

地球表層の微細非晶物質とは何か

丸茂克美¹⁾

1. はじめに

我々の身の回りにある岩石, 例えば花崗閃緑岩や結晶片岩は, 石英, 長石, 雲母, 角閃石などの造岩鉱物と呼ばれる結晶質物質の集合体です。しかし, 堆積物や土壌はこのような造岩鉱物のみから成る単純な系ではありません。確かに堆積物や土壌の中には, 細粒の石英, 長石, 雲母や角閃石などの造岩鉱物が含まれています。しかしこうした造岩鉱物は, 堆積物や土壌の構成要素の一部であり, その他にも光学顕微鏡では同定できないほど微細な粒子が多量(数10%程度)に含まれます。こうした粒子で粒径が2 μm以下のものは便宜上粘土鉱物や土壌コロイドと呼ばれます。

粘土鉱物や土壌コロイドの中には, イライトやクロライトといった, 層状ケイ酸塩鉱物の極微細な粒子が含まれています。こうしたイライトやクロライトは, 後背地の岩石が熱水変質や風化・粘土化する過程や, 後背地から運搬される際に生成し, 堆積物や土壌として堆積したものです。こうした運搬・堆積過程において, イライトやクロライトの粒子は摩耗され, 各層が剥がれて, 薄いフィルム状(いわゆる二次元結晶)になってしまいます。また, 粘土鉱物や土壌コロイドの中には, 鉄やアルミニウムの水和酸化物や, アロフェンやイモゴライトといった特殊なケイ酸塩鉱物も含まれています(第1図)。

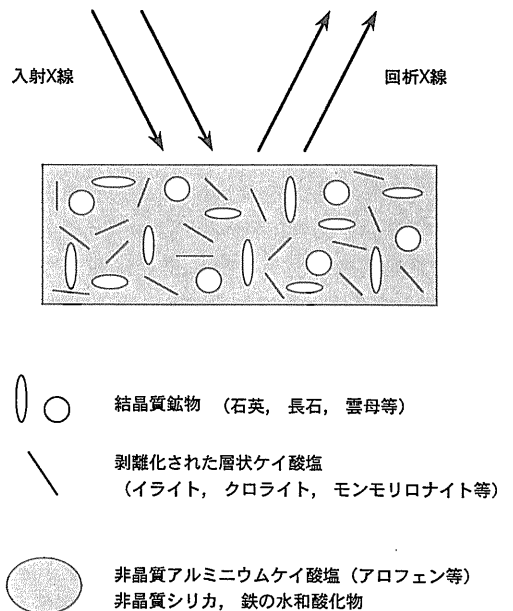
こうした粘土鉱物や土壌コロイドに含まれる鉱物は, X線回折をしても回折ピークがほとんど得られず(X-ray amorphous), 同定が困難であるため, あまり地球科学者の研究対象にはされませんでした。しかし, これらの鉱物は微細であるがゆえに比表面積が著しく大きく, 通常の造岩鉱物からは予測できないような, 表面活性を持ち, 堆積物や土壌のイオン交換能などの特性を支配していると考えられ

ます。

小論ではこうしたX-ray amorphousと呼ばれている鉱物を, 便宜上, 非晶質物質として扱い, その概要を述べてみます。なお, ここで触れる非晶質物質は, 粘土鉱物や土壌コロイドに含まれる無機系非晶質物質のごく一部であり, 我々がまだ十分認識できていない無機系非晶質物質や有機系非晶質物質(例えばフミンなど)は無数にあるはずで

2. 層状ケイ酸塩鉱物の摩耗・堆積過程で形成される微細非晶質物質

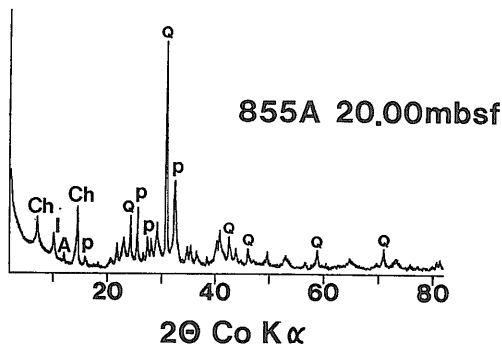
ここではまず, 細粒堆積物に含まれる非晶質物質の存在を認識するため, カナダ・バンクーバー島沖合いのファンデフカ海嶺上に位置するミドルバレー海底熱水系の海底表層部(深度20 m)から得られた,



第1図 海底堆積物を構成する物質とその粉末X線回折

1) 地質調査所 国際協力室

キーワード: 非晶質物質, 堆積物, 土壌, 鉄水和酸化物, アロフェン, イモゴライト, 表面活性, 比表面積



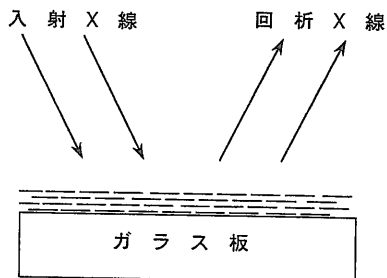
第2図 ミドルバレー海底熱水系から得られた、海底表層堆積物(表面から20 m下)の粘土分の粉末X線回折(XRD)パターン。コバルト管球を使用。
Q: 石英, p: 長石, A: 角閃石, I: イライト, Ch: クロライト

細粒堆積物(シルト質粘土)の粘土分(粒径が2 μm以下の粒子分)のX線回折(XRD)結果を紹介しませぬ(第2図)。

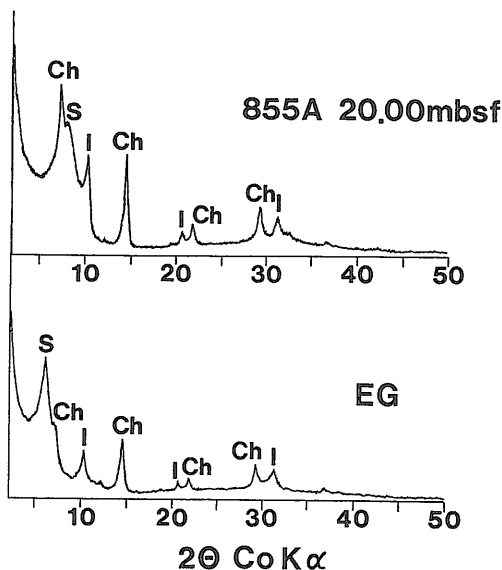
第2図には、石英(Q)や長石(p)、そしてイライト(I)やクロライト(Ch)に特徴的なXRDピークが表示されていますが、イライトやクロライトの底面反射のピーク強度は、石英の(100)のピーク強度に比べ、著しく弱いことがわかります。一方、イライトやクロライトの底面反射以外の(hkl)ピーク(いわゆるプリズム反射)に起因すると考えられる、左右非対称のベースライン(低角側は傾きが急だが、高角側は緩やか)の盛り上がり、42度前後に見られます。しかしこれらを個々のピークに分離することはできません。

この試料を第3図のように、ガラス板上に塗布して定方位処理し、イライトやクロライトなどの層状ケイ酸塩鉱物をガラス板に平行に並べてしまえば、それらの底面反射を強調することが可能です(第4図)。第4図のイライトやクロライトの底面反射の特徴は、それらが太く、対称形であることです。この特徴はイライトやクロライトが、あまり層の積み重なりがない、薄いフィルム状であることに起因します。

イライトやクロライトの粉末X線回折における(hkl)反射が非対称な帯のようになること、そして定方位処理を施すと太く、対称形な底面反射が得られることは、b軸以外に、a軸の方向にも不規則な変位が起り、結晶の3次元の規則性が失われ、2次元にしか広がりのない結晶に変化してしまっ



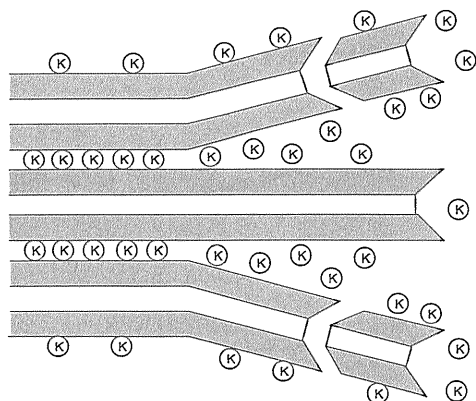
第3図 イライトやクロライトなどの層状ケイ酸塩鉱物をガラス板に平行に並べて得られる、回折X線



第4図 ミドルバレー海底熱水系から得られた、海底表層堆積物(表面から20 m下)の粘土分の定方位X線回折(XRD)パターン。I: イライト, Ch: クロライト, S: モンモリロナイト

ことを示唆しています。イライトのような層状ケイ酸塩鉱物は、ケイ素(一部はアルミニウム)と酸素からなる四面体が網状に二次元的に広がったシート(四面体シート)と、アルミニウムなどの金属元素と水酸基からなる八面体が網状に二次元的に広がったシート(八面体シート)、そしてこれらのシートの間の層間カリウムイオンとが積み重なって、三次元的な層状構造を持っていますが、これらのシートが剥がれてしまうと、このような2次元な結晶になってしまうと考えられます(第5図)。

薄膜化したイライトを透過型分析電子顕微鏡で観察・分析すると、本来の雲母とは異なる化学組成を有することがわかります。写真1と第6図は、ミ



第5図 イライトが薄膜化し、層間のカリウムが抜け出し、モンモリロナイトのようになっていく様子

ドルバレーの細粒堆積物に含まれる薄膜化したイライトの電子顕微鏡写真と、エネルギー分散型X線分析装置による、スポット化学分析結果(EDS スペクトル)です。このEDS スペクトルにおいて、アルミニウムやカリウムのピーク強度が、イライト本来のそれらより著しく小さくなり、粒子の周辺部ではカリウムがほとんど検出できなくなっています(写真1のスポット1)。これはこのイライトが薄膜化し、周辺部ほどカリウムが抜け出してしまっているためです(第5図)。

また、この試料からは、有意の鉄が検出されていますが(例えば写真1のスポット2)、その含有量は第6図に示すように、一つの薄膜化したイライト粒子の各スポットでまちまちです。この鉄は薄膜化したイライト粒子の構造内部に存在するのではなく、おそらく薄膜化により活性化したイライトの表面に付着する、酸化・水酸化鉄によるものでしょう。溶液のpHが5~7では、鉄の酸化水合物は正に帯電しており、薄膜化・活性化したイライト表面は負に帯電しているため、両者は容易に結びついてしまいます。なお、このように、酸化・水酸化鉄が鉱物表面に付着してしまうと、鉱物本来のX線反射ピークはさらに減衰してしまい、X線回折がより困難となります(本特集号の児玉による報告を参照)。

この試料に多量のイライトやクロライト、そしてスメクタイトが存在することは、熱分析(TG-DTA)結果からも予測されます(第7図)。こうした層状ケイ酸塩鉱物を500°C以上に加熱すると構造水

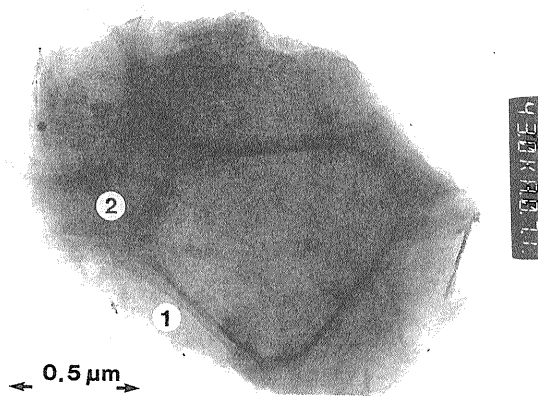
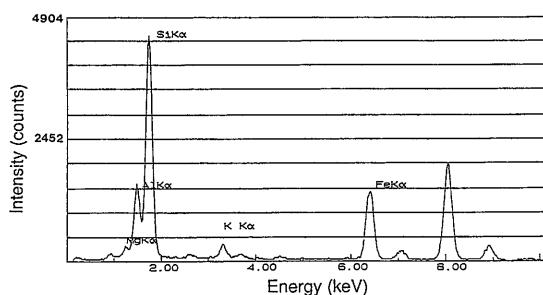
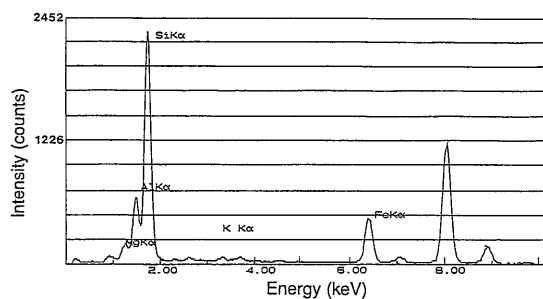
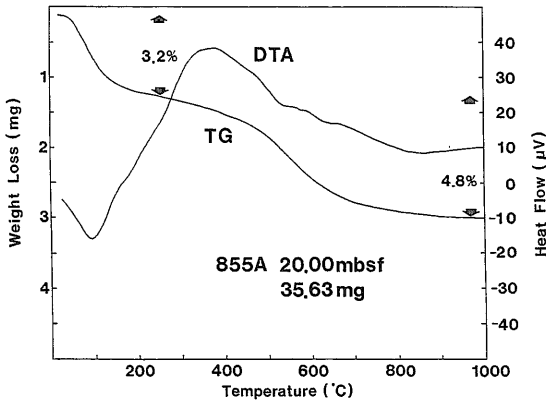


写真1 ミドルバレーの細粒堆積物に含まれる薄膜化したイライトの電子顕微鏡写真



第6図 ミドルバレーの細粒堆積物に含まれる薄膜化したイライトのEDS スペクトル。上の図は鉄とカリウム含有量の少ない部分(写真1のスポット1)。下の図は鉄とカリウム含有量の多い部分(写真1のスポット2)。

の脱水が起きるため、その脱水量からイライトやクロライト、スメクタイトの構造水(アルミニウムやマグネシウム、鉄などの金属元素と結合している、八面体シートの水酸基を起源とする水)の総量(ただし個々の鉱物の存在量は未定)を見積もることが可能です。またスメクタイトは常温~300°Cまでの加熱により層間水が脱水するので、その脱水量により、スメクタイトの存在量(実際にはイライトやク

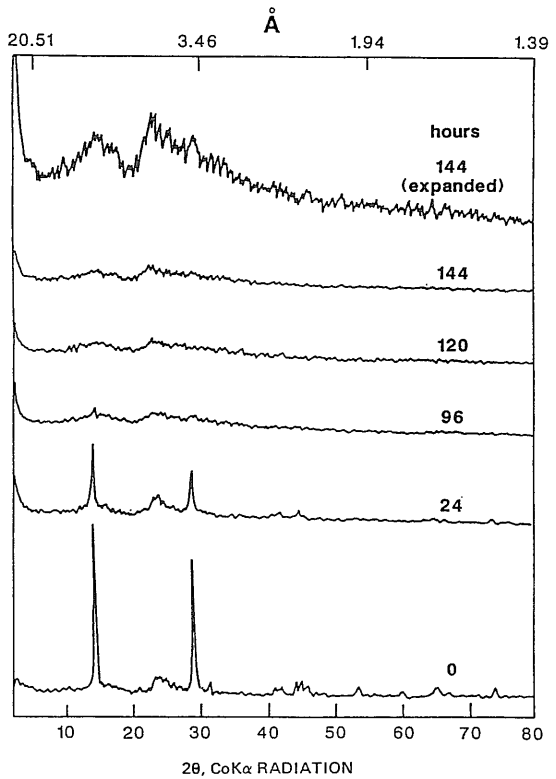


第7図 ミドルバレー海底熱水系から得られた、海底表層堆積物(表面から20 m下)の粘土分の熱分析(TG-DTA)結果

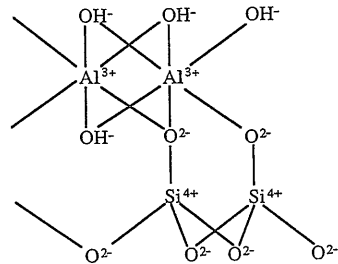
ロライトも剥離されると多量の吸着水を持つようになるので、それらの量も加算される)を予測することもできます。第7図に示した熱分析結果から、これらの層間水(プラス吸着水)と構造水の脱水による減量は、それぞれ3.2%, 4.8%と見積もられます。この結果は、少なくとも数10%のオーダーのイライトやクロライト、ス멕タイトが試料中に含まれることを示唆しています。

こうした天然における層状ケイ酸塩鉱物の摩耗、剥離化は実験室で再現することも可能です。Kodama et al. (1989)は、カオリナイトをメノウ乳鉢で96時間摩砕し、X線回折パターンを調べた結果、X線回折パターンを示さなくなってしまう(第8図)ことを明らかにしました。このように、剥離化したカオリナイトは、本来の結晶構造を2次元的には保持しているはずですが、3次元の厚みがないため(3次元結晶から2次元結晶への変化)、X線回折が困難で、容易にその存在を認識することができません。

また、このように薄膜化したカオリナイトは、比表面積が著しく増大すると同時に、電荷のバランスを保てないため、大きな表面活性を有するはずで。おそらくカオリナイトのケイ酸塩層に垂直な断面では、四面体シートの酸素イオンの結合相手であるSi⁴⁺が外側には欠けているために、電荷が中和していない酸素イオンが存在するでしょう(第9図)。この酸素は余った負電荷を持っているため、弱酸性の溶液に溶かした場合、溶液中のH⁺、あるいは他の陽イオンを引き付けることができる。H⁺を引き付けて生じたOH基は、溶液のpHが増加すると再び溶液にH⁺を放出して負の電荷を生じ、イオン交換性を示す。



第8図 カオリナイトをメノウ乳鉢で96時間摩砕した後の、X線回折パターン(Kodama et al., 1989)



第9図 薄膜化したカオリナイトの破壊電子価。四面体シートの酸素イオンの結合相手であるSi⁴⁺が外側には欠けているために、電荷が中和していない酸素イオンが存在する。この酸素は余った負電荷を持っているため、弱酸性の溶液に溶かした場合、溶液中のH⁺、あるいは他の陽イオンを引き付けることができる。H⁺を引き付けて生じたOH基は、溶液のpHが増加すると再び溶液にH⁺を放出して負の電荷を生じ、イオン交換性を示す。

付けることができます(破壊電子価, 前野, 1993)。H⁺を引き付けて生じたOH基は、溶液のpHが増加すると再び溶液にH⁺を放出して負の電荷を生じ、イオン交換性を示すこととなります。こ

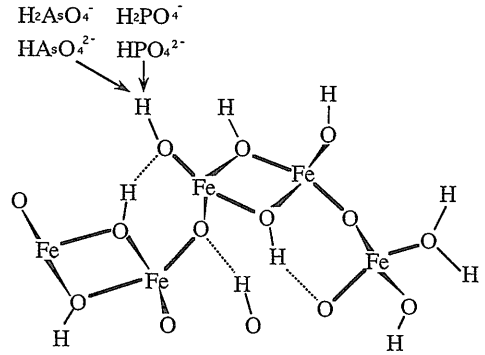
のイオン交換能は、層状ケイ酸塩鉱物の摩耗度が增加するほど増大します。カオリナイトやパイロフィライト、タルクなどは、通常ほとんど陽イオン交換能を持ちませんが、長時間摩砕を続けることにより、陽イオン交換能が150~200ミリ当量/100gにも達します(前野, 1993)。

3. 鉄が地球表層で沈澱する過程で形成される微細非晶物質

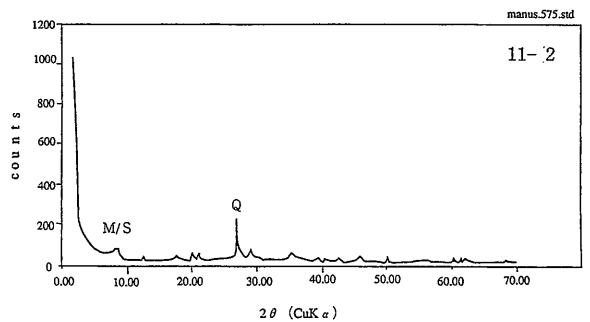
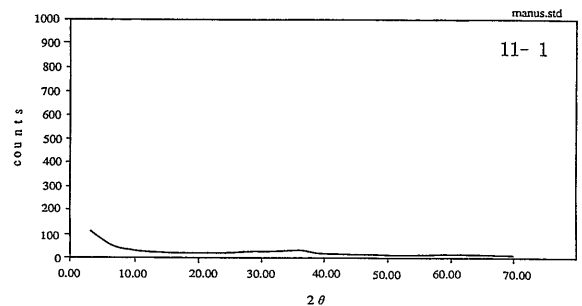
我々がよく見かける関東ロームは“赤土”として知られていますが、こうしたロームの色を発現している物質が、主に、鉄の酸化物・水和酸化物です。比較的還元状態にある堆積物の中では、鉄は主に2価として地下水や間隙水中に溶在していますが、地表近くの酸化的環境では酸化されて3価となり、非晶質な水和酸化物として沈澱し、フェリハイドライト($\text{Fe}_5\text{HO}_84\text{H}_2\text{O}$)からゲータイト($\alpha\text{-FeOOH}$)や、レピドクロサイト($\gamma\text{-FeOOH}$)、あるいはヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)やマグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に変化していきます(岡崎・佐藤, 1989)。

これらのうち、非晶質な鉄水和酸化物は、比表面積が400~600 m^2/g ときわめて大きく、その表面には-OHや -OH_2 が露出しています。こうしたイオン交換基はゲータイトやレピドクロサイトにもあります。この-OHや -OH_2 は溶液中の H_2^+ あるいは OH^- を受け入れて、あるいは放出して帯電し、イオン交換基を形成しています(第10図)。これらのイオン交換基は、溶液のpHによって荷電が変化する変異荷電特性を示します。例えばOHの一部は溶液中の H^+ を受け入れて OH_2^+ となるサイトで、pH5~7の間隙水のもとでは正電荷を提供し、リン酸イオンなどの陰イオンと結び付くことができます。また、このサイトは、ヒ素、セレン、モリブデンのように酸素を配位して酸素酸イオンを形成する重金属イオンに対しても親和性が高いことが知られています(岡崎, 佐藤, 1989)。

非晶質な鉄水和酸化物やゲータイトは、海底堆積物やロームに含まれています。また、最近、地球科学者の注目を集めている海底熱水系の熱水プルームの主成分も、こうした鉄水和酸化物であると考えられています。熱水プルームに含まれる鉄水和酸化物は、海水から燐やヒ素、レアアースを吸着してお



第10図 ゲータイトの-OHの一部は、溶液中の H^+ を受け入れて OH_2^+ となるサイトで、リン酸イオンやヒ素などの酸素酸イオンなどの陰イオンと結び付く。



第11図 マナス海底熱水系に産する、非晶質な鉄水和酸化物を主体とする堆積物の粉末X線回折結果(第11-1図)と、この試料に、北海道南白老バライト鉱床産の熱水性粘土を65%(重量比)混ぜた時の粉末X線回折結果(第11-2図)。M/Sはマイカ/モンモリロナイト混合層鉱物、Qは石英

り、その吸着量は海水の化学組成を議論する上で、無視できない数字であるとされています(German et al., 1990)。なお、熱水プルームに含まれる非晶質鉄水和酸化物については、別の丸茂の報告(本特集号, p. 50-56)で詳細を述べていますので、ここでは省略します。

海底熱水鉱床や温泉地帯に産する、鉄に富んだ赤

褐色の堆積物や、関東ロームのような堆積物に含まれる、非晶質な鉄水和酸化物やゲータイト、そしてマグヘマイトは粉末X線回折にとって厄介な存在です。なぜならば、こうした非晶質、あるいは結晶度の低い鉄鉱物が、他のケイ酸塩鉱物の回折X線を吸収してしまうからです。また、上述したように、薄膜化した層状ケイ酸塩鉱物の表面に、非晶質な鉄水和酸化物やゲータイトが付着・コーティングしてしまうと、鉱物本来の回折X線が十分に得られません。

第11-1図は南太平洋のマヌス海底熱水系に産する、非晶質な鉄水和酸化物を主体とする堆積物の粉末X線回折結果です。この堆積物には少量の結晶質鉱物(長石や粘土鉱物)が含まれることが分析電子顕微鏡観察・分析により確認されていますが、それらのX線ピークはまったく検出されません。実際、この試料に、北海道南白老パライト鉱床産の熱水性粘土(マイカ/モンモリロナイト混合層鉱物を主体とし、石英を数%含むもの)を65%(重量比)混ぜて粉末X線回折結果を試みても、マイカ/モンモリロナイト混合層鉱物(M/S)や石英(Q)の回折ピークは僅かしか検出されてません(第11-2図)。この結果は、非晶質な鉄水和酸化物を含む試料の粉末X線回折が容易でないことを示すものです。

4. 火山噴出物の風化・変質で形成される微細非晶質物質

鹿沼土として、園芸センターなどで市販されている軽石は、赤城火山中央火口丘活動期(更新世末)の降下軽石ですが(鈴木, 1990), この軽石の一部は、すでにアロフェンやイモゴライトといった非晶質、準晶質の含水アルミニウムケイ酸塩によって交代されています。鹿沼土を2%の Na_2CO_3 で処理した場合、酸性(pH3~4)とアルカリ性(pH10~11)のいずれの溶液でも分散するものと、酸性の条件下でのみ分散するものとに分けられます。このうち、酸性溶液でのみ分散するものがイモゴライトであり、酸性、アルカリ性どちらの溶液でも分散するのがアロフェンです。

アロフェンという名称は従来、“天然の非晶質アルミニウムケイ酸塩の総称”として用いられてきました。しかし、現在、多くのアロフェンの研究者

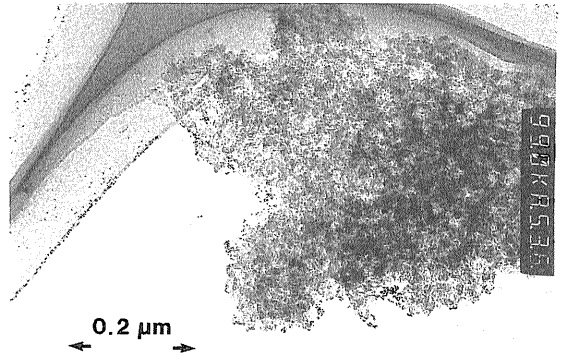
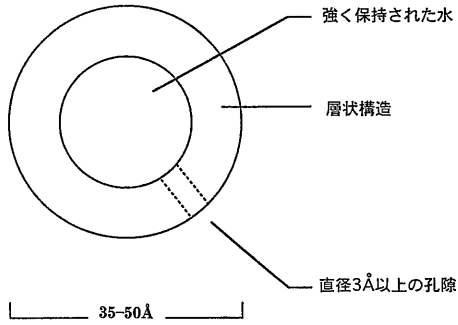


写真2 栃木県鹿沼市産の鹿沼軽石層に含まれるアロフェンの透過型電子顕微鏡写真

は、アロフェンをこのように単に”天然の非晶質アルミニウムケイ酸塩の総称”とは考えてはなりません。なぜならば、どのアロフェンも、きわめて幅広いX線回折ピークを、11~15 Å(オングストローム), 3~4 Å付近に持つからです。また、アロフェンの化学組成もけっして大きなばらつきを有するものではなく、Si/Alモル比は0.65~1, また、 H_2O モル比は1.25~1.5とかなり狭い範囲にあります。アロフェンに化学組成の異なる様々な天然の非晶質アルミニウムケイ酸塩が含まれるなら、それは化学組成にも反映されるはずですが。

透過型電子顕微鏡を用いて栃木県鹿沼市産のアロフェン(鹿沼降下軽石に含まれるもの)を観察すると、直径35~50 Åの円環が多数観察されます(写真2)。粒子の配向にかかわらず円環状の透過像を与えるのは、粒子が中空状の物質である証拠です。また、Van der Gaast et al. (1985)は、異なる相対湿度の下でアロフェン質粘土の小角X線回折を行い、それらが粒径約50 Åの回折単位からなることを示しました。こうした事実から、アロフェンは真空下で直径35~50 Åの中空の球状粒子であると考えられます。また、脱気したアロフェンの密度は、水に浸すことにより増加しますが、これは第12図に示すように、球状粒子の壁面に水分子が入り出ることができるような孔が空いているためであると解釈されています(Wada and Wada, 1977)。なお、鹿沼土が園芸用に活用されるのは、こうしたアロフェンが多量の吸着水を有し、保水性にすぐれているためでしょう。

イモゴライトは、熊本県球磨郡上村のガラス質黒



第12図 アロフェンの直径35~50Å中空球状粒子のモデル

ボク土のイモゴ層より発見され命名されました(Yoshinaga and Aomine, 1962). イモゴライトの Si/Al モル比の範囲は0.52~0.57(Wada and Yoshinaga, 1969)で、アロフェンのそれよりさらに狭く、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の組成に近いものです。さらに、イモゴライトの X 線回折では、12~20 Å, 7.8~8 Å, 及び5.5~5.6 Å 付近に強い反射ピークが認められますが、これらの回折ピークは、アロフェンのものに比べ明らかにシャープなものです。このことは、イモゴライトがアロフェンのような非晶質ではなく、準晶質物質であることを示しています。

また、イモゴライトを透過型電子顕微鏡下で観察すると、直径約20 Å、長さ数 μm(ミクロンメートル)の繊維状で(写真3)、樹脂に包埋した繊維の断面は、外径18ないし22 Å の円環です(Wada et al., 1970)。こうした電子顕微鏡による知見は、イモゴライトの構造を解明する上できわめて有益です。Cradwick et al. (1972)が電子顕微鏡によって得られた情報に基づいて提案した、イモゴライトの構造は、一枚のアルミニウム八面体シートが、ケイ酸四面体シートを取り囲んでおり、外側にも内側にも OH 基があるものです(第13図)。

アロフェンやイモゴライトは、表面に OH 基が露出しているため、 H^+ の解離、付加により負、または正の荷電が発生し、イオン交換性を示します。 H^+ の解離は溶液の pH が高くなると(OH^- イオンが存在するようになると)進行します。従って、陽イオン交換能は溶液の pH が高くなると増加することになり、一方、陰イオン交換能は溶液の pH の低下とともに増加します。このように、アロフェンやイモゴライトは陽イオン交換能と陰イオン交換能の両方を持つため、鉛、銅、亜鉛などの重金属イオン

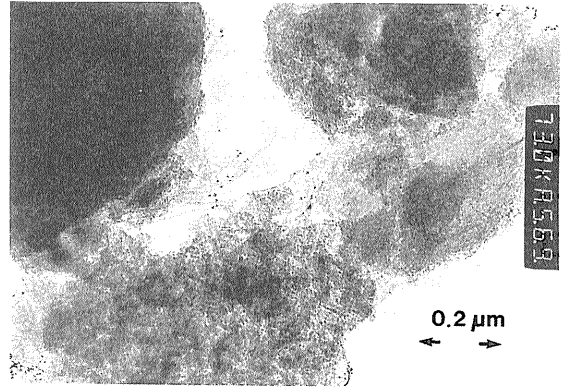
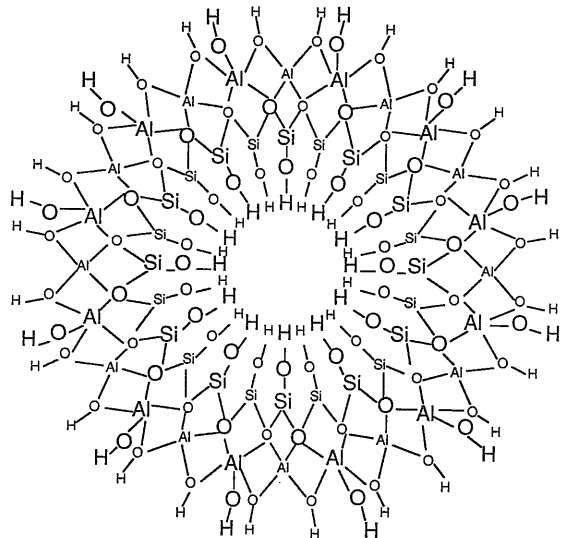


写真3 栃木県鹿沼市産の鹿沼軽石層に含まれるイモゴライトの透過型電子顕微鏡写真



第13図 イモゴライトの構造モデル

をその陽イオン交換基に吸着させ、また、隣イオンやフッ素イオン、あるいはヒ素やモリブデンのように酸素酸イオンを陰イオン交換基に吸着されることが出来ます。アロフェンやイモゴライトの粒子形と密度から計算した比表面積は、ともに約1000 m^2/g となります(三枝, 1989)が、アロフェンやイモゴライトの高いイオン交換能は、このような大きな比表面積に起因するものと考えられます。

5. おわりに

小論で取り上げた非晶質物質は、いずれも我々の身近に多量に存在していますが、これらはいずれも極微小な粒子であるため、我々が直接認識できる対

象ではありません。しかし、これらの物質は、地球表層を構成する堆積物や土壌の関与した様々な地質現象を理解する上で、きわめて重要です。

こうした微細非晶質物質は、その化学組成や、構造の違いにもかかわらず、表面活性がきわめて高いという、共通の特徴を有しています。微細非晶質物質は、“物質がナノメートルサイズに小さくなるとその物質の物性が大きく変化してしまう”ことを、我々に認識させてくれる身近な例といえます。固体地球科学では、鉱物を記載する場合、常にその化学組成や結晶構造が重視されてきましたが、微細鉱物の場合にはその粒径や、表面活性度にも着目する必要があります。

我々が非晶質物質の存在を認識できるようになったのは、最近、透過型分析電子顕微鏡などの技術が飛躍的に発達したためです。こうした分析技術は、新素材開発や半導体産業で問題にされている、ナノメートルサイズの粒子、いわゆる超微粉体に関する研究を支えています。超微粉体の中には、金属超微粒子のように、電子工学を支える重要なものもありますが、半導体産業のクリーンルームに侵入してくるやっかいな天然の超微粒子もあります。これらの超微粒子を認識し、粒径を測定し、分析する技術は今後も飛躍的に発達するでしょう。そして、その技術は必ず地球科学にも還元されるはずです。

非晶質物質・結晶質物質という用語の定義は、きわめて曖昧であるかもしれません。非晶質といえども、その原子配列は完全に無秩序なわけではなく、ある限られた領域では構造に何等かの規則性があると考えられます。しかしこうした問題も上述した分析技術の進歩により、近い将来、より定量的に議論できるようになるでしょう。

文 献

- Cradwick, C. P. G., Farmer, V. C., Russell, J. D., Masson, C. R., Wada, K., and Yoshinaga, N. (1972): Imogolite, a hydrated aluminum silicate of tubular structure: *Nature Phys. Sci.* 240, 187-189.
- German, C. R., Klinkhammer, G. P., Edmond, J. M., Mitra, A., and Elderfield, H. (1990): Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature*, 345, 516-519.
- Kodama, H., Kotlyar, L. S. and Ripmeester J. A. (1989): Quantification of crystalline and noncrystalline material in ground kaolinite by X-ray powder diffraction, infrared, solid-state nuclear magnetic resonance, and chemical-dissolution analyses. *Clay and Clay Minerals*, 37, No. 4, 364-370.
- 前野昌弘(1993): 粘土の科学. 日刊工業新聞社 1-189.
- 三枝正彦(1989): 土の化学, 日本化学会, 50-65.
- 岡崎正規・佐藤幸夫(1989): 土の化学, 日本化学会, 66-80.
- 鈴木毅彦(1990): テフクロロジーからみた赤城火山最近20年間の噴火史, 地学雑誌, 99, 60-75.
- Van der Gaast, S. J., Wada, K., Wada, S. I., and Kakuto, Y. (1985): Small-angle X-ray powder diffraction, morphology, and structure of allophane and imogolite. *Clays & Clay Minerals* 33, 237-243.
- Wada, K. and Yoshinaga, N. (1969): The structure of imogolite. *Amer. Mineral.* 54, 50-71.
- Wada, K., Yoshinaga, N., Yotsumoto, H., Ibe, K., and Aida, S. (1970): High resolution electron micrographs of iogolite. *Clay Miner.* 8, 487-489.
- Wada, S. and Wada, K. (1977): Density and structure of allophane. *Clay Minerals*. 12, 289-298.
- Yoshinaga, N. and Aomime (1962): Imogolite in some Ando soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* 8, 114-121.

MARUMO Katsumi (1995): Fundamental features of amorphous materials in the Earth surface.

〈受付: 1994年12月26日〉