Serpentine Minerals の微細構造の研究 I*

合成 Chrysotile の微細構造とその成長機構

Study of Microstructures of Serpentine Minerals I
Microstructures and Growth Mechanism of Synthetic Chrysotile

矢 田 慶 治 (Keiji Yada)**

飯 石 一 明 (Kazuaki Iishi)***

1. 緒 論

Serpentine (蛇紋石, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) は、その層構造を構成する SiO_4 四面体と brucite 八面体層の夫々の面内の格子定数 a , b に数%の不一致があり、その不適合を緩和するために種々の多形が生じ、天然には大別して chrysotile, lizardite, antigorite の三つの代表的な多形が存在する¹⁾。このうち、温石棉としてよく知られている chrysotile は、二つの成分層間の歪みによって彎曲し、円筒形に捲いた繊維構造をとり、さらに、これには clino-, ortho-, parachrysotile の三種類のあることが、X線による解析から知られており²⁾、また、近年、高分解能電子顕微鏡による格子像法で、その構造上の特徴を、直接観察によって解明できるようになった^{3,4)}。

他方、lizardite は彎曲しない微小板状結晶であり^{1,5)}、antigorite は彎曲の方向が数 $10 \text{ \AA}$ 程度の周期で変化した波状構造をもった短冊状の微結晶であると考えられている^{6,7)}。これらの多形がいかにして生ずるかという成長機構については、chrysotile に関する Jagodzinski と Kunze⁸⁾ のモデルが提案されている以外、それ程詳しい研究は殆んど見当たらない。Jagodzinski と Kunze は中空円筒の chrysotile 繊維の成長機構を説明するために、axial dislocation, radial dislocation 及び coupled dislocation の概念を提唱し、

* 本研究は第4回結晶成長国際会議 (1974) 東京及び第3回アスベスト国際会議 (1975) ケベックにおいてそれぞれ発表した。

** 東北大学科学計測研究所

*** 山口大学文理学部地質鉱物学教室

Yada^{3,4)} は、高分解能電顕による格子像法で天然の chrysotile について、これらの dislocation モデルを支持する成長模様を観察したが、同時に、それだけでは説明できない異常な成長模様も見出した。従って、これらの serpentine の成長模様を詳しく解明するには、結晶成長の初期状態を観察する必要がある、実験的に最も有力な方法は、制御された条件で合成した試料を格子像法で観察することであると考えられる。

水熱合成による chrysotile 生成の実験的研究は、種々の出発材料及び合成条件について多数行われ⁹⁻²¹⁾、その安定領域については、Bowen と Tuttle⁹⁾ (MgO-SiO₂-H₂O 系) を始めとし、Yoder¹⁰⁾ (MgO-SiO₂-H₂O 系)、Yang¹⁵⁾ (MgO-SiO₂-H₂O)、Noll¹¹⁾ (珪酸ソーダ+マグネシウム塩類)、Gillery¹³⁾ (Si_{4-x}Al_x) (Mg_{6-x}Al_x) (O₁₀(OH)₈)、Pistorius¹⁶⁾ らによって報告されている。Roy ら¹²⁾ は、chrysotile の管状構造の形成の問題についての Pauling²²⁾ の考えを構成元素の置換によって見事に立証した。これら合成 chrysotile は、長さが一般に短く、数 μ から長いもので 200 μ 位のものしか得られなかったが、斉藤らは¹⁷⁾、天然の chrysotile 繊維のように長い合成 chrysotile を得るべく、種々の添加剤を用いて一連の実験を行ない、数 mm のものまで得るのに成功した。

これらの研究には電子顕微鏡による観察も行われているが、すべて低分解能、低倍率によるもので、chrysotile 生成の確認程度にとどまり、微細構造の観察は全く行われていない。その意味から、筆者らは²³⁾、さきに serpentine の水熱合成を行い、温度、pH、圧力等の合成条件が合成 chrysotile の構造に及ぼす影響を、高分解能電顕による格子像を用いてしらべたが、本研究ではそれをさらに発展させ、serpentine 化の初期状態を詳しく観察して、chrysotile の成長機構を明らかにしようとした。

2. 実 験

olivine, pyroxene, などを母材として、天然に serpentine が生成される幾つかの可能性が提案されており²⁴⁾、他方、水熱合成に於ても種々の出発材料を用いた幾つかの研究の報告がある。本実験に於ては、3 種類の出発材料が用いられた。

第 1 のものは天然 olivine (90% forsterite, 10% fayalite, 秋田県一の目瀧産) で、その反応は、 $2 \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ で

ある*。この系を、ここでは、OS-system と呼ぶことにする。

第2 のものは、brucite と cristobalite の混合物で、 $3 \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ の反応が起こることが予想される。この系を MS-system と呼ぶ。

第3 のものは、天然の chrysotile を空気中で加熱脱水して olivine に変換したものを出発材料としたもので、serpentine 化の反応は、第1 の OS-system と同じである。この系を COS-system と呼ぶ。

OS-system の合成は、メノウ乳鉢で粉碎した天然 olivine 50 mg に、NaOH、もしくは、HCl を用いて pH を調整した水 0.1 ml を加えたものを出発材料として、長さ 35 mm、内径 2.8 mm の銀チューブに封入し、第1 図の略図に示すような Tuttle 型反応容器を用いて行われた。予め所定の温度に熱した炉に、銀チューブを納めた圧力容器を入れ、所定の時間反応させた後、冷水に投入して室温にもどした。本実験を通して反応の圧力は 700 気圧に保たれた。処理後も銀チューブ内に液体が残っているので、蒸留水で洗って乾燥し、得られる粉末状試料をX線回折及び電子顕微鏡で観察した。また、必要に応じて電子顕微鏡のレーザー光による光回折も行って構造の解析手段とした。第2 図は、合成に使用した olivine 粉末の電子顕微鏡写真を示すもので、

第1 図 Serpentine 合成に用いた Tuttle 型反応装置の略図

* 出発材料の天然 olivine の化学分析による組成は次の通りである²⁹⁾。

SiO_2	40.70	MnO	0.13
TiO_2	0.01	MgO	48.77
Al_2O_3	0.20	NiO	0.38
FeO	9.77	CaO	0.07
		total	100.03

0.1~2 μ にわたる大きさの典型的な粉末粒子である。

MS-system の合成も、最初の出発材料が、日本薬局方の brucite 粉末及び cristobalite 粉末の混合物である以外、全く同様に行われた。これらは、olivine と同程度の大きさの粉末粒子であることが電子顕微鏡的に知られたが、その写真はここでは省略する。

COS-system では天然の chrysotile として、カリフォルニア州 Coalinga 産と南アフリカ Transvaal 産の 2 種類を選び、これを 800°C, 24 時間、空气中で加熱して olivine に変化させた粉末を出発材料として用いた。その粉末の電子顕微鏡写真は後の実験のところで示す。

3. 実験結果

合成の条件とその結果を 5 つのグループに分けて第 1 表に示す。グループ I は OS-system に於ける pH 及び他の添加物の影響を、グループ II と III は OS-system と MS-system について中性の条件で反応温度の影響をしらべたものである。グループ IV は chrysotile の生成に適した反応温度のもとで、反応の初期状態をしらべたものである。グループ V は COS-system で天然 chrysotile から olivine に変化させた材料を用いることにより、出発材料の olivine の違いが、合成 chrysotile に如何なる影響を与えるかを調べたものである。

3.1 OS-system に於ける pH 及び添加物の影響

予備的な実験から中性の条件で chrysotile が生成されることが知られたので、かなり酸性及びアルカリ性の強い場合の影響を見るために、pH を 3, 11 及び 13 と変えて実験を行なった結果、反応温度が 300°C 及び 400°C では、いずれも chrysotile が生成されることが知られた。すでに報告したように²³⁾、これらの合成 chrysotile には普通の中空円筒状の繊維も見られるが、円錐状に捲いた、いわゆる cone-in-cone²³⁾ の形状のものが圧倒的に多く、その円錐の角度分布は広く、約 40° に達するものもある。しかも、天然のものと対比して para-chrysotile が多い。第 3 図は、400°C, 10 日間の条件で合成した chrysotile の pH : 3 の場合の代表的な例である。cone-in-cone の形状のものが多数見られ、また、長さは一般に短く、平均して 0.5 μ 程度、長いもので数 μ である。

第1表 合成条件及び結果

グループ	試料番号	pH 又は添加物	温度(°C)	時間	種類	Cの形状	Cのタイプ
I	OS 051	13	400	10 d	C	conical > parallel	clino < para
	OS 052	3	400	10 d	C > L	conical > parallel	clino < para
	OS 053	11	400	10 d	C	conical > parallel	clino < para
	OS 061	22% Na ₂ SiO ₃ (pH : 11.3)	300	10 d	C, L	conical < parallel	clino > para
	OS 001	5% NaCl	300	7 d	C	conical > parallel	clino > para
	OS 004	5% NaCl	400	7 d	C	conical ~ parallel	clino ~ para
	OS 002	1N NaOH(pH : 13.6)	300	7 d	C	conical < parallel	clino > para
	OS 003	1N NaOH(pH : 13.6)	400	7 d	C	conical < parallel	clino > para
	OS 131	0.3N HCl(pH : 0.8)	300	10 d	O, C	conical > parallel	clino > para
	OS 132	0.3N HCl(pH : 0.8)	400	10 d	C	conical ~ parallel	clino > para
	OS 102	7	250	10 d	C	conical > parallel	
	OS 101	7	300	10 d	C	conical > parallel	clino < para
	OS 103	7	350	10 d	C	conical > parallel	clino < para
II	OS 104	7	400	10 d	C, L	conical > parallel	clino < para
	OS 105	7	450	10 d	O > C, L		
	MS 102	7	250	10 d	C	conical ~ parallel	
	MS 101	7	300	10 d	C > L	conical ~ parallel	
	MS 103	7	350	10 d	C > L	conical ~ parallel	
III	MS 104	7	400	10 d	C, L	conical ~ parallel	clino < para
	MS 105	7	450	10 d	C > L	conical ~ parallel	clino < para

IV	OS 121	7	300	30m	O ≫ C	
	OS 123	7	300	2hr	O ≫ C	
	OS 111	7	300	5hr	O ≫ C	
	OS 112	7	300	30 d	C	conical ≫ parallel
	OS 122	7	400	30m	O ≫ C	clin < opara
	OS 124	7	400	2hr	O ≫ C	
	OS 114	7	400	5hr	O ≫ C, L	
	OS 115	7	400	30 d	C, L	conical > parallel
	OS 141	1N NaOH(pH:13.6)	300	30m	O ≫ C	conical > parallel
	OS 142	1N NaOH(pH:13.6)	300	5hr	O ~ C	conical ≪ parallel
	OS 143	0.3N HCl(pH:0.8)	300	30m	O ≫ C	clino ~ para
	OS 144	0.3N HCl(pH:0.8)	300	5hr	O ≫ C, L	conical ≫ parallel
	COS C13	7	300	3 d	C	conical ≫ parallel
	COS C14	7	400	3 d	C	conical ≫ parallel
	COS T13	7	300	3 d	C	conical ≫ parallel
V	COS T14	7	400	3 d	C	conical ≫ parallel

圧力: 700 気圧; C: chrysotile, L: lizardite, O: olivine. serpentine の多形及び chrysotile の分類についての量的関係は概略のものである。

添加物として、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3^*$ 、 NaCl を加えた場合及び、1 N の NaOH で強アルカリ性(pH: 13.6)にした場合には、300~400°C で通常の平行な chrysotile 繊維が増加してくる。この平行な繊維にも tube-in-tube²⁵⁾の形状をした太いもの、繊維軸と a 軸の方向が一致していないねじれて捲いたもの⁴⁾、繊維軸が b 軸方向の para-chrysotile など、種々のものが存在することが観察される²³⁾。

反応温度が 400°C で幾分酸性の時には、chrysotile に混って lizardite が生成される。また、 Na_2SiO_3 を添加した時には、cone-in-cone でない真直ぐな chrysotile 繊維が多くなると共に、lizardite がかなりの割合で生成される。

0.3 N の HCl を用いた強酸性(pH: 0.8)の場合は、300°C、10 日間の処理で未反応の olivine が残ることから、serpentine 化が幾分抑制されることが判る。得られる chrysotile は 300°C、400°C とともに、cone-in-cone 形状のものが多く、結晶構造的には para-chrysotile が clino-chrysotile より幾分多い。第4図は、7.3 Å と 4.5 Å の縞が直交している典型的な para-chrysotile の格子像を示すもので、一枚の格子面が幾分円錐状に捲いている様子が見られる。

3.2 OS-system に於ける反応温度の影響

250~450°C の温度範囲で中性の条件で合成を行い、反応温度の影響を調べた。その結果、chrysotile は 250°C でも充分生成され、温度の上昇とともに、反応速度は速くなるが、更に高温の 450°C になると、逆に生成されなくなることが知られた。得られる chrysotile 繊維の形状としては、250~450°C の範囲で普通の平行な円筒形よりも、cone-in-cone の円錐状のものが遙かに多い。第5図は、250°C、10 日間のもので、(a)は低倍率像、(b)はその一部の拡大像で、7.3 Å の間隔の彎曲した格子縞及び直線的な格子縞が見られる。特徴として繊維の長さが非常に短いことが判る。

300~400°C では、幾分長さが長くなるが、大部分 cone-in-cone の形状である。その cone angle の分布は、温度に幾分依存し、統計的に高温程 cone angle が小さくなる傾向がある。

400°C 附近では、chrysotile に加えて、形状的にかなり明確な六角形をした lizardite の薄い小板が生成される。第6図はその一例を示すもので、繊維

* 22% の Na_2SiO_3 溶液の pH は 11.3 である。

状の chrysotile の外に板状の lizardite が見られる。このような (001) 方位の lizardite では、 $4.5 \text{ \AA}$ の三方向の格子縞が観察されるが、これらの格子縞は多数の dislocation が見られ、 $50 \sim 80 \text{ \AA}$ のドメイン構造から成っている。この lizardite の微細構造の詳細については、別の機会に報告する。

lizardite の生成は、 400°C 附近が最大で、更に高くなって 450°C では、lizardite, chrysotile とともに上述のように殆んど生成されなくなる。すなわち、OS-system は、中性の条件では、 450°C 以上で serpentine 化を起こさない。従って、X 線的には olivine の回折像しか認められないが、これを電子顕微鏡的に注意して観察すると、olivine 粒子の表面に、serpentine の結晶核と思われる非常に薄い膜様の微結晶が生成されている。その例を第 7 図に示す。これらの微結晶は、所定の温度（この場合 450°C ）へ達するまでの途中の serpentine 生成に適した温度範囲で、過渡的に短時間の間に生成されたものと考えられ、事実、後述の serpentine 化の初期段階で観察されるものと非常に似ている。

3.3 MS-system に於ける反応温度の影響

MS-system で、 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ にわたって反応温度の影響を調べた結果、OS-system の場合と同様、chrysotile 及び lizardite の生成が観察され、それらの特徴の幾つかは共通していることが確かめられた。すなわち、cone-in-cone のものが多く、これは普通の平行なものよりかなり太い ($500 \sim 1000 \text{ \AA}$)。長さは一般にそれ程長くないが、数 μ に達するものもある。結晶構造は OS-system の場合と同様に para-chrysotile が多数認められる。第 8 図はその典型的な例で、(a) の低倍率では、普通の平行な長い繊維（同心円かもしくは単層の螺旋）と、多層の cone-in-cone 形状のものが混在しているのが見られる。(b) は、2 本の太い cone-in-cone の一部を拡大したもので、それ程明瞭ではないが、繊維軸方向に垂直な $4.5 \text{ \AA}$ の格子縞が見られる。

lizardite は OS-system の場合よりも寧ろ生成され易く、 300°C ですでに認められ、温度と共にその割合が大きくなり、 400°C 附近で最も多く、chrysotile と大体同程度の量に達する。 450°C になると逆に lizardite は幾分減少する。これらの lizardite の格子像は、OS-system でのもと同様多くの欠陥を含み、数 $10 \text{ \AA}$ の広さのドメイン構造を示す。

一方、OS-system と異なる事実も見出された。すなわち、OS-system で

は、450°C以上になると chrysotile も lizardite も殆んど生成されず、olivine が殆んどそのまま残ったが、MS-system では、450°C でも chrysotile 及び lizardite がともに生成される。ただし、450°C でも antigorite は生成されなかった。

これらの事柄から、MS-system で得られる合成 chrysotile 及び lizardite は、その安定領域が OS-system より幾分高温側にずれるが、結晶構造的には、本質的に同様であると云うことができる。

3.4 OS-system での serpentine 化の初期段階

(1) 中性の条件では、chrysotile の成長に適した 300~400°C, 700 気圧で 30分という短い反応時間で、すでに olivine の表面に数層の厚さの膜状の結晶核が多数生成されることが観察された。このような初期のものは、X線回折では量が少いため、認め得る程の回折強度を与えないが、電子顕微鏡による観察では、olivine 粒子の表面に生成された数 10 Å の範囲に広がった膜が、次第に円筒状もしくは円錐状へと捲き込み、同時に長さも増していく様子を観察することができる。第9図(a)は 300°C, 中性, 30分後のもの、(b)は 2 時間後のものである。(a)では殆んど膜状であるが、(b)では彎曲した膜状のもの他に、矢印のようにすでに円錐状に捲いたものが見られる。これは 3 層の厚さをしているが、4.5 Å の格子縞が矢印の方向に見られることから、para-chrysotile の特徴を示している。この時期の膜の層数には一定の規則性は見られず、偶数及び奇数の両方のものが存在する。その層間距離も正確に一定ではなく、かなりのばらつきがあり、結晶性がよくないことが判る。

第10図は、400°C, 中性, 2時間の処理で得られたもので、数層の厚さであるが、300°C の場合よりも幾分平坦な初期状態の chrysotile 微結晶が見られる。

(2) 強アルカリの条件では、serpentine 化が中性の場合より促進され、第11図(a)に示すように、30分ですでに数 100 Å 程度まで真直ぐに伸びた円筒形の繊維が形成される。円筒形のものでもその肉厚は未だ非常に薄いものが多い。第11図(b)は 5 時間のもので、天然のものと同様真直な繊維や僅かに円錐形をした chrysotile 繊維が、栗のいが状に伸びている様子が見られる。中心の黒い部分は未だ olivine のままである。

(3) 酸性の条件では、30分で同様に数層の厚さの serpentine 化した膜が

生成されるが、中性の時よりも、円筒形もしくは円錐形に捲くのに時間がかかる。第12図は0.3N, HClによる強酸性の場合の30分のもので、(a)でolivineの表面にかなり広い膜状に広がった状態が見られる。Aの部分は、膜が電子線に対して平行になっている部分で数層から10層程度であること、矢印で示した根本の部分Bでは、(b)の拡大像に明らかなように、層間が空いた状態から、成長するに従って次第に密着して、正規の層間距離をもつようになる様子が見られる。また、Cでは1~2層の極く初期のserpentine層の生成が認められる。これらは何か所か同一方向に揃って成長していることから、serpentine膜がその成長初期にはolivineと一定の方位関係を保って成長することを暗示している。

第13図(a)は、同じく強酸性の場合の5時間後のものを比較的低倍率で示す。olivineの粒子の表面に多数の微細な膜状晶が、比較的平坦なものや円錐状に捲いたものなど、種々の彎曲の仕方を示しながら成長しているのが見られる。これから、酸性の場合には、アルカリ性の場合に比べると、最初にかなり広く膜状に伸びてから徐々に捲き込むことが判る。しかし、これも数日以上になると、第13図(b)に示すように大部分が円錐状に捲いたものになり、また、一部は彎曲しないままlizarditeとして残る。写真の左下がolivine粒子の位置にあたり、olivineから円錐の先端が外に伸びていくことがわかる。酸性の場合には、膜状晶が捲き込む場合、密生した多数の膜状晶が互いに干渉し合う結果、かなり複雑な挙動を示すことがある。その例として、第14図に、chrysotile繊維の先端がコブ状になったものを示す。第15図はY字型成長を示すもので、(a)の低倍率像に接合の角度が異なるA、B二つのものが見られる。Aは約 38° 、Bは 60° の角度で接合している。(b)はAの拡大像で、格子像から接合の様子が見られる。Y字型成長については、BatesとComer²⁵⁾も合成chrysotileについて見出しているが、その成長の詳細については未だ明らかでない。ここでは、(002)面の $7.3\text{ \AA}$ の格子縞が互いに接合する領域が非常に狭い線状に局限されていることから、単に2本のchrysotile繊維が重なったものでなく、双晶のような結晶学的接合のように考えられる。AのY字型に於てはほぼ平行に捲いているが、長い方の繊維はpara-chrysotile、短い腕はclino-chrysotileの特徴を示している。BのY字型接合では両腕とも円錐形をして捲いており、ともにpara-chrysotileである。

3.5 COS-system に於ける chrysotile の構造

カリフォルニア州 Coalinga 産及び南アフリカ Transvaal 産の2種類の chrysotile を olivine に変えて、再び serpentine 化する実験を行った。第16図 (a)は Coalinga 産の生の chrysotile 繊維, (b)はそれを 800°C, 24 時間空气中で加熱して olivine 化したもので、もとの繊維が何本か束になった状態に変化したことが判る。この条件で olivine になることは、Ball と Taylor²⁶⁾ によってすでに報告されており、本実験でも、X線及び電子回折から確かめられた。(c)は、この olivine を原料として pH : 7, 300°C, 700 気圧の条件で5日間処理をして得られた chrysotile で、OS-system 及び MS-system の場合と全く同様な cone-in-cone であり、結晶構造的にも para-chrysotile が多いという特徴を示している。Transvaal 産のものについても同様な結果を得た。

4. 考 察

4.1 pH 及び添加物の影響

第1表から知られるように、pH が3, 7 及び 13 の場合に chrysotile が生成され、さらに、1 N, NaOH という強アルカリでは chrysotile の生成が著しく促進されることが明らかになった。また、0.3 N, HCl の強酸性でも、その成長速度は非常に抑制されるが、chrysotile が生成される。

これに対し、Tomita¹⁸⁾ と Korytkova らは²⁰⁾、中性及び酸性の条件では、chrysotile が殆んど生成されないと報告している。Tomita は、本実験と同じ一目の瀉産の olivine の粉末を用い、290°C, 110 kg/cm² の条件で反応を行ったが、時間が2時間と短かったこと、電子顕微鏡観察は行わず、光学顕微鏡とX線回折だけのため、少量の serpentine が生成されているが、それを検出できなかったものと考えられる。Korytkova らも、合成の出発材料として矢張り olivine を用いているが、粒径が40 μ とかなり大きいため、250~300°C, 500 気圧と、本実験と比較的似た条件でも、中性及び酸性では、完全には chrysotile に変化しなかったものと思われる。

pH が3~13の間で生成された chrysotile は、その形態的な特徴の一つとして円錐状のいわゆる cone-in-cone のものが多く、また、結晶構造的には clino-chrysotile より para-chrysotile の方が多い。

Na₂SiO₃ を約22% 入れた場合には、pH=11.3 とかなり強いアルカリ性を

示すが、生成される chrysotile 繊維は天然のものと同様に平行な繊維が多く、また clino-chrysotile が para-chrysotile より多い。NaCl もかなり多量に入れると (約 1/4 以上) chrysotile の長繊維を得る上に効果的であることが知られており¹⁷⁾、5% 添加した本実験の場合は、400°C での OS 004 に見られるようにそれ程著しくはないが、無添加の場合より平行な chrysotile 繊維が増え、para-chrysotile の割合が減る傾向がある。このように、添加物として Na_2SiO_3 、NaCl、NaOH を加えた場合には、serpentine 化が容易に行われるだけでなく、真直な clino-chrysotile 繊維が幾分多くなる。これは、Roy ら¹²⁾の結果及び斉藤ら¹⁷⁾の結果を支持している。Yang¹⁵⁾ もその $\text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の合成系で、 Na_2CO_3 もしくは $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ を用いて pH を 10.3 ~ 10.7 に調整することによって、cone-in-cone でない比較的長い繊維 (15 ~ 20 μ) を得た。これらの添加物に共通の Na イオンが、chrysotile 結晶の構成要素として入り込むかどうかについては明らかでないが、天然産の chrysotile は殆んどが平行な繊維の clino-chrysotile であることから、少なくとも、天然 chrysotile が作られる場合にも、中性もしくは酸性ではなくアルカリ性の熱水か、または海水などによる Na の影響のもとで、生成が行われたであろうことが考えられる。

反応温度が 400°C と高く、幾分酸性の場合の方が lizardite が生成され易いという実験結果は、Korytkova らと一致している。Korytkova らはまた、中性及び酸性の場合、先づ lizardite が生成され、それが次の或る段階で再結晶して chrysotile になると主張しているが、本実験での成長の初期段階の観察から、再結晶によるものではなく、初期の微細な膜状晶が捲いて繊維状に成長したものが chrysotile になり、捲かずに板状のままのものが lizardite であると考えられる。板状のまま残って lizardite になる実験的な根拠については別の機会に述べる予定である。

4.2 反応温度の効果

上述のように、反応温度の効果を知る上でも、アルカリ性、もしくは NaCl を添加した状態の方が、より天然のものに近いかもしれないが、事柄を簡単にするために、OS-system 及び MS-system とも添加物を入れない中性の条件で、250 ~ 450°C の範囲で実験を行ったものである。その結果、両 system とも 250°C で chrysotile は生成されるが、その生成速度が遅く、10 日間の

反応では極めて短いものしか得られない。温度が上がるにつれて反応が早くなり、chrysotile の生成には $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ が最も適している。それ以上高温になると、chrysotile の生成は却って抑制される。OS-system の場合、 450°C では chrysotile が生成されなくなる。これは Bowen と Tuttle の結果と一致している。ただし、この場合でも電子顕微鏡観察では、前述のように、olivine の表面に微細な膜状晶が生じている。

一方、MS-system では、 450°C でもまだ serpentine 化することが知られた。これは、Bowen と Tuttle が、 $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system では 500°C で初めて serpentine 化が起こらなくなると報告したことと類似した結果である。

このように、OS-system と MS-system では、serpentine 化する上限の温度が異なるが、生成された chrysotile の形状及び結晶構造上の特徴は、両者ともそれ程違わない。すなわち、中性の条件では、広い温度範囲にわたって、真直な繊維より寧ろ多くの cone-in-cone の形状の繊維が生成され、 250°C 程度の低温では非常に短い。高温になるにつれて長くなると共に、 400°C 程度で chrysotile の他に lizardite が混って生成されるようになる。antigorite については、その合成に成功した Iishi ら²¹⁾の結果によれば、出発材料の組成が敏感にきくこと及び温度を $480\sim 500^{\circ}\text{C}$ に上げる必要があることから、本実験で antigorite が多量に生成されることは期待できないのが当然であるが、高分解能電子顕微鏡による格子像観察に於ても、antigorite に特有な数 $10\text{ \AA}$ の長周期をもつ板状結晶は、最高温度が 450°C のものについても全く観察されなかった。

4.3 Serpentine 化の初期状態

前章で述べた実験結果から、chrysotile の成長機構として、OS-system では第17図に示すように考えることができるものと思われる。先づ、 $20\sim 30$ 分の水熱反応によって、(a)のように olivine の表面に serpentine の数層程度の厚さの膜状晶が生成される。これは時間と共に彎曲するが、その仕方は溶液の pH に関係があり、アルカリ性の場合は、膜状に生長を始める極く初期から円筒をなすように彎曲し、他方、酸性の場合は、或る程度広い膜状に拡がった後、円錐もしくは円筒をなすように彎曲する傾向がある。初期の彎曲を始める膜の広さは、中性の場合で数 $100\text{ \AA}$ 、酸性の場合では数 $100\text{ \AA}$ から $1000\text{ \AA}$ 以上の広さに拡がる(第12図)。

第17図 合成 chrysotile の成長モデル

彎曲の過程が次第に進み、(b)では円錐状になった様子を示すが、円筒形に捲くことが多いアルカリ性の場合など、完全に同心円に接合することもあり得る。しかし、一般には重なり合う可能性の方が大きいから、螺旋状に捲いた構造をとり、薄肉の中空円筒もしくは円錐ができる。最初の膜が何層もの厚い場合には、断面が多重螺旋になる。olivine の解離に伴って生成される serpentine 分子のうち、熱水中を拡散して膜に達したものは膜面に沿って動き、膜の端のキンク・サイトに落着くであろう。このため、円筒の内側についた分子は、中空部分を次第に埋めていき、彎曲の曲率が大きくなると共に内部応力が増加して或る一定の内径で釣合う。一方、円筒の外側についた分子は、次第に太さを増していくが、或る程度太くなると矢張り内部応力が増加すると、周りに chrysotile 繊維が密生するときには、互いに規制されてほぼ一定の太さに落着く。最初の膜状晶の厚さが厚く、断面が多重の螺旋をなしているものの方が太くなる可能性が大きい、また、先端まで拡散した分子は、円筒の長さを増すことになる(c)。これは一種の tip growth といえる。

他方、円筒に捲いた根本、つまり、olivine と chrysotile の界面では、olivine が分解して生じた serpentine 分子が、距離的に近いため、界面でのキンク・サイトにより多く落着くであろう。このため、根本から円筒を押し上げるかたちで長くなる root growth の挙動を示すことになる。同時に、olivine は分解して、その表面は図に示すように後退していき、遂には olivine の消失と共に円筒状 chrysotile 繊維の成長が終わる(d)。図では膜状の serpentine の成長を一個所しか書いていないが、実際には多数の核成長が同時に起こり、密生した chrysotile になる。このため、olivine 粒子の表面に第11図(b)に示すように、栗のいが状、もしくは第13図に示すような成長模様が見られることになるが、大きな母岩に狭い亀裂が生じ、そこに熱水が侵入して serpentine 化が起こる天然の成長の場合には、多数の結晶核がびっしり揃って生成されるので、互いに成長方向の揃ったものになると共に、chrysotile の成長が主として上述の root growth によって行われるであろう。何故なら、tip growth も成長の初期には起こるが、亀裂が狭い場合には、両側から揃って伸びた chrysotile の繊維束の先端が互いに接触するので tip growth はやみ、また、太さもある程度太くなって互いに密着するようになるので、その後は root growth のみによって、母岩の解離と相俟って、chrysotile 繊維の成長が母岩に向かって進行するであろう。事実、天然の chrysotile 原鉱には繊維方向の長さのほぼ中央部分に不連続面が認められる。

以上、1種類の原料が熱水と作用する OS-system について述べた成長機構から、長い繊維を得ようとする場合には、適当な添加物を加えて成長させることと同時に、出発材料が細かい粉末でなく、かなり大きな粒子であることが必要のように考えられる。

$\text{Na}(\text{OH})_2$ と SiO_2 の2種類の原料の混合系である MS-system では、serpentine 化の初期状態の観察は行わなかったが、 SiO_2 (cristobalite) より $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucite) の方が高温で解離しやすいから、恐らく、cristobalite の表面に serpentine の結晶核が生成されるものと考えられる。詳しいことは今後の研究にまたなければならない。

4.4 COS-system

天然の chrysotile を 800°C に加熱して得た olivine は、その組成の分析を行わなかったが、産地の異なる二種類のものを出発材料として得た chrysotile

が、中性の条件では、ともに cone-in-cone 及び para-chrysotile が多く、OS-system 及び MS-system と本質的に同様な性質を示すことは、この特徴が出発材料の組成や、それに含まれる不純物などが本質的に敏感な役割をしているのではなく、本実験での温度、圧力、時間等の物理的な生成条件が、天然の場合といまだ幾分異っている可能性を暗示しているように思われる。

4.5 合成 chrysotile の結晶構造上の特徴

Whittaker²³⁾によると、clino-chrysotile は c 軸方向に同一方向の層が AAA のかたちで重なったものであり、他方、ortho-chrysotile は A 層に対して、c 軸の回りに 180° 回転した B 層が ABAB のかたちで重なったものである。この結果、格子の角度パラメーターの β は、clino-chrysotile では $\beta=93^{\circ}16'$ であるが、ortho-chrysotile では $\beta=90^{\circ}$ になる。このことを前提にすれば、ortho-chrysotile ができるためには、AB の順に重なった偶数個の層が最初でき、それが捲き込むことが必要であり、奇数個の層が捲いた場合には、最初 ABA の順になっていたとしても、純粹の para-chrysotile になり得ない。初期の膜状晶の層数が実験的に偶数と奇数の両方があることが確かめられたことは、純粹の ortho-chrysotile が一般にできにくいものであること、及び一本の繊維に clino-chrysotile と ortho-chrysotile の性質が混在する可能性があることを示している。

cone-in-cone は、Bates と Comer²⁵⁾ によって合成 chrysotile に初めて見出され、また、著者の一人⁴⁾は、Noll²⁷⁾ らによる合成 chrysotile に数度の cone angle をもつものを見出し、その (002) の $7.3 \text{ \AA}$ 及び (020) の $4.5 \text{ \AA}$ 格子縞を観察した。その際、 $4.5 \text{ \AA}$ の縞は非常にコントラストの弱いことを見出した。

本実験での cone angle はその分布が非常に広く、 40° 以上に及ぶ大きなものが見出されたが、この cone angle は pH 及び温度に依存し、統計的にアルカリ性のもの程小さく、また高温のもの程小さい傾向がある。

一般に、このような比較的大きな円錐の成分をもって円筒形に捲く場合には、重なった上下の膜間に、明確な結晶学的なスタッキングが存在せず、そのスタッキングのずれは重なれば重なる程大きくなっていく。従って、普通、数層の厚さの成長初期の膜状晶は、その各層の間に、AAA 或いは ABAB など一定のスタッキングがあると考えられるが、その初期の膜状晶が単位となって円錐形に捲き込んだものには、全体として明確なスタッキングが存在し

ないことになる。その一つの現われとして、cone-in-cone 形状で para-chrysotile の特徴を示す格子縞を詳しくみると、 $7.3 \text{ \AA}$ の縞にほぼ直交している $4.5 \text{ \AA}$ の縞が、第4図や第8図に見られるように、何層かに現われては消え、また何層かに現われるという現象がおこっている。また、clino-chrysotile に近い捲き方を示したものでも、円錐の成分をもつと、繊維の中央部に繊維軸に沿って、普通 clino-chrysotile なら見られる (020) の $4.5 \text{ \AA}$ の格子縞も、そのコントラストが明確なものでなくなる。

天然産の chrysotile では非常に少い para-chrysotile が合成 chrysotile に多いことは、興味ある事実であるが、その原因は未だ明らかでない。しかし、一つの可能性として考えられるものに、serpentine を構成するシリケート層とブルサイト層の、格子定数の不一致の温度依存性の問題があるように思われる。すなわち、室温では、両者の格子定数 a, b 及びその不一致は次のようである²⁸⁾。

	a	b
Si-O sheet (kaolinite)	$5.16 \text{ \AA}$	$8.90 \text{ \AA}$
Mg-OH sheet (brucite)	$5.39 \text{ \AA}$	$9.33 \text{ \AA}$
misfit	4.46%	4.83%

これから、 b パラメーターについての不一致の方が幾分大きいので、 b 軸方向の彎曲が優先的に起こると考えると、 a 軸方向を繊維軸とする clino-chrysotile、もしくは ortho-chrysotile になる。しかし、その温度依存性、つまり、これら a, b のパラメーターが反応温度でどのように変化するかは不明であり、高温では不一致の順序が逆転すると考えると、高温程 para-chrysotile が増加することになる。このように考える根拠として antigorite がある。何故なら、antigorite はより高温の 480°C 附近で生成され、しかも、その彎曲は para-chrysotile と同様、 a 軸に沿って起こっているからである。この点の解明も今後の問題として残されている。

本研究の一部は昭和49年度科学研究費補助金（特定研究(1)）をもって行われた。

(昭和51年10月15日受理)

第2図 OS-system に用いた olivine 粉末の電子顕微鏡写真。

第3図 pH : 3, 400°C, 10 日間の反応で得られた chrysotile(OS 052)。

第4図 0.3 N HCl, 400°C, 10 日間の反応で得られた cone-in-cone の典型的な para-chrysotile(OS 132)。

第5図 pH : 7, 250°C, 10 日間の反応で得られた chrysotile(OS 102)。

第6図 pH : 7, 400°C, 10 日間の反応で得られた chrysotile 及び lizardite (OS 104)。

第7図 pH : 7, 450°C, 10 日間の反応で得られた olivine 上の膜状微結晶 (OS 105)。

第8図 pH : 7, 450°C, 10 日間の反応で MS-system で得られた chrysotile。(a)は低倍率像, (b)は拡大像 (MS 105)。

第9図 pH : 7, 300°C での serpentine 化の初期状態。(a)は 30 分 (OS 121), (b)は 2 時間 (OS 123) のものである。

第10図 pH : 7, 400°C, 2 時間の反応での serpentine 化の初期状態 (OS 124)。(a)は低倍率像, (b)はその拡大像で, olivine 粒子表面に膜状晶が生成されている。

第11図 強アルカリ性, 300°Cでの serpentine 化の初期状態, (a)は30分(OS 141), (b)は5時間(OS 142)のものを示す。

第12図 強酸性, 300°Cでの serpentine 化の初期状態。(a)は30分後の低倍率像, (b)は膜状晶の根本の拡大像(OS 143)。

第13図 強酸性, 300°Cでの serpentine 化の初期状態。(a)は5時間(OS 144), (b)は10日間(OS 131)のものを示す。

第14図 強酸性の場合にでき易いこぶ状構造(OS 144)。

第15図 Y字型成長の例(OS 131)。

第16図 Coalinga 産天然 chrysotile (a) を olivine に変換(b)した後, 再び chrysotile (c) を合成した例(COS C13)。

文 献

- 1) 例えば, Deer, W. A., Howie, R. A. and J. Zussman: *Rock Forming Minerals* III, Sheet Silicates. Longmans, Green and Co. Ltd, London 170(1962)
- 2) Whittaker, E. J. W.: *Acta Cryst.* **9**, 855, 862, 865(1956)
- 3) Yada, K.: *Acta Cryst* **23**, 704(1967)
- 4) Yada, K.: *Acta Cryst* **A27**, 659(1971)
- 5) Rucklidge, J. C. and J. Zussman: *Acta Cryst* **19**, 381(1965)
- 6) Aruja, E.: *Min. Mag.* **27**, 65(1945)
- 7) Kunze, G.: *Zeit. Krist.* **108**, 82(1956); **110**, 282(1958)
- 8) Jagodzinski, H. and G. Kunze: *N. Jahrb. Mineral. Monatsh.* 137(1954 c)
- 9) Bowen, N. L. and O. F. Tuttle: *Bull. Geol. Soc. Am.* **60**, 439(1949)
- 10) Yoder, H. S.: *Am. J. Sci.* (Bowen Vol.) 569(1952)
- 11) Noll, W.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **261**, 1(1950)
- 12) Roy, D. M. and R. Roy: *Am. Mineral.* **39**, 957(1954)
- 13) Gilley, G. H.: *Am. Mineral.* **44**, 143(1959)
- 14) Yang, J. Chi-Sun: *J. Am. Ceram. Soc.* **43**, 542(1960)
- 15) Yang, J. Chi-Sun: *Am. Mineral* **46**, 748(1961)
- 16) Pistorius, C. W. F. T.: *N. Jahrb. Mineral. Monatsh* 283(1963)
- 17) Saito, H. and I. Yamai: *J. Ceram. Assoc. Japan* **76**, 224, 247, 288, 332 (in Japanese) (1968)
- 18) Tomita, K.: *Rept Fac. Sci. Kagoshima Univ. (Earth Sci. Biol.)* No. 2, 27 (1967)
- 19) Satio, H. and M. Ushio: *J. Ceram. Assoc. Japan* **77**, 217(in Japanese) (1967)
- 20) Korytkova, E. N. and T. A. Makarova: *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Geol.* **3**, 70(1972)
- 21) Iishi, K. and M. Saito: *Am. Mineral.* **58**, 915(1973)
- 22) Pauling, L.: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **16**, 578(1930)
- 23) Yada, K. and K. Iishi: *J. Crystal Growth* 24/25, 627(1974)
- 24) 文献 1) の p.185
- 25) Bates, T. F. and J. J. Comer: *Clay and Clay Minerals*, Proc. Sixth National Clay Conf. 237(1957)
- 26) Ball, M. C. and H. F. W. Taylor: *Miner Mag.* **33**, 467(1963)
- 27) Noll, W. H. Kircher und W. Sybertz: *Beitrage zur Mineral und Petrographie* **7**, 232(1960)
- 28) Bragg, L. and G. F. Claringbull: *Crystal Structure of Minerals*. G. Bell and Sons Ltd, London 283(1965)
- 29) Aoki, K. and I. Shiba: *Memoirs of Geol. Soc. Japan*, No. 11, 1(1974)