方沸石の組織と結晶構造

Texture and crystal structure of analcime

田中 利治 [1], 秋月 瑞彦 [2], 工藤 康弘 [3]

Toshiharu Tanaka [1], Mizuhiko Akizuki [2], Yasuhiro Kudoh [3]

[1] 東北大・院理・地学, [2] 東北大・理・地学, [3] 東北大・理

[1] Inst Min, Pet, Econ Geology, Tohoku Univ, [2] Inst. Mineral. Petrology & Economic Geol. Fac. Sci., Tohoku Univ., [3] Tohoku Univ

方沸石(analcime)に複屈折が観察されることは以前より知られている。Mazzi and Galli (1978)は方沸石の結晶構造を解析した結果、等軸晶系・正方晶系・斜方晶系のを観察し、この対称性の違いはAl/Siの秩序構造によることを考察した。Akizuki (1981)は(211)表面に平行な薄片を観察し、内部組織にみられる分域構造が結晶成長によりできたことを明らかにした。

本研究では新潟県間瀬産の方沸石を用いて分域ごとに結晶構造を解析した。その結果Al/Siの秩序度が分域間で異なり、対称性も異なることが明らかになった。このAl/Siの秩序度の違いは結晶成長により説明することができる。

1. はじめに

方沸石(analcime)はその形態から等軸晶系として今まで記載されてきた。しかし1822年、Brewsterによって複屈折が観察され、その対称性が等軸晶系ではないことも示唆されてきた。その原因として長い間、水の脱水や結晶構造の歪みなどが考えられてきた。

結晶構造解析としてはFerraris et al. (1972)が中性子線回折により等軸晶系として結晶構造を解析した。その後、Mazzi and Galli (1978)がX線法を用い等軸晶系、正方晶系、斜方晶系の3種類の対称性で結晶構造を解析した。彼らはこの対称性の違いをAl/Siの秩序構造によるものであると報告した。また、Akizuki (1981)は(211)表面とそれに平行な薄片を観察し、内部組織が結晶成長によるものであることを明らかにした。

本研究では表面組織と内部組織を観察し、分域ごとに単結晶を切り出して単結晶X線法により結晶構造を解析した。そしてこのX線結晶構造解析のデータと表面組織の観察結果から分域構造の成因について考察した。

2. 実験

本研究で用いた試料は、新潟県西蒲原郡岩室村間瀬産の方沸石である。本試料は無色透明で、{211}からなる二十四面体の形態を呈していた。結晶の大きさは直径7mmほどであった。

結晶表面組織を観察するために銀蒸着した結晶を微分干渉光学顕微鏡を用いて観察した。その後、この観察した面に平行な薄片を作成して偏光顕微鏡で内部組織を観察した。偏光顕微鏡下で直交ニコルにして観察すると、光学的に等方なセクターと異方なセクターが確認された。このセクターから結晶を切り出し、単結晶X線四軸自動回折装置を用いてX線回折強度データを収集した。切り出した結晶の大きさは光学的に等方なセクターからは $0.14 \times 0.12 \times 0.06$ mm、光学的に異方なセクターからは $0.18 \times 0.12 \times 0.06$ mmであった。X線回折強度データの収集範囲は 2° で $4^\circ \sim 60^\circ$ であった。使用した単結晶X線四軸自動回折装置は理学電機のRigaku AFC-7、及びマックサイエンスのk型単結晶X線四軸自動回折装置である。この強度データを理学電機の結晶構造解析ソフトウェアXsanで解析し結晶構造を決定した。結晶構造のパラメータの初期値には、Mazzi and Galli (1978)のデータを用いた。また、薄片を作成した結晶と同じものを用いてエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザー(EPMA)用の研磨薄片を作成し化学組成を分析した。

3. 結果・考察

両セクターとも格子定数の精密化には最小二乗法を用いた。その結果、光学的に等方なセクターの格子定数は $a = 13.723(3)$, $b = 13.720(3)$, $c = 13.719(2)$ となった。この3軸の長さの違いは測定誤差の範囲内であると見なせる。一方光学的に異方なセクターの格子定数は $a = 13.729(1)$, $b = 13.717(2)$, $c = 13.709(1)$ となり、これらの違いは測定誤差の範囲を超えた有意なものと思われる。また、両セクターとも、 α 、 β は測定誤差の範囲内で 90.00° であった。この結果は光学観察の結果とよく一致するものである。

EPMAによる化学組成分析の結果、光学的性質の異なるセクターの間には化学組成に大きな違いが見られなかった。

光学的に等方なセクターの空間群を $Ia3d$ (等軸晶系)で、光学的に異方なセクターの空間群を $Ibca$ (斜方晶系)でそれぞれ結晶構造を解析した。その結果結晶構造解析の精度を表すR因子は等軸晶系のセクターの方が $R = 7.1\%$, $R_w = 7.7\%$ 、斜方晶系のセクターの方が $R = 4.1\%$, $R_w = 5.6\%$ となった。T-O結合の長さを用いて各Tサイトを占めるAlの量を計算すると斜方晶系のセクターの方が等軸晶系のセクターよりもAl/Siにオーダーしている結果となった。これは結晶が成長する際、ステップの動く方向と結晶面が持つ二次元的な対称性の違いにより、沸石のチャンネル

内に存在する陽イオンからフレームワークを形成する四面体が受ける電気的な影響にセクター間で違いが生じるためであると考えられる。