

デコレーション法による粘土鉱物表面の電子顕微鏡写真

米林 甲陽・服部 共生

KOYO YONEBAYASHI and TOMOO HATTORI Application of decoration method to observation of growth pattern on kaolinite crystals

要旨: デコレーション法を適用して、粘土鉱物表面の微細構造を観察した。用いた粘土鉱物は、結晶度の異なる5種類のカオリナイトである。

結晶度の高い指宿カオリン、関白カオリンでは、表面にあまりステップは見られず、エッジの近くに集中してカオリンの外形と平行に多くのステップが見られる。次に結晶度のよいジョージアカオリンでは、表面全体にステップが多く見られ、ほとんどすべてが、面対称性に律せられている。結晶度の悪い瀬戸蛙目および木節粘土の表面には、規則性を持たず、小さくまとまったステップが散在し、面対称性に律せられていないものも多い。

又、指宿、関白、ジョージアカオリンでは、結晶軸の方向の異なった二つの結晶が食いちがってつながった形をとるものが、ごくまれに見られた。

粘土鉱物の表面微細構造を観察するには、デコレーション法は有効な手段であり、結晶成長を類推する一つの方法となりうると思われる。

I 結 言

粘土鉱物の表面は決して理想的に平滑なものでなく、かなり起伏にとんだものであることは、古くから予測されていた。粘土鉱物の表面活性は、比表面積だけでなく、これら表面上の凹凸の種類、大きさによってかなり影響されると考えられ、表面の微細構造を明らかにすることは、粘土鉱物の物理的、化学的な性質を解釈する上に、重要な情報をあたえるものと考えられる。

カオリナイトの結晶構造内に多くの転位が見られることは、その透過電子顕微鏡像の明視野および暗視野像から観測されており¹⁾、内部構造の歪みが表面構造に影響していると予測されていた。しかし表面上に見られる転位 (Dislocation) は、透過電子顕微鏡像からは得られず、レプリカ法によっても、その解像力が悪いことから、明らかにされていない。

1958年 Bassett²⁾ が、イオン結晶の表面微細構造の観察法として、デコレーション法を開発して以来、デコレーション法は、Mica 系鉱物では、合成金雲母等

について適用され³⁾、結晶成長にともなう、らせん転位が見い出されている。

しかし、天然の粘土鉱物にデコレーション法を適用した例はほとんどなく、1966年 Gritsaenko ら⁴⁾ が、カオリナイト、ディッカイトについて観察した例があるのみである。

本報では、産地の異なる数種のカオリナイト粘土鉱物を供試し、表面微細構造の違いを検討し、異なったタイプの表面構造が見られたので、速報として報告する。

II 試料と実験方法

1. 供試粘土

産地の異なる、つぎの5種類のカオリナイトを用いた。

指宿カオリン	熱水鉱床
関白カオリン	熱水鉱床
ジョージアカオリン	水成鉱床
瀬戸蛙目粘土	水成鉱床
瀬戸木節粘土	水成鉱床

これらのカオリナイトについては、その結晶化度が、X線的に解析され、つぎのように考えられている⁵⁾。

指宿 \geq 関白 $>$ ジョージア $>$ 瀬戸蛙目 \geq 瀬戸木節

供試粘土は、常法により $2\mu\text{m}$ 以下の粘土画分を採取脱鉄して供試した。

2. デコレーション法

Baronnet³⁾の方法に準じ、次のように行なった。

約0.1%の粘土・水サスペンションをスプレー法により、カバーガラス上に採取し、乾燥したのち、真空蒸着装置内に設置したヒーター上にセットする。

蒸着装置内を真空にし、ヒーター温度約 350° で、90~120分間放置する。真空度が 1.2×10^{-5} Torr 以下になったとき、金をタングステンバスケットより蒸着する。その後、カーボンを約 100 \AA の厚さに蒸着する。冷却後、カバーガラスをとり出し、フッ化水素溶液中で、カーボンレプリカを剝離し、電顕試料とする。

3. 電子顕微鏡観察

日本電子製 100B型電子顕微鏡で観察した。

III 結果と考察

粘土表面に、金をうすく蒸着すると、粘土表面上で金の結晶核が生成する。金蒸気は試料表面の階段状の部分に保持されやすく、生成した金粒子は、階段状の部分ではつらなっており、他の場所ではランダムに散らばっている。そこで粘土鉱物をフッ化水素で溶かし去り、カーボン膜に保持された金粒子を電子顕微鏡で観察する。このようにして、金粒子の連なりから、粘土表面に存在する階段(ステップ)が確かめられる。

表面の微細構造の解釈には、脚注に示すような、須藤⁶⁾による結晶成長——転位の概念を用いた。

1. ジョージアカオリン： Fig. 1~3

ジョージアカオリンの表面に見られるステップのパターンは Fig. 1, 2 で代表される。

表面全体にステップが数多く見られ、ほとんど全て

須藤⁶⁾によるらせん転位の説明

ステップ：結晶成長では原子面は次々に重なっていく、この一枚の原子面が途中で生じたときの境界をいう。ステップの高さは、結晶構造の単位胞または、その整数倍となる。

キルク：ステップが2次的にひろがる途中で、原子列が不平均に成長した場合の途中の折れ目。

転位：一種のくいちがいであり、並び間違えともいう。

らせん転位：結晶成長は、転位のステップからはじまり、中心に近いほどステップの前進速度は大きいから、らせん状のステップが生じる。

ステップ、キルク、らせん転位とも、原子面の面対称性に律せられる。

が面対称性によく律せられている。

又、カオリンのエッジがカーボンのまわり込みによって、かなりの巾で黒っぽく見える。これは次のように解釈できよう。ジョージアカオリンではC軸の厚みがかなりあり、しかもある程度の数のシートを単位として各々がずれてエッジを構成している。このことは、短辺が $2\mu\text{m}$ 以上のジョージアカオリンについては、一般的にいえるようである。

Fig. 3 は、右半分と左半分が食いちがって(食い込んで)おり、変わったつながり方をした結晶の例である。この場合右半分と左半分の結晶のその軸方向(この場合はC軸の方向)が変化していることになる。このような結晶は、ごくまれにしか見られない。

2. 関白カオリン： Fig. 4~7

大部分の関白カオリンでは、Fig. 4, 5 のように、表面はかなり平坦であるように見え、ステップはエッジに近い場所に集中している。つまり転位がほとんど見られず、一枚の原子面のひろがりにはジョージアカオリンに比べ、非常に大きいことが特徴である。

又、一部にジョージアカオリンに類似した Fig. 6 のようなステップのものも見られる。

C軸方向の厚みはX線回折図からの予測では、ジョージアカオリンと同程度の厚みを持っているにもかかわらず、外形のエッジはジョージアカオリンに比べて非常にシャープであり、原子面シートの端はよくそろっている。

Fig. 7 は、ジョージアカオリンに見られたような食いちがって(食い込んで)つながった結晶であり、食いちがいであることを示す面と面の交線(矢印)が明瞭に見られる。この場合は、2つの結晶のC軸のみならず、A, B軸の方向も変化している可能性がある。

3. 指宿カオリン： Fig. 8, 9

Fig. 8 に代表例をしめす。指宿カオリンのステップは、エッジに集中しており、関白カオリンと同じように各原子面シートがよく発達し、しかもエッジがよくそろった形をしている。

関白カオリン、指宿カオリンともに、熱水鉱床産であり、熱水鉱床中での結晶成長が、非常に安定な条件下で起ったことを意味するものかも知れない。

又、ジョージアカオリンの場合は、かなり結晶度は良いが、水成鉱床産であり、不安定な結晶成長条件が、ステップのパターンに現われているとも考えられる。

Fig. 9 は、指宿カオリン中では非常にまれな例であるが、結晶成長過程において、その進行方向が変化し

たことをしめす、明瞭なステップのパターンが見られる例である。

4. 瀬戸蛙目および木節粘土： Fig. 10~12

Fig. 10, 11, 12 に見られるように、ステップのパターンは一定しておらず、小さくまとまったステップが数多く散在する。しかも面対称性に律せられていないものが多い。又、外形は不規則で六角形を示さず、エッジもみだれている。これらのことは、X線の結晶度が悪いという事実と一致する。

このような表面構造が急速な結晶成長の過程で見られるのか、反対に風化の過程で見られるのか明らかでない。

蛙目粘土と木節粘土の差は、ステップの形状からは、明らかでない。

IV 結 語

デコレーション法を適用して電子顕微鏡で観測され

るカオリナイトの表面上のステップは、カオリナイトの結晶度の違いにより、そのパターンはかなり変わっていることが確かめられた。

さらに多くの試料について結晶度との関係から検討を加えれば、粘土鉱物の結晶成長過程を類推することも可能と思われる。又、有機-粘土複合体の有機物の吸着形態、土壌粘土の生成過程等の究明にも、デコレーション法は有効な手段と考えられる。

引用文献

- 1) 中平光興：粘土科学 **6**, 5 (1967)
- 2) Bassett, G.: *Phil. Mag.*, **3**, 1042 (1958).
- 3) Baronnet, A.: *Am. Mineralogist*, **57**, 1272 (1972).
- 4) Gritsaenko, G. and Samotoyin, N.: 6th, Inter. Congr. Elect. Microscopy, 595 (1966).
- 5) 米林甲陽・服部共生：未発表
- 6) 須藤俊男：鉱物学入門, p. 190, 朝倉書店 (1972)

Summary

Electron microscopy-decoration method evolved for ion crystals was applied to observation of clay minerals.

Five sorts of kaolinite crystallized in different stages were used.

In case of highly crystallized Ibusuki- and Kanpaku kaolinite, many growth steps, in parallel with crystal edge, were found in the region near the crystal edge.

Many pseudo-hexagonal growth pattern were ob-

served on the surface of well crystallized Georgia kaolinite.

In low crystallized Seto-Kibushi- and Seto-Gaerome clay (kaolinite), small irregular shaped steps were found on the surface.

Curious crystal just look as two crystals stuck in mutually was observed, rarely, for Ibusuki, Kanpaku and Georgia kaolinite.

Explanation of plate

- Fig. 1~3: Growth steps on Georgia kaolinite surface
 Fig. 4~7: Growth steps on Kanpaku kaolinite surface
 Fig. 8, 9: Growth steps on Ibusuki kaolinite surface
 Fig. 10~12: Growth steps on Seto Gaerome and Kibushi clay (kaolinite) surface
 Fig. 3, 7: Curious crystal just look as two crystals stuck in mutually











