

スメクタイトに関する研究

1995

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第82号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	2
1.3 研究構成員	3
1.4 有機／無機複合体研究会	4
1.5 執筆分担	4
2. スメクタイト単結晶	5
2.1 はじめに	5
2.2 スメクタイトの単結晶の超高压高温合成	7
2.3 スメクタイト単結晶の性質	10
2.3.1 スメクタイトの単結晶の結晶形態	10
2.3.2 スメクタイト結晶の膨潤挙動	13
2.4 スメクタイト結晶の生成機構	15
3. スメクタイトと有機物の諸反応	19
3.1 はじめに	19
3.2 アラニンと共存するスメクタイトの高压相変化	19
3.3 スメクタイトを触媒としたアミノ酸の重合反応	23
3.4 生命の地殻起源仮説	25
3.5 スメクタイト類似化合物への有機色素ローダミン 6 G の包接	29
4. 微小結晶, 微小領域 X 線回折法	35
4.1 はじめに	35
4.2 湿度制御 X 線回折装置の開発	35
4.3 高分解能走査型 X 線分析顕微鏡の開発	38
4.4 蛍光および回折 X 線の顕微画像	40
4.5 アンユラー型 X 線検出器を用いた走査型 X 線分析顕微鏡	43
4.6 回転放物面型 X 線導管を用いた高分解能 X 線顕微画像	45
4.7 市販普及型 X 線分析顕微鏡	46

5. その他報告すべき派生成果	55
5.1 膨潤性フッ素雲母の水熱処理による無機繊維状化合物の生成	55
5.2 イオン交換反応測定	55
6. 将来展望	59
7. 研究発表	60
7.1 発表論文	60
7.2 特許出願	61
7.3 受賞, 表彰	61

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

— スメクタイトの研究、結晶が鍵？ —

粘土鉱物、特にスメクタイトが一般の無機結晶、無機化合物と比較して特異な性質を有していることは良く知られている。膨潤性、チクソトロピー、有機化合物との様々な反応性（吸着、包接、触媒能など）或いはイオン交換能など、無機化合物として稀な性質はむしろ、有機高分子に普通に見られる性質である。これらの性質の内、どの一つであれ極限まで追求した物質ができれば、他の物質に替え難い機能を有する新素材になり得る⁽¹⁾。

さらに粘土鉱物は、地球の表層に普遍的に存し、地球環境や人間生活に直接、間接に関わっていることも良く知られている。例えば農業や石油などの産業、或いは保水や大気中のCO²濃度問題など地球環境問題では中心的な物質であるし、バナールの指摘以来、「生命の起源」の解明には粘土鉱物の研究が不可欠であることは多くの研究者の認めるところである^(2,3)。最近のケアンズスミスの粘土鉱物生命前駆体説も空論としてのみ放置できない魅力を有している^(4,5)。

さて重要で興味ある無機物質を研究（或いは利用）しようとする時、最初に必要となるのは、一定量の「純粋」な対象物質である。そしてそれを用いた結晶構造や物性に関する基本的なデータである。スメクタイトをはじめ粘土鉱物は純粋なものが得難く、結晶が微細であるために、その最も基本的なデータが曖昧のままである。天然の普通の鉱物で結晶構造解析が果たされていないものは他に無い。粘土鉱物の純度は今以て「水簸」の段階にあり、分離精製のプロセスは無いに等しい。合成試料についても同じである。分離精製や純粋合成ができないという現実に基づいて、局所的に組成や構造の異なる微細で乱れた結晶が粘土鉱物の本質であるという考えもあり⁽⁶⁾、或いは本質的に二次元結晶であるとする考えもある^(7,8)。アモルファスと結晶の中間状態とすれば理解し易い。また天然の粘土鉱物の理解としては正しいのかもしれない。しかしそれでは原子レベルでの局所構造や反応機構の理解は一步も進まない。高度な機能性利用もできない。厳密な理解や高度な利用のためには天然に存在しないと見ても、純粋な「結晶」を必要としよう。粘土鉱物に関する近代的な研究の歴史が粘土鉱物を結晶として捉える努力

の歴史であったにも拘わらず、知見の蓄積が一般の無機結晶と等しいレベルに至らなかったのは結晶の入手の難しさに依っている。マテリアルサイエンスに関するのは難しい。物理化学的に高純度、従って単結晶のスメクタイトを創る研究は、天然を理解する上でも、新素材開発の側面からしても正統的な一つのアプローチであると考ええる。

のスメクタイトを創る研究は、天然を理解する上でも、新素材開発の側面からしても正統的な一つのアプローチであると考ええる。

— スメクタイトの結晶構造モデル —

原子レベルの構造を理解する最も信頼できる手段は現在のところ単結晶X線構造解析の手法であるが、スメクタイトの構造解析例は上述の事情で未だ無い。従って粉末のX線回折パターンが類似していることから、既に結晶構造解析のなされた雲母の構造（2：1層状構造）と極めて類似したものを見做され、物性や反応の解釈の基本的知識として用いられている。しかし、X線構造解析の手法は、その原理において三次元の完全な周期性のある格子構造を前提としている。

「結晶の格子構造とは一種の抽象概念である*」から、解析された雲母の構造を乱れた微粒子であるスメクタイトのX線回折パターンの解釈に用いるのにはその限界に相当の注意を要する（* X線の回折、三宅静男著、1969、朝倉書店、pp 99~101）。逆格子点の回折強度を通じて得る像は実像のうちの周期性のある部分だけを選択的に取り出して結像させたのに等しいからである。いわばラウエ関数のトリックであるが、格子が8個も続けば十分に鋭い回折ピークを生じ、一般の結晶（半無限に格子構造が連なる）として誤解され易い回折パターンを生ずるところが注意を要する点である。

その事例は、超構造や変調構造の衛星反射では普通に見られる。粘土鉱物に適当な例はないが、図示した高分解能電子顕微鏡像に見られる白い部分（図1.1、磁硫鉄鉱、NC型）は鉄原子の欠けた空格子点の分布を示すものと解釈されている⁽⁹⁾。この空格子点のc軸方向の分布は普通の感覚では不規則である。にも拘わらず回折像では鋭い衛星反射を示す（挿入図）。電子線の可干渉領域内を平均化すれば統計的には周期性のある空格子点の波状の分布があり、回折現象は選択的

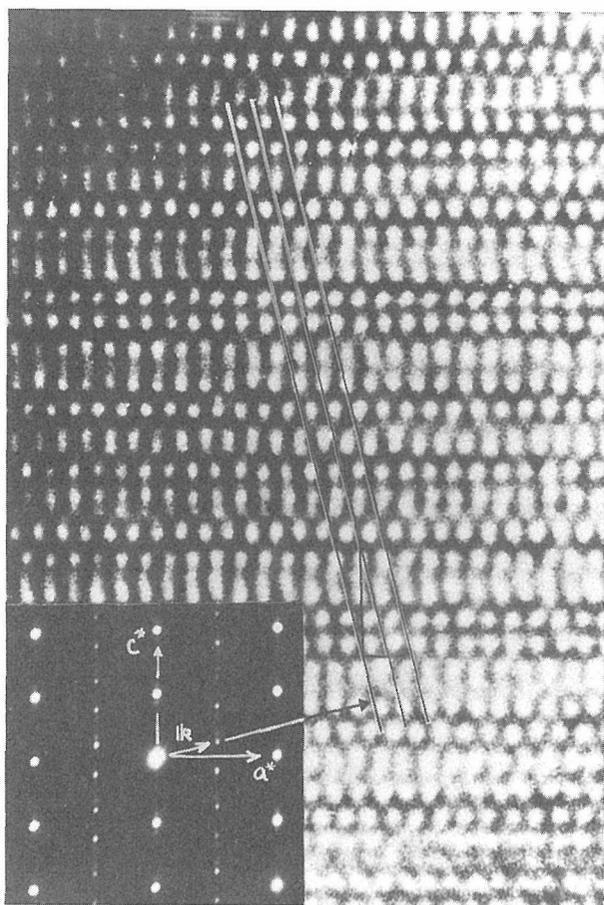


図1.1

に周期性のある構造を反映するからである。挿入図のベクトル k はその波の方向と周期を示しており、実際の構造はその波を含めて四次元の構造として理解されている^(10,11)。この事例で、回折現象を経て観察することにより周期性が強調されることが理解されるであろうし、また逆に結晶は個々の原子の周辺は不規則でも広い領域でエネルギーが最小となる構造をとることが理解されよう。従って、粘土鉱物の不十分な粉末X線回折パターンから混合層の積層であれ、原子位置であれ結晶構造の細部を論ずるには相当の注意を要する訳である。

結晶が個々の原子の周辺のみならず、一定の領域のエネルギー最小化のための構造をとる事は、微細なスメクタイトの構造を考える上ではなほ重要である。微細であれば単位胞が半無限に連なったりいわゆる結晶構造とは大きく異なるであろう。以下に二例を挙げる。一つは金の煙微粒子の構造である。多重双晶粒子と呼ばれるそれらは、正四面体など一定の形状の核がスピネル双晶の関係で複数接合して多面体を構成している^(12,13,14)。理想的には接合面に7度20分の空隙が生ずる筈であるが、電子顕微鏡観察では見いだされない。その歪みは微粒子全体で担われて表面エネルギーの得

と相殺され、粒子径が約1000オングストロームの臨界値(推定)に達するまでこの構造が安定に存在する。この種の構造は他の金属微粒子或いは気相成長ダイヤモンドにも見られ、微粒子が固有の構造をとる例である。現存するスメクタイトはほぼ同様の大きさである。もう一例はシリコン単結晶の清浄な(111)表面に見られる 7×7 構造である。トンネル顕微鏡によっても実証されたDASモデルは、表面の数原子層が内部の単結晶とは全く異なっていることを示している^(15,16)。微粒子であれば表面の寄与は当然遙に大きいであろう。単位胞が半無限に連なった雲母の結晶構造は一定の限界を考慮した上でないとスメクタイトの理解のために用いられない所以である。

—スメクタイトの単結晶はあり得るか—

スメクタイトの理解とその機能は高度利用にとって単結晶、すくなくとも高結晶度の試料が絶対的に必要であることは上述のとうりであるが、粘土科学の長い研究史の中にそういう目的意識的研究はないので、アプローチが可能であるか否か現時点では判断できない。しかし天然のバイデライトの一部に結晶外形や転位の電子顕微鏡観察の例があるので^(17,18)、必ずしも不可能ではなさそうに見える。本研究グループも過去5年間、スメクタイトの一部であるモンモリロナイトの研究に携わり、水に膨潤する結晶が水熱条件でも成長し得る確証を得ている。科学—技術の広い分野に関係する粘土鉱物の最も基本的な研究としてスメクタイトの単結晶合成を中心にして本研究を開始する。

謝辞

本研究の遂行に際し、須藤俊男東京教育大学名誉教授をはじめ原田馨元筑波大学教授、B. G. Theng博士(ニュージーランド)など粘土鉱物や粘土/有機複合体に関する諸先達および国内外の関連研究者に多くの示唆を受け、山岸皓彦北海道大学教授、渡辺隆上越教育大学教授、木島剛宮崎大学教授、宮脇律郎名古屋工業研究所主任研究官には客員研究官として御協力を頂いた。本研究報告のはじめに当たり厚く御礼申し上げる。スメクタイト超高压合成に際しての超高压力ステーションをはじめ本研究所同僚諸兄姉の陰陽様々な局面での御協力も合わせて記し謝意を表す。

1.2 研究概要

スメクタイトは膨潤性・イオン交換能・触媒能・有機/無機複合体形成能など、無機化合物としては特異な性質を有する。然るに常に微粒(ミクロン程度以下)で、低結晶質でしか存在しないところが研究や利用の

本質的な難点であることは前節で述べたとうりである。そこで本研究のサブテーマの第一をスメクタイトの高純度合成および単結晶化とし、第二を合成や入手可能なスメクタイトを用いた有機化合物との相互作用の研究、第三を微結晶・微小領域でもキャラクタリゼーションを可能とする解析技術の高度化に関する研究、と設定した。

一方スメクタイトは地球表層の天然にあって生態系の一部を構成しているの、地球環境に親和的な材料になり得る。石油や金属が地殻から採掘されて利用された後、さまざまな形態の廃棄物となって地球環境を劣化させるのに反して、地球環境に親和的な素材である。多量に使用されている発泡ポリスチレンやビニールシートを代替する可能性があるとの予備実験の結果を踏まえて、研究開始当初は第二のサブテーマの一部として研究を進めていたが、地球環境や人間生活に直接関係する重要性から、無機材質特別研究「地球環境親和型素材としての粘土鉱物の研究」として別途取り上げる事とした。従って、土壤有機物フミン酸とスメクタイトの相互作用の研究、スメクタイト／有機物複合多孔体の研究、或いは膨潤性雲母／有機複合体の研究など、一般（新聞）の耳目を若干集めた研究成果は本報告では割愛し、同特別研究の終了する平成9年度に別に報告する。

1.2.1 高純度合成および単結晶化に関する研究

スメクタイトは構造中にOH基およびH₂Oを有するのでその脱水した組織のガラスを出発物質とし、水熱処理でスメクタイトは合成できる。一般には200℃以下の低温で処理されるが、天然と同程度かそれ以下の微細な結晶子しか得られない。その生成機構がアルミノ珪酸塩の網目構造の加水分解であることをわれわれは既に突き止めていた（無機材研報告62号）。そこで本研究の開始直後、加水分解された含水ガラスをつくりそれを出発物質とすれば単結晶の合成が可能ではないか、とのアイデアが浮かんだ。含水ガラスは地中のマグマが水を含むように、含水アルミノ珪酸塩熔融体を急冷して固化することができれば得られる筈であり、含水系で熔融体を得るためには超高压を必要とした。当初超高压ステーションの全面的協力を得て、含水アルミノ珪酸塩が充分熔融すると推定される5.5 GPa, 1600℃で加熱加圧後急冷して試料を得る予備実験を行った。予想に反して熔融体の急冷は難しく含水ガラスは得られなかったが、逆にこれまで報告されていた如何なるスメクタイトとも比較にならない高結晶度のスメクタイト結晶が得られた。それを奇禍として、

粘土鉱物の超高压高温単結晶合成という独創的な研究に主力を注ぎ成功を収めた（第二章）。

1.2.2 スメクタイトと有機化合物との相互作用の研究

スメクタイトと有機化合物の相互作用の研究は材料や自然科学のいろいろな分野に寄与する重要なテーマであるが有機／無機の境界領域のため必ずしも充分な研究の蓄積がない。例えば海洋堆積物はスメクタイトと雑多な有機物の混合物であってプレートの運動に伴って地殻に引き込まれるが、その際の物質科学的研究は乏しい。そこでスメクタイトとアラニン（アミノ酸の一種、有機物の典型として用いた）の混合物を海洋堆積物のモデルとし地下3 kmに相当する温度圧力の水熱処理を行い、スメクタイトおよびアラニンの変化を調べた。アラニンの変化を追尾する有機物分析の訓練に時間を要したが、スメクタイトの転移機構、アラニンの脱水重合の実証などオリジナリティの高い成果を得た。この実験は生命の起源の謎に無機物質科学の立場から仮説をたてて挑戦したものであり、同時に将来要請されるであろう非生物的蛋白質合成法の手掛かりを求めるものでもあった（第三章）。

1.2.3 微結晶・微小領域でもキャラクタリゼーションを可能とする解析技術の高度化に関する研究

無機化合物としては特異で興味ある性質を有するスメクタイトの、研究を阻害する難点の一つは結晶構造解析に必要な大きさの結晶がない点であった。より小さな結晶でキャラクタリゼーションできる解析技術の高度化も当然研究対象であり、一般的要請も強い。そこで本研究所で開発したX線導管光学系を用いて、空間分解能の高い走査型X線分析顕微鏡の開発に取り組み、1ミクロン程度の分解能を有する透過、蛍光、回折X線の顕微画像を得ることに成功した（第四章）。

1.3 研究構成員

スメクタイト研究グループの構成員ならびに客員研究官の官職、氏名、任期は以下のとうりである。

総合研究官	中沢弘基(平成2年4月～同7年3月)
主任研究官	藤田武敏(平成2年4月～同7年3月)
同	大庭茂樹(平成2年4月～同7年3月)
同	山田裕久(平成2年4月～同7年3月)
研究員	下村周一(平成2年4月～同7年3月)
同	橋爪秀夫(平成4年4月～同7年3月)
客員研究官	渡辺 隆(平成2年4月～同7年3月)

同 山岸皓彦(平成2年4月～同7年3月)
 同 木島 剛(平成2年4月～同5年3月)
 同 宮脇律郎(平成5年4月～同7年3月)
 特別研究員 橋爪秀夫(平成2年10月～同4年3月)
 なお、杉山博道(クニミネ工業), 下條芳則(JSP),
 大橋弘子(筑波大), 太田俊一(クニミネ工業), 田村
 堅志(昭和電工), 各氏がそれぞれ1～2年間研究生
 として本研究プロジェクトに参加, 協力された。

1.4 有機/無機複合体研究会

第11回 平成5年9月27日

地球表層物質の特異性について
 出席者, 12名(無機材研3名)

第12回 平成6年7月22日

地球表層物質について
 出席者, 22名(無機材研3名)

1.5 執筆分担

本報告書は下記の分担で執筆した。第1章 中沢,
 第2章 山田および中沢, 第3章 1節 中沢, 2節
 橋爪, 3節 橋爪, 4節 中沢, 5節 藤田, 第4章
 1節 中沢, 2節 橋爪, 3～6節 下村, 7節 中
 沢, 第5章 1節 藤田, 2節 大庭, 第6章 中沢,
 第7章 中沢

1.6 参考文献

- 1) 中沢弘基(1989)日本結晶学会誌 31, 123～127.
- 2) Weiss, A. (1981) *Angewandete Chemie*, 10, 842-936.
- 3) 下山晃(1981) *Jour. Clay Soc. Japan*, 21, 93-101.
- 4) Cairns-Smith, A. G. (1982) *Genetic Takeover and the Mineral Origin of Life*. Cambridge University

Press. Cambridge.

- 5) Cairns-Smith, A. G. and Hartman, H. (1986) *Clay minerals and the Origin of Life*. Cambridge University Press, Cambridge.
- 6) Tardy, Y. (1989) 9th Inter. Clay Conf., Introductory Talk.
- 7) Nadeau, P. H., McHardy, W. J. and M. J. Wilson (1984) *Clay Minerals*, 19, 67-76.
- 8) Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J. and J. M. Tait (1984) *Clay Minerals*, 19, 757-769.
- 9) Nakazawa, H., Yamamoto, A. and N. Morimoto (1979) *Modulated Structure-1979*. Ed. Cowley, Cohen, Salamon and Wuensch, *Amer. Inst. Phys.*, 358-360.
- 10) 中沢弘基(1980) *日本結晶学会誌* 22, 251-262.
- 11) Yamamoto, A. and H. Nakazawa (1982) *Acta Cryst. A* 38 79-86.
- 12) Ino, S. (1969) *Jour. Phys. Soc. Japan*, 21, 346-362.
- 13) Ino, S. and S. Ogawa (1967) *Jour. Phys. Soc. Japan*, 22, 1365-1374.
- 14) Ino, S. (1969) *Jour. Elec. Microscopy*, 18, 237-248.
- 15) Takayanagi, K., Tanishiro, Y., Takahashi, S. and M. Takahashi (1985) *Surface Sci.*, 164, 367-392.
- 16) Becker, R. S., Golovchenko, J. A., McRae, E. G. and B. S. Swartzentruber (1985) *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2028-2034.
- 17) Guven, N. and R. W. Pease (1975) *Clay Min.*, 10, 427-435.
- 18) Guven, N., Pease, R. W. and L. E. Murr (1977) *Clay Min.*, 12, 67-74.

2 スメクタイト単結晶

2.1 はじめに

『粘土は微粒子であることが本質であって、単結晶化しない、大きくならないからこそ粘土として存在する』と言う一つの科学常識もあるように、スメクタイトは、“微粒子、低結晶質”の集合体であり、天然物、合成物を問わず単結晶は存在しておらず、その本質的な性質の解明のみならず結晶構造、物性に関する基本的データさえも不十分である。結晶構造に関して述べれば1930年のポーリングの構造モデル¹⁾がいまだ用いられている現状である。最近では局所的に組成や構造の異なる微細で乱れた結晶がスメクタイトの本質であるとする考え方²⁾や、あるいはスメクタイトの結晶としての単位は2:1層そのものであり、スメクタイトは“二次元結晶の積み重ね”とする説さえある³⁾⁻⁷⁾。後者の説に従えば、スメクタイトの持つターボストラティック構造及び多種の混合層粘土鉱物の成因を都合よく説明できる。しかしもしこの説が正しければスメクタイトは本質的に三次元の周期を持ついわゆる“単結晶”として存在し得ない事になる。従ってこのようにその結晶構造さえ決定されていない“微細な造岩鉱物”スメクタイトの研究は、『如何に小さな結晶で精度の高いキャラクタリゼーション及び物性測定を行うか』あるいは逆に『如何に大きな粘土単結晶を作り得るか』の両者のアプローチの接点にあると考えられる。前者は主として天然のスメクタイト及びその関連粘土鉱物に対する透過型電子顕微鏡等の微小領域解析手段を用いた研究であり、後者が本説の主題である「スメクタイトの単結晶化」に関する研究である。

図2.1に天然のモンモリロナイト（スメクタイトの一種、山形県月布鉱山産、新世代第三紀中新生の凝灰岩が変成してできたベントナイトを水簸・分級したもの）の粉末X線回折パターンを示す。図2.2に同モンモリロナイトの透過型電子顕微鏡像とその制限視野電子線回折パターンを示す。図2.2に明らかなように天然のスメクタイトは、透過型電子顕微鏡観察においてもその結晶外形は認識できず、制限視野電子線回折パターンにおいても微粉末の集合体であることを示すデバイーシェラー環しか得られない。この観測事実は図2.1に示した粉末X線回折パターンの回折ピークの半価巾が広くかつ非対称であることに対応している。

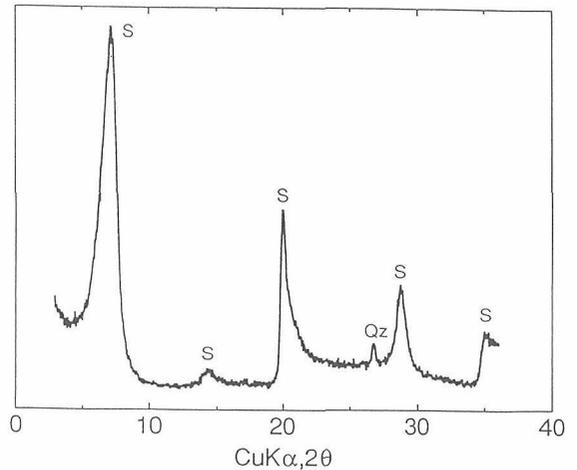


図2.1 天然産モンモリロナイトのXRDパターン¹⁵⁾。
S: モンモリロナイト, Qz: 石英 (不純物)。

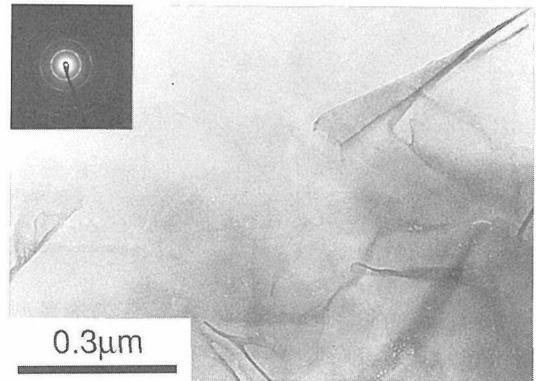


図2.2 天然産モンモリロナイトの透過型電子顕微鏡像及び制限視野電子線回折パターン¹⁵⁾。

一方、スメクタイトはその構造中にOH基・水分子を含み、地殻表層の比較的低压・低温下で生成したと考えられるため、オートクレーブ、テストチューブ型容器を用いた水熱合成法を中心とする研究が、数多く行われてきた。非晶質試薬、天然のスメクタイト、雲母等を1-2 Kbar, 250-500℃程度の水熱条件で処理し、 $K_2O-Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 系の相関係図を作製することにより、スメクタイト及びその関連粘土鉱物の生成条件・固溶関係・相関係等を明らかにすると共に⁸⁾⁻¹⁰⁾、その変質過程・反応経路・粘土化の機構等をも解明してきた¹¹⁾⁻¹³⁾。さらにより低温・低压でのスメクタイトの生成機構の解明も行われている。たとえば共沈ゲルの処理による常圧・低温(75℃)でのスメクタイトの合成¹⁴⁾であり、常圧下での雲母の酸処理によるスメクタイト及び混合層鉱物の合成、変質過

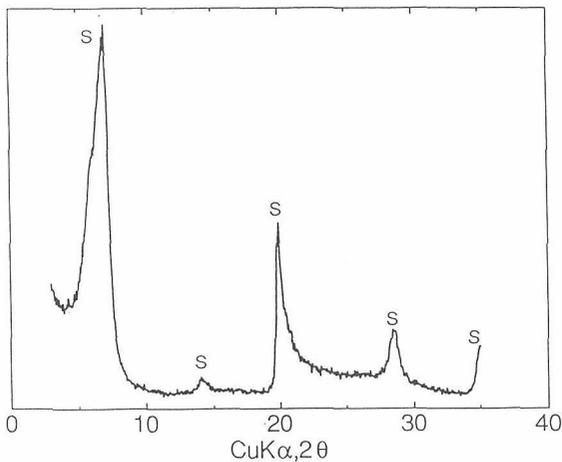


図2.3 低圧低温水熱合成スメクタイトのXRDパターン¹⁵⁾。S : モンモリロナイト。合成条件 : 100MPa, 325°C, 7日間。

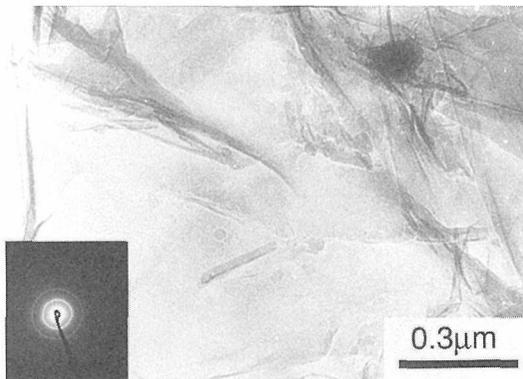


図2.4 低圧低温水熱合成スメクタイトの透過型電子顕微鏡像及び制限視野電子回折パターン¹⁵⁾。

程の解明である。しかしながら低圧低温熱水実験で得られるスメクタイトは、粉末X線パターン(図2.3)及び透過型電子顕微鏡像とその制限視野電子線回折パターン(図2.4)から判断する限り、天然に産するスメクタイトと同程度か、それ以下の“微結晶”である。従って『如何に大きな粘土単結晶を作り得るか』が解明すべきテーマとなる。

参考文献

- 1) Pauling, L. (1930) : The Structure of Micas and Related Minerals. Proc. natn. Acad. Sci., U. S. A., 16, 123-129.
- 2) Tardy, Y. (1989) : 9th Inter. Clay Conf., Introductory Talk.
- 3) Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J. and Tait, J. M. (1984) : Interstratified clays as fundamental particles. Science, 225, 923-925.
- 4) Nadeau, P. H., Tait, J. M., Wilson, M. J. and McHardy, W. J. (1984) : Interstratified XRD characterizations of physical mixtures of elementary clay particles. Clay Minerals, 19, 67-76.
- 5) Nadesu, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J. and Tait, J. M. (1984) : Interparticle diffraction : A new concept for interstratified clays. Clay Minerals, 19, 757-769.
- 6) Nadeau, P. H. (1985) : The physical dimensions of fundamental clay particles. Clay Minerals, 20, 499-514.
- 7) Ederl, D. D., Srodon, J., Lee, M., Nadeau, P. H. and Northrop, H. R. (1987) : Sericite from the Silverton caldera, Colorado : Correlation among structure, composition, origin, and particle thickness. Am. Mineral., 72, 914-934.
- 8) Koizumi, M. and Roy, R. (1959) : Synthetic montmorillonoids with variable exchange capacity. Am. Mineral., 44, 788-805.
- 9) Iiyama, J. T. and Roy, R. (1963) : Unusually saponite in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Clay Minerals Bull., 5, 161-171.
- 10) Yamada, H., Nakazawa, H., Yoshioka, K. and Fujita, T. (1991) : Smectite in the system of montmorillonite-beidellite series. Clay Minerals, 26, 359-369.
- 11) Eberl, D. D. and Hower, J. (1977) : The transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. Clays & Clay Minerals, 25, 15-227.
- 12) Whitney, G. (1990) : Role of water in the smectite-to-illite reaction. Clays & Clay Minerals, 31, 1-8.
- 13) Whitney, G. (1992) : Dioctahedral smectite reactions at elevated temperatures : Effects of K-availability, Na/K ratio and ionic strength. Applied Clay Science, 7, 97-112.
- 14) Decarreau, A. (1980) : Cristallogénese expérimentale des smectites magnésiennes : hectrite, stevensite. Bull. Mineral., 103, 579-590.
- 15) 山田裕久(1993) : 含水メルトからの粘土鉱物の合成, 鉱物学雑誌, 22, 187-193.

2.2 スメクタイト単結晶の超高压高温合成^{1), 2)}

2.2.1 はじめに

スメクタイトの単結晶化に際して解決すべき“パラドクス”が存在する。スメクタイトはその結晶層間に無限に水分子を包接する膨潤性を有する。言い換えればスメクタイトは、水に対して劈開・分解する。一方スメクタイトは結晶構造中にOH基およびH₂O分子を含み、その合成には水溶液環境が必須である。このスメクタイトの分解と成長とのパラドクスは難問であったが、膨潤挙動の研究や100MPaでの水熱合成実験で、膨潤には圧力依存性があり加圧条件下では過剰の水が存在しても無限には膨潤しないことが明らかとなった^{3), 4)}。従ってより高温での熱水条件（必然的に高压が必要となる）で、より結晶成長を促すと考えるのは論理的帰結である。そこで、スメクタイトの一種であるモンモリロナイト組成の熔融ガラスを出発物質として、一連の超高压高温水熱合成実験を行ったところ、以下に示すようなスメクタイトの単結晶化に成功した。

2.2.2 実験

実験は無機材質研究所で開発されたフラットベルト型高压装置（FB 30 H：シリンダー口径32mm）を用いて行った⁵⁾。出発物質としては、理想無水モンモリロナイト組成に混合した試薬を熔融・急冷・粉碎して得たガラス、及び同ガラスを水熱条件下（325℃、100MPa、

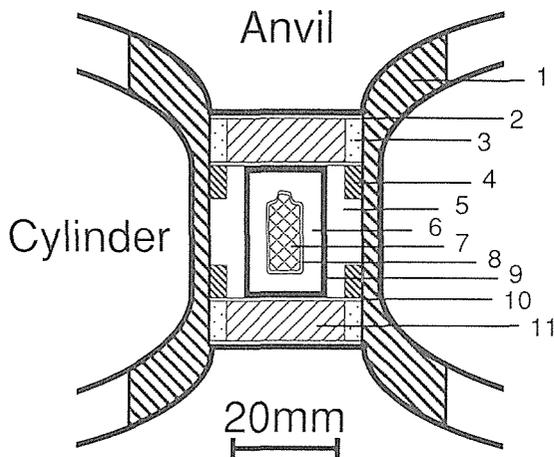


図2.5 フラットベルト型高压装置用試料構成²⁾。1：パイロフィライト製ガスケット，2：ステンレス板，3：カレントリング，4：スチールリング，5，6：圧力媒体（NaCl-ZrO₂（10wt%）），7：試料，8：白金カプセル，9：グラファイト製ヒーター，10：モリブデン板，11：ジルコニア板。

10日）で処理して得た合成Na-モンモリロナイトの2種類を用いた。上記出発物質と蒸留水とを固液比3：1で白金管（外径6mm，肉厚0.25mm，長さ約10mm）に封入した。ついで図2.5に示した試料構成を作製し、圧力2GPa-5.5GPa，温度700-1800℃の“超高压高温水熱条件”下で処理した。処理サンプルは、急冷・除圧後に粉末X線回折方法によって調べた。

2.2.3 結果

急冷・除圧実験の結果を表2.1及び図2.6に示した。圧力3GPa以上，温度1000℃以上の条件で、高压鉱物であるコーサイト（石英の高压相）・藍晶石・ひすい輝石・雲母に加えてエチレングリコール飽和処理後に16.7Åに膨潤するスメクタイトが共存した（図2.7）。このスメクタイト（以下スメクタイト結晶と呼ぶ）の底面反射のピークは鋭く、その半価幅は0.3°（CuK α ，2 θ ）程度と共存する高压鉱物の値に等しい。天然産及び低压低温水熱構成スメクタイトは微細・低結晶質であり、さらに積層不整（ターボストラティック構造）をなしていると考えられるため、その回折ピークが大きな半値巾と非対称な Δ 反射（図2.1及び図2.3で2 θ =20°付近に見られる特徴的なピーク）を示していることと比較するとその違いは明らかである。回折ピークの鋭さが結晶の規則度、大きさを反映することを考慮すると、スメクタイト結晶は「普通の3次元結晶」であると判断できる。

圧力5.5GPa，温度1000℃以上の条件では、XRDの積分強度より見積もったスメクタイト結晶の生成量は、処理温度の上昇と共に増加した。温度1400℃以上では、主成分相としてスメクタイト結晶及びコーサイトが、副成分相として藍晶石、ひすい輝石が、pH値が約14の遊離水と共に得られた。温度1000℃では、スメクタイト結晶は副成分相であり、多量のコーサイト及び少量の藍晶石・ひすい輝石と共存した。温度1000℃以下では、スメクタイト結晶は得られず、コーサイト・藍晶石・ひすい輝石・単斜輝石・緑泥石・3.6Åのピークを示す未同定相及び遊離水（pH値が約14）が得られた。

圧力4GPa，温度1000℃以上の条件では、スメクタイト結晶の生成量は、処理温度の上昇と共に増加し、ガラスと共存した。温度1200℃以上では、スメクタイト結晶及びコーサイトが主で、少量の藍晶石・ひすい輝石及び遊離水が得られた。温度1000℃では、コーサイトが主成分相で、少量のスメクタイト結晶・藍晶石・ひすい輝石が共存した。温度1000℃以下では、スメクタイト結晶は得られず、コーサイトが主で、藍晶

表2.1 高温高压実験によって得られた鉱物組み合わせ²⁾。

P (GPa)	Temp (°C)	Time (min)	Starting Materials*	Run Product**
2	700	150	G	M, V, Qz, K, W (nd)
2	800	90	G	M, Qz, K, W(12)
2	900	45	G	low-S, M, Qz, K, W(8)
2	1000	30	G	low-S, Cor, Qz, K, G, W(8)
2	1100	1	G	low-S, Cor, G, W(8)
3	700	90	G	C, K, J, M, U1, W(14)
3	800	60	G	C, K, J, M, low-S, W(14)
3	900	45	G	C, K, M, low-S, W(12)
3	1000	30	G	Sm, C, K, G, W(8)
3	1100	30	G	Sm, C, K, G, W(9)
3	1200	20	G	Sm, C, K, G, W (nd)
4	800	120	G	C, K, J, U2, U3, W(14)
4	900	60	G	C, K, J, U2, U3, W(14)
4	1000	60	G	Sm, C, K, J, W (nd)
4	1200	30	G	Sm, C, K, G, W (nd)
4	1300	5	S	Sm, C, K, G, W (nd)
4	1400	1	S	Sm, C, K, M, G, W (nd)
5.5	800	120	S	C, K, J, CEn, Ch, U1, W(14)
5.5	900	60	S	C, K, J, CEn, Ch, U1, W(14)
5.5	1000	60	S	Sm, C, K, J, U1, W(14)
5.5	1200	30	S	Sm, C, K, J, W(14)
5.5	1400	30	S	Sm, C, K, J, W(14)
5.5	1500	50	G	Sm, C, K, J, M, W (nd)
5.5	1600	10	S	Sm, C, K, J, W(14)
5.5	1700	5	S	Sm, C, K, J, W(12)
5.5	1800	1	G	Sm, C, K, J, U1, W (nd)

*G : ガラス。S : 低压低温水熱合成スメクタイト。

**Sm : スメクタイト結晶。C : コーサイト。K : 藍晶石。J : ひすい輝石。G : ガラス。M : 雲母。CEn : 単斜輝石。Ch : 緑泥石。Qz : 石英。Low-S : 低温低压型スメクタイト。V : バーミイキュライト。Cor : コランダム。U1 : 未同定相 (4.0 Å にピーク)。U2 : 未同定相 (3.6 Å にピーク)。U3 : 未同定相 (4.6 Å にピーク)。W : 遊離水 (pH 値)。nd : 測定不可能。

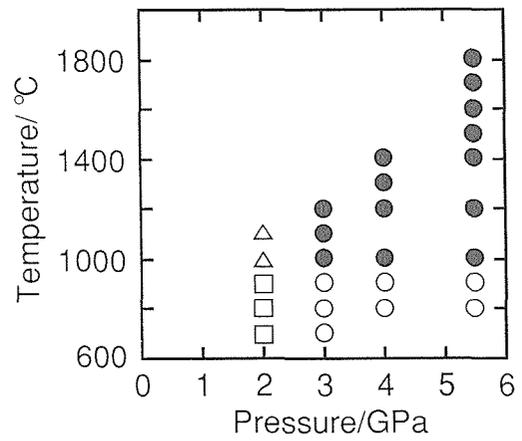


図2.6 高温高压実験によって得られた鉱物組み合わせ²⁾。黒丸 : スメクタイト結晶 + コーサイト + 藍晶石 + ひすい輝石 + ガラス + 雲母。白丸 : コーサイト + 藍晶石 + ひすい輝石 + 単斜輝石 + 緑泥石 + 雲母 + 未同定相。白三角 : 低温低压型スメクタイト + ガラス + コランダム。白四角 : 低温低压型スメクタイト + 雲母 + 石英 + シリマナイト。

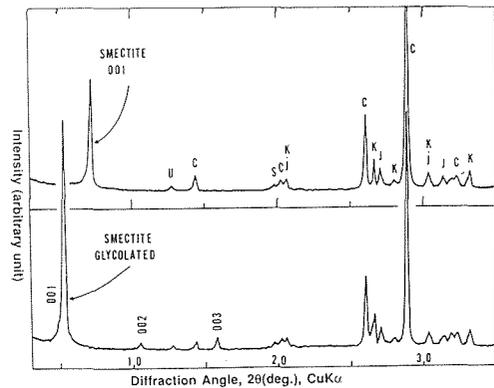


図2.7 スメクタイト結晶のXRDパターン¹⁾。上図 : 未処理。下図 : エチレングリコール処理。C : コーサイト。K : 藍晶石。J : ひすい輝石。U : 未同定相。

石・ひすい輝石・3.6 Å のピークを示す未同定相及び遊離水が得られた。

圧力 3 GPa, 温度 1000°C 以上の条件で得たスメクタイト結晶及びガラスの生成量に関する結果は, 圧力 4 GPa, 温度 1000°C 以上の条件で得た結果と同じであった。

圧力 2 GPa の条件では, スメクタイト結晶は, 得られなかった。温度 1000°C 以上では, いわゆる低結晶質のスメクタイトが, コランダム・藍晶石・ガラスと共存した。

圧力 5.5 GPa, 温度 1250°C 及び温度 1500°C で反応時

表2.2 高温高压実験生成物の反応時間依存性²⁾。

P (GPa)	Temp (°C)	Time (min)	Starting Materials*	Run Product**
5.5	1250	1	G	Sm, C, K, J, W (nd)
5.5	1250	10	G	Sm, C, K, J, W (14)
5.5	1250	20	G	Sm, C, K, J, W (nd)
5.5	1250	30	G	Sm, C, K, J, W (nd)
5.5	1250	100	G	Sm, C, K, J, W (nd)
5.5	1500	1	G	Sm, C, K, J, W (nd)
5.5	1500	10	G	Sm, C, K, J, W (nd)
5.5	1500	20	G	Sm, C, K, J, W (nd)
5.5	1500	30	G	Sm, C, K, J, W (nd)
5.5	1500	100	G	Sm, C, K, J, W (14)

*G: ガラス。

**Sm: スメクタイト結晶。C: コーサイト。K: 藍晶石。J: ひすい輝石。W: 遊離水 (pH 値)。nd: 測定不可能。

間を変化させた結果を表2.2に示した。得られた鉱物種及びスメクタイト結晶の生成量に系統的な変化は見られなかった。

2.2.4 考察

高压・高温下で水が過剰に存在する場合の珪酸塩の融解実験が、マグマの発生メカニズムの解明のために今回の系と似た化学組成対して行われている^{6),7),8)}。その結果によれば、水が過剰に存在する場合の珪酸塩の融解温度は、今回の圧力範囲においては約1000℃である。これらの結果は、今回の実験において、圧力2 GPa~4 GPa, 温度1000℃以上の生成物にガラスが共存しており、今回の系の融解温度が、約1000℃と見積れることと調和的である。

先に述べたようにスメクタイト結晶は、温度1000℃以上の条件で処理し、急冷した場合に得られている。従ってスメクタイト結晶は高压・高温下で化学平衡の条件で生成されたものでなく、おそらく高压・高温含水珪酸塩メルト^{9),10)}の急冷条件でのみ生成する準安定相である可能性が高い。この推論は、スメクタイト結晶の生成は急冷時の処理温度のみに依存し、処理時間に依存しないことと矛盾しない。

先の珪酸塩の融解実験^{6),7)}においても、“quench

crystal”としての緑泥石・雲母等の含水層状珪酸塩の報告があるが、スメクタイトの結晶についての報告はない。この事は、おそらく出発物質の化学組成の違い、すなわち高压・高温含水珪酸塩メルトの組成の違いを反映していると考えられる。今回の系は、先の報告よりシリカ成分に富んでいる。

図2.6に示したように、スメクタイト結晶の生成条件には圧力の下限值が存在する。スメクタイト結晶の生成に3 GPa以上の圧力を要すること説明するのは簡単ではない。しかしながら、高压・高温下における珪酸塩メルト及び天然の火成岩の粘性に関する報告を参考にすると以下のような説明が可能である。これらの報告によれば、圧力1 GPa付近において急激な粘性の低下^{11),12)}及び水分子の存在が粘性の低下を促進すること¹²⁾が明らかとなっている。この現象は最近の研究¹³⁾によって、メルト中の5配位のシリコンの増加によって説明されている。今回研究した珪酸塩メルトの組成は、上記の報告値とは若干異なるが、大きな違いがないことから、本研究においてもメルトの粘性の低下が考えられる。従ってスメクタイト結晶の生成の圧力下限値は、3 GPa付近での珪酸塩メルトの粘性及び構造の変化によると解釈できる。この解釈が正しいならば、準安定急冷相と考えられるスメクタイト結晶の生成条件は、3 GPa上下でのメルトの構造の変化に強く依存していると考えられる。

参考文献

- 1) Nakazawa, H., Yamada, H. and Fujita, T. (1992) : Crystal synthesis of smectite applying very high pressure and temperature. *Applied Clay Science*, 6, 395-401.
- 2) Yamada, H., Nakazawa, H. and Hashizume, H. (1994) : Formation of smectite crystals at high pressures and temperatures. *Clays & Clay Minerals*, 42, 674-678.
- 3) Yamada, H., Yoshioka, K. and Nakazawa, H. (1991) : Hydrothermal synthesis of beidellite from aluminosilicate glass varying water/solid ratio. *Mineral. J.*, 15, 300-308.
- 4) Nakazawa, H., Yamada, H., Yoshioka, K. and Fujita, T. (1991) : Montmorillonite crystallization from glass. *Clay Science*, 8, 59-68.
- 5) 山岡信夫, 赤石實, 神田久生, 大沢俊一, 谷口尚, 福長脩 (1993) : 8 GPa 常用ベルト型超高压合成装置の開発. *圧力技術*, 30, 249-258.
- 6) Kushiro, I. (1972) : Effect of water on the com-

position of magmas formed at high pressures. J. Petrol., 13, 311-334.

- 7) Green, D. H. (1973) : Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. Earth Planet. Science Lett., 19, 37-53.
- 8) Wyllie, P. (1979) : Magmas and volatile components. Am. Mineral., 64, 469-500.
- 9) Burgham, C. W. (1974) : NaAlSi₃O₈-H₂O solution ; a thermodynamic model for hydrous magmas. Bull. Mineral. Crystallogr., 97, 223-230.
- 10) Burgham, C. W. (1975) : Water and magmas; a mixing model. Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 1077-1084.
- 11) Kushiro, I. (1976) : Changes in viscosity and structure of melt of NaAlSi₂O₆ Composition at high pressures. J. Geophys. Res., 81, 6347-6350.
- 12) Kushiro, I., Yoder, H. S. and Mysen, B. O. (1976) : Viscosities of basalt and andesite melts at high pressures. J. Geophys. Res., 81, 6351-6356.
- 13) 神崎正美 (1992) : シリケート・ガラス (メルト) の圧力誘起構造変化, 鉱物学雑誌, 21, 149-160.

2.3 スメクタイト単結晶の性質

2.3.1 スメクタイト単結晶の結晶形態

はじめに

超高压高温で合成されたスメクタイト単結晶は前節に記述したように、コース石、藍青石、ジェード輝石などが共存し、それらは共に高々20~30ミクロンのほぼ同じ程度のおおきさでかつ無色透明であるので光学顕微鏡下ではなかなか識別し難い。X線単結晶構造解析のための結晶の摘出は相応の工夫をした上で可能であったが、いずれも径10~20ミクロン、厚さ1ミクロン程度で十分な回折強度が得られず本報告書を記述している時点では成功していない。この程度の大きさになるとイメージングプレートを用いたプレセッションカメラで微弱なX線の検出を可能にしても、X線の空気による散乱が競合して回折像を見ることはできなかった。微小結晶の回折実験にもう一工夫が必要である。本節では従って走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡、電子回折の観察結果を述べる。

結晶形態とスメクタイトの二次元性

超高压高温で合成された試料を空气中で乾燥しそのまま走査型電子顕微鏡観察して得られた典型的な結晶形態像を以下の二図に示す(図2.8および2.9)。図2.8

および2.9は同一の結晶粒を角度を変えて見た二枚の組図である。平板結晶でかねてL.ポーリングが推定していた結晶構造(雲母の結晶構造と類似)が正しいとすれば容易に理解し得る結晶外形である。図2.9には不完全ではあるが六角の結晶端が観察出来る。しかし斯様な美品の出現頻度は小さくまた結晶表面にははっきりした結晶成長模様が見られない。後述(2.4)するように、この結晶は明らかに水の臨界点以上の含水熔融体の急速な冷却過程で準安定で成長した。従って基本的には気相からの結晶成長ではあるが、一般の気相成長のように個々のイオンや原子が平衡に近い状態で少しずつ結晶化したのとは異なり、含水融体中にすでに存在したスメクタイト構造を有する二次元の原子団が急速に積層したものと考えられる。

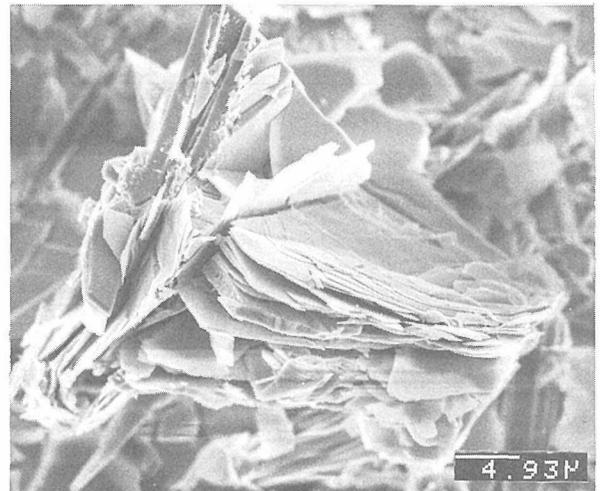


図2.8

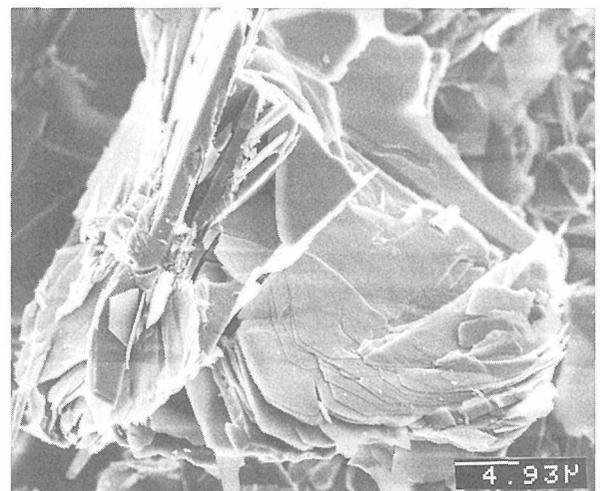


図2.9

観察される別の形態は図2.10に見られるような短冊の集合体である。一見スメクタイトとしては異様な形態であるが、元素分析の結果は共存する他の鉱物ではなくスメクタイトの組成に相当する。また本節に後述

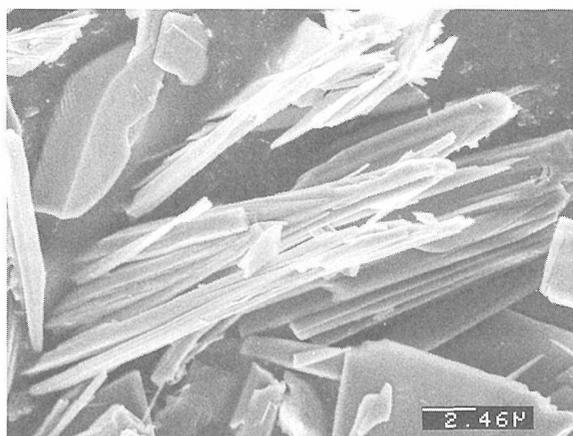


図2.10

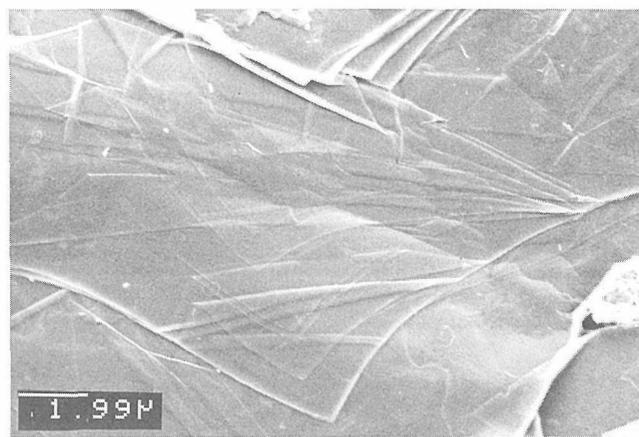


図2.12

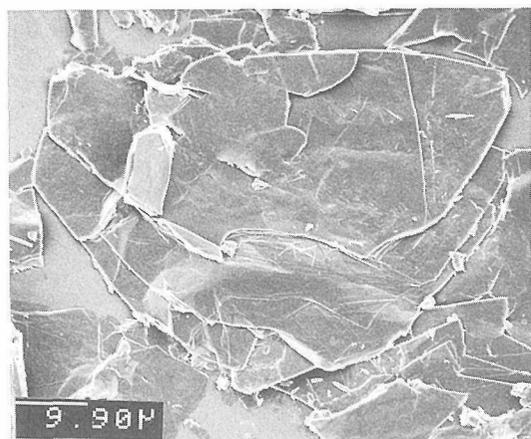


図2.11

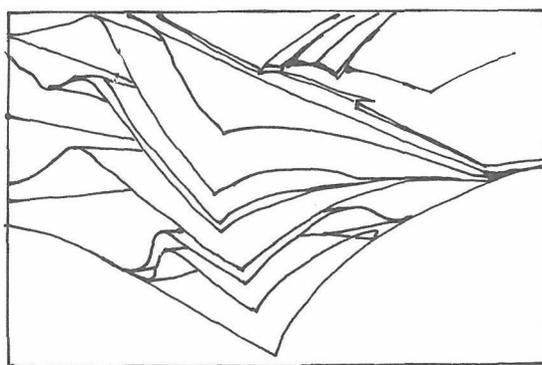


図2.13

する透過電子顕微鏡観察の結果でも、高頻度で出現して水で膨潤して劈開するスメクタイトの特徴を示す。結晶片が短冊状であることから、本形態がスメクタイトの本質的な形態の一つと同定される。

スメクタイトは水を加えて膨潤させると層間が乖離して薄層になったり特徴的な形態を示す。薄層の個々の観察は後述する。図2.11、2.12、2.13の三枚組の図は、合成試料を真鍮の研磨面に載せ、純水を一滴注ぎ試料を被覆してそのまま空气中で乾燥させた後、走査型電子顕微鏡で観察したものである。(図2.11は比較的低倍率で観察したもので、数十ミクロンの平板状の結晶が水に膨潤して劈開し、乾燥に際してトランプのカードがずれて積み重なったような形態を良くしめしている。その結晶片の下部を拡大したのが図2.12であり観察された薄いシート状の辺(結晶の右下、下向きの三角形形状)を筆写したのが図2.13である。膨潤したスメクタイトが結晶の端で薄く剝離しかかり、その後の乾燥で再度平板を構成する際に水の擾乱で元に復さ

ず乱れたままになっているのが良く解かるであろう。取り扱いの悪い辞書の端のページが捲れたまま圧着された様子と類似している。薄層端の相互の方位関係に特段の規則性がないので結晶学的積層ではなく、いわゆる「ターボストラティック」な性質を示している。

同じ部位を視角を変えて拡大して観察したのが図2.14である。如何に柔軟で薄い層であるかが見て取れよう。厚さを直接計測できないが、何枚か様々な枚数のページと一緒に畳込まれていて、それぞれ厚さは数十～数ナノメートルと推定される。結晶構造の層が約1ナノメートルであるので数層～単層に乖離している。電子線は多重に重なった下位のシートの屈曲を透かして見せると共に、二つの線(例えば、シートの辺と下位の折れた線)が交差するところでは、干渉効果と解釈されるコントラストの変化が観察され層の薄さを示している。総じて薄絹の生地のように薄く剝離すれば珪酸塩の無機結晶がこれほど柔軟であることは驚きに値する。

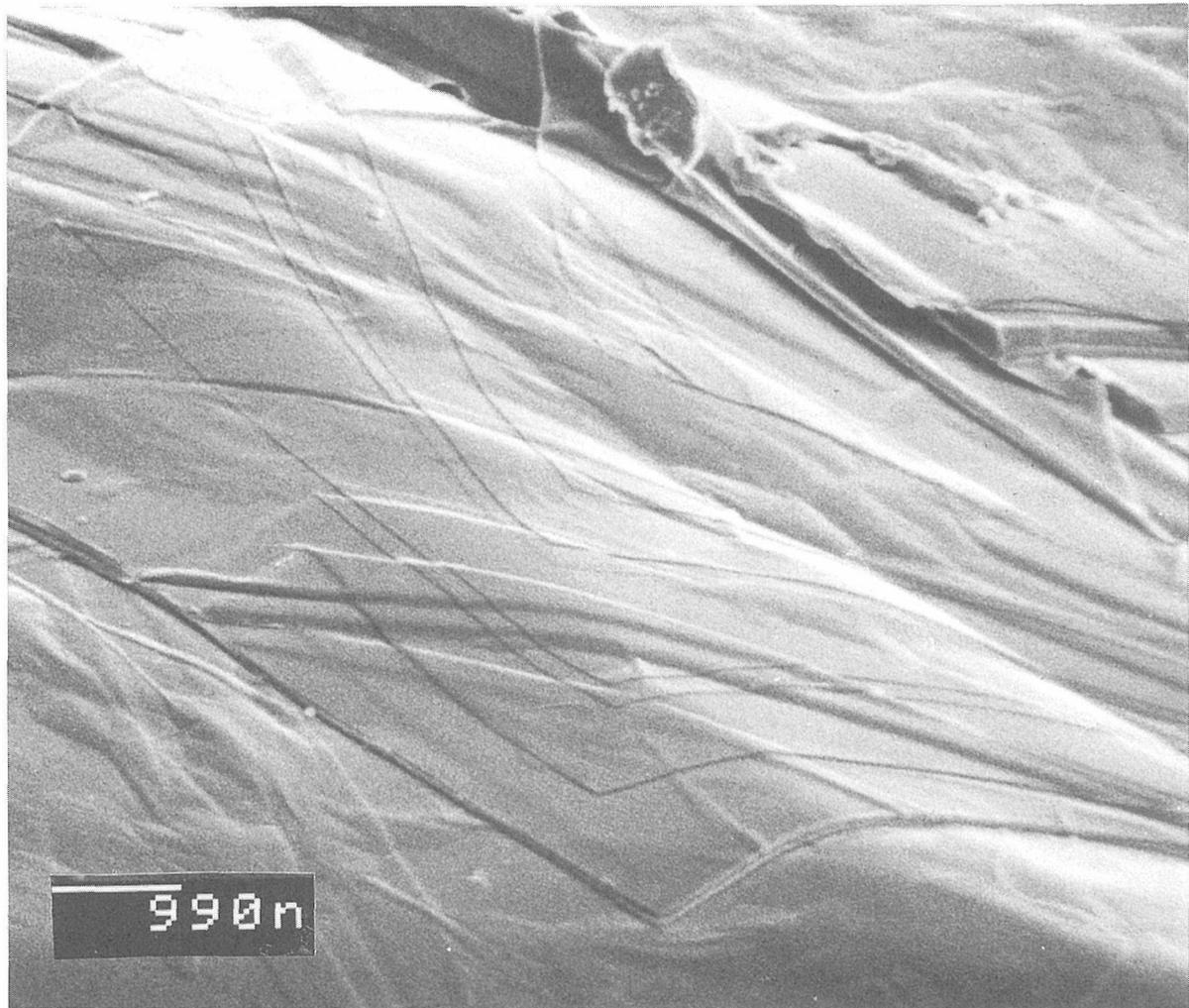


図2.14

スメクタイト結晶対称性の低下

試料の一部を透過電子顕微鏡用の銅網上に載せ、水滴で覆って放置すると、スメクタイトの結晶は水を吸って膨潤し、劈開して電子線が透過可能な薄膜状になる。多数の観察のうち典型的な数葉の電子顕微鏡像とその回折像を図2.15, 2.16, 2.17に示す。図2.15は有機質の試料支持膜がはっきり透けて見えるほど薄いリボン状の剥離片で、乾燥に際して一部は不規則に折り重なっている。折り重なった部分を展開して母体となった結晶の大きさを推定すると数十マイクロンはあったであろう。SEM像(図2.11)の結晶と類似したものと推定される。添付した右上図は、折り重なっていない部分の制限視野回折像でhk0の斑点は均質な六回対称を示している。畳重なった部分は勿論、ターボストラティックな構造と同じく多数のシートが回転したとして説明できるリング状の回折像を示す(右下図)。

図2.16は最も頻度高く観察される形態で薄い短冊状と表現出来るであろう。SEM像(図2.14)に既に示した形態と同じである。スメクタイトの構造であろうと一般に信じられている六回対称の構造とは符合しな

い形態であるが、水に膨潤して剥離する性質は紛れもなくスメクタイトであり、またレクトライトと呼ばれる雲母とスメクタイトの中間の物質(混合層鉱物)には類似の形態が知られているのであながち不自然ではない。むしろ次に述べる観察事実も含めると、この形態が結晶の最も基本的な形態であると考えられる。本図の長軸は a^* 軸に平行である。添付した電子線回折像に示す通り、逆格子網面は完全な六回対称であっても強度分布は低下して同対称を失っている。電子線回折像における強度分布は電子線の動力学的現象に依存して大きく変わるので注意を要するが、電子顕微鏡像やそのコントラストから推定して本図の結晶片は明らかに前図の結晶片より厚い。定性的ではあるが六回対称を示す回折像は前図のように極端に薄く剥離したと推定される二次元状の結晶片についてのみ観察されるので六回対称の二次元層が積層して三次元結晶になった時、単斜または三斜晶系の結晶になるのではないかとの推定が成り立つ。

図2.17は一見して六角板状の結晶片に見える稀な観察例である。本節の最初のSEM像(図2.11)に示し

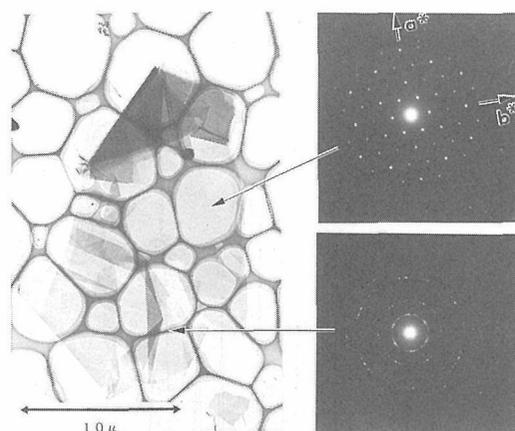


図2.15

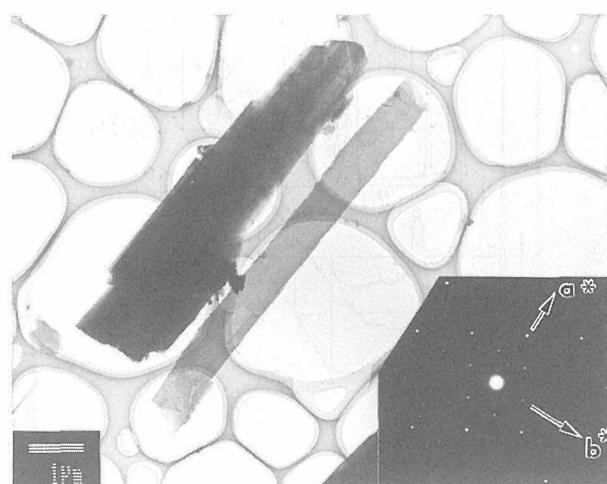


図2.16

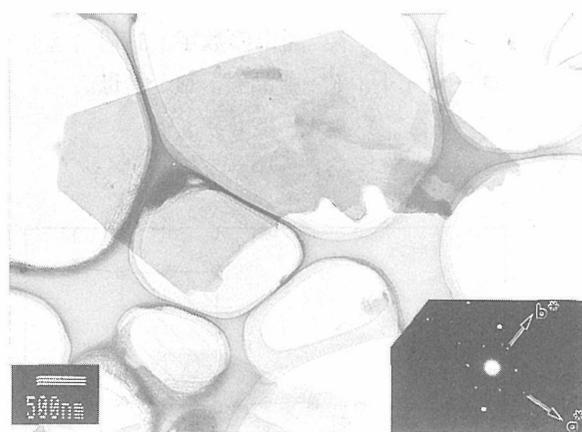


図2.17

た結晶の例に相当しよう。本像を詳細に観察すると平板の内部に a^* 軸に平行 (図の左上から右下) な僅かなコントラストが観察され、同平板は短冊状の結晶が長軸を揃えて平行連晶したものであることがわかる。制限視野回折像も六回対称を消失している。従って急速な冷却条件下で、もともと含水珪酸塩熔融体中にあった二次元短冊状のスメクタイト組成の原子団が積層して短冊状の結晶として成長する際に複数の結晶が同時に成長して平行連晶し、その最外縁が見掛け状六

角形をとったものと解釈される。六角形になる理由は二次元の結晶構造に由来しよう。

おわりに

対称や結晶構造に関する詳細はX線単結晶法による解析が果たされなければ最終的な結論は得られないが、本研究で得られた新しい知見の数々はこれまでの関連研究者の常識を大きく覆すものであった。また水に膨潤して乖離したスメクタイトのシートの薄絹の生地のような性質、その二次元性あるいは結晶成長の機構は、スメクタイトが基本的には二次元の原子団、巨大分子であって三次元の「結晶」は一種の分子性結晶ではないかという可能性を示唆している。その観点から類縁の粘土鉱物群を見るとアモルファスと見做されている一群の粘土鉱物の中にはゼロ次元 (小球状) や一次元 (繊維状) のものが知られている。それらを含めて珪酸塩巨大分子として見直す必要のあることを走査型および透過型電子顕微鏡の観察結果は示している。

2.3.2 スメクタイト結晶の膨潤挙動¹⁾

2.3.2.1 はじめに

天然に産するスメクタイトの膨潤挙動は種々の相対湿度下 (RH) で詳しく調べられている^{2),3),4),5),6)}。その底面間隔は層間水分子層の関数であり、相対湿度の増加に伴い連続的に増加することはよく知られている。Na-スメクタイトに対しては、4種の水和状態が報告されており、その底面間隔の値は10.0 Å, 12.4 Å, 15.6 Å及び18.8 Åである。各々の状態はスメクタイトの層間に0, 1, 2及び3層の水分子層がインターカレーションした状態と解釈されている。さらに各水和状態の移行過程においては、複雑な挙動 (非整数底面反射・非対称底面反射・長周期底面反射^{2),3)}) が報告されている。これらの現象は種々の混合層構造の形成・層電荷の不均質分布等^{4),6)} によると解釈されている。

2.1に述べたように天然に産するスメクタイトは微粉末の集合体であり、低結晶質である。従ってその詳細な結晶構造 (層電荷の位置・層電荷量など含めて) を決定することは非常に困難である。従って上記の解釈・スメクタイトの本質的膨潤挙動を明らかにするためにも単結晶スメクタイトの合成が鍵であると考えてきた。

2.2で報告したように、スメクタイトの生成条件としては常識外の地球マントル条件・人工ダイヤモンドの合成条件に相当する超高圧・高温下で、スメクタイ

ト結晶（制限視野電子線回折レベルでの）の合成にはじめて成功している。ここではこのスメクタイト結晶の膨潤挙動を相対湿度制御下での粉末X線回折法で調べた。その結果、スメクタイト結晶の膨潤挙動は、従来報告されている通常のスメクタイトの膨潤挙動と比較して、結晶としての特徴的な挙動を示すことが明らかになった。

2.3.2.2 実験

スメクタイト結晶は、2.2.2で示した方法により、5.5 GPa, 1400°C～1500°Cの条件で30分間保持後、急冷除圧して合成した。

合成試料は、粉末X線回折法を用いて同定した。その結果、高压高温鉱物であるコーサイト・ひすい輝石・藍晶石・雲母に加えて、エチレングリコール飽和処理により16.7 Åに膨潤するスメクタイト結晶が共存した。スメクタイト結晶の半価巾は、通常のスメクタイトの値の1/3以下であり、共存する他の結晶の値に等しい。さらに電子顕微鏡観察の結果、スメクタイト結晶は制限視野電子線回折レベルの単結晶であることを確認した。走査型電子顕微鏡付属のエネルギー分散型分析装置を用いて分析したスメクタイト結晶の元素モル比は、定性的にはNa-モンモリロナイトの値に一致した。

スメクタイト結晶の膨潤挙動の測定には、X線回折用相対湿度制御装置 (ReCX)⁵⁾を用い、スメクタイト結晶の底面反射を10%RH間隔で測定した。

2.3.2.2 結果

相対湿度制御下におけるスメクタイト結晶のXRDパターンを図2.18に、スメクタイト結晶の底面間隔の相対湿度依存性を図2.19に示した。スメクタイト結晶の底面間隔は、相対湿度の増加に伴い明確に階段状に増加する（図2.19）。0～100%RHにおいて、3種類の水和状態（底面間隔は、10.0 Å, 12.4 Å及び15.2 Åであり、それぞれが0, 1及び2分子水層状態に対応する）を観測したが、その中間状態は認めなかった。0分子水層状態は、0～20%RHで生じた。30%RHでは、1分子水層状態が少量の0分子水層状態と共存した。40～50%RHでは、1分子水層状態が単独で存在した。60～80%RHでは、1分子水層状態と2分子水層状態が共存し、相対湿度の増加に伴い12.4 Åのピークの積分強度は減少するが、15.2 Åのピークの積分強度は増加した。90～100%RHでは2分子水層状態のみを認めた。

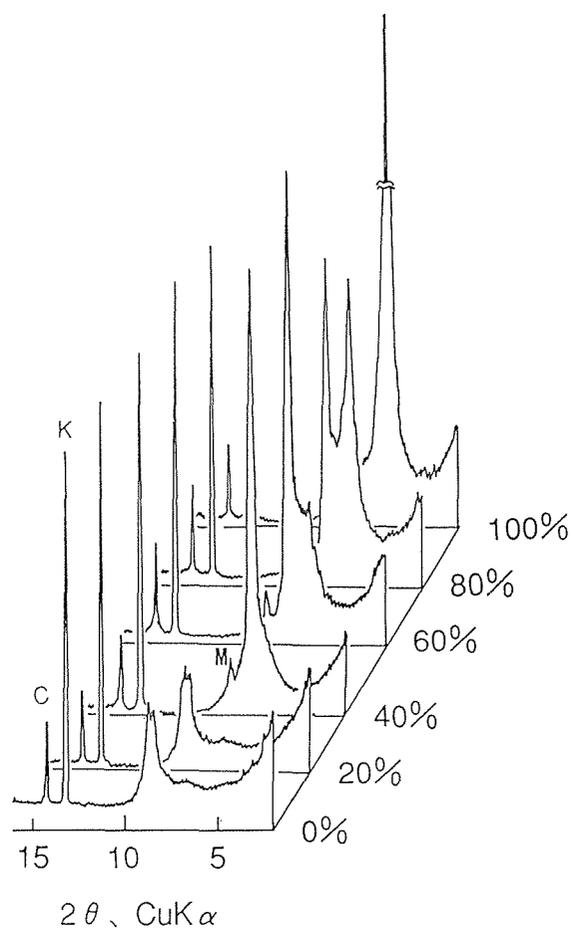


図2.18 相対湿度制御下におけるスメクタイト結晶のXRDパターン¹⁾。図中の数字：d-値 (Å)。C：コーサイト。K：藍晶石。M：雲母。

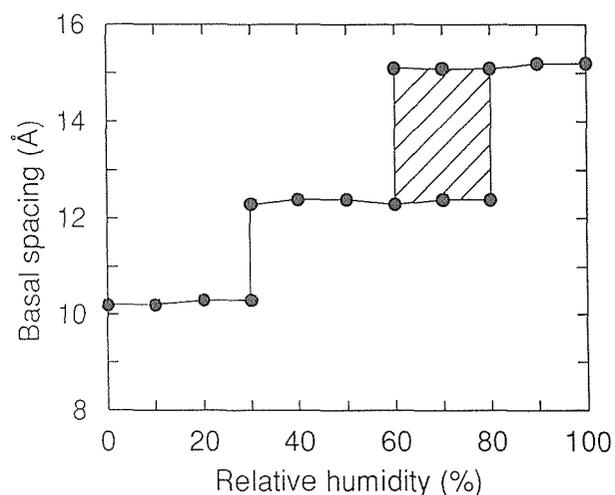


図2.19 スメクタイト結晶の底面間隔の相対湿度依存性¹⁾。

2.3.2.4 考察

スメクタイト結晶の相対湿度依存性は、図2.19に示したように非常に明確で理解しやすい。しかし通常の天然に産するNa-スメクタイトでは、先に述べたようにその底面間隔は、相対湿度の増加に伴って徐々に増加する。一つの水和状態から他の水合状態の移行する時、非整数・非対称の底面反射が観察される。これは2つの水合状態の混合層構造と考えられ、珪酸塩層の電荷の不均質分布によって生じると解釈されている。一方今回のスメクタイト結晶の挙動は、熱力学観点からまさしくRHを変数とする2相共存領域を有する1次相転移である。従ってスメクタイト結晶の珪酸塩層内の電荷分布は、通常の3次元結晶と同程度に規則的・均質と考えざるを得ない。

スメクタイト結晶の100%RHでの膨潤状態が2分子水層状態であるのに対し、通常のNa-スメクタイトでは3分子水層状態である。この事はスメクタイト結晶が3次元周期性を有するために、珪酸塩層と層間陽イオンとの結びつきが通常のNa-スメクタイトに対して静電的に強い事を示唆している。エチレングリコール飽和処理後のスメクタイト結晶の底面間隔値(16.7Å)が通常のNa-スメクタイトの値(17.0-17.3Å)より小さいことは上の解釈を支持している。

参考文献

- 1) Yamada, H., Nakazawa, H., Hashizume, H., Shimomura, S. and Watanabe, T. (1994) Hydration behavior of Na-smectite crystals synthesized at high pressure and high temperature : Clays & Clay Minerals, 42, 77-80.
- 2) MacEvan, D. M. C. and Wilson, M. J. (1984) Interlayer and Intercalation Complexes of Clay Minerals : In Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, G. W. Brindley and G. Brown, eds., Mineralogical Society, London, 197-248.
- 3) Moore, C. M. and Hower, J. (1986) Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite : Clays & Clay Minerals, 34, 379-384.
- 4) Iwasaki, T. and Watanabe, T. (1988) Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectite : Clays & Clay Minerals, 36, 73-82.
- 5) Watanabe, T. and Sato, T. (1988) Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions : Clay

Science, 7, 129-138.

- 6) Sato, T., Watanabe, T., and Otsuka, R. (1992) Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites : Clays & Clay Minerals, 40, 103-113.
- 7) Brindley, G. W. (1984) Order-Disorder in Clay Mineral Structure : In Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, G. W. Brindley and G. Brown, eds., Mineralogical Society, London, 125-195.
- 8) Güven, N. (1988) Smectite : In Hydrous Phyllosilicate (exclusive of micas), Reviews in Mineralogy 19, S. W. Bailey ed., Mineralogical Society of America, Washington, 497-559.

2.4 スメクタイト結晶の生成機構¹⁾

2.4.1 はじめに

2.1節において、スメクタイト結晶の生成には、圧力3GPa、温度1000℃の条件が、必要であることを述べた。この条件は、先に述べたように、含水珪酸塩メルトを生成する条件に等しい。従ってスメクタイト結晶は含水珪酸塩メルトの急冷時に生成する準安定相である可能性が高い事を指摘した。

本節においては、スメクタイト結晶の準安定を明かにするために、その生成の冷却速度依存性を2種類の高圧高温装置を用いて調べた。

2.4.2 実験

出発物質としては、2.2節と同様に、理想無水モンモリロナイト組成のガラスを水熱条件下(325℃, 100MPa, 10日)で処理して得た合成Na-モンモリロナイトを用いた。

実験は無機材質研究所で開発されたフラットベルト型高圧装置(FB30H: シリンダー口径32mm)²⁾及び岡山大学地球内部研究センター既設の一軸式分割球装置³⁾を用いて行った。

フラットベルト型高圧装置(FB30H: シリンダー口径32mm)を用いた実験は、2.2節と同様に行った。上記出発物質と蒸留水とを固液比3:1で白金管(外径6mm, 肉厚0.25mm, 長さ約10mm)に封入した。ついで図2.5に示した試料構成を作製し、圧力5.5GPa、温度1500℃の“超高压高温水熱条件”下で30分間保持した後に、図2.20に示した3種類の冷却過程に従って処理した:(A)加熱電源を切ることにより試料を急冷する。(B)加熱用電力をコントローラーを用いて一定速度で減少させることにより、試料を一定速度で

室温まで冷却する。(C) 加熱用電力コントローラーを用いて、試料を一定速度で特定の温度まで冷却した後急冷する。

一軸式分割球装置を用いた実験は、以下のように行った。出発物質と蒸留水とを固液比 3 : 1 で白金管 (外径 3 mm, 肉厚 0.15 mm, 長さ約 5 mm) に封入した後、図 2.21 に示した試料構成を作製し、圧力 5.5 GPa, 温度 1500 °C の“超高压高温水熱条件”下で 15~20 分間保持した後に図 2.20 に示した (A) 及び (B) の冷却過程に従って処理した。

実験生成物は、粉末 X 線法を用いて同定した。

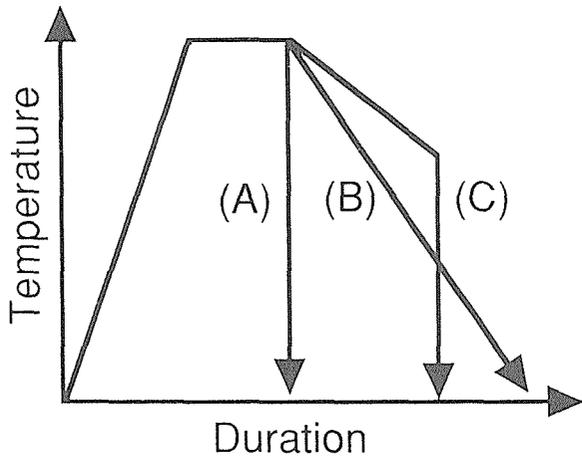


図 2.20 冷却過程の模式図。A : 急冷。B : 一定速度での冷却。C : 一定速度で冷却後急冷。

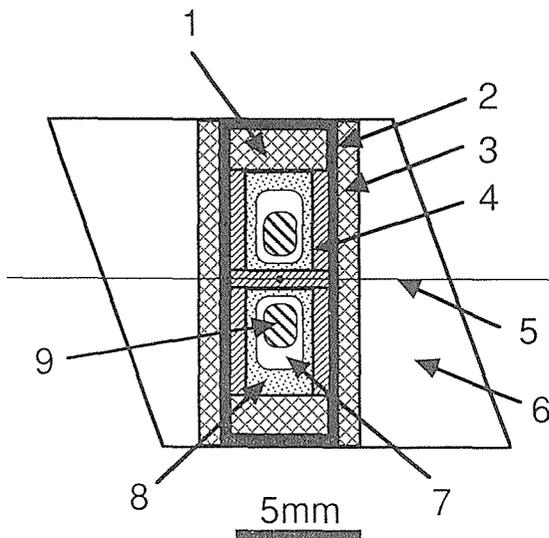


図 2.21 一軸式分割球装置用試料構成¹⁾。1 : ジルコニア棒, 2 : グラファイト製ヒーター, 3 : ジルコニア製スリーブ, 4 : BN製スリーブ, 5 : 熱電対, 6 : 圧力媒体 (マグネシア), 7 : 白金カプセル, 8 : 圧力媒体 (NaCl-ZrO₂(10wt%)), 9 : 試料。

2.4.3 結果

2.4.3.1 フラットベルト型高压装置による生成物

急冷過程 (A) では、エチレングリコール飽和処理後に 16.7 Å に膨潤するスメクタイト結晶が、多量のコーサイト及び少量の藍晶石・ひすい輝石と共存した (図 2.22)。毎分 150 °C の推定冷却速度で室温まで冷却した過程 (B) の場合には、少量のスメクタイト結晶が、コーサイト・藍晶石・ひすい輝石と共存した。毎分 150 °C の推定冷却速度で室温まで冷却した場合には、スメクタイト結晶は得られず、主成分相としてコーサイト、副成分相として藍晶石・ひすい輝石・単斜頑火輝石を得た (図 2.23)。上記の推定冷却速度は、加熱時に校正した電力-温度関係より見積もった。冷却過程 (C) としては、以下の 2 種の実験を行なった。

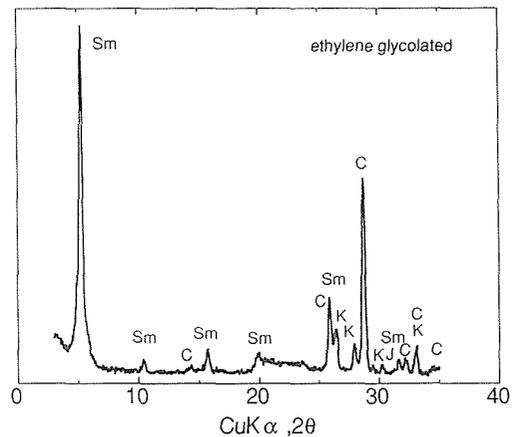


図 2.22 フラットベルト型高压装置による急冷生成物の XRD パターン (エチレングリコール処理)¹⁾。Sm : スメクタイト結晶。C : コーサイト。K : 藍晶石。J : ひすい輝石。

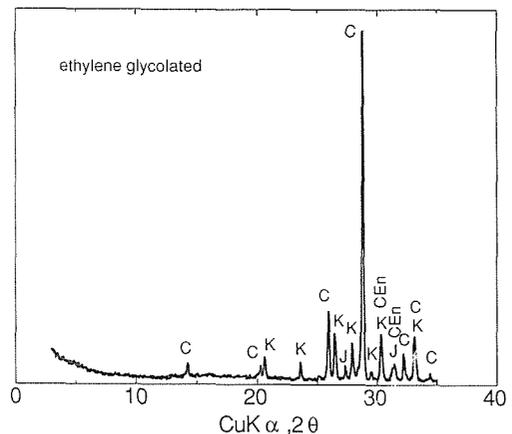


図 2.23 フラットベルト型高压装置による徐冷生成物の XRD パターン (エチレングリコール処理)¹⁾ C : コーサイト。K : 藍晶石。J : ひすい輝石。CEn : 単斜輝石。

試料を毎分100℃の推定冷却速度で1000℃まで冷却した後、急冷した。この場合には、少量のスメクタイト結晶が、コーサイト・藍晶石・ひすい輝石と共存した。この結果は、2.2節で述べた、試料を圧力5.5GPa、温度1000℃で処理した後に急冷した結果と一致している。試料を毎分100℃の推定冷却速度で800℃まで冷却した後、急冷した場合には、スメクタイト結晶は得られず、主成分相としてコーサイト、副成分相として藍晶石・ひすい輝石・単斜頑火輝石・緑泥石を得た。この結果は、2.2で述べた、試料を圧力5.5GPa、温度800℃で処理した後に急冷した結果と一致している。

2.4.3.2 一軸式分割球装置による生成物

急冷過程 (A) では、多量のスメクタイト結晶が、極少量のコーサイト・藍晶石・ひすい輝石・ガラスと共存した (図2.24)。毎分1500℃及び500℃の推定冷却速度で室温まで冷却した過程 (B) の場合には、スメクタイト結晶が、単一相もしくは、少量のコーサイト・藍晶石・コランダムと共存した。毎分200℃の推定冷却速度で室温まで冷却した場合には、主成分相としてコーサイト、藍晶石・コランダムを、副成分相としてスメクタイト結晶を得た。

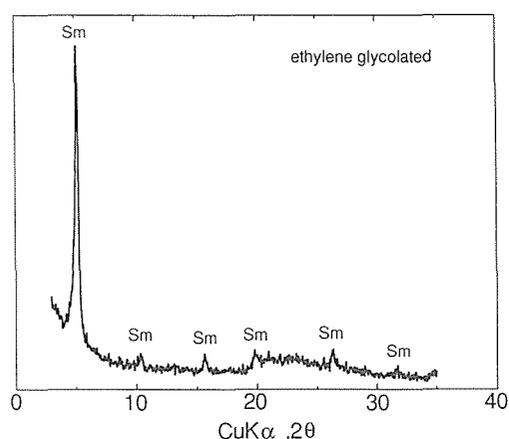


図2.24 一軸式分割球装置による急冷生成物のXRDパターン (エチレングリコール処理)¹⁾。Sm: スメクタイト結晶。20-30度付近に見られるブロードピークは、急冷ガラスによる。

2.4.4 考察

2.4.3.1及び2.4.3.2で示したように、スメクタイト結晶の生成は冷却速度・冷却過程に明らかに依存している。

一般的に言って、2種類の高圧装置を用いて試料を処理した場合、特にその冷却過程を詳細に比較するこ

とは簡単ではない。しかし定性的には2種類の高圧装置での冷却速度の比較は以下のように可能である。

フラットベルト型高圧装置を用いた場合、試料は多量の断熱材 (パイロフィライト・ジルコニア板) で囲まれており、さらに発熱体であるグラファイトヒーターの大きさは一軸式分割球装置に比較して大きい (図2.5及び図2.21)。従って試料内部の温度勾配は、先の報告^{4), 5)}のように10℃/mm以下と非常に小さい。以上のことより、試料の冷却速度は加熱時に校正した電力-温度関係より見積った値より小さいと考えられる。

一軸式分割球装置を用いた場合、試料は少量の断熱材で囲まれており、さらにそれらは直接超合金製のアンビルに接している。従って試料内部の温度勾配は、先の報告^{6), 7)}のように200℃/mm程度と大きい。以上のことより、一軸式分割球装置を用いた場合の冷却時の熱の逃げ、すなわち試料の冷却速度は、フラットベルト型高圧装置を用いた場合に比較して大きいと考えられる。この議論は、ある種の珪酸塩に対しては、一軸式分割球装置を用いた場合には珪酸塩メルトの急冷によりガラスを回収できるが、フラットベルト型高圧装置を用いた場合不可能であったことと矛盾しない⁸⁾。

以上の議論を考慮すると、急冷過程 (A) 及び冷却過程 (B) における結果は以下のように解釈できる。スメクタイト結晶は、一軸式分割球装置を用いた場合毎分500℃以上という速い冷却速度で室温まで冷却した過程において生成できる。フラットベルト型高圧装置を用いた場合には、加熱電源を切ることにより試料を急冷した場合にのみ同様の結果が得られた。以上のことは、スメクタイト結晶は試料を急速に冷却した場合にのみ得られるということを証明している。冷却過程 (C) における結果は、スメクタイト結晶の生成にとっては、試料を融解温度以上から急冷することが必要であり、融解温度以上の領域での冷却速度は本質的な要素でないことを示している。本研究においては、融解温度は精密に決定していないが、先に示した1000℃という値は高圧高温下で水が過剰に存する場合の同様な化学組成を有する珪酸塩の融解温度と調和的である⁹⁾。以上の結果より、スメクタイト結晶はモンモリロナイト組成を有する含水珪酸塩メルトを急速に冷却した場合にのみ得られる準安定相である事が明らかとなった。

文献

- 1) Yamada, H., H. Nakazawa, and E. Ito. 1995. Cooling rate dependency of the formation of smectite crystals from high-pressure and high-temperature hydrous melt. *Clays & Clay Minerals*, 43. (in press).
- 2) Yamaoka, S., M. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa, T. Taniguchi, H. Sei, and O. Fukunaga, 1992. Development of belt type high pressure apparatus for material synthesis at 8GPa. *J. High Pressure Inst. Japan*, 30, 249-258 (in Japanese with English abstract).
- 3) Ito, E., E. Takahashi, and Y. Matsui. 1984. The mineralogy and chemistry of the lower mantle : an implication of the ultrahigh-pressure phase relations in the system MgO-FeO-SiO₂. *Earth Planet. Sci. Letters*, 67, 238-248.
- 4) Yoshikawa, T., S. Yamaoka, M. Akaishi, H. Kanda, O. Mishima, T. Osawa, and O. Fukunaga. 1988. Temperature distribution in specimen of belt type high pressure apparatus. *J. High Pressure Inst. Japan*, 26, 3-10 (in Japanese with English abstract).
- 5) Kanda, H., M. Akaishi, and S. Yamaoka. 1990. Morphology of synthetic diamonds grown from Na₂CO₃ solvent-catalyst. *J. Cryst. Growth*, 106, 471-475.
- 6) Takahashi, E., H. Yamada, and E. Ito, 1982. An ultrahigh-pressure furnace assembly to 100 kbar and 1500°C with minimum temperature uncertainty. *Geophys. Res. Letters*, 9, 805-807.
- 7) Ito, E. and E. Takahashi. 1989. Postspinel transformations in the system Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ and some geophysical implications. *J. Geophys. Res.*, 94, 10637-10646.
- 8) Kanzaki, M. (personal communication).
- 9) Wyllie, P. 1979. Magmas and volatile components. *Am. Mineral.*, 64 : 469-500.

3. スメクタイトと有機物の諸反応

3.1 はじめに

無機化合物であるにも拘わらずスメクタイトが有機物とさまざまな反応をすることは本物質の魅力の一つである。さらにそれが現在も地球表層に在って人間を含む動植物の輪廻に深く関わっているので研究対象としての魅力は増幅される。これまでの材料研究は、より高機能、より低コストの素材の開発に腐心しその材料の生産過程或いは廃棄過程で生ずる地球環境への影響を次世代以降の宿題に残して来たが、最近はその反省に立って材料の地球環境親和性も若干の関心を魅くようになって来た。現在の経済-社会システムのままではコスト競争が激しく地球環境親和素材が全面的に流布することは難しいとしても、将来は同親和性をもっと強い要請を受けるようになるのでスメクタイトおよびその有機複合体の研究は今後ますます重要になるものと考えられる。その重要性に鑑み、「地球環境親和素材としての粘土鉱物の研究」として別途取り上げたので本報告書ではその成果は割愛する。

一方、微細な天然のスメクタイトは火山灰や火成岩の風化で生成するので45億年の地球史の中でも早くから地球表層物質であったことは容易に推定される。最近イスラ（グリーンランド）で発見された地球最古の岩石中にもスメクタイトなど粘土鉱物を主成分としたであろう変成岩が含まれている。現在の生態系である地球表層にあって有機化合物と容易に多様な反応をする物質が生命の発生に至る化学進化のプロセスに無縁であった筈はない。また無縁でないとすればそのメカニズムは、生物の関与しない蛋白質や多糖類の合成機構であってその解明は将来の非生物的食糧合成につながる研究である。その種の研究は有機/無機あるいは生物/非生物など科学的専門領域の境界にあって手掛けられて来なかった所であるので、無機物質科学を専門とする本研究グループが無機側からアプローチした。

本章はそれらの研究成果を中心に、有機/スメクタイトおよび類縁化合物である雲母の諸反応の研究成果を記述する。

3.2 アラニンと共存するスメクタイトの高圧相変化

3.2.1 はじめに

天然ではスメクタイトは昇温によりスメクタイト/

雲母混合層鉱物に変化し、さらに雲母に変化する¹⁾⁻³⁾。またゼオライトは、クリロプチロライトからアナルサイム、そしてアルバイトへと、鉱物の変化がおこる⁴⁾⁻⁷⁾。多くの研究者がこれらの鉱物の変化について水や、アルカリイオン、温度、圧力の影響を実験的に調べている^{4),8)-13)}。しかし、天然では生物起源のアンモニウムイオンを含んだ鉱物があり¹⁴⁾⁻¹⁹⁾、有機物を加えた系でのスメクタイトの変化を調べる必要がある。

この章においてはスメクタイトとアミノ酸を共存する条件で高圧下でのスメクタイトの変化を調べた。

3.2.2 実験

出発試料は天然産のモンモリロナイト（クニピア-F、クニミネ工業）と試薬のアラニン（シグマ）を4：1の割合での混合物である。出発試料（150mg）は金のチューブに封入した。比較のために、水を15mgくわえたものも用意した。高圧実験は水熱合成装置を用い、圧力は100MPa、温度は室温から500℃で50℃おきに行なった²⁰⁾。回収した試料は粉末X線回折装置で、試料を配向していない状態、配向させた状態、エチレングリコール処理したものを測定した。SEMにより組織観察を行った。さらに、試料を水簾し、2 μm以下のものを集め、それを配向した状態、エチレングリコール処理したものをX線回折装置で分析した。また、数回洗った試料を赤外分光計で分析を行なった。

3.2.3 結果

水を加えた系、加えない系において鉱物組み合わせは同じであった。それゆえに水の含まれていない系の結果を示す（表3.1）。いくつかの典型的なX線回折パターンを図3.1に示す。図3.2には水簾により得た試料の配向させたもの、エチレングリコール処理したもののX線回折パターンを示す。次にそれぞれの条件で合成された生成物について示す。

3.2.3.1 アラニン

出発試料であるアラニンは100℃まで安定に存在する（図3.1A, B）。150℃からアラニンのピークは減少しはじめ200℃以上ではなくなる。150℃以上ではガス

表3.1 水熱処理により得られた生成物

Temp °C	Time day	Phases
26	7	Na-Mnt, Ala
100	7	Na-Mnt, Ala
150	7	d.Na/NH ₄ -Mnt, Ala, G
200	10	d.Na/NH ₄ -Mnt, NH ₄ -Anl, G
250	9	d.Na/NH ₄ -Mnt, NH ₄ -Anl, G
300	8	d.Na/NH ₄ -Mnt, o.Na/NH ₄ -Mnt, NH ₄ -Anl, G
350	6	d.Na/NH ₄ -Mnt, NH ₄ -Anl, G
400	7	d.Na/NH ₄ -Mnt, o.NH ₄ -Mnt/NH ₄ -M, d.NH ₄ -Mnt/NH ₄ -M, NH ₄ -Anl, G
450	6	o.NH ₄ -Mnt/NH ₄ -M, d.NH ₄ -Mnt/NH ₄ -M, NH ₄ -M, NH ₄ -Anl, Ab, G
500	5	d.NH ₄ -Mnt/NH ₄ -M, NH ₄ -M, NH ₄ -Anl, Ab, Qz, uk, G

Na-Mnt, Na-モンモリロナイト. Ala, アラニン. d.Na/NH₄-Mnt, Na-モンモリロナイトとNH₄-モンモリロナイトの不規則型混合層鉱物. o.Na/NH₄-Mnt, Na-モンモリロナイトとNH₄-モンモリロナイトの規則型混合層鉱物. NH₄-Anl, NH₄-アナルサイム. NH₄-M, NH₄-マイカ. d.NH₄-M/NH₄-Mnt, NH₄-Mnt/NH₄-M, NH₄-モンモリロナイトとNH₄-マイカの不規則型混合層鉱物. o.NH₄-M/NH₄-Mnt, NH₄-モンモリロナイトとNH₄-マイカの規則型混合層鉱物. Ab, アルバイト. Qz, 石英. G, ガス. uk, 未知物質.

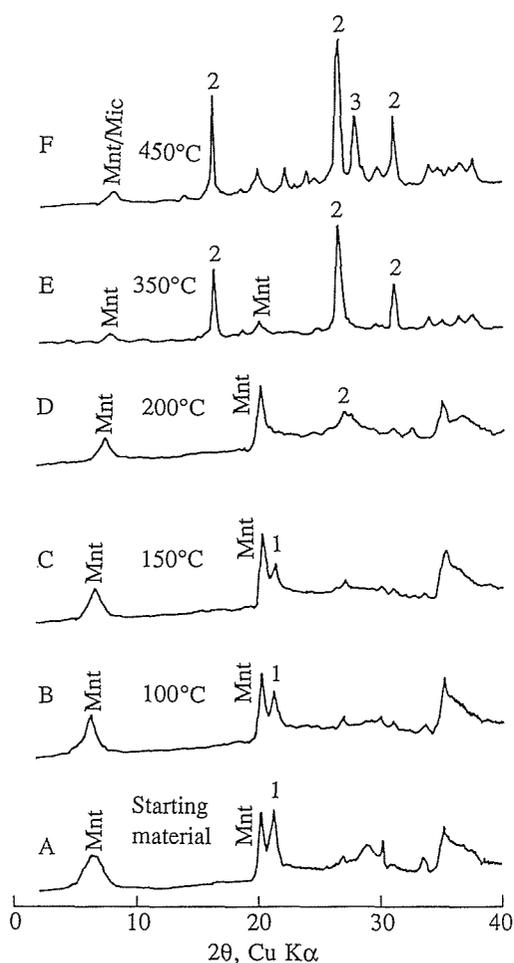


図3.1 典型的なXRDパターン。Mnt, モンモリロナイト。1, アラニン。2, アンモニウムアナルサイム。3, アルバイト。Mnt/Mic, モンモリロナイトとマイカの混合層鉱物。Mic, マイカ

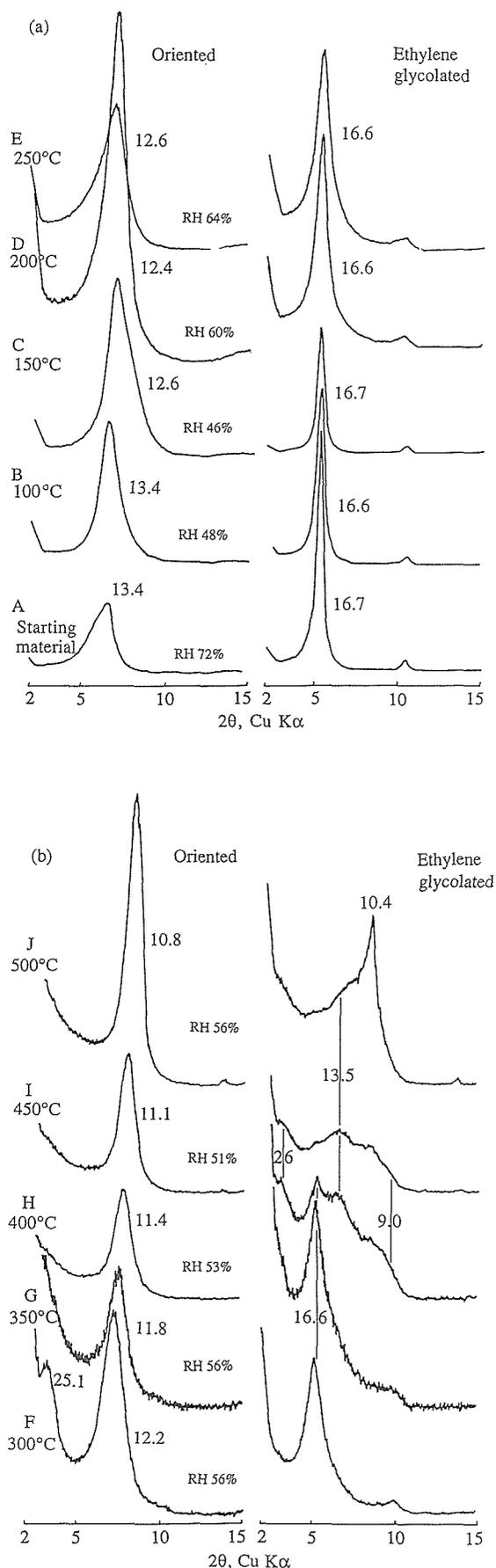


図3.2 それぞれの温度での詳細なXRDパターン。(a) 出発試料と100から250℃ (b) 300から500℃。左側, 配向状態。右側, エチレングリコール処理。RHは相対湿度。数字はd値。

が存在することから、アラニンは150℃以下でのみ安定である。

3.2.3.2 モンモリロナイト

モンモリロナイトは100℃まで変化はない(図3.2B)。湿度72%で、底面間隔は13.4Aであった。エチレングリコール処理をしたものは16.6Aになった(図3.2(a)B)。150から250℃で処理されたモンモリロナイトは底面間隔は約12.5A(44から64%RH)を示した。エチレングリコール処理をすると底面間隔は16.6Aになる(図3.2, (a), C,D,E)。300と350℃でモンモリロナイトの底面間隔は12.2と11.8Aに、エチレングリコール処理したものは16.3と16.6Aになる(図3.2. (b), F,G)。

底面間隔の減少は以下のように考えられる。Na-モンモリロナイトは56%RHで13.4Aの底面間隔を示す。またNH₄-モンモリロナイトは11.5Aを示す。それぞれエチレングリコール処理によって16.9と16.6Aになる。このことからNa-モンモリロナイトの層間のNaイオンがNH₄⁺イオンと不規則に置換し、底面間隔が小さくなった。IRの吸収では1400cm⁻¹あたりにNH₄⁺の吸収がある。このことは上述のことを支持している。300℃の試料においては25.1Aにピークがある(図3.2, (b), F)。これはNa-とNH₄⁺のモンモリロナイトが規則的に積層しているためである。

3.2.3.3 アンモニウムマイカ

500℃で10.8Aのピークは僅かにブロードであり、エチレングリコールで処理すると、10.4Aのシャープなピークと13.5Aのブロードなピークに分れる。10.4Aのピークはトーベライト(アンモニウムマイカ)である¹⁷⁾。500℃ではアンモニウムマイカとアンモニウムモンモリロナイト混合相とアンモニウムマイカが共存している。

3.2.3.4 規則型、不規則型アンモニウムモンモリロナイトとアンモニウムマイカ混合相鉱物

規則型アンモニウムモンモリロナイトとアンモニウムマイカの混合相鉱物は400と450℃で現われる。エチレングリコール処理により、26Aのピークがあらわれる(図3.2, (b), H, 右)。これはアンモニウムモンモリロナイト(16.6A)とアンモニウムマイカ(10.4A)が規則的に積層したピークである。003のピークはブロードであるが9Åに現われる。11.4Aのピークはアンモニウムモンモリロナイトとアンモニウムマイカの

不規則型の混合層鉱物とアンモニウムモンモリロナイトナトリウムモンモリロナイトの混合層鉱物、そしてアンモニウムモンモリロナイトとアンモニウムマイカの規則型混合層鉱物の002が11.4Aのピークとして重なっていると解釈した。

不規則型のアンモニウムモンモリロナイトとアンモニウムマイカの混合層鉱物は400, 450, 500℃に現われる。低温から高温になるにしたがって、アンモニウムモンモリロナイトが多い混合層鉱物からアンモニウムマイカが多い混合層鉱物へと変化する。

3.2.3.5 アンモニウムアナルサイム

アンモニウムアナルサイムは200℃以上で存在する(図3.1, DからF)。d値と回折強度は表3.2に示した。

表3.2 X線回折データ (A) 350, (B) 450℃, アナルサイム, アンモニウム—アナルサイム, アルバイト

(A) 350 Cproduct		NH4-Anl		Anl		(B) 450 Cproduct		NH4-Anl		Ab	
d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
11.1	9					10.7	10				
5.51	69	5.54	90	5.58	90	6.36	3			6.39	20
5.46	47									5.94	2
4.76	7	4.81	30	4.84	36	5.49	72	5.54	80		
4.45	14					4.77	4	4.81	30		
		3.63	10	3.66	22	4.46	23				
3.39	86	3.39	100	3.42	100	4.00	19			4.03	16
3.37	100									3.86	8
3.02	5	3.02	10			3.73	14			3.78	25
2.88	47	2.89	60	2.92	80					3.68	20
2.75	2									3.66	16
2.65	13	2.66	10	2.68	34	3.61	8			3.63	10
2.57	8									3.51	10
2.47	11	2.49	30	2.50	30					3.48	2
2.39	10	2.40	10	2.42	20	3.38	100	3.39	100	3.38	8
2.20	5	2.20	20	2.22	18	3.19	48			3.20	100
2.14	2			2.16	4					3.15	10
				2.11	5	3.00	8	3.02	10		
				2.02	4					2.96	10
				1.94	5					2.93	16
1.88	7	1.88	20	1.90	22	2.87	52	2.89	60	2.87	8
				1.86	15					2.84	2
1.84	4			1.83	1					2.79	2
				1.74	38	2.64	15	2.66	10	2.64	6
1.72	14			1.71	12	2.57	15			2.56	8
1.67	4			1.68	13					2.54	2
				1.66	6	2.50	15	2.49	30	2.51	2
1.58	2			1.59	12					2.50	6
1.49	2			1.49	4	2.46	13			2.46	6
				1.48	7					2.44	4
				1.46	2					2.43	2
								2.40	10	2.41	2
										2.39	4
										2.32	4
										2.28	2
										2.19	4
						2.18	6	2.20	20	2.13	8
										2.12	6
										2.08	2
										2.04	2
										2.00	2
										1.98	4
										1.93	2
						1.87	8	1.88	20	1.89	8
						1.83	8				
						1.77	5				
						1.71	16	1.72	40		
						1.57	3	1.57	4		
						1.50	5				

NH4-Anl: アンモニウム-アナルサイム Anl: アナルサイム Ab: アルバイト

1) Barrer and Denny (1961)²⁵⁾

2) Sheppard and Gude (1973)²⁶⁾

3) Smith (1956)²⁷⁾

3.2.3.6. アルバイト

アルバイトは450と500℃で現われる (図3.1F)。水を加えた場合には400℃でも現われる。表3.2 (B) に450℃の X 線回折データを示した。

3.2.4. 検討

3.2.4.1. 有機分子と共存するスメクタイトの変化

図3.3に温度の変化に伴う鉱物の相変化を示した。比較のためにモンモリロナイト-水系の層変化も示した。この研究ではナトリウムモンモリロナイト/アンモニウムモンモリロナイトや、アンモニウムマイカ/アンモニウムモンモリロナイト、アンモニウムアナ

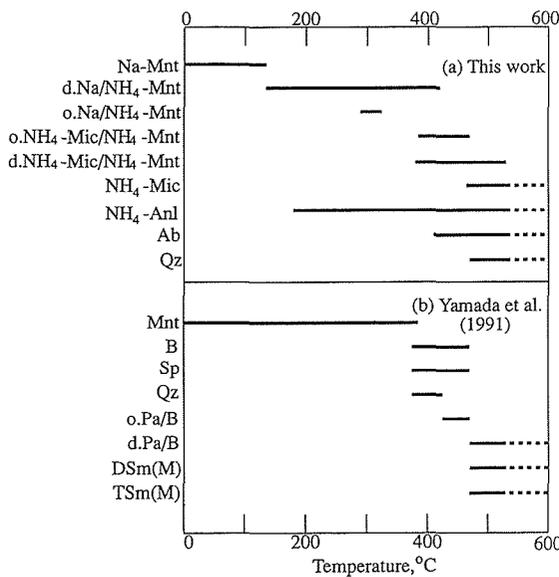


図3.3 それぞれの温度での相を示した模式図。(a) 本研究 (b) Yamada et al. (1991)。Na-Mnt, ナトリウムモンモリロナイト。Ala, アラニン。NH₄-Mnt, アンモニウムモンモリロナイト。d. Na/NH₄-Mnt, 不規則型ナトリウム-アンモニウムモンモリロナイト o.Na/NH₄-Mnt, 規則型ナトリウム-アンモニウムモンモリロナイト o. NH₄-Mnt/NH₄-Mic, 規則型アンモニウムモンモリロナイトアンモニウムマイカ。d. NH₄-Mnt/NH₄-Mic, 規則型アンモニウムモンモリロナイトアンモニウムマイカ。NH₄-Anl, アンモニウムアナリサイム。NH₄-Mic アンモニウムマイカ Ab, アルバイト Qz, 石英 B, バイデライト Sp, サポナイト o.Pa/B and d. Pa/B 規則型, 不規則型のパラゴナイト バイデライト, DSm (M), デイオクタヘドラルスメクタイト TSm (M), トリオクタヘドラルスメクタイト。

サイムが新しく合成されている。山田ら (1991)¹³⁾ との比較ではバイデライトやサポナイトが現われているが、本研究ではあらわれない。本実験での系は天然の鉱物の相変化に近い。天然の続成作用による鉱物の変化と本研究の比較を行なった模式図を図3.4に示す。図3.4の天然系の鉱物の変化と本研究の結果では構成鉱物の生成順序はスメクタイト→混合層鉱物→マイカ。アナリサイム→アルバイトで同じである。しかしながら生成される温度が異なっている。アンモニウムモンモリロナイトからアンモニウムアナリサイムの合成では、2 MPa, 240℃で150日間保持した場合と50日間保持した場合の比較がGotoh ら²¹⁾ によって行なわれた。150日ではアンモニウムアナリサイムは合成されたが50日では合成されなかった。このことから、この原因は実験時間の長さの違いによるものと考えられる。

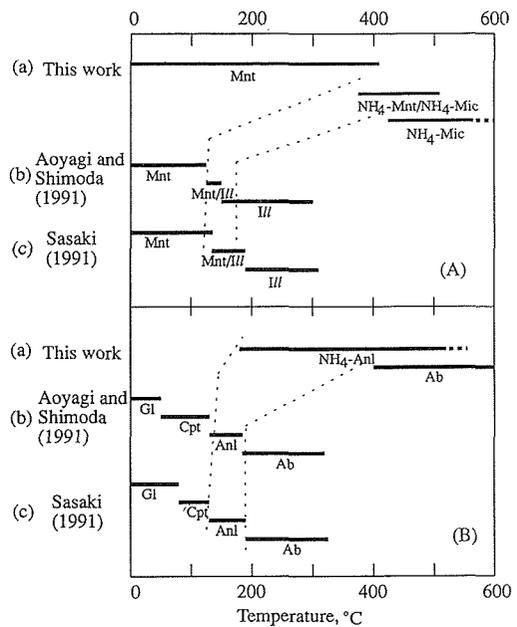


図3.4 天然の観察と本研究の鉱物組み合わせの比較。(A) モンモリロナイトとマイカ鉱物 (B) ゼオライト。Mnt, モンモリロナイトとアンモニウムモンモリロナイト NH₄-Mnt/NH₄-Mic アンモニウムモンモリロナイトとアンモニウムマイカの混合層鉱物 NH₄-Mic アンモニウムマイカ Mnt/III, モンモリロナイトとイライトの混合層鉱物 III, イタイト NH₄-Anl, アンモニウムアナリサイム Ab, アルバイト Gl, ガラス Cpt, クライノプタイオライト Anl アナリサイム。

3.2.4.2 アンモニウムアナルサイムとアルバイト

アンモニウムアナルサイムはSEM観察により自形結晶を示していた。このことからアンモニウムアナルサイムはモンモリロナイトが溶解したのから結晶化したと考えられる。また有機物が共存しない系においては生成されていないことより、有機物の存在がアナルサイムの生成に必要といえる。

アルバイトは温度の増加に伴ってアナルサイムからの変化で合成されることは知られている^{22),23)}。またアルバイトのナトリウムイオンはアンモニウムイオンと置換しないことが知られており²⁴⁾、本研究においても同様の結果を得ている。

参考文献

- 1) Velde, B., Suzuki, T. and Nicot, E. (1986) *Clays & Clay Minerals* 34, 435-441.
- 2) Inoue, A. (1991) *Nendo Kagaku*, 31, 14-22.
- 3) Aoyagi, K. and Shimoda, S. (1991) *Nendo Kagaku*, 31, 23-31.
- 4) Boles, J. R. (1971) *Amer. Mineral.* 56, 1724-1734.
- 5) Utada, M. (1985) *Nendo Kagaku* 25, 119-125.
- 6) Iijima, A. (1986) *Nendo Kagaku* 26, 90-103.
- 7) Sasaki, A. (1991) *Nendo Kagaku* 31, 7-13.
- 8) Eberl, D. (1976) *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1-7.
- 9) Eberl, D., Whitney, G. and Khoury, H. (1978) *Amer. Mineral.* 63, 401-409.
- 10) Colton, V. A. (1986) *Clays & Clay miner.* 34, 385-389.
- 11) Yau, Y.-C., D. R. Peacor, E. J. Essene, J. H. Lee, L.-C. Kuo, and M. A. Cosca (1987) *Clays & Clay Miner.* 33, 241-250.
- 12) Whitney, G. (1990) *Clays & Clay Minerals* 38, 343-350.
- 13) Yamada, H., Nakazawa, H., Yoshioka, K. and Fujita, T. (1991) *Clay Miner.* 26, 359-369.
- 14) Chermak, J. A. (1993) *Clays & Clay Miner.* 41, 365-372.
- 15) Juster, T. C., Brown, P. E. and Bailey, S. W. (1987) *Amer. Miner.* 72, 555-565.
- 16) Williams, L. B. and Ferrell, Jr. R. E. (1991) *Clays & Clay Miner.* 39, 400-408.
- 17) Higashi, S. (1982) *Mineral. Jour.* 11, 138-146.
- 18) Erd, R. C., White, D. E., Fehey, J. J. and Lee, D. E. (1964) *Amer. Miner.* 49, 831-850.
- 19) Stevenson, F. J. and Dhariwal, A. P. S. (1959)

Soil Science Society of America Proceedings. 121-125.

- 20) Yamada, H., Fujita, T. and Nakazawa, H. (1988) *Jour. Ceram. Soc. Japan* 96, 1041-1044.
- 21) Gotoh, Y., Okada, K. and Otsuka, N. (1988) *Clay Science.* 7, 115-127.
- 22) Campbell A. S. and Fyfe W. S. (1965) *Am. J. Sci.* 263, 807-816.
- 23) Thompsom, A. B. (1971) *Am. J. Sci.* 271, 79-92.
- 24) Barker, D. S. (1964) *Amer. Mineral.* 49, 851-858.
- 25) Barren, R. M. and Deryny, P. J. (1961) *J. Chem. Soc.* 1961, 971-982.
- 26) Sheppard, R. A. and Gude, III. A. J. (1973) *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 830, 1-36.
- 27) Smith, J. V. (1956) *Mineral. Mag.* 31, 47-68.

3.3 スメクタイトを触媒としたアミノ酸の重合反応

3.3.1 はじめに

粘土鉱物は有機物に対して吸着能や触媒能がある。蛋白質やアミノ酸、核酸などの生体有機物は粘土鉱物に吸着する¹⁾⁻⁴⁾。また粘土鉱物の触媒能を利用して、生体有機物の合成や縮重合反応をおこなっている^{5),6)}。このようなことから、粘土鉱物が生命の起源に多大な影響を与えたと考えられている。また、無水条件下での高圧下における有機物の重合実験については古くから行われている。高圧力を利用する利点としては、有機物間の距離が近くなることにより、隣接する有機物との反応が起こり易くなること、高圧力により、反応の平衡が変わることなどある⁸⁾⁻¹⁰⁾。また、触媒を加えることにより、重合反応がより促進されるという報告もある⁸⁾。粘土鉱物を触媒として、高圧下でアミノ酸の縮重合をおこなった。そして、圧力による重合度の変化、常圧では起こりにくい反応が起こるかなどを調べた。

3.3.2 実験

粘土鉱物としては天然産モンモリロナイトを用い生体有機物としてはアラニンを用いた。モンモリロナイトとアラニンは重量比で1:1で混合し、それを出発試料とした。出発試料は金チューブに封入した。高圧実験は水熱合成装置を用いた¹¹⁾。圧力、温度条件は100MPa, 150から200℃で行ない、7日間保持した。回収した試料は水に分散し、超音波で攪拌し、遠心分離を行なった。上澄液は乾燥し、その一部をKBrと混合し、フーリエ変換型赤外吸収分光光度計((DR-IR)で、拡散反射法により分析を行なった¹²⁾。残りを水

に分散し、高速液体クロマトグラフ (HPLC) により分析、分取を行なった。分取した試料にKBrを加え、乾燥した後DR-IRで分析をした。比較実験として、モンモリロナイトを加えないアラニンだけでもモンモリロナイトとの共存系で行なったのと同様の実験、分析を行なった。生成物の同定は、アラニンの単量体から6量体および環状2量体のHPLCの保持時間、DR-IRの吸収スペクトルの比較によって行なった。

3.3.3 結果

回収した試料のDR-IRの分析の結果ではモンモリロナイトと共存したアラニンは150, 175℃において宿重合を示すペプチド結合の吸収がみられた。しかし他の試料DR-IRではペプチド結合はなかった。

次にHPLCにおけるそれぞれの試料の分析の結果を図3.1に示す。図中に生成されたアラニンの重合物を示した。モンモリロナイトと共存したアラニンは150と175℃で2,4量体を生成した。175℃においては3,6量体も観察されている。しかしながらこれらの生成物の分取したもののDR-IRではペプチド結合は観察されなかった。これらの成分物の収率が低いためDR-IRで検出できなかったと思われる。3,6量体が生成した可能性はある。200℃の水熱処理したものは図3.5からもわかるようにアラニンの重合物はほとんど存在しない。主なピークはカルボキシル基、メチル基、アミノ基で構成された複雑な有機物である。

150と175℃で、モンモリロナイトと共存したアラニンの水熱処理により得られた生成物で、特徴的なものは環状のアラニン4量体の存在である。環状のアラニン4量体の同定は次のようである。環状のアラニン4量体は試薬にはなく、よってHPLCでの保持時間の比較はできない。環状のアラニン4量体のIRの吸収は構造から環状のアラニン2量体と非常に似ていると予想できる。図3.6に環状のアラニン4量体と思われるHPLCでえられた生成物のピークのDR-IRの吸収と試薬の環状のアラニン2量体の吸収を示す。これらの吸収は非常によく似ている。150℃でのこの生成物は環状のアラニンの重合物と推定できる。また、150℃ではアラニン4量体が存在し、アラニン3量体が生成されていないこと、保持時間が環状のアラニン2量体やアラニン4量体よりも長いことからそのピークを環状のアラニン4量体とした。

モンモリロナイトと共存していないアラニンの水熱処理について次に示す。(図3.1)。150℃で僅かに環状のアラニン2量体、175, 200℃でアラニン2量体が生成されるだけである。

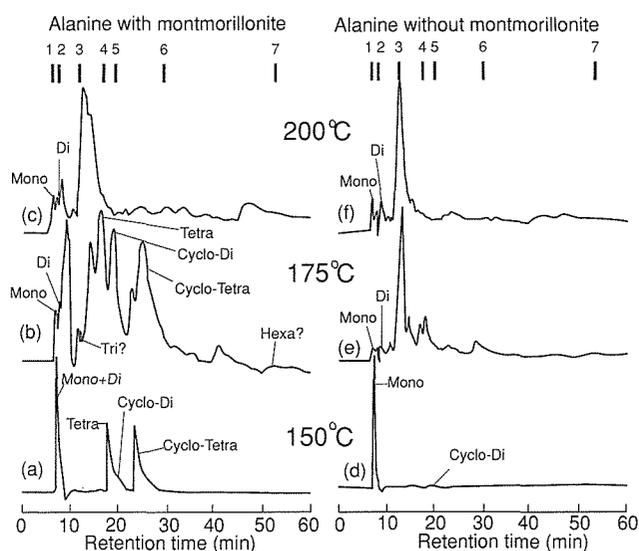


図3.5 HPLCのクロマトグラフ。

(a), (b) と (c) は150から200℃のモンモリロナイトと共存するアラニンの変化。(d), (e) と (f) はモンモリロナイトを含まないアラニンの変化。数字の1から7は順に単量体、2量体、3量体、4量体、環状2量体、5量体、6量体を示す。HPLCの分析条件は溶離液は0.1%トリフルオロ酢酸水溶液。流量は0.25ml/min。カラムはGH-C18 (日立)。検出器はUV210nm。

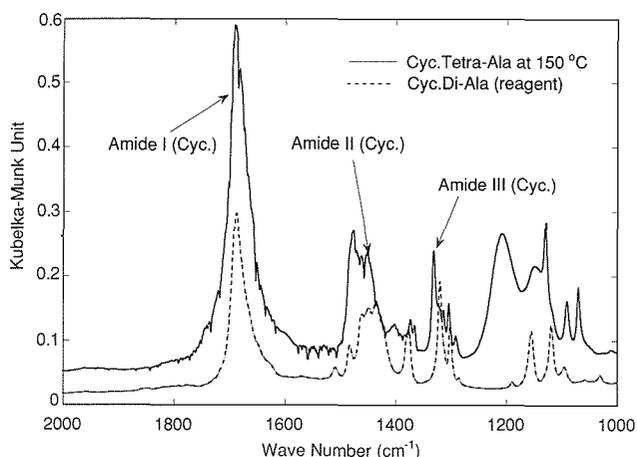


図3.6 DR-IRによる150℃でのアラニン環状4量体の吸収。実線が試料。点線はアラニン環状2量体。

3.3.4. 検討

モンモリロナイトと共存するアラニンは175℃まで縮重合反応を行なうのに対し、モンモリロナイトをふくんでいないアラニンでは175℃でほとんどが分解、あるいは複雑な有機物になっている。このことからモンモリロナイトはアラニンの重合反応を促進する働きがある。さらにはアラニンの分解や他の複雑な有機物への変化を遅らせる働きがある。しかし圧力の効果は明らかではないが環状の重合物を作る効果があるかもしれない。

参考文献

1. Greenland, D. J., Lady, R. H. & Quirk, J. P. *Trans. Faraday Soc.* 61, 2013-2023 (1965).
2. Hedges, J. I. & Hare, P. E. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 255-259 (1987).
3. Rao, M., Odom, D. G. & Oro, J. J. *Mol. Evol.* 15, 317-331 (1980).
4. Graf, G. & Lagaly, G. *Clays Clay Minerals* 28, 12-18 (1980).
5. Lahav, N., White, D. & Chang, S. *Science* 201, 67-69 (1978).
6. Chittenden, G. J. F. & Schwartz, A. W. *Nature* 263, 350-351 (1976).
7. Lahav, N. & White, D. *J. Mol. Evol.* 16, 11-21 (1980).
8. Marano, Jr. J. P. & Jenkins, III, J. M. *High pressure Technology* (eds. Spain, I. L. & Paauwe, J.) 62-108, Marcel Dekker Inc. (1977), New York & Basel.
9. Cansell, F., Fabre, D. & Petitet, J. P. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 47, 317-375 (1991).
10. Jurczak, J. *Physica* 139 & 140B, 709-716 (1986).
11. Yamada, H., Fujita, T. & Nakazawa, J. *Ceramic Soc. Japan*, 96, 1041-1044 (1988).
12. Ando, T., Tanaka, J., Ishii, M., Kamo, M. & Sato, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 3105-3109 (1993).

3.4 生命の地殻起源仮説

3.4.1 はじめに

前節で準高圧高温条件下でアラニンが縮重合する研究結果を述べた。圧力は地下3 kmに相当する。この事実は本節で述べる生命の起源は地殻ではなかったかという仮説の実証の一つになる。科学が急速に進歩した20世紀の、しかも後半になって確立され自然観を大

きく変えたプレートテクトニクス概念と粘土など地球物質科学の最近の成果をもとにこれまで信じられていた生命の起源の諸説を見直し、より合理的な道筋を考察した結果が本仮説である。

生命の発生以前、広く宇宙に存在したH₂O, CO, N₂あるいはメタンやシアンなどから、アミンや核酸塩基など生体に必要な単純な有機分子が生成する過程、それらが縮重合してポリペプチドやポリヌクレオチド、そして蛋白質や核酸などの巨大な高分子になる過程、更に細胞の成立や自己複製機能など高分子が組織化して生体に必要な機能を獲得する過程、それら全体が化学進化と呼ばれている¹⁾²⁾。

生物進化に先立つ有機分子の進化があるはずであると唱えたオパーリン(1936)が生命の起源にせまる科学的筋道を拓いたと言えようが、その十余年後、生命は有機物質と地球環境の相互作用の歴史的産物であるという側面をJ. D. バナールが指摘した(1951)³⁾⁴⁾。いづれも、DNAの二重螺旋モデル(1953)⁵⁾やミラーの放電実験(1953)⁶⁾以前の洞察であった。ミラーの放電実験後、太古の天然にあり得たであろう条件で有機分子の合成実験が進み、生命の発生に必要なアミノ酸や分子量の小さな有機分子は多様なエネルギー源により比較的容易に生成することが証明された¹⁾²⁾。また宇宙科学、特に隕石・惑星の分析、電波天文学の進歩により、宇宙空間や惑星に類似の有機分子が多数存在することも明白となった⁷⁾。生体に必要な単純な有機分子ができる過程は大略理解されたと言えよう。

しかしバナールの指摘³⁾⁴⁾にもあるとうり、これらのアミノ酸や分子量の小さな有機分子が、仮に“チキンスープ”のように濃密にあったとしても、自然に重合して蛋白質などの生命の発生に必要な巨大分子に成長するものではない。モノマーからポリヌクレオチドやポリペプチドなどが太古の天然条件の中で如何に生成するか、が生命の起源に迫る次の難問である。これまで多数の仮説や研究が蓄積した。有機化学の手法を用いたそれらの研究は主として水溶液中の反応であった⁸⁾。過剰の水分子が存在する水溶液中でモノマーが高分子化のために脱水重合しなければならないという、反応に不都合な条件の中での反応を実証するために、天然にあり得たであろう触媒を用いた研究や同様の縮合剤の研究が蓄積された。しかし、単純な加熱あるいは海底噴気孔程度の熱水条件はあっても、ほとんど常圧の水溶液中の反応だけが取り扱われてきた。その理由はこの問題が地球史から離れて、有機化学的な反応機構の解明問題と理解されたからであり、また太古の海が生命を生んだと言うアприオリな仮定があっ

たからではないだろうか。陸よりも穏やかな太古の海が生物進化の場であったことは確かであろう。しかし、最近のプレートテクトニクスの研究成果は我々の自然観を大きく変えた。地下はもはや物質を固定する静なる埋蔵の場ではない。生命を準備した化学進化は、太古から現在まで穏やかさを保ち続けることのできた海洋、太古の海の中だけで進行したと、ア priori に考えるべき必然性はなく、むしろ地球進化に伴って激しく変化し有機物に過酷な条件を与え、存在し続けるために有機物自体に進化を要求した動的な地下も大きく関与したとも考えるべきであろう。本論では、新しい自然観⁹⁾¹⁰⁾と既知の地球科学のおよび物質科学的事象にのみ基づいてその可能性を考察した。

3.4.2 プレートテクトニクスによる有機分子の高分子化

粘土鉱物の一属であるスメクタイト（層状珪酸塩鉱物、モンモリロナイト、バイデライトなどの総称）が海洋堆積物の主成分の一つであり、有機分子を吸着したり包接したり、あるいは有機分子の反応の触媒になることは良く知られている¹¹⁾¹²⁾。窯業原料のカオリナイトの一属とは異なり、関東ロームの主成分として知られるように火山岩や火山灰の風化で多量に産する。海洋底に沈積するまでは空気や水中に浮遊する。有機物との多様な反応性のために、化学進化の研究のなかで石英と共に最も頻繁に登場してきた無機化合物である⁴⁾¹²⁾²⁸⁾。一方、原始大気の中でミラーの放電実験と類似の反応により生成したと考えられる有機低分子は、一旦水圏に捕集されて希薄溶液となろう。有機低分子が別のメカニズムで生成しても同じであろうし、隕石として宇宙空間から飛来してきても同じであろう。希薄溶液の中で、有機低分子が重合反応に必要な濃度に濃集する機構は、スメクタイトの性質や賦存度を考えると、その吸着および沈殿と考えるのがもっとも自然であることはバナールが指摘しているとうりである³⁾。現世の海洋堆積物¹³⁾がスメクタイトと有機物を主成分とすることや、あるいはそれが岩石となった頁岩が多量の有機物を含むことが、その想定的一般性が高く合理的であることを示している。濃縮の機構として潟や湖が干乾することが卑近な例から想定されることが多いが³⁾⁴⁾、有機分子だけが選択的に濃縮されるわけではなく、海洋堆積物による濃縮に比べて規模も蓋然性も遥かに乏しい。しかし化学進化の研究のなかで、有機分子を多量に含んだ海洋泥土中の有機分子の反応の考察はあっても、海洋堆積物中の有機分子が「堆積後どうなるか」はほとんど研究されていない。

水のある海底はともかく、「海底の地下」はこれまでア priori に、物質の固定される場であって生命の発生を考える系外とされてきた。

海洋堆積物は堆積の進行により下部で徐々に脱水して緻密化する。この過程は地学用語で続成作用と呼ばれ、圧力は埋没の深さに比例し温度の上昇も伴う。有機分子に注目すれば加圧脱水、昇温条件は正に脱水縮重合のし易い条件である。圧密化しながら海洋堆積物は海洋プレートに乗って一部は海溝からマントル内に沈み込み、一部は大陸の付加体（帯）となって再び地表に露出する¹⁴⁾。前者に含まれる有機物はマントル内の高温で分解するであろうが、後者では深さや経緯によって異なった温度圧力を経験した有機物が地表に回帰する。埋没から回帰までに要する時間はプレート運動の速度によって異なるが、ちなみに新生代第三紀と第四紀の境界は約200万年前であって日本列島の骨格は第三紀の堆積物である。

プレートテクトニクスは全地球規模の物質移動を理解するパラダイム¹⁵⁾であって海洋堆積物にわずかに含まれる有機分子の行方を詳細に説明するものではないが、プレートテクトニクスが機能している限り、有機分子が地下深部を経て再び地表に露出することは極めて一般的な事象である。露出した時に海洋に接したり雨水河川による風化があれば有機物は再び海洋に還って来る。このプロセスの間で縮重合に好適な加圧脱水昇温条件を経た単純な有機低分子が、高分子化したりあるいはそれ以上の進化を遂げて地表に再登場することは充分あり得る想定である。むしろプレートテクトニクスにしたがった海洋堆積物の三次元的移動の中で、含まれていた有機分子を取り巻く環境の逐次的な激変が、後の生物進化につながる巨大化・組織化の機能を有機分子に付与したものと化学進化の蓋然性を説明することもできる。

プレートテクトニクスは当初、中生代以降の地球表層の現象を明快に説明するものとして新しい地球観を拓いたが、最近の日本の研究者の活躍により冥王代（46～40億年前）および太古代（40億年前から25億年前まで）にも機能していたらしいことが証明されつつある。¹⁶⁾¹⁷⁾地球進化の本当の初期、マグマオーシャン¹⁷⁾¹⁸⁾が想定される地球の表面には海も有機分子の存在も考えられないので、海洋と有機分子の進化はその後、冥王代または太古代（ただし、その初期）のプレートテクトニクスと同期して進行したのと考えるのは地球史上、時期的にも妥当である。有機分子が地下深部にある間に高分子化以上にどの程度まで進化を遂げるかを類堆する根拠はないが、少なくとも生命の発生

を準備する化学進化の過程はこれまでの研究でアプリアに想定していた加水分解の生じやすい海水系よりもむしろ地下深部であった可能性の方が高いと言えよう。

3.4.3 地下深部で有機分子が遭遇し得る圧力と温度

海洋堆積物を載せたプレートは沈み込み帯で一部は大陸の付加体（帯）となり一部はマントル内に沈み込んでゆく。一旦沈み込みかかった部分も付加体の形成機構によっては安定地塊に付加体として重畳することもあり得る。イタリアのアルプス造山帯¹⁹⁾およびノルエーのカレドニア造山帯²⁰⁾でコース石（Coesite, SiO₂の高压多形）が他の高压鉱物と共に発見されているので、一旦地下約100km以深まで沈み込んだ物質でも大陸の付加帯として地表に現れることが証明されている。中国の、二つの安定地塊の衝突帯では、発見さ

れたコース石について同様の圧力とともに生成温度が600~710℃であったことが報告されている²¹⁾。

この100kmに及ぶダイナミックな動きのなかで海洋堆積物中の有機分子がどうなったか、単に分解してガスとして消失したか、ほとんど知られていない。沈み込み帯でのマグマの発生に関する水分子の挙動は考察されているが¹⁴⁾、相対的に少ない有機分子の挙動はこれまで研究対象となつてこなかった。しかし適当な条件に晒された有機低分子が分解や反応で消失せずに、地表に再び還り得ることは確かである。地表に現われたコース石の例から見てその圧力温度条件は高々3GPa, 600℃である。ただし、冥王代または太古代のプレートテクトニクスは顕生代よりも活発であったことは推定されているが¹⁷⁾、詳細はまだわかっていないので、大陸と海洋が不分明な時代の沈み込みの深さは上記の造山帯の例より浅いかもかもしれないし、マントル対流の位置が突如変わって深く沈み込んだプレート

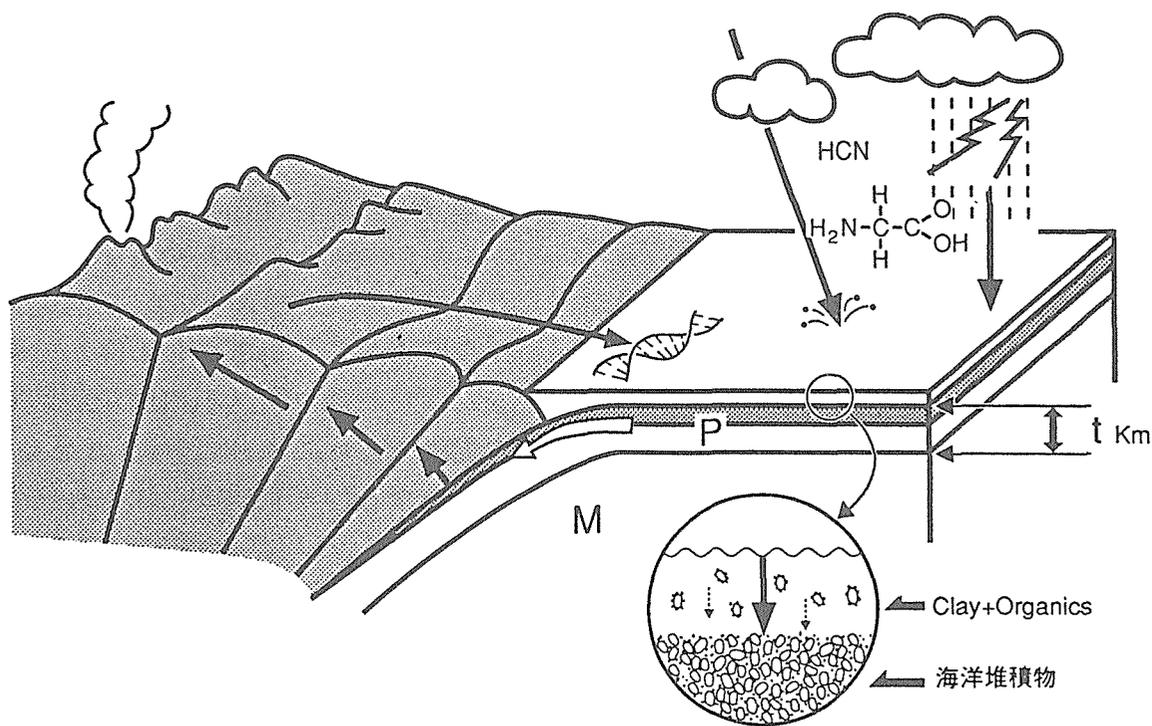


図.3.7 Fig. 1, Probable route of organic molecules in the Earth's crust.

Arrows indicate that simple organic molecules formed in the ancient air by Miller's reaction or by any other process may be dissolved in the sea water, adsorbed on clay minerals (circular inset), deposited in ocean sediment, experienced high pressure and temperature conditions resulting from the plate tectonics and finally returned to the Earth's surface. Structures of subduction zone and additive to continents are illustrated by modifying previously published models (Fig. 6 by Maruyama and Isozaki, 1992¹⁶⁾ and Fig. 3 by Ashi et al., 1990²⁷⁾). P : ocean plate, M : the earth's mantle, t : thickness of ocean plate, > 5 km.

が上昇することがあったかも知れない。正確な温度圧力条件を今は推定できない。しかしその間に有機分子はどんな変化を遂げてどんな機能を獲得したであろうか。3 GPa, 600°Cよりももっとずっと低温低圧でも有機分子の脱水重合は生じ得るし、より浅い所にあった有機物が大陸への付加帯に含まれて地表に出現する可能性はより高いので、冥王代または太古代プレートテクトニクスによって高圧・高温（有機物にとっての）・脱水条件に晒されて変化を遂げた有機物が再び地表に現れる化学進化の機構は充分あり得る現実性の高い想定であると言えよう。

プレートの運動で地下深部を経験した有機分子が地上に現れる事例を挙げることは容易である。石油母岩とされる硬質頁岩や黒色泥岩などの堆積岩が数重量%の有機炭素を含む場合が珍しくないことは良く知られている²²⁾。少なくとも、多量の水を含んだ軟弱な海洋堆積物が、砥石として使える程硬化した頁岩や泥岩になるくらいの深さから有機分子が地表に回帰した例である。石油の場合、その生成は生物出現後であるから元となった有機物はフミン（腐植酸）質の高分子であって化学進化が対象とする低分子ではないであろうが、地下深部で変化を遂げピッチやアスファルトなど巨大分子も産することははなはだ唆的である。

硬質頁岩や泥岩が生成するよりもっと深部、沈み込み帯の深部にも有機物が存在したことは最近の火山ガスの分析に現れている²³⁾²⁴⁾。東北日本の火山列が典型であるが、噴出した火山ガス中の N_2/Ar 比は空气中よりかなり大きい。この事実は、沈み込み帯でプレートが部分熔融してマグマが発生する機構に海洋堆積物中の水や有機物が関与し、同時に分解して窒素ガスを生じたものと解釈されている。太平洋プレートの沈み込み帯の沈み込み角度と東北火山列の位置関係から推定すると地下100kmよりずっと深いところにも有機物が引き込まれていることになる。コース石が見いだされたことで証明される地表回帰の最深の値と同程度かそれ以上の深さである。更に最近、八丈島の玄武岩に含まれる灰長石の巨晶は結晶格子内部に炭化水素を含むことが見いだされ、その結晶は沈み込み帯で海洋堆積物を溶かし込んだマグマから結晶化したものとする報告がなされた²⁵⁾。プレートの沈み込み帯の深部、マグマの発生する箇所にも有機物が存在したもうひとつの例である。

3.4.4 高圧・高温・脱水系での化学進化の検証

生命の発生に先立つ有機分子の進化が冥王代または太古代のプレートテクトニクスによって惹起された可能性を既知事実をもとに考察してきた。地上100kmの

深部にあった物質が地表に回帰することや、その深さに有機物があり得ることも例示した。それぞれの事象は偶然でも特異なものでもない。アミノ酸などの有機低分子が地下の適当な深さまで引き込まれ再び地表に回帰する間に、高分子化あるいはそれ以上の進化を遂げてその後の進化に必要な機能を備えた可能性は充分あり得ると言えよう。化学進化の実証実験は常温常圧の穏やかな水溶液系ではなく、むしろ高圧・高温（有機物にとっての）の過酷な脱水系で試みなければならない。最大3 GPa, 600°Cが想定される圧力温度領域における実証実験は今後の課題である。

本仮説に基づいた一つの検証実験の結果²⁶⁾は予備的ではあるがこれまで述べてきたことを支持しているように見える。同実験では、有機物を含んだ古代海洋堆積物のモデルとしてスメクタイト（粘土鉱物）とアラニン（アミノ酸）の粉末混合物を用い、同混合物を白金容器に封入し、圧力100MPaで100, 150, 200, 300, 400, 500°Cの各温度で7日間加熱した。急冷して容器を開封後、試料を水に分散して水溶性部分だけを取り出し赤外線吸収スペクトルで調べたところペプチド結合に相当する吸収ピークが見いだされ、さらに同水溶液を液体クロマトグラフにより分析したところ、アラニンの単量体に加えて明らかに高分子が存在し、クロマトグラフは市販のアラニン多量体の3から6量体までと一致した。参照試薬が無くて未確認ではあるがずっと大きな分子も存在した。また、スメクタイト／アラニン混合物に水を加えて同様の高圧・高温処理を行うと、水を加えない場合に比べて高分子の生成量は少ないことも同時に実証することができた。生成したそれぞれの高分子の同定はまだ不十分であるが、いかなる助剤も加えることなく太古の「海底の地下」の脱水条件でアラニンの高分子化が進行したことはここまでの考察を支持している。用いた圧力100MPaは地下深度～3 kmに相当する。単純な実験系で且つ浅い地下条件にも拘らず仮説を支持する結果が得られたことは、より高圧ではより積極的な結果が得られるものと期待させる。

高圧・高温・脱水系、で化学進化を考えることは有機低分子の高分子化を容易にするだけでなく、化学進化のさまざまな疑問にもこれまでとは異なった視界を拓く可能性があるだろう。水溶液中でなければ非静水圧の加圧で圧力軸に対する異方性の方が生ずるのであろうし、水溶液中でなければコアセルベートとは別の細胞構造があり得よう。生体有機物の光学活性の起源や個体の発生を考える条件がこれまでとは大きく変わってくる。高圧・高温・脱水系の実験は、化学進化の研究

に新しい手がかりとなることが期待される。

3.4.5 おわりに

穏やかな海が生命を育んだであろうが、生命を生み出す化学進化のプロセスは過酷でダイナミックな冥王代または太古代のプレートテクトニクスの中であった可能性を、既知の事象と若干の実験結果を基に論じてきた。海洋の条件は多量の水の存在に護られて変化は小さく、今昔の差もまた小さい。化学進化のプロセスは水の中であったとすれば、現在の水溶液中の有機化学反応の範囲であろう。しかし生命を生み出したプロセスは、有機化合物の存在状態自体の大きな変化である。そして、似てはいても繰り返すことのない地球史の、初期地球にしかない事象の中で進んだはずであるから、生命の起源の謎の解は、「太古の海」よりもむしろ変化の激しい「太古の地下」の中にあるのではなからうか。生命の地殻胚胎仮説を唱える所以である。

謝辞

本論中、地殻深部物質の地表回帰に関する記述は巽好幸博士（京都大学）の教示に負うところが大きい。記して学兄の好意に感謝する。

参考文献

- 1) 原田馨ほか：物質の進化，日本化学会編，学術出版センター（1980）
- 2) 長野敬ほか：講座「進化」，東京大学出版会，5巻（1991）
- 3) J. D. Bernal, The physical basis of life, Rout ledge and Kegan Paul Ltd., London（1951）
- 4) J. D. バナール著，山口・鎮目共訳，生命の起源—その物理学的基礎—，岩波（1952）
- 5) J. D. Watson and F. H. C. Crick, Nature, 171, 737（1953）
- 6) S. L. Miller, Science, 117, 528（1953）
- 7) 理科年表，国立天文台編，丸善，天77(163)，(1990)
- 8) 沢井宏明，石神正浩：講座「進化」，東京出版会，5巻，93（1991）
- 9) D. E. Ingmanson and M. J. Dowler, Origin of Life, Y. Wolman (ed.), D. Reidel Publishing Co.129（1981）
- 10) 中沢弘基，セラミックス，26，326（1991）
- 11) 中沢弘基，日本結晶学会誌，31，123（1989）
- 12) A. G. Cairns-Smith and H. Hartman (Ed.), Clay minerals and the origin of life, Cambridge University Press, Cambridge,（1986）

- 13) 秋山雅彦，物質の進化特別プロジェクト報告集，筑波大学，109（1987）
- 14) 巽 好幸，科学，59，471（1989）
- 15) 丸山茂徳，深尾良夫，大林正行，科学，63，373(1993)
- 16) 丸山茂徳，磯崎行雄，科学，62，175（1992）
- 17) 丸山茂徳，磯崎行雄，堀利栄，科学，60，628(1990)
- 18) Y. Abe and T. Matsui, Jour. Geophys. Res., 91, E291,（1986）
- 19) C. Chopin, Contrib. Mineral Petrol., 86, 107（1984）
- 20) D. C. Smith, Nature, 310, 641（1984）
- 21) X. Wang, J. G. Liou and H. K. Mao, Geology, 17, 1085（1989）
- 22) K. Taguchi, Sci. Rept., Tohoku Univ., 3rd series, 7, 293（1962）
- 23) S. Matsuo, M. Suzuki and Y. Mizutani, Terrestrial rare gases, E. C. Alexander Jr. and M. Ozima ed., Japan Science Society Press, Tokyo, 17,（1978）
- 24) I. Kita, K. Nitta, K. Nagano, S. Taguchi and A. Koga, Geology, 21, 391（1993）
- 25) M. Kimata, M. Shimizu, S. Saito, N. Nishida, Y. Arakawa and S. Shimoda, N. Jb. Miner. Mh., in press,（1993）
- 26) H. Hashizume and H. Nakazawa, 10th Inter. Nat. Clay Conf., Abst. o-82,（1993）
- 27) 芦寿一郎，木下正高，徐 垣，科学，60，638(1990)
- 28) 湯浅精二，粘土科学，29，89-96（1989）

3.5 スメクタイト類似化合物への有機色素，ローダミン 6 G の包接

3.5.1 はじめに

スメクタイト及び類似の化合物には、それらの2次元層状シートの間が多様なイオン・分子を取り込む（包接）性質がある。有機物を包接した有機無機複合体は、有機物と層状無機物が組み合うことにより、それぞれ単独では不可能であった性能を実現することもできる¹⁻³⁾。

有機色素分子をゲストとする研究も多く行われ、研究の目的、理由はおよそ次のようにまとめられる。即ち、1) ホスト表面の状態・特性が色素のスペクトルからわかる⁴⁾、2) 包接状態の色素は光化学過程が効率よく起こり光化学反応・光触媒反応に好都合⁵⁾、3) 殺虫剤の光安定化⁶⁾（光分解性の殺虫剤とエネルギー受容性の有機カチオンを同時に粘土に吸着させる）、4) 触媒の助けによる水の光化学的分解^{7,8)}、5) 電極材料（粘土修飾電極）の開発⁹⁾、などである。

我々は、熱に弱い有機物を耐熱性の高い無機物の間

に保持し色素レーザーの熱安定性を向上させることを当初の目的にキサンテン系染料のローダミン6G ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$) をスメクタイト類似の挙動を示す合成雲母、Liテニオライト ($LiMg_2LiSi_4O_{10}F_2$) へ包接させることを試みた。また、同色素の粘土類縁化合物への包接についてはいくつかの研究があるが、ローダミン6Gの包接状態については、過去の研究では必ずしも明らかでない¹⁰⁻¹²⁾。あるいはローダミン濃度によって異なった底面間隔の包接状態となる¹³⁾。分子両端の窒素がプラスに荷電するローダミン6Gの包接状態は負に荷電する無機層状ホストとのクーロン力に影響されるであろう。過去の研究で用いたホストの陽イオン交換容量 (CEC) が70~115meq/100gに対し、 157 ± 9 meq/100gと大きなCECのLiテニオライトをホストとすれば強いクーロン力が生じローダミン分子の配置に影響することが期待される。このような組み合わせでゲスト分子が層間でどの様に配列するかを明らかにすることを旨とした。

3.5.2 実験

実験の流れを図3.8に示す。ホストとして用いたLiテニオライトは以下の方法で調製した。熔融法で

合成されたNaテニオライト ($NaMg_2LiSi_4O_{10}F_2$) 粉末 (トピー工業) をLiClを水溶液中に加え80℃で2時間NaとLiのイオン交換を行なった。その後洗浄を繰り返し過剰の塩類を除去した。さらに沈降法にて平均粒径 $0.3 \mu m$ の微粒成分を分画した。この成分の水懸濁液をガラス板上に流延後、風乾してLiテニオライトフィルムを作成し、包接実験に供する。このようにして精製したLiテニオライトのCECを酢酸アンモニウム法¹⁴⁾にて測定した結果 157 ± 9 meq/100gであった。イオン交換によりLiテニオライトを作成するのは、こうして作成した方が直接合成したLiテニオライトよりアスペクト比が大きくab面での配向性が上がりX線回折 (XRD) 図上で底面反射が卓越し、解析が容易になるからである色素はLambda Physik社製のローダミン6G粉末をそのまま使用した。

包接実験でLiテニオライトは50mgに固定し、ローダミン6Gは4, 12, 38, 120mgとした。これはそれぞれテニオライト50mgのCECの0.1, 0.32, 1.0および3.2倍に相当する。イオン交換反応の溶媒は水に限定し、各ローダミン添加量に対し、200, 600, 1800mgを加えた。

一端を熔封した外径7mmの金パイプに所定量のローダミンを秤取した後、所定のイオン交換水を加え、パラフィルムにて金パイプの解放端を覆い60℃前後で超音波照射を1時間以上行ないローダミンを溶解させる。この後50mgのテニオライトフィルムを加えパイプの開放端を熔封する。包接処理は内径13mmの大型・急冷可能な水熱実験システムで行った。圧力はすべて100MPa、温度は106-110℃とし、反応時間は2日間を標準としたが少数の実験は比較のため7日間とした。所定の反応時間の後カプセルを急冷し、エチルアルコールにて生成物を洗い出した。X線回折の試料の調整もエチルアルコールを用いて行なった。水熱処理後の複合体は膨潤していないがこの性質は不安定で水を取り込み膨潤を起こしやすい。試料の処理にアルコールを用いたのはこれを避けるためである。

X線回折はRINT 2000型 (理学電機) により、相対湿度20%、温度30℃にて測定した。11本の底面反射 (00l) の積分強度を用い、一次元フーリエ解析を行った。反射の数が少ないのでパラメーターの数を減らすため以下の二つのモデルについて計算した。1) ローダミン分子の (キサンテン環の) 長軸はテニオライトのab面に対し垂直で占有率などを変える、2) 長軸はab面に平行 (ab面に平行にキサンテン環が3枚重なり、中央の環の位置はシリケート層の中央に固定)

- 実験の流れ -

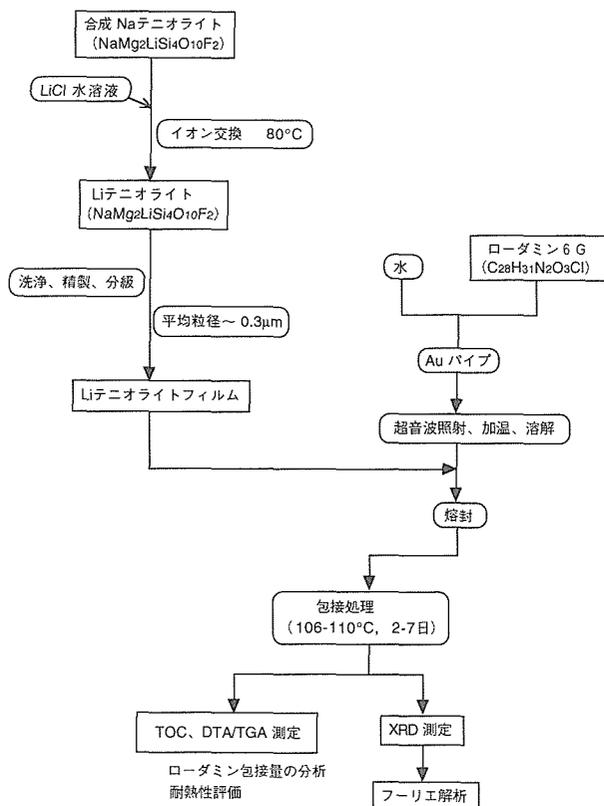


図3.8 実験の流れ

で層間での高さ占有率が変化、の2つのモデルを仮定しフーリエ解析と、各パラメーターの最小自乗計算を行った。包接したローダミン6Gの量は炭素分析から求めた(LECO社のRW-12)。包接体の熱安定性と層間の有機物及び水の総量を求めるためDTA-TGA測定をTAS-200型(理学電機)にて昇温速度10K/minで行った。

3.5.3 結果及び考察

反応時間が2日では最もローダミン添加量が少ない場合、反応後のホストフィルムはやや膨潤した。これに対し7日の反応時間ではローダミン添加量に関わらずテニオライトフィルムが膨潤し、X線回折ピーク幅が広がりローダミンの包接も認められない。従って以降の反応時間は2日間とした。

実験結果を表3.3に示す。イオン交換反応の結果生成したテニオライト/ローダミン複合体の底面間隔は21.6-22.3Åと実験条件およびローダミンの包接量に無関係にほぼ一定である。図3.9に熱分析で得られたローダミンの仕込量と生成したフィルム中のローダミン、水の含量を示す。ローダミンの量は炭素分析から求め、水は示差重量分析での全重量減からローダミンの分を差し引いて求めた。ローダミンの包接量は仕込みのローダミン量の対数にほぼ比例して10から33wt%へ増加する。(ローダミン対Liテニオライトのモル比では0.093から0.46)。それに対し反応後のフィルム中の水はローダミンの仕込量の対数に反比例して減少し、ローダミンの包接量の増加につれてテニオライト層間の水が減り疎水化していることを示唆する。包接の進んだ複合体ほど底面反射が鋭くなり高次反射の本数も増加し8~11本(001反射を含む)となる。そのような試料のX線回折図を図3.10に示す。

既報の色素包接体では本報告と同じホストと色素の組み合わせはない。ローダミン6Gが他のホストに包接した複合体の底面間隔は18.5-15Å程度で¹⁰⁻¹³⁾その一部については底面間隔と赤外線スペクトルから推定したモデルが与えられている^{10,11)}。高濃度の限られたローダミン6Gの添加条件で21及び21.3Åの底面間隔がそれぞれモンモリロナイト及びラポナイトとの包接体で得られるが包接モデルは与えられていない¹⁵⁾。本実験で得た包接体は既報の最大の面間隔と比べさらに大きいこと、ローダミン対テニオライトの比率の広範にわたって得られる特徴がある。

得られた包接体の底面間隔とローダミン6G分子*のサイズからは、ローダミン分子の包接状態には2つの可能性がある。第一は、キサンテン環の面がホスト

表3.3 ローダミン包接実験の結果

R 6 G 添加 (mg)	重量減 (wt%)	R 6 G 含量 (wt%)	水含量 (wt%)	底面間隔 (Å)
(LiTN)	16.5	0.0	16.5	12.27
4	20	5.1	14.9	21.82
12	31	17.4	13.6	22.09
38	34.5	25.7	8.8	21.86
120	40	33.0	7.0	21.82

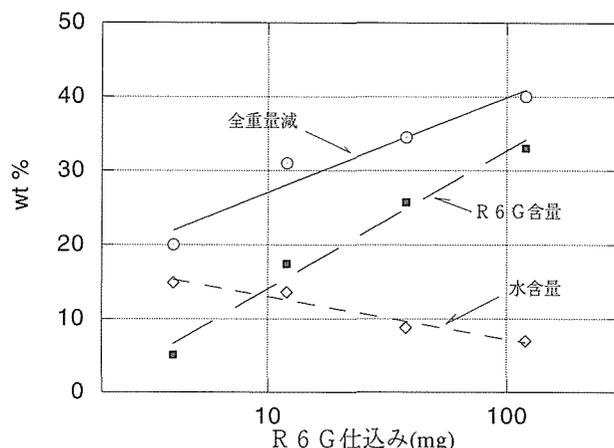


図3.9 ローダミン包接体中のローダミンと水の含量
全重量減がTGAより、ローダミン包接量はTOCより求め、両者の差を水とする

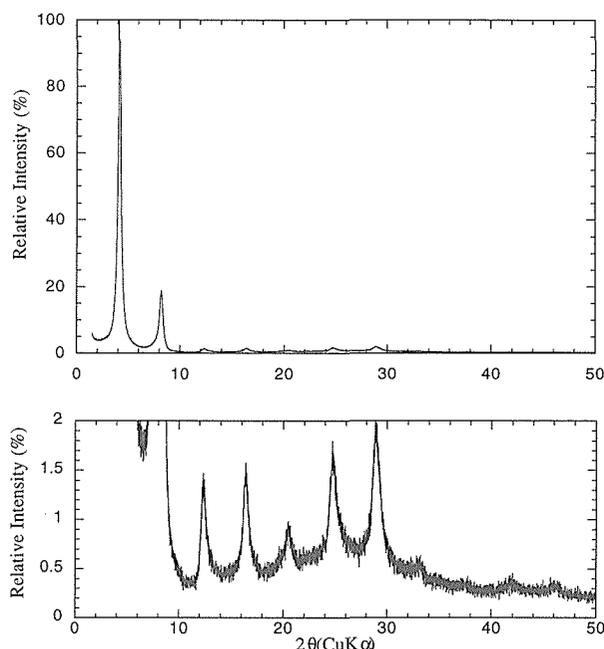


図3.10 ローダミン包接テニオライトのX線回折図
試料: ローダミン (13mg), テニオライト (49mg), 水 (603mg), 110°C, 100MPa, 2日

の *ab* 面と平行に3枚重なる場合（水平包接モデル）、第二は、キサンテン環の長軸がホストの *ab* 面に垂直となる場合である（垂直包接モデル）。観察された包接体の包接挙動・底面間隔及びフーリエ解析の結果などから以下のような理由で、層間のローダミン6G分子は垂直包接モデルに従って包接していると結論される。

- (1) ローダミンの仕込量を変えることによって包接量がテニオライトとのモル比で0.093から0.46に変化しても底面間隔には全く変化がないので、ローダミンの包接状態は一定である。
- (2) ローダミンの形状を長方形と仮定するとローダミン6G分子とテニオライトの面積比は（キサンテン環の面に垂直方向で139 Å，フェニル環がキサンテン環の面に対し垂直の配位の条件で、キサンテン環の長軸に平行に投影した面積は73.9 Å²）(1)で示したローダミン包接量の変化に伴って、水平包接モデルでは0.59=>2.35，垂直包接モデルでは0.31=>1.25と変わる。ローダミン包接量の増加に従い、水平モデルではローダミンは単分子層から2分子層へとその配置を変えなければならない。それに対し垂直モデルでは単分子層を保持できる。
- (3) ローダミン6Gは、互いのキサンテン環の面を平行にして2分子が会合した状態はとり得るが、3分子が重なった状態の存在は否定されている¹³⁾。

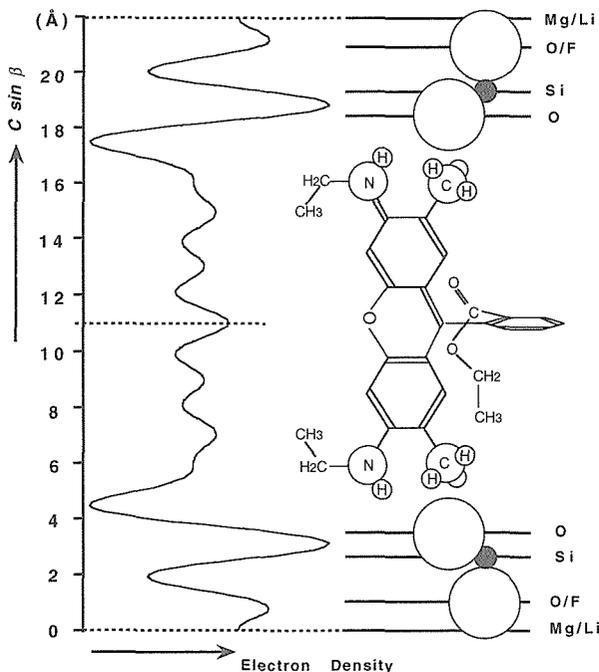


図3.11 一次元フーリエで求めた電子密度分布とローダミンの包接モデル

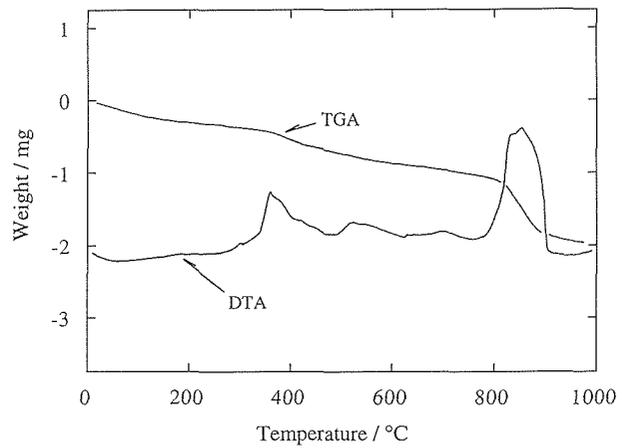


図3.12 ローダミン包接テニオライトのDTA-TGA

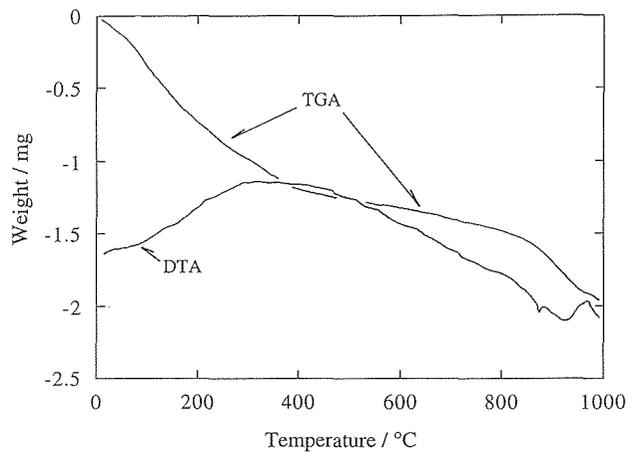


図3.13 ローダミン6GのDTA-TGA

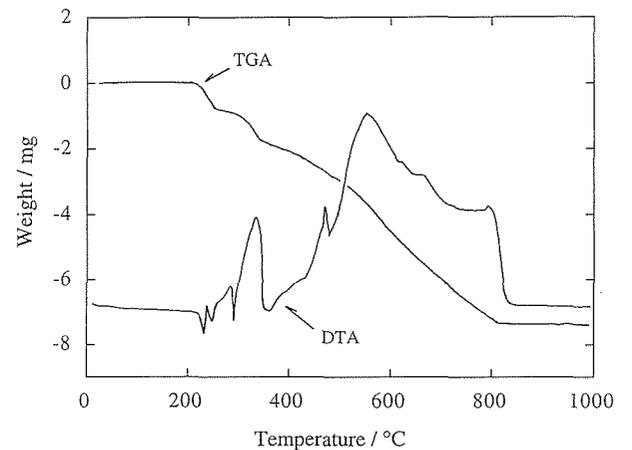


図3.14 LiテニオライトのDTA-TGA

- (4) 2つのモデルに対するフーリエ解析は垂直型でよく合い（ $R=1.2\%$ ），水平型では合わない（ $R=20\%$ ）

垂直包接モデルとそのモデルに基づいて計算した電子密度分布を図3.11に示す。図に示したローダミン分子の上下方向（＝分子の長軸）の長さはキサンテン環の上下に結合した窒素・エチル基の窒素原子と炭素原

子を結ぶ2本の結合の回転角により変化するが層間距離に合う配置では、図に示したように窒素原子がホストの酸素原子に最も近くなる。ローダミン分子では両端の窒素がプラスに荷電するので、負に荷電したホストの酸素原子に近づくこの配置はホストの負電荷が大きな本研究の組み合わせではエネルギー的に安定であろう。ローダミン分子の包接量が大きく変化しても垂直包接を保つ理由も大きなクーロン力で説明できる。

ローダミン包接テニオライトの熱分析の結果を図3.12に、比較のためローダミン6GとLiテニオライトのデータを図3.13及び図3.14に示す。ローダミン6Gの融点は315℃¹⁶⁾だが、熱測定では245℃付近に融解に対応すると推定される吸熱ピークと重量減が現れる(図3.13)。分解に伴う発熱ピークもごく近傍に現れDTAパターンは複雑である。ローダミン包接テニオライト(図3.12)ではローダミンでの345℃付近の鋭い発熱ピークに対応するピークが370℃付近に、引き続き高温側にローダミンの分解に対応する発熱ピークが現れる。この結果から包接体中のローダミンの耐熱性は25℃程度向上したことがわかる。800℃~900℃の大きな発熱ピークはローダミンが分解して生じた炭素あるいは炭化物の燃焼に伴うものである。Liテニオライトでは同じ温度領域で包接体と同様の顕著な重量減があるが発熱は桁違いに小さい(図3.14)。ローダミン包接テニオライトの加熱温度を800℃とした場合の試料は黒々としているが1000℃まで加熱した試料は白色で上記の記述を支持する。

3.5.4 結論

イオン交換反応によりカチオン色素のローダミン6Gを大きな陽イオン交換容量(CEC) $157 \pm 9 \text{ meq}/100\text{g}$ のLiテニオライトへ包接させた結果、底面間隔がほぼ22Åの包接体を得た。ローダミン分子の包接状態は、その長軸をテニオライトのab面に垂直にしていると結論された。同包接体はローダミンの包接量にして少なくとも10-33wt%の範囲で安定であり今まで報告された大きな層間隔のローダミン包接体と異なり存在領域が広い。垂直包接型の安定性は、ホストの大きな負電荷とローダミン分子の両端でプラスに荷電している窒素とのクーロン力による。

テニオライトの層間に包接したローダミンは無機物の層状シートに保護されて熱安定性を約25℃上げる。

*包接状態でのローダミンは陽イオン・ $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3^+$ の状態であるので正確にはローダミン陽イオン

参考文献

- 1) Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, Y. Fukushima and S. Inagaki, *J. Incl. Phenom.*, **5**, 473-482 (1987)
- 2) Structural, thermal and electrical characterization of layered nanocomposites derived from Na-montmorillonite and polyethers, J. Wu and M. M. Lerner, *Chem. Mater.*, **6**, 835-838 (1993)
- 3) Clay-Polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin, M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **5**, 468-474 (1994)
- 4) Spectroscopic study of the surface chemistry of proflavine on clay minerals, J. Cenens, D. P. Vliers, R. A. Schoonheydt and F. C. DeSchryer, *Proceedings of the ICC, Denver*, **1985**, 352-538 (1987)
- 5) Photoprocesses on colloidal clay systems. Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II) bound to colloidal kaolin and montmorillonite, R. A. DellaGuardia and J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 990-998 (1983)
- 6) Model for competitive adsorption of organic cations on clays, L. Margulies, H. Rozen and S. Nir, *Clays and Clay Min.*, **36**, 270-276 (1988)
- 7) Fluorescence of clay-intercalated methylviologen, G. Villemure, C. Detellier and A. G. Szabo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4658-4659
- 8) Visible-light-induced cleavage of water in colloidal clay suspension: A new example of oscillatory reaction at interfaces, H. Nijs, J. J. Fripiat and H. Van Damme, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1279-1282 (1983)
- 9) Photochemistry of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II) in colloidal suspensions, P. K. Ghosh and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5519-5526
- 10) Fluorescence properties of the dye-intercalated smectite, T. Endo, T. Sato and M. Shimada, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 799-804 (1986)
- 11) Fluorescence of the clay-intercalated xanthene dyes, T. Endo, N. Nakada, T. Sato and M. Shimada, *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 1423-1428 (1988)
- 12) Spectroscopic study of the adsorption of rhodamine 6G on Laponite B for low loadings, M. J. Tapia Estevez, F. Lopez Arbeloa, T. Lopez Arbeloa, I. Lopez Arbeloa and R. A. Schoonheydt, *Clay Min.*, **29**, 105-113 (1994),

- 13) Aggregate formation of rhodamine 6G in aqueous solution, F. Lopez Arbeloa, I. Llona Gonzalez, P. Ruiz Ojeda and I. Lopez Arbeloa, J. Chem. Soc., Faraday Trans, **78**, 989-994 (1982)
- 14) 粘土鉱物学 (岩波書店) 須藤俊男, 231-233 (1974)
- 15) Adsorption characteristics of rhodamine 6G on montmorillonite and laponite, elucidated from electronic absorption and emission spectra, Z. Grauer, D. Avnir and S. Yariv, Can. J. Chem., **62**1889-1894 (1984)
- 16) Lambda Physik 社データ

4. 微小結晶，微小領域 X 線回折法

4.1 はじめに

結晶構造解析に必要な大きさのスメクタイトの結晶がないことは、結晶が小さいという側面と逆に構造解析などキャラクタリゼーションに必要な解析技術が現状よりもっと小さな結晶でも適用できるように高度化されなければならない側面もある。後者も当然研究対象であり、スメクタイトに限らず一般的要請も強い。本研究所では既に X 線導管 (X-ray Guide Tube) という光学系を開発した。1980年代頭初我が国のフォトンファクトリ関連研究者群がその試運転に情熱を燃していた頃、シンクロトロン放射光の有効利用のために考案された技術であった。その技術が空間分解能の高い走査型 X 線分析顕微鏡の開発に応用され今回、1 ミクロン程度の分解能を有する透過、蛍光、回折 X 線の顕微画像を得ることに成功した。スメクタイトの結晶は数ミクロン程度以下であるので現状の X 線顕微鏡で観察するには分解能が不十分であるが、本章に記述するように光学顕微鏡や電子顕微鏡とは異なる機能を有するので他の様々な物質の観察のために有効に機能し得る顕微鏡として世に問うことができた。

一方、スメクタイトは層状構造で層間に有機分子や水分子を包接することは前章までに記述した。中でも水分子はスメクタイトの層間に容易に出入りし、空气中に放置すると空气中の相対湿度に応じて層間の水分子量が自在に変化することは良く知られている。有機物との反応やイオン交換能を調べるにしても、或いは合成されたスメクタイトの性質を調べるにしても X 線粉末回折の測定時の湿度によってパターンが異なり、興味ある性質ではあるが実験をする上では甚だ不都合である。そこで研究の必要性から、相対湿度を制御した条件で X 線回折実験ができる装置を設計試作した。同装置の性能は満足すべきもので、その後の研究に大きく寄与すると共に本研究の他の研究にも寄与した。吸湿性のある無機および有機化合物とくに医薬品などの研究に必要な装置としての先鞭を付けたものと言える。

4.2 湿度制御 X 線回折装置の開発

4.2.1 開発目的

材料の性質のなかに水和性や脱水性、潮解性、その他水の影響により構造を変化させるものがある。この

ような材料の粉末 X 線回折を行うときには、湿度に関して十分注意を払わなければならない。たとえば非晶質なシクロデキストリンは97%の相対湿度 (RH) で結晶化する。非晶質シクロデキストリンにケトプロヘンを混合し、97%RHでシクロデキストリンを結晶化すると複合体ができる。しかしケトプロヘンのかわりにニフェディピンを加えると97%RHではシクロデキストリンの複合体はできない¹⁾。また乳糖中には結晶水が含まれているが相対湿度により、結晶水の量が変化することが知られている²⁾。このような材料の X 線回折パターンをとるときは、目的の湿度に試料を保持し、素早く回折パターンを取るなどの工夫がなされている。そこで相対湿度を制御できるシステムがあると便利である。

X 線装置につける相対湿度制御システムは Watanabe and Sato (1988)³⁾ や岩崎と鳥居 (1991)⁴⁾ によって開発された。彼らのシステムはスメクタイトなどの粘土鉱物の湿度の変化による d 値の変化を調べるのに作られた。Watanabe and Sato (1988)³⁾ のシステムは飽和蒸気と乾燥空気の混合により目的の湿度を発生させる。操作は手動である。温度は室温を一定に保つことにより、湿度が安定するようにしている、

岩崎と鳥居のシステム⁴⁾ は試料室の温度を一定にできるようにしている。湿度制御は試料室を真空にした後、目的とする湿度に必要な飽和水蒸気を入れることにより行なわれている。加える蒸気量は計算によってもとめられており、コンピュータにより制御されている。試料室の温度は試料近傍に発熱体をおき、さらに試料室のまわりに温水を流すことにより試料室の温度の均温化を行なっている。発熱体と温水の温度はなるべくおなじになるようにしている。

それぞれのシステムの湿度範囲は0から100%である。そのときの誤差は0.1%から3%である。

開発した装置は Watanabe and Sato (1988)³⁾ と岩崎と鳥居 (1991)⁴⁾ の混合型である。湿度制御は Watanabe and Sato (1988)³⁾ と原理的に同じであり、試料室の温度は一定に保つシステムにした。他のシステムと違う点は、湿度制御を試料室の湿度を計測しながら自動で行なう点、試料室の均温はワイヤーヒーターのみで行なう点である。以下にそれぞれの制御系について説明する。

4.2.2. 相対湿度温度制御 X 線回折装置の概要

X 線回折装置の試料室の温度を均一に保てるように改良した。温度を均一にすることの必要性は相対湿度を一定にするためである。相対湿度の制御は乾燥ガスと飽和水蒸気の混合により得ている。

図4.1は相対湿度温度制御 X 線装置の模式図である。目的とする相対湿度はメインコンピュータに入力する。その情報は相対湿度コントローラに伝わり、相対湿度コントローラが相対湿度発生装置を制御する。試料室にある湿度センサーにより試料室の湿度は測定されており、湿度センサーからの信号を相対湿度コントローラが受取り、常にメインコンピュータからの情報になるように制御している。この装置では 0% RH と 5% から 95% RH が使用範囲である。これは湿度センサーの測定範囲に依存している。

温度制御について、温度は温度コントローラによって制御している。試料室の温度は 2 つの熱電対（試料直下 (TC1) と試料室壁面 (TC2)）からの信号により発熱体（ワイヤーヒータ）を制御している。温度は湿度制御中一定であればよいため温度コントローラは独立になっている。温度の制御範囲は室温から 60℃ である。

X 線回折装置 (Rigaku RINT 2100 S) はメインコンピュータで全自動制御される。

4.2.2.1. 湿度制御

相対湿度発生部の模式図を図4.2に示す。目的の相対湿度を H1、温度を T1 とする。乾燥ガスは窒素ガスを使った。乾燥ガスは分岐で電磁バルブ 1 (V1) と電磁バルブ 2 (V2) NI に分れる。V1 を通った窒素ガスはボイラーにはいる。ボイラーでは水蒸気が発生している。この蒸気は窒素ガスにより蛇管式の冷却器に送られる。蛇管式冷却器の冷媒は温水である。この温水の温度は T1 と同じ温度にしてある。この冷却器を通った蒸気は過剰の水が取り除かれ、温度 T1 の飽和水蒸気圧のガスになる。このガスと V2 を通ってきた乾燥ガスとの混合により目的の湿度を発生させる。この混合ガスがトランスファーチューブを通り試料室にはいる。湿度センサーは湿度の変化を湿度コントローラに伝達し湿度コントローラは V1 と V2 を制御することによって混合ガスの混合比を変え、目的の湿度 (H1) になるように制御する。

リボンヒータはボイラーと冷却器のつなぎ目、ガスの混合部トランスファーチューブに巻かれている。こ

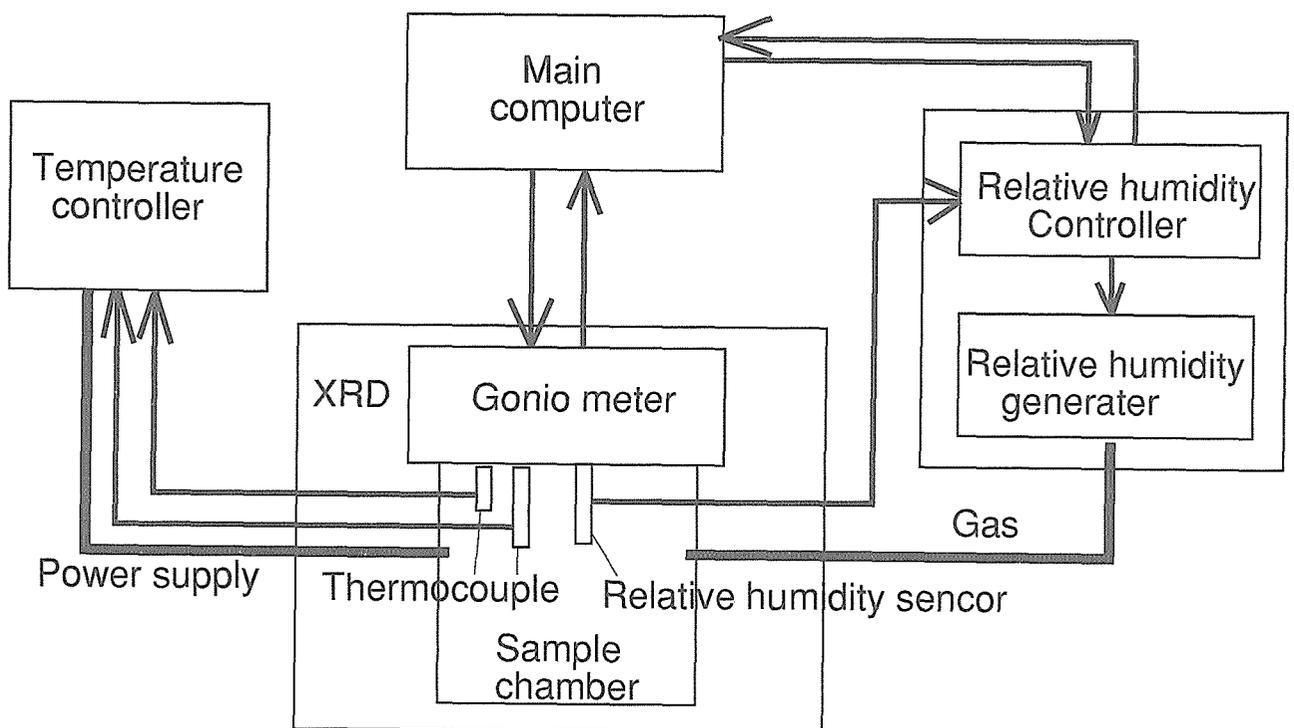


図4.1 相対湿度湿度制御 X 線回折装置の模式図

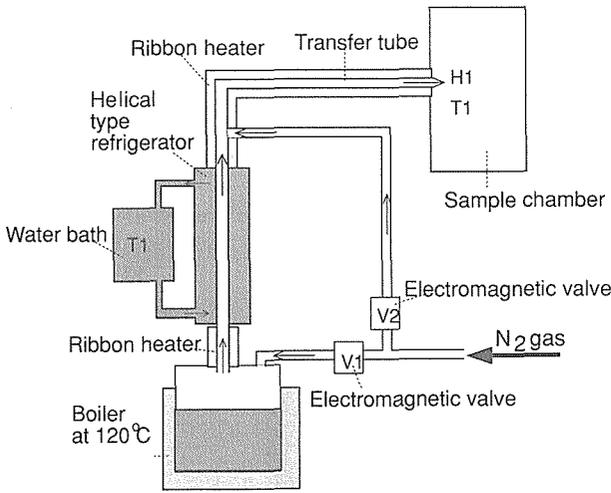


図4.2 相対湿度発生系の模式図

これは高湿度の時の結露を防ぐためである。原理的には T 1 と同じでよいが、実際は20から30℃高めにするとよい。

4.2.2.2. 温度制御

試料室の温度を一定に保つことは結露の防止や、試料室内の湿度の不均一をなくす上で重要である。試料室の断面を図4.3に示す。試料室からの熱の逃げが不均一では温度は一定に保てない。X線を通す窓の部分は熱が逃げやすくなっているため、窓材にカプトンを用いた。カプトン膜は他の窓材よりも熱の拡散が小さいためである。この窓材を2重に使用して、断熱の効果を高めている。熱電対は試料直下 (TC 1) と試料室内壁 (TC 2) にある。温度コントローラは TC 1 が目的の温度になるように TC 2 の温度を設定し、TC 2

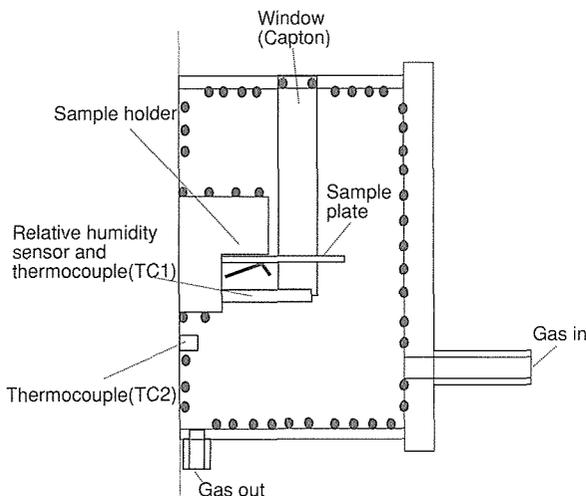


図4.3 試料室の断面図

の温度になるように発熱体に電力を与える。よって TC 1 より TC 2 のほうが温度が高くなる。しかしながら壁面の温度と試料部の温度差は測定範囲内の温度で 0.5℃ 以内であった。温度制御は湿度センサーの使用温度範囲が60℃までのため室温から60℃である。

4.2.3 相対湿度の制御例

図4.4に試料温度30℃、湿度範囲0から90%、90%から0%の変化させたものを示す。昇降湿度は5%/minである。一定の湿度にたもっている時間は10minである。昇湿、降湿の速度は5%/minよりも遅く保持時間は10分よりも短くなっている。また湿度が一定になるまえに0.数%湿度が目的のものよりも高くなり、そののち一定となる傾向がある。目的の湿度からの誤差は0.2%以内である。

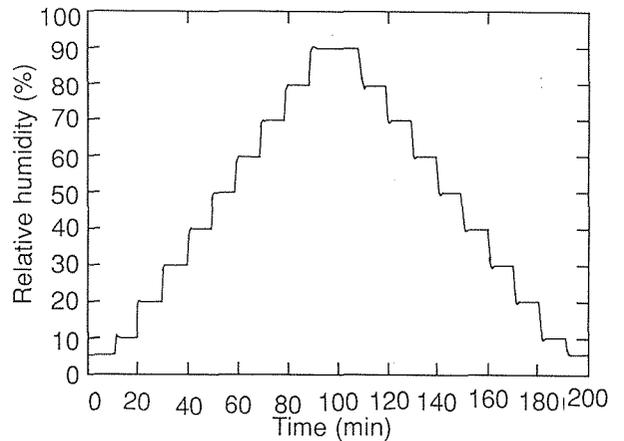


図4.4 30℃での相対湿度0から90%そして0%への変化

4.2.4 まとめ

本装置は Watanabe and Sato (1988)³⁾の湿度制御系の発展型である。湿度センサーによりつねに試料室の湿度をモニターしているため、たとえ試料室の温度が変化し、湿度が変化しても目的とする湿度になるように制御することができる。温度コントローラがメインコンピュータから独立しているため温度や湿度の保持時間などの入力を工夫しなければならないが、湿度が一定で温度を変化させることも可能である。

参考文献

- 1) Kawano, K., Nakai, Y., and Fukunaga, K. (1985). Yakuzaigaku, 45, 335.
- 2) Mikura, Y., Toguchi, H., and Mitamura, H. (1975). Tekeda kenkyusho Ho. 34, 25-32.

- 3) Watanabe, T., and Sato, T. (1988). Clay Science, 7, 129.
- 4) Iwasaki, T., and Torii, K. (1991). J. P. Patent 7172-2J (1991).

4.3 高分解能走査型 X 線分析顕微鏡の開発

4.3.1 はじめに

物質に照射された X 線は、その回折・吸収発輝等の物理現象の観測をつうじて、我々に固体内部の構造や化学組成など多様な物理・科学的情報を与える。特に、試料を非破壊・非汚染・非真空でそれらの情報を与え得る点が他の分析機器や顕微鏡と異なる点である。然るに X 線には、一般に微弱な光源しかなく、シンクロトロン放射光のような大規模な装置を用いても必ずしも十分強力な光源は得られていない。その上、X 線は透過性が強くまた電磁波であるが故に電場の影響も受けにくい。従って X 線を吸収する適当なレンズがない。それ故に物質の微小領域を X 線で観察測定する技術は、要請が強いにも拘らず未発達であった。

無機材質研究所ではかねてより、高エネルギー研究所の放射光実験施設の建設と稼働の初期に、X 線マイクロビームをつくる独創的な光学素子の研究を進めていた。「X 線ガイドチューブ」あるいは「X 線導管」と呼称された同素子は、ガラス細管の内壁が X 線を全反射する程度に平滑であることに着眼して考案された。当初、光ファイバーのように X 線を遠達させることを目的として研究が進められたが、内壁面の形状を工夫すれば、X 線を一点に収束することも可能であることから、微小領域へ X 線を照射する光学素子としての開発に主力が注がれた。同光学素子は、実験者自身がガラス細工で作ることで賄われていたが、予備的实验としてはともかく、実用上で収束光学系の機能を発揮するには工作精度が著しく不足していた。専門メーカーの研究参加が不可欠であった。

本研究では、微小領域 X 線観測に必要な X 線収束光学系、同測定法、同検出器、同発生法等、要素技術に遡ってそれぞれを高度化し、1 ミクロン程度の微小領域の回折・蛍光 X 線測定を可能にすること、および同測定値を用いた分析画像の抽出が可能な装置の完成を目的とした。その中で、X 線ガイドチューブの設計と、それを設計通りに高い精度で制作する製造方法の開発研究も重要な要素であった。付言すれば、本研究の成果は微小領域 X 線観測手法の高度化の達成に加えて、シンクロトロン放射光の高輝度利用のための光学素子の提供などの寄与なども期待される。

4.3.2 装置構成

本研究の最初の段階で、市販の X 線源、固体検出器、試料移動機構を用いて空間分解能 $10 \mu\text{m}$ 程度の微小領域の分析が可能な X 線分析顕微鏡の実験機を設計し試作した。この装置の全体像を図 4.5、4.6 に示す。X

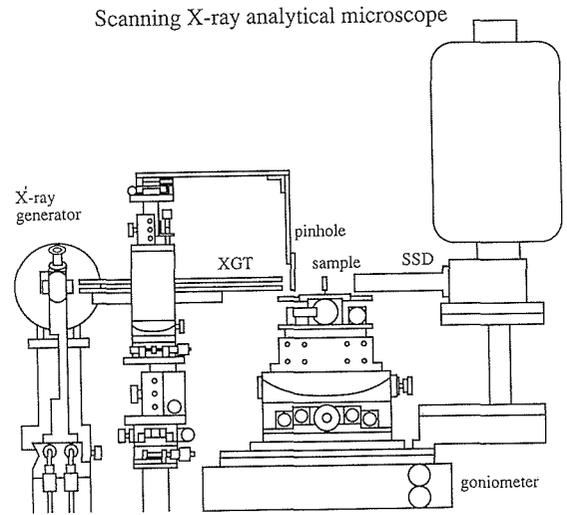


図4.5 走査型 X 線分析顕微鏡

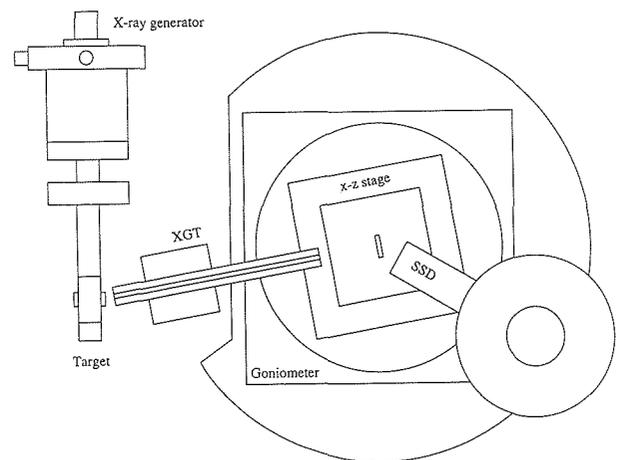


図4.6 走査型 X 線分析顕微鏡

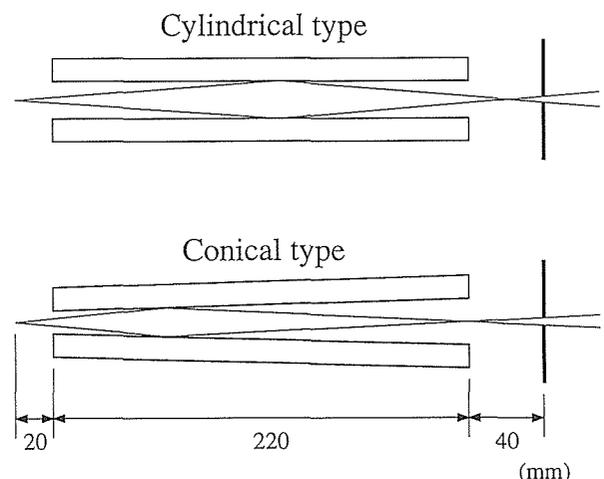


図4.7 X 線導管 (円筒型&円錐型)

線源には、微小焦点で高輝度が望まれるので、X線源のサイズが1mm×0.1mmである、マイクロフォーカスタイプを用いた。X線の取り出し角は6°であるので、X線源のサイズは0.1mm×0.1mmになる。X線導管には2種類のタイプを用いた(図4.7)。ひとつは円筒型であり、内径が0.4mmφ、長さが220mmのものであり、もうひとつは円錐型であり、入口の内径が0.25mmφ、出口が0.45mmφ、長さが220mmのものである。図4.8に示すようにX線導管は入射したX線をガラス管の内壁を全反射をして出口まで導くので、微小で強度の強いX線マイクロビームが得られる。円錐型は、全反射したX線の広がり角度がより小さくなるので、回折X線の実験に於いては、角度精度が円筒型よりもよくなるので適している。X線導管の出口には10μm×10μmのピンホールを設置し余分のX線を遮蔽している。試料移動機構と固体検出器はそれぞれゴニオメータのθ軸と2θ軸に取付けられ、特定の回折X線の角度に合わせることが出来るようになっている。試料移動機構は試料をX線のビームに対して垂直な面内で走査出来るように、x軸とz

軸方向にステッピングモータで駆動できるようになっている。x軸方向には最高で0.2μmの分解能で移動でき、z軸方向は0.5μmである。固体検出器はSi(Li)で、面積が80mm²、厚さが3mmである。

走査型X線分析顕微鏡の測定はコンピュータにより制御されて行われる。測定は次のような手順で実行される。まず薄片状の試料を試料移動機構の上に設置する。X線導管により導かれたX線マイクロビームを試料上の一点に照射する。試料上の一点から出てくる2次X線を固体検出器で一定時間計測する。この時に、特定の回折X線あるいは蛍光X線を個別に測定してメモリーに蓄積する。次に試料を微量だけ移動させて、隣の点について同様な測定を行なう。このような過程を繰り返して、一定の面積を走査することにより、その範囲の2次X線のデータが収集される。測定の終了後に、そのデータを用いて画像を構成することにより、回折X線画像あるいは蛍光X線画像が得られる。このようにして、得られた走査型X線分析顕微鏡画像の空間分解能はX線ビームの太さと試料移動機構の走査間隔により決まる。

X-RAY GUIDE TUBE (XGT)

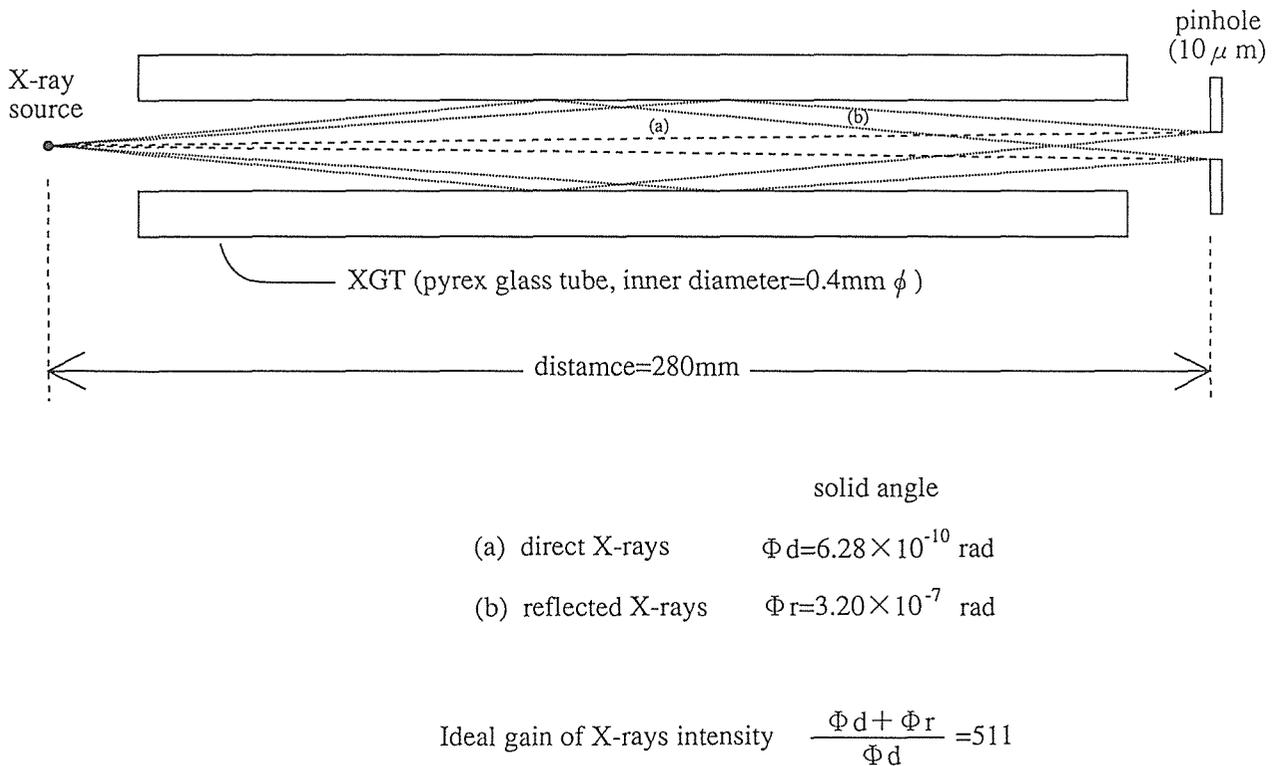


図4.8 X線導管によるX線の全反射

4.4 蛍光および回折 X 線の顕微画像

4.4.1 はじめに

走査型 X 線分析顕微鏡は、検出する X 線を選ぶことにより様々な画像を得ることができる。特定の元素の蛍光 X 線を検出しながら測定を行なうと、元素分布の顕微画像が空气中で測定可能になるので、試料を真空中に入れたくない場合などには有効な手段になると考えられる。この時に励起するための X 線は、電子線などに比べると試料の内部にまで進入できるので、試料内部の情報も得ることが可能になる。

回折 X 線を検出しながら測定を行なうと、特定の結晶の分布あるいは結晶方位の分布の顕微画像が得られる。結晶の大きさが X 線のビームサイズに対して十分小さい時には、回折 X 線は完全なデバイリングをつくるので、X 線検出器の位置を特定の回折線の角度に合わせることで結晶の分布を画像化することができる。

4.4.2 蛍光 X 線の顕微画像

実際に蛍光 X 線画像を測定した結果を示す。試料には油滴天目茶碗を用いた (図4.9)。これは焼物を作る過程で独特の模様が現れるところに特徴があり研究されているものであるが、その模様成分に関する情報を走査型 X 線分析顕微鏡で調べてみることにした。

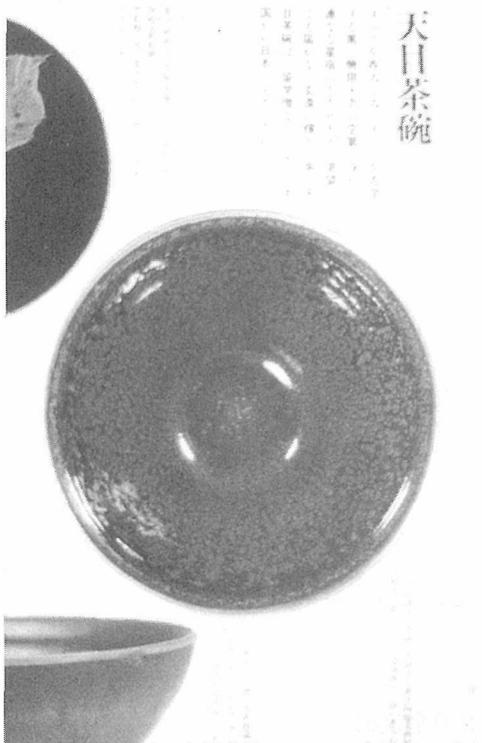


図4.9 油滴天目茶碗

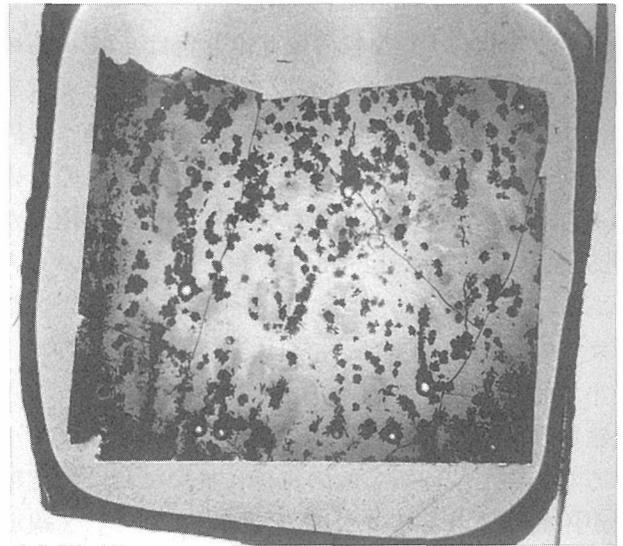


図4.10 試料 (油滴天目茶碗の薄片)

Thin-section of the chinaware

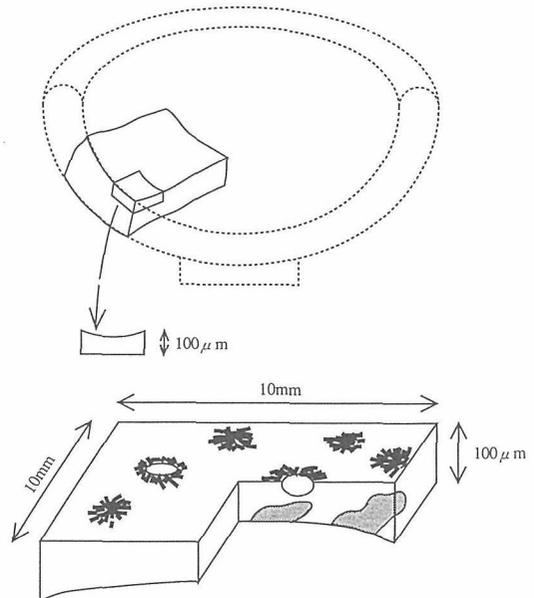
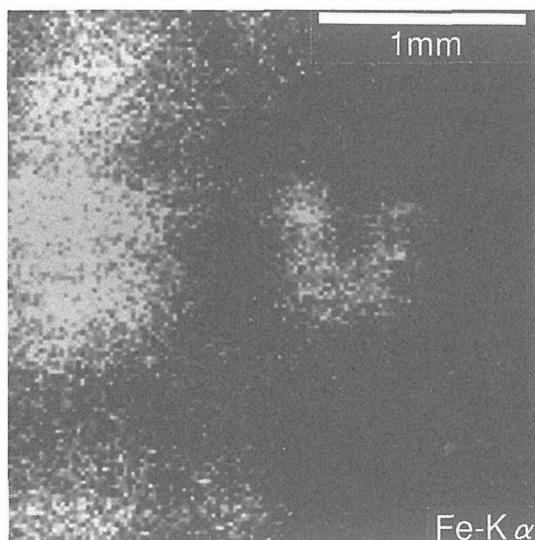
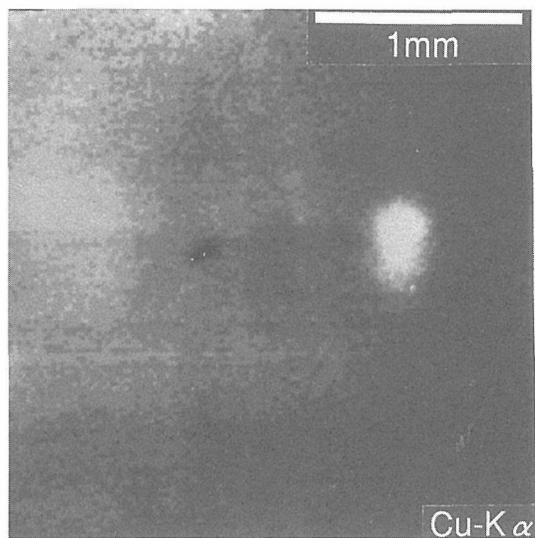


図4.11 油滴天目茶碗の試料

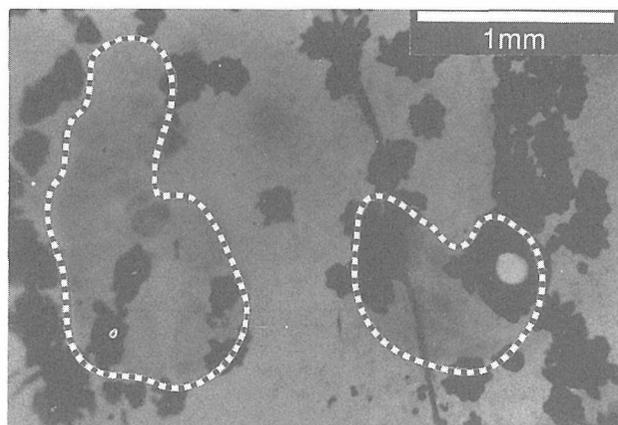
試料は $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 100\ \mu\text{m}$ の大きさにしたものを用了。(図4.10, 4.11)。X 線源には Cu ターゲットを用い、管電圧は 30 kv 、管電流は 3 mA で使用した。X 線導管には円筒型を用いて、X 線導管の出口には $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ のピンホールを設置した。試料の模様は釉の部分に現れているので、あらかじめ X 線により全体の様子を調べた結果はほとんどアモルファスであったが、 $2\theta = 27.8^\circ$ に非常に弱いピークがあったので、この測定に於ては、 $2\theta = 2.78^\circ$ の回折 X 線と Fe, Sr,



(a) Fluorescent X-ray image



(b) Diffracted X-ray image



(c) Optical micrograph

図4.12 油滴天目茶碗の測定画像（蛍光 X 線画像，回折 X 線画像，光学顕微鏡像）

Mn, Cr, Ca の蛍光 X 線を検出するように，固体検出器の角度とエネルギーの範囲を設定した。測定した面積は $2.54\text{mm} \times 2.54\text{mm}$ であり，この範囲を $20\ \mu\text{m}$ の間隔で走査し， 128×128 の測定点について，一点につき 20 秒間の測定を行なった。Fe-K α の蛍光 X 線画像と回折 X 線画像と比較のための光学顕微鏡の像を図 4.12 に示す。Fe-K α の蛍光 X 線画像のコントラストは油滴天目茶碗の褐色の模様に対応していることから，模様の成分には鉄が含まれていることが解かった。油滴天目茶碗の細かい黒い斑点は結晶質で回折を起こすことが期待されたが，この測定の回折 X 線画像では X 線の強度が不足していたために，画像としては得られなかった。しかしここで得られた蛍光 X 線画像は，実験室レベルの装置において $20\ \mu\text{m}$ の分解能で釉の中に分布する元素を透過させて測定ができたことを示す特徴的なものである。

4.4.3 回折 X 線の顕微画像

回折 X 線を検出して X 線顕微鏡画像の抽出に成功した実験結果を示す。試料にはニザダイの歯を用いた。これは生物学的に歯の中に分布している鉄に興味があるが，ここでは歯が主にハイドロキシアパタイトで構成されていることを利用して回折 X 線画像のサンプルとして用いた（図 4.13）。歯は樹脂に埋め込んでから厚さ $60\ \mu\text{m}$ の薄片とした。X 線源には Mo ターゲットを用い，管電圧は 30kV ，管電流は 2.5mA で使用した。X 線導管には X 線の広がり

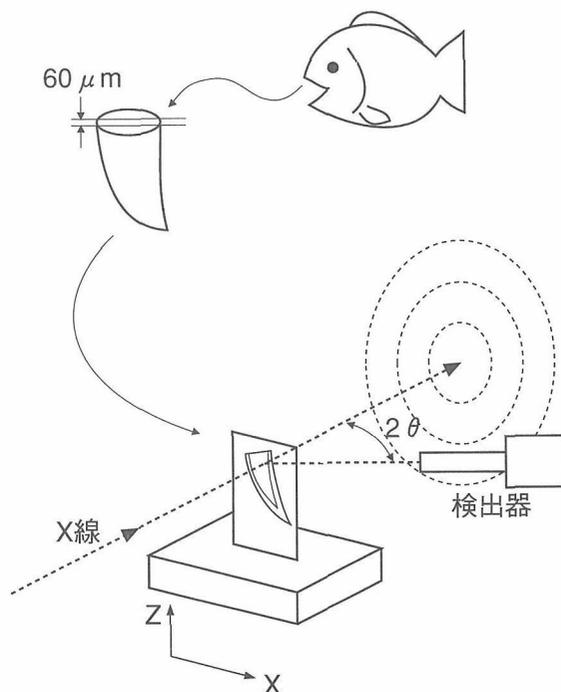


図4.13 回折 X 線画像のサンプル

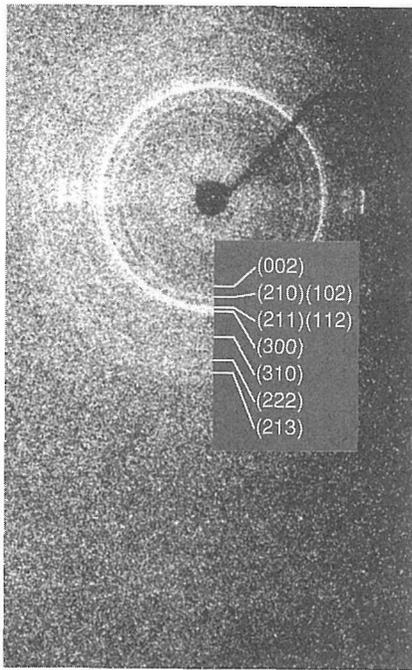
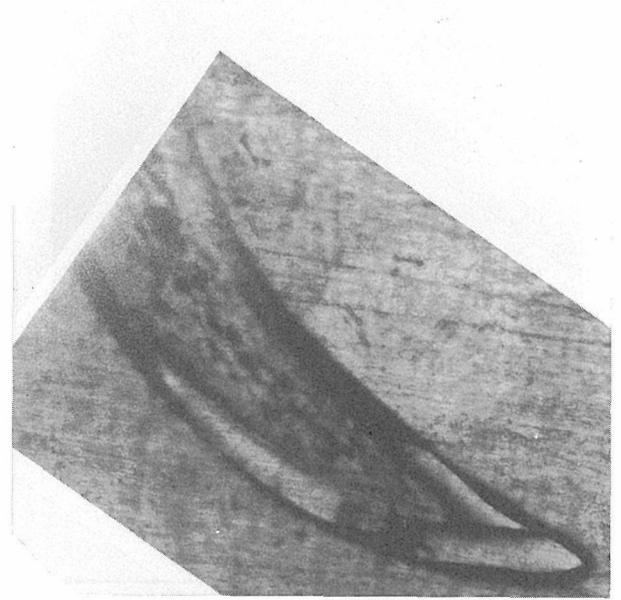


図4.14 ニザダイの歯の試料のデバイリング写真

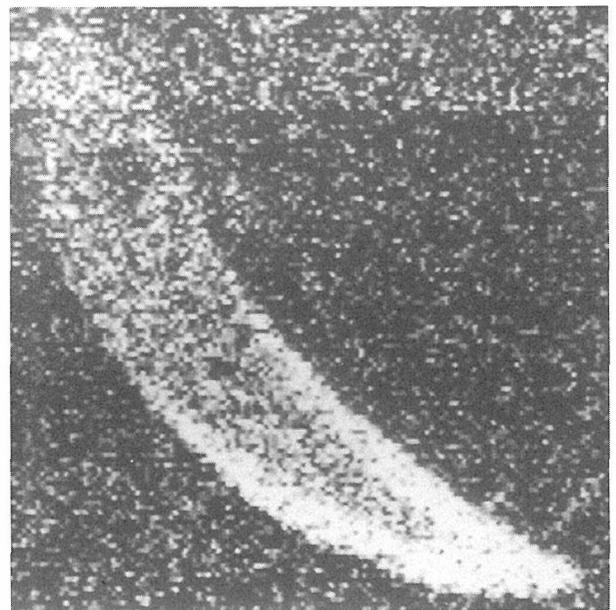
さくするために円錐型を用いて、X線導管の出口には $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ のピンホールを設置した。X線源を点光源と仮定するとX線導管の内壁で全反射をしたX線の広がり $\pm 0.86\times 10^{-3}\text{rad}$ となる。回折X線画像の測定をする前に、この試料のデバイ写真を取り、結晶の配向の様子を調べた。撮影の条件はMoターゲットを用いて、管電圧30kV、管電流1mAで108時間の露光をした。X線のビームが細くなると回折X線の強度は弱くなるので、フィルムには感度が非常に高いイメージングプレートを用いた。試料のデバイリングの写真を図4.14に示す。観測されたリングの位置はハイドロキシアパタイトの結晶に対応していることが確認された。図に示されるように、リングはきれいにつながっている円になっているので、およそ $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ のビームサイズの範囲では配向していないことがわかる。これは、ハイドロキシアパタイトの結晶は一般に非常に小さな結晶であるということに対応している。結晶は配向していないので、固体検出器は水平方向で回折角を満たすように配置すればよいことがわかる。検出器はもっとも強い回折を捕えるために、ハイドロキシアパタイトの(211)がMo-K α で回折する $2\theta = 14.5^\circ$ に合わせた。蛍光X線についてはCaとFeのエネルギーを測定した。測定した面積は $1.28\text{mm}\times 1.28\text{mm}$ であり、この範囲を $10\mu\text{m}$ の間隔で走査し、 128×128 の測定点について一点につき10秒間の測定を行なった。測定の結果を光学顕微鏡写真と併に図4.15に示す。図の右下の部分 \rightarrow が歯の先端になる。Mo-K α

顕微鏡写真



1.28mm

回折X線画像



1.28mm

図4.15 回折X線画像の測定結果（光学顕微鏡像、回折X線画像）

の回折X線による顕微画像は、歯の表面に近い部分の回折強度が強く、歯の内部の回折強度は小さくなっている。これは歯の表面がエナメル質であり歯の内部が象牙質であることに対応している。一般的に歯のエナメル質は95%がハイドロキシアパタイトで構成されていて、象牙質は65%がハイドロキシアパタイトで、その他が有機物で構成されている。回折X線による画像は調べようとする結晶質だけに対応してコントラストがつくので、ここで得られた画像はハイドロキシアパタイトが歯の中で分布している密度に対応した強度で表示されている。これは回折X線を用いて、特定の結晶分布を調べることが可能であることを示している結果である。幾種類かの結晶が分布している様な試料に対しては、調べようとするそれぞれの結晶の回折X線を検出するようにして測定することにより、それぞれの分布を調べることが出来る。これは似たような元素組成に対しても結晶構造の違いにより区別することができるものである。

4.5 アニュラー型X線検出器を用いた走査型X線分析顕微鏡

4.5.1 はじめに

顕微鏡としての空間分解能を向上させるためには、X線を細く絞る必要があるが、X線の強度が不足しないように、X線源、X線光学系、検出器の効率を上げることが必要になる。試料の一点から発せられる2次X線を効率良く検出することが信号雑音比の向上、測定時間短縮のために重要である。このために環状の固体検出器（アニュラー型固体検出器）が考案された（図4.16）。これは大面積の環状の固体検出器で、中心に小さな穴をあけて、X線マイクロビームを透過できる様にしたものである。この考案は特に、試料表面から後方に放射される蛍光X線の検出に有効なものである。X線導管を検出器の中心を通して試料の極く

近くまで接近させることができるので、X線ビームの広がりを押さえて強度の大きいX線を照射することができる。その点から発生する2次X線はあらゆる方向に出てくるが、検出器が極く表面に接近しているので、大きな立体角で取り込むことができ、検出される2次X線の強度が非常に増加する。

4.5.2 アニュラー型X線検出器

ここで試作を行なった検出器は、外径36mmφ、内径30mmφでピュアGeでつくられ、エネルギー分解能が380eVである。理想的には、より内径の小さな検出器を試作したいが、製作技術の問題で耐圧とエネルギー分解能を悪くしてしまう可能性が高いために、このような仕様の検出器を試作した。2次X線の検出面積としては、これまで使用していた固体検出器に比べて4倍程度となる。蛍光X線の検出に関して面積の上で利点はあるが、回折X線の検出についてもデバイ環をすべて捕えることができるという点に於て優れているものである。試料に瑪瑙の薄片を用いて、SiO₂の微結晶の分布の測定を行ない、環状の固体検出器の性能を確かめている。

4.5.3 X線源の改良

走査X線分析顕微鏡の基本的な可能性を最初の試作機で実証し、さらにその性能を向上させるための改良を段階的に進めてきた。X線源に関しては、より微小焦点で高輝度のX線の開発を行なった。X線導管は、最終的に非常に小さなX線ビームを作るためには不可欠の技術となるであろうと考えられる。理想的なX線導管は、X線の点光源から発生されるX線を試料上の一点に集光させるように設計される。このときにX線源に要求されるのは出来るかぎり微小なX線源で高輝度であることである。X線源を小さくするためには電子線を出すフィラメントを小さくする必要がある。LaB₆フィラメントを採用した。開発したX線源は、LaB₆フィラメントを用いて、2段の電子線集光用のレンズを使いターゲット上に電子線を集光させて、X線源のサイズを2.5μmφまで絞ることが可能であり、管電圧50kV、管電流100μAを達成できるものである。

4.5.4 多結晶試料の顕微画像

アニュラー型X線検出器を用いた走査型X線分析顕微鏡の装置図を4.17に示す。多結晶試料として厚さ約60μmの瑪瑙の薄片を用いた。試料は、試料ステージ上にX線ビームに対して垂直になるように固定し

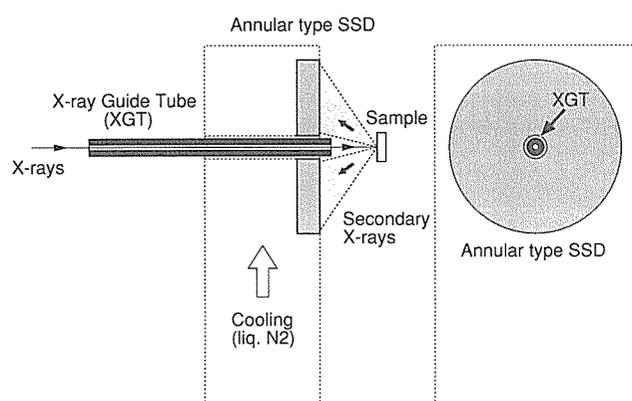


図4.16 アニュラー型固体検出器のアイデア

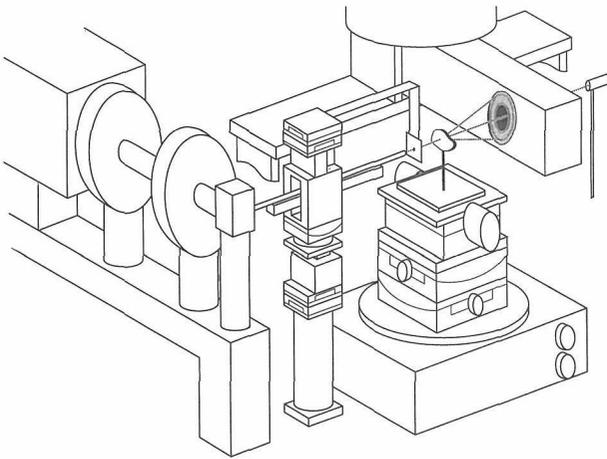


図4.17 アニュラ型固体検出器を用いた走査型X線分析顕微鏡

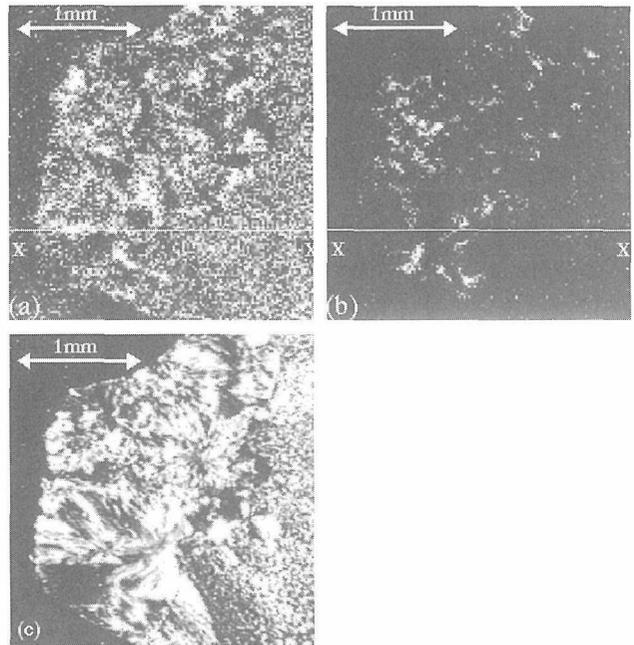


図4.19 瑪瑙の顕微画像

- (a) アニュラ型固体検出器を用いた場合
- (b) 通常の固体検出器を用いた場合
- (c) 光学顕微鏡像

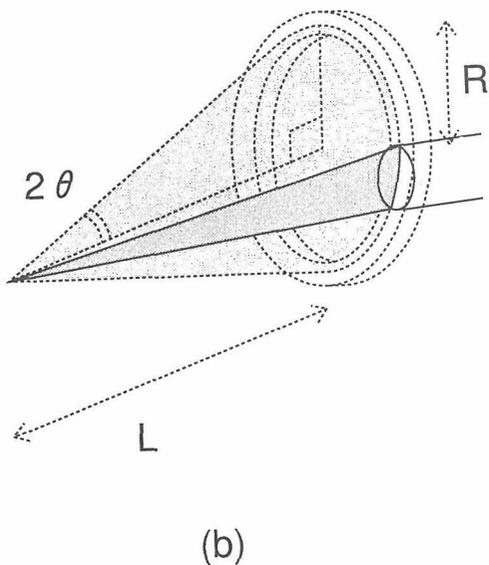
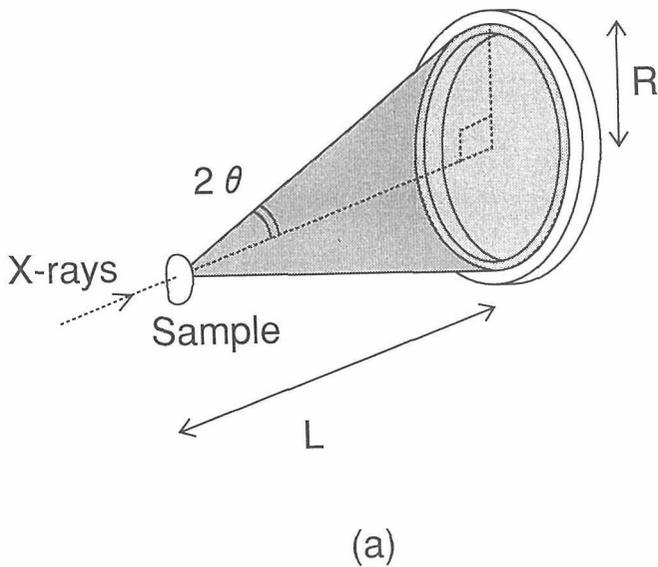


図4.18 アニュラ型固体検出器と通常の固体検出器

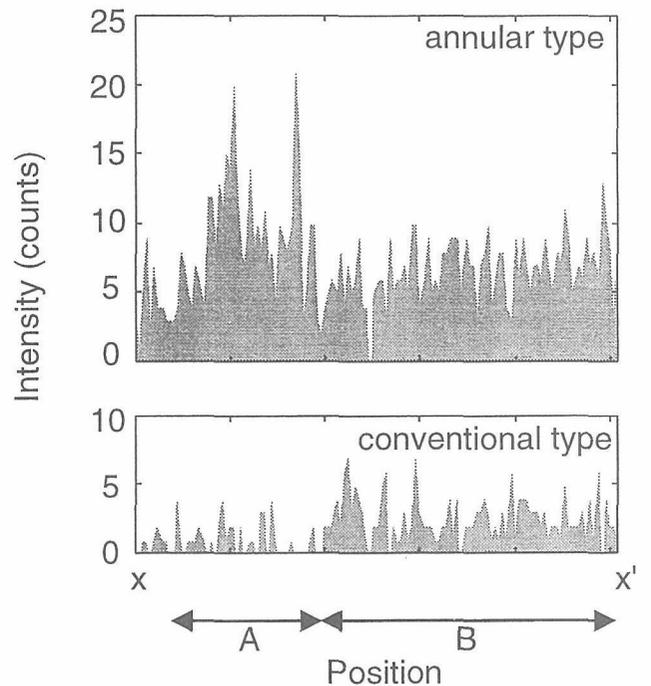


図4.20 図15の x-x 軸上における X線強度分布の比較(アニュラ型固体検出器と通常の固体検出器)

た。アニュラ型固体検出器は石英の $10\bar{1}1$ の回折X線を検出するように、試料の後方77.2mmに配置した。(Mo-K α に対して、アニュラ型固体検出器の直径を33mm ϕ とすると、 $2\theta = 12.1^\circ$ に対応する。) X線源の管電圧は50kV、管電流は60 μ Aとした。試料上の

測定点は128×128点で20 μm 間隔で走査し、2.56mm ×2.56mmの範囲を測定した。測定時間は1点につき5秒である。比較のために通常の直径10mm φのSSDを、X線線の入射幅を3mmに制限して、同様の条件で測定を行なった(図4.18)

アニュラ型固体検出器を用いた場合の画像を図4.19 (a)に、通常の固体検出器を用いた場合を図4.19 (b)に示す。比較のための光学顕微鏡写真を図4.19 (c)に示す。X線のビームサイズに対して結晶が小さく粒子数が多い領域では、デバイリングは完全なリングになる。アニュラ型固体検出器はデバイリング全体を検出できるので通常の固体検出器に比べて強度の強い画像が得られた。またX線のビームサイズに対して結晶が大きく粒子数が少ない領域では、デバイリングは完全なリングにならない。通常の一定の位置に固定された固体検出器では検出できないときでも、アニュラ型固体検出器では常にデバイリング上の回折X線を検出できている。図4.20には図4.19のx-x'上のX線強度分布を示す。図4.20では結晶が大きい領域(A)と小さい領域(B)におけるアニュラ型の検出器の効果がみられる。空間分解能を上げるためにX線のビームサイズを小さくし、回折に寄与する結晶粒の数が少なくなるときに、アニュラ型固体検出器は、より正確な像を得るのに効果のあることが示された。

4.6 回転放物面型X線導管を用いた高分解能X線顕微鏡像

4.6.1 はじめに

X線導管はその開発の初期段階に於ては、円筒型あるいは円錐型が用いられていた。これは加工の容易さから選ばれた形であり、理想的な形状としては、X線を集光するために回転楕円体や回転放物面体が考えられていた。X線のガラス内面での全反射の臨界角は非常に小さいので、X線導管の形状は一般に内径が小さく長さが非常に長くなる。このために形状の制御は非常に困難であった。

4.6.2 回転放物面型X線導管

X線導管は内径の小さなガラス管を引くことにより製作される。この時に普通に引くと内壁の形状制御は技術的に困難である。形状制御のために、ガラス管を軟化させて引くときに、ガラス管の外径を測定しながらガラス管を引く速度と押し出す速度をコントロールすることにより、かなりの自由度でガラス管の内壁の形状を連続的に制御することが出来るようになってきた。この技術により長さが540mm、出射端が2.5 μm

φの回転放物面型X線導管の試作が可能になった。しかし、その精度はまだ十分なものではなく、X線を効率良く集光するためには更に精密な形状の制御が必要である。

4.6.3 試料移動機構の改良

X線ビームが細くなるに連れて、顕微鏡の空間分解能を向上させるためには、試料移動機構に関しても、微小な移動量の走査が出来なくてはならない。このために直流モーターと圧電素子を組み合わせたステージを用意した。試料全体を広範囲で移動させるためには直流モーターでステージを駆動し、測定対象となる目的の部分を探し出す。その特定の部分を圧電素子でステージを駆動することにより、40nmの間隔で試料を走査することが可能になった。

4.6.4 実験結果

回転放物面型X線導管とピンホールを組み合わせ、ほぼ1 μm φのX線ビームをつくることができた。回転放物面型X線導管は長さが280nm、出射端が3.4 μm φのものを用いた。X線導管の出口から5mmの位置に1 μm φのピンホールを配置することにより、X線の広がりが $\pm 0.44 \times 10^{-3}$ radのX線ビームが得られる。このX線ビームを評価するために試料として電顕のメッシュに白金を蒸着したものを用いた。X線源にはCuターゲットを用い、管電圧は50kV、管電流は40 μAで使用した。試料上の測定点は128×128点で、0.488 μm 間隔で走査し、62.5 μm ×62.5 μmの範囲を測定した。測定時間は1点につき10秒である。測定の結果を図4.21に示す。この図において、コロジオン膜の穴の形が確認されていることから、ほぼ1 μmの空間分解能があることが示された。

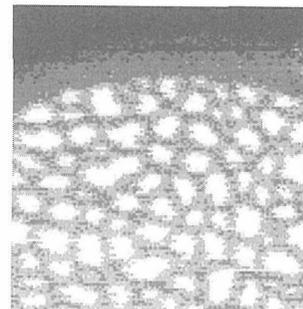


図4.21 電顕メッシュのX線顕微鏡像

参考文献

- 1) E. Jentsch und E. Nahrung, "Die fortleitung von Licht-und rontgenstrahlen dursh Rohren", Zeit. Techn. Phys. 12, 185 (1931).
- 2) W. T. Vetterling and R. V. Pound, "Measurements on an X-ray Light Pipe at 5.9 and 14.4 keV", Jou. Opt. Soc. Amer. 66, 1048 (1976).
- 3) 中沢弘基 "X線ガイドチューブとしてのシリカ管" 日本結晶学会講演要旨集 2B-10 (1981).
- 4) H. Nakazawa, "X-ray guide tube for diffraction experiments" Jour. Appl. Cryst., 16, 239, (1983).
- 5) 中沢弘基 X線回折実験へのX線導管の利用, 日本結晶学会誌 25, 122 (1983).
- 6) P. Engström, S. Larsson, A. Rindby and R. Stocklassa, "A200 μ m X-ray microbeam spectrometer", Neuclear Instruments and Methods in Physics Research B 36, 222 (1989).
- 7) H. Nakazawa, T. Tagai, and Y. Satow, "Preliminary experiment to use the X-ray guide tube as a low-pass filter", Photon Factory Activity Report, 82/83, VI-24, (1983).
- 8) 中沢弘基 "結晶中の金属原子の識別別と微小結晶回折", 日本金属学会報, 24, 936, (1985).
- 9) H. Nozaki, and H. Nakazawa "A conical-type X-ray guide tube for X-ray diffraction experiments with small crystals", Jour. Appl. Cryst., 19, 453 (1986)
- 10) H. Nakazawa, Y. Kanazawa, H. Nozaki, Y. Hosokawa, Y. Wakiyama and S. Komatani, "X-ray guide tube as a potential tool for Scanning X-ray Analytical Microscope" Tochigi Meeting on X-ray Microscopy, (1988).
- 11) H. Nakazawa, Y. Kanazawa, H. Nozaki, Y. Hosokawa, Y. Wakiyama and S. Komatani, "X-ray guide tube as a potential tool for Scanning X-ray Analytical Microscope", X-ray Microscopy in Biology and Medicine, ed. K. Shinohara, Springer Verlag, Berlin, 81 (1990).
- 12) P. Engström, S. Larsson and A. Rindby, A. Buttkewitz, S. Garbe, G. Gaul, A. Knochel and F. Lechtenberg, "A submicron synchrotron X-ray beam generated by capillary optics", Neuclear Instruments and Methods in Physics Research, **NIM 06374 (1991).
- 13) N. Yamamoto, Y. Takano, Y. Hosokawa and K. Yoshino, "Development of an innovative 5 μ m ϕ focused X-ray beam energy dispersive spectrometer for analysing residual stress and impurities in ULSIs. Ex. Abstr. 20th Conf. Solid State Device and Materials, Tokyo, 463 (1988).
- 14) N. Yamamoto and Y. Hosokawa, "Development of an innovative 5 μ m ϕ focused X-ray beam energy dispersive spectrometer and its applications. jap. Jour. Appl. Phys., 27, L 2203 (1988)
- 15) M. Watanabe, T. Hidaka and Y. Mitsuhashi, "Vacuum ultraviolet light transmission through hollow-core quartz-glass cladding optical fibers", Appl. Phys. Lett., 45, 725 (1984).
- 16) T. Hidaka, M. Watanabe, N. Saito and I. H. Suzuki, "Soft X-ray transmission characteristics of hollow-core soda-glass and Au-coated silica fibres", Appl. Opt., 28, 19 (1989).
- 17) A. Rindby, "Applications of the fiber technique in the X-ray region", Nucl. Instr. Meth., A 249, 536 (1986).
- 18) N. Shakir, S. Larsson, P. Engstrom and A. Rindby, "X-ray microbeam spectroscopy : a biological application", Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res., B 52, 194 (1990).
- 19) P. Engström, S. Larsson, A. Rindby and S. Stocklassa, "X-ray capillary optics", Conf. Proc. 2nd Eur. Conf. on Prog. in X-ray Synchrotron Rad. Res., Bologna, pp. 283 (1990).
- 20) S. Shimomura and H. Nakazawa, "Scanning X-ray analytical microscope using X-ray guide tube", Advance in X-ray Analysis, 35, Plenum Publishing Corp., New York, in the press, (1992).
- 21) H. Kagi, M. Wakatsuki, S. Hayakawa, F. Nakamura, Y. Gohshi, H. Kanda and J. Isoya, "X-ray fluorescence imaging of tracenickel in artificial diamond with monochromatized X-ray microscope.", PF Activity Report p55 (1992).

4.7 市販普及型X線分析顕微鏡

4.7.1 はじめに

本章 3 ~ 6 節に述べた走査型 X 線分析顕微鏡はシンクロトロン放射光を用いない実験室規模の X 線発生源を用いた装置としてその機能や空間分解能は恐らく世界の最先端に位置するものであろう。X 線顕微鏡は試料を非破壊、非汚染、非真空で観察できるところに有為な特色があり、透過能に優れかつ回折、蛍光など分析の容易な物理現象に依拠している点にも他の顕

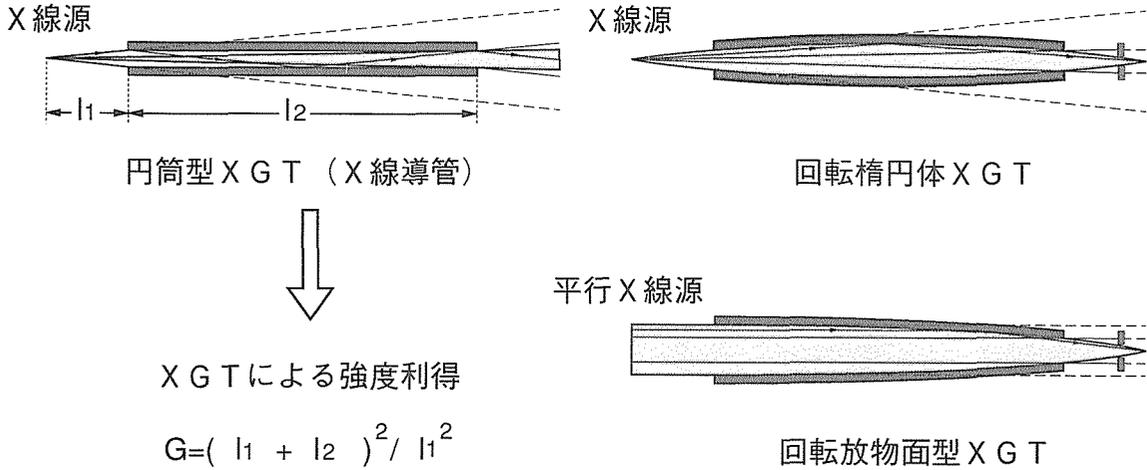


図4.22

微鏡に求め得ない機能がある。従って前節まで記述した装置ほど高級ではなく、空間分解能が低倍率の光学顕微鏡かあるいは高倍率の虫メガネ程度であったとしても簡便で実用可能なX線顕微鏡の市販装置が研究や生産現場から要請されていた。そこに着眼した一分析機器メーカーが本研究所から同顕微鏡の技術を移転し実用機の開発を行い市販を開始した。実用機の開発はメーカーによるものであって本研究所は技術的助言と新技術事業団と一緒に支援したに過ぎないが走査型X線顕微鏡開発の研究の一環であるのでここに取り上げて報告する。

およそ10年前、円筒状のガラス細管の内壁面がX線を全反射することに着目して、同細管がX線を遠達する光学素子として有効であることを実証したのが端緒であった^(1, 2, 3)。X線導管またはX線ガイドチューブ(X-ray guide tube, XGT)と呼んで、シンクロトロン放射光のマイクロビーム化のための光学素子とすることを想定していた。ガラス管の形状を回転楕円体あるいは回転放物面体にすれば、幾何光学的にはそれぞれ点光源および平行なX線の集束光学素子となるが(図4.22)、実験室レベルのガラス工作技術では理想の形状・理想の平滑内壁面を有するX線導管を製作することは不可能であった⁽⁴⁾。そこで、ガラス管を引伸すだけで製作可能な、円錐形X線導管(回転楕円体の半分を近似したことに相当する)を造り、その集束光学素子としての有効性を実証した⁽⁵⁾。走査型X線分析顕微鏡はこの円錐型X線ガイドチューブの集束性を利用することを企図して考案され⁽⁶⁾、プロトタイプを製作してその現実性と多様な機能も実証した⁽⁷⁾。

実験的には成功しても、欧米に既存しない、新しいアイデアに基づく装置が実用レベルに到達するのは一般にかなり難しい。既存の装置であれば改良して性能を向上させ、既存の市場の中でシェアを広げることができるのに対して、市場の開拓自体から始めなければならないからである。本顕微鏡が簡易型としてではあるが市販機の域に達し得たのは、潜在的なニーズを理解したメーカーがその労を了として開発開始したことに大きく依存している。他に類する装置がないので開発上の難点もまた特異であって、他の技術の転用が効かず独自の技術開発を要した。市販機の成否を分けたのはX線ガイドチューブを、内壁の平滑度を保ったまま設計どおりの形状に製作する技術の確立であった。この技術は独自であるだけに今後分解能を向上させた本顕微鏡の上級機種の開発だけでなく、まったく別の用途のX線光学素子としても新しい展開が期待させる。

4.7.2 走査型X線分析顕微鏡の原理と構成

市販機の外観を図4.23に示す。顕微鏡像を描く原理はいたって簡単である。各種「走査型」の顕微鏡と同じで、試料上の微細な一点から発する情報を測定。記憶する機能と、試料を微細に移動して情報収集を二次元に繰り返す機能を組み合わせ、最後に全測定値と位置の記憶を用いて画像を構成する。「一点」が如何に微細であるかがその顕微鏡の空間分解能を決定する。電子ビームは微細化が容易であるので走査型電子顕微鏡(SEM, EPMA)の分解能はナノメートル以下に達している。しかし電子は真空環境を要し、荷電粒子であるので検鏡に供した試料の汚染や損傷も不可避であ



図4.23 市販の走査型 X 線分析顕微鏡の外観

る。試料を非破壊、非汚染、非真空でかつ高い透過能で見る、X線マイクロビームを用いた顕微鏡が、特に生体や電子素子などの検鏡を必要とする分野から望まれていた。X線と物質の相互作用は多様であるので、もしX線顕微鏡が可能になれば電子顕微鏡とは異なった物質の情報を得ることもできる。しかしX線には光路を曲げるレンズが無いので、マイクロビーム化のためには、ピンホールを用いてそこを通り抜ける以外のX線を遮断するしか方法が無い。ビームを微細化すればする程、使えるX線が少なくなる。また小さなピンホールを開けるためには、径と同程度かそれ以上の厚さの板を用いなければならず、ピンホール径が数十マイクロン以下になるとその程度の厚さの金属板ではX線を充分遮蔽できなくなってしまう。したがって実用強度が得られる範囲では、高々数十マイクロンがマイクロビーム化の限界で、走査型X線顕微鏡が実現していない理由であった。X線ガイドチューブはこの二つの難点をクリアした。X線は固体の滑らかな表面に低角（～数ミリラジアン）で入射すれば全反射する。内壁面が平滑で特定の形状のガラス細管であればX線は一点に集束する（図4.22）。ただし、X線発生源の大きさによって、最適形状は異なる。本市販機では軽便なX線源を装着しているので必要なビーム径に比べてX線源が大きく、従って回転放物面体の形状（4.22, 右下）が採られている。測定に要する時間とビーム径の比較衡量の結果、ビーム径は8マイクロンとされた。X線ガイドチューブ（口径：約70マイクロン、先端径：約10マイクロン、長さ約100ミリの極端に細長い回転放物面体）の製造に際して、理想形状からのずれを統計処理し一定の偏差値内におさめたとこ

ろにメーカーの工夫があり、それによって集束光学系としての機能が発現した。

マイクロビームで照射された試料の微小部分からは、X線と物質の相互作用の結果様々な二次X線が放出される。そのうち蛍光X線、散乱X線の種類と強度を測定するために試料の上部にシリコン固体検出器を装備し、外部信号で一定時間分析・測定した後、データを記憶部に転送する。同時に、透過X線の強度は下部のシンチレーションカウンターで測定し同様に記憶される。試料登載台は外部信号で二次元の適当な範囲（512×512マイクロン～50×50ミリ）を最小2マイクロン間隔で移動する。両者の機能を合わせて、マイクロビームで照射した各点の分析・測定・記憶と試料の移動を繰り返し、所定の範囲の測定を終了した後、全測定値と測定点の位置の記憶を用いて画像を構成すれば、X線の蛍光、散乱、透過の強度に対応した顕微画像が得られる。市販機の画像は256×256個の画素で構成されている。各画素は蛍光、散乱、透過X線強度の測定値であるので、それらの値を用いた演算が可能で、演算結果による二次の顕微画像も有意義な情報を与えよう（例は後述）。また、適当な画像処理を行えば、マイクロビームの径で規定される空間分解能以下の微細な構造を二次画像として描出することもできよう。

4.7.3 走査型 X 線分析顕微鏡の機能と検鏡例

X線マイクロビームを深針とした本顕微鏡は実験機を含めてもまだ使用経験が乏しく多数の検鏡例を挙げることはできないが、光学顕微鏡の試料をそのまま非真空、非破壊、非汚染の状態で、元素分布や透過X線強度分布を見ることができて、かつ画像処理が可能であるので、使用経験が蓄積されるに従っていろいろな潜在的利用法が現れてくるものと推定される。

図4.24は市販の本顕微鏡で1000メッシュの銅網を検鏡した際の（A）透過X線像と（B）Cu-K α の蛍光X線像である。一辺は0.512mm。銅網の線幅約8マイクロンが明瞭に見え、本機の実質的空間分解能を示している。図4.25A, Bはそれぞれ、デジタル腕時計の多層プリント基板の透過X線像とNi-K α 蛍光X線像である。一辺は29.16mm。本稿では割愛したがCu-K α 、Fe-K α 、Br-K α 、Pb-L α 及びSn-L α 等他の蛍光X線像も同時に得られている。蛍光X線は主として試料の表面から発する。そこで、透過X線像の白黒コントラストを画像処理により反転させ（図4.25C）同像から各蛍光X線像の強度に相当する寄与分を差し引いて顕微鏡像を構成し直すと、透過X線のうち表面にある物質の寄与が相殺消去されて、基板内部だけ

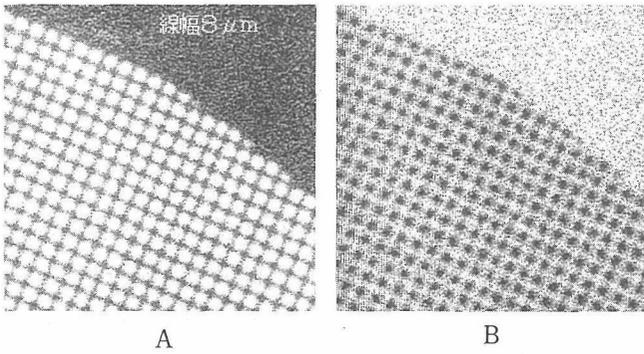


図4.24

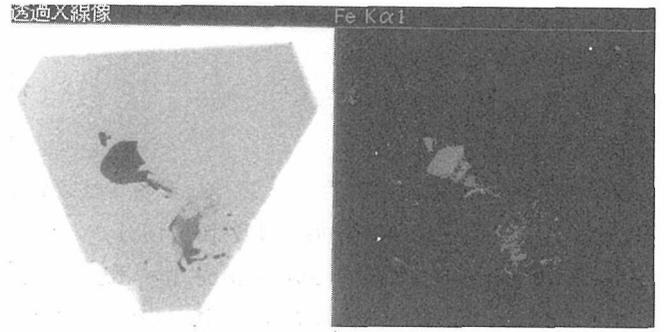


図4.26

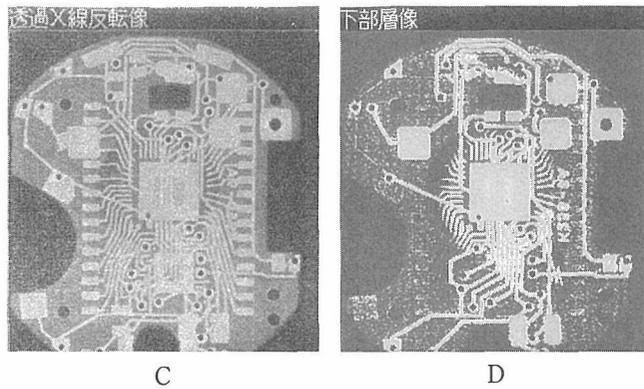
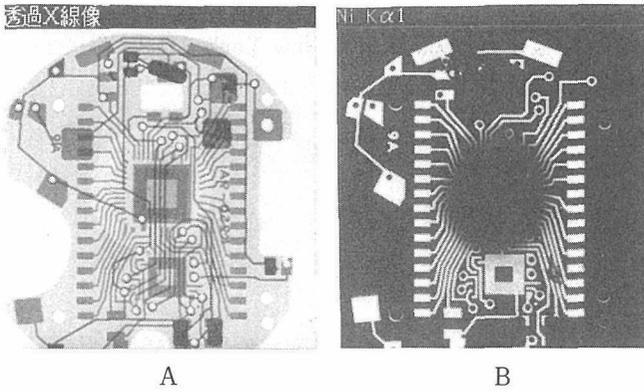


図4.25

の構造を示す像が現れてくる。(図4.25D)。平板試料のX線CT象に相当しよう。

図4.26は本研究所で合成したダイヤモンドのX線透過像(A)とFe-K α の蛍光X線像(B)である。図の一辺は2.048mm。本稿では割愛したが類似の画像はNi, Co-K α でも得られている。結晶の内部(表面下~1mm)埋没している包有物(inclusion)がそれらの金属合金であることは明瞭であろう。物質の内部の元素分析が非破壊でできるのはX線の透過性によるもので、電子顕微鏡や光学顕微鏡には望めない。この顕微鏡の魅力の一つである。幸いこの例では覆ってい

るのが軽元素の炭素である。包有物が小さい場合、あるいはマトリクスがより重い元素の場合など検出限界は当然あり得る。しかし、この例は、1mm厚程度の水や有機物が被覆していても、内部の構造や元素分布が見えることを示している。生体の検鏡にとってはなほ有効であろう。

4.7.4 走査型X線分析顕微鏡の今後の開発

本機は使用経験の蓄積が進めば多様な応用法が開発されるであろうし、微小部分分析装置としてデータ処理法が進歩すれば、分析精度がSEMやEPMAより上回る可能性もある。それらはしかし使用上のソフト面の開発である。ハード面の進歩、即ち顕微鏡に常に求められる次の開発目標は、より新しい機能の付加であり分解能の向上である。

X線と物質の重要な相互作用である回析現象を利用した、回析現象の画像化の機能は市販機には未だない。透過電子顕微鏡(TEM)で言えば暗視野像の機能である。TEMのように試料を前処理する必要がないので、材料開発には大きく寄与しよう。実験機では、魚(ニザダイ)の歯を構成するアパタイトの211反射を用いてアパタイト微結晶の分布を画像化した(図4.15)。市販機に組み込まれたX線発生源とX線検出器の改良が実験機レベルに向上すればこの機能も付与されるであろう。

X線を用いる以上、光学顕微鏡より高い分解能は当然期待される。X線ガイドチューブはレンズではないので収差の問題は生ぜず、製造法にはもっと微細化する余力がありそうである。試料の走査をミクロン以下にする技術はトンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡で既に完成している。従って、現状の簡易なX線源を更に微細化および高輝度化の改良をすれば1ミクロン程度の分解能は技術的には近い将来充分達せられるものと期待できる。

なお、本稿で使用した市販機に関する図4.23, 4.24,

4.25, 4.26, は, 同機のメーカー, 堀場製作所の細川好則氏の提供による。

参考文献

- 1) 中沢弘基「X線ガイドチューブとしてのシリカ管」日本結晶学会講演要旨集, 2B-10 (1981)
- 2) H. Nakazawa「X-ray guide tube for diffraction experiments」*Jour. Appl. Cryst.*, **16**, 239 (1983)
- 3) 中沢弘基「X線回析実験へのX線導管の利用」日本結晶学会誌, **25**, 125 (1983)
- 4) 中沢弘基「結晶中の金属原子の識別と微小結晶X線回析」日本金属学会報, **24**, 936 (1985)
- 5) H. Nozaki and H. Nakazawa「A conical-type X-ray guide tube for X-ray diffraction experiments with small crystals」*Jour. Appl. Cryst.*, **19**, 453 (1986)
- 6) 中沢弘基, 野崎浩司, 特願昭60-246510号 (1985)
- 7) H. Nakazawa, Y. Kanazawa, H. Nozaki, Y. Hosokawa, Y. Wakiyama and S. Komatani「X-ray guide tube as a potential tool for Scanning X-ray Analytical Microscope」*Tochigi Meeting on X-ray Microscopy*, 1988, printed in "X-ray Microscopy in Biology and Medicine", Ed. K. Shinohara, Springer Verlag, Berlin, 81, (1990)
- 8) S. Shimomura and H. Nakazawa「Scanning X-ray analytical microscope using X-ray guide tube」*Advances in X-ray Analysis*, **35**, Ed. by C. S. Barrett, Plenum Press, New York, 1289, (1992)

5. その他報告すべき派生成果

5.1 膨潤性フッ素雲母の水熱処理による無機繊維状化合物の生成

5.1.1 はじめに

アスベストは繊維が長く、しなやかで織布あるいは板、管状等への成形が容易である。しかも耐熱性に優れているので耐火、防熱用、断熱あるいは建築材料として広く用いられてきた。しかしアスベスト粉塵の発癌性¹⁾が指摘されるようになってから、その代替品の開発が求められている。ポリビニルアルコール・ポリプロピレン系などの有機系繊維もアスベストの用途の一部を代替しつつあるが、耐熱性が要求される分野では無機室の繊維状物質が必要とされ、グラスウール・ロックウール・炭素繊維²⁾あるいはチタン酸繊維³⁾などが開発され利用されつつある。

当グループでは、合成雲母にアルカリ水溶液を加えて水熱処理し、合成雲母中のフッ素を水酸基に交換することを試みてきた^{4,5)}。この研究で、ナトリウム型の膨潤性合成雲母を水熱処理すると繊維状化合物を生成することを見出した。本報では、温度及び合成雲母に添加するNaOH水溶液濃度を変え水熱処理を行ない繊維状化合物の生成条件について調べた。アスベスト代替の無機繊維ともなり得ると考えられるのでその結果を報告する。

5.1.2 実験

原料とした膨潤性合成雲母は共に熔融法⁶⁾にて合成されたNa四珪素雲母 ($\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) 及びNaテニオライト ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) の粉末 (トピー工業) とタルクとフッ化物を熱処理するインターカレーション法⁷⁾にて合成された膨潤性雲母・ME-100 (コープケミカル) である。ME-100は本質的にはNa四珪素雲母と同じものとされている。粒子サイズはNa四珪素雲母及びNaテニオライトについてそれぞれ60メッシュ以下、325メッシュ以下であった。一般に膨潤性雲母は層間に水分子あるいは有機分子などを包接する性質がある^{6,8)}が、Na四珪素雲母は相対湿度に応じ、雲母の層間に一枚の水分子層が入った一水層型から多数の水分子層が入った無限膨潤型まで多くの状態をとり得る⁶⁾。X線回折で調べたところ用いた原料は一水層型と二水層型の混合物で前者が卓越していた。X線回折では不純物としてクリストバライトが混在するこ

とも認められた。Naテニオライトも同様の性質を有するが、用いた試料は、一水層型及び僅かの無水層型 (層間に水分子はない) の混合物で、Na四珪素雲母と同様に微量のクリストバライトも混在した。ME-100ではこうした不純物は認められない。

雲母粉末100mg及び純水又はNaOH水溶液100mm³を、白金カプセルに熔封する。水熱処理は大型・急冷可能なシステム⁹⁾により行い4本のカプセルを同時に処理した。圧力はすべて100MPa、温度は300, 450, 600℃の3点とし反応時間は7日間とした。なおNaOH水溶液の濃度は、2.5, 5及び10Mとした。但しME-100では一部の条件に限った。実験中の温度、圧力の変動はそれぞれ±1℃、±2MPaであった。所定の温度から急冷し、試料をカプセルから洗い出し、超音波照射により固形分をほぐした後、遠心分離により固・液を分離した。

固相の解析・観察

既に述べたようにNa四珪素雲母、Naテニオライトは共に膨潤性であるが、層間に入る水分子の量は相対湿度により段階的に変化する。従って、その影響を少なくするように湿度が50~70%の条件を選びX線回折 (XRD) 測定を行った。この湿度範囲では、用いた雲母の層間隔が一定であると共に、実験室の通常の湿度もこの範囲に入り測定の便が良い。測定は、黒鉛モノクロメーターを備えた粉末X線回折装置 (CuK α) により $2\theta = 3 \sim 70$ 度の範囲について行なった。

SEMにより反応生成物の形態・表面観察を行い、各種条件での反応生成物の形状的情報を得た。形態の比較が容易なようにSEM写真撮影の倍率を300, 1000, 2000倍に固定した。

5.1.3 結果と考察

粉体の出発原料を高温あるいは高アルカリ濃度の条件で水熱処理すると生成物は塊状となる。これを乾燥すると弾力を生じ簡単には細片とならない。顕微鏡観察ではこのような試料には繊維状物質が認められる。Na四珪素雲母およびME-100を出発原料とし、生成物がほぼ完全に繊維状物質となった試料のX線回折図をそれぞれ図5.1と図5.2に示す。表5.1に観測されたピークのd値及び相対強度を既知の $\text{NaMg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$ ¹⁰⁾ および $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ ¹¹⁾の値と共に

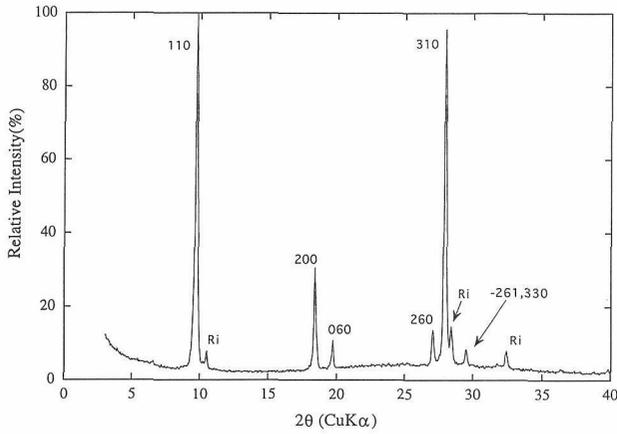


図5.1 Na 四珪素雲母を 5 N NaOH にて 600°C, 7 日間, 100MPa で処理生成物の X 線回折図

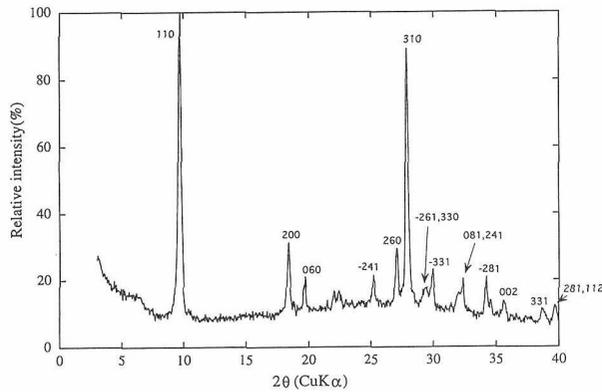


図 5.2 ME-100 を 10N NaOH にて 600°C, 7 日間, 100MPa で処理生成物の X 線回折図

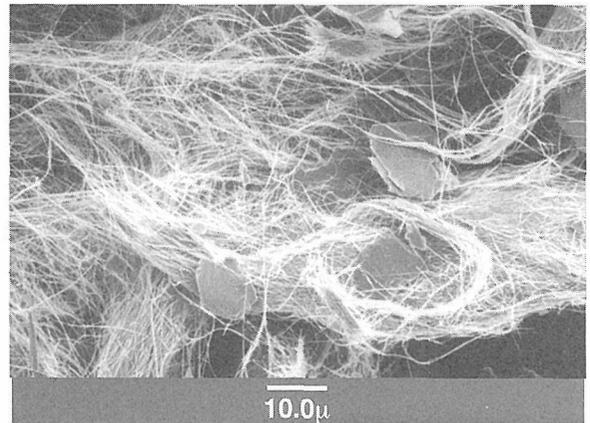
表5.1 生成した繊維状化合物および既報の類似したパターンを示す化合物 2 種の d 値

hkl	dobs		Iobs		d		I	
	~NaMg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₃ (This work)		NaMg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₃ (Drits et al.)		Na ₂ Mg ₄ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ (Tateysma et al.)			
110	9.12	100	9.14	100	9.15	100		
200	4.83	31	4.85	30	4.86	25		
150,021	-	-	4.71	20	4.73	10		
060	4.51	11	4.52	60	4.52	42		
041	-	-	4.04	30	4.051	28		
-241	3.53	5	3.54	35	3.545	35		
260	3.291	14	3.302	45	3.307	54		
310	3.191	96	3.209	75	3.214	89		
-261,330	3.027	9	3.05	25	3.056	27		
-331	2.983	5	2.996	40	3.000	44		
081,241	2.810	5	2.797	25	2.805	24		
-281	2.618	3	2.618	70	2.625	58		

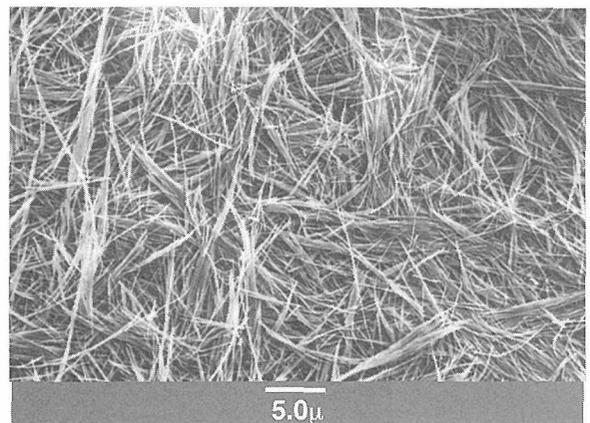
V.A. Drits, Yu.I. Goncharov, V.A. Aleksandrova, V.E. Khadzhi and A.L. Dmitrik, Sov. Phys. Crystallogr., 19, 737-41 (1975) : JPCDS No.33-1264
 H. Tateyama, S. Shimoda and T. Sudo, Contrib. Mineral. Petrol., 66, 149-56 (1978)
 dobs, Iobs : observed d-spacing and intensity

示す。面間隔が一致すること, および他に類似のパターンを示す化合物のないことから, この繊維状物質は NaMg₄Si₆O₁₅(OH)₃ または Na₂Mg₄Si₆O₁₆(OH)₂ と同定される。相対強度のかなり異なる反射, 観測されない反射もあるがいずれも試料の配向によるもので^{10,11)} XRD 試料の作成方法によって強度が変化したり, 観測されるようになる。

独立に報告された NaMg₄Si₆O₁₅(OH)₃ と Na₂Mg₄Si₆O₁₆(OH)₂ は互いに酷似した結晶構造で, これらの報告を詳細に検討すると, 両者を端成分とする Na_{1+x}Mg₄Si₆O_{15+x}(OH)_{3-x} : (0 ≤ x ≤ 1) の固溶関係があると考えられる。即ち, Na の含有率は酸素を 16 として Drits 等は¹⁰⁾ 0.93, Tateyama 等は¹¹⁾ 1.53 および 1.99 の分析結果を報告しているが, 格子定数は Na 分析値の増大に伴って a, b, c, いずれもわずかに大きくなる。固溶関係の両端成分と推定される上記化合物の



(a)



(b)

図5.3 水熱処理生成物の SEM 像

(a) = Na テニオライトを 5 M NaOH と共に 450°C, 7 日間, 100MPa で処理
 (b) = Na 四珪素雲母を 10M NaOH と共に 450°C, 7 日間, 100MPa で処理

結晶構造は、 SiO_4 四面体が三本鎖で連なるセピオライト¹²⁾によく似ている。セピオライト構造をほとんど変えずに、構造中の水分子をNaと置換したに過ぎず、“Naセピオライト”と言えよう。本報告では、推定される $\text{NaMg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$ と $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ を端成分とする固溶体にこの名称を用いる。膨潤性雲母を水熱処理して得た繊維状化合物は、この固溶関係の中で格子定数から推定して $\text{NaMg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$ に近い。

反応生成物のSEM像の例を図5.3に示す。Naテニオライトに5 MのNaOHを加え、450℃で水熱処理した(a)では繊維状化合物・“Naセピオライト”と未反応の雲母が共存している。それに対しNa四珪素雲母を10MNaOHと共に600℃で7日水熱処理した(b)では雲母が全て“Naセピオライト”に変化している。図5.3(a)の繊維の長さ、幅はそれぞれおよそ100 μm 及び0.5 μm 程度である。繊維の形状は反応条件により変わり、例えば高温ほど繊維が太くなりアスペクト比が小さくなる傾向が認められる。

本実験で生成したNaセピオライトは、表5.1の格子子面間隔が示すように、既知構造とほとんど一致するが、水酸基の一部はフッ素に置換されている可能性がある。なぜなら、原料はフッ素を含む合成雲母であり、フッ素イオン半径(1.37 \AA ¹³⁾)は-1価のイオンで最も水酸イオン(1.31 \AA ¹³⁾)に近く両者の同型置換は一般的であるからである。

温度及びNaOH濃度を変えて水熱処理した生成物中のNaセピオライトの割合を表5.2に示す。表中の記号は生成物中のNaセピオライトの割合の多少に従って4段階に分けたものである。Naセピオライトの割合は、XRD図中の各相の最強のピークの高さよりおおよその値を求めた。Na四珪素雲母、Naテニオライト共に、NaOH濃度が高いほど、高温ほどNaセピオライトを生成する割合が高い(=表の右下の条件)。表中の+++の記号で示す条件では生成した固相のほぼ全てがNaセピオライトである。一部の条件ではあるが、ME-100を水熱処理して生成するNaセピオライトの収率はNa四珪素雲母と同等あるいはそれ以上であり温度、NaOH濃度による変化も同様である。

3種の原料をくらべるとNa四珪素雲母およびME-100からは、より低温度および、より希薄なNaOH濃度で多くのNaセピオライトが生成する。Naセピオライトの生成割合が80%以上となる条件は、Na四珪素雲母あるいはME-100を用い、NaOH濃度は5 M以上、温度を450℃以上とすることである。なお水熱処理後の固相には未反応の原料雲母の他に、処理条件によってはMgリヒテライト($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$)

表5.2 “Naセピオライト”の収率 NaOH濃度と温度依存 : +++ (~100MPa) > ++ > + > - (0%)

[Na-taeniolite]

NaOH(M) T(°C)	0	2.5	5	10
300	-	-	-	-
450	-	+	+	+
600	-	+	++	++

[Na-fluor-tetra-silicic mica]

NaOH(M) T(°C)	0	2.5	5	10
300	-	-	+	++
450	+	++	++	+++
600	++	++	+++	+++

など数種の副生物が生成する。これら副生物中ではMgリヒテライトが最も広い温度およびNaOH濃度範囲で生成するが、それでもNaセピオライトに比べはるかに生成領域が限られており生成量も少ないので、これらは表から省いた。ME-100からの副生物の生成は、図5.2に示したようになりに少ない。

これらの事実から以下のことがいえよう。Naセピオライトの生成には温度が高いことが必要条件で、NaOHは原料の雲母を溶解することと、Na濃度を高め生成物中へ供給することによりNaセピオライトの生成を促進する。NaセピオライトがNa四珪素雲母から、高収率で生成するのは水に対する膨潤性がNaテニオライトに比べ大きいことによると解釈される。即ちNaテニオライトは水分子が二層までしか層間に入らない⁸⁾のに比し、Na四珪素雲母では無限に水が層間に入り得る⁶⁾。従って、Na四珪素雲母は原理的には一層毎の小さな粒子に分かれ、水またはアルカリ水溶液への溶解が容易になるからである。Naセピオライトの構造は、既に述べたように、セピオライト構造

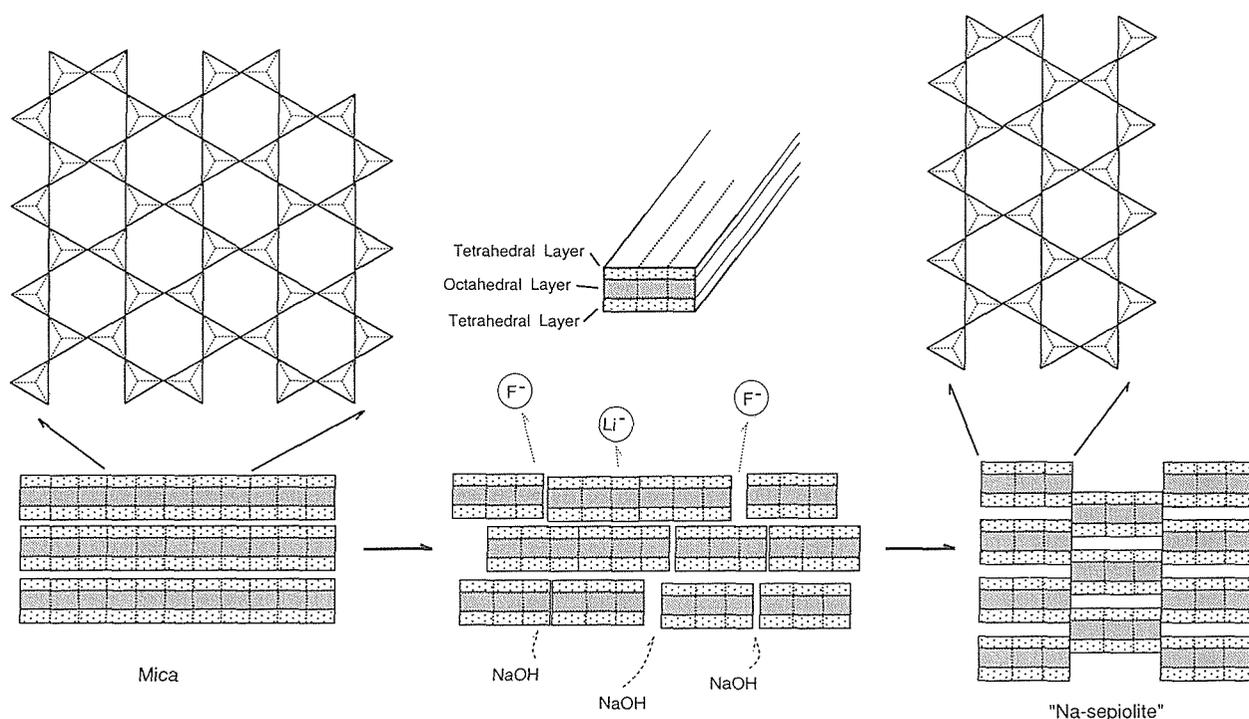


図5.4 “Naセピオライト”生成機構の模式図

中の水分子がNaに置換したものと理解される。セピオライトの構造は輝石と角閃石と似たところもある。bc面に沿って互いに隣接した3本のSiO₄四面体鎖がc軸方向に延び、隣接したSiO₄四面体は六員環を形成し、局部的には角閃石あるいは原料に用いた雲母に似た構造を有する。従ってNaセピオライトは、角閃石と雲母の中間的構造と言える。輝石、角閃石、雲母など多様な珪酸塩鉱物を珪酸塩鎖の平面配列の違いで統一的に理解しようとする biopyribole 構造グループの考え方¹⁴⁾によれば、雲母が水熱処理によりNaセピオライトに変わる現象は、完全な六員環構造から一部に六員環を残した三鎖構造へ変わる隣接構造間の比較的小さな変化である。

雲母を溶解する作用をするNaOHを使用した水熱処理によりNaセピオライトの生成が促進されること、同処理により液相に溶出した雲母成分が多いこと、biopyriboleの考え方では容易な転換であること^{15,16)}などからNaセピオライトの生成機構は次のように推定される。原料雲母は膨潤性であるために、水分子が層間に入り雲母が基本単位のシートに分かれる。NaOHの溶解作用により雲母シートは、与えられた温度・圧力及び組成で安定な、珪酸塩鎖を3本平行に配列した板状の構造ユニットまで分解し、それがab断面に市松模様に積層したNaセピオライトを析出する。この過程を模式的に図5.4に示す。

5.1.4 結論

膨潤性合成雲母のNa四珪素雲母、NaテニオライトあるいはME-100に水またはNaOH水溶液を加え圧力100MPa、300～600℃で水熱処理することにより以下の知見を得た。

- (1) NaMg₄Si₆O₁₅(OH)₃(=“Naセピオライト”)と推定される繊維状化合物が広範な実験条件下で生成する。この繊維長は代表的な石綿に比べると短い、例えばプラスチックフィラー等には使用可能であろう。
- (2) “Naセピオライト”を効率よく生成する条件は、Na四珪素雲母あるいはME-100を原料とし、高温(>450℃)・高NaOH濃度(>5M)で水熱処理する。例えば、450℃、10Mではほぼ全ての雲母は“Naセピオライト”となる。
- (3) 出発原料の雲母および生成した“Naセピオライト”はbiopyriboleと呼ばれる一群の珪酸塩に属し、相互に類似した部分構造を有するので、“Naセピオライト”は雲母が分解して、3本の珪酸鎖が平行に配列した短冊状の構造ユニットとなり、それが積層し析出して生成したものと考えられる。
- (4) 化学試薬からの合成が報告されていた“Naセピオライト”が雲母からも生成することは原料を安価な天然物とすることの可能性を示したもので工業的により有利な“Naセピオライト”の合成法となろう。

参考文献

- 1) 繊維状鉱物の人体影響—職業環境曝露から一般環境曝露まで—, 神山宣彦, 鉱物学雑誌, **18**, 191 (1987)
- 2) 進藤明男, “新しい工業材料の科学 (炭素と黒鉛製品)”, 武井武, 河島千尋編, 金原出版 (1967) pp120-51
- 3) 藤木良規, 無機材質研究所研究報告書, 34号, (1982)
- 4) Conversion from fluor-to hydroxyl-phlogopite in KOH solution, T. Fujita, K. Sugimori, T. Kosugi and H. Nakazawa, Mineral. J., **15**, 190-202 (1991)
- 5) 水熱条件下における NaOH, LiOH 水溶液を用いたフッ素雲母の F/OH 交換, 藤田武敏, 杉森健一郎, 中沢弘基, セラミックス論文誌, **99**, 745-50 (1991)
- 6) ナトリウム型フッ素四ケイ素雲母 [NaMg_{2.5}SiO₄O₁₀F₂] の合成とその膨潤特性, 北島園夫, 大門信利, 日本化学会誌, **1973**, 991-95 (1973)
- 7) Synthesis of the expandable fluorine mica from talc and its colloidal properties, H. Tateyama, K. Tsunematsu, H. Hirose, K. Kimura, T. Furusawa and Y. Ishida, Proceedings of the 9th International Clay Conf., Strasbourg, 1989, Sci., Géol., Mém., **86**, 43-50 (1990)
- 8) ナトリウム型テニオライトの水による膨潤, 北島園夫, 杉森健一郎, 大門信利, 日本化学会誌, **1973**, 1885-92 (1973)
- 9) Design and calibration of a rapid quench hydrothermal apparatus, H. Yamada, T. Fujita and H. Nakazawa, J. Ceram. Soc, Japan, **96**, 1041-44 (1988)
- 10) New type of strip silicate, V. A. Drits, Yu. I. Goncarov, V. A. Aleksandrova, V. E. Khadzhiar A. L. Dmitrik, Sov. Phys. Dristtallogr., **19**, 737-41 (1975)
- 11) Synthesis and crystal structure of a triple chain silicate Na₂Mg₄Si₆O₁₆(OH)₂, H. Tateyama, S. Shimoda and T. Sudo, Contrib. Mineral. Petrol., **66**, 149-56 (1978)
- 12) S. Caillère and S. Hénin, Sepiolite, Chap. 8 in The X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals (G. Brown, Ed.), Mineralogical Soc. (1961)
- 13) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and calcogenides, R. D. Shannon, Acta Cryst., **A 32**, 751-67 (1976)
- 14) Petrographic terms for field use, A. Johannsen, J. Geol, **19**, 317-22 (1911)
- 15) Microstructures and reaction mechanisms in biopyriboles, D. R. Veblen and P. R. Buseck, Amer. Miner., **65**, 599-623 (1980)
- 16) Hydrous pyriboles and sheet silicates in pyroxenes and urtalites : intergrowth microstructure and reaction mechanisms, D. R. Veblen and P.R. Buseck, Amer. Miner., **66**, 1107-34 (1981)

5.2 イオン交換反応測定

5.2.1はじめに

イオン交換反応はイオンの、溶液から交換体の表面、内部への拡散、被交換イオンとの置換、被交換イオンの内部、表面、さらには溶液中への拡散の段階を経ると考えられ、溶液反応のみで進行する強酸、強塩基の中和反応に比べ、反応の完結に長時間を要する。このため、イオン交換反応の滴定曲線の作成は、各測定点毎に新たな試料を所定の濃度のイオンを含む一定のイオン強度の溶液に長時間浸すことにより行われており¹⁾、試料を多量に要し操作が煩雑かつ長時間を要する。本研究では、少量の試料でより短時間に滴定曲線を得ることを目的に、連続滴定できる自動滴定装置を試作した。りん酸ジルコニウム¹⁻⁶⁾のイオン交換能を測定した。市販の自動滴定装置には、測定結果を保存するメモリ容量が小さく、かつ測定時間の設定も短い等の制約がある。

そこで、作製した自動滴定装置は以下の3部から構成されている。それぞれ、滴定部は京都電子工業製 APB-410自動ビューレットなど、PH測定部はGP-IBを取り付けたタケダ理研製 TR6841マルチメータを組合わせた電気化学計器製 I0C-10イオンメータ、制御記録部は滴定装置を制御するための自作の電子回路を取り付けたマイクロサイエンス製 DIO・2298 PC基板を組み込んだ日本電気製 PC-9801である。これらを組み合わせて、滴下と水素イオン濃度測定が自動的にできる自動滴定装置を作製した。

この装置の性能を以下に示す。

- ① 自動ビューレットの最小滴定量は0.05mlで、滴定量、滴下速度がコンピューターで設定、制御できる。
 - ② 測定部のPH分解能は0.01で、PHを逐次測定し、コンピューターに取り込むことができる。
- この装置の特徴を以下に示す。
- ① 滴定機能とPH測定とを1台のコンピューターで制御できる。
 - ② 測定間隔、滴定ごとの終了時間(測定時間)、および終了条件(平衡に達したとする判定基準)が任意

に設定でき、必要があれば設定された終了条件に応じて測定時間を自動的に変更することもできる。

- ③ 現滴定中のPH変化とそれまでの各滴定の終了時のPHが同時に表示できる。また、各滴定量ごとの各々の測定時刻とPH等を内容とするファイル、各測定（滴定）の滴定量、終了時のPHと測定時刻等を内容とする滴定曲線のファイルが作成され、記録、表示できる。

5.2.2 自動滴定装置によるナトリウムイオンのイオン交換の連続測定

使用したりん酸ジルコニウムは オキシ塩化ジルコニウム、りん酸水素二ナトリウム、水酸化ナトリウム及びフッ化アンモニウムの混合水溶液から固形物を析出せしめ、80℃の恒温槽中で、約一ヵ月攪はん熟成することにより合成し、遠心分離器で水溶液から分離し、数回水洗した。得られた合成物からナトリウムを除くためにこれを水に分散し、1規定塩酸水溶液を滴下、攪はんする操作を溶液のPHが約2になるまで繰り返した後水洗し、80℃で乾燥した。得られた粉末のX線回折測定を理学製ガイガーフレクスRAD2-B型で行った結果、りん酸ジルコニウム (α -Zr(HPO₄)₂·H₂O)³⁾の回折図とよく一致した。

5.2.3 滴定

りん酸ジルコニウム約0.15grと0.1モル濃度の塩化ナトリウム水溶液50mlを、PH電極および滴定ノズルを取り付けた容器に入れて密封し、25℃の恒温槽に入れ、攪はんした。PHが一定値になった後、本装置による滴定を開始した。滴定液を一定量滴下し、PHを測定しながら、PHが一定になるまで放置する。一定になったのち、この滴定量と測定時刻、電圧、PH等を内容とするファイルを作製し、記録する。さらに、滴定液を加え、上記の操作を繰り返し、最後に、全体の滴定曲線を得るため各滴定量、PHと測定時刻などを内容とするファイルを作成し、記録する。なお滴定開始後の操作は全て自動化されている。設定したりん酸ジルコニウムの測定条件を table 5.3に示す。

table 5.3. 測定条件

PHの測定間隔	360sec
1回の滴定量	0.1~0.5ml
1回の測定（終了）時間	4~6hr
終了条件（平均電圧変化）	±.25~±.5%
総滴定量	12ml

5.2.4 結果及び考察

標準測定条件の設定

各滴定の標準測定時間（終了時間）を4時間としたが、時間内に終了条件が満たされない場合には、最大6時間まで延長する。滴下量は0.5mlを標準とするが、PHの変化が大きい場合、次の滴定量は0.1mlとする。次の0.5mlを加えると累積滴定量が整数と越える場合はその滴定量から少数点以下を切り捨てた整数をなる累積滴定量になるように、滴下量が自動的に設定される。終了条件は、最新の測定値と10回前の値との差が1%、かつ最新の10回の平均値とその前の10回の平均値の差が0.5%（ただし電圧が20mv以下では0.25%）以下とする。

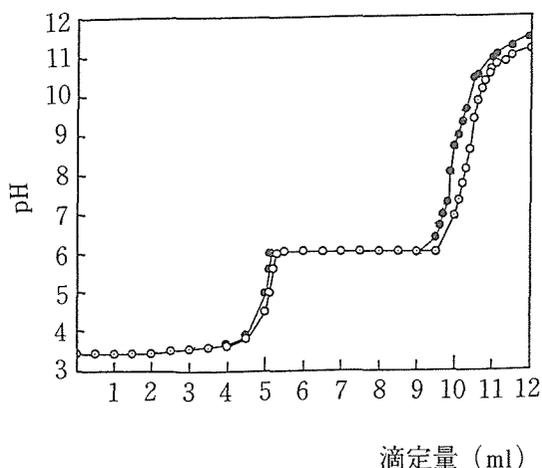
各滴定量の標準測定時間4時間（試料0.15863gr）の滴定曲線を図5.5に示す。また図5.6に各滴定量において、終了条件を満たした時のPH（終了PH）と、6分、1、および4時間のPHとの差を示す。累積滴定量が5-6mlでは、1時間以内ではほぼ0.02以下に達しているが、9-12mlでは4時間経過後もPHの差が0.02以上ある場合もある。この場合には自動的に測定時間が延長されており、実際5時間経過後にはこれ以下になり十分に平衡に達したと考えられる。

この物質は、りん酸基の2個の水素がイオン交換する。図5.5より、得られた滴定曲線は2段階であり、1段目は、PH約3.5、2段目は、PH約6で各々ほぼ一定であり、Inoueらの結果¹⁾と一致した。

PHの変化率を図5.7に示す。当量点をこのPH極大値をとる滴定量とすれば、それぞれ5.2、10.5mlであ

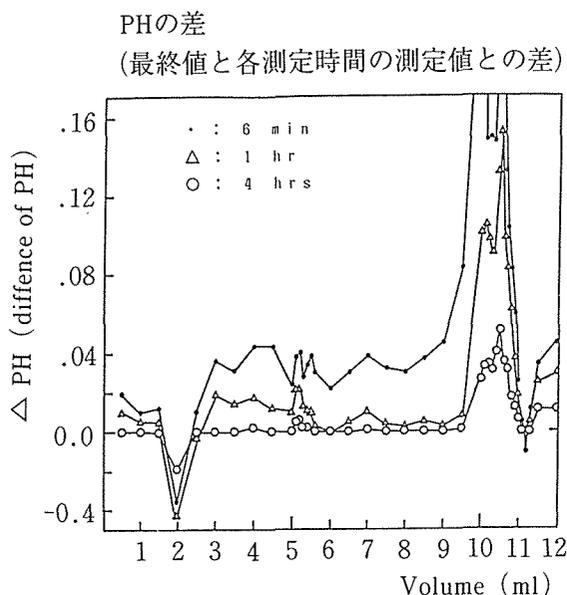
滴定曲線 (0.1M NaOH+0.1MNaCl)

● : 測定時間 1 hr
○ : 測定時間 4 hr



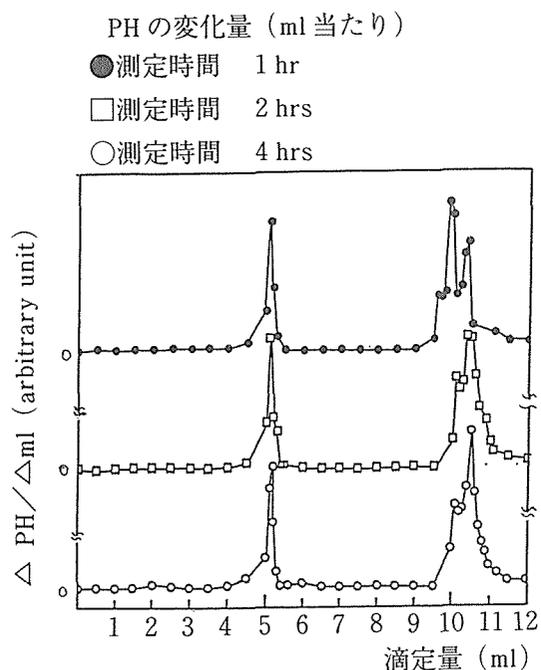
Titration curve of zirconium phosphate using a sodium ion (0.1M (NaOH+NaCl))

図5.5



Difference in pH between each elapse time of each titration and final stage as a function of titration volume (standard measurement time is 4 hrs)

図5.6



pH value converted to per ml of each titration volume

図5.7

り、各々、計算値5.23、10.46とよく一致した。これらの結果よりこの自動滴定装置はイオン交換測定に有効であることが分かった。

測定時間の短縮

さらに、この結果に基づき、より短時間に滴定曲線を得るため0.15371gr および0.15797gr の試料を用い

て標準測定時間を各々1時間、2時間とし、最大測定時間を4時間とする測定を行った。これらの結果も図5.5、5.7に示した。標準測定時間1時間においては図5.7に見られるように、第2当量点の前に大きいピークが現れている。これは標準測定時間1時間ではまだ平衡に達していないためと考えられる。しかし当量点付近のピークは計算値とよく一致する位置に明確に観測された。これにより短時間の測定でも容易に当量点が決定できることが分かった。測定で得られた当量点は標準測定時間1時間においては、各々5.1ml (calc. 5.07), 10.4ml (calc.10.14), 標準測定時間2時間においては、各々5.1ml (calc.5.21), 10.4ml (calc.10.42)であった。

測定点数および全測定時間は、それぞれ標準測定時間1時間では38点、57時間、標準測定時間2時間では38点、102時間、標準測定時間4時間では42点、204時間であった。

反応の遅いイオン交換においても使用できる連続滴定法を開発し、測定時間を短縮し、りん酸ジルコニウムの滴定曲線を正確に得ることができた。本方法はPHメータの代わりに他の測定装置を取り付けることにより沈澱滴定、塩化還元滴定にも使用できるものと考えられる。

モンモリロナイトのイオン交換⁷⁾

この方法を用いて粘土鉱物のモンモリロナイトのイオン交換における平衡定数(選択係数)を調べた。試料としては、クニミネ工業株式会社製クニピア-F(カチオン交換量(能)CEC 115 meq/100gr)(秋田県月布鉱山)を使用した。この試料を1:4に薄めた塩酸で酸洗いをを行い、自然乾燥した0.25gr 秤量した。0.1mol/dm⁻³の塩化ナトリウム、または塩化カリウム溶液50mlともに反応容器に入れる。0.1mol/dm⁻³の塩化物塩を含む0.1mol/dm⁻³水酸化ナトリウム、カリウム溶液で滴定し、カチオン交換量、選択係数(平衡定数)を決めた。

自然乾燥を基準としたときの交換能は73.9(ナトリウム)72.1meq/100gr(カリウム)であった。交換容量の基準となる重量は、和田の報告に従い、105℃で乾燥したのものとした場合のCECはそれぞれ83.4、82.2meq/100grであった。この数値は、産地が違うので一該には比べられないが、大都賀らの新潟県岩船郡朝日村大須戸地区のモンモリロナイトを酸性溶液および脱イオン水で傾斜法で洗浄を繰り返し行った試料のCECは88meq/100grであり、ほぼ相当であると考えられる。さらに平衡定数のpK(-logk)は1.94、2.08であった。

文献

- 1) Y. Inoue, Y. Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn, **52**, 3528 (1979)
- 1) A. Clearfied, J. A. Stynes, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 117 (1964).
- 3) A. Clearfied, S. P. Pack, J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1283 (1975)
- 4) A. Clearfied, H. Hagiwara, J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 907 (1978)
- 5) Y. Hasegawa, G. Yamamine, Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 3765 (1983)
- 6) 津波古充朝, 堀井 洋子, 成相 裕之, 本岡 達, 日化., **1987**, 1541
- 7) 投稿準備中

6. 将来展望

「スメクタイトの研究、結晶が鍵？」と言う理念で研究を進めてきた。人工ダイヤモンドと同じ超高压高温条件でのスメクタイト単結晶の合成は、恐らく世界でも本研究所でしか発想されず、また実現されない方法で、本研究所の独創性や力量を誇れる成果であったと言えよう。合成された単結晶を用いた実験で、これまで天然の粘土鉱物では判らなかつた幾つかの現象を明瞭に理解するようになった。しかし惜しむらくは結晶成長のメカニズムが熔媒体の急冷に伴う準安定状態での成長であったために、単結晶の大きさがX線構造解析が可能な域に僅かに届いていない点である。合成方法は確立されているので、画龍天青を欠くこの点は、関連化合物を取り扱う今後の研究のなかで解決されて解析が果たされることを期したい。例えば真空中でのX線回折強度の測定あるいはシンクロトロン放射光の利用など解析側の工夫も必要であろう。

第2章で詳細に記述したようにスメクタイトの単結晶は空気中の水分子を層間に包接して層間隔を変える。水中では膨潤して層はほぼ一層ごとに乖離する。それぞれは1ナノメートルの厚さで数ミクロン、時には数十ミクロンの広がりを持つ珪酸塩の膜（シート）になる。同シートを二次元の巨大な珪酸塩分子と見ることできる。若しそうであればスメクタイトの単結晶は二次元巨大分子が平行に積層した分子性結晶と言える。そう言う視点から他の粘土鉱物を見ると、いわゆる「非晶質」粘土鉱物には球状（アロフェン）或いは繊維状（イモゴライト）の巨大分子と見做せる物質が知られている。もっと多様な巨大分子が存るかも知れない。それらは結晶になっていないので構造や性質は殆ど解かっている。本研究で確立された「スメクタイトの研究、結晶が鍵？」の研究理念はさらに「珪酸塩巨大分子の研究、結晶が鍵」に一般化して研究対象を拡大すべきではなかろうか。

第3章で取り上げた有機化合物とスメクタイトの相互作用の研究は典型的な境界領域の科学であるので無機物質科学の専門研究機関である本研究所が独特の成果を挙げ得るテーマであった。蛋白質の無生物合成につながるアミノ酸の重合に手掛かりをつけ、同時に生命の地殻内発生仮説を生み、有力な実証実験を添えることができた。本研究所の独創性を誇れる成果の一つである。しかしこの研究は蛋白質の無生物合成であれ、生命の起源であれ新しい着眼からほんの若干、歩を進めた段階に過ぎず、本研究所が他に優越する超高压実

験技術を用いたより高压の実験、多様なアミノ酸を用いた同様の実験、或いは無機化合物触媒の修飾などすぐにも実行可能な研究が眼前に山積し、今後のさらなる発展が期待される。

本報告では取り上げなかったがスメクタイトは地球表層物質であるので、スメクタイトに有機物が吸着、包接、イオン交換する機構の研究やその材料応用の研究は有機／無機の境界領域の問題であると同時に、地球環境の問題とも直接関わっている。石油や金属の地殻からの採掘は、明らかに人間のみが関わる地球環境の改変であるので、その利用を抑制するために地球表層物質でそれらを代替する研究と、一度採掘された地殻物質を再利用する研究が今求められている材料研究であると我々は主張している。その視点から粘土鉱物や再生産可能な生物有機物を用いて発泡ポリスチレンやビニールシートの代替物をつくる研究も進めて来た。もともと使用後の廃棄や処理による環境改変を、製品コストから除外している現在の価格システムのなかでは低廉な石油製品を代替するのは難しいが、それでもなお代替の可能性のある粘土／有機物多孔体の開発に一定の成果を得た。特別研究「地球環境親和型素材としての有機／粘土複合体の研究」として別に報告するので割愛したが、これも本グループ研究の成果の一つである。

第4章で詳述したサブテーマ、微細微小領域分析技術に関する研究は本研究所独自のX線光学系であるX線導管（XGT、X線ガイドチューブ）法を発展させ、サブミクロンの空間分解能を有する走査型X線分析顕微鏡の開発を目指した。現在X線透過像で1ミクロン程度の分解能、蛍光X線像で3ミクロン程度の画像を得ることに成功している。シンクロトロン放射光をX線源とすればサブミクロンも到達されているが、顕微鏡の要請である普通の研究室や事業所で利用し得る線源を用いた顕微鏡としては、恐らく世界の最先端の性能であろう。ガイドチューブは当初、本研究所の独自の光学系であったがその後、スエーデン、露、米国などでも研究が進み、最近ではロシアの技術が米国で商品化されている。ガイドチューブの製造にはかなり高級なガラス細工の技術を要するので、競争により精度の向上したガイドチューブが得られれば実験室規模の走査型X線顕微鏡でサブミクロンの空間分解能は達しえるものと考えられる。

7. 研究発表

7.1 発表論文

- ファインセラミックスとしてのスメクタイト, 中沢弘基, セラミックスデータブック. 2. 42~45. 1990.
- X-ray Guide Tube, a potential tool for scanning X-ray Analytical Microscope, 中沢弘基・野崎浩司・金沢康夫・細川好則・駒谷慎太郎, X-ray Microscopy in Biology and Medicine. 81~86. 1990.
- スメクタイトの研究, 結晶が鍵?, 中沢弘基, 粘土科学. 30. 131-136. 1990.
- 混合層粘土鉱物は, “2次元結晶”の積み重ねか?, 山田裕久, 化学と工業. 43. 674-675. 1990.
- イオン交換体の交換容量及び滴定曲線の測定のための自動滴定装置, 大庭茂樹, 分析化学. 40. 87-90. 1991.
- スメクタイトと生命の起源, 中沢弘基, セラミックス. 26. 326-329. 1991.
- Synthesis of Ti-containing Pillared Montmorillonite Using a Trinuclear Acetatochlorohydroxo Titanium (III) Complex, 木島 剛, 中沢弘基, 竹之内智, Bull. Chem. Soc. Japan. 64. 1395-1397. 1991.
- Conversion from fluor-to hydroxyl-phlogopite in KOH solution, 藤田武敏, 中沢弘基, 杉森健一郎, 小杉哲士, Mineralogical Journal. 15. 190-202. 1991.
- カードハウス構造, 山田裕久, 化学と工業. 44. 280. 1991.
- Strengthening of Clay Aerogel by use of Additives, 藤田武敏, 杉山博道, 足立昌義, 中沢弘基, Proceeding of the 9th International Clay Conference. 89. 53-61. 1990.
- Montmorillonite Crystallization from glass, 中沢弘基, 山田裕久, 吉岡克昭, 足立昌義, Clay Science. 8. 59~68. 1991.
- 水熱条件下における NaOH, LiOH 水溶液を用いたフッ素雲母の F/OH 交換, 藤田武敏, 中沢弘基, 杉森健一郎, 日本セラミックス協会学術論文誌. 99. 745-750. 1991.
- Smectites in the montmorillonite-bellite series, 山田裕久, 中沢弘基, 吉岡克昭, 藤田武敏, Clay Minerals. 26. 359-369. 1991.
- Hydrothermal synthesis of beidellite from aluminosilicates glass by varying water/solid ratio, 山田裕久, 中沢弘基, 吉岡克昭, Mineralogical Journal. 15. 300-308. 1991.
- Conversion of Fluor-phlogopite to Hydroxy-Phlogopite in NaOH and LiOH Hydrothermal Solutions, 藤田武敏, 中沢弘基, 杉森健一郎, Journal of the Ceramic Society of Japan, International Edition. 99. 728. 1992.
- Increased “Crystallinity” of Na-fluor-taeniolite by hydrothermal annealing, 藤田武敏, 中沢弘基, 杉森健一郎, Clay Science. 8. 169-176. 1991.
- 地球環境親和素材のひとつの試み—粘土・繊維複合多孔体—, 中沢弘基, 機能材料. 12. 22-28. 1992.
- Crystal synthesis of smectite applying very high pressure and temperature, 中沢弘基, 山田裕久, 藤田武敏, Applied Clay Science. 395-401. 1992.
- 単結晶スメクタイトの超高圧・高温水熱合成, 中沢弘基, 日本結晶学会誌. 34. 354-357. 1992.
- Scanning X-ray Analytical Microscope using X-ray Guide Tube, 下村周一, 中沢弘基, Advances in X-ray Analysis (Vol. 35). 35. 1289-1293. 1992.
- Na フッ素テニオライトと Na フッ素四ケイ素雲母の水熱処理による “Na セピオライト” 繊維の生成, 藤田武敏, 杉森健一郎, 中沢弘基, 日本セラミックス協会学術論文誌. 101. 600-603. 1993.
- 粘土鉱物スメクタイトの単結晶化, 山田裕久, 日本結晶成長学会誌. 20. 230. 1993.
- 初期地球プレートテクトニクスに同期した化学進化—生命の地殻胚胎仮説—, 中沢弘基, 山田裕久, 橋爪秀夫, Viva Origino. 21. 213. 1993.
- 提案「地球表層物質の研究」, 月村勝宏, 中沢弘基, 鉱物学雑誌. 1994.
- Intercalation of hinokitiol in Montmorillonite and its extraction behavior to water and 2.5% NaCl solution, 吉岡克昭, 松川真彦, 中沢弘基, Proc. 10th Int. Clay Conf.. 1993.
- 走査型 X 線分析顕微鏡: 新しい観察手段, 中沢弘基, ISOTOPE NEWS. 2~7. 1994.
- 含水メルトからの粘土鉱物の合成, 山田裕久, 鉱物学雑誌. 22. 187. 1993.
- Isothermal treatments of regularly interstratified montmorillonite-beidellite at hydrothermal condi-

- tions, 山田裕久, 中沢弘基, Clays and Clay Minerals. 41. 726. 1993.
- 地球表層物質の材料化;粘土・繊維複合多孔体, 中沢弘基, 日本金属学会報 までりあ. 33. 572. 1994.
- Hydration behavior of Na-smectite crystals Synthesized at high pressure High temperature, 山田裕久, 中沢弘基, 橋爪秀夫, 下村周一, 渡辺 隆, Clay and Clay Minerals. 42. 77. 1994.
- 多結晶体中の結晶粒子の方位分布観察—集束X線を用いた走査型X線回折顕微鏡/粉末X線回折計—, 雪野 健, 大庭茂樹, 和田壽璋, 理学電機ジャーナル. 2. 8. 1994.
- Formation of smectite crystals at high pressures and temperatures, 山田裕久, 中沢弘基, 橋爪秀夫, Clays and Clay Minerals. 42. 1994.
- X-ray diffraction contrast of polycrystalline material, visualized by scanning X-ray analytical microscope, 下村周一, 中沢弘基, Institute of Physics Conference Series. 130. 579. 1993.
- Porous Clay-Fieber Composite : A potential substitute for Foamed Styrol, 中沢弘基, 山田裕久, 藤田武敏, 橋爪秀夫, 下村周一, Trans. Mat. Soc. Res. Jpn.. 18A. 157. 1994.
- Electron Spin Resonance Study of Ni (I) Stabilized in Nickel-substituted and Nickel Ion-Exchanged Synthetic Hydroxyhectorites, 山田裕久, 東 直人, Larry Kevan, Journal of Physical Chemistry. 98. 13017. 1994.
- Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Studies of Cu (II) -Doped, Al13-Pillared Tetrasilicic Mica, 山田裕久, 東 直人, L. Kevan, Journal of Physical Chemistry. 99. 2110. 1995.
- Alteration of Smectite in aa System including Alanine at High Pressure and Temperature, 橋爪秀夫, 山田裕久, 中沢弘基, Clays and Clay Minerals. 43. 184. 1995.
- 生命の起源の諸問題—現状と鉱物学的考察—, 橋爪秀夫, 鉱物学雑誌. 24. 36. 1995.
- Pulsed Electron Spin Resonance Studies of Silver Atoms and Clusters in Smectite Clays, J. Michalik, 山田裕久, T. Wasowicz, L. Keuan, The Society for Imaging Science and Technology Spring field, Virginia. 309. 1995.
- ## 7.2 特許出願
- 特願平3-83105号, X線励起電荷顕微鏡, 中沢弘基, 下村周一, 野崎浩司
- 特願平3-270345号, 粘土・天然繊維複合多孔体とその製造方法, 中沢弘基, 山田裕久, 下村周一, 橋爪秀夫, 藤田武敏
- 特願平4-168571号, 無機化合物金属薄膜二層構造X線対陰極, 中沢弘基, 下村周一
- 特願平5-200085号, X線導管光学系による薄膜X線回折装置, 下村周一, 中沢弘基
- 特願平5-352375号, 非接触・非破壊オートラジオグラフ, 下村周一, 中沢弘基
- 特願平6-93122号, 弯曲結晶モノクロメータ, 雪野 健, 大庭茂樹, 和田壽璋
- 特願平6-105911号, カンテン粘土複合体またはカンテン粘土天然繊維複合体とそれらの製造方法, 中沢弘基, 太田俊一
- 特願平6-105912号, カンテン多孔体またはカンテン粘土複合多孔体とその製造方法, 中沢弘基, 太田俊一
- 特願平6-256184号, ゼラチンまたは粘土・ゼラチン複合多孔体およびその繊維体とそれらの製造方法, 中沢弘基, 太田俊一
- 特願平6-256187号, 多糖類・粘土複合体とその製造法, 中沢弘基, 太田俊一
- 米国08/384930, ドイツ19504899・7, 多糖類または多糖類・粘土複合多孔体とその製造方法, 中沢 弘基, 太田俊一
- ## 7.3 受賞
- 中沢弘基, 藤田武敏, 山田裕久 平成4年4月15日注
目発明選定証
「開放型微細空孔の粘土多孔体の製造方法」
- 中沢弘基 平成4年4月15日
科学技術庁長官賞(研究功績者表彰)
「X線導管を用いた走査型X線分析顕微鏡の開発研究」
- 山田裕久 平成6年5月19日
科学技術庁長官賞(業績表彰)
「粘土鉱物スメクタイトの研究において, 超高压高温により世界で初めて単結晶を創製し, その特性を明らかにするなど, 材料科学の進展に貢献した」

発行日 平成7年11月13日

無機材質研究所研究報告書第82号

スメクタイトに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番
電話 0298-51-3351
FAX 0298-52-7449
