

カルセドニー構成粒子の合成およびその組織の観察

Morphology and micro-texture of synthetic chalcedony

安孫子 昌周[1], 長瀬 敏郎[2], 秋月 瑞彦[1]

masahiro abiko[1], Toshiro Nagase[2], Mizuhiko Akizuki[3]

[1] 東北大・理・地学, [2] 東北大・総学博

[1] Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Tohoku Univ, [2] Tohoku Univ. Muse., [3] Inst. Mineral. Petrology & Economic Geol. Fac. Sci., Tohoku Univ.

200、14bar、120-250時間の合成条件のもと、カルセドニー構成粒子の熱水合成実験を試みた。この実験において、出発物質であるシリカゲルは、シリカXおよびオパールCTの沈殿・溶解を経た後に石英へと変化する。合成時間が171時間の石英はモガナイト構造を有し、板状の形態を呈する。しかし250時間の石英では、r面の発達した石英が晶出する。今回の実験から石英は、成長の初期段階ではブラジル双晶の出現頻度の高いモガナイト構造を有し、板状の形態を呈する。そして成長が進むにつれて、石英はブラジル双晶の出現頻度が低いr面の発達した結晶へと変化する。

今回は、モガナイト構造を有するカルセドニー構成粒子の合成について報告する。

1：はじめに

カルセドニーは風化した火山岩の晶洞や堆積岩中に普遍的にみられ、低温熱水環境下で生成する代表的な鉱物の一つである。そして、そのX線回折パターンが石英のそれと一致することから、カルセドニーは非常に微細な石英粒子の集合体と考えられてきた(Washburn and Navias, 1922)。しかし、カルセドニーは屈折率や密度の値が石英よりも低く、リーゼガング環(Liesegang ring)やウルグアイ縞といった特徴的な縞状組織を持つ。また偏光顕微鏡下では周期的消光縞(rhythmic extinction banding)模様が見られるなど、石英とは違った特徴を示す。これらのカルセドニーに見られる特徴的な組織の成因は未だ十分に解明されておらず、また合成実験による天然の組織は再現されていない。

近年、Heaney et al. (1994)やCady et al. (1998)などの透過型電子顕微鏡(TEM)観察の研究により、カルセドニーは石英と異なる結晶構造を持つことが明らかになった。カルセドニーには右水晶と左水晶が(101)面で接合したブラジル双晶が含まれており、局部的には単位格子スケールでブラジル双晶が周期的に繰り返したモガナイト構造が存在する。またブラジル双晶は低温熱水環境下で生成する紫水晶にも見られる特徴であることから、ブラジル双晶の発達は低温熱水環境下で生成する石英の特徴であると考えられる。よってブラジル双晶欠陥の濃集の原因を解くことは、低温熱水環境下での石英の反応プロセスを解明するための重要な研究テーマの一つである。

めのうの酸素同位体(^{18}O)研究において、同一晶洞内の石英およびカルセドニーで生成温度に違いがあることが示された(e.g., Harris, 1989)。それによれば、より高温で石英、低温でカルセドニーが生成する事が示されている。この温度の違いをブラジル双晶の発達の点で見ると、ブラジル双晶欠陥の出現頻度は温度の依存性を持つと予想される。

発表者らは上記の仮説を確かめるために、以下の条件で実験を行った。

2：実験

比表面積が625m²/gのシリカゲル0.1gと0.1NKOH水溶液0.5mlを石英ガラス管に封入し、200、14barの条件のもと、カルセドニー粒子の熱水合成実験を試みた。合成時間は120、150、171、及び250時間である。実験によって得られた生成物はX線粉末回折計(XRD; Rigaku Geigerflex)、走査型電子顕微鏡(SEM; JSM-T330A, JSM-5400F)および透過型電子顕微鏡(TEM; JEM-2010)を用いて解析した。

3：結果

X線粉末回折計による解析の結果、120時間の合成物ではシリカX、オパールCTの回折ピークが観察され、石英の回折ピークは認められない。150時間、171時間ではシリカX、オパールCT、石英の回折ピークが観察され、150時間ではオパールCTのピークが、171時間では石英のピークが最も強く検出される。また250時間では石英のピークのみである。

SEM観察の結果、実験生成物は、どの時間においてもシリカゲルの空隙を埋めるように晶出している。合成時間が150時間ならびに171時間の石英粒子は、オパールCTの球状集合体の表面上に存在し、それぞれ直径約0.2 - 0.9μm、1 - 3μmであり、両者とも板状の形態を示す。250時間の石英粒子は直径3 - 6μmであり、r{101}面が発達した形態を呈する。

171時間の石英に電子線を<11-1>方向から入射すると、回折像には通常の回折スポットの他に、<101>方向に積み重なるSiO₄四面体シートの2倍の積層周期を示すスポットが認められる。これは石英結晶内に天然のカルセドニーと同様のモガナイト構造を有することを意味し、この合成実験においてカルセドニー粒子が生成されたこ

とが明らかになった。しかし、250 時間の石英の回折像では通常の回折スポットのみであり、それ以外のスポットは認められない。

以上の結果をまとめると、今回の実験で生成した石英粒子は、より短時間の合成ではモガナイト構造を持ち、ブラジル双晶の出現頻度の高い板状の形態を示すが、より長時間の合成ではブラジル双晶の少ない r 面の発達した形態を示す。

4 : 考察

これらの観察結果から、石英粒子は、成長の初期過程では無数のブラジル双晶が石英結晶中に導入されるため、ブラジル双晶境界があらわれる表面は荒れた面となる。その結果、石英結晶は荒れた面の優先的な成長により、双晶面に平行な板状の形態を示すが、成長が進むにつれ、ブラジル双晶出現頻度の少ない r 面の発達した形態へと変化すると考えられる。