

地球科学における熱測定

長 沢 敬之助*

Thermal Analysis and Calorimetry in Earth Sciences

Keinosuke Nagasawa *

Examples of application of thermal analysis and calorimetry to the field of mineralogy and geochemistry are described. DTA has been used extensively for identification and characterization of clay minerals. But its importance in clay mineral study seems to have lowered much. New viewpoint in the interpretation of DTA curves is hoped to be established. Another use of DTA is for the study of phase equilibria of sulphide minerals.

Phase equilibria of minerals constitute an important basis of earth sciences. Although stability field of a mineral is usually determined by synthesizing it, thermodynamic calculations are often used as an alternative approach. Measurement of heat of dissolution at high temperatures is useful for studying phase relations of Al_2SiO_5 . Free energy values are useful for constructing phase diagrams of the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system at room temperature.

地球科学は地質学、鉱物学、地球物理学、地球化学など種々の分野を合わせた広範な総合科学であり、そのすべてにわたって熱測定がどのように使われているかをのべることは、筆者の到底ないうところでないが、鉱物学、地球化学の分野における熱分析、熱量測定の利用状況を理解して頂くために、つぎの4つの例について紹介したい。

1. 粘土鉱物などの熱分析

わが国で最初に鉱物の示差熱分析を行ったのはSato¹⁾による耐火粘土の研究であったといわれるが、それに続いて東北大神津俊祐のもとで示差熱分析やそのほかの熱分析による種々の鉱物の研究が行われた。中でも著名で今日でも引用されることの多いのはKozu and Saiki²⁾の石英の熱膨張の研究である。

示差熱分析が広く行われるようになったのはNorton³⁾, Grim and Rowland⁴⁾, Kerr and Kulp⁵⁾などの研究からで、わが国では大坪・加藤⁶⁾, Sudo *et al.*⁷⁾, 河島⁸⁾などにより重要な研究が多く行われた。おもな対象は粘土鉱物とよばれる含水ケイ酸塩鉱物で、加熱により層間水、構造水などの脱水とそのあとで高温相の結晶化が起

こり、それぞれ吸熱ピーク、発熱ピークをつくる。粘土鉱物は土壌や堆積物を構成して地球表面近くに広く存在する重要な鉱物であるが、微細であって、古くから行われてきた研究方法(形態観察、光学測定、化学分析など)では鉱物名の同定やキャラクタリゼーションができなかったが、この時代にX線回折計が普及しはじめたことと相まって示差熱分析の利用が粘土鉱物研究に大きな発展をもたらした。

その後の粘土鉱物の熱分析における重要な進歩は脱水や結晶化の反応の速度論的解析とそれにもとづく反応機構の研究であろう。粘土鉱物の脱水反応の速度論はMurray and White^{9,10)}による先駆的な研究があり、ついでTsuzuki and Nagasawa¹¹⁾により広範な研究とそれにもとづく示差熱曲線の解釈の議論が行われた。逆に熱分析(TGまたはDTG)曲線から反応速度を解析することはJacobs¹²⁾, 今井¹³⁾, 田辺・大塚¹⁴⁾などにより行われており、またより注意深い反応速度の測定にもとづいた反応の機構の議論はBrindley and Nakahira^{15,16)}およびBrindley *et al.*^{17,18)}やKodama and Brydon¹⁹⁾らによってなされている。その後も反応速度の測定は行われているが、反応機構の理解はあまり進んでいないし、反応速度にもとづく鉱物の熱分析曲線の解釈も著しい進展がない。これは反応速度式や速度論的な定数が求められても、その意味が十分議論できないことによるのである。

* 静岡大学理学部地球科学教室：静岡市大谷 836
〒422

Institute of Geosciences, Faculty of Science,
Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka

こうして粘土鉱物の研究方法としての熱分析の進展は一頓座の観があり、その後は粘土鉱物の研究手段の主役はX線回折が占め、熱分析は補助的に用いられるだけになった。粘土鉱物研究におけるX線回折の有用性は論をまたないところであるが、熱分析の地位は少し下がりがすぎたのではないかと思われる。

粘土鉱物の中でもっとも重要なものの1つとしてカオリナイトがある。これは $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ という理想式で表わされる層状ケイ酸塩で、単位層は Si_2O_5 という組成の四面体シートと $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ という組成の八面体シートが O_2 を共有して接合して構成され、1:1層とよばれる(結晶構造の詳細は須藤俊男²⁰⁾の教科書を参照)。カオリナイトのX線回折図の例をFig. 1に示すが、ここに見られるようにシャープな反射が多数出現するものから反射が幅広くなりたがいに重なり合って数が少ないものまで色々ある。この違いは結晶構造の規則正しさと、とくに層の積重なり方の規則正しさを表わすものであり、その程度を意味する結晶度という言葉が広く用いられている。一方、カオリナイトの示差熱分析曲線の例をFig. 2に示す。600°C付近の吸熱ピークは $2\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ による脱水反応によるもので、その結果カオリナイトはX線的に非晶質なメタカオリンとよばれる状態になる。ついで900~1000°Cになると発熱ピークが見れるが、これは γ アルミナまたはそれとムライトの結晶化によるものである。吸熱ピークには、X線回折ほどではないが結晶度による違いがみられ、結晶度の低いものほどピーク温度が低く非対称(ピークのあとの上り傾斜側が急になる)となる。また発熱ピークも高温でシャープなものから低温で幅広いものまでであるが、その原因は必ずしも結晶度だけによっているのではない模様である(カオリナイトの示差熱分析に関しては筆者²¹⁾および都築²²⁾の総説を参照)。

このようにX線回折も示差熱分析もカオリナイトの同定に有用であるのみならず、カオリナイトの間の鉱物学的性質の変動に対しても敏感であることがわかる。X線回折における変動の意味については、雲母など粗粒の層状ケイ酸塩の単結晶X線回折で層の積重なりに $nb/3$ のずれがみられることと、カオリナイトでは単結晶は得られないが粉末X線回折で $k=3n$ 以外のピークの幅が広がっていることにもとづき、1946, 47年Brindley and Robinson^{23, 24)}によって次々の1:1層が積重なるとき $nb/3$ のずれが不規則に起こることによるという考えが示され、これが広く信じられた。このようにX線回折は直接結晶構造に関する知見を与えてくれるので、示差熱分析よりずっと有用な研究手段と考えられるようになったのである。しかし1977年Plançon and Tchoubar²⁵⁾

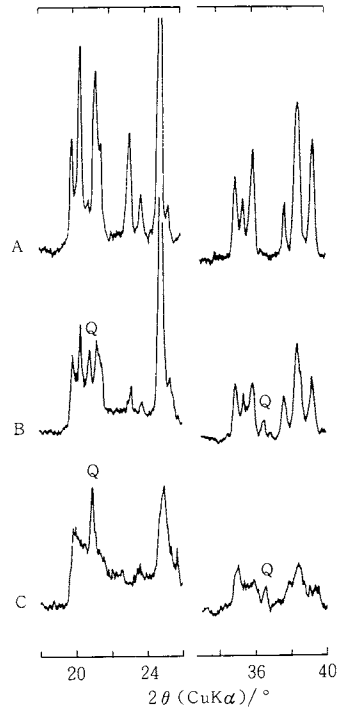


Fig. 1. X-ray powder diagram of kaolinites.

A, well-crystallized kaolinite from the Kawaguchi mine, Akita Prefecture; B, hydrothermal kaolin from the Kampaku mine, Tochigi Prefecture; C, Gaerome clay from Iino, Aichi Prefecture. Q, quartz.

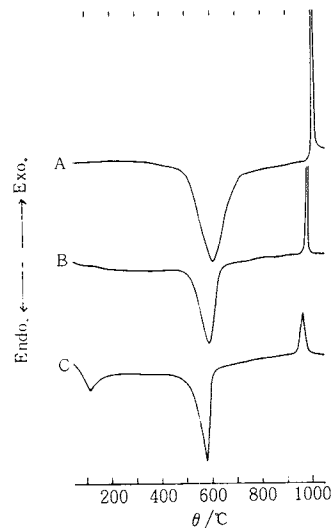


Fig. 2. DTA curves of kaolinites. Samples A, B and C are described in the figure caption of Fig. 1.

の種々のタイプの積層不整を仮定してのX線回折図形のモデル計算によって、この約30年にわたって信じられてきた $nb/3$ の積層不整が重要でないことが示され、カオリナイトのX線回折図形にみられる変動は次々の1:1層におけるAlの分布の乱れによることが明らかにされた。八面体シートは6個の(O, OH)でつくる八面体が稜を共有して層状につながったものであるが、その八面体の中心の位置のうち2/3がAlで占められ、残りの1/3は空席となっている。X線回折図形の変動はこの空席の分布が次々に積重なる1:1層の間で規則的であるかそうでないかによっている。

このようにX線回折図形の変動の意味については長い歴史の末に現在の理解に到達したが、示差熱分析曲線の変動については1950年代よりあとはほとんど見るべき研究が行われておらず、上記の程度のことしかわかっていない。しかしこのことは示差熱分析が役に立たないことを示していると考えるべきではないであろう。X線回折の場合のように、何らかの新しい考え方や新しい手段の導入により示差熱分析曲線の変動の意味の理解が飛躍的に進むことが期待される。

2. 硫化鉍物の熱分析

硫化鉍物の熱分析においては酸化を防ぐ雰囲気のコントロールが必要であるが、そればかりでなく、鉍物の研究における熱分析の使い方についても粘土鉍物とは異なっている。硫化鉍物の示差熱分析の面で先駆的な研究をしたのはHiller and Probsthain^{26, 27)}であって、窒素雰囲気中で示差熱分析を行い、各鉍物が特有の転移温度、解離温度を示すことを明らかにした。その後わが国では菅木とその共同研究者^{28~30)}により窒素雰囲気中あるいはガラス管中に真空封入して示差熱分析が行われた。示差熱分析は硫化鉍物に対しては同定ないしキャラクターゼーションの方法としてはあまり発展せず、たとえばSugaki and Shima³¹⁾の研究でも示されるように、硫化鉍物の相関係の研究の手段として使われている(Fig.3)。粘土鉍物の場合、たとえばカオリナイトは約600℃の吸熱ピークで脱水してメタカオリンになるが、この反応はカオリナイトの平衡下での反応を表わしているのではなく、またメタカオリンは安定相ではない。したがって示差熱分析は平衡下での相関係を表わしてはいないのであるが、硫化鉍物の場合は安定相間の相変化が速やかなので、示差熱分析により平衡図上の相境界をきめることができるのである。

3. 藍晶石・珪線石・紅柱石の安定関係

この3つの鉍物とともに Al_2SiO_5 という化学組成をも

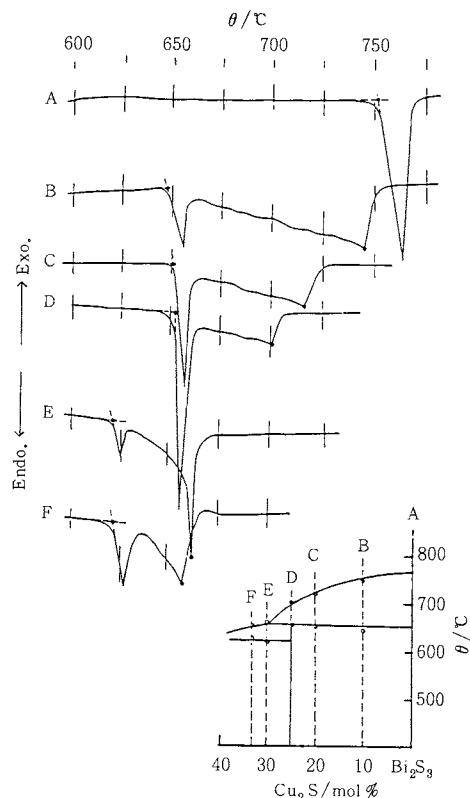


Fig. 3. DTA curves and a phase diagram (bottom) of a portion of the $Cu_2S-Bi_2S_3$ system.

ち、多形の関係にある。3つとも変成岩に産する鉍物で、紅柱石は泥質岩が接触変成をうけたところに特徴的に産し、藍晶石、珪線石は広域変成岩に多く産する。この3鉍物がどのような条件でできるかは1成分系の平衡関係として扱うことができるわけで、相律の示すところにより、3鉍物が共存するときは自由度0となり $P-T$ 図上で不変点で表わされ、2鉍物が共存する条件は $P-T$ 図上で線で表わされる。1949年都城秋穂³²⁾がはじめてこの系の平衡関係の変成岩研究における重要性を指摘し、地質学的産状から予想される平衡図を示した。その後この系の平衡関係の実験的研究は多くの人によって行われた。その例をFig.4に示した。平衡関係の決定はブリッジマンアンビル、ピストンシリンダー、熱水合成などの方法によって行われたが、図に示すように得られた平衡図の間には大きな不一致がみられる。これには実験方法とくに圧力のかけ方についての問題もあり、またこれらの鉍物の合成の際の生成(あるいは変化)の速度が極めておそいことに起因する不確かさが大きく、その上珪線石におけるAl-Siのorder-disorderも影響している。

このような状況から別のアプローチとして平衡関係を

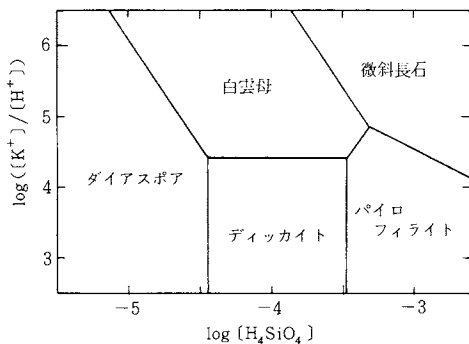


Fig. 6. A phase diagram of the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system by Lippmann⁴⁹⁾.

このようにして作った平衡図の信頼度はそのもとなる熱力学データの正確さにかかっている。その後 Helgeson⁴⁶⁾も同様な図を種々の温度について作成したが、Lippmann^{47~49)}は新しい熱力学データを用いて Garrels and Christ とは大きく異なった平衡図を作成した。いま問題の $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 系にでてくる諸鉱物についてもっとも最近の熱力学データとして Robie⁵⁰⁾の与えた値を用いて Lippmann⁴⁹⁾が作った平衡図を Fig. 6 に示した。Garrels and Christ の図が地質学的産状から常温で安定と考えられるギブサイト、カオリナイト、白雲母、カリ長石をとりあげて、その間の相境界を計算により求めたものであるのに対し、Lippmann はこの系に含まれる諸鉱物を広く検討し、ギブサイト ($Al(OH)_3 = Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) よりダイアスポア ($AlOOH = Al_2O_3 \cdot H_2O$) の方が安定なことからこれをいれ、またパイロフィライト ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) が安定領域をもつことを示した。カオリナイトとディッカイトは多形の関係にあるが、両者の標準自由エネルギーは誤差範囲内ではほぼ一致している。これに対しては Giese⁵¹⁾が結晶構造から原子間の静電エネルギーの総和として求めた安定度からみてディッカイトの方が安定であると考えた。なお微斜長石は種々のカリ長石 ($KAlSi_3O_8$) の多形のうち常温でもっとも安定と考えられるものである。

この Lippmann の図は Garrels and Christ の図に比して、より新しい熱力学データをもとにしてより広範な検討により作られたものであるにも拘らず、われわれが地質学的産状にもとづいてこれらの鉱物の安定関係について持っている知識とは逆に食い違ってしまうている。天然ではダイアスポア、ディッカイト、パイロフィライトは常温ではほとんどできていない。このような食い違いは何によるのであろうか。熱力学データがまだ十分正確でないのかもしれないが、Lippmann⁴⁹⁾は常温での地質学的過程では準安定な鉱物ができることが多いからで

あるといっている。いずれにしてもこの食い違いの解決は今後に残された重要な問題であろう。

文献

- 1) S. Satoh, *Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ.* [3], **1**, 159 (1921).
- 2) S. Kozu, S. Saiki, *Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ.* [3], **2**, 204 (1925).
- 3) F. H. Norton, *J. Am. Ceram. Soc.* **22**, 54 (1939).
- 4) R. E. Grim, R. A. Rowland, *Am. Mineralogist* **27**, 746, 801 (1942).
- 5) P. F. Kerr, J. L. Kulp, *Am. Mineralogist* **33**, 387 (1948).
- 6) 大坪義雄, 加藤忠蔵, *日本化学雑誌* **71**, 475 (1950).
- 7) T. Sudō, K. Nagasawa, M. Amafuji, M. Kimura, S. Honda, T. Muto, M. Tanemura, *J. Geol. Soc. Japan* **58**, 115 (1952).
- 8) 河島千尋, 粘土とその利用(末野悌六, 岩生周一編), 朝倉, 64 (1958).
- 9) P. Murray, J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **48**, 187 (1949).
- 10) P. Murray, J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **54**, 137 (1955).
- 11) Y. Tsuzuki, K. Nagasawa, *J. Earth Sci., Nagoya Univ.* **5**, 153 (1957).
- 12) T. Jacobs, *Nature* **182**, 1086 (1958).
- 13) 今井直哉, 大塚良平, 渡辺晃二, *粘土科学* **4**, 113 (1965).
- 14) 田辺幸夫, 大塚良平, *熱測定* **4**, 139 (1977).
- 15) G. W. Brindley, M. Nakahira, *J. Am. Ceram. Soc.* **40**, 346 (1957).
- 16) G. W. Brindley, M. Nakahira, *Clays Clay Miner.* **5**, 266 (1958).
- 17) G. W. Brindley, J. H. Sharp, J. H. Patterson, B. N. Narahari Achar, *Am. Mineralogist* **52**, 201 (1967).
- 18) G. W. Brindley, B. N. Narahari Achar, J. H. Sharp, *Am. Mineralogist* **52**, 1697 (1967).
- 19) H. Kodama, J. E. Brydon, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 3112 (1968).
- 20) 須藤俊男, *粘土鉱物学*, 岩波(1974).
- 21) 長沢敬之助, *熱・温度測定と示差熱分析* **1968**, 133 (1968).
- 22) 都築芳郎, *粘土科学* **11**, 155 (1971).
- 23) G. W. Brindley, K. Robinson, *Trans. Faraday Soc.* **42B**, 198 (1946).
- 24) G. W. Brindley, K. Robinson, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **46**, 49 (1947).
- 25) A. Plançon, C. Tchoubar, *Clays Clay Miner.* **25**, 436 (1977).
- 26) Joh.-E. Hiller, K. Probsthain, *Z. Erzbergbau Metallhüttenwesen* **8**, 257 (1955).
- 27) Joh.-E. Hiller, K. Probsthain, *Geologie* **5**,

- 607 (1956).
- 28) 菅木浅彦, 島 敏史, 山口大工研究報告 **16**, 99 (1965).
- 29) 菅木浅彦, 島 敏史, 北風 嵐, 山口大工研究報告 **22**, 203 (1971).
- 30) 菅木浅彦, 島 敏史, 北風 嵐, 山口大工研究報告 **23**, 23 (1972).
- 31) A. Sugaki, H. Shima, *Techn. Rept. Yamaguchi Univ.* **1**, 45 (1972).
- 32) 都城秋穂, 地質雑 **55**, 218 (1949).
- 33) P. M. Bell, *Science* **139**, 1055 (1963).
- 34) E. Althaus, *Contr. Miner. Petrol.* **16**, 29 (1967).
- 35) S. W. Richardson, M. C. Gilbert, P. M. Bell, *Am. J. Sci.* **267**, 259 (1969).
- 36) M. J. Holdaway, *Am. J. Sci.* **271**, 97 (1971).
- 37) D. F. Weill, *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 223 (1966).
- 38) J. L. Holm, O. J. Kleppa, *Am. Mineralogist* **51**, 1608 (1966).
- 39) P. A. M. Anderson, O. J. Kleppa, *Am. J. Sci.* **267**, 285 (1969).
- 40) P. A. M. Anderson, R. C. Newton, O. J. Kleppa, *Am. J. Sci.* **277**, 585 (1977).
- 41) R. M. Garrels, C. L. Christ, Solutions, Minerals and Equilibria, Harper and Row (1965).
- 42) J. A. Kittrick, *Clays Clay Miner.* **17**, 157 (1969).
- 43) C. D. Curtis, D. A. Spears, *Clays Clay Miner.* **19**, 219 (1971).
- 44) Y. Tsuzuki, *Clays Clay Miner.* **24**, 297 (1976).
- 45) J. H. Feth, C. E. Roberson, W. L. Polzer, *U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper* 1535-1 (1964).
- 46) H. C. Helgeson, T. H. Brown, R. H. Leeper, Handbook of Theoretical Activity Diagrams Depicting Chemical Equilibria in Geological Systems Involving an Aqueous Phase at One Atm and 0° to 300°C, Freeman, Cooper (1969).
- 47) F. Lippmann, *Neues Jahrb. Miner. Abh.* **136**, 287 (1979).
- 48) F. Lippmann, *Eighth Conf. Clay Miner. Petrol., Teplice, 1979*, 153 (1981).
- 49) F. Lippmann, *Intern. Clay Conf. 1981*, Elsevier, 475 (1982).
- 50) R. A. Robie, *U.S. Geol. Survey Bull.* 1452 (1978).
- 51) R. F. Giese, Jr., *Clays Clay Miner.* **21**, 145 (1973).

〔海外事情〕

イタリアの熱測定討論会

イタリアにも熱測定学会 (Associazione Italiana di Calorimetria ed Analisi Termica: 略称 AICAT) があって、会名から推測されるようにカロリメトリーと熱分析の関係者が中心となって構成され、熱測定討論会を開催している。1984年12月4-7日の4日間、ナポリで開催された第6回討論会の予稿集(367頁)を見ると、

講演が32件、ポスターが78件で、参加者はイタリア以外に、米、仏、加、英、チェコ、瑞、ソ連、ベルギー、西独、オーストリア、スペイン、東独(ページ順)と多彩で、ヨーロッパでこそと思わせる。

(阪大理 崎山 稔)