、成長層のつくるステップパターンが最も普遍的にみいだされると期待される(001)面の表面マイクロトポグラフを異なった産状の結晶について比較検討することにより、成長条件、成長環境の違いを解明するという手法と、熱水合成実験により広い条件下で層状珪酸塩鉱物を合成し、条件との関連で結晶のモルフォロジーの変化をしらべるという手法である。

第一の手法では、気相から成長した金雲母、熱水溶液から成長したセリサイトとカオリナイト、熱水交代作用によってできたセリサイト、および広域変成作用によってできたセリサイトと斑状変品白雲母の表面マイクロトポグラフを比較検討した、主として注目した点は、渦巻成長層の存否、その形、ステップ間隔、合体现象の有無である。その結果、広域変成岩以外では、どの層状珪酸塩鉱物も渦巻成長機構によって成長したことが明らかになった。広域変成作用では、いわゆる Ostwald 熟成作用が主役を果している。渦巻成長の場合にも、その形、ステップ間隔は気相、溶液相で大巾に変わり、かつ合体现象がみられるかどうかは、結晶の成長した環境条件の違いによって特徴的に異なっている。自由な空間で結晶が成長した熱水溶液および気相中でできた結晶では、合体现象が普遍的である。ただし、合体のしかたは気相と溶液相で異なり、前者では双晶関係で合体するのに対して、後者では不定方位の合体が普遍的である。これらの観察結果は、結晶成長機構についての現在の理解をもとに説明された。

第二の手法では、広い条件下でカオリナイトの熱水合成を行ない、小さな駆動力下では天然結晶と同様薄板状の結晶ができるのに対して、駆動力が大きくなると、結晶は薄板から厚板さらには柱状へと変化し、かつ非晶質アルミノ珪酸塩の核を中心として放射状に成長し、カオリナイトの球晶ができることを、はじめて実験的に明らかにした。球晶がカオリナイトであることは、透過型電子顕微鏡法(高分解能)など種々の手法を駆使して確認されている。球状カオリナイトの合成は、はじめてのことであり、従来、球、管、薄板などの形をもとに、アロフェーン、ハロイサイト、カオリナイトなどが識別されていたことに対して、重要な反省を迫る成果といえよう、またこの結果をもとに、ハロイサイトの球、管の違いと産状との関係に新しい理解がえられた。

渡村信治のえた上記の結果は、層状珪酸塩鉱物のモルフォロジーの解析を通して、広範な地質学的環境下で結晶成長がどのように行なわれるかの特色を明らかにしたものであり、地球科学の研究上重要な貢献を行なったものと評価できる。これは、渡村信治が、自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。

よって渡村信治提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。