

## 低結晶性微小クリノゾイサイトの局所構造

## Detailed structural analysis of low-crystallinity and small size clinozoisite

永瀧真理子<sup>1,\*</sup>, 吉朝朗<sup>2</sup>, 中塚晃彦<sup>3</sup>, 奥部真樹<sup>4</sup><sup>1</sup> 山口大学大学院理工学研究科, 〒753-8512 山口市吉田 1677-1<sup>2</sup> 熊本大学大学院自然科学研究科, 〒860-8555 熊本市黒髪 2-39-1<sup>3</sup> 山口大学大学院理工学研究科, 〒<sup>4</sup> 東京工業大学応用セラミックス研究所, 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259Mariko Nagashima<sup>1,\*</sup>, Akira Yoshiasa<sup>2</sup>, Akihiko Nakatsuka<sup>3</sup>, and Maki Okube<sup>4</sup><sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi, 753-8512, Japan<sup>2</sup> Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ., Kumamoto, 860-8555, Japan<sup>3</sup> Graduate School of Science and Engineering, Ube, 755-8611, Japan<sup>4</sup> Materials & Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, 226-8503, Japan

## 1 はじめに

クリノゾイサイトは、変成岩やペグマタイト、スカルン鉱床構成鉱物として重要な主要造岩である緑簾石族鉱物のひとつである。本鉱物群は、近年資源として最重要物質であるレアアースのリザーバーとしてもよく知られており、これまでよく研究されてきた鉱物のひとつである<sup>[1]</sup>。1950年代半ばに緑簾石の結晶構造が解かれて以降、60年以上にわたって本鉱物の研究は盛んにおこなわれてきたが、低結晶性のクリノゾイサイトの存在は2011年に当該課題責任者(MN)によって初めて報告された<sup>[2]</sup>。希土類元素に富む緑簾石族鉱物である褐簾石では、少量含まれた放射性元素によりメタミクト化(非晶質化)が起こるといことは良く知られているが、本研究であつかう事象はそれとは全く異なる。

本研究で扱う低結晶性クリノゾイサイトは結晶～非晶質の境界領域に位置づけられ、本試料の存在は、“放射性元素に起因しない非晶質化”の可能性を示唆しており、これは他の鉱物に起こり得る現象であることを示唆する。したがって、本研究でCr, Vに富む緑簾石の非晶質的特性の実態と原因を解明することは、緑簾石族鉱物の解明のみにとどまらない高い普遍性を持つ。

そこで本研究は、放射性元素に起因しない低結晶性微小クリノゾイサイトの非晶質的特性の実態と原因を解明するために、フィンランド Outokumpu 産 Cr, V に富む低結晶性クリノゾイサイトを研究対象とした検討を行う。結晶の成因に起因する組成的・構造的不均質さから、微小試料を用いて、構造の精密化を行い、非晶質化の原因を明らかにすることが重要である。放射光4軸単結晶回折装置(BL-10A)で測定することにより、通常 CCD 型 X 線単結晶回折計よりも精度および強度の高いデータを測定し、詳細な結晶構造および電子密度分布を検討し、結晶のキャラクタリゼーションを行う。また加熱による再

結晶化プロセスを追い、非晶質化の現象とその現象の原因と普遍性・特殊性の解明を目指す。

## 2 実験

微小クリノゾイサイト結晶は、電子線マイクロプローブアナライザーによる化学分析で高い Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が得られた箇所を選定し、通常、電子顕微鏡の試料作製に用いる FIB で結晶(40×25×20 μm)を取り出し、ガラスプローブにマウントした。今回対象とした結晶の化学式は以下のようにあらわされる： $\text{Ca}_{1.96}(\text{Al}_{2.01}\text{Cr}_{0.65}\text{V}^{3+}_{0.36}\text{Fe}^{3+}_{0.01})\text{Si}_{2.99}\text{O}_{12}(\text{OH})$  (Z = 2)。

予察的な研究として、結晶の回折強度測定を4軸単結晶回折装置(BL-10A)で波長 0.800960Å、室温条件下で行った。

## 3 結果および今後の予定

予察的に得られた格子定数は、 $a = 8.9256\text{Å}$ ,  $b = 5.6525\text{Å}$ ,  $c = 10.1611\text{Å}$ ,  $\alpha = 89.921^\circ$ ,  $\beta = 115.160^\circ$ ,  $\gamma = 90.013^\circ$  であり、結晶は単斜晶系と考えられる。単斜晶系としたときの格子体積 V は約  $464.01\text{Å}^3$  である。この値は、化学組成( $\text{Me}^{3+} = 1.02\text{ apfu}$ )から見積もられる格子体積( $461\text{Å}^3$ )<sup>[2]</sup>よりも大きく、典型的な低結晶性クリノゾイサイトの特徴を示す。

今後、精密測定を行い本試料の結晶化学的特徴の詳細を明らかにし、加熱実験を行うことで再結晶化のプロセスを追う。

## 参考文献

- [1] e.g. A. Liebscher and G. Franz ed., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* vol. 56 Epidotes, Mineralogical Society of America (2006).  
[2] M. Nagashima et al., *Eur. J. Min.* **23**, 731-743 (2011).

\* nagashim@yamaguchi-u.ac.jp