鉱物のトポタクティックな分解反応

筑波大・物質工学系 大 政 正 明

筑波大・地球科学系 末 野 重 穂

Masaaki OHMASA and Shigeho SUENO : On the Topotactic Decomposition of Minerals.

Many studies on topotactic decomposition of minerals have so far been carried out by many people, and the results were reviewed in this paper. Formation of intermediate phases in the course of reactions were reported for some minerals, and the importance of the analyses of the intermediate phases was pointed out.

In situ observations of talc have been made using a high temperature X-ray camera and an electron microscope equipped with a heating stage. The results are also briefly reported. [J. Cryst. Soc. Jpn. 24, 84 (1982)].

1. はじめに

鉱物のうちには、OH を含む水酸化鉱物として分類されるもの、 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 、 $(\text{NO}_3)^-$ 、 $(\text{SO}_4)^{2-}$ などの錯陰イオンと陽イオンより成る塩類鉱物、あるいは H_2O を含む含水鉱物などが存在する。これらの鉱物は加熱により、OH、 CO_2 等のガスや水分子などを放出して別の化合物に分解する。このような鉱物の熱分解反応は、地球科学ばかりでなく、窯業をはじめとしてさまざまな製品の製造に関連しているので、これまでに数多くの研究がなされている。特に1950年代から1960年代にわたって、多くの研究が英国を中心に行われている。

これらの現象の研究には、一般に示差熱分析 (DTA)、重量変化測定 (TG)、形態の観察、X線回折、電子顕微鏡などが組み合わせられ、どのような変化が、どのような条件で起きたかが観測されている。それによると、これらの反応は気体の放出はあっても固体から固体への反応であり、しかも出発物質と反応生成物は共に結晶状態で、一定の方位関係を維持した単結晶から単結晶 (双晶も含める) への変化である。このような現象は、鉱物だけではなく無機化合物の熱分解反応に広く見出されるものであり、トポタキシーと呼ばれている。

この稿では、まずトポタキシーについて説明し、以下、どのような物質に見出されているか、どのような問題があるかを概観する。今回の話は熱分解に限り、他の化学反応についてはふれない。上述のごとく、この問題については数多くの報告が出ており、ここにすべてを網らすることはできないが、最近トポタキシーについてまとまった解説¹⁾ が出ているので、興味のある読者はそちらを参照されたい。

2. トポタキシーとは

エピタキシーという話は古くから結晶の成長等と結びつけられて広く用いられてきたが、トポタキシーという語はあまりなじみがない。この語が用いられるようになったのは比較的

最近になってからである。相転移や分解に際して、出発物質と生成物が一定の方位関係にあるという現象自体は古くから興味をもって調べられてきたが、その現象は単に oriented transformation, あるいは transformation in an orientated manner 等と呼ばれていた。Bernal²⁾ は鉄の酸化物・水酸化物の化学変化の研究で、トポタキシーという語を用いている。彼等によると、トポタキシーなる語は Gorter の提唱であり、ギリシャ語の *τοπος*-場所と、*ταξις*-配列から導かれたとのことである。Bernal³⁾ らは、その後、現象的な記述と構造的な記述に、それぞれトポタキシーとシンタキシーという別な語を用いることを提案した。しかし、現在では、固相の転移や化学反応の結果、もとの結晶と生成物との間に二次元的な方位関係が保持されるか、または三次元的な方位関係があるかにより、それぞれエピタキシーとトポタキシーという語が使われている (Bailey, 1977)⁴⁾。

3. トポタキシーの見られる鉱物

鉱物に限らず物質は、一般に、限られた環境においてのみ安定に存在する。物質は、環境条件が大きく変化した場合には、最早安定には存在できなくなり、より安定した形に変化する。単純に加熱した場合でも、例えば、物質が結晶水や水酸基を含んでいると、それ等を放出し、より安定した異った化合物に変化する(脱水反応)。また、遷移金属を含む物質では、酸化あるいは還元等の現象が起こる。従って、これまでに発表されているトポタキシーの観察される反応は、脱水、脱気体反応、酸化・還元反応が主なものである。ここでは鉱物を化学組成により大別し、それぞれについてどのような反応が起こるかを紹介しよう。

3.1 水酸化鉱物に見られる反応

この範ちゅうに属する鉱物の結晶構造の多くは、 $(OH)^-$ が最密充填の配列をとり、金属イオンはその空隙を占める。これらの物質は加熱されると、あまり高くない温度で H_2O を放出し酸化物に変化するが、生成した酸化物中の酸素の配列は同じく最密充填である。配列の違いにより分類すると、

(i) 六方最密充填配列→立方最密充填配列

第1図 ブルース石、ペリクレーズ、マグネサイトにおける原子の配列を理想化して画いた図。実際の原子配列は部分的に歪んでいる。白丸はOH又はO、大きい黒丸はMg、小さい黒丸と白丸はCを表わす。太線の白丸は細線のものより約1.4Å手前に位置する。

(a) ブルース石、(b) ペリクレーズ、(c) マグネサイト

両者共 CdI_2 型から NaCl 型への変化で、トポタクティックな分解である(第1図(a),(b)). Mg(OH)_2 の場合にはスピネル型の間相の存在が見い出されている⁵⁾.

(ii) 六方最密充填配列→六方最密充填配列

三者はいずれも同構造であり、トポタクティックな分解を示す(第2図(a),(b)). 出発物と生成物の格子定数, 方位関係を第1表に示す. $\alpha\text{-AlOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ 共に分解の過程で中間相が生じる. $\alpha\text{-MnOOH}$ (グラウト石) も $\alpha\text{-AlOOH}$ 等と同構造であるが, 分解の過程は異なり, MnO_2 (ラムスデル鉱, hcp) を経て $\beta\text{-MnO}_2$ (パイロルース鉱, hcp) に変化する¹⁰⁾. これらの変化もトポタクティックである.

第2図 ダイアスポアとコランダムにおける原子の配列を理想化して画いた図. 実際の原子配列は部分的に歪んでいる. 白丸は OH 又は O, 黒丸は Al, ×印はHを表わす. 太線, 細線の意味は第1図と同じ.

(a) ダイアスポア, (b) コランダム

第1表 ダイアスポア, コランダム, キンリョク石, ハリテッ鉱, セキテッ鉱の格子定数及び方位関係^{2,6-9,15)}

ダイアスポア $\alpha\text{-AlOOH}$	コランダム $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	キンリョク石 Al_2BeO_4	ハリテッ鉱 $\alpha\text{-FeOOH}$	セキテッ鉱 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$a = 4.401\text{\AA}$	$a = 4.758\text{\AA}$	$a = 4.24\text{\AA}$	$a = 4.587\text{\AA}$	$a = 5.0345\text{\AA}$
$b = 9.421$	$b = 12.991$	$b = 9.39$	$b = 9.937$	$c = 13.749$
$c = 2.845$		$c = 5.47$	$c = 3.015$	
Pbnm	R $\bar{3}c$	Pbnm	Pbnm	R $\bar{3}c$

$[100]_s \parallel [0001]_p$

$[010]_s \parallel [11\bar{2}0]_p$

$[001]_s \parallel [1100]_p$

s, p は夫々出発物質と生成物を表わす.

(iii) 立方最密充填配列→立方最密充填配列

$\gamma\text{-AlOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ は同構造で、層状構造である。層内では立方最密充填の配列であり、分解によりスピネル型になる。 $\gamma\text{-AlOOH}$ は結晶度の良い試料がなくトボタキシーは確認されていないが、電子顕微鏡により見い出される可能性は大きい。

(iv) 立方最密充填配列→六方最密充填配列

この変化はトボタクティックな相転移である。

3.2 炭酸塩鉱物に見られる反応

ここに分類される鉱物では CO_3^{2-} グループが構造中に存在し、熱分解に際しては CO_2 が放出されるので構造変化は大きいはずであるが、実際には酸素原子は最密充填に近い配列をしているので多くの物質でトボタキシーが見られる(第1図(b),(c))。これまでに研究された主なものには、下記の物質がある。

$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ は CaCO_3 とトボタクティックな関係にあるが、 MgO はデバイ・シェラー環を示す。他の反応はすべてトボタクティックな変化である。

3.3 珪酸塩鉱物に見られる反応

珪酸塩鉱物はその構造中に SiO_4 四面体を含み、四面体のつながり方により単独の $[\text{SiO}_4]$ を含むもの、単鎖珪酸塩、二重鎖珪酸塩、層状珪酸塩などに分類される¹⁵⁾。この種の鉱物の多くは高温で生成されるので高温下では安定なものが多いが、(OH)、ハロゲン元素等を含むものは高温下でそれらを放出することにより分解し、生成物の多くは出発物質に対しトボタクティックな関係を有している。現在までに行われた珪酸塩鉱物のトボタクティック分解の研究から、次のような経験則が認められている。即ち、(1) SiO_4 四面体同志の結合は金属八面体のそれよりも分解しやすい。(2) トボタクティックな反応による生成物の化学組成は、出発物質より、金属対シリコンの比率が大きい。このことは、分解反応に伴って出発物質から SiO_2 が放出されるので、反応生成物はそれだけ Si の含有量が少なくなることを示す。以下に、上記の各構造型につきトボタキシーの例を示す。

(i) 単独の $[\text{SiO}_4]$ を含む珪酸塩鉱物

* 反応式の O の数の不一致については Bernal らも考察しているが、検討すべき点が多い。

第2表 トパーズ, ムライト, クリストバライトの格子定数及び方位関係¹⁶⁾

トパーズ Al ₂ SiO ₄ F ₂	ムライト 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	クリストバライト SiO ₂
a = 4.65Å	a = 7.55Å	a = 7.03
b = 8.80	b = 7.68	
c = 8.39	c = 2.89	
(1) (010) _t // (310) _m [001] _t // [001] _m	(010) _t // (111) _c [001] _t // [112] _c	
(2) (010) _t // (230) _m [001] _t // [001] _m		

t, m, c は夫々トパーズ, ムライト, クリストバライトを表わす.

(1) と (2) は双晶の関係にある.

トパーズとムライト, トパーズとクリストバライトの方位の関係は第2表に示す. この反応では中間相が現われることが報告されている¹⁵⁾.

(ii) 単鎖珪酸塩鉱物

斜方フェロシライト 鉄カンラン石

斜方フェロシライトを酸化を防ぐために真空中で加熱すると, 1020°C で高温型単斜フェロシライトに, 更に 1060°C で鉄カンラン石にトポタクティックな変化をする. X線回折では, Fe₂SiO₄ の他に SiO₂ (クリストバライト) のデバイ・シェラー環がわずかに観察される.

斜方フェロシライトを空気中で加熱すると, 上記の反応は起きず Fe₃O₄ (ジテッ鉱) と α-Fe₂O₃ (セキテッ鉱) にトポタクティックに変化する.

(iii) 二重鎖珪酸塩鉱物

K-フョーリリヒター閃石 単斜エンスタタイト

角閃石の一種である K-フョーリリヒター閃石を約 940°C に加熱すると, X線写真に単斜輝石 (単斜エンスタタイト) の回折点が現われる. 出発物質と反応生成物の結晶軸 a, b, c はほぼ平行であり, この反応がトポタクティックであることを示している. ほかの角閃石族のアモス閃石¹⁸⁾, グリュネ閃石¹⁹⁾ についても, 輝石へのトポタクティックな分解が見られる.

(iv) 層状珪酸塩鉱物 (タルクにおける in-situ 観察)

タルク プロトエンスタタイト

層状珪酸塩鉱物にはタルクのほかに雲母や粘土鉱物があり, 熱分解についてもよく研究が行われている. なかでもタルクの熱分解はもっとも詳細に調べられており^{21, 22)}, 最終的にはプロトエンスタタイトに変化することが観察されている. しかし, 報告によって, 分解温度, 生成物, 分解過程において異なる点が多い. われわれの実験によると, 単結晶の高温 X線回折では, 試料が 1020°C に達するとブロードな新回折点が現われはじめ, タルクの回折点はシャープな形を保ったまま弱まり, 最後に消失した^{16, 23)}. 一方, 新回折点はそれにつれて強度を増した. 回折点の解析から, 新相はプロトエンスタタイトのみであり, タルクに対してトポタクティックであることが判明した. この過程を電子顕微鏡下で試料を加熱しながら観察すると, 以下のような過程をたどる^{16, 24)}. 温度が約 650°C に達すると擬六方の回折パターンの a* 軸に平行に diffuse streaks が現れる (第1段階). 約 750°C で diffuse streaks はタルクの a* 方向に隣合う回折点の間を三分するような位置に集まり, ピークになる (第2段階).

約 780°C では, 第 2 段階で見られたピークがタルクの回折点の中間に集まる (第 3 段階). それ以後は 1000°C に至るまで変化はない. 生成物は X 線実験の場合と同じくプロトエンスタタイトであった. タルクは三斜晶系に属するが, Si の四面体層も Mg の八面体層も対称性は六方に近いので, トポタキシーにより生じるプロトエンスタタイトの方位としては, 下に示す三種類の可能性が存在する.

$$(i) [110]_{\text{talc}} \parallel c_p, [3\bar{1}0]_{\text{talc}} \parallel b_p$$

$$(ii) [\bar{1}10]_{\text{talc}} \parallel c_p, [310]_{\text{talc}} \parallel b_p$$

$$(iii) [100]_{\text{talc}} \parallel c_p, [010]_{\text{talc}} \parallel b_p$$

しかしながら, 現実には (i) の方位をとるものが大部分であり, (ii), (iii) をとるものは非常に少ない. この傾向は, X 線実験においても電子顕微鏡実験においても同様に現われる. それは, 四面体層と八面体層の c 方向への積み重なり方で対称性が下がり, 三つの方向に違いが生じるからである. 約 1000°C までの実験では, SiO₂ に起因すると考えられる回折は全く現われず, 分離したはずの SiO₂ がどのような形式で含まれているかは不明である. 試料を更に 1540°C まで加熱すると, 比較的短時間で, 双晶したエンスタタイトの回折の他にクリストバライト (SiO₂) のデバイ・シェラー環が現われる.

第 3 図 タルク, チョクセン石, プロトエンスタタイトにおける SiO₄ 四面体の配列.

(a) タルク, (b) チョクセン石, (c) プロトエンスタタイト

電子顕微鏡観察で見い出された第一段階の変化は、 SiO_4 四面体が二次元的に隅共有でつながってできた層状構造が、二重鎖構造(チョクセン石)に変化する過程であり、タルクの構造中にランダムな不整が生じたことに対応する。第二段階は、二重鎖構造ができていくことに対応する。そして、第三段階で単鎖構造のプロトエンスタタイトの生成となり(第3図)、二重鎖構造は中間相の一種であると考えられる。Greenwoodの平衡実験の結果もこの考え方を支持している²⁵⁾。

4. 今後の問題

トポタクティックな分解の実例を概観してきたが、まだ解決されていないさまざまな問題が残されている。例えば、珪酸塩鉱物の分解ではき出されているはずの SiO_2 が、どのような状態で存在しているか、通常の合成法では急冷不可能なプロトエンスタタイトが、なぜトポタキシーにより常温で維持されるか、等である。そのほか下記に示す問題もあり、それらの問題を解決することが鉱物の熱分解の全貌を解明するために必要である。

4.1 中間相について

今までに行われた研究の大多数は、出発物質と反応生成物の相互の方位関係と両者の結晶構造の記述であり、トポタキシーの機構についても双方の原子座標から原子の動きを推察したにすぎない。それゆえ分解反応が実際にどのように進行するかは殆んど分かっていないといつて良い。今後、中間相の解析は分解過程を明らかにする上で重要な情報をもたらすであろう。

4.2 研究方法について

われわれは前節で述べた斜方フェロシライト、K-フローリヒター閃石、タルクのX線実験で、市販の増感フィルムと専用の医療用フィルムを併用し、プリセッション・カメラを用い $\mu=10^\circ$ 、 $\text{MoK}\alpha$ 、40KV、20mAの条件下で10分間の露光により変化を観察した。通常の工業用X線フィルムを用いた場合には、露光時間は上記の値の数倍程度長くなり、加熱しながら変化を追跡することは不可能である。反応の進行速度が非常に速い場合には、われわれの用いた露光時間(10分間)でも*insitu*観察には長すぎ、必要な情報を逃がす恐れが大きい。電子顕微鏡による観察法は、変化を肉眼で観察するためには優れているが、変化を記録するためにはある程度長い時間が必要である。タルクの観察の場合には反応の進行を止めるために、途中で試料の急冷が必要であった。それ故、迅速にデータを集めることのできる実験方法の開発が望まれる。

文 献

- 1) 桐山良一、坂東尚周、高田利夫：化学総説 No.9, p.79 (1975).
- 2) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta and A. L. Mackay : Clay Min. Bull. **4**, 15 (1959).
- 3) J. D. Bernal and A. L. Mackay : Tscher. Min. Petr. Ser.3, **10**, 331 (1964).
- 4) S. W. Bailey : Amer. Min. **62**, 411 (1977).
- 5) M. C. Ball and H. F. W. Taylor : Min. Mag. **32**, 754 (1961).
- 6) J. Lima-de-Faria and P. Gay : Min. Mag. **33**, 37 (1962).
- 7) J. Lima-de-Faria : Z. Kristallogr. **119**, 176 (1963).
- 8) S. Iwai, H. Yamamoto, H. Morikawa and M. Isobe : Min. Jour. **7**, 137 (1973).

- 9) 芳賀信彦, 竹内慶夫: 日本鉱物学会講演要旨集, 47 (1981).
- 10) L. S. D. Glasser and I. B. Smith: *Min. Mag.* **35**, 327 (1965).
- 11) G. Ervin, Jr.: *Acta Cryst.* **5**, 103 (1952).
- 12) 呉基東, 森川日出貴, 岩井津一, 赤尾勝: 窯業協会誌 **88**, 431 (1980).
- 13) R. A. W. Haul and H. Wilsdorf: *Acta Cryst.* **5**, 250 (1952).
- 14) S. Iwai, H. Aoki, T. Shimamune and H. Morikawa: *Amer. Min.* **55**, 1055 (1970).
- 15) W. L. Bragg and G. F. Claringbull: *The Crystalline State* vol.4 (*Crystal Structure of Minerals*), p.166, Bell and Sons (1965).
- 16) 赤尾勝, 岩井津一: 材料科学 **15**, 158 (1978).
- 17) 末野重穂, C. T. プレウイット, 大政正明: 鉱物学雑誌 **14**, 特別号第2号, 339 (1980).
- 18) A. Hodgeson, A. G. Freeman and H. F. W. Taylor: *Min. Mag.* **35**, 445 (1965).
- 19) S. Ghose and I. R. Weidner: *Contr. Mineral and Petrol.* **30**, 64 (1971).
- 20) N. L. Bowen and O. F. Tuttle: *Bull. Geol. Soc. Amer.* **60**, 439 (1949).
- 21) A. I. Avgustinik and V. S. Vigderganz: (*Structure Reports* **13**, 374 (1944)).
- 22) M. Nakahira and T. Kato: *Clays and Clay Min.* **12**, 21 (1964).
- 23) 末野重穂, 大政正明, 木股三善: 日本結晶学会講演要旨集, 49 (1978).
- 24) 大政正明, 末野重穂, 木股三善, 西尾寿子: 日本鉱物学会講演予稿集, 125 (1978).
- 25) H. J. Greenwood: *Jour. Petrology* **4**, 317 (1965).