

クトナホラ石の形態変化の結晶学的解析

栗田充喜 (東北大・院理), 長瀬敏郎 (東北大・総学博), 栗林貴弘 (東北大・院理), 今井裕之 (金石造形スタジオ)

Crystallographical analysis for morphology of kutnohorite
M. Kurita*, T. Nagase, T. Kuribayashi (Tohoku Univ.) H. Imai (Kinseki zoukei studio)

はじめに

クトナホラ石 (kutnohorite) $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ は、空間群 $R\bar{3}$ の苦灰石 (dolomite) 型の結晶構造をもち、異なる陽イオン八面体席が存在する。この席をA席、B席としたとき2つの陽イオンの席占有率から陽イオン配列の秩序度が求められ、同じ組成でも秩序度によって格子定数や陽イオン八面体席内での原子間距離などが変化する (Reeder, 1983)。一方で形態に着目すると同形の方解石には多くの結晶形態が報告されている。結晶形態の変化には温度、圧力、不純物など様々な要因が関係している (Sunagawa, 1967)。本研究では、クトナホラ石での結晶構造の変化が結晶形態に与える影響を調べた。

試料と観察方法

アメリカ・ニュージャージー州フランクリン鉱山、静岡県清越鉱山そして栃木県鹿沼鉱山から産した試料を実験に使用した。全て薄片を作成し偏光顕微鏡で観察を行ない、電子マイクロプローブアナライザー (EPMA) を用いて組成分析を行なった。単結晶X線回折実験は、フランクリン鉱山産試料について四軸型X線自動回折計 (Rigaku, AFC-7S) で行った。結晶方位解析は静岡県清越鉱山と栃木県鹿沼鉱山から産した試料について、電界放射型電子顕微鏡 (JEOL JEM-7001) に付随した電子線後方散乱回折装置 (OXFORD, AZtec EBSD system) を用いて行った。

結果と考察

単結晶X線回折実験により得られた格子定数は $a = 4.8453(4) \text{ \AA}$, $c = 16.761(8) \text{ \AA}$ であり、空間群 $R\bar{3}$ で構造精密化を行なった。 R 値は 3.72 % である。A席、B席の占有率はそれぞれ A席: Ca^{2+} 39 %, Mn^{2+} 61 %, B席: Ca^{2+} 52 %, Mn^{2+} 48 % である。この値は組成分析で求められた値と概ね一致する。Reeder (1983) で用いられている式を使用して求めた秩序度 $S = 0.143$ であり、これは無秩序構造寄りの値である。Peacor (1987) の結果と比較したところ秩序度が上がるにつれて (0001) 面に平行な CO_3 平面三角形は c 軸を軸とした回転が大きくなる。この回転は2つの陽イオンのイオン半径の差によって八面体席が歪むことで起きる。

次に結晶構造内での CO_3 平面三角形の回転と結晶の方位関係について、EBSD法で検証した。EBSD解析に用いた試料は、外観や偏光顕微鏡下では放射状組織をもつ。EBSD解析の結果、結晶間の方位回転の軸は結晶構造解析から予想された c 軸とは整合的ではない。多くの粒界の方位回転の軸は c 軸に直交または斜めに交わる方向である。

今回EBSD解析を行なった試料では CO_3 平面三角形の (0001) 面内での c 軸を軸とした回転の影響は見られない。つまり結晶構造と結晶形態の2つの関係を繋ぐには他の要因を考慮する必要がある。

Keywords: Kutnohorite, Degree of ordering, Single-crystal X-ray diffracton, EBSD

*Corresponding author: mitsuyoshi.kurita.r2@dc.tohoku.ac.jp