

解 説

加熱膨張“バーミキュライト”の断面

山田裕久^{*1,*2}・佐藤卓見^{*3}・平林恵理^{*3}・大和田朗^{*4}・
中村真佐樹^{*5}・武田良彦^{*6}・八田珠郎^{*7}・鈴木正哉^{*8}

^{*1}物質・材料研究機構 名誉研究員

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

^{*2}総合科学研究機構 総合科学研究センター

〒300-0811 茨城県土浦市上高津1601

^{*3}産業技術総合研究所 地質情報基盤センター

〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央事業所7群

^{*4}日本薄片株式会社

〒300-0301 茨城県稲敷郡阿見町青宿629-4

^{*5}物質・材料研究機構 電子・光機能材料研究センター 運営室

〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1

^{*6}物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究センター

〒305-0003 茨城県つくば市桜3-13

^{*7}筑波大学 地中海・北アフリカ研究センター

〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1

^{*8}産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門

〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央事業所7群

Cross-section of Thermally Exfoliated “Vermiculite”

Hirohisa YAMADA^{*1,*2}, Takumi SATOU^{*3}, Eri HIRABAYASHI^{*3}, Akira OOWADA^{*4},
Masaki NAKAMURA^{*5}, Yoshihiko TAKEDA^{*6}, Tamao HATTA^{*7} and Masaya SUZUKI^{*8}

^{*1}Researcher Emeritus, National Institute for Materials Science

1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

^{*2}Comprehensive Science Research Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS)

1601 Kamitakatsu, Tsuchiura, Ibaraki 300-0811, Japan

^{*3}Geoinformation Service Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

^{*4}Nippon Petrographic Thin Section Co., Ltd.

629-4 Aoyado, Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki 300-0301, Japan

^{*5}Operation room, Research Center for Electronic and Optical Materials, National Institute for Materials Science

1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

^{*6}Research Center for Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science

3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003, Japan

^{*7}The Alliance for Research on the Mediterranean and North Africa (ARENA), University of Tsukuba

1-1-1 Tennodai, Tsukuba Ibaraki 305-8572, Japan

^{*8}Research Institute for Geo-Resources and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

Abstract

The cross-sectional structure of thermally exfoliated “Vermiculite” was investigated using thin sections prepared by a novel dry-polishing technique. Two types of raw “Vermiculite” samples—one from Palabora, the Republic of South Africa, and another from Ono-machi, Fukushima, Japan—were subjected to flash heating at 900°C for 30 minutes, followed by quenching

to ambient temperature. Phase changes before and after heating were examined by powder X-ray diffraction (XRD). The exfoliated samples were then analyzed using optical microscopy.

The exfoliated structure was found to consist of two types of pore architectures. The first is a fine-scale mosaic pattern related to the heterogeneous distribution of clay minerals within individual particles, consistent with the findings of Hillier et al. (2013). The second is a larger-scale spindle-shaped pore network formed by the aggregation of the first type. The overall exfoliated morphology reflects the original shape of biotite particles.

Key Words: exfoliation, biotite, hydrobiotite, vermiculite, thin section

1. はじめに

急熱すると膨張・剥離する雲母状鉱物からなる鉱床を資源・原料とする商品名“パーミキュライト”は、園芸、建築内装材、軽量骨材などに用いられている。一方、鉱物名としてのパーミキュライト（苦土蛭石）は、膨張性の2:1型粘土鉱物で、層間に交換性陽イオンと水分子を持ち、その層電荷は0.6~0.9と定義される。本報告では、商品名、資源・原料としては“パーミキュライト”、鉱物名としてはパーミキュライトと表記する。

“パーミキュライト”は、急速に加熱するとその劈開に垂直な方向に、元の体積の20~30倍にも膨張することが知られている。その膨張の原因としては、層間水の気化と説明されてきたが、その詳細なメカニズムはいまだ十分に解明されていない。最近Hillierら（2013）¹⁾は、6種類の“パーミキュライト”に対してSEM・EPMAを用いた組成分析・元素マッピング、粉末XRD解析および実体顕微鏡観察を行った。その結果、パーミキュライト単相は、ほとんど膨張しないが、粒子内に複数の鉱物相（パーミキュライト、ハイドロバイオタイト（水和黒雲母）、雲母）を示す“パーミキュライト”は、膨張することを明らかにした。そのメカニズムとして、複数の鉱物相によりなる“パーミキュライト”は、層間水・水酸基の気化がモザイク状組織の境界に封じられるが、モザイク状組織の境界をほとんど有しないパーミキュライト単相は層間水・水酸基の気化を封じ込めることが困難なためと推察した。しかし、その膨張断面の直接観察はなく、模式図にてそのメカニズムを示している。これは、急速加熱処理した膨張“パーミキュライト”が、極端に壊れやすく、その観察断面の作製が困難であったためと考えられる。

本研究では、産業技術総合研究所・地質情報基盤センター・地質標本館室・地質試料調製グループが開発した「乾式研磨法」²⁾を主として適用することにより光学顕微鏡観察用薄片の作製に成功し、その膨張断面の観察を行ったので報告する。

2. 実 験

試料として、南アフリカ共和国・パラボラ産“パーミキュライト”（昭和KDE(株)）^{3,4)}、および福島県田村郡小野町産“パーミキュライト”（福島パーミ(株)）^{5,6)}を用

いた。南アフリカ共和国・パラボラ産“パーミキュライト”は、粘土学会参考試料JCSS-5501「ハイドロバイオタイト」に相当する。各試料は、白金蒸発皿を用いて、900°Cに設定した電気炉に直接入れることで急速加熱処理した。試料は900°Cで30分保持後、室温に取り出した。急速加熱処理前後の試料の鉱物変化は、粉末XRD法にて検討した。急速加熱処理後の試料から乾式研磨法²⁾を主として適用することにより薄片を作製し、光学顕微鏡にて急速加熱処理後の膨張した内部組織を検討した。

2.1 乾式研磨法による薄片の作製

岩石薄片の作製には、多くの場合湿式研磨法が用いられている。湿式研磨法は、試料の切断・研磨に際して、試料の冷却・潤滑を目的とした水・油などの液体の使用および研磨屑の除去のための超音波洗浄機による液体中での工程を必要とする。一方、乾式研磨法²⁾は、切断・研磨に際して水・油などの液体を用いない方法である。その大きな特徴として、①試料の切断に際しては、ダイヤモンド粒子を焼結した帯状の刃を装着した電動バンドソーを用いる。押し切りする速度をコントロールすることにより、切断刃と試料との間に発生する摩擦熱を抑えて試料を切断することができる。②試料の研磨に際しては、耐水研磨紙を可変型自動研磨機の盤上に貼り、冷却液などの液体を使用せずに研磨する。摩擦熱の発生を抑えるために低速回転（50回転/分程度）で研磨を行う。耐水研磨紙の番砥は、その粗いものから順次細かいものを用いる。番砥を切り替える際には、必ず試料の研磨面に残っている研磨屑を圧縮空気を取り除く作業が必要である。

この乾式研磨法を用いて、新鉱物として発見されて以来50年の間、薄片作製が不可能とされていた土壤中のゲル状物質・イモゴライトの薄片作製⁷⁾に成功している。

本報告の脆くて壊れやすい試料の薄片作製については、作業工程での変形・収縮などの影響がないことが望まれる。以下ではこの条件に適した乾式研磨法を中心とした作業工程（Fig. 1）について留意事項も併せて記載する。

1) 試料の補強

5mm程度の厚さに研磨した短冊状の花崗岩を、スライドガラスの両端と試料を縦長に挟み込むように接着した。同時に試料表面全体にシアノアクリレート系樹脂接着剤（田岡化学社製シアノボンドRP-X）を薄く塗布し補強すると共に、スライドガラスに接

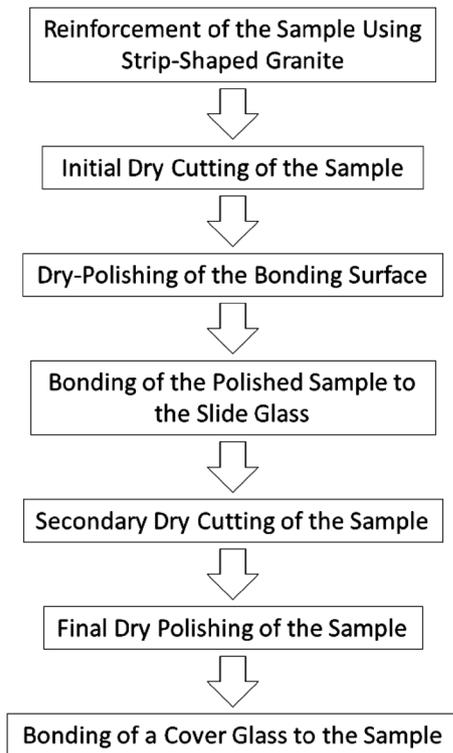


Fig. 1 Schematic procedure for preparation of thin section by a dry-polishing method

- 着させた (Fig. 2).
- 2) 試料の1次切断
マイクロカッターを用いて5mm程度の厚さに切断した (Fig. 3). 試料が小さく比較的柔らかく摩擦抵抗が少ないので、径200mmで厚さ1.2mmのダイヤモンドブレードを用いて、切断速度を調節して発熱を抑え、冷却液を使わずに乾式にて切断した.
 - 3) 接着面の研磨
試料をスライドガラスへ貼り付けるための基準となる面を以下にて研磨した (Fig. 4). 可変型自動研磨機 (ストルアス社製ラポボール-35) の盤上に、精密研磨用の円形耐水研磨紙 (ストルアス社製シリコンカーバイト研磨紙) を貼った. 耐水研磨紙の番砥を120番から順に4000番に上げた. 摩擦熱の発生を抑えるために円盤は低速回転 (50回転/分) とした. 耐水研磨紙の交換時毎に、研磨屑を圧縮空気で清掃した. また試料の脱落防止のためにシアノアクリレート系樹脂接着剤を用いて研磨表面を補強し、さらに細かい番砥へ進み接着面を平面にした.
 - 4) 試料とスライドガラスの接着
エポキシ系常温硬化型の2液混合接着剤 (セメダイン株式会社製 セメダインスーパー 60分型) を用

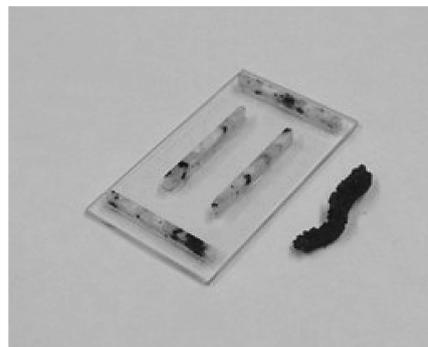


Fig. 2 Reinforcement of the sample using strip-shaped granite. (a) Strip-shaped granite bonded to the slide glass. (b) The sample bonded to the slide glass using a cyanoacrylate glue

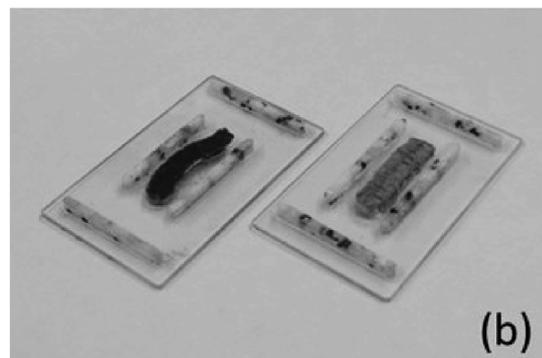


Fig. 3 Dry cutting of the sample using a microcutter. (a) The sample fixed to the cutter stage. (b) The samples after initial dry cutting

いて、乾式研磨した試料面に塵の混入や気泡が残らないように留意してスライドガラスに貼り付けた。

5) 試料の2次切断

1次切断と同様にマイクロカッターを用いて、切断速度を調節して発熱を抑えて、冷却液を使わずに1 mm程度の厚さに乾式切断した。切断面の試料の脱落を防ぐためにシアノアクリレート系樹脂接着剤を用いて研磨表面を補強した。

6) 試料の仕上げ研磨

接着面の研磨と同様に、50回転/分の低速回転にて、耐水研磨紙上で乾式研磨した。耐水研磨紙の番砥を120番から順に4000番に上げて、約30 μ mの厚さになるまで研磨した。耐水研磨紙の交換時毎に、研磨屑を圧縮空気清掃した。また試料の脱落防止のためにシアノアクリレート系樹脂接着剤を用いて研磨表面を補強し、さらに細かい番砥へ進み仕上げ面を平面にした。

7) 仕上げ

UV硬化樹脂（ロックタイト社製 紫外線硬化型接着剤349）を用いて、スライドガラス上の試料面にカバーガラスを接着した。

乾式研磨法の詳細については、産業技術総合研究所・地質情報基盤センター・地質標本館・地質試料調製グループの報告など^{2,8-10)}を参照していただきたい。



Fig. 4 Dry polishing of the sample using a waterproof abrasive paper mounted on a low-speed rotating machine

3. 結果

3.1 南アフリカ共和国・パラボラ産“バーミキュライト”

パラボラ産“バーミキュライト”（厚さ0.3~1 mm程度）は、黒雲母の風化変質によりできた淡黄~緑褐色の粗粒で、黒雲母様の劈開を示す（Fig. 5a）。急速加熱処理により風化前の雲母結晶の仮像としての外形を維持しながら、劈開に垂直な方向に30~40 mm程度の長さまでヒル状の粒子として50~100倍程度に大きく膨張しているのが確認できた。劈開面は、銀白色を呈している（Fig. 5b）。

3.1.1 粉末XRDによる同定

パラボラ産“バーミキュライト”の急速加熱処理前後の粉末XRDパターンをFig. 6に示す。急速加熱処理前の試料には、複数の底面反射が確認され、異なる層状粘土鉱物の混合物であることが明らかである（Fig. 6a）。半価幅が1.1°とブロードな2.5 nm付近の反射と半価幅0.7°の1.23 nmと1.20 nmの重複した反射は、それぞれハイドロバイオタイト（水和黒雲母）の001反射と002反射に相当する。特に、1.23 nmの反射は、層間イオンがMgイオンに富む場合に相当する。1.0 nm付近の半価幅0.1°のシャープな反射は、水和していない黒雲母の001反射に相当する。ハイドロバイオタイトの002反射の肩付に見られる1.45 nmの弱い反射は、バーミキュライトの002反射に相当する。従って、本試料は、ハイドロバイオタイトを主とするバーミキュライト、黒雲母との混合物と判断できる。この結果は、原鉱石を粗砕後に乾燥過程を経て、標準サイズが0.71~2.00 mm（80%以上）に風選鉱した粘土学会参考試料JCSS-5501「ハイドロバイオタイト」³⁾と比較して、その反射強度に違いが認められるが、含有粘土鉱物種に関しては一致している。

急速加熱処理後の膨張した試料は、半価幅0.8°の1.0 nm付近にピークを示す水和していない黒雲母と収縮したバーミキュライト層、および半価幅が0.5°~0.7°と拡がった低結晶性・微粒状のエンスタタイトとの混合物に変化した（Fig. 6b）。

3.1.2 光学顕微鏡観察

急速加熱処理後の試料の全体およびその一部を拡大

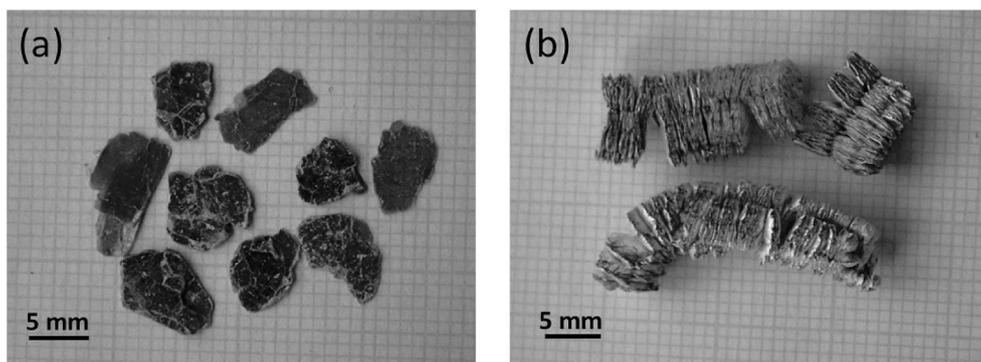


Fig. 5 Photographs of “Vermiculite”, Palabora, the Republic of South Africa. (a) Before flash heating. (b) After flash heating

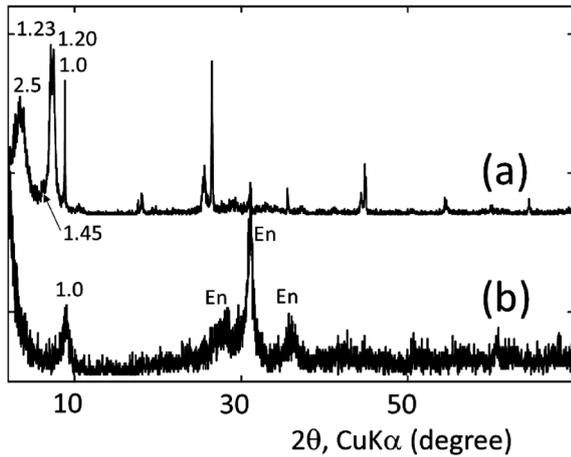


Fig. 6 Powder XRD patterns of “Vermiculite”, Palabora, the Republic of South Africa. (a) Before flash heating. (b) After flash heating. En: enstatite

した光学顕微鏡写真を示す (Fig. 7). 写真は、試料中心部の縦断面を示している。内部に網目状空隙を有する紡錘形組織が劈開に垂直な方向に連続することにより、膨張した形状となった (Fig. 7a)。紡錘形組織の大きさは、長さ 1.2mm×厚さ 0.3mm 程度～長さ 3mm×厚さ 0.6mm 程度である。その端部は、2:1層の積層が閉じている。同サイズの多数の紡錘形組織が数mm以上に劈開に垂直な方向につながり、風化前の黒雲母粒子の外形に従って膨張していると考えられる。

ミリメートル単位の紡錘形状組織の内部に見られる網目・モザイク状組織は、より小さな紡錘状空隙 (長さ 100 μ m×厚さ 20 μ m 程度～長さ 600 μ m×厚さ 200 μ m 程度) と、微小空隙を有する 2:1層の積層組織との集合体から形成されている (Fig. 7b, c)。これらの小さな空隙に関しては、Hillierら (2013)¹⁾ の報告にある複数鉱物

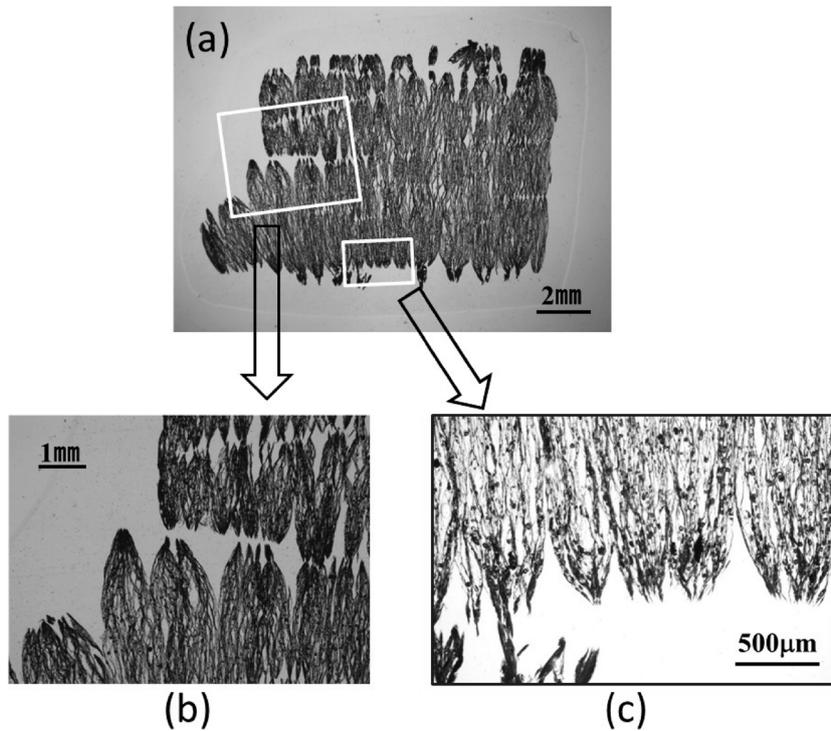


Fig. 7 Photomicrographs of “Vermiculite”, Palabora, the Republic of South Africa after flash heating. (a) Longitudinal cross-section. (b, c) Magnified images showing spindle-shaped pore structures

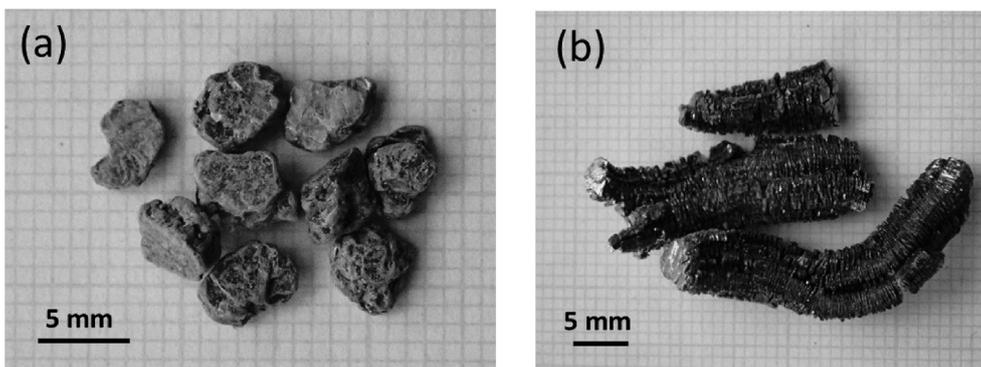


Fig. 8 Photographs of “Vermiculite”, Ono-machi, Fukushima, Japan. (a) Before flash heating. (b) After flash heating

相（パーミキュライト，ハイドロパイオタイト，マイカ）の大きさと同程度であり，急速加熱処理による膨張は，これらの鉱物相のモザイク状境界における層間水・水酸基の気化の保持による膨張との推察にも一致する。

3.2 福島県田村郡小野町産“パーミキュライト”

福島県田村郡小野町産“パーミキュライト”は，風化花崗岩もしくは風化花崗閃緑岩中に黒雲母より変質した粒子として得られる。もとの黒雲母と同様の形のc軸方向にのびた柱状の粒で，茶褐色～黒褐色を呈し，劈開が発達し容易に結晶が母岩より分離できる（Fig. 8a）。南アフリカ・パラボラ産試料と比較して，より風化が進んでいると判断できる。

急速加熱処理により，小野町産の試料（径5mm程

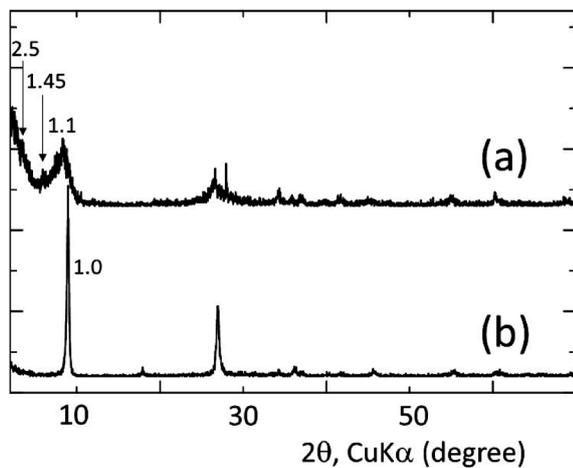


Fig. 9 Powder XRD patterns of “Vermiculite”, Ono-machi, Fukushima, Japan. (a) Before flash heating. (b) After flash heating

度，厚さ2～4mm程度）は，劈開に垂直な方向に30～40mm程度の長さで膨張した（Fig. 8b）。風化前の雲母結晶の仮像としての柱状の外形を維持しながらヒル状に10～20倍程度大きく膨張しているのが確認できた。急速加熱処理後の試料は，金赤褐色を示した。

3.2.1 粉末XRDによる同定

小野町産“パーミキュライト”の急速加熱処理前後の粉末XRDパターンをFig. 9に示す。急速加熱処理前の試料の底面反射として，ブロードな反射とそれに付随した小さな反射が確認される。2.5nm付近に見られる肩付の反射と1.2nm付近の肩付の反射は，ハイドロパイオタイトの反射に相当する。1.45nm付近の小さな反射は，パーミキュライトの反射に相当する。1.1nm付近の半価幅2.1°とブロードな反射は，不規則型黒雲母/パーミキュライト混合層鉱物と黒雲母の反射の重複した反射に相当する（Fig. 9a）。これらの結果より，小野町産の試料は，いわゆる“風化黒雲母”と同定できる。この結果は，先の報告⁶⁾と矛盾しない。急速加熱処理後の試料は，その半値幅が0.5°とシャープな1.0nmの反射を示す水和していない黒雲母と収縮したパーミキュライト層と判定できる（Fig. 9b）。

3.2.2 光学顕微鏡観察

急速加熱処理後の試料の全体およびその一部を拡大した光学顕微鏡写真を示す（Fig. 10）。写真は，試料中心部の縦断面を示している。南アフリカ共和国・パラボラ産試料と同様に内部に微小空隙を有する紡錘形組織が，劈開に垂直な方向に連続した様子が観察される。紡錘形組織の大きさは，長さ0.4～0.9mm程度で，紡錘形組織の膨らみは南アフリカ・パラボラ産試料と比較すると小さい（Fig. 10a）。また，その端部は，2:1層の積層が

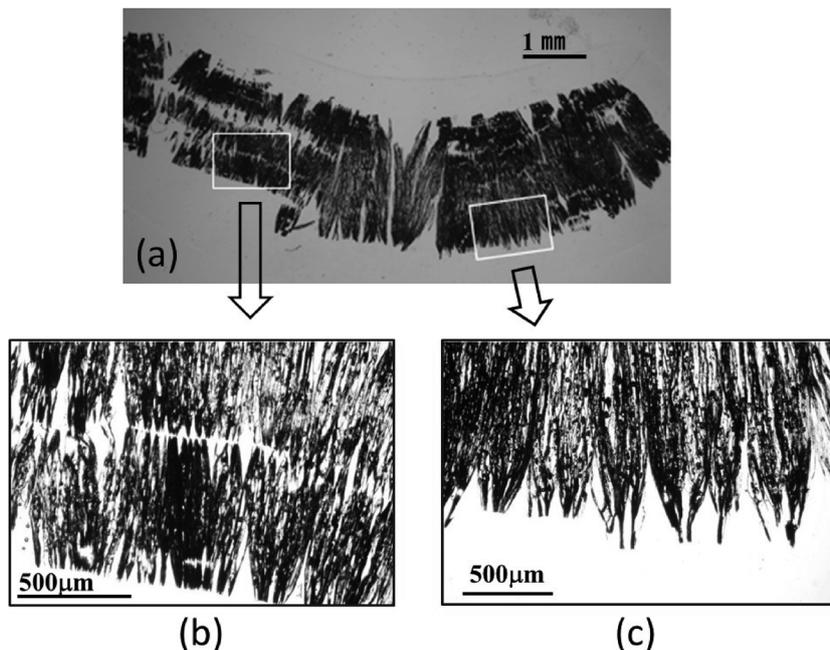


Fig. 10 Photomicrographs of “Vermiculite”, Ono-machi, Fukushima, Japan after flash heating. (a) Longitudinal cross-section. (b, c) Magnified images showing spindle-shaped pore structures

十分には閉じておらず、一部分裂して開いている (Fig. 10b, c). これらの紡錘形組織が連続して、風化前の黒雲母粒子の外形に従って膨張していると考えられる。

これら長さ0.4~0.9mm紡錘形状組織の内部に観られる組織は、長さ数百 μm で厚さ数十 μm 程度の2:1層の積層の一部が膨張した空隙組織の集合体とみなすことができる。南アフリカ共和国・パラボラ産試料に観られる微小紡錘状空隙 (長さ100 μm ×厚さ20 μm 程度~長さ600 μm ×厚さ200 μm 程度) のモザイク状の集合体は明確には見られず、微小な空隙の個々の大きさを測定することは困難である。

福島県田村郡小野町産“バーミキュライト”は、粉末XRD測定の結果より、不規則型黒雲母/バーミキュライト混合層鉱物を主成分とする試料である。その不規則性を反映して、パラボラ産試料の複数鉱物相の境界に依存した空隙構造ではなく、乱れた膨張構造が生じたと推察できる。さらに紡錘形組織の端部は一部分裂しており、急速加熱処理による層間水・水酸基の気化も十分にトラップできず、パラボラ産試料に比較してその膨張の程度も1/10程度になったと考えられる。

4. まとめ

風化度の異なる“バーミキュライト”，①ハイドロバイオタイトを主として、バーミキュライトと黒雲母との混合物からなる南アフリカ共和国・パラボラ産試料と、②風化のより進行した不規則型黒雲母/バーミキュライト混合層鉱物を主として、ハイドロバイオタイト、バーミキュライトと黒雲母との混合物からなる福島県田村郡小野町産試料を急速加熱処理した後、乾式研磨法を用いて光学顕微鏡用薄片を作成し、得られた膨張組織の断面を直接観察した。その結果、膨張した試料の端面は、風化前の黒雲母結晶粒子の外形に対応しており、内部に微小空隙を有する紡錘形組織が劈開に垂直な方向に連続していることを示した。今後は、Hillierら (2013)¹⁾ の報告にある様々なモザイク状組織を有する試料について、急速加熱処理による膨張だけでなく、 H_2O_2 などの薬品処理で作製された“バーミキュライト”についても、本

乾式研磨法を中心とした工程で作製した薄片・研磨片を比較検討する事で、膨張現象の理解が深まることが期待される。

謝 辞

“バーミキュライト”試料は、昭和KDE (株) の後内貴胤会員、および福島バーミ (株) の代表取締役先崎道夫氏に提供していただきました。厚く御礼申し上げます。また多くの貴重なコメントをいただいた2名の査読者の方に感謝申し上げます。

引用文献

- 1) Hillier, S., Marwa, E. M. M. and Rice, C. M. (2013) *Clay Miner.*, **48**, 563–582.
- 2) 大和田朗・佐藤卓見・平林恵理 (2013) 地質調査研究報告, **64**, 221–224.
- 3) 宮脇律郎・佐野貴志・門馬綱一・小暮俊博・菊池亮佑・大橋文彦・上原誠一郎・佐藤努・鈴木正哉・山田裕久・八田珠郎・後内貴胤・山崎敦司 (2015) 粘土科学討論会講演要旨集, **59**, 40–41.
- 4) Kikuchi, R. and Kogure, T. (2018) *Clay Sci.*, **22**, 39–52.
- 5) 福島バーミ株式会社 <http://www.vermi.co.jp>
- 6) 長沢敬之助・森嶋光 (1990) 粘土科学, **30**, 101–108.
- 7) 鈴木正哉・大和田朗・佐藤卓見・永好けい子・犬飼恵一・青木正博 (2011) 粘土科学, **50**, 63–68.
- 8) チームG編 (2014) 薄片でよくわかる岩石図鑑 pp. 150–185. 誠文堂新光社 東京.
- 9) 国立研究開発法人産業技術総合研究所・地質情報基盤センター・地質標本館・地質試料調製グループ (https://unit.aist.go.jp/gsc/ja/offices/mus_gsp_thinsection.html)
- 10) 日本薄片株式会社HPギャラリー (<https://nihonhakuhen.co.jp/gallery.html>)