X線および光学的方法による緑泥石の化学成分決定

Determination of the chemical composition of
chlorites by the X-ray and optical methods

白水晴雄 (Haruo Shirozu)*

Abstract: X-ray and optical methods are developed for determining the chemical composition of well-crystallized iron-magnesium chlorites. The tetrahedral Al content is determined from the basal spacing, and the Fe/Mg ratio from either the refractive index (N_y) or the b dimension. The higher order reflections are valid for the rapid measurement of the cell dimensions.

1. ま え が き

緑泥石の化学成分を化学分析以外の方法で知るには、以前から光学的方法があるが¹⁾、最近では他の鉱物と同様に X 線的方法についても多くの研究が行われて来た²⁾。これらの方法は化学分析に必要なほどの分量・純度・時間を必要としないので、岩石学・鉱床学等に極めて有用である。筆者も数年来この問題に関心をもち、X 線粉末線の基礎的研究³⁾を行うとともに種々の方法の検討を行つて来たが、その結果、比較的結晶度の高い鉄マグネシウム系緑泥石については、X 線的方法により、またこれと光学的方法を併用することにより比較的満足に主成分を決定し得るに至つたので、ここに方法の要点を記述して御参考と御批判に供したい。なお、得られた結果については別報した⁴⁾。

2. 緑泥石の化学組成

筆者の最近の研究³⁾によれば、鉄マグネシウム系緑泥石の比較的結晶度の高い種類の構造式は次のように示され、Tschermak の orthochlorite と見ることが出来る。

ただし $0.8 < n < 1.6$

このうち Fe^{3+} は一般に極く少量である。即ち、Al が 4 面体層中の Si と 8 面体層中の

* 九州大学理学部地質学教室

- 1) Winchell, A. N.: *Am. Min.*, **21**, 642~651, 1936.
Hödl, A.: *Neues Jahrb. Min., Beil.-Bd.*, **77**, Abt. A, 1~77, 1941.
Hey, M. H.: *Min. Mag.*, **30**, 277~292, 1954.
- 2) Mikheev, V. I.: *Mem. Soc. Russe Min.*, **82**, 214~217, 1953.
Hey, M. H.: 前出
Brindley, G. W. and Gillery, F. H.: *Am. Min.*, **41**, 169~189, 1956.
- 3) Shirozu, H.: *Min. Jour.*, **2**, 209~223, 1958.
- 4) 白水晴雄: 粘土科学の進歩 (2), *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*

Mg・Fe をほぼ等量置換していることになる。これらの元素以外に、Cr・Mn・Ni・Li 等を主成分に含む種類があるが、座状・色等で普通一般の鉄マグネシウム系緑泥石と区別し得るので、普通の緑泥石の化学成分については、上式の n の値、即ち、4 面体層中の Al 量および Mg・Fe²⁺ の比が得られるならば主成分を知る目的を一応達したことになるう。

3. 光 学 的 方 法

緑泥石の屈折率および複屈折率と化学成分との関係は、Winchell, Hödl, および Hey¹⁾ により示されている。これらは図示法がかなり異り比較しがたいので、Winchell と Hey の図を筆者の慣用の図示法に書きあらためて第 1 図に比較した。Hödl の図は第 5 図参照。

この光学的方法によるときは、Ny は鉄の量に対して変化が極めて鋭敏であり、Fe²⁺ が酸化されて Fe³⁺ になった場合に屈折率が高くなる点に留意して、試料の新鮮度に注意しておけば、測定は劈開片によつて容易に行えるので極めて有用であるが、複屈折率は化学成分との対応の精度に疑問があり、また測定が容易でないことが難点である。後者は値が小さくて、緑泥石の主要領域は光学性正負の移り変わる附近であるので、化学成分の僅かの変動にも影響されるのではないかとも思われる。この点は今後の問題に属する。

要するに、光学的方法のみでは、Fe・Mg 量比を知るには適しているが、Al 量を出すには適当でないように思われる (第 6 図参照)。

第 1 図 緑泥石の光学的性質

Winchell と Hey の図の比較：

—— Winchell (1936),
 --- Hey (1954)

4. X 線 的 方 法

a. 結晶度と X 線粉末線 緑泥石の X 線粉末線は次のように比較的結晶度の高い種類と低い種類に分つことが出来る。前者の類は第 2 図に示すような廻折線の型式を示すものであつて、このうち No. 6 は他に比べ規則性が多少低いと考えられるが、何れも比較的鮮明な廻折線を与え、かつ、明瞭に単斜型或いは直六方 (ortho-hexagonal) 型の区別がつく (稀に両型の混合物である)。一般の岩石・鉱床に産する肉眼的乃至顕微鏡的な緑泥石の大部分がこの類である。他方、結晶度の低い種類は廻折線が幅広く不鮮明となり、出現線の数も少なくなり、特に高角度反射が認め難くなる。しばしば単斜型・直六方型の区別がつかなくなり、また、(001) の反射が異常に強く出ることが多い。ここで取上げようとするのは前者の結晶度の比較的高い種類についてである。

1) Winchell, Hödl, Hey: 前出

第2図 緑泥石のX線粉末線図 (FeK α 線)

1~4 は単斜型, 5・6 は直六方型, 1. Mg 質 (長崎県村松村), 2. (Fe) Mg 質, Al が少い (長崎県大串村), 3. Fe Mg 質 (別子鉱山), 4. Fe 質 (対州鉱山), 5. Fe 質 (佐山鉱山), 6. Fe 質 (紀州鉱山), 1・2・3・5 の化学成分は第6図参照, 4・5・6 の化学成分は大差なし

b. 化学成分と X 線粉末データ 結晶度の比較的高い鉄マグネシウム系緑泥石の X 線粉末線図は, 化学成分の如何によつて廻折線の強度と位置が次のように変る (第2図参照)。

i) 廻折線の強度は (001) と (003) が鉄を多く含むほど弱くなる点が最も著しい。その他の反射でも類似の関係が見られるところがあり, 例えば単斜型の (201) と (203) は鉄を多く含むほど弱くなる。また, 高角度反射の様式が鉄の少ないものと多いものとは異なる。

ii) 廻折線の位置, 即ち格子の大きさは鉄の量のみでなく, Al 含量によつても変る。結論的に言えば, 底面間隔は Al が多いほど小さくなり, b 軸は Fe が多いほど大きくなる¹⁾ (第3図)。従つて廻折線の位置はかなり複雑な変動を示しており, 単斜型の (007) と (204), (208) と (060) の間隔などに変動が良く現れている。

これらを要するに, 化学成分を単斜型・直六方型とともに, Al は底面間隔, Fe は底面反射強度或いは b 軸の大きさによつて決定出来ることになる。

c. 方法 底面間隔は, 多数の (001) 反射が高次まで現れるので比較的容易にま

1) Shirozu, H.: 前出, 1958.

た正確に測定出来、Al 量が出せる。Fe 量は底面反射強度を diffractometer で正確に測定して求める方法が Brindley 等¹⁾により報告されているが、b 軸の大きさを (060) その他の反射から測定することによつても求めることが出来る。正確を期する場合は、なるべく多数の廻折線を精細に測定して格子の大きさを算出することが望ましいが、簡単に結果を得るには、次のような方法で行うのも便利であろう。

i) (060) と (0010) 反射を用いる方法。
この2つの反射からそれぞれ b 軸と底面間隔を出すのは実際的な方法であつて、混ざる標準物質としてシリコンが適している。Diffractometer を用いれば極めて迅速に結果が得られるが、注意を要するのは、この場合に限らないが、粉末試料を容器に入れる場合に緑泥石が板状劈開を有するため orientation の偏りが表面に起りがちな点であり、(060) のピークは角度が大きく、(0010) は角度が小さく出る傾向がある。フィルム法ではこの心配は無いが、精度を上げようとすれば半径の大きなカメラが必要で、撮影時間が長くなる。

ii) (0610) と (0014) 反射を用いる方法。
高次或いは背面反射は誤差が小さいので、これを利用するのも 1 方法である。上述の方法もこの趣旨に沿うものであるが、鉄対陰極の場合のフィルム上の (0610) と (0014) 反射から簡単に格子の大きさを出すことが出来る。第 4 図は化学成分図に直接プロットする為に作製したものである。ただし、この方法は比較的鮮明な背面反射が得られた場合でなくては行えぬし、また Fe 量の誤差が大きくなるのが欠点であるが、標準物質を混ぜる必要はなく、カメラ半径も小さくて良いので、都合良く行える場合は簡便な方法である。

第 3 図 緑泥石の格子の大きさと化学成分との関係

既発表の結果 (Shirozu, H.: 前出) から作製したもの、化学分析値中の少量の Fe^{3+} および Mn は Fe^{2+} と合してと Fe として取扱つた。

第 4 図 緑泥石の $\text{FeK}\alpha$ 線に対する (0610) と (0014) の反射角から化学成分を求める図

高角度反射でも一般に $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ に分離しないで $\text{K}\alpha$ に対して作図してある。

1) Brindley, G.W. and Gillery, F.H.: 前出, 1958.

5. X線と光学的方法の併用

以上の光学的或いはX線的方法を比較すれば、Al量を出すにはX線が明らかに勝る。Fe量にはわかに優勢をつけ難いが、X線で底面反射強度を測定するにも、或いはb軸の大きさを精密に出すのにもかなりの手数を要するに反し、屈折率のNyは劈開片で簡単に精密な値を求めることが出来、誤差は一般に後者の方が小さい。したがって、Alを底面間隔により、FeをNyにより求めるのは、迅速簡単に化学成分を知る方法である(第5図)。底面間隔は(0010)、(0012)および(0014)反射から求めれば必ずしも標準物質を混ぜる必要は無く、試料も他に比して最も少量で行うことが出来る。筆者はこの方法を最も多く用いている。

以上の諸方法の結果と化学分析による結果とを第6図に比較した。

第5図 緑泥石の屈折率Nyと底面間隔から化学成分を求める図

屈折率と複屈折率はHödl(1941)による

第6図 種々の方法による緑泥石の化学成分決定結果の比較。試料No.は第2図に対応

●: 化学分析, ○: Nyと d_{001} , +: bと d_{001} , ×: θ_{0014} と θ_{0610} , △: Nyと(Nz-Nx) (Winchell, 1936), □: Nyと(Nz-Nx) (Hey, 1954)

6. あとがき

比較的結晶度の高い鉄マグネシウム系緑泥石の主要化学成分を求める光学的およびX線の種々の方法を述べたが、結晶度の低い緑泥石にどの程度までこれらの方法を適用することが出来るかはまだ検討が進んでいない。結晶度の低いものは底面間隔が多くなるようにも考えられる。また、少量含まれる Fe^{3+} (Fe^{2+} が2次的に酸化したもの)と Al^{3+} を置換しているものとの両方がある)や、マンガン・クロム等を求める適当な方法は無いであろうか。これらの点は今後の問題に属する。

御指導御援助いただいた九州大学吉村豊文教授、東京教育大学須藤俊男教授、諸方法を実地に検討して下さった佐賀大学大島恒彦氏、その他貴重な試料をいただいた多数の方々へ深く感謝する。本研究の費用の一部は文部省科学研究費による。