

== 寄稿 ==

## 紙の地球科学的編年

鈴木和博\*

Kazuhiro Suzuki

key words : 紙 地球科学的編年 層状珪酸塩鉱物 X 線回折 蛍光 X 線分析

### 1. はじめに

歌がしたためられた、あるいは思いを綴った祖父のノートが見つかった。どこの家庭でも見受けられる普通の出来事である。数頁使っただけで、日付も見当たらない。「何時書いたのだろうか？」と頭をよぎることがあっても、実際に「何時」を調べることは容易ではない。

第二次世界大戦後の植物試料は、大気中核実験によって急増した  $^{14}\text{C}$  濃度異常 (bomb effect) を利用して年代測定することが多い。しかし、木材パルプを原料とする西洋紙には伐採年より古い年輪部分が含まれている (old wood effect) ために、 $^{14}\text{C}$  年代測定が適用できない。

ノートのメーカーに問い合わせても、何時そのノートが製造されたかを特定することは困難である。もし、「何時」頃かが簡単に判れば、それを種にした家族の会話が進むに違いない。名古屋大学年代測定総合研究センターでは、紙に添加されている鉱物が時代とともにどのように変遷してきたのを解明しつつ、紙の簡便安価な年代推定法の開発を進めている。現時点では、時間分解能も確度も十分とは言えないが、ここに紙の地球科学的編年法の概要を記述したい。

### 2. 紙の添加物

紙の主原料はセルロースである。しかし、和紙のようにセルロースだけで作った紙は透き通って見えるので、片面しか印刷できない。多くの和書が袋綴じしてあるのはそのためである。現在の多くの西洋紙は透き通って見えることを防いだり、滑らかな白い表面をつくったりするために、白色の珪酸塩鉱物、方解石 (合成炭酸カルシウム)、酸化チタン、酸化亜鉛などの粉末

が重量で数%~20%添加されている。この添加物は<sup>てんりょう</sup> 填料 (filler) と呼ばれている。

一方、紙にはインクの滲みを防ぐためにサイズ剤が添加されている。代表的なサイズ剤はロジン (松ヤニ) である。この場合、<sup>けんか</sup> 鹼化ロジンエマルジョンをセルロースに定着させるために、硫酸バンド (硫酸アルミニウム) も添加される。このような紙は酸性紙と呼ばれており、19 世紀後半から大量生産されてきた。しかし、添加された硫酸アルミニウムが空気中の水分と反応して硫酸が生じると、セルロースが加水分解され、紙が徐々に劣化する。そのため特に欧米の図書館において図書館の劣化が深刻な問題となった (酸性紙問題)。

紙の劣化を防ぐために、1970 年代からは、西洋紙の生産は酸性抄紙から中性抄紙に徐々に切り替えられ、現在ではノート類・コピー用紙類や出版用紙の大部分および上質紙の過半は中性紙になっている。なお、新聞や雑誌のように長期間の保存を必要としない印刷用や梱包・包装用には量産効率の高い酸性紙が多く使用されている。

酸性抄紙から中性抄紙への<sup>てんりょう</sup> 転換により<sup>てんりょう</sup> 填料の種類も変化した。酸性抄紙では耐酸性の珪酸塩鉱物が主要な<sup>てんりょう</sup> 填料であり、一部の用紙では白色の酸化チタン・酸化亜鉛が使用された。方解石 (炭酸カルシウム) は硫酸バンドと反応するために、酸性抄紙には使用されなかった。填料として利用できる珪酸塩鉱物は、白色かつ微粉末状である必要があり、また安価に大量供給できることが必須であるので、カオリナイト・<sup>ようろうせき</sup> 葉蠟石・滑石・白雲母 (セリサイト) などに限られる。そしてその鉱物種あるいは組合せは時代ごとに変化している (小橋, 2006; 村田, 2007)。

†名古屋大学 年代測定総合研究センター

Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan

### 3. 層状珪酸塩鉱物

紙の<sup>てんりょう</sup>填料として添加されているカオリナイト・<sup>ようろうせき</sup>葉蠟石・<sup>かつせき</sup>滑石・セリサイト（白雲母）はどれも層状珪酸塩に属する鉱物である。ここでは、これらの層状珪酸塩鉱物の構造と化学組成について解説しよう。

すべての珪酸塩の基本的な骨組みとなっているのは珪素（Si）原子と酸素（O）原子がつくる $\text{SiO}_4$ 四面体である。これは4個の酸素原子の間の空間に珪素原子が含まれているもので、酸素原子の中心を互いに結ぶと正四面体になる（図1A）。

層状珪酸塩では $\text{SiO}_4$ 四面体が図1Bのように層状に連結して層格子（四面体層）を構成している。それぞれの四面体は4つの頂点のうち、3つの頂点は隣の四面体と連結しているが、ひとつの頂点だけは連結せずに同じ方向を向いている（図1Bでは紙面手前を向いている）。

一方、Siより大きなAlやMgは6個の酸素原子がつくる空間に入る。6個の酸素原子の中心を互いに結ぶと正八面体になる（図1C）。図

1Cでは、下側に3つの酸素原子（破線で結んだ三角形）が、上側にも3つの酸素原子（実線で結んだ三角形）が配置している。このような正八面体を図1Dのように層状に連結すると八面体層を形成する。

図1Bと図1Dをよく見ると、四面体層や八面体層は、ある単位（点線で囲った部分）が周期的に繰り返すことによって平面的に広がる構造であることがわかる。四面体層の場合（図1B）、この単位の中に、Oは辺上に8個、内部に6個あるため、全体では実質的に10個（ $=1/2 \times 8 + 1 \times 6$ ）ある。またこの中に四面体は辺上4個、内部に2個あるので、全体では4個存在する。ひとつの四面体の中にひとつのSiが入っていることから、Siの数もやはり4個である。したがってSiとOの比は4:10である。

八面体層で、同様に繰り返し単位内の原子を数えると、Oが12個、八面体が6個含まれることがわかる（図1D）。八面体層のみからなる鉱物では、酸素原子は水素と結合してOHとなる。酸素原子をOHに置き換えても、H原子の半径は大変小さいので、八面体層の構造は殆ど

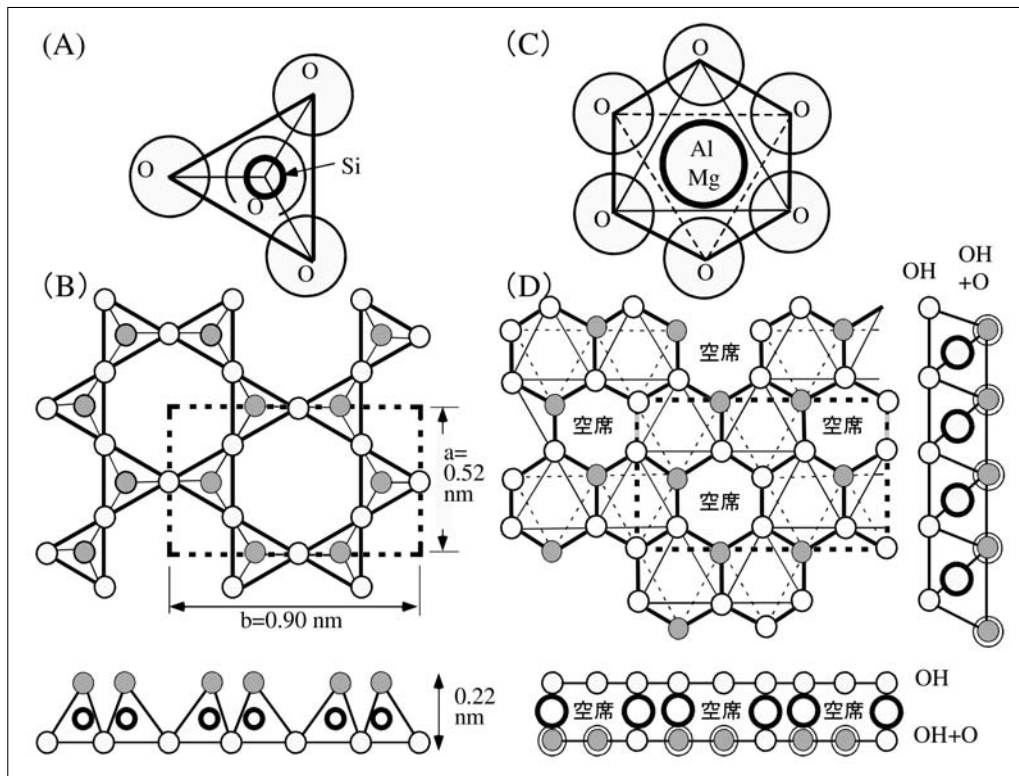


図1. (A)  $\text{SiO}_4$ 四面体, (B) 四面体層を上面およびa軸方向から見た図。●が頂点酸素, ○が底面の酸素を示す。●はSi。(C)  $\text{AlO}_6$ 八面体 ( $\text{MgO}_6$ 八面体), (D) 八面体層を上面, b軸方向およびa軸方向から見た図。四面体層と結合すると●が四面体層の頂点酸素になる。八面体内の席は二八面体層では図のように1/3が空席になるが, 三八面体層では空席は生じない。○はAlもしくはMg。

変化しない(須藤, 1966)。すべての酸素が OH になっている場合, OH は 1 価の陰イオンとなるので, この単位内での OH の総電荷は -12 である。八面体層のみからなる鉱物では, 八面体の中の陽イオン ( $Al^{3+}$  や  $Mg^{2+}$ ) によって電荷のバランスがとられる(単位内で陽イオンの総電荷が +12 になる必要がある)。 $Al^{3+}$  の場合, 6 個の八面体のうち 4 個に入ると, +12 (= +3 × 4) となるので, 残りの 2 個の八面体内は空席になる。このように 2/3 の八面体に陽イオンが入り, 1/3 の 8 面体は空席となる八面体層を 2 八面体層 (図 1 D) という。これに対して,  $Mg^{2+}$  の場合では, 6 個の八面体の中にすべて入ると, +12 (= +2 × 6) となって電荷のバランスがとれる。このように全ての八面体の中に陽イオンが入る八面体層を 3 八面体層という。2 八面体層や 3 八面体層の 2 や 3 の意味は, 八面体層の 1/2 単位内に Al や Mg が入る数である。2 八面体層が積み重なってできた鉱物がギブサイト ( $Al_4(OH)_{12}$ ), 3 八面体層が積み重なってできた鉱物がブルーサイト ( $Mg_6(OH)_{12}$ ) である。ここにあげた化学式は, 繰り返しの単位における原子の数を表している(以下も同様)。なお, ギブサイトやブルーサイトは四面体層を含んでいないので, 層状珪酸塩ではない。

層状珪酸塩は四面体層と八面体層の両方を含んでいる。四面体層と八面体層とでは周期の単位(太い点線の四角)がほぼ同じ大きさなので(図 1B と図 1D を比較せよ), 八面体層の底面の OH (塗りつぶしたものの 4 個)を四面体層の頂点酸素で置き換えて共有して結合する。こうして四面体層 1 枚と八面体層 1 枚が結合すると, 1 : 1 の 2 層構造が形成される(図 2A)。1 : 1 の 2 層構造では, 単位中に Si が 4 個, O が 10 個, OH が 8 (= 12 - 4) 個, 8 面体が 6 個含まれる。この 2 層構造が何枚も積み重なって鉱物になる。2 八面体層(単位中に 4 個の Al)の 2 層構造鉱物がカオリナイト ( $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ ) で, 3 八面体層(単位中に 6 個の Mg)の 2 層構造鉱物が蛇紋石 ( $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ ) である。

1 : 1 構造にさらに四面体層を加えると 2 : 1 型の 3 層構造になる(図 2 B; 四面体層が 2 枚と 8 面体層が 1 枚)。この 3 層構造では, 単位内に, Si を 4+4 個, O を 10+10 個, OH を 4 (=12 - 4 - 4) 個含む。そして, 2 八面体型(単

位中に 4 個の Al) の 3 層構造が積み重なった鉱物が葉蠟石 ( $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$ ) で, 3 八面体型(単位中に 6 個の Mg) の 3 層構造が積み重なった鉱物が滑石 ( $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$ ) である。葉蠟石も滑石も白色で微粉末が得やすいので主要な填料として利用されている。

上で述べた 2 : 1 型 3 層構造中の四面体層の Si (+4 価) を 8 個に 2 個の割合で Al (+3 価) に置換すると, 単位の 3 層構造に 2 の負電荷が生じる。この負電荷を補完するために層間に K (+1 価) が単位内に 2 つ加えられた鉱物が雲母である。2 八面体型の雲母が白雲母 ( $K_2Al_4(Al_2Si_6)O_{20}(OH)_4$ ) であり, 3 八面体型が金雲母 ( $K_2Mg_6(Al_2Si_6)O_{20}(OH)_4$ ) である(図 2C)。金雲母中の Mg を Fe で置換して Fe の割合が多くなると, 黒雲母と呼ばれるようになる。紙の填料にしばしば利用されるのはセリサイト(細粒の白雲母)である。

四面体層の Si を置換する Al は, 8 個に 2 個の割合より大きいことも小さいこともある。8 個のうちの 4 個を Al で置換したものが脆雲母であり, 層間に Ca (2 価の陽イオン) を持つ。2 八面体型の脆雲母がマーガライト ( $Ca_2Al_4(Al_4Si_4)O_{20}(OH)_4$ ), 3 八面体型の脆雲母がクリントナイト ( $Ca_2(Mg_4Al_2)(Al_6Si_2)O_{20}(OH)_4$ ) である。

逆に Al が少なくて, 単位の四面体層の数が 1.8 ~ 1.2 個程度のものはパーミキュライト, 1.2 ~ 0.4 個程度のものはスメクタイトと呼ばれている。パーミキュライトやスメクタイトは層間に Ca, Mg, Na, K などの陽イオンと水分子層が入る。スメクタイトは水に接すると層間の水分子層が増加(底面間隔が広がって)して膨潤する性質がある。2 八面体型のスメクタイトがバイデライト, 3 八面体型がサポナイトである(図 2 D)。モンモリロナイト ( $Ca_{0.33}Al_{3.34}Mg_{0.66}Si_8O_{20}(OH)_4$ ) は 2 八面体型 3 層構造において, 八面体層の Al を Mg が置換することによって層電荷を生じたスメクタイトである。

#### 4. 実験方法

紙の種類や製造年代によって, 添加される鉱物にどのような違いがあるかを調べるため, 二種類の分析実験を行っている。ひとつは, 結晶構造に関連した情報を X 線回折装置を用いて得

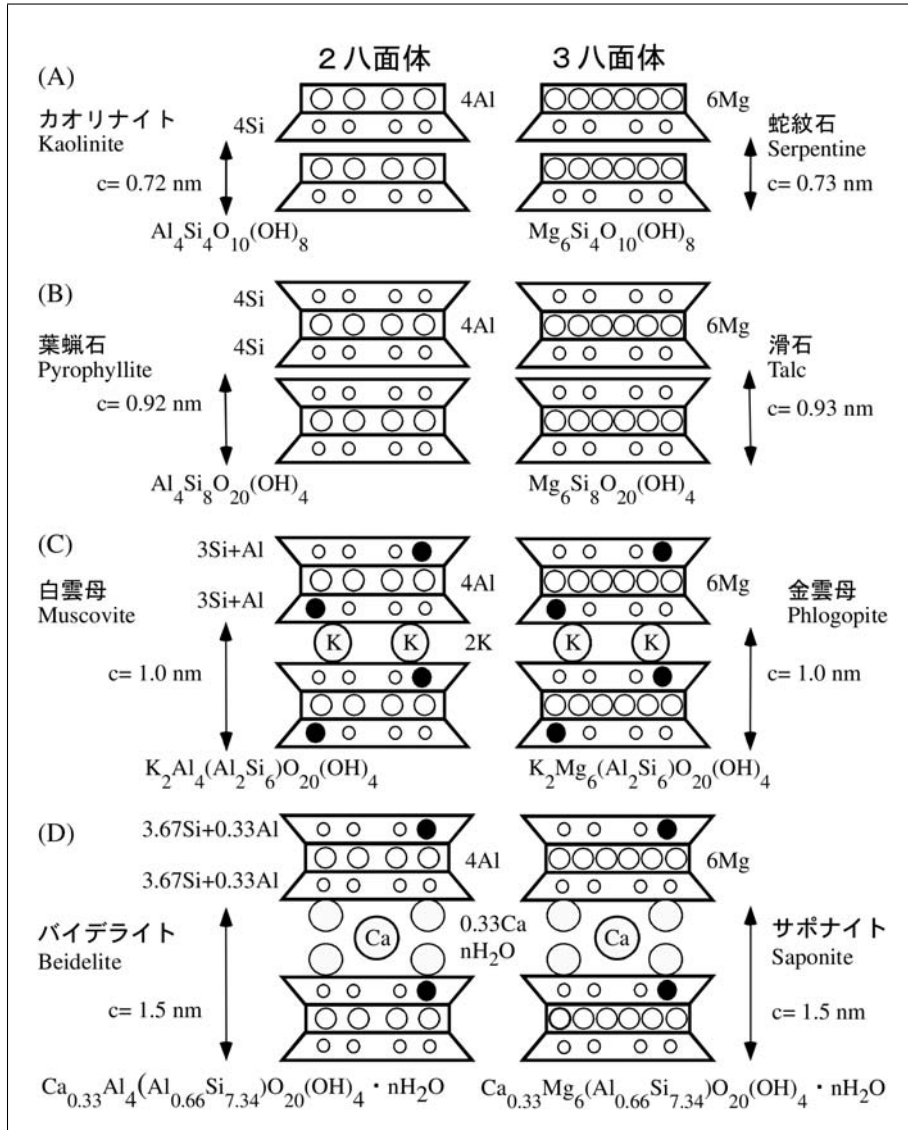


図 2. 層状珪酸塩鉱物の a 軸方向から見た結晶構造を模式的に比較した図。横長の長方形が八面体層，台形が四面体層を表す。小さい○が Si，大きい○が Al と Mg，● が Si を置換した Al を示す。

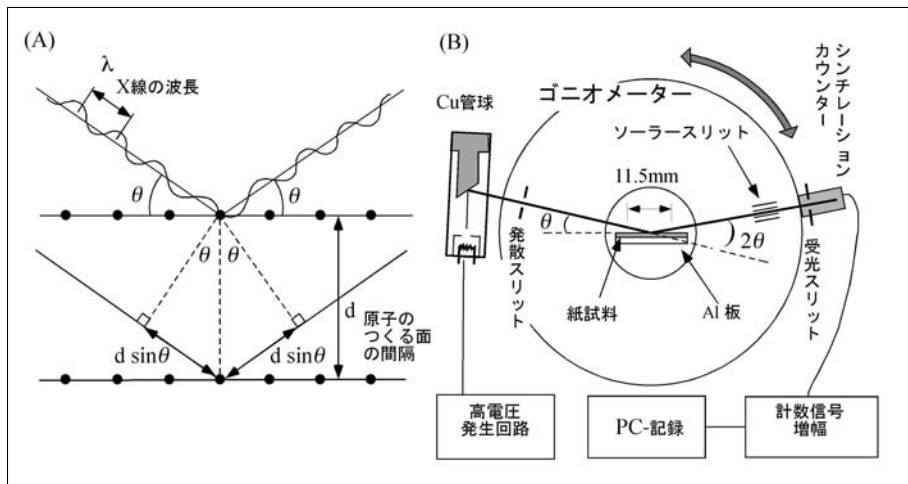


図 3. (A) 結晶面における X 線の回折と (B) X 線回折系のゴニオメーター。

る方法であり、もう一つは化学組成を蛍光 X 線分析装置を用いて調べる方法である。結晶構造や化学組成が鉱物によって異なることを利用して、紙に含まれている鉱物を同定する。

### X 線回折分析

原子が規則的に並んだ結晶に X 線を照射させると、回折によって特定の方向で強い X 線が観察される。原子のつくる一群の面（面間隔が  $d$ ）に対して  $\theta$  の角度で波長  $\lambda$  の X 線が入射するとき、最初の面と次の面で反射した X 線には  $2d\sin\theta$  の光路差がある（図 3A）。この光路差が X 線の波長の整数倍、即ち、

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n \text{ は整数})$$

を満たすとき、位相が一致して回折が起きる（ブラッグの法則）。したがって試料を X 線回折装置にかけると含まれている結晶の面間隔（ $d$ ）に応じた角度（ $\theta$ ）にピークをもつ X 線回折パターンが得られる。しばしば入射 X 線としては  $\text{CuK}\alpha$  線が使われ、その波長は  $\lambda = 0.15418$  (nm) である。その場合、例えばカオリナイトは、 $2\theta = 12.3^\circ$  にピークをもつが、これは上の式を介して、 $d = 0.72$  (nm) に対応しており（ $n=1$  のとき）、カオリナイトの底面間隔（図 2A）に一致する。鉱物によって原子配列や周期が異なるため、回折ピー

ク位置（面間隔  $d$ ）の組合せ及びその強度比から鉱物の種類を調べることができる。

上で述べた層状珪酸塩のうち代表的なものの粉末 X 線回折パターンを図 4 に示す。これらのパターンについて簡単に解説すると、

- (1) 1 : 1 の 2 層構造の鉱物においては、底面間隔が最も小さく、カオリナイト（図 4A）が 0.72nm 前後、蛇紋石（図 4B）が 0.73nm 前後である。これらを区別する場合は、別のピークを用いて行う。
- (2) 2 : 1 の 3 層構造の鉱物の底面間隔は葉蠟石（図 4C）が 0.910-0.915nm で、滑石（図 4D）が約 0.93nm である。 $\text{CuK}\alpha$  線を用いた X 線回折で、底面反射（001）が 0.92nm 前後であることに加えて、3 次の底面反射（003）が  $2\theta = 29.0^\circ \sim 29.4^\circ$  にあれば葉蠟石、 $2\theta = 28.4 \sim 26.6^\circ$  にあれば滑石と判定できる。
- (3) 雲母では底面間隔がさらに大きくなり、約 1.0nm である（図 4E）。
- (4) パーミキュライトやスメクタイトにおいて、層間に入る水分子層の数は湿度によって変化する。層間陽イオンが Ca または Mg で日本の湿度条件の場合、層間水分子が 2 層になっており、底面間隔は約 1.5nm である（図 4F）。
- (5) スメクタイトと同様に約 1.5nm の底面間隔を示す層状珪酸塩に緑泥石がある。これは 2 : 1 型の 3 層構造の層間に、陽イオンに代わって、八面体層が入ったものである。膨潤性が無いことでスメクタイトと区別できる。一般に緑泥石は Fe を含んで緑色を呈する。

今回行った X 線回折は、名古屋大学年代測定総合研究センターに設置してある、理学ミニフレックス回折計（図 5）を用いた。X 線源は Cu 管球で、加速電圧 30kV、電流 15mA で使用し、ニッケルフィルターを通して  $\text{CuK}\alpha$ （波長  $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ）に単色化した。この装置は、ゴニオメーターを回転（ $\theta$  を変化）しても、試料に X 線が当たる長さを 11.5mm に保つ自動可変発散スリットを使用している。ソーラースリットは  $4.2^\circ$ 、受光スリットは 0.3mm を使用した（図 3B）。紙試料を 50mm × 35mm の長方形に切断し、アルミニウム板上に載せてゴニオメーターに装着し、 $1^\circ(2\theta)/\text{分}$  の走査速度で  $0.01^\circ$  刻みに回折強度を計測した。走査範囲は、多くの場合、 $2\theta = 5^\circ$  から  $40^\circ$  にした。

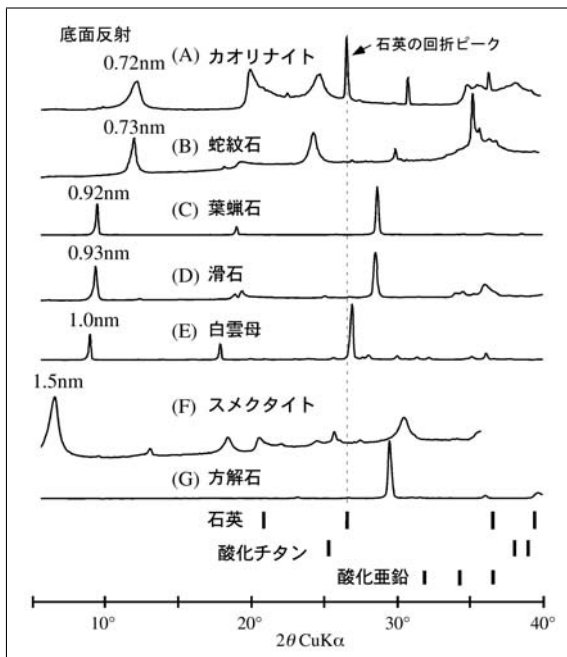


図 4. 代表的な層状珪酸塩鉱物と方解石の粉末 X 線回折パターン。石英、酸化チタン、酸化亜鉛は回折ピークの位置が示してある。



図 5. 名古屋大学年代測定総合研究センターの理学 MiniFlex X 線回折計。



図 7. 名古屋大学年代測定総合研究センターの島津 XRF-1800 蛍光 X 線分析装置。

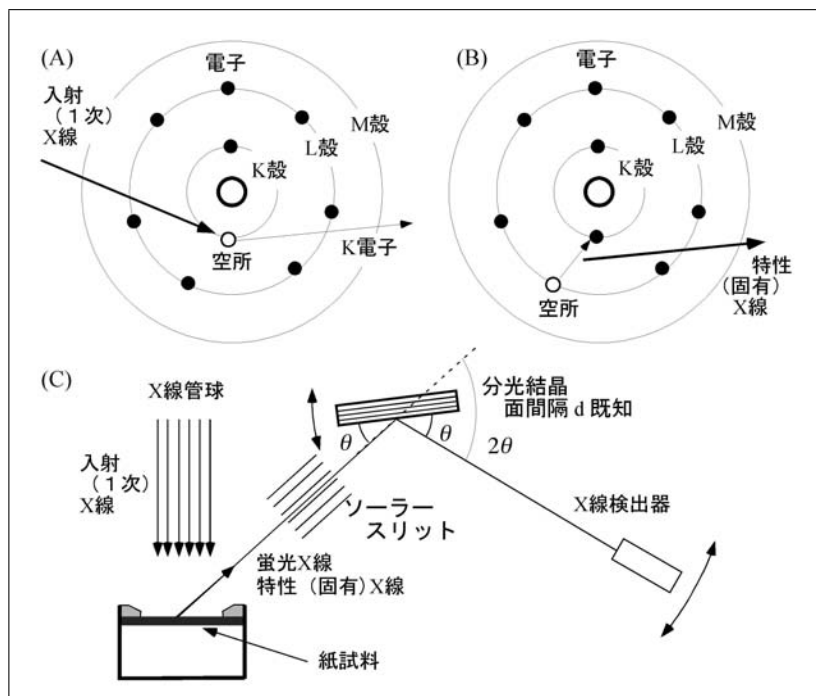


図 6. (A) 入射 X 線によって K 殻に空所ができる。(B) その空所に L 殻の電子が移り、このとき両殻のエネルギー差を持つ特性 X 線を放射する。(C) 蛍光 X 線分析装置の波長分散型分光器の模式図。

### 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析は、試料に X 線を照射したときに発生する特性 X 線の強度を測定することによって、化学組成を推定するものである。

物質に一定以上のエネルギーをもつ X 線が照射されると、その物質を構成する原子の内殻 (図 6A では K 殻) 電子が励起されて (弾き出されて) 空孔が生じる。この空孔に外殻 (図 6A では L 殻) の電子が遷移するときに特性 X 線が放射される (図 6B)。これを検出して、物質の化学組成を推定する。特性 X 線の波長 (エネルギー) は内殻と外殻のエネルギー差に対応し、その値

は元素ごとに固有である。波長 (エネルギー) を決める分光法には、ブラッグの法則を使って結晶により分光する方法 (波長分散法) と高いエネルギー分析能力をもつ半導体検出器を使用する方法 (エネルギー分散法) がある。

今回行った蛍光 X 線分析は、年代測定総合研究センターの島津 XRF-1800 (図 7) を用いた。島津 XRF-1800 は波長分散法を採用している。波長分散法では、試料から発生した蛍光 X 線のうち、ソーラー スリット (薄板を 0.1mm ぐらいの間隔で平行に並べたもの) を通過した、ほぼ平行な成分を分光結晶に入射させる (図 6C)。

分光結晶ではブラッグの条件を満たした波長のみが回折して検出器に到達するので、 $\theta$  を変えることにより特性 X 線の波長 (エネルギー) が決定できる。X 線回折の場合には波長既知の入射 X 線を用いて結晶の面間隔  $d$  を測定するのに対して、蛍光 X 線分析では面間隔  $d$  が既知の分光結晶を用いて蛍光 X 線の波長を測定する。 $\theta$  の範囲は有限であるので、複数の分光結晶を組合せて、波長の長い軽元素から波長の短い重元素までを分析する。

島津 XRF-1800 は、管球電圧 60kV、管球電流 140mA が最大定格で、4kW のエンドウインドウ型 Rh 管を使用して試料に直接照射している。紙試料は、直径約 35mm の円形に切って、試料ホルダーにセットした。

X 線検出器で測定した強度は元素の濃度に比例する。通常は、組成のわかっている標準物質との X 線の強度比から濃度 (重量%あるいは ppm) を算出するが、紙の場合は試料ごとに厚さや密度が異なるために定量分析が困難である。そこで、本稿では 40kV・70mA で測定したときの蛍光 X 線強度を kcps の単位\* でそのまま表示する。表 1 に身の回りにあるいくつかの紙の X 線強度を示す。また参考のために、X 線計数 1 kcps に相当する凡その濃度 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) も掲げた。この値は、簡便な標準試料を作成し、そ

の蛍光 X 線強度測定値から算出した。それらの標準試料は、1 辺 40mm の正方形に切った定量濾紙 5C を、脱イオン水で繰り返し洗浄した後、各元素の塩化物等の溶液 (濃度既知) を一定量 (0.2ml~0.6ml) 滴下して作成している。

## 5. 測定結果と考察

### (1) 身の回りにおける現在の紙

身の回りにおける紙製品のうち、定量化学分析に使用する濾紙には添加物が含まれていない。濾紙を X 線回折装置にかけると、 $2\theta=15^\circ$ ,  $16.5^\circ$ ,  $22.5^\circ$  にブロードなピークを呈する (図 8A)。これは、それぞれ、セルロースの (101), (10 $\bar{1}$ ), (002) の回折である (渡部ほか, 1967)。蛍光 X 線分析では、検出 (特性 X 線のピーク計数がバックグラウンド計数より  $2\sigma$  以上大きいもの) できた元素は Ca と Si (表 1 の 1) であり、それぞれ  $0.56 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  と  $0.31 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  である。

トイレットペーパーはカオリナイト、滑石、方解石、石英、スメクタイトの強い回折ピークを示す (図 8B)。この鉱物組成に対応して、Ca, Si, Al, Mg の X 線計数が大きい (表 1 の 2)。CaK $\alpha$  から推定される Ca 量は  $138 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (方解石に換算すると  $346 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) である。トイレットペーパーの重量は約  $1800 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であるので、方解石だけで全重量の約 20 % を占めてい

表 1 身の回りの紙の蛍光 X 線分析結果 (Kcps) と X 線強度 1 kcps に相当する濃度 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	1 定量分析 用濾紙 5C	2 トイレット ペーパー	3 ティッシュ ペーパー A	4 ティッシュ ペーパー B	5 ポケット ティッシュ 宣伝用	6 新聞A 2011年 12月6日	7 新聞C 2011年 12月6日	8 1kcpsの X線強度 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
IK $\alpha$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
SrK $\alpha$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.09
ZnK $\alpha$	0.000	0.725	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.56
TiK $\alpha$	0.000	0.615	0.000	0.000	0.000	1.348	0.000	2.07
CaK $\alpha$	0.840	205.647	18.839	15.338	19.928	488.202	328.000	0.67
KK $\alpha$	0.000	0.685	1.397	1.367	0.671	1.777	2.287	0.67
ClK $\alpha$	0.000	0.780	1.767	1.408	1.706	0.516	1.063	2.22
SK $\alpha$	0.000	2.016	2.419	1.328	1.007	4.894	5.651	0.74
PK $\alpha$	0.000	0.166	0.941	0.000	0.000	0.795	0.590	1.04
SiK $\alpha$	0.126	10.310	5.160	1.551	3.062	129.733	101.911	2.46
AlK $\alpha$	0.000	6.408	1.299	0.417	0.946	63.968	32.368	2.60
MgK $\alpha$	0.000	1.221	0.847	0.320	0.522	7.037	2.508	6.05
NaK $\alpha$	0.000	0.055	0.439	0.329	0.068	0.427	0.329	23.09
FK $\alpha$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.037	
OK $\alpha$	2.088	1.927	1.952	2.043	0.899	1.963	1.927	

\*1kcps は 1 秒間の計数であり、1kcps は 1000 cps である。

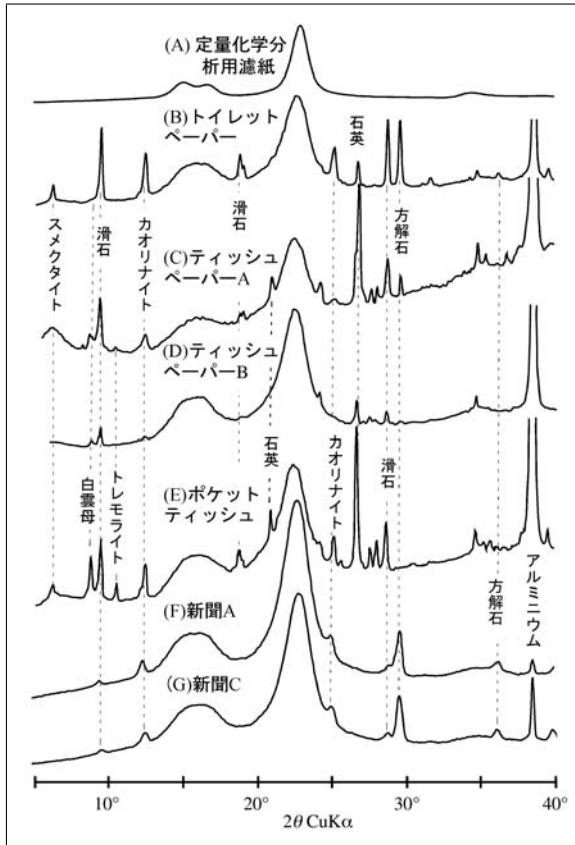


図 8. 身の回りの紙の X 線回折パターン。

る。更に Al と Mg が全てカオリナイトと滑石をつくっていると仮定（実際にはスメクタイトをつくるものが存在）すると、カオリナイトが  $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、滑石が  $38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  になる。トイレットペーパーは Zn, Ti, K も含むが、X 線回折で酸化亜鉛、酸化チタン、白雲母の明瞭なピークは認められない。これらはトイレットペーパーをつくる時に添加されたのではなく、原料の古紙に含まれていたものと考えられる。

トイレットペーパーは、水に触れると、簡単に繊維がほぐれていく。これは、古紙を再生した短い繊維でつくられていることに加え、スメクタイトの膨潤性のためと考えられる。即ち、スメクタイトの層間に水分子層が累積して体積が膨張し、紙の繊維を強制的にほぐすと解釈できる。トイレットペーパーのスメクタイトは、他の添加物に含まれていた不純物ではなく、膨潤性の利用という積極的な目的をもって添加されたものと考えられる。

ティッシュペーパーの鉱物と化学組成はメーカーごとに大きく異なっている。図 8 の (C) と (D) は市販の箱入りティッシュで、(E) は街頭で配布していた宣伝用のポケットティッシュの X

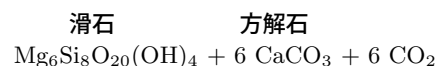
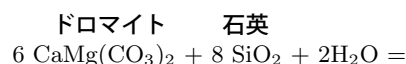
線回折結果である。それぞれの蛍光 X 線分析結果は表 1 の 3, 4, 5 に掲げてある。

ティッシュペーパー A (図 8C) の鉱物はカオリナイト、滑石、白雲母、スメクタイト、方解石、石英と不規則混合層鉱物である。不規則混合層鉱物としたものは、白雲母とスメクタイトの底面反射の間に見られる、 $1.06\text{nm}$  のピークを示す鉱物であるが、その詳細は確かめていない。また、 $1.5\text{nm}$  鉱物が膨潤するかどうかを確認していない。これがスメクタイトであるなら、積極的に添加されたものである可能性が高い。しかし、 $1.5\text{nm}$  鉱物が緑泥石の場合は、他の鉱物を添加した際に紛れ込んだ不純物であろう。石英は滑石またはカオリナイトの添加の際の不純物、不規則混合層鉱物は白雲母添加の際の不純物と考えられる。

ティッシュペーパー B (図 8D) にはカオリナイト、滑石、白雲母が含まれる。石英の回折線は弱く、スメクタイトの底面反射は認められない。ティッシュペーパー B の CaK $\alpha$  計数 ( $15.338\text{kcps}$ ) は A の計数 ( $18.839\text{kcps}$ ) とほぼ同等と言える。しかし、ティッシュペーパー B では方解石の回折線が極めて弱い。この原因は、まだ、判明していない。ティッシュペーパー B では合成の非結晶質炭酸カルシウムを添加している可能性もある。ティッシュペーパーの Cl, S, P や Na の存在状態は解釈できていない。

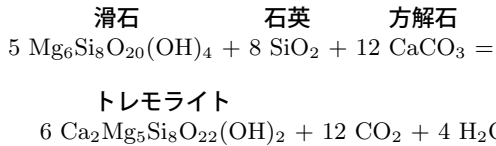
ポケットティッシュも、 $19.928\text{kcps}$  の CaK $\alpha$  計数にかかわらず、方解石の回折線を示さない (図 8E)。X 線回折で同定できた鉱物はカオリナイト、滑石、白雲母、スメクタイト、石英とトレモライトである。トレモライトは角閃石の一種であり、その化学式は  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  である。トレモライトは滑石を添加する際に、不純物として混入したと思われる。

滑石の大規模な鉱床は一般に珪質苦灰岩（ドロマイトと石英が混合した岩石）が変成して生じる。

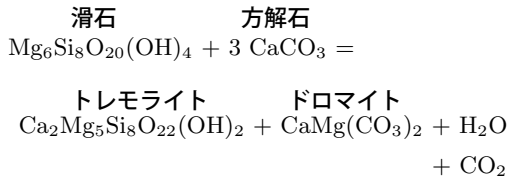


温度が上昇するか、同温度でも  $\text{CO}_2$  分圧が低下すると、石英過剰の岩石では、





により、ドロマイト過剰の岩石では、



により、トレモライトが生じて滑石と共存する (Suzuki, 1977)。ポケットティッシュにトレモライトと石英が混ったのは、添加された滑石が石英過剰の珪質苦灰岩由来だったためと推定される。

図 8 の F と G は、2011 年 12 月 6 日に名古屋で発行された新聞 2 紙の X 線回折結果である。2 紙とも方解石、滑石、カオリナイトを含み、類似した回折パターンを示す。しかし、蛍光 X 線分析結果 (表 1 の 6 と 7) では、明瞭な違いがある。新聞 A は Ca と Mg に富むと共に Ti を含む。新聞 C は新聞 A より K が多い。K の存在は白雲母を含んでいることを示唆する。X 線回折では白雲母が確認できないが、それは量が少ないためである (ある鉱物の含有量が紙全体の 5~10 重量%以下の場合、その鉱物の回折ピークは検出できないことが多い)。

蛍光 X 線分析の SiK $\alpha$  計数と AlK $\alpha$  計数から Si : Al 原子比を推定すると、新聞 A では 2 : 1、新聞 C では 3 : 1 である。Mg 量から滑石、K 量から白雲母の量を見積り、滑石と白雲母に含まれる Si と Al を除くと、新聞 A の Si : Al 原子比は 3 : 2 になり、新聞 B では 11 : 4 になる。新聞 A の Si : Al 原子比 (3 : 2) はカオリナイト (1 : 1) より Si に富むが、葉蠟石 (2 : 1) や石英 (1 : 0) の回折ピークは見られない。また新聞 C (11 : 4) は葉蠟石 (2 : 1) よりさらに Si に富むが、やはり石英 (1 : 0) の回折ピークは見られない。このことから、新聞 C に (おそらく新聞 A にも) 含まれる Si に富む物質は非結晶質のシリカ (SiO $_2$ ) であると考えられる。非結晶質のシリカはホワイトカーボンと呼ばれ、白色の充填剤として広く利用されている。

## (2) コピー用紙の変遷

1974 年から 1991 年までのコピー用紙の X 線

回折結果を図 9 に示した。存在が確認できた鉱物は、カオリナイト、葉蠟石、滑石、方解石、緑泥石、石英である。ただし、緑泥石は底面反射 ( $2\theta=6^\circ$  付近) でも極めて弱く、ベースラインから僅かに盛り上がっている程度である。年代別に鉱物の組合せや量比を比較すると、以下のような変遷があることがわかる。

- 1974 年のコピー用紙は石英を含むが、1976 年以降のコピー用紙は石英をほとんど含まれなくなる。
- 緑泥石は 1981 年まで認められる。
- 葉蠟石と滑石またはその混合は 1983 年 10 月 8 日までのコピー用紙の主要な填料となっている。
- 1988 年 1 月 25 日のコピー用紙から方解石が使用され、カオリナイトは使用されなくなる。

コピー用紙の蛍光 X 線分析結果を図 10 に図示した。これには 2011 年 12 月 26 日時点の褐色再生紙と白色再生紙のデータも加えてある。化学組成では、次のような変遷がある。

- 1974 年のコピー用紙は、1976 年以降のものに比べ、Al, Mg, K に対する Si の割合が大きい。これは石英を含むことと調和的である。
- 1976 年まで S が多く、硫酸バンドが多用さ

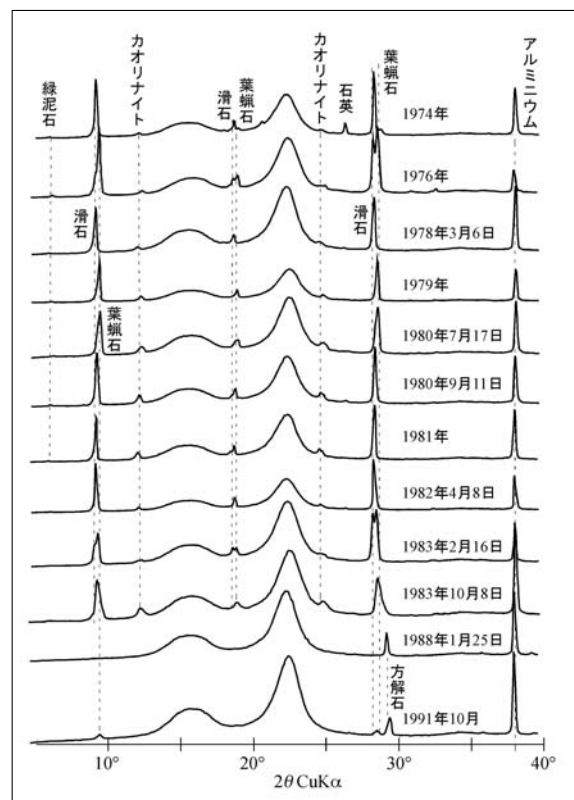


図 9. コピー用紙の X 線回折パターン。

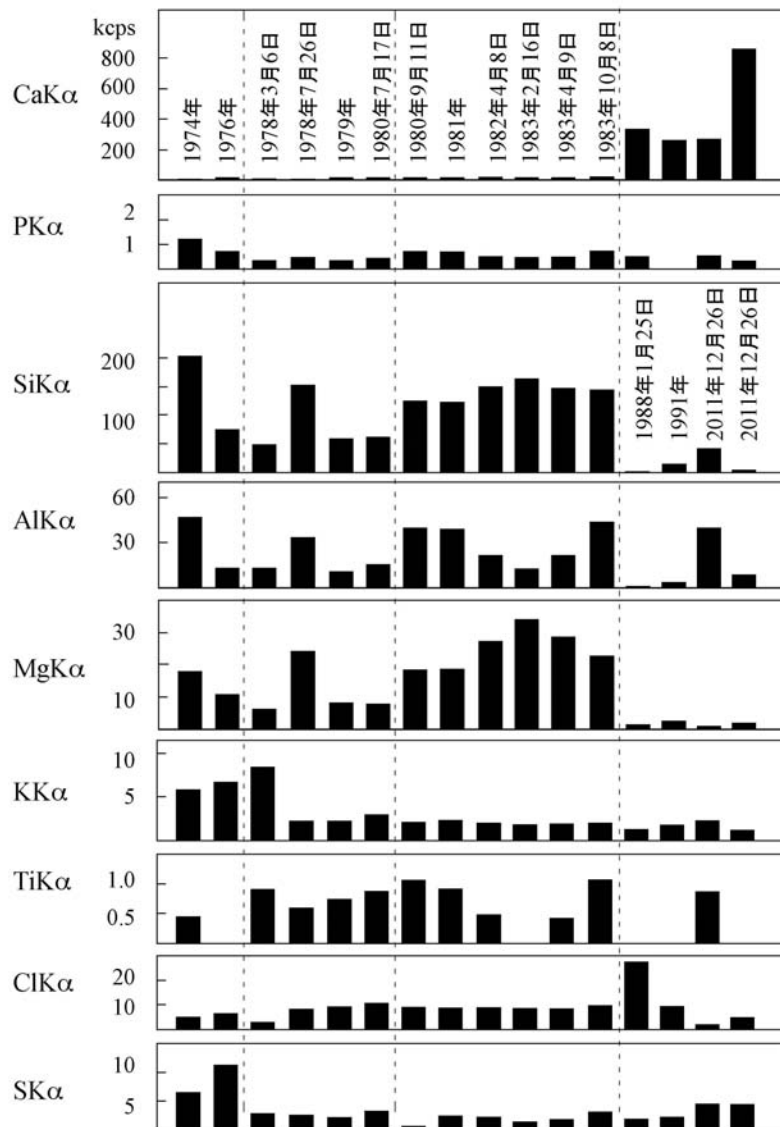


図 10. コピー用紙の化学組成の年代別変化図。2011 年の 2 つは左が褐色再生紙, 右が白色再生紙。

- れたと推定される
- (c) 1978 年 3 月 6 日と 1978 年 7 月 26 日の間で K が減少している。
  - (d) 1980 年 9 月 11 日から 1983 年 10 月 8 日の間, Al と Mg が逆相関する。Ti も Mg と逆相関し, 最も Mg の高い 1983 年 2 月 16 日のコピー用紙では Ti は検出されない。
  - (e) 1988 年 1 月 25 日からは Ca が急増し, Si が激減する。これは主要な填料が珪酸塩鉱物から方解石に変わったことに対応する。
  - (f) 白色再生紙は褐色再生紙の倍以上の炭酸カルシウムが添加されている。

**(3) ノートの変遷**

分析した全 24 試料は B5 サイズの横書きノー

ト (大学ノート) である。メーカーは統一していない。代表的なものだけを X 線回折し, その結果を図 11 に示した。また, 蛍光 X 線分析結果を図 12 に図示した。

1953 年のノートはカオリナイト, 滑石, 白雲母, 石英を含む。蛍光 X 線分析値 (K, Si, Al, Mg 量) から鉱物量を推定すると, 白雲母  $426 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 滑石  $84 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , カオリナイト  $668 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 石英  $1059 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  である。多量の石英はカオリナイト添加時の不純物として入ったと考えられる。硬い石英が混在すると抄紙機の金網 (ワイヤー) の摩耗が激しいので, 新しい時代の紙には純度の高いカオリナイトを使用するようになったと言われている。1953 年と同

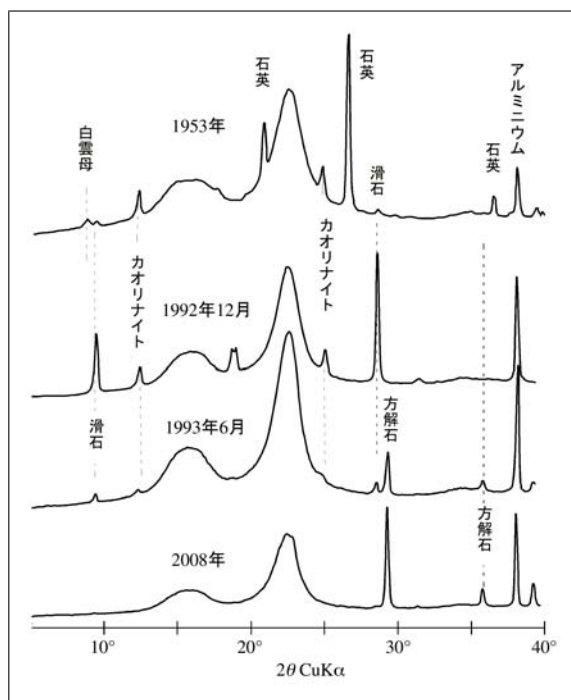


図 11. ノートの X 線回折パターン。

様な高 Si 高 Al の傾向は、1971 年 A まで続いている。1971 年 A の鉱物推定量は白雲母  $183 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、滑石  $17 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、カオリナイト  $745 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、石英  $853 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  である。これに対して、1971 年 B の鉱物推定量は白雲母  $151 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、滑石  $399 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、カオリナイト  $240 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ （もしくは葉蠟石  $335 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）、石英  $337 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ （前が葉蠟石の場合、 $226 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）であり、カオリナイトと石英が減少して、滑石が増加している。更に 1972 年 A では、白雲母が  $93 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、滑石が  $236 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、カオリナイトが  $126 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ （もしくは葉蠟石  $175 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）、石英が  $87 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ （葉蠟石の場合、 $29 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）になる。このように、1971 頃までの填料は、カオリナイトと白雲母の混合であったが不純物として多量に石英が混ざっていたと見なしてよい。

1971 年 B から 1992 年 12 月までの期間は Si と Al の減少とともに Mg が増えている。この期間の Mg の少ないノートは K または Ti が多い。最も Mg の多い 1992 年 12 月のノートの鉱物推定量は白雲母  $45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、滑石  $1010 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、カオリナイト  $219 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  である（葉蠟石や石英が存在するほど、Si が多くない）。1971 年 B から 1992 年 12 月までの期間は、滑石に少量のカオリナイト、白雲母、葉蠟石を混合した填料

が使用された。この期間のうち前半の 1970 年代は概して K や Ti が少なく、S が多い。1980 年代は硫酸バンドの使用を少なくするとともに、白雲母や酸化チタンを添加して高品質化が図られたに違いない。

1993 年 6 月以降のノートは方解石を含み、カオリナイトや滑石あるいは葉蠟石が激減する。特に白色度の高い 2008 年のノートは、X 線回折で、方解石の回折ピークしか示さない。このノートの Ca 量は  $820 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ （方解石として計算すると約  $2000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）に達する。これに対して、珪酸塩鉱物の量は、白雲母  $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、滑石  $63 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、カオリナイト  $23 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  に過ぎない。

## 6. 終わりに

填料として、1930 年代～1940 年代半ばには葉蠟石と滑石の混合物、1950 年代には葉蠟石、1960 年代～1970 年代半ばには再び葉蠟石と滑石の混合、1970 年代後半～1980 年代には滑石が主に使用された（小橋、2006）。コピー用紙では、1974 年から 1983 年まで、葉蠟石または滑石主体と両者の混合が入り交じっていた。

ノートでは、1971 年までが不純物の石英に富むカオリナイトと白雲母の混合物、1992 年までが滑石と少量のカオリナイト、白雲母、葉蠟石の混合物、その後は方解石を主とした混合物であった。滑石を主とした填料でも、滑石の割合が 80 % に達するノートは 1992 年 12 月の一冊のみである。鉛筆で記述することもあるノートの場合、柔らかい鉱物である滑石に偏った填料を避けた可能性が高い。

本稿で検討したコピー用紙やノートは、メーカーを越えて、填料として使われた鉱物の種類とそれを反映した化学組成に時代変化が認められた。コピー用紙あるいはノートの区別がつけば、X 線回折と蛍光 X 線分析（所用時間は約 2 時間）で、10 年程度の単位で年代を推定できる。

西洋紙の原料であるパルプはセルロースなどのほか、リグニンを含んでいる。リグニンが多いと紙は強度が弱く、変色しやすい。セルロースの精製が不十分な古い紙はリグニン量が多いに違いない。リグニンの存否は、赤外スペクトルで  $1509\text{cm}^{-1}$  にピークが存在するかどうかで

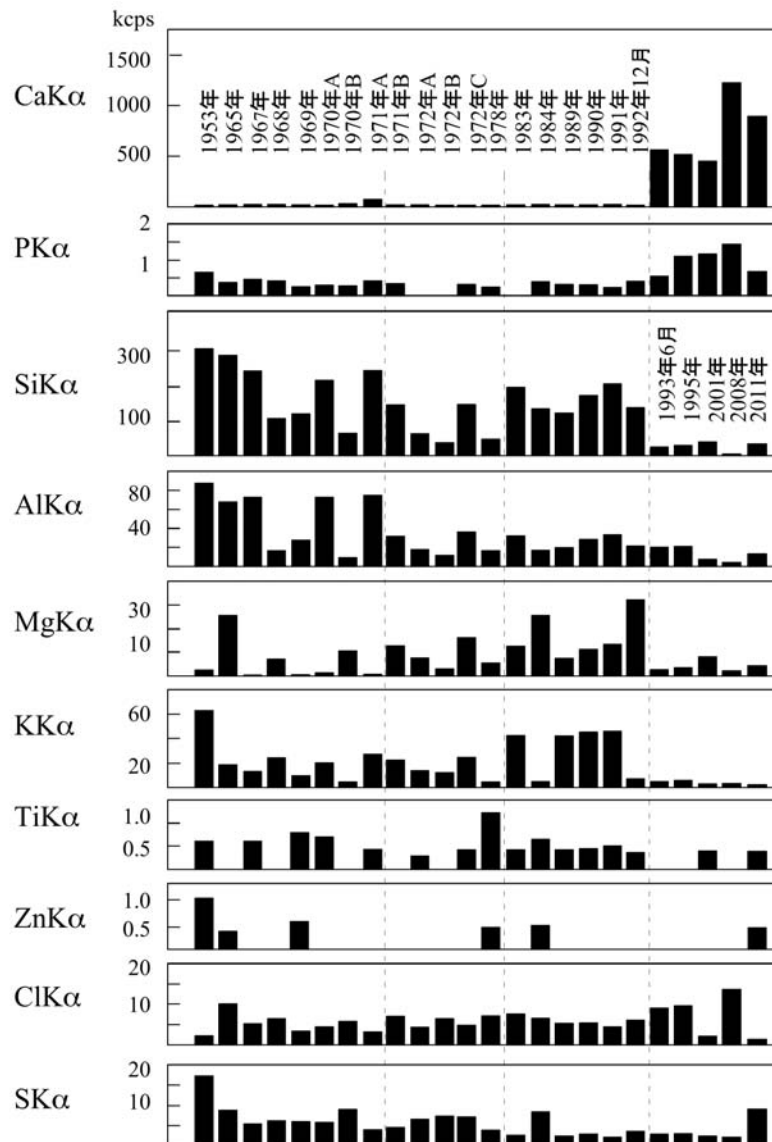


図 12. ノートの化学組成の年代別変化図。

判別できる (村田, 2007)。リグニンの有無を判定基準に加え, 更に, 参照試料を密にすることにより, 年代推定の確度と精度が向上すると期待できる。

## 7. 謝辞

紙の地球科学的編年を試行するにあたり, 名古屋大学年代測定総合研究センターの宮田佳樹博士から数々の貴重な助言をいただいた。また, 愛知教育大学の三宅 明教授には本稿の詳細かつ建設的な査読をしていただいた。ここに記して感謝する。

## 8. 文献

小橋浅哉 (2006) 紙類の放射能と原料の変遷。

東京大学アイソトープ総合センターニュース, **36**, 4, 2-5.

村田勝夫 (2007) 酸性紙の化学分析—学術雑誌の経年変化—。鳴門教育大学研究紀要, **22**, 297-302.

須藤俊男 (1966) 粘土鉱物 増補版. 岩波全書 178, p.230, 岩波書店, 東京.

Suzuki, K. (1977) Local equilibrium during the contact metamorphism of siliceous dolomites in Kasuga-mura, Gifu-ken, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **61**, 79-89.

渡部貞良・赤堀忠義・松原弘明 (1967) X線法によるセルロース繊維の結晶領域量の推定. 北海道大学工学部研究報告, **43**, 111-129.