

# 黒色頁岩に含まれる炭質物の微細構造

芝原 寛泰・田辺 忠和・井本 伸広

## Microstructure of Carbonaceous Material in Black Shales

Hiroyasu SHIBAHARA・Tadakazu TANABE and Nobuhiro IMOTO

*Received April, 11, 1993*

**抄 録：** 丹波帯の黒色泥質岩に含まれる炭質物の微細構造について透過型電顕により観察した。観察試料として、2 種類（釈迦谷産:ジュラ紀及び八丁産:三畳紀）の黒色頁岩に含まれる炭質物を用いた。観察の結果、丹波帯の泥質岩に含まれる炭質物の結晶化度に差異が認められ、炭質物の微細構造の観察が、泥質岩の続成-変成過程の段階を検討する上で有効な指標となりうることが判明した。また試料の前処理方法についても検討した結果、前処理に用いる HF 溶液の濃度が高いと試料劣化が大きいことがわかった。

**索引語：** 微細構造, 炭質物, 黒色頁岩, 透過型電子顕微鏡

**Abstract：** Microstructures of fine-grained carbonaceous material extracted from two black shale samples (Jurassic and Triassic) in the Tamba Belt, Southwest Japan, were examined using a high resolution electron microscope. Photomicrographs revealed two different steps of the crystallinity relating to the progress of diagenetic and metamorphic processes, and also clarified that the deformation of crystal structures resulted from the use of concentrated hydrofluoric acid for specimen preparation.

**Key Words：** microstructure, carbonaceous material, black shale, transmission electron microscope

## 1. はじめに

炭素・石墨材料は1種類の元素からなるにもかかわらず、その性質は多様性に富んでいる。それは、炭素-炭素原子間の混成軌道、六方晶系におけるC軸方向の積層の仕方、強い異方性、また粒子どうしの集合組織の状態に起因している。結晶化学的には、炭素-炭素原子間の混成軌道で与えられる結合角により、その微細構造あるいはマクロな形態についての説明がなされている。炭素・石墨材料に関する研究は周知のように古くから行われているが、最近の研究例としては、X線回折法によるカーボンブラックの微細構造<sup>1)</sup>、あるいは電子回折法にもとづく

炭素真空蒸着膜の原子配列についての詳細な研究があげられる<sup>2)~4)</sup>。特に、電子顕微鏡（以下、電顕）の分解能の向上に伴い、炭素・石墨材料の微細構造に関しての原子・分子レベルでの直接観察が行われている。また、フラーレンと呼ばれる一連の炭素クラスターが発見され、石墨及びダイヤモンドに次ぐ第3の炭素の結晶体として注目をあびている<sup>5)</sup>。

今回は丹波帯の黒色頁岩に含まれる炭質物に注目し、その微細構造について主に透過型電顕により観察した。また試料の前処理方法についても検討した。観察試料として、2種類（サンプル A, B）の黒色頁岩に含まれる炭質物を用いた。対照試料として石墨（マダガスカル産）、墨の粒子（奈良市、玄林堂提供）、及びエンジン排気ガス中の炭質物についても観察した。

## 2. 試 料

サンプル A：京都市北区西賀茂の尺八池に流入する小谷（通称、釈迦谷）の釈迦谷山三角点北方400m 付近の谷底に露出する黒色頁岩で、長さ数 mm～1 cm、幅 1～2 mm の炭化した植物片を含む。この地点の地質は井本ほか<sup>6)</sup>によれば丹波帯 I 型地層群に属するとされ、頁岩の地質時代はジュラ紀と推定される。

サンプル B：京都府北桑田郡京北町上川から北桑田郡美山町佐々里釜ヶ原に至る通称八丁林道に露出する黒色頁岩で、灰色の砥石型珪質頁岩中に厚さ数 cm 程度の地層として挟まれる。この地層は I 型地層群のチャート層の下底部に特徴的に伴われるもので、地質時代は三畳紀前期と考えられる。

## 3. 試料の前処理方法及び観察

観察に用いた炭質物は通常、珪酸塩を多く含む。これを取り除くため、フッ化水素酸水溶液（以下、HF 溶液）による溶解がよく行われる。また、炭酸塩を含む場合、塩化水素水溶液（以下、HCl 溶液）により溶解し除去している。以上の前処理方法が本試料の高分解能電顕観察に適切であるかどうかについてまず検討した。

### 3.1 前処理方法

高分解能電顕観察用の試料を得るため、1) 未処理（乳鉢による粉碎のみ）、2) HF 溶液（47% 及び 20%）による処理、3) HF 溶液（47%）と HCl 溶液（35%）による処理、の 3 通りについて比較検討した。

2) の方法では、粉碎した試料をテフロンシャーレに入れ、HF 溶液と共に 70～80℃ に設定した市販のホットプレートで、かくはんしながら約 2 時間加熱溶解した。その後、蒸留水で洗浄、乾燥した。3) の方法では、テフロンシャーレに入れた試料に、HF と HCl 溶液を入れて同様に加熱溶解した。残留物に 10% HCl 溶液を加え、さらに約 2 時間加熱後、試料を洗浄、乾燥した。

### 3.2 観察方法

高分解能電顕による観察を行う前に、前処理した試料を十分に粉碎し均一な配向状態を得た後、粉末 X 線回折法による測定を行い試料の平均的な結晶構造を調べた。高分解能電顕によ

る観察では、試料をメノウ乳鉢でさらに粉碎の後、エチルアルコールで懸濁し、その上澄み液をカーボンマイクログリッド上にすくい検鏡試料とした。特に、未処理の場合、懸濁後十分に静置し液表面に浮遊する粒子のみをすくった。観察にはJEM-2000EX（加速電圧200kV）を用い直接倍率40～50万倍で行った。また、試料の極めて薄い部分（20nm 以下）を観察対象とし、最適不足焦点量（本装置では、約70nm）で撮影した。この結像条件下では、石墨構造における（002）結晶格子像は黒い縞となって観察される。

#### 4. 実験結果

図1a はサンプル A の未処理の場合、図1b は HF（47％）と HCl（35％）溶液による処理の場合の粉末 X 線回折図形を示す。図1a の中の矢印で示した回折線ピークは、主に珪酸塩と炭

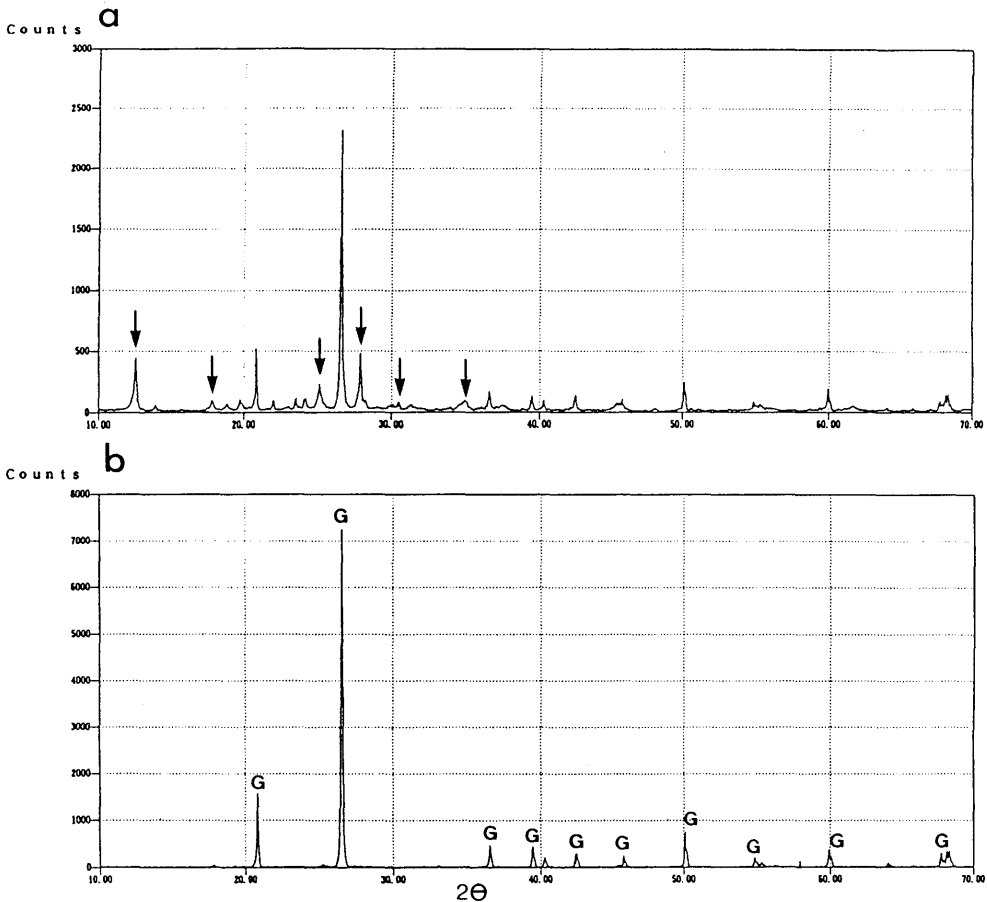


図1 aはサンプル A（釈迦谷産）の未処理の場合、bは HF（47％）と HCl（35％）溶液による処理の場合の粉末 X 線回折図形を示す。HF と HCl 溶液による処理を行うと、b の G で示す石墨の結晶構造にはば一致するピークだけが残る。

酸塩によるもので、炭質物以外の成分も多く含まれていることがわかる。HF と HCl 溶液による処理を行うと、図1b の G で示す石墨の結晶構造にほぼ一致するピークだけが残る。以上より、HF 及び HCl 溶液による処理で珪酸塩と炭酸塩は除去されていることがわかる。

図2a, b は、試料の前処理方法について比較検討した結果で、各々20%及び47%の HF 溶液で前処理をしたサンプル A の電顕像である。また、図3a, b には未処理及び47% HF 溶液による前処理をした石墨試料の電顕像を示す。図2a, 3a に示すように未処理あるいは HF 溶液の濃度が20%以下のとき、結晶格子像が明瞭に観察された。図2b, 図3b のように HF 溶液の濃

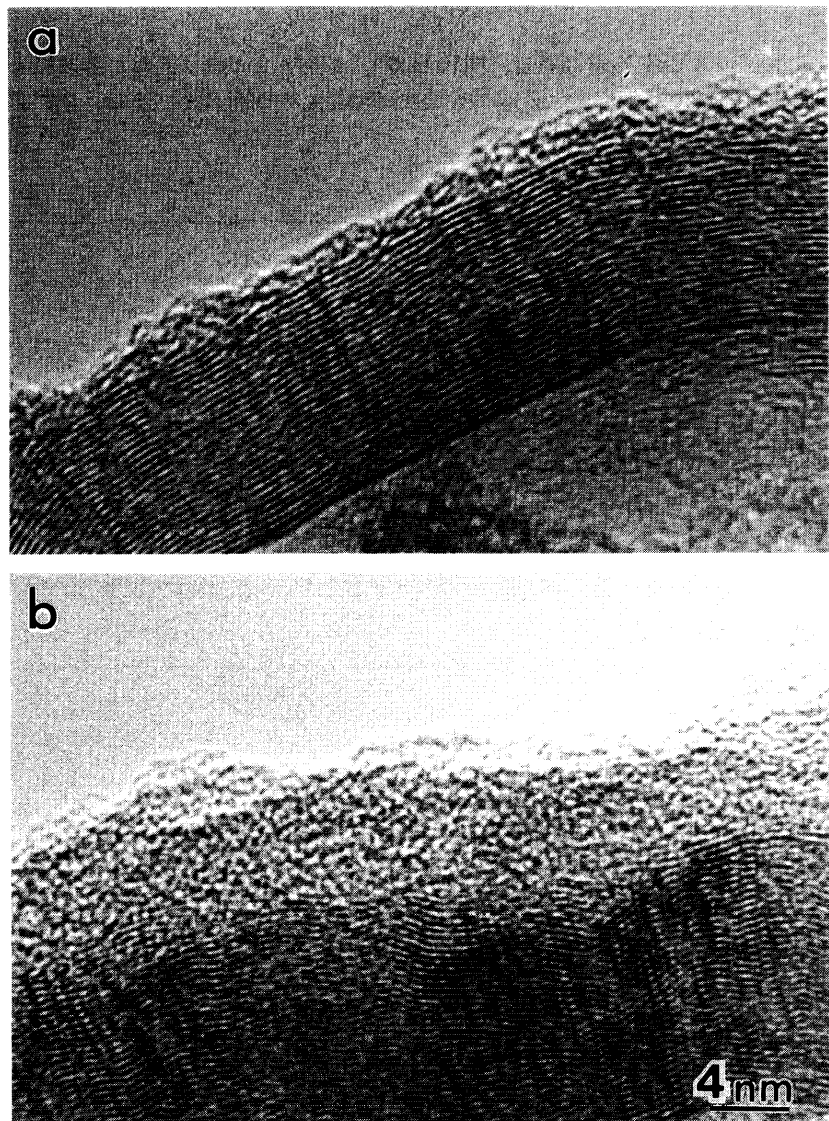


図2 試料の前処理方法について比較検討した結果で、a, b は各々20%及び47%の HF 溶液で処理したサンプル A（釈迦谷産）の高分解能電顕像である。

度が高いと、結晶格子像に乱れが観察された。また、この場合試料は電子ビーム照射による劣化を受けやすく観察が困難となる場合が多かった。

図4a, bに20%HF 溶液による前処理で得た、サンプル A の典型的な高分解能電顕像と電子回折像を示す。例えば、図中の矢印 A の部分では約0.34nm の周期間隔で層状配列が見られ、これは六方晶系に属する石墨構造の(002) 結晶格子面の周期に一致する。また、B の部分では(002) 格子面が同心円状に配列し、その中心部分を除いて結晶化が進んでいることがわかる。図4bの広い領域からとった電子回折像はデバイ・シェラーリングを示し、試料全体がかなり結晶化していることがわかる。図5a, bには未処理のサンプル A で観察された特徴的な形状

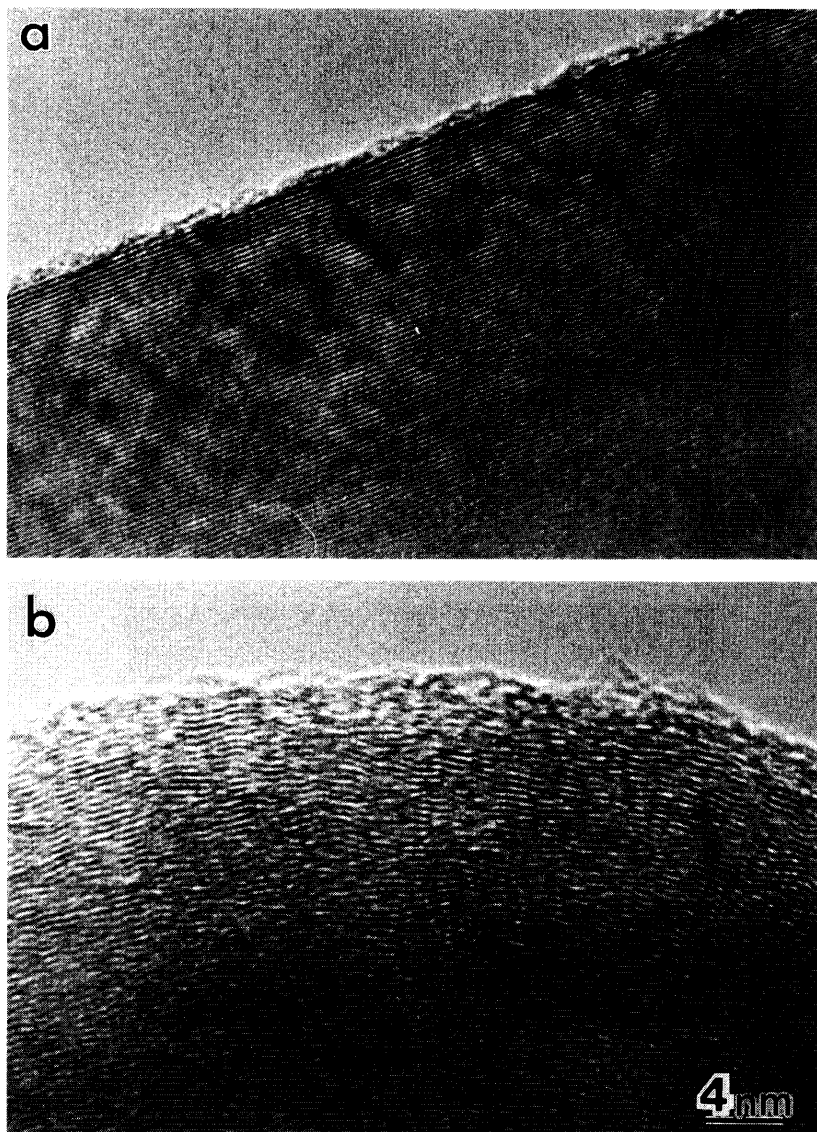


図3 未処理(a)及び47%HF 溶液(b)による前処理をした石墨試料の電顕像。

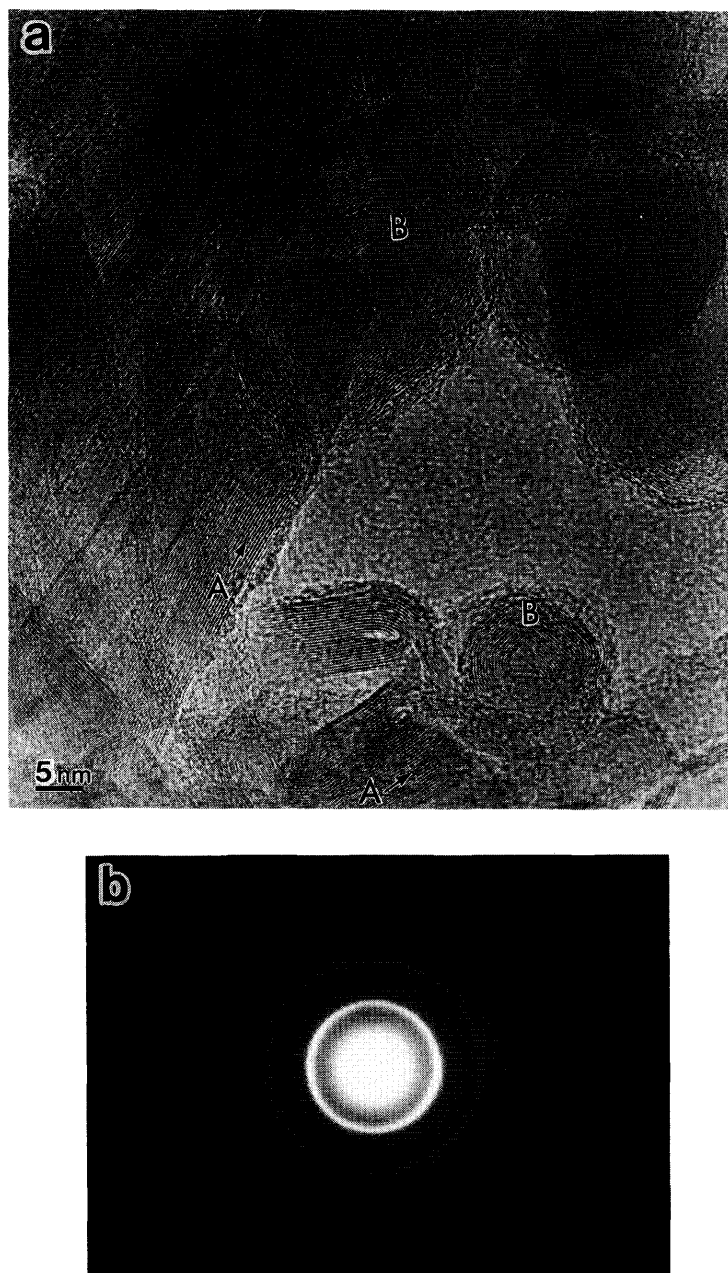


図4 20%HF溶液による前処理で得た、サンプルA（釈迦谷産）の典型的な高分解能電顕像(a)と電子回折像(b)を示す。図中の矢印Aの約0.34nmの周期で石墨構造の(002)結晶格子面に一致する。また、Bでは(002)格子面が同心円状に配列し結晶化が進んでいる。

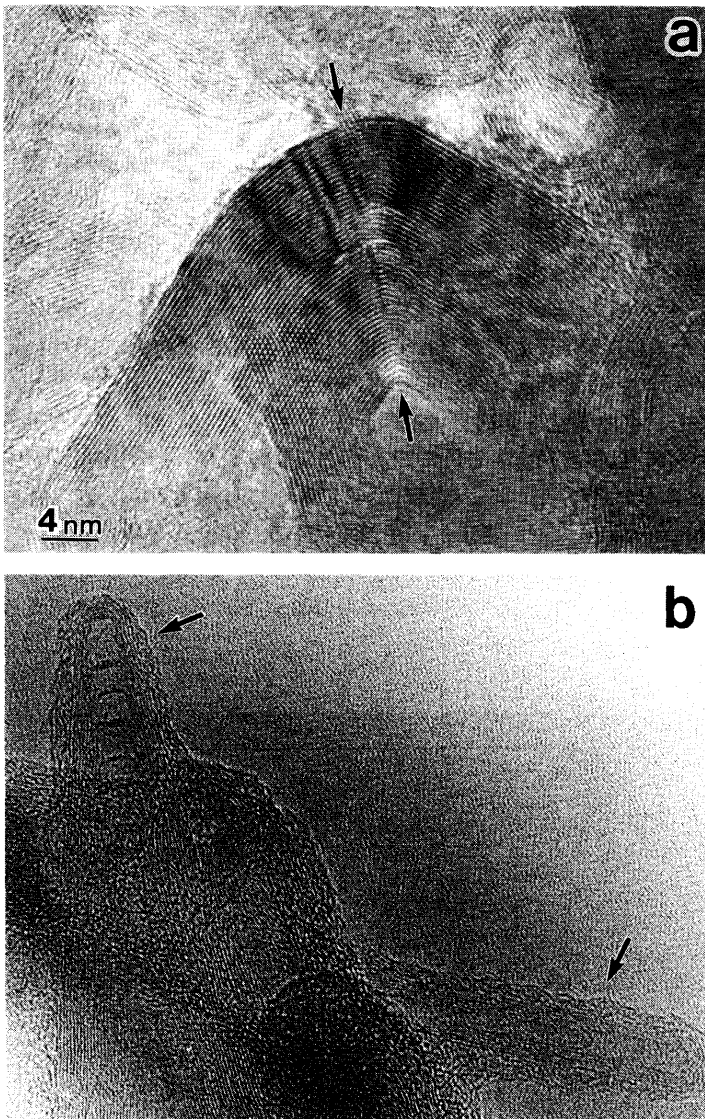


図5 a, bは未処理のサンプル A（釈迦谷産）で観察された特徴的な形状を示す。aの矢印部分では格子縞が湾曲し、この部分を境に層状構造が折れ曲がっている。b印の矢印は、球状粒子が偏平化しながら成長し結晶化していく過程で観察される。

を示す。図5aの矢印部分では格子縞が湾曲し、この部分を境に層状構造が折れ曲がっていることがわかる。図5bの矢印は、球状粒子が偏平化しながら成長し結晶化していく過程で観察されるものである。

図6に未処理のサンプル B の電顕像を示す。図6では結晶格子像は観察されず、矢印 A で示すように粒子の外殻部分が黒いコントラストを示し、内部が空洞化しているのがわかる。電

子回折像でも鋭い回折斑点は見られず、試料はあまり結晶化していないと判断される。しかし、電子回折像では面間隔0.34nm 付近に相当のブロードなピークがみられた。これは短距離的には規則性がみられ、石墨結晶への結晶化の一過程を示している。

図7a, bに、対照試料として、墨の粒子及びエンジン排気ガス中の炭素粒子の高分解電顕像を示す。墨の粒子は直径20nm, 排気ガス中の炭質物は直径10~30nm の球状粒子で、格子像は不明瞭であり、電子回折像からも非晶質と判断された。

## 5. 考 察

HF と HCl 溶液による前処理をした試料では、珪酸塩および炭酸塩が除去されていることが、粉末 X 線回折法により確認できたが、炭質物の回折線ピークについては大きな変化はみられなかった。しかし、高分解能電顕観察の結果、HF 溶液の濃度が高くなると明らかに乱れた結晶格子像が観察された。最も安定とされている石墨においても、47% HF 溶液による前処理では、図3bにみられるように化学反応による結晶格子の乱れが観察された。以上より、前処理に用いる HF 溶液の濃度は20%以下が望ましいことがわかる。また、炭質物が十分に結晶化していない程、HF, HCl 溶液による試料劣化が大きい。従って、炭質物の高分解能電顕観察をするには、試料は未処理のままで、電子回折像により確認しながら、炭質物のみを検鏡するのが望ましい。

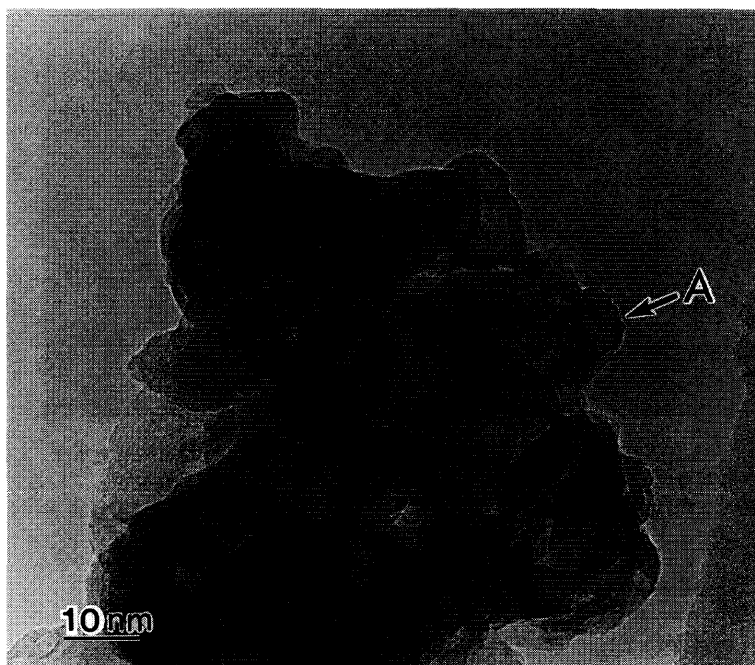


図6 未処理のサンプル B (八丁産) の電顕像。結晶格子像は観察されず、矢印 A で示すように粒子の外殻部分が黒いコントラストを示し、内部が空洞化しているのがわかる。

サンプル B では格子像はほとんど認められず、非晶質とみなしうる組織を示した。これに対し、サンプル A の炭質物では、石墨にみられる (002) 面の格子像に類似した組織を示すが、それらの結晶格子は曲折したり、指紋状の形態をもち、非晶質から石墨へと結晶化する過程における中間的な段階を示すものと考えられる。こうした炭質物の組織の変化は、泥質岩の続成-変成過程を示す指標となりうる<sup>7)</sup>。

図7a, b に示した墨の粒子及び、エンジンの排気ガス粒子では、いずれもほぼ球状の非晶質構造を示したが、これは急冷により生成したためで、熱力学的には非平衡状態で凝集したと考

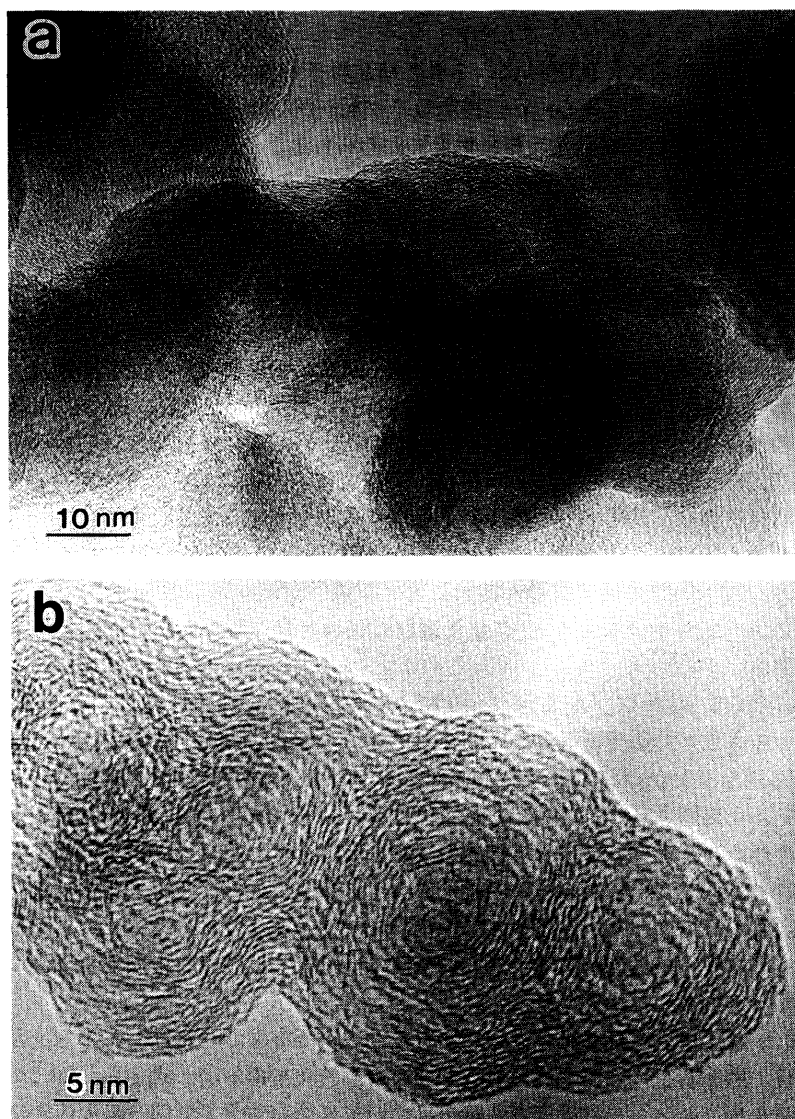


図7 対照試料として観察した墨の粒子(a)及びエンジン排気ガス中の炭素粒子(b)の高分解能電顕像。

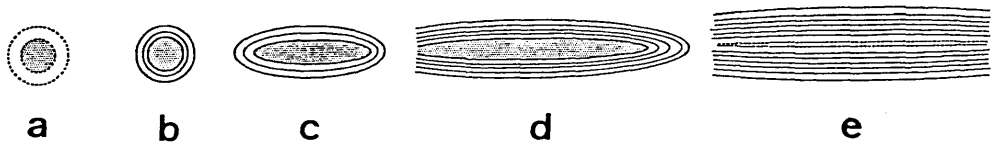


図8 黒色頁岩に含まれる炭質物の続成－変成過程における構造変化の過程を模式的に示す。aで示す球状の炭素集合体を出発物質と仮定している。

えられる。しかし、形状的には図4aにみられる結晶粒子と似ており、特に図7bのエンジン排気ガス中の粒子は、部分的に同心円状に炭素粒子が規則的に集合しており、その形状はサンプルAにみられる同心円状の構造との間に類似性がみられる。

図4aの矢印Aにおける炭素原子の結合は、 $sp^2$ 混成軌道で説明できる石墨結晶のC軸に垂直な格子面での結合と同じであり、また図5aの矢印で示す折れ曲がった部分は $sp^3$ 混成軌道を部分的に含み、炭素－炭素結合角の105度に対応する。

図4、5の観察結果より、サンプルAはドーナツ型の形状を持つと考えられる。地層に含まれる炭質物の続成－変成過程における構造変化として、球状の炭素集合体を出発物質と仮定した場合に、次の過程が考えられる。その様子を図8に模式的に示す。この図は、初期の球状炭素集合体（図8a）、それを中心に同心円状に結晶化の進行（図8b）、同時に圧密条件下での球状粒子の偏平化（図8c）、さらに圧密または偏圧下での異方性の大きい石墨構造への結晶化（図8d、e）、の5段階を示している。また、伸びた粒子の先端の炭素－炭素結合は $sp^3$ 混成軌道による結合を含み、外部からの炭素原子を取り込みやすくなっている。結晶化の進んだ試料で針状晶が多く観察されるのはこのためである。図5bは成長の一過程を示すもので図8cの段階に相当し、粒子内部の層状構造が積層していく様子がわかる。図5bの矢印は、最近注目をあびているカーボンナノチューブ<sup>8)</sup>の成長過程にもみられ、その類似性と内部構造については検討中である。

地質時代については、サンプルAがジュラ紀、サンプルBが三畳紀と考えられるところから、もし炭質物の結晶化が経過時間の長さに依存しているとすれば、結晶化の程度は当然、サンプルBの方が進行していなければならない。ところが今回の検討ではサンプルAがより結晶化が進行していると判断された。このことは、黒色頁岩中の炭質物の結晶化の程度を検討する際に、炭質物の起源や、炭質物を含む堆積物の続成－変成過程における埋没深度の差異、花こう岩類の貫入による接触変成作用の地域的な差異などの影響について考慮することの必要性を示唆している。しかし少なくとも丹波帯の黒色頁岩に含まれる炭質物の結晶化度に差異が認められることは、炭質物の微細構造の観察が、黒色頁岩の続成－変成過程の段階を検討する上で有効な指標となりうるものと期待される。

本研究は、平成4年度教育研究学内特別経費による援助を受け行われたことを付記する。  
謝辞：釈迦谷、黒色頁岩については京都市安詳寺中学校教諭田中功一氏から、墨については株式会社玄林堂から、エンジンの排気ガス粒子については徳島大学工学部三輪恵氏から提供していただいた。記して感謝する。

# 引用文献

- 1) 詳しくは, “カーボンブラック” J. B. Donnet, A. Voet 共著 (講談社サイエンティフィック), 及び“炭  
素材料工学” 稲垣道夫著 (日刊工業新聞社)
- 2) J. KAKINOKI, Acta Cryst. **18**, 578 (1965)
- 3) S. IJIMA, J.Cryst. Growth, **50**, 657 (1980)
- 4) S. IJIMA, J.Phys. Chem. **91**, 3466 (1987)
- 5) H. W. KROTO, J. R. HEATH, S. C. O'BRIEN, R. F. CURL, R. E. SMALLEY, Nature, **318**, 162 (1985)
- 6) 井本伸広, 清水大吉郎, 武蔵野 実, 石田志朗, 地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質  
調査所, 84p (1989)
- 7) 大島智子, 田崎和江, 高須 晃, 地質学雑誌, 99巻, 2号, 91p (1993)
- 8) S. IJIMA, Nature, **354**, 56 (1991)