

理学博士森本信男君の「鉱物の固溶体形成の新機構の発見」に対する

授賞審査要旨

化学組成が変化し得る単結晶を固溶体という。すべての単結晶は一定の化学組成を持つとは限らず、上のように組成が変化するものも存在することが知られたのは前世紀の前半である。オリビン（橄欖石）はその典型的な例で、フォルステライト Mg_2SiO_4 とファヤライト Fe_2SiO_4 と呼ばれる二つの端成分の間の任意の組成を取り、その化学組成を $(Mg, Fe)_2SiO_4$ と表すことができる。フォルステライトの結晶構造の中の任意の Mg 原子が、Fe 原子に置換されることによって、このオリビン固溶体が形成されている。この機構による固溶体を置換型固溶体と言う。もし置換が電荷の異なった陽イオンの間に起れば、構造全体の電荷のバランスを保つために、もう一組の電荷の異なったイオン間の置換が必要になる。例えば斜長石固溶体での Al^{3+} と Si^{4+} との置換は必ず Ca^{2+} と Na^+ との置換を伴う。この型の置換を連結置換と言う。また、ピロータイト $Fe_{1-x}S$ では Fe 欠陥によって FeS から $Fe_{1-x}S$ までの連続固溶体を生ずるが、この場合も組成変化を Fe 原子と空孔との置換と見なせば、広義の置換型固溶体の一種と考えることができる。地球の造岩鉱物は一〇種前後に絞られ、それら造岩鉱物を通じての主な成分元素の種類も一〇種程度に限られているにも拘わらず、造岩鉱物が地殻およびマントルで起こる種々様々の現象の主役を演じ得る理由は、それらの殆どが連続的な組成の固溶体を形成していて、多様な物理化学的条件に対応することができるからである。従っ

て、鉱物固溶体の研究は地殻およびマントルに起る現象を解明するための鍵を握るものである。

固溶体の概念が提唱されて以来、広義の置換が唯一の固溶体形成機構と信じられ、事実高温で生成した斜長石固溶体はアルバイト（記号 Ab） $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ とアノーサイト（記号 An） $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ との間の連結置換によって形成されている。しかし、低温型斜長石では、その X 線回折図形中に長周期規則合金 AuCu II に見られるような主反射の周りに対をなす衛星反射が現れ、 AuCu II においてはその組成が定比組成より僅かにずれる場合には、その構造中の反位相境界の周期にぶれが起こり、その格子が基本格子の非整数倍となる不整合構造 (incommensurate structure) が現れるが、斜長石の場合にもやはり不整合構造が見られることを森本君らは X 線回折および電子顕微鏡による詳細な研究によって検証し、低温においては斜長石 Ab-An 系の中に、それぞれ基本格子の数個分に相当する厚さを持った高温型の Ab 構造の層と低温型の An 構造の層とが互層組織を形成し、これらの中で互いに反位相の關係で配列している An 層に挟まれた Ab 層は、 AuCu II における反位相境界の役割を果たしており、これら二種類の層の厚さの変化によって、不整合構造全体の化学組成は連続的に変化し、ここに斜長石の低温型の固溶体が形成されることを彼らは発見した。

また、 FeS と FeS_2 の間のピロタイト固溶体も、高温では Fe 欠陥が無秩序に配列した固溶体を形成するが、 300°C 以下では Fe 欠陥が秩序配列をした低温型格子の層が互いに反位相の關係で並んでいるものと、 Fe 欠陥が無秩序に配列して、低温型格子層に挟まれて反位相境界をなしている高温型格子の層の、これら二層からなる不整合構造であり、この固溶体の化学組成はこれら二種の層の厚さによって連続的に変化すること、およびムライト Al_2

($Al_{2+2x}Si_{2-2x}$) O_{6-x} ($x = 0.17 - 0.50$) も全く同じ機構の不整合構造による固溶体を形成するが、これは融液（メルト）から直接に高温型格子と低温型格子の互層に基づく不整合構造による固溶体を形成することを森本君らは確認している。

このような不整合構造による固溶体形成の機構は従来全く予想されていなかった機構であり、この新しい発見は現代鉱物学への第一級の重要な貢献である。森本君は一九六三年にアメリカ鉱物学会賞を、一九九〇年に紫綬褒章を授与され、また国際鉱物学連合の電子顕微鏡応用委員会と輝石命名委員会の委員長を永年勤め、内外に広くその名を知られた鉱物学の国際的指導者である。

主要な論文リスト

A. Incommensurate Structures and Solid Solution

a) General Reports

1. Incommensurate superstructures in transformation of minerals. N. Morimoto. *Recent Progress of Natural Sciences in Japan* 3, 183-206. Science Council of Japan, Tokyo (1978).
2. Application of 200kV analytical electron microscopy to the study of fine textures of minerals. N. Morimoto and M. Kitamura. *Bull. Mineral.* 104, 241-245 (1981).
3. Application of transmission electron microscopy to the studies of decomposition and exsolution of minerals. N. Morimoto and M. Kitamura. *Materials Science of the Earth's Interior*, Ed. I. Sunagawa,

251-269. Terra Scientific Publishing Company, Tokyo (1984).

b) Feldspars

1. Direct observation of the superstructure of labradorite by electron microscopy. N. Morimoto, Y. Nakajima and M. Kitamura. *Proc. Japan Academy* 51, 725-728 (1975).
 2. Antiphase relations in superstructures of the *e*-plagioclase. N. Morimoto, M. Kitamura and Y. Nakajima. *Proc. Japan Academy* 51, 729-732 (1975).
 3. The superstructure of plagioclase feldspars. (A modulated coherent structure of the *e*-plagioclase.) M. Kitamura and N. Morimoto. *Phys. Chem. Minerals* 1, 199-212 (1977).
 4. The superstructure of plagioclase feldspars. (Electron microscopic study of anorthite and labradorite.) Y. Nakajima, N. Morimoto and M. Kitamura. *Phys. Chem. Minerals* 1, 213-225 (1977).
 5. The modulated structures of feldspars. N. Morimoto. AIP Conference Proceeding No. 53. Modulated Structures-1979. *Amer. Inst. Phys.* 299-310 (1979).
 6. The modulated structure of intermediate plagioclase feldspar $\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{Si}_3-x\text{O}_3$. A. Yamamoto, H. Nakazawa, M. Kitamura and N. Morimoto. *Acta Cryst.* B40, 228-237 (1984).
 7. The modulated structure of the intermediate plagioclases and its change with composition. M. Kitamura and N. Morimoto. *Feldspars and Feldspatoids*. Ed. W. L. Brown, 95-119. D. Reidel Publishing Company, Lancaster (1984).
- c) Mullite and Oxides with Superstructures
1. Direct observation of oxygen vacancy in mullite, $1.89\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ by high-resolution electron microscopy. Y. Nakajima, N. Morimoto and E. Watanabe. *Proc. Japan Academy* 51, 173-178 (1975).

2. The diffraction aspect and a structure model of mullite. M. Tokonami, Y. Nakajima and N. Morimoto. *Acta Cryst.* A36, 270-276 (1980).
 3. Modulated structure and vacancy ordering in mullite. N. Morimoto, Y. Nakajima and M. Kitamura. *Ceramic Transactions*, Vol. 6, 115-124, Amer. Ceramic Soc. Inc. (1990).
 4. Crystal structures of V_nO_{2n-1} ($2 \leq n \leq 7$). H. Horiuchi, N. Morimoto and M. Tokonami. *Jour. Solid State Chem.* 17, 407-424 (1976).
- d) Pyrrhotite and Related Sulfide Minerals
1. Pyrrhotites: stoichiometric compounds with compositions $Fe_{n-1}S_n$ ($n \leq 8$). N. Morimoto, H. Nakazawa, K. Nishiguchi and M. Tokonami. *Science* 168, 964-966 (1970).
 2. Phase relations and superstructures of pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$. H. Nakazawa and N. Morimoto. *Mat. Res. Bull.* 6, 345-358 (1971).
 3. Direct observation of metal vacancies by high-resolution electron microscopy. Part I: 4C type pyrrhotite (Fe_7S_8). H. Nakazawa, N. Morimoto and E. Watanabe. *Amer. Mineral.* 60, 359-366 (1975).
 4. Superstructure and nonstoichiometry of intermediate pyrrhotite. N. Morimoto, A. Gyobu, K. Tsukuma and K. Koto. *Amer. Mineral.* 60, 240-248 (1975).
 5. Direct observation of the superstructures of nonstoichiometric compounds by high resolution electron microscopy. N. Morimoto. *Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.* 36, 45-59 (1978).
- B. Other Topics
1. The crystal structure of borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). N. Morimoto. *Mineral. Jour.* 2, 1-18 (1956).
 2. The crystal structures of clinostatite and pigeonite. N. Morimoto, D. E. Appleman and H. T.

- Evans, Jr. *Zeit. Krist.* 114, 120-146 (1960).
3. Domain structure of pigeonite and clinoenstatite. N. Morimoto and M. Tokonami. *Amer. Mineral.* 54, 725-740 (1969).
 4. Oriented exsolution of augite in pigeonite. N. Morimoto and M. Tokonami. *Amer. Mineral.* 54, 1101-1117 (1969).
 5. Crystal structure and fine texture of pyroxenes. N. Morimoto. *Fortschr. Mineral.* 52, 52-80 (1974).
 6. Cooling history of pyroxene chondrules in the Yamato-74191 chondrite (L3)—an electron microscopic study. M. Kitamura, M. Yasuda, S. Watanabe and N. Morimoto. *Earth Planet. Sci. Lett.* 63, 189-201 (1983).
 7. Modified spinel, beta-manganous orthogermanate: stability and crystal structure. N. Morimoto, S. Akimoto, K. Koto and M. Tokonami. *Science* 165, 586-588 (1969).
 8. Phase relations of the Cu-S system at low temperatures: stability of anilite. N. Morimoto and K. Koto. *Amer. Mineral.* 55, 106-117 (1970).
 9. Tetrahedrite stability relations in the Cu-Fe-Sb-S system. K. Tatsuoka and N. Morimoto. *Amer. Mineral.* 62, 1101-1109 (1977).