

非晶質からの X 線散乱

月 村 勝 宏¹⁾

1. はじめに

原子配列が3次元方向に周期性のある物質が結晶であり, 原子配列に周期性がない固体物質が非晶質です. 結晶には, 石英, 長石, 雲母などの造岩鉱物, 食塩, 金属があります. 液晶や粘土鉱物のスメクタイトのように2次元方向だけに周期性をもった物質を2次元結晶と呼ぶこともあります. 非晶質には, ガラス, 紙, 木, プラスチックなどがあります. 最近では非晶質金属や非晶質半導体が新材料として注目されています. 地球科学の研究対象である海底堆積物や土壌にも非晶質がたくさん存在します.

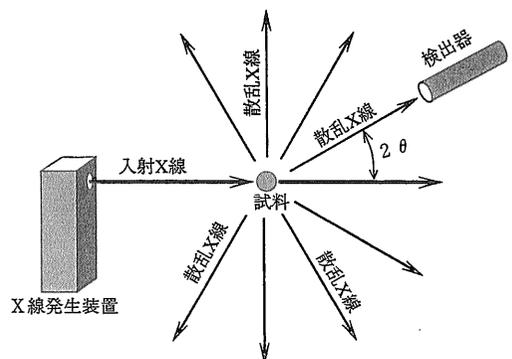
地表での化学反応において非晶質は重要や役割を果たしています. 地表のように温度が低いところでは, シリケート結晶は溶解や沈殿が遅いのですが, シリケートでも地表にできた非晶質は微細であるため表面積が大きく, 溶解や沈殿も速くなります. また, 表面積が大きいため吸着能も高くなります. 重金属や有機物もこの表面に吸着されます. 酸性雨も非晶質により中和されます(田口ほか, 1993).

天然の非晶質は, 地球科学や地球環境にとって重要な物質であるにもかかわらず, 分析が困難であるために, あまり研究されていません. 粒子が微細であるために分離して分析することもできないし, X線散乱でピークがでないために同定や定量が困難です. しかし, 精密に測定し, 注意深く解析すれば, 非晶質の同定や定量ができます. ここでは, 結晶と対比させながら非晶質のX線散乱を説明し, X線散乱法で天然物質の非晶質の含有量を推定します.

2. 原子配列と X 線散乱パターン

物質にX線を当てると, その物質から新たにX線が出ます(第1図). これをX線散乱と言います. 角度による強度分布をX線散乱パターンと言います. このパターンはX線粉末回折装置で測定できます. X線散乱パターンは物質の原子配列で決まるので, 結晶と非晶質ではパターンが大きく異なります. ここでは, 結晶と非晶質の散乱パターンの違いを説明します.

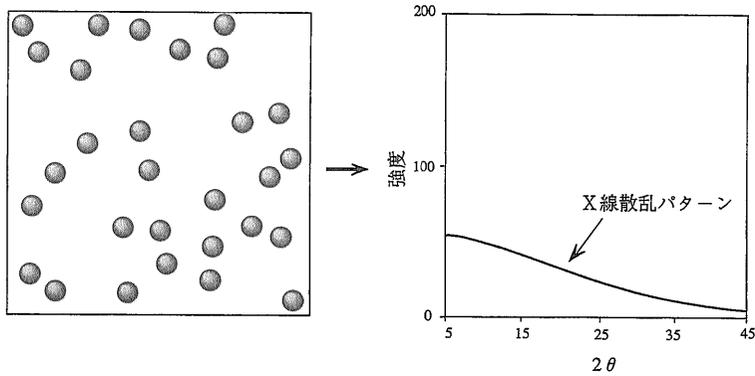
第2図は気体(ランダムに並んだ原子の集合)のX線散乱パターンです. それぞれの原子からX線が散乱しますが, 気体では原子の位置がランダムであるために, どの角度でもそれぞれの原子からの散乱X線の位相がランダムになり, 特定の角度で強度が強くなりません. 第2図にあるように, 低角から高角に行くにしたがい滑らかに減衰します. この減衰は原子の電子分布状態を表します. 電子が一点に集まっていれば, 減衰せず一定の値をとりますが, 原子の電子分布に広がりがあるとX線散乱パターンは高角に行くに従い減衰します.



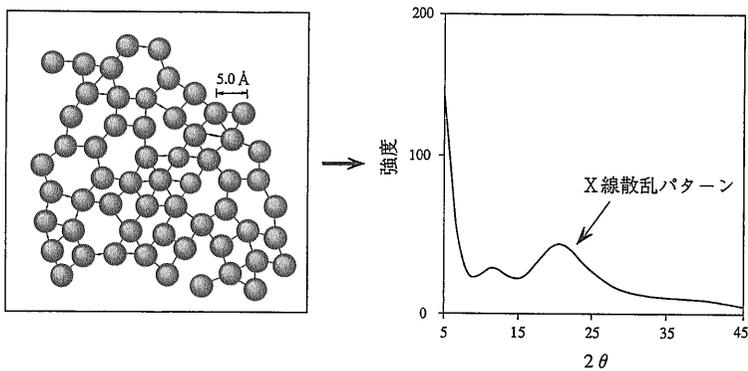
第1図 X線散乱法.

1) 地質調査所 鉱物資源部

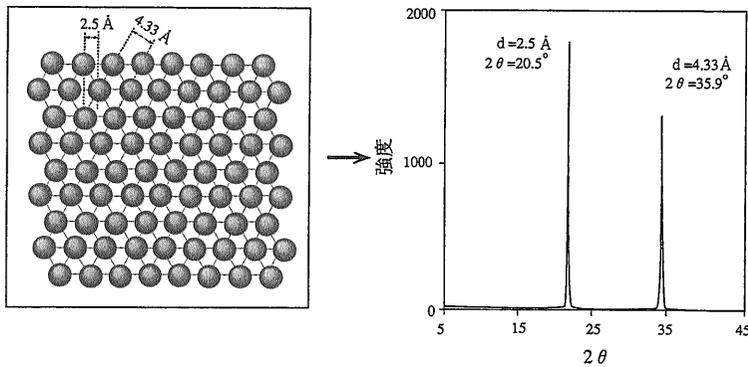
キーワード: 非晶質, ガラス, X線, X線散乱, X線回折, 土壌, 関東ローム, 海底堆積物, 非晶質定量, 鉱物定量



第2図 気体(ランダムな原子配列をもつ物質)のX線散乱パターン.



第3図 非晶質のX線散乱パターン.



第4図 結晶のX線散乱パターン.

第3図が非晶質のX線散乱パターンです。この図は簡単に2次元で表してありますが、実際の非晶質は3次元です。非晶質では結晶と同様に原子が結合しており、結合の種類が同じであればその距離はほぼ一定になります。この例では結合距離が5 Å(オングストローム)であるため、原子間の距離が5 Åである組み合わせがたくさんあります。一方、原子間距離が5 Å以下のものがなく、5 Åより

少し長いものがあります。原子配列に少し規則性があります。この規則性を反映して、X線散乱パターンは波を打ちます。原子の結合距離からどこに極大値と極小値があるかおおよその検討をつけることができます。非晶質からのX線散乱は、古くから研究されており、非晶質中の原子間距離などを求めた研究が数多くあります。非晶質からのX線散乱の理論については、James(1963)や片田欽也、柿木

二郎(1960)を参照ください。

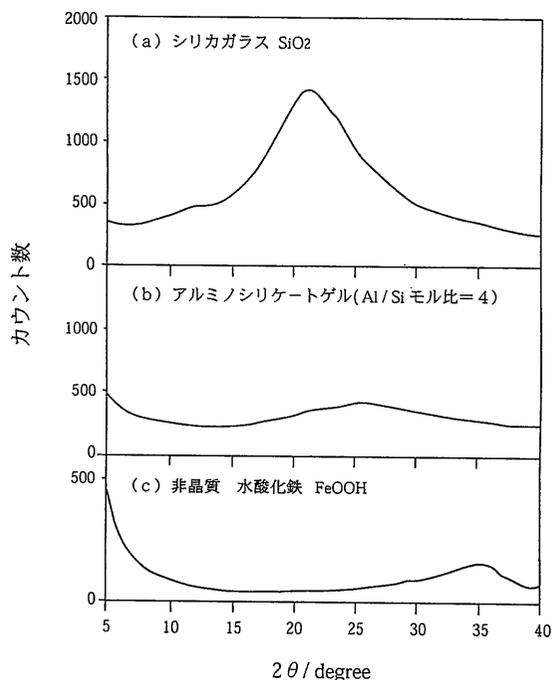
第4図が結晶の X 線散乱パターンです。この図も簡単に2次元で表してありますが、実際の結晶は3次元です。原子は規則正しく並んでおり、周期性があります。周期性があるので、特定の角度ですべての原子からの位相が一致して、強い X 線を散乱します。この現象を回折と呼びます。回折 X 線の位置から鉱物の同定ができます。また、それぞれの強度を精密に測定することにより、結晶構造も決められます。

3. 非晶質の X 線散乱パターン

自然界にもっともよくある非晶質として、シリカガラス(SiO_2)、アルミノシリケートゲル(Al/Si 比=4)、非晶質水酸化鉄(FeOOH)の X 線散乱パターンを第5図に示しました。なお、X 線源は管球からの $\text{CuK}\alpha$ 線(40 kV, 40 mA)を、分光結晶は散乱 X 線側にグラファイトを使用しました。ステップ角度が 0.04° 、計数時間が各4秒です。ダイバージェンス・スリットは $1/2^\circ$ 、レシービングスリットは0.4 mm です。

非晶質の X 線散乱パターンは、種類により異なりますが、どれも波を打つ滑らかな曲線です。結晶からの回折に比べると、バックグラウンドのようなものです。極大値は、シリカガラスが 22° 付近に、アルミノシリケートゲルが 27° 付近に、非晶質水酸化鉄が 36° 付近にあります。また、それぞれの山の半値幅は、シリカガラスが 12° 、アルミノシリケートゲルが 22° 、非晶質水酸化鉄が 10° です。このように種類により X 線散乱パターンが異なるので、これを利用して非晶質の種類を決めることができます。

ただし、絶対的な強度については、単純な比較はできません。極大値の強度は、シリカガラス、アルミノシリケートゲル、非晶質水酸化鉄の順ですが、水酸化鉄の散乱強度が低いのは、X 線吸収係数が大きいからです。使用した $\text{CuK}\alpha$ 線は鉄の吸収係数が大きいので X 線の試料への侵入が浅く、X 線を散乱させる物質が少なくなるために散乱強度が弱くなります。また、シリカガラスとアルミノシリケートゲルの吸収係数はほぼ等しくなります。もし、吸収の効果がなければ、シリカガラスと非晶質



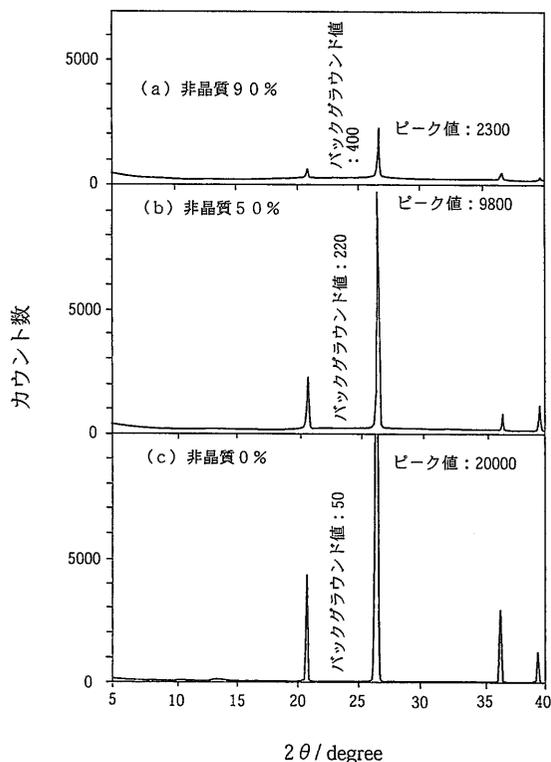
第5図 非晶質からの X 線散乱の例。(a)シリカガラス、(b)アルミノシリケートゲル(Al/Si モル比=4.0)、(c)非晶質水酸化鉄。

水酸化鉄の強度はほぼ同じくらいになり、極大値の強度はシリカガラス、非晶質水酸化鉄、アルミノシリケートゲルの順になります。なお、ひとつの試料では、X 線の侵入する深さが同じなので、各反射の強度比は吸収係数に無関係になります。

4. 混合試料の X 線散乱パターン

結晶と非晶質の混合試料を人工的に作成し、その X 線散乱パターンを測定しました。かなりの量の非晶質が含まれていたとしても、非晶質の存在に気づきにくいことを説明します。この測定結果は、5.で行う定量のためのデータにもなります。

石英と非晶質であるアルミノシリケートゲル(Al/Si モル比=4.0)をそれぞれ(a)10:90、(b)50:50、(c)100:0の重量比で混合した試料を作製し、同一条件で測定した強度パターンを第6図の(a)、(b)、(c)に示します。(a)には石英からのピークが4本あります。石英の最強線のピーク強度は2,300カウントと少し弱く、バックグラウンドは400カウントと少し高いですが、普通は石英を記載しても非



第6図 結晶と非晶質の混合試料からのX線散乱パターン。(a)石英結晶10%とアルミノシリケートゲル90%。(b)石英結晶50%とアルミノシリケートゲル50%。(c)石英結晶100%。

品質を記載しないでしょう。しかし、この試料には、非晶質が90%も含まれており、石英は10%しか含まれていません。(b)では、石英の最強線のピーク強度は9,800カウントもあり、バックグラウンドは220カウントと弱くなるため非晶質は含まれないように見えます。しかし、それでも非晶質を50%も含んでいます。(c)は石英の最強ピーク値が20,000カウントもあり、バックグラウンドが50カウントと低くなっています。このパターンでようやく結晶だけと言えます。なお、このバックグラウンドは、主に、空気からの散乱と粉碎中に石英からできた非晶質シリカからの散乱です。

同一試料中での強度比をとると吸収の効果がなくなるので(Alexander & Klug, 1948), 結晶からのX線散乱のピーク値と、非晶質によるバックグラウンド値の比から、非晶質の量を定めることができます。第6図の石英結晶とアルミノシリケートゲルの2成分系について、定量法を説明します。第6

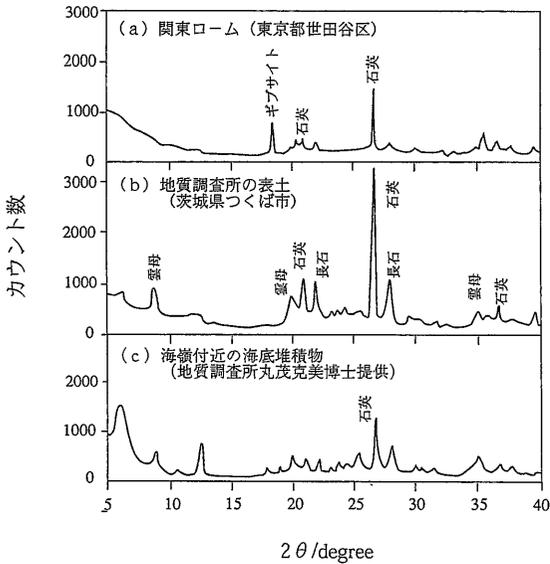
図(b)では、石英と非晶質が同量含まれていますが、石英の最強線ピーク値9,800カウントに対して、 2θ (シータ) $=25^\circ$ におけるバックグラウンド値は220カウントです。ピークとバックグラウンドの比は45です。したがって、アルミノシリケートのバックグラウンド値を45倍すれば石英との量比をカウント数で直接比較できます。この方法で第6図(a)の強度比から石英と非晶質の定量を行ってみます。第6図(a)では、バックグラウンド値の400カウントを45倍すると18,000カウントになります。この18,000カウントを石英の最強線のピーク値2,300カウントで割ると7.8となり、非晶質は石英結晶の7.8倍あると計算できます。これから非晶質の量を計算すると89%となり、実際の割合90%とほぼ一致します。

他の結晶や非晶質でも、以上のような方法でおおよその量比を推定することはできません。最初に、バックグラウンドの形から非晶質の種類を決め、そのバックグラウンド値に、その非晶質に応じた倍率をかければ、石英との量比を直接決めることができます。また、石英以外の結晶と石英の量比を求めるためには、その結晶の最強ピーク値にかけるべき倍率を求めておく必要があります。例えば、長石の最強線にかけるべき倍率を求めるには、石英と長石を同量混ぜた試料のX線散乱パターンを測定し、それぞれの最強ピーク値を測定すれば、長石にかけるべき倍率が求まります。この方法で倍率を求めると、長石で約1倍、雲母で約5倍、カオリナイトで約5倍、ギブサイトで約0.17倍となります。

5. 天然試料の非晶質の定量

ここでは、天然試料のX線散乱パターンを測定し、そこに含まれている非晶質のおおよその量を、4.で求めたデータを利用して推定します。試料は、関東ローム(東京都世田谷区)、地質調査所の表土(茨城県つくば市)、海嶺付近の海底堆積物(地質調査所丸茂克美博士提供)の3種類です。第7図が以上3種類のX線散乱パターンです。

関東ロームは、石英とギブサイト $Al(OH)_3$ がありますが、これらの結晶からのピーク強度は弱くバックグラウンドが高いので、この試料はかなりの量の非晶質を含んでいそうです。バックグラウンドの



第7図 非晶質を含む天然試料の X 線散乱パターン。(a) 関東ローム(東京都世田谷区)。(b)地質調査所の表土(茨城県つくば市)。(c)海嶺付近の海底堆積物(地質調査所丸茂克美博士提供)。

形は、アルミノシリケートゲルに近いので、含まれている非晶質はアルミノシリケートゲルだと仮定します。25°のバックグラウンド値は約300カウント(石英換算13,500カウント)です。ギブサイトの最強線ピーク値が800カウント(石英換算140カウント)、石英の最強線ピーク値が1,600カウントなので、重量比は非晶質89%，ギブサイト1%，石英10%になります。

地質調査所の表土は、結晶として石英と長石と雲母を含みますが、これらのピーク強度は弱く、バックグラウンドが高いので、この試料もかなりの非晶質を含んでいそうです。バックグラウンドの形はアルミノシリケートゲルに似ているので、含まれている非晶質はアルミノシリケートゲルだと仮定します。25°のバックグラウンド値は400カウント(石英換算18,000カウント)になります。結晶の最強線ピーク値は、石英が3,400カウント、長石が1,200カウント(石英換算1,200カウント)、雲母が400カウント(石英換算2,000カウント)になります。したがって、重量比は、非晶質が73%，石英が14%，長石が5%，雲母が2%となります。

海底堆積物は、クローライトやイライトなどの粘土鉱物と石英や長石の結晶を含んでいます。粘土鉱物や結晶のピークは低く、バックグラウンドが高い

ので、この試料もかなりの非晶質を含んでいそうです。バックグラウンドの形はアルミノシリケートゲルに似ています。しかし、海底堆積物の場合、粘土鉱物を含んでおり、粘土鉱物の積層不整による散漫散乱でバックグラウンドが高くなっているため、これまでの方法をそのまま使えません。また、小さなピークがたくさんあるので、バックグラウンドを決めることも困難です。しかし、 $2\theta=14-17^\circ$ ではそれらの影響をあまり受けないので、このバックグラウンドの値から非晶質の量をおおまかに見積もることはできます。15°付近のバックグラウンド値は、関東ロームや地質調査所の表土の約半分です。吸収係数がほぼ同じだとすれば、関東ロームや地質調査所の表土の約半分の非晶質が含まれます。海底堆積物の方が鉄を多く含むので、吸収係数は大きくなり、バックグラウンド値は下がります。したがって、吸収補正をすれば非晶質の量は多くなります。以上から、海底堆積物は30%以上の非晶質を含んでいそうです。

6. 定量法の問題点と今後の指針

非晶質の定量法には、

- 1)非晶質からの散乱強度だけを使う
- 2)結晶からの散乱強度だけを使う
- 3)非晶質と結晶の両方の散乱強度を使う
- 4)X線散乱パターン全体を使う

の4種類の方法があります。これらの方法の長所・短所を議論し、今後の定量法に関する指針を述べます。

非晶質からの散乱強度を使う方法には検量線を使う方法と内部標準を使う方法が報告されています。検量線による方法には、非晶質(生物起源のシリカや火山灰)と石英の混合物を測定した例があります(Lapaquellerie, 1987)。非晶質と石英の割合を変えた混合試料について X 線散乱強度を測定し検量線をつくり、非晶質の定量ができることを主張していますが、実際の天然試料の測定は行っていません。この検量線による方法は、含まれている結晶鉱物が1種類ならば簡単ですが、鉱物の種類が多くなると検量線を作る作業が多くなるので、複数の鉱物が混じっている天然試料には向きません。また、内部標準を使った例には、海底堆積物中のアロフェン・ア

第 1 表 海底堆積物中の非晶質の重量%

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
化学的抽出法	48	49	50	31	50	46	37	46	44	16
X線散乱法	21	25	33	35	44	27	30	41	33	31

ルミナゲル・非晶質水酸化鉄の定量があります (Cruuz and Real, 1991). 内部標準を使う方法は、吸収計数の影響がないので複数の鉱物を含む天然試料の測定に向いています。私が知る限りでは、この研究が天然物質中の非晶質量を X 線散乱により測定した唯一の例です。しかし、この報告には、非晶質からの散乱を分離する方法に疑問がありますが、これについての記述がありません。海底堆積物中の非晶質の量を 21-44% と求めています。化学的な抽出法により求めた非晶質量との一致はあまりよくありません (第 1 表)。

関東ロームや地質調査所の表土のように粘土鉱物からの散漫散乱があまりない試料については、非晶質からの散乱強度から非晶質の量を求める方法は有望です。特に、非晶質の少ない試料については、結晶の定量を行い残りを非晶質とする方法よりも精度がでます。しかし、バックグラウンドの強度から非晶質の定量をする方法は、非晶質だけからの散乱を抽出することが難しい場合があるとの難点があります。特に、海底堆積物のように粘土鉱物がたくさん含まれている試料では、粘土鉱物からの散漫散乱があり、定量は難しくなります。そこで、粘土鉱物からの散漫散乱の影響をあまり受けない $2\theta=15-17^\circ$ 散乱強度から非晶質の量を推定する方法が提案されています (月村, 1994)。今回、海底堆積物中の非晶質量を推定したのと原理的には同じ方法です。

結晶からの散乱を使う方法は、内部標準を使って結晶の定量を行い (Alexander and Klug, 1948)、残りを非晶質とするものです (Chung, F. H., 1974; Popovcvcic, B. and Grezeta-Plenkovic, B., 1979)。この方法は、非晶質からだけのバックグラウンドを抽出するとの困難な作業がない点ですぐれています。特に、粘土鉱物がたくさん含まれている試料に有効です。この方法は、非晶質の量が多い場合に精度がよくなりますが、非晶質が少ない場合には精度がわるくなります。今、結晶の定量精度が 1/10 だとしましょう。結晶が 10% 含まれているときには、結晶の量は $10 \pm 1\%$ と決められるので、非晶質の量

は $90 \pm 1\%$ と決められます。しかし、結晶が 90% も含まれているときには、結晶の量は $90 \pm 10\%$ と決まり、非晶質の量は $10 \pm 10\%$ となって、定量できません。この方法が天然物質に応用された例はまだないようですが、非晶質の種類を決めずに定量できるので、非晶質の定量法として有望です。

結晶からの散乱と非晶質からの散乱の両方を使う方法には、内部標準を使わない方法と内部標準を使う方法が考えられます。今回用いた方法は内部標準を使わない方法です。結晶の最強線のピーク値と非晶質のバックグラウンド値から、含まれている物質 (結晶と非晶質) の量比 (石英の量を 1 としたとき相対比) を決め、全体が 100% になるようにして重量比を求めました。これは、結晶の定量法として提案されている方法 (Chung, 1974) を、非晶質が含まれている試料に応用したものです。非晶質からの散乱強度と結晶からの散乱強度の両者を使いますが、内部標準を使わないので測定は簡単です。なお、今回は結晶からのピーク値を使いましたが、積分強度を使う方が正確な測定ができます。この方法に内部標準を使うことも考えられます。内部標準を使えば、含まれている結晶と非晶質の絶対量が求められるので、全体が 100% になるかのチェックができます。また、結晶と非晶質の両方の定量を独立に行うので、非晶質の量が多くても少なくても、精度が良くなります。ただし、粘土鉱物を多く含む試料については、非晶質からの散乱だけを抽出することが難しいとの難点はあります。その場合は結晶の定量だけを行い、残りを非晶質とする方法にもどれます。この方法が簡単で有効な方法です。今後、様々な鉱物や非晶質の定量ができるようにデータを蓄積し、この方法で天然物質の定量を行えるようにしたいと考えています。

さらに進んだ方法としては、X 線散乱パターン全体を使う方法があります。結晶や非晶質の構造から X 線散乱パターンを計算し、測定した X 線回折パターンにカーブフィッティングして、非晶質の割合を計算するものです (Ruland, 1961; Vonk, 1973)。この方法による応用解析ソフトが「結晶化度の計算」として X 線回折装置に付属していることもあります。このソフトには、空気からの散乱や非弾性散乱を差し引く補正や、熱振動による結晶からのピークの減衰の補正が組み込まれており、完成度

の高いものです。しかし、これが使えるのは、石英結晶と石英ガラスのように結晶と非晶質が同じ組成のものだけを含む試料です。純粋な系における非晶質の結晶化実験などには使えますが、様々な物質を含む天然物質の定量には向きません。そこで、これをさらに発展させて、様々な鉱物や非晶質の構造から X 線散乱パターンを計算して、測定データにカーブフィッティングさせる方法が考えられます。そのためのソフトを作る必要がありますが、粘土鉱物の積層不整の変数を組み込むことなどやっかいな問題もあるので、この開発に取り組んだとしても実用になるまでには時間がかかりそうです。

7. おわりに

ここでは、非晶質からの X 線散乱を説明し、実際に天然試料の X 線散乱を測定して、関東ローマ・地質調査所の表土・海底堆積物には、非晶質が何十%もあることを求めました。また、これまでの研究をレビューし、非晶質の X 線散乱による定量法について検討しました。結晶の定量に比べて非晶質の定量は難しいですが、X 線散乱による非晶質の定量ができることを示しました。非晶質は地表に多量にあるばかりでなく、地表の化学反応を考える上で、もっとも重要な固体物質です。しかし、地表の非晶質については、わからないことがたくさんあります。今後、多くの人と協力して研究を進め、この分野を進展させたいと思います。

文 献

- Alexander, L., Klug, H. (1948): Basic aspects of X-ray absorption. *Analyt. Chem.*, **20**, 886-889.
- James, R. W. (1962): The optical principles of the diffraction of X-rays. G. Bell and sons LTD, London.
- Chung, F. H. (1974): Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrixflushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl. Cryst.*, **7**, 519-525.
- Chung, F. H. (1974): Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *J. Appl. Cryst.*, **7**, 526-531.
- 片田欽也, 柿木二郎(1960): 気体, 液体, 非晶質固体による回折. X線結晶学 下巻(編集 仁田勇), 421-515.
- Lapaquellerie, Y. (1987): Utilization de la diffractometrie X pour la determination des constituants amorphes dans les sediments marins (silice biogene et cendres volcaniques), *Clay Minerals*, **22**, 457-463.
- Cruz, M. D. R., Real, L. M. (1991): Practical determination of allophane and synthetic alumina and iron oxide gels by X-ray diffraction, *Clay Minerals*, **26**, 377-387.
- Ruland, W. (1961) X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering, *Acta Cryst.* **14**, 1180-1185.
- 田口雄作・安原正也・丸井敦尚・月村勝宏・柳沢幸夫・塚田公彦(1992): 酸性降水物の陸水・土壌への影響機構に関する研究(2)地質・土壌の酸性雨に対する水文地質学的応答特性に関する研究. 環境庁企画調整局地球環境部環境保全対策課研究調査室編「平成4年度地球環境研究総合推進費研究成果報告集(III)」, 45-52.
- 月村勝宏(1994): X線散乱による非晶質の定量法. 1995年度日本鉱物学会要旨集, 156.
- Vonk, C. G. (1973): Computerization of Ruland's X-ray method for determination of the crystallinity in polymers. *J. Appl. Cryst.*, **6**, 148-152.
-
- TSUKIMURA Katsuhiko (1995): X-ray scattering from amorphous materials

〈受付: 1994年12月26日〉