

## チタン鉄鉱の表面観察

理学部 阿部利弥

### 1. はじめに

気相や熱水からゆっくりと成長した鉱物は、平坦面に囲まれた多面体結晶として一般に産する。水晶などはその典型例である。このような鉱物の表面には、成長層（ステップ）が観察されることが多い<sup>1)</sup>。これは、成長当時の結晶表面がそのまま保たれかつ露出しているからである。成長層の高さや形態は、生成条件を反映し、変化する。したがって、鉱物表面の成長層を観察することで、鉱物の成長環境を知ることができる。

マグマなどの高温珪酸塩溶液から成長した鉱物も、基本的には気相からの場合と同じように、成長層により成長したと考えられる。しかしながら、このような鉱物の表面は火山ガラスやその他の鉱物に覆われている場合が普通であり、成長層を検証することは不可能である。唯一、シベリア産のダイヤモンド表面に成長層が観察されているが<sup>2)</sup>、これはダイヤモンドの際立った硬さと化学的な安定性による特殊なケースである。すなわち、長年の風化や浸食などでダイヤモンド周辺の母岩が取り除かれ、ダイヤモンドの結晶表面が露出されたためである。もし、火山岩に含まれるような身近な鉱物でも同様のことが起き、成長表面が露出されれば、表面観察を行うことができる。しかしながら、一般の鉱物の化学的安定性を考えるとその可能性は低いと思われる。また、たとえ発見されても、その起源や母岩の特定などに問題を残すであろう。したがって、成長面が露出している鉱物を探すよりは、観察を可能にする処理方法の確立が望まれる。この手段のひとつとして、酸による処理が考えられる。一般的に、鉱物などの結晶相はガラスなどのアモロファス相よりは化学的に安定である。また、鉱物はその種類により、酸に対する反応性は様々である。このような特徴や性質をうまく活かすような適切な酸と濃度による酸処理をおこなえば、火山ガラスなどで覆われた鉱物の表面の露出が可能になると期待される。この線に沿っ

た試みにより、チタン鉄鉱の表面に、単位格子程度から数百ナノメートルの厚みを持つ成長層を確認することができた<sup>3)</sup>ので簡単に紹介したい。あわせて、機器分析センターの電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）による組成定量や各種観察についても触れたい。

### 2. 観察試料

鉱物は成長後に様々な地質現象を受けている場合が多い。そのため、成長した時の界面が現在まで保存されているとは限らない。特に、長年に及ぶ風化や変質過程を通して、失われている場合がある。さらに、高温での結晶成長では、成長後の冷却過程が成長界面を乱してしるこも考えられる。したがって、鉱物の成長界面を観察するには、対象とする鉱物が十分に新鮮でかつ成長当時の様子を保ったものであるかを考慮する必要がある。

このような条件を満たす試料のひとつとして、阿蘇火砕流堆積物が考えられる。阿蘇火山は熊本県東部に位置する活火山であるが、世界有数のカルデラ地形を有することでも有名である。このカルデラ地形は、7-8万年前の巨大な火山噴出により形成されたことが知られている<sup>4)</sup>。この火山噴火は非常に大規模なものであったため、山口県内でもその飛来物を確認ができるが、大分県西部地方では広範囲に厚い火砕流堆積物として認めることができる<sup>5)</sup>。この火山噴火は爆発的なものであったために、噴出前のマグマに含まれていた鉱物は、噴火に伴いフリーズされたと推定される。また、7-8万年前のこの火山噴出は、地質学的な時間尺度からみれば最近のものであり、新鮮な鉱物が期待される。実際、大分県西部荻町で採集した火砕流堆積物は、風化を受けていない新鮮な自形鉱物を多数含んでいた。チタン鉄鉱 ( $\text{FeTiO}_3$ ) は、この火山灰に含まれている不透明鉱物であるが、今回、この鉱物の表面を観察を試みた。

図1に、採集したチタン鉄鉱の研磨断面を示す。観察は機器分析センターEPMAの反射電子像モード (sBSE) で行った。この像の濃淡は、反射面の原子の違いを反映しており、最も明るく見えるのがチタン鉄鉱である。このチタン鉄鉱の周囲を不規則な形で取り囲むのが火山ガラスである。自形のチタン鉄

鉱は、燐灰石を包有することはあるものの、離溶組織は認められなかった。このことはEPMAによる組成マッピングでも確かめられる。同じ機器により、チタン鉄鉱の化学組成を定量したものを、表1に示す。本地域のチタン鉄鉱は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ や $\text{MgTiO}_3$ など、チタン鉄鉱と類似した結晶構造をとりうる成分を多量に固溶していることがわかる。

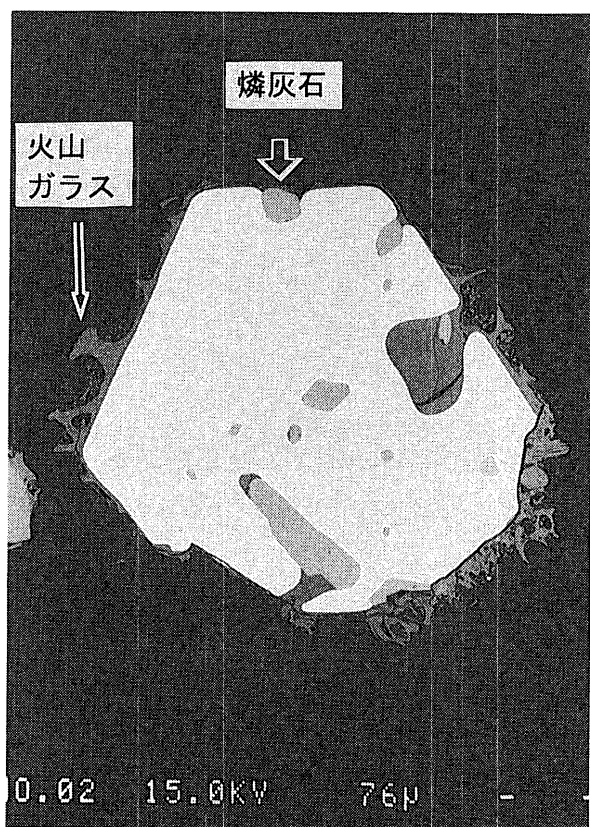


図1 チタン鉄鉱の研磨断面（反射電子像）。不規則な形状の火山ガラスの付着が認められる。

### 3. 酸処理および観察

酸処理は、2~0.01%に希釈したHF、HCl水溶液の混合液を用いて行った。処理日数は10~100日である。当然のことながら、火山ガラスの除去は、高濃度の場合に短期間で完了する。チタン鉄鉱の選別やマクロな結晶形態の観察には、0.1%以上の濃度の酸処理が能率的であるが、結晶表面でのエッチピットの形成が認められる。エッチピットは結晶の欠陥に対応するので、その数や分布を調べるのも面白いが、このような条件下の酸処理は成長表面の観察には不向きである。0.02%以下の酸で処理した場合に、チタン鉄鉱の成長表面を観察することができた。この方法で処理した結晶の一例を図2に示す。観察は、EPMAのSEMモードで行った。火山ガラスが除去され、平坦な結晶面で覆われたチタン鉄鉱の表面が露出していることがわかる。

同様の方法で酸処理したチタン鉄鉱の表面を、反射型の微分干渉顕微鏡（図3）や高倍率のSEM（図4）により観察すると、低倍のSEM観察では平坦に見えた結晶表面に、らせん成長による成長層を観察することができる。観察された成長層は何れも曲線的なものであることから、原子的に荒れたステップフロントをもつと思われる。このことは、高温での結晶成長の一般的な特徴と調和的である。また、観察された成長層の高さは、結晶個体により大きく異なっていた。二光束干渉法を併用した測定の結果、成長層の高さは、数百ナノメートルからナノメートル程度（単位格子程度）のものまで認められた。単位格子サイズ以下の成長層が認められないことから、

表1 阿蘇火砕流堆積物（Aso-4）に含まれるチタン鉄鉱の平均組成。

a ; 全ての鉄を2価として定量

b ; 構造式に基づき $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ を行ったもの

(a)	Oxide	Wt%	Atom	Number (O=3)
	$\text{SiO}_2$	0.0	Si	0.001
	$\text{TiO}_2$	41.2	Ti	0.834
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.3	Al	0.009
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.0	Cr	0.000
	$\text{FeO}^*$	51.4	$\text{Fe}^{**}$	1.157
	$\text{MgO}$	3.2	Mg	0.129
	$\text{CaO}$	0.0	Ca	0.000
	$\text{MnO}$	1.2	Mn	0.028
	$\text{Na}_2\text{O}$	0.0	Na	0.000
	$\text{K}_2\text{O}$	0.0	K	0.000
	<b>total</b>	<b>97.3</b>	<b>total</b>	<b>2.158</b>

(b)	Oxide	Wt%	Atom	Number (Cat=2)
	$\text{SiO}_2$	0.0	Si	0.001
	$\text{TiO}_2$	41.2	Ti	0.772
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.3	Al	0.009
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.0	Cr	0.000
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	23.8	$\text{Fe}^{3+}$	0.446
	$\text{FeO}$	30.0	$\text{Fe}^{2+}$	0.624
	$\text{MgO}$	3.2	Mg	0.120
	$\text{CaO}$	0.0	Ca	0.000
	$\text{MnO}$	1.2	Mn	0.026
	$\text{Na}_2\text{O}$	0.0	Na	0.000
	$\text{K}_2\text{O}$	0.0	K	0.000
	<b>total</b>	<b>99.7</b>	<b>total</b>	<b>2.000</b>

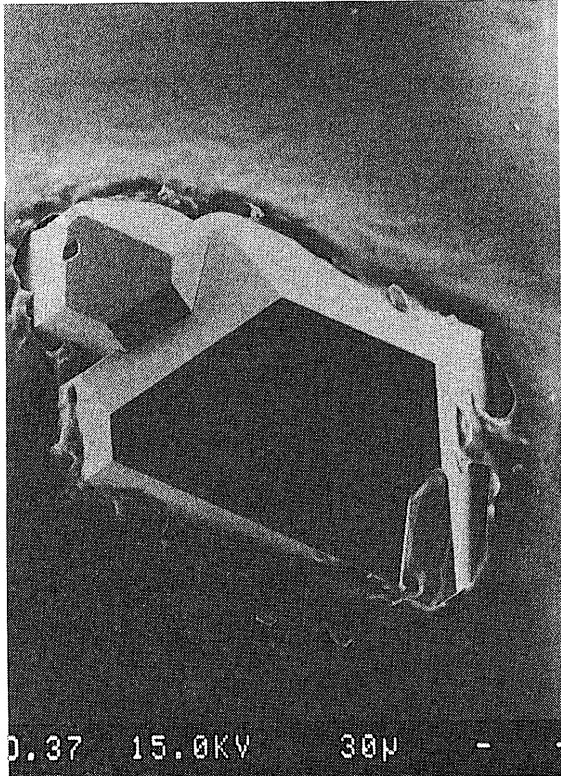


図2 酸処理後のチタン鉄鉱 (2次電子像)

本地域のチタン鉄鉱は成長時点で秩序構造をとっていたことが示唆される。また、マクロな成長層は、チタン鉄鉱の表面に付着した燐灰石を源にしている場合が多く、複数の成長源を持つ場合も多い。このような結晶では、成長分域がテラス状に発達したもののや、骸晶状の結晶形態が発達したものも多く認められる。一方、薄いステップが支配的は結晶は、成長源の数も限られ、平坦で明瞭な結晶面が卓越している場合が多い。本地域のチタン鉄鉱は、以上のように大別すると、骸晶状と平坦な結晶面を持つ結晶

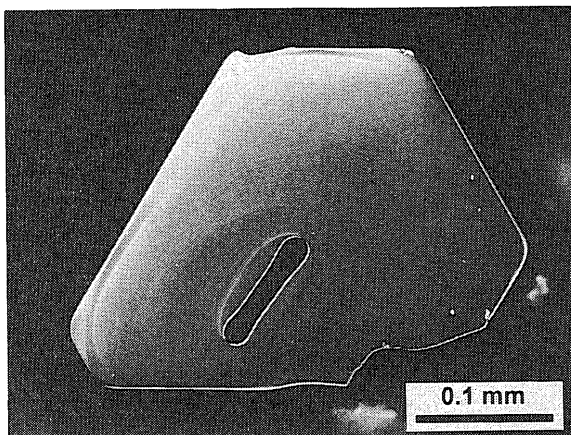


図3 微分干渉顕微鏡による観察

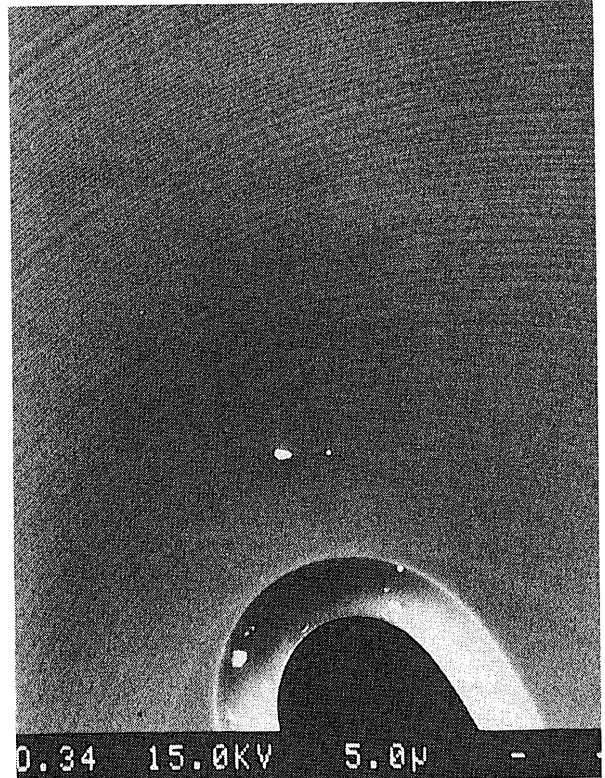


図4 高倍率での表面観察 (SEM像)

形態が観察されるが、成長層の平均傾斜 (ステップの高さ/間隔) は同じオーダーにあり、同一環境で成長したものと推定できる。

#### 4. おわりに

十分に希釈した塩酸と弗化水素酸の混合液を使用することにより、火山ガラスを取り除くことができ、チタン鉄鉱の成長表面を観察することができた。観察から、本地域のような高温状態で成長したチタン鉄鉱は、曲率を持つ成長ステップにより成長することがわかった。チタン鉄鉱の内部に包有される火山ガラスや燐灰石は、チタン鉄鉱の成長当時に、チタン鉄鉱の成長に伴い取り込まれたものであることや、燐灰石がチタン鉄鉱の成長に大きな影響を与えることも明らかになった。本地域のチタン鉄鉱では多様な高さの成長層が認められたが、この違いが結晶の組成等に影響を与えているかは不明であり、今後の検討が必要である。また、成長温度により成長層の高さや形態が変化することが期待されるので、異なる環境で生成したチタン鉄鉱の表面観察も望まれる。

今回の観察から、酸処理は簡単な方法であるが、

有用であることがわかった。ただし、処理に相当の日数を要することや、結晶に僅かながらダメージを与えることなど、今後の改善が望まれる点もある。また、本地域のチタン鉄鉱のような高温溶液から成長した結晶のステップ高や間隔を考えると、FESEMなど高分解能をもつ観察装置の使用も望まれる。

最後に、組成分析やSEM観察において、機器分析センターの電子プローブマイクロアナライザーを使用させていただいたことを、再度申し添えたい。また、成長層の高さ測定にあたり、二光束および多重光束干渉顕微鏡XTPの使用の便を図って下さった(株)ニコンのご好意に深く感謝する次第である。

#### 参考文献

- 1) Sunagawa, I. (1961); Amer. Mineral., 46, 1216-1226.
- 2) Sunagawa, I., Tsukamoto, K., and Yasuda, T. (1984); Materials Science of the Earth's Interior, Ed. I. Sunagawa, TERRAPUB, Tokyo, 331-349.
- 3) Abe, T. (1995); Mineral. J., in press
- 4) 小野晃司, 渡部一徳; (1985) 火山地質図4, 地質調査所.
- 5) 小野晃司, 松本徂夫, 宮久三千年, 寺岡易司, 神戸信和 (1977); 竹田地域の地質, 地質調査所