

# 地球科学 特別講義A 9

宮脇 律郎  
国立科学博物館  
地学研究部



## 前回のあらすじ

- 鉱物の生成とその条件
  - 化学組成、物理的条件(温度・圧力)
  - ←安定状態、平衡状態
- 液体、気体、固体からの生成
  - 相変態と析出・離溶
- 地質作用と生成条件
  - 火成作用、変性作用、風化作用、焼成作用、熱水作用

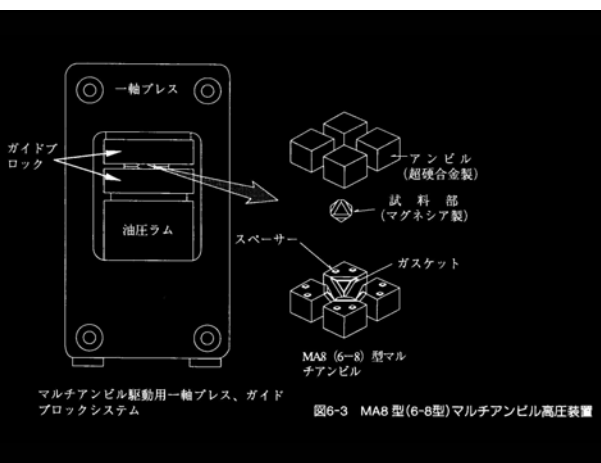
## 結晶育成法

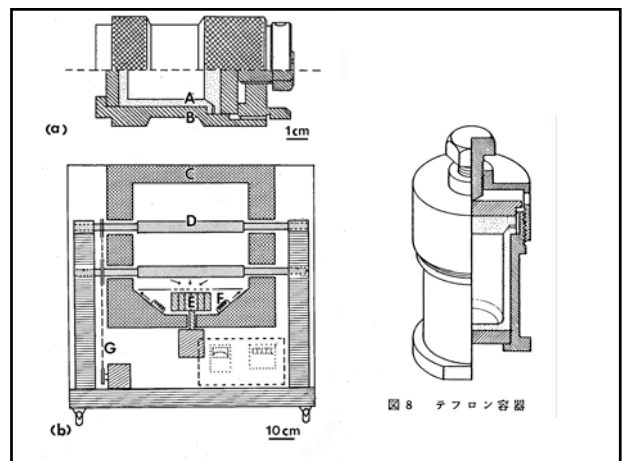
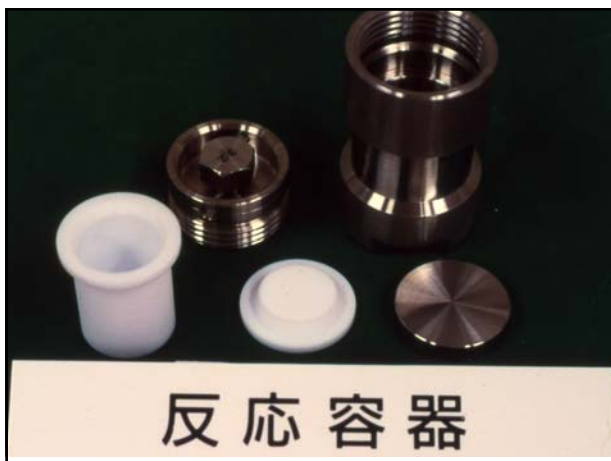
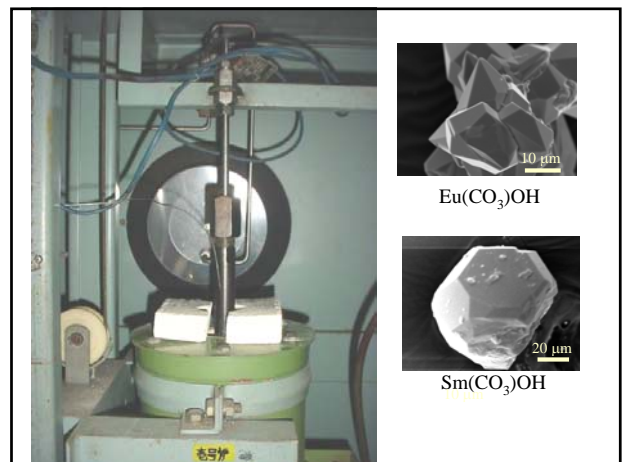
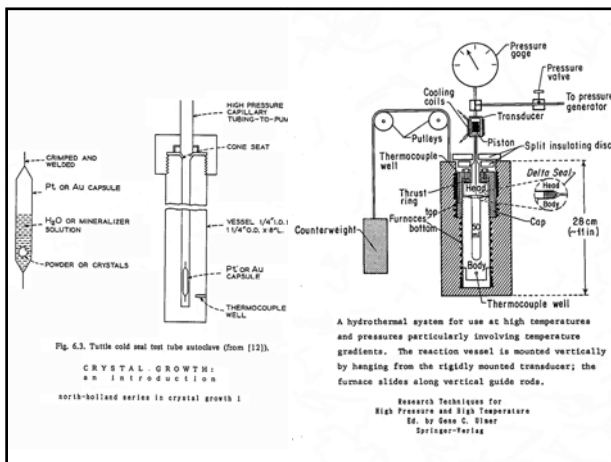
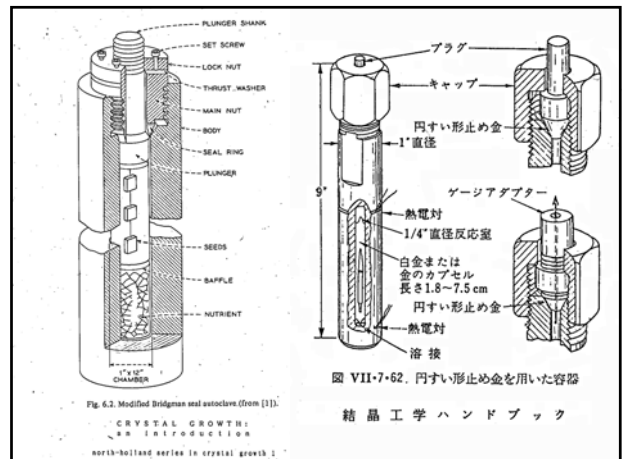
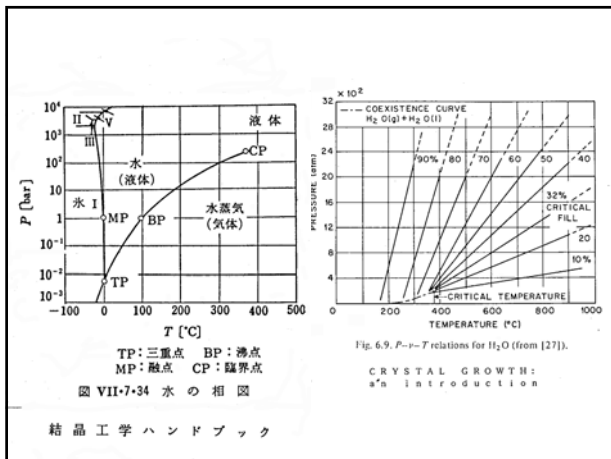
- 気相法
  - 化学輸送法(CVD)
- 液相法
  - 溶液法・・・フラックス法、水熱合成法、ゾル・ゲル法
  - 融液法・・・ブリッジマン(温度勾配)法、CZ(引上)法、ベルヌーイ(火炎溶解)法、FZ(浮遊帯溶解)法
- 固相法
  - 焼結法

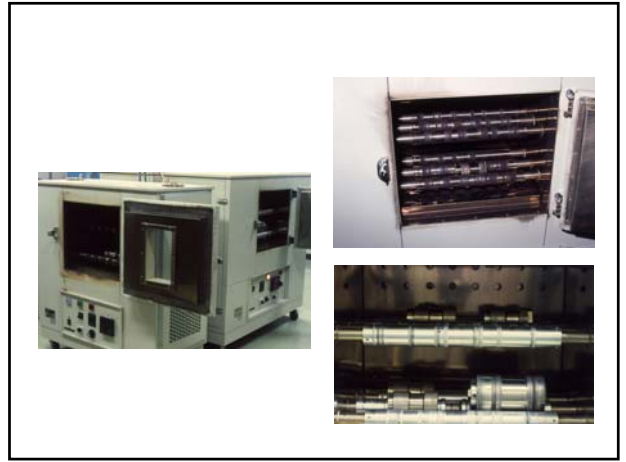
## 四面体押し超高压装置



1963年製:最高圧力12万気圧、最高温度2000°C。  
高さ2.2m、重さ10t。試料部の一辺は2cm。









**カオリナイトの水熱合成**

通商産業省 工業技術院 名古屋工業技術研究所  
セラミックス応用部 原料技術研究室  
宮脇 律郎

「**鉱物の科学**」・「**資源枯渇化問題**」  
芝崎靖雄 (1986) 化学と工業, 39, p. 324.

「ある粘土鉱物を生成せしめる場合、変質法と合成法ではその生成条件が異なるが、これはシリカ、アルミナなどの酸化物から出発する場合とある**結合状態**の天然物から生成される場合の差によるものと考えてよい。」  
加藤忠蔵 (1966) 粘土ハンドブック, p. 266.

アルミニウム: 鉄、マグネシウム、リチウムとの同型置換  
**結晶化学的展開**

ケイ素: 周期表で炭素の直下に位置  
共有結合性  
無機化合物の**反応機構**の解明  
**ケイ酸塩化学**への発展

Classification of phyllosilicates related to clay minerals  
Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification  
Ed. by Brindley and Brown, 1980

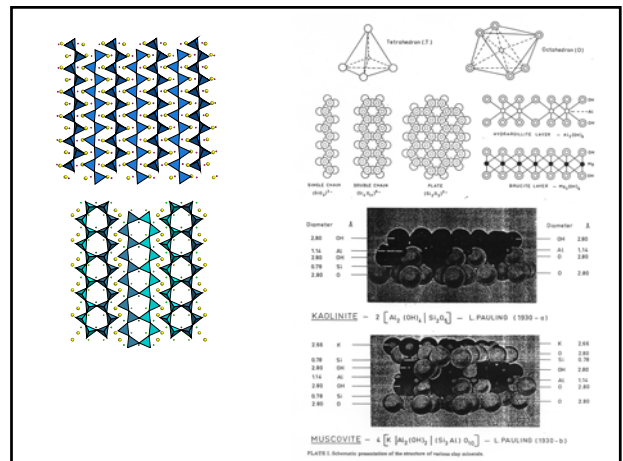
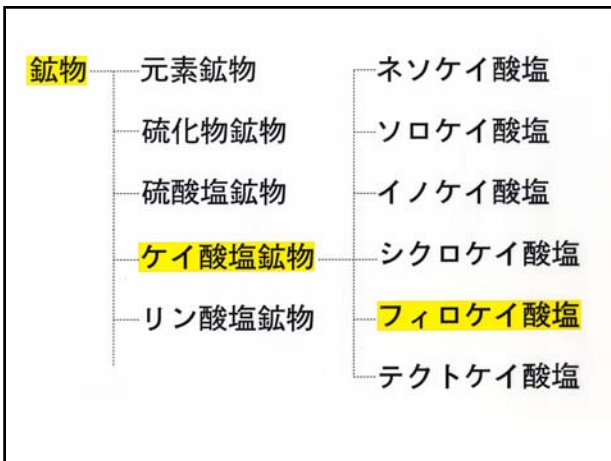
Layer type	Group (x=charge per F.E.)	Sub-group	Species *
1:1	Serpentine-kaolin (x = 0)	Serpentines <b>kaolinite</b>	Chrysotile, antigorite, lizardite, amosite <b>kaolinite</b> , dickite, nacrite
2:1	Talc-pyrophyllite (x = 0)	Talca Pyrophyllites	Talc, willemseite Pyrophyllite
	Saectite (x = 0.2-0.6)	Saponites	Saponite, hectorite, sauconite
	Vermiculite (x = 0.6-0.9)	Montmorillonites Trioctahedral vermiculites	Montmorillonite, beidellite, nontronite Trioctahedral vermiculite
	Mica (x = 1.0)	Trioctahedral micas	Phlogopite, biotite, lepidolite
	Brittle mica (x = 2.0)	Trioctahedral brittle micas	Muscovite, paragonite
	Chlorite (x variable)	Di, trioctahedral chlorites	Clintonsite, saanite Margarite
2:1 inverted ribbons	Sepiolite-palygorskite (x variable)	Sepiolites Palygorskites	Clinochlore, chamosite, nisite Bohusssite Cookeite, sudoite Sepiolite, loaghlinite Palygorskite

\* Only a few examples are given.

# 粘土鉱物

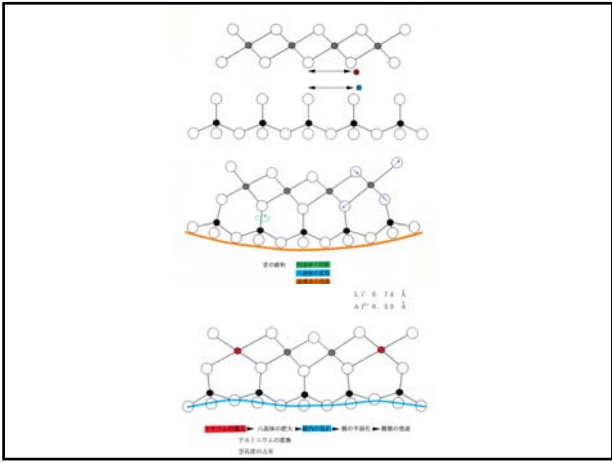
粘土を構成する主成分鉱物

- ・ **フィロケイ酸塩鉱物**
- ・ **非晶質鉱物**









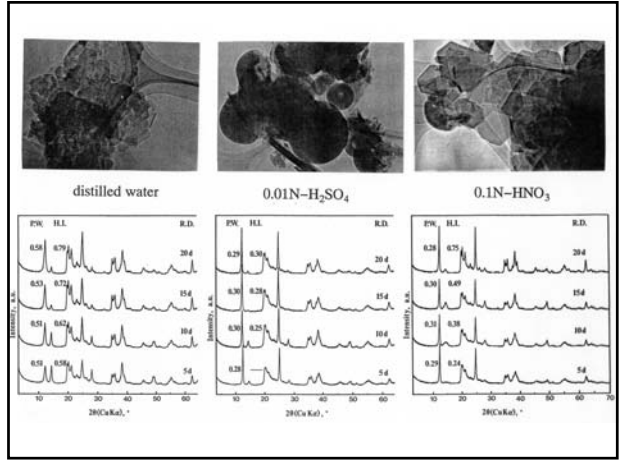
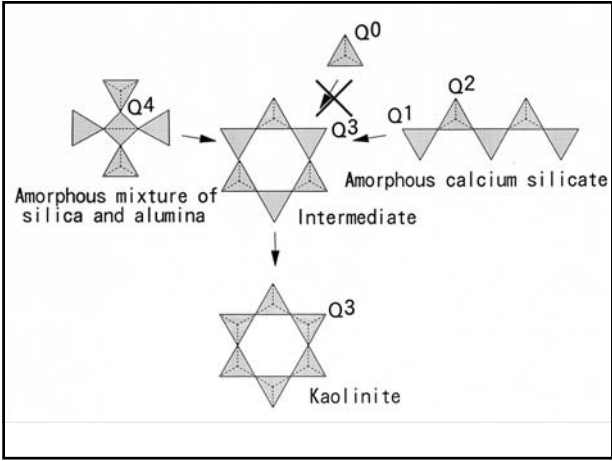
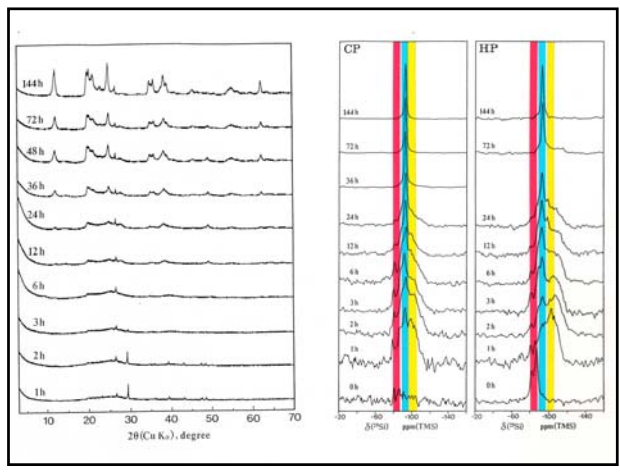
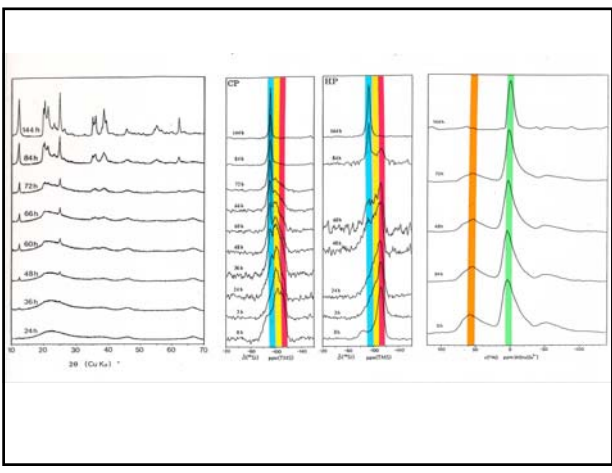
**FORMATION PROCESS OF KAOLINITE FROM AMORPHOUS PHASES**

S. Tomura, R. Miyawaki, K. Inukai, Y. Shibasaki, M. Okazaki, S. Samejima, S. Satokawa, and M. Kamori

- Starting material  
 1. Amorphous mixture of silica and alumina  
 2. Amorphous calcium silicate and aluminum chloride

Hydrothermal reaction  
 Temperature: 220°C  
 Period: 1–144 hours

Characterization  
 XRD, IR, DTA-TG, TEM, <sup>27</sup>Al- and <sup>29</sup>Si-MAS/NMR



**CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT OF ARTIFICIAL DEUTERATED KAOLINITE USING TIME-OF-FLIGHT NEUTRON POWDER DIFFRACTION DATA**

E. Akiba, H. Hayakawa, F. Izumi, H. Asano, R. Miyawaki, S. Tomura, and Y. Shibusaki

Because of high background due to H atoms, structure refinement of natural kaolinite is difficult.

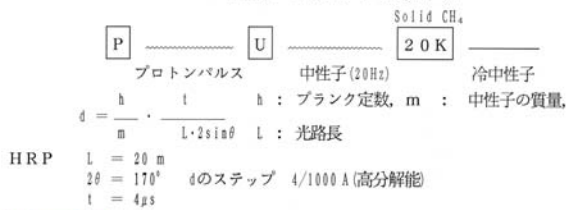
Adams (1983), Switch and Young (1983), Young and Hewat (1988), and Bish and van Dreele (1989)

Deuterated kaolinite was synthesized and the structure was refined by Reitveld method using neutron diffraction data.

近年におけるカオリナイトの結晶構造の解析結果

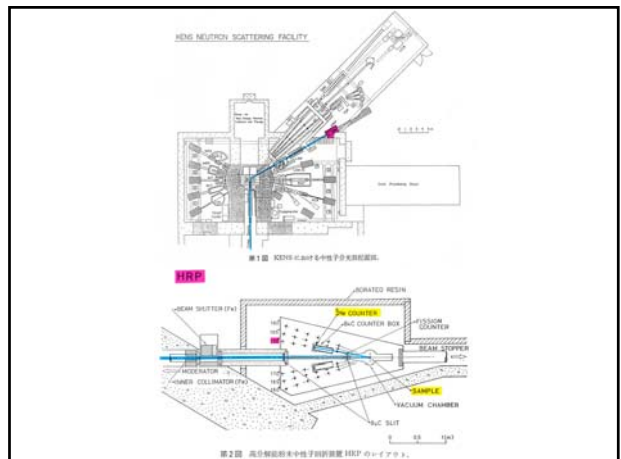
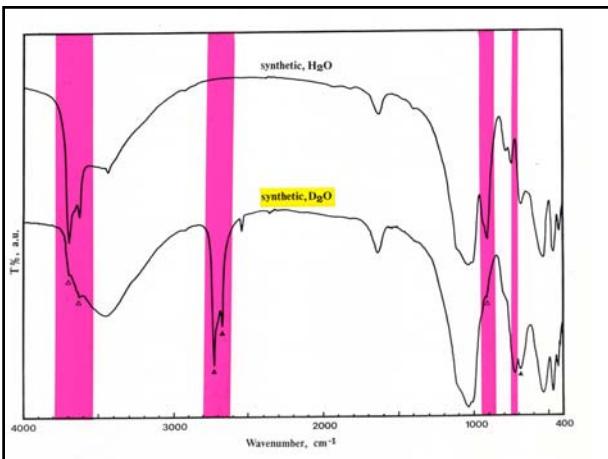
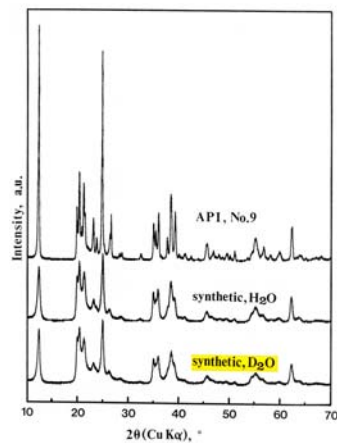
	Adams (1983)	Switch & Young (1983)	Thompson & Withers (1987)	Young & Hewat (1988)	Bish & Dreele (1989)
解析法	中性子線 リトベルト	X線 中性子線 リトベルト	HRTEM	中性子線 リトベルト	X線 リトベルト
空間群	C1	P1	C1	P1	C1
酸素-水素配向	四面体層方向 四面体層方向	四面体層方向 八面体層方向		四面体層方向 八面体層方向	

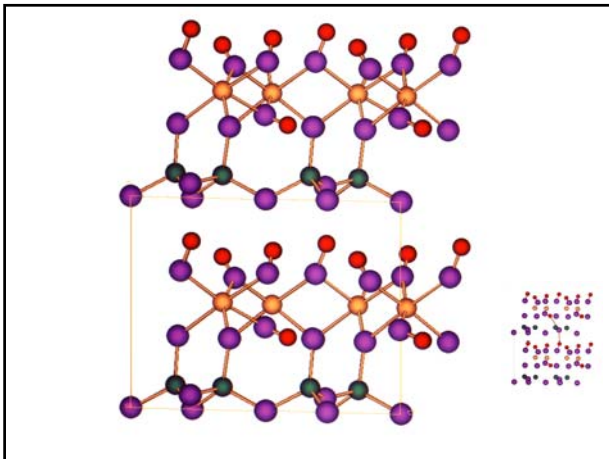
パルス中性子によるTime of Flight回折



中性子の特徴

1. X線とは散乱の傾向が異なる → 水素等軽元素、隣接原子の分離
2. 試料ホルダーに金属を用いる → 特殊条件下の測定が容易
3. 原子核によって散乱 → 高角側での減衰が無い
4. 磁気散乱
5. Time of Flightが可能





**CONCLUSION**

The Crystal Structure of Deuterated Kaolinite was Refined by Reitveld Method using Neutron Diffraction Data

The Atomic Positions of Deuteron Sites were Determined in the Space Group of  $C1$ .

The Inner-Surface OD Vector is Almost Parallel to the (001) and Towards the Tetrahedral Sheet

A Couple of the Hydrogen Bonds, O7-D2-O4-D1-O6, Running Almost Vertical to the (001) Trough the Tetrahedral Sheet was Found

