

ふりがな ましまひろき
 氏名 間嶋寛紀
 学位 博士(理学)
 学位記番号 新大院博(理)第284号
 学位授与の日付 平成20年3月24日
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
 博士論文名

新潟県糸魚川地域の稀産 Sr 鉱物の構造的多様性についての研究
 -高分解能電顕を活用した記載鉱物学的手法の開拓-

論文審査委員
 主査 教授 赤井 純治
 副査 教授 周藤 賢治
 副査 教授 宮下 純夫
 副査 松原 聰 (国立科学博物館地学部長、理学博士)

博士論文の要旨

青海地域からは、多種類の含 Sr 鉱物が発見されており、世界ではじめて発見された新鉱物も 6 種類にのぼる。本研究ではこれら Sr 鉱物のうち特に蓮華石・ストロンチオ斜方ジョアキン石について詳細な検討を行い、新たな知見を得た。

1) 蓮華石(rengeite, $\text{Sr}_4\text{ZrTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$)はペリエル石-(Ce) (perrierite-(Ce), $\text{Ce}_4\text{MgTi}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$)の Ce を Sr に、Mg を Zr に置換した鉱物である。ペリエル石はチェフキン石と多形の関係にあり、いずれも単斜晶系である。今回単斜晶系とされていた蓮華石のほか斜方晶形の多形に相当する鉱物を見出し、これを記載した。

この斜方晶部分は最大 10 数 μm ほどで蓮華石と平行連晶をなして産する。構造的には単斜晶の蓮華石が(001)面を双晶面とした単位格子単位での双晶により、c 軸が約 2 倍となった斜方晶単位格子が形成されたと解釈される。この結晶構造に対応した原子座標を Miyawaki et al (2002)により決定された蓮華石(単斜晶)の原子座標より求め、この座標で X 線粉末回折パターンのシミュレーションを行い、実際に測定した X 線粉末回折パターンと比較した。斜方晶蓮華石の空間群は $P2_1an$ と推定される。

2) ストロンチオ斜方ジョアキン石(strontio-orthojoaquinite, $(\text{Na}, \text{Fe})_4\text{Ba}_4\text{Ti}_4 (\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Nb}, \text{REE})(\text{O}, \text{OH})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)はジョアキン石グループに属する鉱物で、ストロンチオジョアキン石(単斜晶)とは多形関係にある。日本ではストロンチオ斜方ジョアキン石のみの報告しかないが、本邦未報告の単斜晶を見出し、記載した。単斜晶部分は主に模式標本のような黄色試料に見いだされ、ほかの大部分で見られるような黄褐色試料からはほとんど見いだせない。この単斜晶部分は斜方晶部分と平行連晶をなしている。斜方晶部分の[010]方向からの高分解能電顕像では、蓮華石の場合と同じように単斜晶の単位格子単位での双晶により斜方晶単位格子が形成されていることがわかる。また、[010]方向からの高分解能電顕像により、単斜晶の単位格子 4 つで構成される斜方晶ポリタイプ(4O)が電顕的スケールで発見された。この 4O の空間群を、従来の斜方晶(2O)と同じように鏡面があると想定すると、理想的には $P2_1am$ になると思われる。さらに、本鉱物の中心部に褐色のジョアキン石族鉱物を見いだした。この部分を TEM で観察すると、ほぼ完全な単斜晶であり、EPMA 分析では今まで知られていたものに比べて Sr が少なく REE が多い、特異な性質であることがわかった。

このような TEM 観察が評価の主体をなす研究の場合、試料作成の効率化は非常に重要な課題である。今回 TEM 試料作成法のひとつであるイオン研磨法を大幅に効率化することに成功し、また従来ほぼ不可能であった TEM 試料からの他分析試料の転用も作成法の工夫により可能となった。

以上、透過電顕法、高分解能電顕法は記載鉱物学にとってもきわめて有効に活用しうるものであるという新しい方向を確立し、本研究において具体的に新鉱物と新しい構造のいくつかを見いだすことができた。斜方蓮華石は、新鉱物として申請予定である。

審査結果の要旨

本研究は、青海・糸魚川地方の蛇紋岩メランジに含まれるヒスイ輝石岩をはじめとする構造岩塊から、多種類の含 Sr 鉱物のうち特に蓮華石・ストロンチオ斜方ジョアキン石について詳細な検討を行い、新たな知見を得た。とくに、このうち、斜方蓮華石については新鉱物として、IMA 新鉱物、鉱物名委員会に申請する予定である。本研究のもっとも重要な点は、電子顕微鏡法を駆使し、これをひとつのてがかりとして、記載鉱物学の分野の新しい方向性を確立したことにある。そのための、独自の試料作成法も開発した。以下、鉱物の各論について、評価できるところをのべる。

○蓮華石(rengelite, $\text{Sr}_4\text{ZrTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$)はペリエル石-(Ce) (perrierite-(Ce), $\text{Ce}_4\text{MgTi}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$)の Ce を Sr に、Mg を Zr に置換した鉱物で、ペリエル石はチェフキン石と多形の関係にある。、いずれも単斜晶系であり、これまで斜方晶系のものの存在は知られていなかったが、電子顕微鏡での子細な観察のなかで、001 方向の streaks を見いだしたのがきっかけで、これは斜方晶系のものがあるにちがいないと、探索を続けた結果、斜方晶形の鉱物、それもかなりのサイズに成長したものを見出し、これは新鉱物として申請予定である。

この斜方晶部分は蓮華石と平行連晶をなして産する。構造的には単斜晶の蓮華石が(001)面を双晶面とした単位格子単位での双晶により、c 軸が約 2 倍となった斜方晶単位格子が形成されたと解釈されるもので、この構造関係は Cpx, Opx の関係に類するもので、Ito (1950)に提唱された双晶空間群論の理論的展開、実例をふやしたことにつながる意義もある。ガンドルフィーカメラによる X 線粉末回折パターンのシミュレーションを行い、実際に測定した X 線粉末回折パターンと比較し、斜方晶構造が正しいことを示している。また、単斜晶のピークとの強度比から、測定試料中に斜方晶構造が 3 割前後含まれていることを確認した。斜方晶蓮華石の理想化学式は $\text{Sr}_4\text{ZrTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$; 格子定数は $a=14.0 \text{ \AA}$, $b=5.7 \text{ \AA}$, $c=21.9 \text{ \AA}$ 。空間群は、単結晶 X 線データがえられないので、確定できないが、現在 $P2an$ と推定している。電顕法が基礎となって、このようにあらたな構造、新鉱物となりうる構造がみいだされたことは重要な方法論の開拓でもあるといえる。

○ストロンチオ斜方ジョアキン石(strontio-orthojoaquinite, $(\text{Na}, \text{Fe})_4\text{Ba}_4\text{Ti}_4 (\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Nb}, \text{REE}) (\text{O}, \text{OH})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)はジョアキン石グループに属する鉱物で、ストロンチオジョアキン石(単斜晶)とは多形関係にある。日本ではストロンチオ斜方ジョアキン石(奴奈川石)のみの報告しかないが、今回本地質科学科の所蔵する模式標本をはじめ、他の所蔵標本からも本邦未報告の単斜晶を、電顕法を駆使して見出した。これも蓮華石の場合と同じように単斜晶の単位格子単位での双晶により斜方晶単位格子が形成されていることがわかり、上記の双晶空間群論の、構造論にはいる。また、[010]方向からの高分解能電顕像により、単斜晶の単位格子 4 つで構成される斜方晶ポリタイプ (4O) が電顕的スケールで発見された。これは従来の斜方晶が単斜晶単位格子 2 周期であるのに対し、4 周期の繰り返しを持つものである。この 4O の空間群を、従来の斜方晶(2O)と同じように鏡面があると想定すると、理想的には $P21am$ になると思われる。これらの構造的パラエティーは、バイオパイロールの鉱物群、ポリゾマティズムの多様性鉱物構造に対応する。また本鉱物の褐色のジョアキン石族鉱物を見だし、ほぼ完全な単斜晶であり、EPMA 分析では今まで知られていたものに比べて Sr が少なく REE が多い、特異な性質であることも見いだした。そして、これらのポリタイプの成因についても一定の議論をした。つまり、成長時の構造であろうということである。

○このような TEM 観察が評価の主体をなす研究の場合、試料作成の効率化は非常に重要な課題である。今回 TEM 試料作成法のひとつであるイオン研磨法を大幅に効率化することに成功し、また従来ほぼ不可能であった微小試料から TEM 用の他に他分析試料の転用も作成法の工夫により可能となった。

以上、全体として、透過電顕法、高分解能電顕法は記載鉱物学にとってもきわめて有効に活用しうるものであるという新しい方向を確立し、本研究において具体的に新鉱物と新しい構造のいくつかを見いだすことができた点、鉱物学のひとつの進歩に大きく貢献できた価値は大きく、博士(理学)の学位にふさわしいと評価できる。