J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 104, p. 119～126（2006）

古典を読む

「いくつかの黒ボク土中のアロフェン」および「いくつかの黒ボク土中のイモゴライト」

和　田　信一郎*

Reviewing classical studies in soil physics
"Allophane in some Ando soils"
N. Yoshinaga and S. Aomine
Soil Sci.Plant Nutr. 8, No. 2, 6–13 (1962)
and
"Imogolite in some Ando soils"
N. Yoshinaga and S. Aomine
Soil Sci.Plant Nutr. 8, No. 3, 22–29 (1962)

Shinichirou WADA*

1.　はじめに

これらの論文は，黒ボクの粘土画分にアロフェンとは異なる未知鉱物を同定し，いくつかの基本的な性質を明らかにした上でイモゴライトと命名して報告したものである。2つの論文を掲げたのは，イモゴライトという名前が始めて出てくるのは第1論文であるが，イモゴライトの性質は第2論文で詳述されているからである。

イモゴライトは外径約2 nm，内径約0.7 nmの中空繊維を基本単位とするアルミニウムケイ酸塩である。構造上は層状ケイ酸塩に分類されるが，ケイ酸イオンとアルミニウムの結合の仕方が，それまで知られていたいかなる鉱物とも異なり，全く新規なケイ酸塩鉱物であることが後日明らかにされる。これは土の研究過程で生まれた鉱物学上の大発見であり，しかもその発見が日本人研究者によってなされたものである。

アロフェンやイモゴライトを含む黒ボク土の物理性は他の土のものと大きく異なる。そしてそれにまつわる土壌物理学的諸問題の研究では日本人研究者の寄与が大きいことを考えると，イモゴライトの発見に関するこれらの論文は土壌物理学とも十分関係があるともいえる。とはいえ，鉱物の構造解析の詳細は本誌の読者にはなじみも薄く，有益でもないと思われる。そこで，研究の背景や論文の内容について概要を述べ，これらの論文が発表されたてから今日に至るまでの関連研究の展開について述べたい。

2.　研究が行われた時代

イモゴライト発見が報告されたのは1962年である。1900年代初頭までは，粘土や土の粘土画分は，非晶質のシリカやアルミナ，酸化鉄などの混合物または固溶体からなると考えられ，その一部がアロフェンとよばれていた。認識が一変したのは1920年代である。それは，1912年にラウエによって発見されたX線の回折現象に基づいて1916年に開発されたX線回折法が，1920年代に粘土や土の粘土画分の研究に応用されるようになったことが契機である。そして1930年代には，粘土や土の粘土画分が，ウンモと同様の基本構造を持つ結晶性の層状ケイ酸塩鉱物からなることが明らかにされた。それ以前にアロフェンとされていた鉱物試料がX線回折法によって再研究され，多くの試料に層状ケイ酸塩鉱物が含まれることが明らかにされたこと（Ross and Kerr, 1934）は，土の粘土画分は基本的には鉱物の微結晶の集合体であることを強く印象付けたと考えられる。こうして1920～30

* 九州大学大学院農学研究院　〒821-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1
キーワード：アロフェン，イモゴライト，火山灰土，粘土鉱物，分散

年代に，土の粘土画分に対する物質観はそれまでとは反対方向へ大きく振れた。

しかしX線回折の応用は，ある種の土では確かにその粘土画分がほとんど結晶性鉱物を含まない，つまり非晶質物質で占められるということも明確に示すことになった。その代表が火山灰や軽石に由来する土である。こうして，1940〜50年代，土の粘土画分に対する物質観は，よりバランスの取れた方向へとゆれ戻した。つまり，土の粘土画分は，土の生成過程で生成した層状ケイ酸塩鉱物，酸化物鉱物および非晶質物質からなるとみなされるようになったのである（Rich and Thomas, 1960）。

イモゴライトが発見されたのはこの時代，つまり，土の非晶質物質が土の物質科学の研究対象として（マイナーではあるが）確固とした地位を占めるようになったが，それらの構造，生成機構などに関しては未知のことが多い，という時代である。1950年代には，X線回折だけでなく，示差熱分析（試料を室温〜1,000℃まで連続加熱し，その過程で起こる吸熱反応，発熱反応などを検出），電子顕微鏡観察などの研究手法が用いられるようになり，非晶質物質に対する理解も格段に深くなっていた。その結果，土の粘土画分の非晶質物質としては，非晶質アルミニウムケイ酸塩，非晶質酸化水酸化鉄，非晶質水酸化アルミニウム，非晶質シリカなどの存在が推定された。アロフェンとは，これらのうち非晶質アルミニウムケイ酸塩に与えられた物質名である。

3. イモゴライト発見にいたる伏線

1950年代初頭，日本の土壌学者や鉱物学者によって火山灰由来土や風化浮石の鉱物学的研究が行われ，東北地方や関東地方の火山灰や風化浮石に由来する土（火山灰土と総称する）などの主要粘土成分がアロフェンであることが報告されていた。これらの研究をうけ，1955年，青峰と吉永は熊本県上村（現あさぎり町），熊本県長陽村（現南阿蘇村），熊本県黒肥地村（現多良木町），北海道河西村（現帯広市）の，水分環境が類似する4断面の火山灰由来土の粘土鉱物の研究結果を発表した（Aomine and Yoshinaga, 1955）。この研究の目的は，火山灰の性質や気候がアロフェンの生成に与える影響に関して何らかの知見を得ようとするものであった。

彼らは採取した土を過酸化水素処理して腐植物質を除去し，塩酸酸性で粘土画分を分散させ，ストークスの法則を利用して粒径2μm以下の画分を分離して研究対象とした。用いた研究手法は，X線回折（デバイシェラーカメラを用いた写真法），示差熱分析，電子顕微鏡観察，元素分析，陽イオン交換容量測定，リン酸吸収係数測定およびエチレングリコール吸着量測定（比表面積の尺度）であった。

X線回折では，用いた試料のいずれも，いくつかの弱い回折を示すものの，不明瞭であり，全体としては非晶質と判定された。示唆熱分析や化学分析結果は，すべての試料において主要成分がアロフェンであることを示唆した。また，電子顕微鏡観察による観察では，層状ケイ酸塩鉱物はほとんど認められず，超微粒子の不規則な集合体が主体であった。これらの結果から彼らは，火山灰の噴出源，層位，および気候に関係なく火山灰の風化の主産物はアロフェンであると結論した。

ただし，X線回折において，上村試料では1.2 nmに，河西村試料では1.3 nmに相当する弱い回折を認めており，彼らはこれを少量のバーミキュライトの存在によると解釈した。また長陽村試料では1.6 nm相当の回折を認め，少量のモンモリロナイトに帰した。さらに電子顕微鏡観察結果を述べるとき，超微粒子の不規則集合体が主体であった，と述べながらも，それに加えて長い髪の毛状の粒子（long particles that look like hairs）が認められたと述べ，上村試料と河西村試料の写真を掲載している。またこれがアロフェンであるのかどうかについては結論を保留している。おそらくこの時点で彼らは，それまでアロフェンと呼ばれていたものは，何種類かの非晶質アルミニウムケイ酸塩の混合物かもしれない，というようなことを感じていたと思われる。

4. イモゴライトの発見

吉永と青峰は1955年の論文で用いた上村，長陽村，河西村の3試料と，新たに東京都で採取した関東ローム試料を用い，アロフェンのより詳細なキャラクタリゼーションンを行なった。その結果を報じたのが本報で紹介する2論文であり，1962年に発表されている。選択した土試料の種類からも，1955年の論文の電子顕微鏡写真で見られた髪の毛状の粒子の正体を突き止めることを目的としていたことは明らかである。

彼らは，これらの研究においては研究対象を明確にアロフェンに絞った。そのため，土試料をまず過酸化水素水で処理して腐植物質を除去した。ついで，亜二チオン酸ナトリウム–クエン酸ナトリウム–炭酸水素ナトリウムによる還元処理を行い酸化・水酸化鉄を除去した。さらに，還元処理中に試料に吸着したクエン酸除去と，試料の分散促進のため炭酸ナトリウム処理を行った。

このような前処理の後，試料をゴム栓を用いてよくすり潰し，水酸化ナトリウムを用いてpHを10として粘土を分散させストークス径2μm以下の画分を採取した。この残渣に水を加えて粘土を分散させ，再び2μm以下の画分を採取する，という操作を反復してアルカリ

性で分散する粘土を取り尽くした。こののち，残渣をpHが3.5〜4になるまで希塩酸で洗浄し，水を加えてふたたび粘土を分散させ，ストークス径2μm以下の画分を繰り返し採取した。

1950年代には，土の粘土画分の分散剤としてはアンモニア水やメタリン酸などのアルカリ性分散剤を用いるのが標準的であった。しかし，火山灰由来土には，アルカリ性では分散せず，酸性の方が分散しやすいものが少なからずあること（菅野・松井，1949），特にアロフェン質土の粘土画分の分散には酸性が適していることが知られていた。Aomine and Yoshinaga（1955）が，3地点のアロフェン質土から粘土画分を採取するとき酸性条件を選択したのはこのような理由である。

一方，この研究に先立って，著者の1人である青峰は，低pHおよび高pHにおける陽イオン吸着量の差に基づいてアロフェンを定量する方法を提案していた（Aomine and Jackson, 1959）。この研究において，土をアルカリ溶液（2% 炭酸ナトリウム）で処理したのち水洗するという操作を行っており，青峰はこのときの経験から，酸性で分散しやすいアロフェンも，前処理としてアルカリ処理と水洗を行うならばアルカリ性でも分散するということを知っていた。つまり，アロフェンは酸性で分散しやすいが，アルカリ処理するならばアルカリ性でも分散すると考えていたのである。1955年の論文においては，粘土画分は酸性分散によって得た。そしてその中に，アロフェンとともに，髪の毛状の特異な形態の物質が含まれた。それならば，アルカリ（炭酸ナトリウム）処理後にまずアロフェンを分散させて分離し，残渣を酸性で分散させて再度粘土画分を採取することによって，アロフェンと髪の毛状物質を分離できるのではないかと考えたと思われる。

この予想は的中した。関東ローム試料を除く3点の試料ではアルカリ性分散画分（著者らに従ってAK画分とよぶ）と酸性分散画分（AC画分）の物質の性質は大きく異なった。AK画分はX線回折によって非晶質であることが示されたのに対し，AC画分はいくつかの，鋭くはないものの明瞭な回折を示し，少なくともアロフェンとは異なることが示されたのである。このことを第1論文において報告し，AC画分の物質を新鉱物とみなして「イモゴライト」(imogolite) という暫定的な鉱物名を与えた。これはimogoとlite（ギリシャ語，鉱物の意）の合成語である。imogoという名前は，熊本県上村試料においてその物質の含量が著しく高かったこと，上村試料はその地域でイモゴと呼ばれる風化火山灰層から採取したことに因むものである。

第1論文では，冒頭で上記のことについて簡単に触れた後，後半の大部分をAK画分，すなわちアロフェンの性質の記述にあてている。そしてAC画分すなわちイモゴライトの性質の詳細は第2論文において報告されている。以下第1論文と第2論文をひとまとめにして，著者らによって明らかにされた“イモゴライト”の性質について述べる。

彼らは，分散したAK画分AC画分の物質を回収するため塩化ナトリウムを添加して凝集させるという方法を用いた。図-1はAK画分とAC画分の凝集の様子を示す写真である。AK画分は凝集して容器の底に沈降したのに対して，AC画分の物質の凝集体は嵩高い凝集体を形成した。しかも凝集体が無数の気泡を含み雲のように液中を漂った。これらの凝集体を遠心分離すると，AK画分の沈殿は普通の粘土と同様に不透明であったのに対し，AC画分の沈殿は透明なジェリー状であった。

各画分のX線回折を行ったところ，AK画分にもAC画分にもセキエイなどの一次鉱物が含まれることがわかった。そこで彼らはAKおよびAC画分を再分散させ，遠心分離法によってストークス径2–1μm，1–0.2μm，<0.2μmの画分に細分した。その結果，<0.2μmの画分には一次鉱物がほとんど含まれなかった。そこでAKの<0.2μm画分をほぼ純粋なアロフェン，ACの<0.2μm画分をほぼ純粋なイモゴライトとみなしてキャラクタリゼーションを行った。

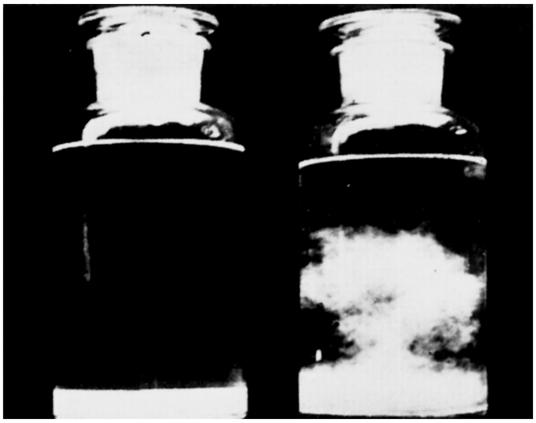


図-1　上村試料からアルカリ性で分散した画分（左）と酸性で分散した画分（右）の1 mol L^{-1} 塩化ナトリウム中での凝集の様子．日本土壌肥料学会の許可を得て転載.

Fig. 1　Flocculation of alkali-dispersed (left) and acid-dispersed (right) clay fractions of Uemura sample in 1 mol L^{-1} NaCl.　Reproduced with a permission of Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition.

図-2 は，上村，長陽および河西試料から分離された AK および AC 画分の X 線回折図形である。AK 画分は約 0.33 および 0.25 nm 相当の幅の広い回折を示すのみであった。0.33 および 0.25 nm 相当の幅の広い回折のみを示すことはアロフェンに特徴的な性質の 1 つである。一方 AC 画分はそれらに加えて 1.2〜1.8，0.78，0.56 nm 相当の位置にかなり鋭い明瞭な回折を示した。X 線回折は構造内の原子配列の規則性に基づいて生ずるので，回折パターンの違いはとりもなおさず構造の違いを意味する。しかもこれらの回折パターンは既存の鉱物の何れに

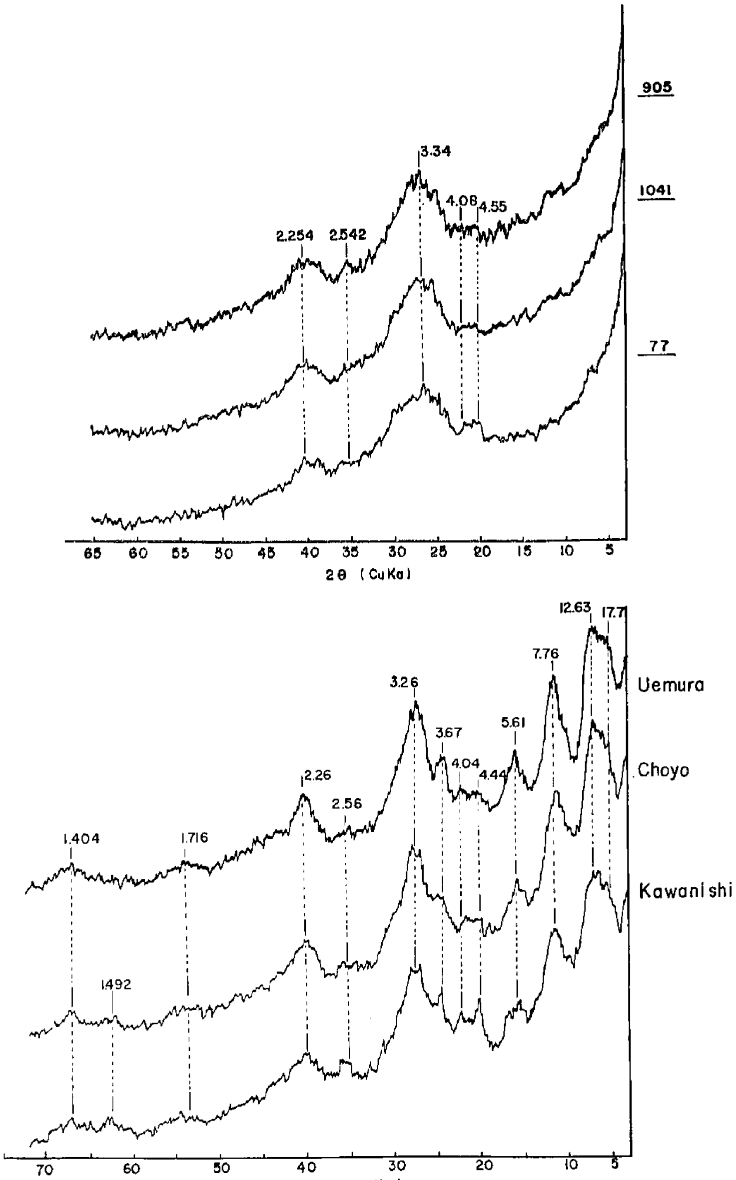


図-2 上村，長陽および河西試料からアルカリ性で分散させた粘土（上）および酸性で分散させた粘土の X 線回折図形．日本土壌肥料学会の許可を得て転載．

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of alkali-dispersed clay fractions of the Uemura, Choyo and Kawanishi samples (up) and those of acid-dispersed fractions (bottom). Reproduced with a permission of Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition.

も一致しなかった。著者らがAC画分を新鉱物と判断し，イモゴライトと命名した第一の根拠はこのX線回折図形である。

Aomine and Yoshinaga (1955) は，上村，長陽，河西試料の酸性分散粘土画分のX線回折写真中に1.2～1.6 nmに相当する回折を認めていたことは前節で述べた。彼らはこれを低結晶度の2：1型層状ケイ酸塩の存在によると考えたが，実はこれはイモゴライトからの回折であった可能性が高い。

図-3は上村，長陽および河西試料のAC画分の透過電子顕微鏡写真である。いずれの試料でも主として髪の毛状の形態の物質から構成されている。長陽および河西試料では髪の毛状物質とともに，微粒子の不定形な集合体（おそらく完全に分離できなかったアロフェン）も認められるが，イモゴ層から採取した上村試料ではアロフェンがほとんど認められず，ほぼ髪の毛状物質のみからなっている。アルカリ性で分散させて粘土画分を採取したのち酸性分散させて再び粘土画分を採取するという分画法が，この試料では特別うまくいったことがわかる。

このことから，著者らは上村試料のAC画分はほぼ純水の新鉱物イモゴライトであるとみなし，示差熱分析，化学組成の分析，赤外スペクトル測定，異なるpHにおける陽イオン吸着量測定などによって新鉱物イモゴライトの特徴づけを行った。その結果の要点は表-1にまとめて示した。イモゴライトの性質をご存知の方にはおわかりと思うが，今日我々が知っているイモゴライトの重要な特徴はこの論文においてほとんど全部明らかにされている。

第2論文の結語部分で，吉永・青峰は，1) イモゴライトはアロフェンのような非晶質物質と結晶性粘土鉱物の中間の性格を持つ準安定な鉱物である，2) 排水のよい環境で生成した火山灰由来土には広く分布するであろう，と推定した。これらの推定はいずれも正しかった。しかもイモゴライトという物質はそれ以上の存在となったのである。

3節で述べたように，Aomine and Yoshinaga (1955) が3種の火山灰土の粘土中に髪の毛状の粒子を認めたことがイモゴライト発見の伏線になっている。この観察は電子顕微鏡によってなされたものであり，電子顕微鏡がなければイモゴライトの発見は難しかったであろう。当時の電子顕微鏡は最先端の研究機器である。この事例は，最先端の研究機器を用いて視野を拡大することが研究の進展には非常に重要であることを示している。ただし，当時電子顕微鏡を用いた研究者は他にもあり，そのうちの何名かの方々が，火山灰由来土の粘土画分の繊維状物質には自分も気付いていた，と話されるのをお聞きしたことがある。結局この事例は，新発見には最先端の研究手法と注意深い観察の両方が不可欠であることを示す好例であろう。

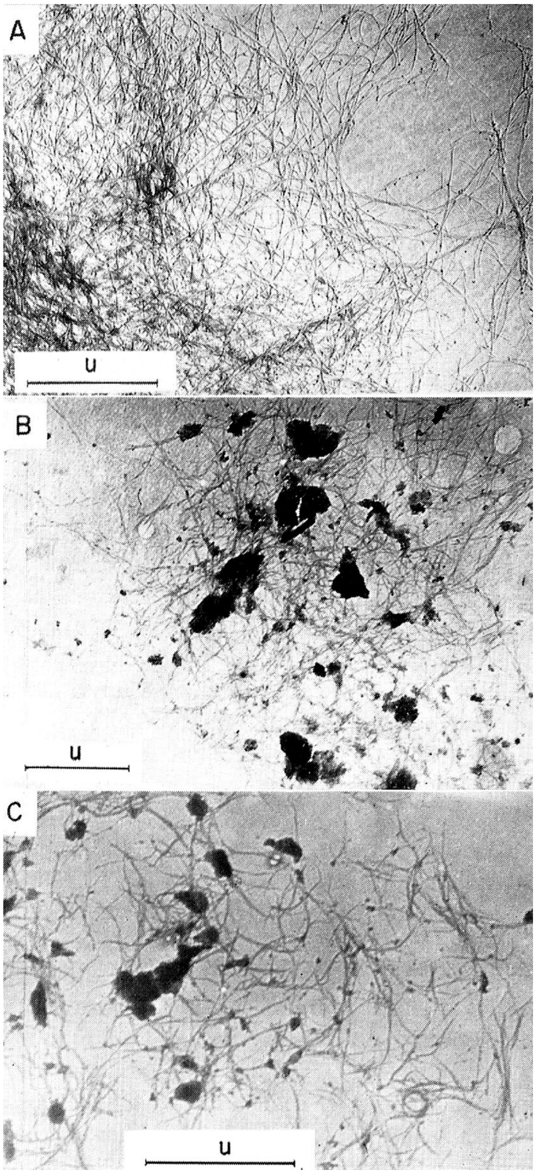


図-3　酸性で分散させた上村（A），長陽（B）および河西（C）試料の粘土画分の電子顕微鏡写真．日本土壌肥料学会の許可を得て転載．

Fig. 3　Electron micrographs of acid-dispersed clay fractions of the Uemura (A), Choyo (B) and Kawanishi (C) samples. Reproduced with a permission of Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition.

表-1 研究によって明らかにされたイモゴライトの性質
Table 1 Properties of imogolite revealed by the study

分析法	特徴
化学分析	1）SiO_2/Al_2O_3 モル比は1.0に極めて近い. 2）鉄およびアルカリ金属，アルカリ土類金属などの含量はきわめて低い.
示差熱分析	1）170–190℃において吸着水の脱水に伴う吸熱反応. 2）430℃付近に吸熱反応. 430℃以上の加熱でX線回折ピークが消失することから，構造中の水酸基の縮合反応によると解釈.
赤外スペクトル	アロフェンに類似する.
カルシウムイオン吸着	pH 3.5で43 $cmol_c\,kg^{-1}$，pH 10.5で113 $cmol_c\,kg^{-1}$であり，これらの値はアロフェンとほとんど同じ.

5. イモゴライト研究のその後

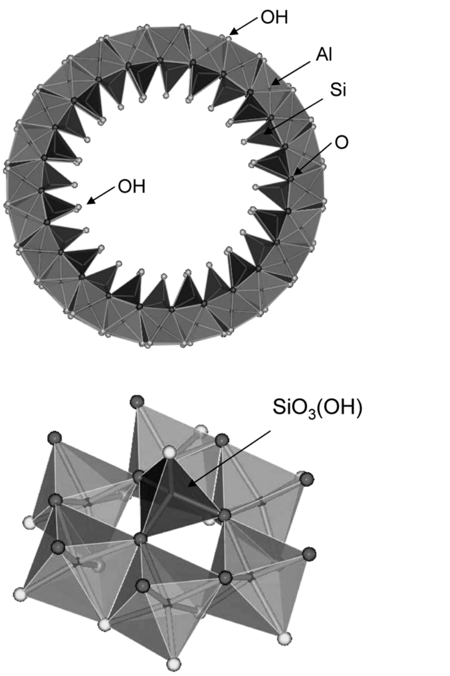
ここでは，吉永・青峰らの2つの論文が出版された後今日に至るまでのイモゴライト研究の進展について簡単に述べたい。もとより本稿の趣旨は総説ではないので，私の判断で重要と思われる少数の研究のみを紹介したい。

吉永・青峰の予想通り，イモゴライトは世界各地の火山灰由来土で見出された。またイモゴライト発見以前に風化浮石層で見出され，結晶度の低い2：1型層状ケイ酸塩とみなされていたゼラチン状の物質（菅野，1959）が非常に純度の高いイモゴライト繊維の集合体であることが明らかにされた（Miyauchi and Aomine, 1966）。物質化学においては，純度の高い試料が入手できることは非常に重要である。イモゴライトのゼラチン状皮膜の発見は，正確な化学組成や質の良いX線回折および電子線回折データなどの取得に大きく貢献し，密度（Wada and Yoshinaga, 1969）などの基本物性の測定も行われた。これらによってイモゴライトは1969年の国際鉱物学会において新鉱物と認知された。

それでも新物質としてのイモゴライトの研究の進展はごくゆっくりしたものであった。その第1の理由は，繊維状構造単位が「結晶」とよべるほど規則正しく配列しているわけではないので，構造解析の決め手になるX線回折（および電子線回折）から得られる情報が十分ではなかったことである。加えて，純度の高い天然試料が偏在しており，入手が容易ではなかったことも原因であったと思われる。幸運であったのは1960年代に，電子顕微鏡の分解能が飛躍的に向上したことである。Wada *et al.*（1970）は，イモゴライトをその当時の最高分解能の電子顕微鏡で観察し，構造単位が直径2 nm程度の中空線維であることを明らかにした。中空であることは，構造単位の電子顕微鏡像が管壁の投影に相当する平行線であったこと，樹脂に包埋したイモゴライトを繊維に直角に切った超薄切片に多数の環状の像が観察されたことからの結論である。それまでの電子顕微鏡写真で髪の毛状に見えたものは，構造単位の束であったのである。

構造解析のためには必ずしも十分でなかった電子線回折やX線回折からの情報と，密度などの物性，赤外スペクトルおよび電子顕微鏡観察で得られた構造単位の形態，および構造中のケイ酸イオンの存在形態に関する研究結果（Götz and Masson, 1971）を総合した上で，さらに相当の想像力を加え，1972年にイモゴライトの構造モデルが提出された（Cradwick *et al.*, 1972）。この構造モデルは，分子動力学計算などによる検証（Tamura and Kawamura, 2002）を経て，ほぼ確かな構造として受け入れられている。図-4はイモゴライトの中空構造単位の断面の構造および部分構造を示す。イモゴライトの基本骨格は層状の水酸化アルミニウムからなり，ケイ酸イオンの4つのSi-Oのうち3つは水酸化アルミニウム層のOHを置換してアルミニウムイオンに配位，残る一つはSi-OHとなっている。管状構造はSi-O結合長が少し短いため，ケイ酸イオンの結合している側に引きつれが生じたためと考えられている。図に示すようなケイ酸イオンの結合は他のケイ酸塩鉱物には全く例がなく，イモゴライトに特異的なものである。

構造と並ぶ重要な研究課題は生成機構および土環境下での安定性である。生成機構研究のために多くの野外調査が行なわれた。しかし残念ながら野外調査からは決定的な情報は得られなかった。状況を一変させたのは，構造モデルを提出したFarmerらの研究グループであった。彼らはアルミニウム塩とモノケイ酸を含む希薄溶液を部分中和し，沸点処理することによって非常に短時間にイモゴライトが合成できることを示した（Farmer *et al.*, 1977）。イモゴライトはその構造においてユニークな存在であるが，生成条件においてもユニークであった。他の多くのケイ酸塩鉱物と異なり，原料元素の酸化物を混合して水熱処理することによっては全く生成せず，モノケイ酸存在下でアルミニウムイオンが加水分解する過程でできる前駆体を経ることが生成の必要条件であった。この前駆体についてはWada and Wada（1980）によって詳細に調べられ，Si/Alモル比が0.3–0.5，大きさ1.7



図–4　イモゴライトの管状構造単位断面の構造（上）. ギブサイトシートへのモノケイ酸イオンの結合様式（下）.

Fig. 4　Atomic arrangement in the cross sction of the tubular structural unit of imogolite (up). Configuration of monosilicate anion on the gibbisite-sheet.

nm 以下の陽イオンでアルミニウム 1 個当たりの電荷は＋0.3〜＋0.5 であることなどが明らかにされている。この前駆体は HAS イオンと命名されて発表されたが，この物質は土および陸水中でのアルミニウムイオンのバイオアベイラビリティーに関する研究において鍵物質とみなされている。

イモゴライトは（電子顕微鏡）写真写りのいい，目立つ粘土鉱物である。しかし土中の含量は少数の例をのぞけば低いことが多く，土の巨視的な性質に及ぼす影響は小さい。おそらくそのため，1980 年以降は土壌学領域でのイモゴライトの研究は下火となって今日に至っている。それと相補的に材料科学分野でイモゴライトが注目されるようになった。研究論文や特許からみると，液晶，メタン吸蔵材，乾燥剤，蓄熱材，DNA 吸着剤，高分子ハイブリッドなどの材料として研究対象となっている。

6.　私にとってのイモゴライト研究

私は，イモゴライトの発見が行なわれた研究室で研究者として出発した。また私自身もイモゴライト（およびアロフェン）に関する研究にたずさわったので，イモゴライト研究は私にとっては格別の意味がある。

まず，イモゴライトを通じて，科学における「発見」の重要性を学んだ。実をいうと私は 1987 年まで「発見」の価値をひどく過小評価していた。偶然イモゴライトを発見することよりも，発見されたイモゴライトの構造を決定する等の研究の価値の方が高いと考えていたのである。1987 年に，火山灰土の分類のための国際ワークショップと巡検が日本で開催され，様々な国から多くの研究者が参加した。岩手県の，イモゴライトのゼラチン状フィルムを産する風化軽石断面の前で，吉永と並んで（いわゆるツーショットで）写真をとるために各国の研究者が列を作っているのをみたとき，なんとなく違和感を覚えた。その後，その違和感は，吉永・青峰の研究に対する私の評価と彼らの評価との差から来ることに思い当たり，そしてイモゴライトに関するすべての研究は吉永・青峰の「発見」が駆動力となっていたこと，私は「発見」の価値を不当に過小評価していたことを理解した。

私はイモゴライトの研究者としては後発組であり，研究の中核を担ったわけではない。それでも，日本で発見されたイモゴライトの研究に携わった日本人研究者として反省することも多い。その第 1 は標準試料の提供の努力が十分でなかったことである。イモゴライトの純度の高いゼラチン状の皮膜がまとまった量入手できるのは世界中で日本の数箇所に限られていた。しかも，それからイモゴライトを精製するにはコツが必要であった。試料を比較的容易に入手でき，精製技術も持つ者として，まとまった量のイモゴライト標準試料を，研究室あるいは学会の標準試料として世界中の研究者に配布することによってイモゴライト研究を促進し，研究のリーダーシップをとることも可能だったかもしれない。もちろん，個人的な資料提供の依頼には快く応じたが，資料の標準化や組織的な提供というようなことには思いも及ばなかった。

第 2 は，基礎物性の測定を怠ったことである。ここでいう基礎物性とは，化学組成，密度，比熱，標準生成自由エネルギー，標準生成エンタルピーなどのことである。鉱物におけるこれらの物性の測定法は確立しており，これらの測定は独創性の高い研究とはいえない。しかも，標準生成自由エネルギーや，標準生成エンタルピーの測定は溶解平衡に達するのを待つ必要があり，年単位の時間を要する面倒な作業である。しかし，よい試料を入手できる立場にある者が，これらの測定を行って信頼できる結果を学会（Scientific community の意味）に提供することは研究者の義務とさえいえる。このよう

なことに思い至らず，化学組成と密度以外の値を世界に先駆けて日本から報告できなかったことが悔やまれる。

付　　記

2006年8月，この原稿の査読結果を受け取る直前に，イモゴライトの発見者のひとりである吉永長則博士，イモゴライト合成法の発見者の1人であるV.C. Farmer博士が相次いで他界された。生前のご功績を称えるとともに心からご冥福をお祈り申し上げます。

引　用　文　献

Aomine, S. and Jackson, M.L. (1959) : Allophane determination in Ando soils by cation-exchange capacity delta value. Soil Sci. Soc. Am. Proc., **23** : 210–214.

Aomine, S. and Yoshinaga, N. (1955) : Clay mineralogy of some well-drained volcanic ash soils in Japan. Soil Sci., **79** : 349–358.

Cradwick, P.D.G., Farmer, V.C., Russel, J.D., Masson, C.R., Wada, K. and Yoshinaga, N. (1972) : Imoglite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. Nature, **240** : 187–189.

Farmer, V.C., Fraser, A.R. and Tait, J.M. (1977) : Synthesis of imogolite. J. Chem. Soc. Chem. Commun., **13** : 462–463.

Götz, J. and Masson, C.R. (1971) : Trimethylsilyl derivatives for the study of silicate sturucture. Pt. 2 Orthosilicate, pyrosilicate, and ring structures. J. Chem. Soc. A., 686–688.

菅野一郎・松井　健（1949）: 黒色森林土（火山灰土）の機械的分析法．農及園，**24** : 695–696.

菅野一郎（1959）: 日本火山灰土および軽石類の粘土鉱物．粘土科学の進歩，**1** : 213–233.

Miyauchi, N. and Aomine, S. (1966) : mineralogy of gel like substance in the pumice bed in Kanuma and Kitakami districts. Soil Sci. Plant Nutr., **12** : 187–190.

Rich, C.I. and Thomas, G.W. (1960) : Advan. Agron., **12** : 1–39.

Ross, C.S. and Kerr, P.F. (1934) : Halloysite and allophane. USGS Prof. Pap., **185**-G : 135–148.

Tamura, K. and Kawamura, K. (2002) : Molecular dynamics modeling of tubular aluminum silicate : Imogolite. J. Phys. Chem., B **106** : 271–278.

Wada, S.-I. and Wada, K. (1980) : Formation, composition and structure of hydroxyl-aluminosilicate ions. J. Soil Sci., **31** : 457–467.

Wada, K. and Yoshinaga, N. (1969) : The structure of imogolite. Am. Mineral., **54** : 50–71.

Wada, K., Yoshinaga, N., Yotsumoto, H. and Ibe, K. and Aida, S. (1970) : High resolution electron micrographs of imogolite. Clay Miner., **8** : 487–489.

要　　約

イモゴライトの発見を報じた2つの論文の内容，その発見の経緯や最近の研究について述べる。イモゴライトは1962年に吉永・青峰によってイモゴと呼ばれる火山灰土層から発見された繊維状の形態をもつアルミニウムケイ酸塩鉱物である。以前に研究対象とした火山灰土の粘土画分の電子顕微鏡写真に見られた繊維状物質を見逃さなかったことが発見につながった。彼らはその繊維状鉱物が酸性でのみ分散することを見出し，それを利用して分離濃縮し，化学分析，X線回折，熱分析，赤外スペクトル測定などを行ない，新鉱物であることを確認してイモゴライトと命名した。その後，世界各地の火山灰土でイモゴライト見いだされた。また構造決定，人工合成も行なわれた。最近は工業材料として利用するための研究が精力的に行なわれている。

受稿年月日 : 2006年 6 月 27 日
受理年月日 : 2006年 8 月 30 日