

Title	ケイ酸塩鉱物の不純物と格子不整
Author(s)	河合, 七雄
Citation	大阪大学, 1961, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28264">https://hdl.handle.net/11094/28264</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 【 8 】

氏名・(本籍)	河合七雄 か かい しち お
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 156 号
学位授与の日付	昭和 36 年 3 月 23 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ケイ酸塩鉱物の不純物と格子不整
論文審査委員	(主査) 教授 桐山 良一 (副査) 教授 広田 鋼蔵 教授 音在 清輝 教授 角戸 正夫

## 論文内容の要旨

ケイ酸塩鉱物に含まれる不純物、水分子、水酸基イオン及びそれらをとらえている格子不整、結晶粒の境界領域と物性、反応性の関係は殆んど知られていない。この点の手がかりを得るため、誘電分散への  $H_2O$  分子、 $OH$  イオンの役割と不純物の存在状態を明かにした。誘電分散に寄与する不純物を決めるため、X線、 $r$ 線照射の影響及び直流電気伝導、赤外吸収の実験を行った。試料として、単結晶、多結晶、及び無定形、即ち透明、煙、乳白水晶、ケイ石類、メノウ、オパール、火山ガラスを用い、関連づけ議論し、生成条件にもとづくちがいを明かにした。

天然の透明水晶で誘電分散の活性化エンタルピーは約  $20\text{kcal/mole}$ 、一方天然の煙水晶で活性化エンタルピーは約  $50\text{kcal/mole}$  である。約  $500^\circ\text{C}$  で加熱脱色した煙水晶において、活性化エンタルピーは約  $20\text{kcal/mole}$  と透明水晶と同じ値である。加熱脱色煙水晶にX線照射すれば再び着色し  $\Delta H^*$  は約  $50\text{kcal/mole}$  となる。しかし  $r$  線を照射すれば  $\Delta H^*$  は照射量と共に増加し約  $10^7 r$  でほぼ一定値約  $45\text{kcal/mole}$  になる。つまり誘電分散に対するX線照射と  $r$  線照射の影響は異なる。 $r$  線で着色しない透明水晶の誘電分散の活性化エンタルピーは  $r$  線照射しても変化しない。この結果から酸素原子の格子欠損に、透明水晶において水分子がとらえられ、煙水晶において  $OH^-$  イオンがとらえられている。煙水晶を加熱することによって  $OH^-$  は  $H^+$  と結合し、水分子になり、X線照射で再び解離する。水分子、水酸基イオンの近くに  $Na^+$  イオンがあり、交流電場によって  $Na^+$  が動くために、 $H_2O$ 、 $OH^-$  は配向しなければならず、この時の活性化エネルギーが誘電分散の活性化エンタルピーに相当する。 $r$  線照射で、誘電分散から  $H_2O$ 、 $OH^-$  を見だせず、この時の誘電分散は他の不純物と結晶の局部的乱れに関連するとして議論した。乳白水晶及び多結晶である四浦珪石、赤白珪石の赤い部分と白い部分、脈石英メノウ、オパールの誘電分散は、その温度領域、活性化エネルギーの値から、3つのタイプに分類される。それぞれの誘電分散から、含まれた水分子は毛細管凝縮水、氷の構造に近い吸着水、分子単独で含まれる場合があり、それぞれ結晶の生成条件に関連あるこ

とを見出した。

C軸方向にトンネル構造を持つ点で水晶と共通性のある緑柱石，キン青石について同様の実験を行った。緑柱石において誘電分散の活性化エンタルピーは約30kcal/moleで，X線， $r$ 線の影響を受けない。直流電気伝導の活性化エネルギーは約15kcal/moleである。 $\Delta H^*$ の値，C軸のトンネル内に $\text{OH}^-$ イオンが含まれことから $\text{OH}^-$ イオンの配向にもとづく結論される。低周波数領域の誘電体損はX線， $r$ 線によって変化する。このことからX線， $r$ 線による結晶格子の局部的乱れについて議論する。

キン青石において活性化エンタルピーは13kcal/moleと24kcal/moleであった。緑柱石及び水晶と比較してそれぞれ $\text{H}_2\text{O}$ 分子， $\text{OH}^-$ イオンの配向にもとづくと思われる。

水晶で放射線照射のX線反射に及ぼす影響を実験中，いくつかの非常に弱い禁制反射を見出した。この禁制反射が2回反射にもとづくことをたしかめ，積分反射強度が結晶の生成条件，表面処理によって如何に変化するか調べた。試料として透明，煙，乳白水晶を用い，コランダム研磨或いは，48%HFでエッチした場合について測定した。コランダム研磨した場合，乳白水晶で同時に反射する， $(11\bar{2}0) + (\bar{1}\bar{1}22)$ ， $(11\bar{2}2) + (\bar{1}\bar{1}20)$ の2回反射強度は他の水晶に較べて大きい。理想格子であれば，反射強度は $(11\bar{2}0) + (\bar{1}\bar{1}22)$ と $(11\bar{2}2) + (\bar{1}\bar{1}20)$ の位相関係により減少し，モザイク構造であれば位相関係は問題にならず，強度が増加することに対応している。かつ機械的加工による双晶面の乱れにもとづくモザイク生成につき議論する。エッチした場合，乳白水晶の反射曲線はいくつかの肩を持ち，(0003)面の反射曲線は入射方位によらないが，2回反射曲線は入射X線方位により変化する。このことは乳白水晶が約数分相互に傾いたクリスタリットから成ることを示し，誘電分散の実験結果と一致する。

## 論文の審査結果の要旨

河合君の提出した「ケイ酸塩鉱物の不純物と格子不整」と題せられた論文は広くシリカ鉱物および数種のケイ酸塩鉱物の高温における誘電分散の現象の分子論的解明を試みたものである。論文の内容は2部から成り，第1部では天然産のケイ酸塩鉱物の誘電現象をしらべるとともに直流電気伝導度の測定，赤外吸収の測定を併用し，さらにX線照射， $r$ 線照射の影響を調べた結果が述べられており，第2部では低温型セキエイにおけるX線2回反射の実験結果を精しく記述し，さらに生成環境を異にする各種のセキエイについての2回反射強度の相対比を求め格子不整との関係をつけ，その結果と誘電分散の様相との対比を試みている。

第1部においては以前からセキエイにおける高温誘電分散がアルカリイオンにもとづく直流電気伝導によるとされていた解釈に対し，アルカリイオンのみでは説明できないことを明らかにしている。特に，セキエイの格子欠損に捉えられた水または $\text{OH}^-$ イオンの配向とこれらとアルカリイオンとの相互作用とを無視し得ないことをX線ならびに $r$ 線照射試料についての測定結果から推定した点はこれまでのこの種の誘電損失の分子論的解釈を一步前進させた結論である。また，この実験の結果，X線照射と $r$ 線照射のセキエイの誘電現象に対する影響が本質的に異なることを見出し，さらに緑柱石や堇青石のようなケイ酸塩鉱物においてもあの程度の差違が認められることを発見した。

また、格子不整に捉えられた水分子にもとづく誘電分散の様相によってシリカ鉱物の分類を試み、工業原料用ケイ石の電気性質により、どのタイプのセキエイに属するかを知る方法を確立した。

第2部における業績は、低温型セキエイのC面における禁制X線反射が2回反射であることを確めたことである。しかも、この2回反射強度の相対比を利用して、特定の面における原子配列の乱れを推定し、さらに回折線のプロファイルの微細構造からクリスタリット間の傾きの角度の算出にも成功した。その他、コランダム研磨とフッ化水素エッチングによる反射強度の違いをも確め、結晶組織の乱れに対する新しい事実を見出した。各種試料についてのこの種の格子不整と誘電分散の様相の相違とも互に矛盾することなく説明できることを示し、第1部の所論と関係づけている。

シリカ及びケイ酸塩鉱物の高温誘電分散現象のように多くの原因の重なった複雑な現象に対し、種々の実験方法を巧妙に駆使し、また適切な多くの対比物質を試料として、これまでの諸説に対し、さらに一段と分子論的解釈を進めたことはこの論文が理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認められる。