論 説

乾式機械磨砕によるシリカ鉱物の構造変化 について* (I), セキエイについて

Structural Change of Silica Minerals by Dry
Mechanical Grinding (I), Quartz.

島 津 正 司** (Masaji Shimazu)

1. 序 言

珪肺問題におけるシリカの有害度の差異については粉末の粒度とか構造種別とか種々の観点から検討されてきており、その病因論にも自ずと歴史的変遷の跡がみられる。複雑な病因因子のすべてを究めること、また病変のプロセスの謎を解くには今なお道遠しの感があるが、研究を正確に進める一つの立場として、実験に供する鉱物試料自体に関する検討を充分に行うことは極めて重要なことと思われる。

シリカの有害度の差異の原因を探る一つの見方として鉱物の構造の不完全性に考えをおくことは自然なあり方であろう。セキエイは物理的性質の安定した鉱物種ではあるが、周知の如く近年種々の面から研究されるに及んでセキエイの構造の不完全^{a)}についても明らかとなってきた。たとえば試料によって格子常数に極く僅かな差異のあることおよび低温型-高温型の転移温度の差異^{1,2,3)}、格子欠損⁴⁾、モザイク構造⁵⁾、転位 (dislocation)⁶⁾、異常触像⁷⁾などがセキエイに認められている。これらの構造の不完全性はセキエイが生成

* 昭和 35 年 6 月 日本産業医学会総会にて一部講演。“磨砕セキエイ粉末の単核細胞に対する毒性について”(坂部・浜田・左右田・興・島津)

** 労働省労働衛生研究所

a) Seitz はその著者 “Imperfection in nearly perfect crystals” (1952) において「構造の不完全性」の言葉の定義を極めて広義に解釈しているが、ここでは狭義に解し主として格子不整を意味するものとする。

されるときに生じた先天的なものであるが、本報では後天的人為的に与えた構造不整に焦点をあわせてみた。

すなわち筆者はセキエイ粉末のX線回折強度が磨砕時間の増加に伴って減少することを認めた^{b)}ので、磨砕時間別のセキエイ粉末(平均粒経約 0.5μ 、粒度範囲約 $2 \sim 0.3 \mu$)を単核細胞(monocyte)に貪食せしめ、その有害度を検討した結果、磨砕時間の増加につれてその粉末の有害度が減少するという明らかな傾向が認められた^{c)}。このことによって磨砕効果を受けたセキエイ粒子の構造の乱れと有害度との間には密接な関係があるものと考え、磨砕時間の増加につれてセキエイ粒子の構造と形態がどのように変化するかを検討した。本報では主として石川山産セキエイにつき磨砕時間別試料(約2分 $\sim$ 300時間磨砕)を用意し、X線回折および電子顕微鏡観察などによって検討した結果を報告する。

本報の研究に関連のある二三の報文について簡単にふれてみる。Ritchieら(1952, etc)^{d)}は粉碎(crushing and grinding)したセキエイ(水晶)粉末を種々の試薬によって溶解せしめ、その溶解速度の状況を観察することによってセキエイ粉末粒子の表面には特に溶け易い層があるとし、この層を“high-solubility layer, disturbed layer or amorphous layer”と呼んでいる^{d)}。従来金属研磨面に関する構造変化については数多くの報告があるが、磨砕による鉱物の構造変化に関する報告は少ない。しかし近年、ホウカイ石を充分磨砕することによってアラレ石に転移することが認められており¹⁴⁾、これに関連する詳細な研究も行われている。また高橋浩(1959)⁹⁾は粘土鉱物特にカオリン鉱物に関する長時間磨砕による構造変化につき詳細な研究結果を報告している。しかしセキエイその他のシリカ鉱物に関する長時間磨砕による構造変化についての報告は今迄になされていないと思われる。

筆者がセキエイの長時間磨砕を行った一つの理由は短時間磨砕による粒子表面層の構造の乱れをより一層明確に理解する為であり、他の一つはセキエ

b) 但し磨砕後に分粒を行ない粉末の粒度分布は大略一定とする。

c) 有害度の検討は当研究所医学部門の研究者ら(坂部弘之、梶田昭、興喜美子)によって行なわれた。

d) 粉碎条件については特にふれていないが極めて普通の条件によって粉碎したものと思う。彼らはセキエイ以外の鉱物についても検討している。

* 日本、米国などでみとめられてをり、最近は Na_2CO_3 、 CaCO_3 の結晶粉末を混合せしめ磨砕による新しい結晶相の成長などに関する報告もある。

イのように結合エネルギーの大きな⁹⁾ 鉱物が磨砕エネルギーによってどのように変化するかを知る為である。本報では磨砕圧力について測定していないので定量的なことはいえないが、結果的にいえばセキエイの如きものが磨砕エネルギーによって遂には非晶質シリカに変化したということは興味あることと思われる。セキエイではカオリン鉱物の如く特に結合力の弱い原子面は存在しないと思われるが、多くの教科書に記載されているようにしばしば不完全ながら (10 $\bar{1}$ 1) 面に劈開を有することがあり、このことは Eitel (1956)¹⁰⁾ の結晶シリカの構造に対する考え方と対照すると興味深い。すなわちセキエイ、クリストバル石、リンケイ石は Si-O 四面体層の積み重ね方によって特徴づけられるとし、セキエイでは四面体層を (10 $\bar{1}$ 1) 面に平行に積み重ねることによって特徴づけられるとのべている。従って不完全劈開面は四面体層相互の結合面に一致することになり、その結果ここに弱点が生ずる可能性のあることを暗示しているといえよう。磨砕によってこの弱面に沿って所謂二次元的構造が形成されるか否かは甚だ疑問であるが、実験過程において一応この点に留意した。

2. 試 料

産地・微量成分元素；セキエイ試料の産地を第1表に，分光分析結果を第

第1表 セキエイ試料の産地

記 号	産 地	備 考
Q-I	福島県石川山産セキエイ	ベグマタイト性，塊状試料
Q-B	ブラジル産セキエイ	水晶（単結晶）
Q-T	岩手県竹駒産セキエイ	水晶（単結晶）
Q-Y	茨城県山の尾産セキエイ	ベグマタイト性，塊状試料*
Q-S	新潟県佐渡金山産セキエイ	熱水性，塊状試料

* 定方向の割目がいちじるしく発達している。

e) Keller (1954)¹¹⁾ の算出した理想構造における結合エネルギーの値を引用すると、セキエイ 37320 Kg. cal, デイッカイト 32165 Kg. cal. (カオリナイトについての記載なし) の値が示されており、セキエイは珪酸塩鉱物よりも高い値を示している。Keller は比較の為に酸素 24 個を所有する場合として上の値を示した。

セキエイとカオリン鉱物とでは結合エネルギーのみならず格子構造型や化学成分系においても差異があり、磨砕による構造変化の趣きは可成り異なるものと思われる。特にカオリン鉱物の如き珪酸塩層相互の結合力の弱い層状構造のものでは高橋浩によっても指摘されているように磨砕の初期において比較的容易に二次元的格子構造に変化するであろうことは理解できる。

第2表 試料の処理条件と試料の記号

I. (Min Hrs)	<p>磨砕後分粒した一定範囲の粒度分布 ($2 \sim 0.3 \mu$) をもつ粉末試料は磨砕時間のみ付した。</p> <p>(例) Q-I-24 Hrs: 石川山産セキエイを 24 時間磨砕した後に分粒した粉末。Q-I については 2 Min, 6 Hrs, 24 Hrs, 100 Hrs, 209 Hrs, 280 Hrs, 300 Hrs; Q-B, Q-T, Q-Y, Q-S については 2 Min, 6 Hrs の二種をそれぞれ用意した。なお Q-I-2 Min-Fo は Q-I-2 Min を遠沈分離させた後の上澄液をさらに遠心分離し上澄液中に分散している粒子を集めた微細粉末 (0.3μ 以下) である (水を蒸発せしめて粒子を集めた)。</p>
II. (F)	<p>上記試料の遠沈後の上澄液に懸濁している微細粒子には F 記号を付した</p> <p>(例) Q-J-6 Hrs-F: 石川山産セキエイ 6 時間磨砕, 上澄液中の粒子</p>
III. (L)	<p>苛性ソーダ溶液による溶出残渣粉末には L を付した。</p> <p>(例) Q-I-6 Hrs-L: 石川山産セキエイ 6 時間磨砕試料(Q-I-6 Hrs) を溶出せしめた残渣粉末である。</p> <p>Q-I-2 Min-L, Q-I-6 Hrs-L, Q-I-24 Hrs-L, Q-I-100 Hrs-L が用意された。</p>
IV. (H)	<p>加熱処理試料には H, Ho を付した。次の二試料のみである。</p> <p>Q-I-6 Hrs-Ho: Q-I-6 Hrs を 800°C, 24 時間加熱したもの。</p> <p>Q-I-6 Hrs-H: Q-I-6 Hrs を 800°C, 7 日間加熱したもの。</p>

3表に示した。各試料共X線回折像においてはセキエイのみの回折像を示す純度のよいものであったが、分光分析の結果により Al, Mg その他が微量含まれていることがわかった。

粉末の製法および粒度; セキエイ塊を衝撃破砕し約 100 メッシュ以下の粉末を集め、メノウ製の石川式摺潰機によって種々の時間で乾式磨砕し¹⁾、各試料を水箴・遠沈によって約 $2 \sim 0.3 \mu$ 範囲の粒子として集めた。この粉末を真空乾そう後デシケーター内に保存しX線回折および電子顕微鏡観察の試料とした。遠心分離後なお澄液中に懸濁している粒子群はそのままポリエチレン製容器内に保存し電子顕微鏡観察の試料とした。

磨砕時間は各試料とも 2 分および 6 時間であるが、石川山産のセキエイについては更に 24, 100, 209, 280, 300 時間磨砕の試料を用意した。第2表に試

f) 磨砕圧力については測定していないが、機械的条件は一定である。試料は大略一定で数グラム程度。

第3表 セキエイ試料の分光分析結果

試 料	試料に含まれる元素の含有量									
	Ni	Ca	Ti	Cu	B	Fe	Mn	Mg	Al	Si
Q-I-Original	-	-	-	-	+	tr	-	+	++	+++
Q-B-Original	tr	-	-	-	+	+	-	++	++	+++
Q-T-Original	-	+	-	-	+	tr	-	++	++	+++
Q-Y-Original	-	tr	tr	-	+	tr	+	++	+	+++
Q-S-Original	-	+	-	++	-	tr	+	+++	++	+++

Note : - : none, tr : trace, + : small, ++ : medium, +++ : large amount
(Analyzed by N. Hara)

第4表 セキエイ試料の平均粒径（モード径）

試 料	2 Min		6 Hrs	
	D(μ)	n ₀	D(μ)	n ₀
Q-I	0.53	143	0.41	249
Q-B	0.50	248	0.45	195
Q-T	0.50	208	0.35	240
Q-Y	0.49	211	0.42	178

(註) D : 粒子の平均粒径（最大径を測定した）, n₀ 測定した粒子数,
標準試料 : Polystyrene latex 0.557 $\pm$ 0.0108 μ (The Dow Chemical
Company, Michigan, U. S. A. 製品) を標準スケールとした

料の記号について説明したので以下記号によって表現することにする。

2 Min および 6 Hrs 試料の平均粒径を第4表に、累積粒度分布曲線の一例を第1図に示した。粒度分布は産地別を問わず 2 Min と 6 Hrs とでは比較的良い近似を示しているが、6 Hrs において多少粒径の小さい粒子数が増加している。いずれも正規分布をなさず頻度は粒径の小さい方へ偏っている。平径粒径はモード径として求めれた^{g)}。粒度測定は粉末にポリスチレンラテックス^{h)}を混合せしめラテックス粒子を標準スケールとし電子顕微鏡観察によってセキエイ粉末の粒度を測定したⁱ⁾。磨砕 6 Hrs 以上の試料につい

g) 当研究所興重治氏による。

h) このラテックスは球体粉子で粒子直径は 0.557 $\pm$ 0.0108 μ である。

i) セキエイ粒子の最大径を測定してその粒子の径とした。

第1図 粉末試料の累積粒度分布曲線

2時間における溶解速度および溶解量は相対的に磨砕時間の大なるもの程甚だしく大であるが、或る時間を経過するといずれの試料^{j)}も殆んど溶けなくなる。これらの溶解量曲線は時間に対して連続的であり漸移的であった、急激な変曲点や折点は存在しない。

3. 形 態

電子顕微鏡観察* によって形状(形態)変化を検討した。第11図1Aは衝撃破碎のみによって生じた粒子であって鋭い角を有しているが、第8図A, C, E, Fに例示する如く磨砕時間の増加につれて粒子は尖鋭さを失い漸次丸味を帯び球形(または卵形)を呈するようになり、長時間磨砕(第8図F)によって粒子は互に凝集し連結し合っているかのような様相を呈している。これら粒子の表面をレプリカ像^{k)}によって観察すると、第9図A, Bの比較によって明らかなように、磨砕時間の増加によって粒子表面は決して滑らか

では粒度測定を行っていないが同様な方法で遠心分離し $0.3 \sim 2 \mu$ 範囲内の粒子を集めるように努めたが、磨砕時間の増加につれて平均粒径は小さい値に移るものと思われた。

加熱処理; 第2表に示した通りである。

溶解処理; 前述の平均粒径約 0.5μ 試料の一部をとり、10% NaOH 溶液によって常温において溶解せしめ、溶解速度が殆んど零に近づいた点で残渣(セキエイ)を回収し新たな試料とした。

粉末の表面積測定を行っていないので正確な評価を避けたいが、最初の1~

j) 2 Min, 6 Hrs, 24 Hrs, 100 Hrs; 溶出したイオン状シリカの定量分析はモリブデン酸アンモニウム法による比色分析によって行なった。

10% NaOH 量は充分量加えられており試料は一定時間毎に振とうした。

* 日本電子光学研究所製 T 4 型電子顕微鏡 (加速電圧 50 KV) 使用。

k) 低圧モウルディング法によってレプリカ試料を用意した。第9, 10図にみられる黒色粒子はレプリカ像ではなく除去され得ずに残存した実在粒子の像である。

になるのではなくて微細な凹凸の多数存在するアバタ面に変化することがわかった。

溶解処理 (NaOH による) 後の粉末粒子については第 8 図 D に例示するように、磨砕によって球形または卵形状に変化した粒子が溶解処理によって明瞭な尖鋭さを有する形状に戻った。更に溶解処理後の粒子表面のレプリカ像をみると、第 10 図 A, B に例示する如くであり、第 9 図 B にみられたアバタ面は第 10 図 B にはみられず滑らかな表面^{l)}を呈している。

以上のことから、および第 2 章に述べた溶解量曲線の状態を考えあわせると、セキエイは磨砕によって母粒子の表面部において結晶の微細化が行われ、微細化された微粒子は表面部において不規則に配列されていることがわかる。そしてこの微細化表面部は乱れた構造を示すものであり、その結果 NaOH 溶液によって溶解され易く、この表面部が溶かし去られてしまうと殆んど(または全く)乱されていない粒子内部が新鮮な結晶面として現われ滑らかな面を示すに至ったものと考えられる。一つの母粒子において乱された部分と乱されていない部分とに明らかな境界面があるわけではなく、磨砕によって表面部から内部へと漸移的に乱れが及んでいることは、溶解量曲線が漸移的連続的なものであり急激な折点などを示していないことによって理解できよう。最初に激しく乱されるのは粒子表面部であることは説明するまでもない。微細化のプロセスの詳細については明らかでないが、微細化された微粒子の一部は母粒子から脱落するであろうし一部は母粒子表面部に留っているであろう^{m)}。しかし微粒子が表面の原位置に留っているものかまたは他の位置に移動して留り得るものであるからについては明らかでない。

母粒子表面における乱れの層は等しい厚さで粒子を覆っているとは考え難い。何故ならばもし等しい厚さの層であれば溶解処理後においても大略原形に類似した卵形状または球形状を示すものと思われるからであるⁿ⁾。

l) ‘完全に滑らか’という意味でなく相対的な意味である。

m) 磨砕によって、粒子の表面部のみがけずりとられるわけではなく、一粒子が大きくいくつかに分れることも勿論考えられる。

n) 粒子に割目があれば NaOH 溶液によって粒子内部にまで溶解作用がおよぶことも考えられよう。

4. X線回折および電子顕微鏡回折

4.1 X線回折*

第2章に説明した粉末試料^{o)}につき、 $2\theta=3^\circ\sim90^\circ$ のX線回折像、回折強度、回折線の分離状況、格子面間距離の相対的比較を行った。

(1) $2\theta=3^\circ\sim90^\circ$ のX線回折像；磨砕時間の増加につれて回折像がどのように変化するかを全般的に観察した。X線ディフラクトメータの使用条件は第2図註に示した通りである。第2図、第4図には回折像を例示したが、磨砕時間の増加につれてセキエイの回折線の強度は全般的に減少し、Q-I-209 Hrsに至って新にハローを認めるようになり、更に磨砕時間の増加につれてハロー像が顕著になり、一方セキエイの回折線は減衰の一途をたどり、Q-I-300 Hrsにおいては殆んどハロー像のみによって占められ^{p)}、セキエイはその最強線(101)を僅かに残すにすぎない。

これら各試料は磨砕時間の増加につれてセキエイの回折強度を漸次減少するが、特に減衰の顕著な特定の回折線が存在することもなく、特定の回折線が **tailing** を示すようなこともなかったので、セキエイは特定な原子面に沿って構造が乱されるようなことはなく、三次元的に結晶の微細化と乱れが生じたものと思われ、所謂二次元的格子構造を形成することにはなかったと考えられる。またセキエイの回折線の位置（格子面間距離）が特に変動するようなことも認められなかったし、セキエイ以外の結晶相の出現も認められなかったので、セキエイは磨砕によって他の結晶相を経ることなく単にハロー像を示すような非晶質シリカに変化するのみであったと考えられる。これらのことについては、電子顕微回折による検討を経た後に再び考察することにする。

以上は大局的な観察であるが以下に詳しく測定した結果を示そう。

(2) 回折強度；前述の如く特に減衰の著しい特定の回折線の存在することなどのなかったこと、および最終的に残るセキエイの回折線はその最強線(101)であったことから、回折X線強度についてはセキエイの(101)について測定した。但し絶対強度ではなく、磨砕試料相互に関して相対的な強度

o) 平均粒径約 0.5μ 、粒径範囲 $0.3\sim2\mu$ の粉体。

* 島津製作所製 GX-1 型X線ディフラクトメーターを使用し、対陰極には Cu を用いた。

p) Q-I-209 Hrs, 280 Hrs, 300 Hrs のハローの強度極大の位置には特に差異がなく、いずれも約 $3.9\text{\AA}$ にハローの頂点が位置する。

第2図 Q-I-2 Min 試料のX線回折像

X線ディフракトメーターの使用条件; Cu $K\alpha$ (Nifilter), 電圧 35 kV, 電流 15 mA, Divergent slit 1.5 mm (1°), Sc-attering slit 1 mm, Receiving slit 0.2 mm, Scanning speed 10 mm/ 1° /min, Time constant 2 sec, Full scale 500 c.p.s.

第3図 Q-I-2 Min-Fo 試料(-0.3μ)のX線回折像

粉末試料の量が少く特製ガラス製試料板に試料を充填したために $20^\circ \sim 30^\circ$ 附近に試料板によるバックグラウンドの増加がみられる。

X線ディフракトメーター使用条件: 第2図に同じ

第4図 長時間磨砕試料のX線回折像
(1) Q-I-209 Hrs, (2) Q-I-230 Hrs, (3) Q-I-300 Hrs, X線ディフラクトメーター使用条件; 第2図に同じ。

第5図 非晶類シリカ類のX線回折像
(1) 硬質ガラス, (2) 黒曜石 (Obsidian) (長野県小県郡月和峠産), (3) シリカガラス, (4) Q-I-300 Hrs, (5) シリカゲル (Merk 製品), (6) 珪そう土 (No. 59-37), (7) シリカゲル焼成物 (800°C, 17 時間加熱), (8) 珪そう土 (No. 59-37) の焼成物 (800°C, 17 時間加熱)。
X線ディフラクトメーター使用条件: 第2図に同じ。

第6図 セキエイ試料のX線回折強度

Q; セキエイ, F; ホタル石

(A) Q-I-2 Min, (B) Q-I-6 Hrs,

(C) Q-I-209 Hrs, (D) Q-I-6 Hrs-L,

X線ディフラクトメーター使用条件; 第5表参照。

第7図 セキエイ試料の回折線の分離状況 (所謂セキエイ5重線プロフィール)
 (A) Q-I-2 Min, (B) Q-I-6 Hrs, (C) Q-I-24 Hrs, (D) Q-I-209 Hrs, (E) Q-I-280 Hrs, (F) Q-I-6 Hrs-L
 X線ディフラクトメーター使用条件; CuK α /Ni, 35 kV, 15 mA, Slit 系 1.5 mm(1°)-1.0 mm-0.2 mm, Scanning speed 80 mm/1°/8 min, Time Constant 5 sec, Full scale

値を求めたものである。ハロー像の存在する場合は、ハローを区別し、ハロー像に重って生じている鋭いピークの部分のみについて測定した。

回折強度の測定には Alexander and Klug¹²⁾ の説明している所謂, “内部標準法 (internal standard method)” によった。すなわち純度のよいホタル石粉末 (約 2μ) を標準物質とし磨砕セキエイ粉末と正確に且つ均一に 1:1 混合せしめ, セキエイの $3.34\text{\AA}$ 線 (101) とホタル石の $3.16\text{\AA}$ 線のプロファイルを描かせ, その強度比から試料相互の強度を相対的に算出した (第 6 図, 第 5 表)。第 5 表には各試料において 5 回の詰めかえを行い各回毎の

第 5 表 セキエイ粉末試料の X 線回折強度の相対比較

試 料	(101) に関する回折強度*	
	各 2 Min 試料の強度を 100% とした場合の相対値 ($\pm 4\%$)	Q-B-2 Min 試料の強度を 100% とした場合の相対値 ($\pm 4\%$)
Q-I- 2 Min	100	94.4
2 Min-L	116.0	109.5
6 Hrs	82.0	77.5
6 Hrs-L	120.0	113.3
6Hrs-H	92.0	86.8
24 Hrs	72.6	68.8
100 Hrs	58.2	54.9
209 Hrs	23.1	21.8
280 Hrs	5.4	5.1
300 Hrs	tr.	tr.
Q-B- 2 Min	100	100
6 Hrs	80.8	80.8
Q-T- 2 Min	100	98.4
6 Hrs	85.4	84.0
Q-Y- 2 Min	100	96.8
6 Hrs	86.0	84.0
Q-S- 2 Min	100	91.2
6 Hrs	91.2	83.2

* 測定条件: Cu K α /Ni, 20 KV, 15 mA, スリット系 1.5 mm (1°) -1.0 mm-0.2 mm, 走査速度 80 mm/ 1° /8 min, 時定数 5 sec,
上表の値は 5 回の測定値の平均値である。

強度を測定し、その平均値を示したものである。再現性は極めて良好であった⁹⁾。また第5表の値はピークの高さの比（バックグラウンドを除く）従って直線強度比を以て算出されたものであるが、第6図によっても明らかにようにセキエイ（101）の見掛け上の半価巾は殆んど変化しなかったので、第5表の値の傾向は大略積分強度の相対値と考えてよからう。

すなわち第5表によって明らかにようにセキエイの回折強度は磨砕時間の増加につれて明らかに減少している。各磨砕試料は分粒後の試料であって約 $0.3 \sim 2 \mu$ （平均粒径約 0.5μ ）の粒度を保つように努力したが、実際には磨砕時間の長い試料になるにつれて平均粒径が小さい値に移動していると思われるので、この強度減少は粒度変化によるものではないかという疑いもあるが、後の電子顕微回折の検討によって明らかにように、磨砕によるセキエイの構造の乱れが大きな原因となっている。

加熱処理試料では24時間加熱（ 800°C ）試料（Q-I-6Hrs-Ho）においてはQ-I-6H s に比べて特に強度変化を認めなかったが、7日間加熱（ 800°C ）処理のもの（Q-I-6Hrs-H）では第5表に示すように加熱後において約10%の強度増大を示している。この試料は加熱後において粒子の Sintering（電子顕微鏡観察）を認めなかったで、粉末の粒度分布は加熱前後において一定と見做しうる。それにも拘らず強度変化が認められたことは、磨砕によってセキエイ粒子の構造が乱され、加熱処理によって乱れが或る程度回復し不整から整の方向に変化したものと考えられる。但し加熱処理はQ-I-6 Hrsについてのみ行ったものであり、磨砕効果が更により大となりセキエイ粒子の構造の乱れが更に大となった場合に加熱処理によって乱れが多少なりとも回復されうるか否かは明らかでない。

溶解処理を経た試料（Q-I-6 Hrs-L）ではQ-I-2 Min よりも約20% 近くの強度増大を示しており、Q-I-6 Hrs-L と Q-I-2 Min-L とでは大略近似した値を示している。乱れた部分の溶解し去られた粒度の大略等しいセキエイ粉末では大略等しい強度を示すことを意味するものであろう。

- q) セキエイでもホタル石でも約 10μ 以下の粒子粉末になると、粒子配列はきわめて出たためになり特定の orientation を示すことはなくなる、従ってX線回折強度の再現性は極めて良好であることを経験している。均一に混合すること及び各試料の乾燥度を一定に保つよう注意し秤量誤差を大きくしないよう注意した。また混合にさいしては磨砕効果の生ずることのないように注意した。

次に産地別試料についてみるとQ-Sは別として、他のセキエイでは2 Min, 6 Hrs のそれぞれの試料において大略等しい強度を示しており、2 Min に対して 6 Hrs では約 20% の強度減少を示している。すなわちセキエイは試料（産地）に関係なく磨砕によって回折強度が減少し、従って構造が乱されるものと考えられる。

(3) 回折線の分離状況；これも構造の乱れの有無を検討するために行われたものである。(2)の冒頭に述べた同じ理由により特に着目すべき回折線はなかったので、回折線の分離状況を一見するのに便利なセキエイの5重線のプロファイルを観察した。5重線の面指数については第7図Aに示した。第7図に示す如く磨砕時間の増加につれて5重線の強度は、全般的に一樣に弱くなり、分離状況は極めて不明瞭になる。しかし溶解処理後の試料では極めて鮮明な分離を示している。

これらのことも磨砕によってセキエイ構造が乱されたことを意味し、溶解処理によって乱された部分が溶かし去られたことを意味するであろう。粒度による疑問は(2)と同様である。

(4) 格子面間距離の相対的変動は認められなかった；(2)の冒頭に述べたと同じ理由により、また $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ 線が分離していて且つ比較的強度の大きな回折線に着目し、便宜上 $K_{\alpha 1}$ 線による(200), (132)の回折線について各試料につき比較した。また序言の最後に述べたことがらもあって(101)についても比較した。これらいずれの格子面間距離も磨砕時間の増加に拘らず変動するようなことはなく、単に回折強度が減少するのみであった。但し(132)については $\pm 0.001 \text{ \AA}$ 、(200)については $\pm 0.003 \text{ \AA}$ の測定誤差であった、し Q-I-280 Hrs, 300 Hrs においては回折強度が弱く(132)(200)に関するしか測定は不可能であった。

以上のことにより磨砕によってセキエイ粒子の格子が幾何学的に特定方向にのみ変形するようなことはなかったと思われる。これらについては後に更に考察するが、各試料の回折像にみられるセキエイの回折線は主に構造の乱されていない部分による回折線であって、乱された部分の量が多くなれば鋭い回折線を示し得ずにハロー像を示すようになる。

4・2 電子顕微回折

X線回折においては粉末全体についての検討であったが、電子顕微回折によって主に個々の粒子につき検討し、X線回折のみによっては不充分であっ

た点などを補足検討してみた。

第一に、X線回折によって認められた磨砕時間に伴う回折強度減少が粒度減少のみによるのではなく構造の乱れが大きな原因になっていることを確かめてみた。この検討は上澄液中に懸濁するような微細粒子群（Fで記号した）について観察する方がわかり易い。第11図に示すようにQ-I-OHr-Fでは数多くの明瞭な回折斑点を認め得るに対し、Q-I-24 Hrs-Fにおいては粒子の大きさや数において前者に劣らないにも拘らず回折強度は可成り減少している^{r)}。第11図3はF群ではなく280 Hrs 試料であるが、もし乱されていないセキエイであれば十分に強い回折強度を示しうるような大きさの粒子が多数存在するにも拘らず回折斑点は殆んど認められない。

既述の如くセキエイ粒子は磨砕の初期においては粒子表面部のみが乱され内部は乱されずに存在すると思われた。そこで単一粒子の周辺部と中心部との電子顕微回折像を捉えて比較してみることを試みたが、それは粒子が小さく、乱された周辺の薄層をとらえることは困難であった。そこで粒子の微細なものについて比較すれば、粒子内部までも乱れを受けている確率が大であろうから磨砕時間別による乱れの差異を認め得るのではないかと考え、 0.1μ - 0.05μ 大の単一粒子について各試料の電子顕微回折像を数多く比較検討した。いずれの回折像においてもセキエイ以外の結晶の回折斑点を認めることはなかった^{r)}。しかし磨砕時間の増加によってセキエイの回折強度が減少することは確かである。第12図には例を示したにすぎないが、約 0.1μ 大の粒子では、Q-I-2 Min-Fにおいて明らかな回折斑点を示すに対しQ-I-100 Hrs-Fでは僅かに(101)の回折点を示し100 Hrs以上の 0.1μ 粒子ではもはや殆んどまたは全く回折点を認め得なかった。また 0.05μ 大の粒子では、Q-I-2 Min-Fにおいて回折斑点の数は少ないにせよ斑点を示したが、24 Hrs以上のものではもはや回折点を認め得なかった。しかるに溶解処理後のものについては100 Hrsにおいても回折斑点を明らかに認め得た。

以上のことによりセキエイが磨砕時間の増加により回折強度を減少するこ

-
- r) 第11図2Bにおけるリング像は蒸着した金(Au)の回折像であってセキエイによるものではない。
回折強度の大略の比較を行なう為にレンズ電流、露光時間など大略一定に保った。
 - s) セキエイの格子面間距離に一致しない回折点は認められなかったの意。
 - t) このような場合には単位胞の意義は失われているわけではあるが。

とは確かであり、粒子の大きさによる疑問も明らかとなり、磨砕によってセキエイ粒子の構造が乱され非晶質シリカに変化することは確実となった。

次にX線像においてハロー像を示すような磨砕非晶質シリカの内部構造についてであるが、二つのことが考えられる。すなわち一つは粒子の微視的局所々々においてはセキエイの単位胞が保存されていて、その単位胞が全体としてでたらめに配列されているために非晶質構造をなす場合、他の一つは如何なる微視的局所においてもセキエイの単位胞を認め得ないで所謂ガラスと同様な非晶質構造をとる場合との二つが考えられる。いずれであるかについては明らかではない。

第5図には種々の非晶質シリカを比較の意味で示した。シリカガラス（ここでは fused quartz）と磨砕非晶質シリカとではハローの強度最大の位置に明らかな差異が認められ、シリカガラスの方が多少低角度側に位置しており、二者に内部構造の差異のあることを示している。しかし黒曜石と磨砕非晶質シリカとでは殆んど区別がつかないし、シリカゲルはハロー強度が大であるがその強度最大の位置は磨砕非晶質シリカと区別できない。このようにハロー像のみの比較によって内部構造の差異を論ずることは必ずしも妥当とはいえないが、約4 Å附近にハロー最大の位置があるので各非晶質シリカの構造に類似性のあることは確かであろう^{v)}。

リンケイ石が純 SiO_2 成分系に属すべきか否かの論議は別として、従来の熱力学的知識によれば SiO_2 系における物質のエネルギーレベルは、常温において、シリカガラス > (リンケイ石, クリソバル石) セキエイ, の順であろう。常温における自由エネルギーの大きさは低温型セキエイが最小であり¹⁴⁾、常温においてはセキエイが最も安定ということになる。磨砕によって生じた非晶質シリカ（セキエイからの）がエネルギーレベルの順位からいっ

(註) 磨砕によって摺り機のメノウ鉢の磨めつしたメノウ粒子の混入も考えられるが、今迄の検討によってハロー像を示す粉末粒子がセキエイから変化した非晶質シリカであることは否定できない。

v) ハローの強度については定量的に測定しなかつた。

第5図において硬質ガラスは K^+ その他のイオンを含んでいるから内部構造がかなり異なることは当然である。シリカゲルでは低角度域における急激なバックグラウンドの上昇 ($2\theta \rightarrow 0^\circ$) が認められるが焼成後において、他のものと同様にバックグラウンドが低くなっている。この現象は珪そう土においても認められたが、この現象がシリカゲルや珪そう土に含まれている H_2O (または OH) や有機基に原因しているのか否か明らかでない。

てどこに属するかが問題であり、磨砕という力学的エネルギーによってセキエイの内部構造がどのように乱されたかが興味深い。

磨砕現象を一応定温変化と見做し得るならば磨砕されてセキエイから変化した非晶質シリカの内部エネルギーは増大し従って自由エネルギーも恐らく増大するが、自由エネルギーの増加はセキエイに対して系外からなした力学的エネルギー（仕事）よりも小さい筈である（自由エネルギーの理論式により）。しかし温度変化によって非晶質シリカに至らしめるエネルギー総量と磨砕によって非晶質シリカに至らしめるエネルギー総量とを等量にせしめても生じた非晶質シリカの内部構造が同種のものか否か甚だ疑問である。換言すれば同一エネルギーレベルの非晶質シリカになりうるか否か疑問である。それはセキエイからシリカガラスの構造に変化せしめるには Si-O または O-O の原子間距離を一定以上にひきはなして原子相互が調和振動するようになさなければならないのであって或るポテンシャルエネルギーの大きさ以上のエネルギーを与えなければならないであろうし、そしてこのエネルギーはエネルギーを与える時間に関与するものであり小さなエネルギーを長時間与えても効果はなく微少単位時間に与えられるエネルギーが大でなくてはならないからである。しかしセキエイを構成している Si-O 四面体は理想的には四面体相互が各頂点をすべて共有し合っているものであり、 Si-O または O-O の原子相互の結合を破壊するのではなければセキエイが微細化されることはあり得ないわけで、磨砕エネルギーは相当に大きな力によるものと考えねばならなくなる。これに関しては二つのことが考えられるであろう、すなわち一つには磨砕力が瞬間的には可成り大きな力であること、他の一つには **Frederickson** ら⁶⁾ によっても指摘されているようにセキエイは生成されたときにモザイク構造をなしているのであって結晶の局所々々には相当多数の結合弱点が分布しているであろうということである。

結 論

主として石川産セキエイ（Q-I）について検討した結果、粉末セキエイ粒子は磨砕によって構造が乱され結晶度が低下するが、磨砕時間の増加につれて遂には粒子全体が非晶質シリカに変化することがわかった。この変化過程においてセキエイは他の結晶相を経ることなく単に非晶質シリカへのみ変化した。また磨砕によって粒子の表面部において結晶の微細化が行われ、微細

化された微粒子は母粒子表面部において不規則に配列され、磨砕時間の増加につれて構造の乱れは粒子の表面部から内部へと漸次に及び遂に粒子全体が非晶質シリカに変化することがわかった。またこの過程においてセキエイが特定の原子面（格子面）に沿って構造が乱されるようなことはなく、所謂二次元的格子構造を形成するようなこともなく、三次元的な微細化と乱れとによって非晶質シリカへ変化した。しかしこの磨砕非晶質シリカの内部構造については明らかでなく、粒子の微視的局所においてはセキエイの単位胞が存在していてそれができたらしめな配列をしているために非晶質シリカの構造を形成しているのか^{*)}、または単位胞までも失われていて所謂ガラス構造と同様な方式の原子配置による非晶質シリカ構造を形成しているのかについては明らかでない^{*}。但し第5図に示した如くシリカガラスとは異なる内部構造をもつものと思われた。

一方、形態的には磨砕時間の増加につれてセキエイ粒子は尖鋭な形状が失われ卵形状または球形状に変化し、粒子表面は微細な凹凸の多数存在するアバタ面を示すようになることがわかった。

磨砕セキエイ試料の比熱測定その他については検討中であり、クリストバル石、リンケイ石の磨砕についても検討中である。

謝辞：本研究に当り御指導・御助言を賜った当研究所坂部弘之研究部長，東京教育大学須藤俊男教授，早稲田大学早瀬喜太郎教授，東京大学化学教室高橋浩博士の諸先生に深く感謝申し上げる。また実験に関し種々御助力戴いた当研究所の諸氏に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) Tuttle, O. F.: Amer. Mineral., **34**, 723. (1949)
Keith, M. L. and O. F. Tuttle: Amer. Mineral., **36**, 319. (1951)
Keith, M. L. and O. F. Tuttle: Amer. J. Sci., Bowen Vol. **1**, 203. (1952)
Keith, H. D.: Amer. Mineral., **40**, 530. (1955)
- 2) Cohen, J. A.: Amer., Mineral., **41**, 874. (1956)
Cohen J. A. and G. G. Summer: Amer. Mineral., **43**, 58. (1958)
- 3) 岩井津一：窯協，**66** (5), C165. (1958)
- 4) 桐山良一・河合七雄：鉱物雑， **3**, 609. (1958)
- 5) Frederickson, A. F. and E. C. J. Joseph: Amer. Mine ral., **39**, 886. (1954)

^{*} 本文には記さなかったが偏光顕微鏡（岩石顕微鏡）によって 300 時間磨砕試料の比較的大きい粒子を検討したが光学的に等方性であり異方性を認め得なかった。また屈折率については粒子が小さく明らかでない。

- 6) Bömmel, H. E., W. P. Mason and A. W. Warner: J. Phys. Rev., **99**, 1895. (1955)
- 7) Nielsen, J. W. and F. G. Foster: Amer. Mineral., **45**, 299. (1960)
- 8) Clelland, D. W., W. M. Cumming und P. D. Ritchie: J. Appl. Chem, **2**, 31. (1952)
Clelland, D. W. und P. D. Ritchie: J. Appl. Chem., **2**, 42. (1952)
Brown, J., W. J. Jaap and P. D. Ritchie: J. Appl. Chem., **9**, 153. (1959)
- 9) Takahashi, H.: Bull. Chem. Soc. Jap., **32**, 235-263. (1959)
- 10) Eitel, W.: "Structural conversions in crystalline systems and their importance for geological problems" p. 66 (New aspects of the system SiO_2), The Geol. Soc. Amer. (1958)
- 11) Keller, W. D.: Amer. Mineral., **39**, 783. (1954)
- 12) Alexander, L. and H. P. Klug: "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials" p. 410-438. (1954)
- 13) Mosesman, M. A. and K. S. Pitzer: J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2348-56. (1941)
- 14) Jamieson, J. C., and J. R. Goldsmith: Amer. Mineral., **45**, 818-827 (1960)

第8図 セギエイ試料の電子顕微鏡像(透過像)
 (A) Q-I-2 Min, (B) Q-I-2 Min-L, (C) Q-I-100 Hrs,
 (D) Q-I-100 Hrs-L, (E) Q-I-209 Hrs, (F) Q-I-280 Hrs,
 (B, D は Au (金) によるシャドウをほどこしてある)。

第9図A; Q-I-2 Min 粉末粒子表面のレプリカ像(電子顕微鏡),
写真にみえる暗黒不透明粒子はレプリカ処理後に残存したセキエイの粒子である。

第9図B; Q-I-24 Hrs 粉末粒子表面のレプリカ像(電子顕微鏡)

第10図A ; Q-I-2 Min-L 粉末粒子表面の電子顕微レプリカ像

第10図B ; Q-I-24 Hrs-L 粉末粒子表面の電子顕微レプリカ像

第11図：磨砕セキエイ粉末のもつ顕微回折像

BはA視野に含まれる多粒子に関する回折線である。

(1A, 1B) Q-I-OHr-F, (2A, 2B) Q-I-24 Hrs-F, (3A, 3B) Q-I-280 Hrs.

第12図：磨碎粉末セキエイ粒子（単一粒子，約 0.1μ ）の電子顕微回折像

BはAにおける単一粒子の電子顕微回折像，CはBの再現図である。

(1A, 1B, 1C) Q-I-2 Min-F

(2A, 2B, 2C) Q-I-100 Hrs-F