化学分析と鉱物の化学式

Chemical Analysis and Chemical Formulae of Minerals

長 島 弘 三 (Kozo Nagashima)*

“鉱物種とは何か”というのは鉱物学の出発点であろう。Povarennykhの“Crystal Chemical Classification of Minerals”では、始めの100ページ以上が鉱物種とは何かということにさかれ、“鉱物学とは、mineral speciesの科学である”という言い方もされている。同じ言い方をすれば、“化学とは、chemical species (とその変化) の科学である”と言うことができよう。

しかし化学者には、“化学種とは何か”ということを深く考える伝統はない。恐らく化学者の扱っている物質の大部分が分子性の物質、いわゆる有機化合物であって、化学種=分子種であるためであろう。金属錯体の研究などでも、配位子の交換反応などを扱って初めて化学種とは何かと考えるというのが実情ではなかろうか。

また研究方法においても、化学では溶存状態を扱うことが多い。天然物の研究でも、ビタミンとかホルモンとか色素などの研究に見られるように、少量の物質が希薄な状態で存在するものを集めて研究するのがふつうである。もともと集合状態にある物質を研究する鉱物学との違いであろう。

種を区別するという考え方が少ないためか、化学の人達は一つの物質を記載するとき、データが不十分なことが多い。鉱物学では、結晶学的な数値、化学成分、光学性、産状、等々揃えるべき最少限のデータは、ほぼ習慣的にきまっているようであるが、化学にはそのような習慣はない。例えば錯塩を新たに合成しても、少し古い論文では、色と化学式、時に吸収スペクトルなどがでていて、あとは製法が述べられ、論文の相当大きな部分が、その分子構造、特に溶存状態でどうように配位子が並んでいるか、それをどのようにして推定したかというようなことを扱っている。それは十分に面白いのであるが、さて同じ錯塩を造ろうとすると、性質の記載が不十分なことで、鉱物種などよりも化合物の種の数はいちためで、同じものができたかどうか分らなくて困ることがある。さすがに近年は、合成した無機化合物にはX線の粉末回折値くらいはつけるようになった。

* 筑波大学化学系

鉱物種とは何かという問題に対し、同位体と鉱物種のこと、および主成分分析の精度について考えてみよう。

同位体と鉱物種

異なる鉱物種というのは、一般には、①成分的には化学組成式の違う鉱物種（簡単な実験式で比較するか単位格子の式で比較するか議論の分れるところであるが、ふつうは簡単化した式で比較する）、②構造的には空間群の違う鉱物、とされている。それでは同位体組成がふつうの組成と著しく違うものはどうであろうか。宇宙には特に ^{13}C が濃縮された有機化合物なども存在するらしい。常識的な答は、同位体は同じ元素に属するから化学式は同じであり、①については、同じ鉱物種と考えられる。しかし同位体組成の変化により、②の構造の変化がおこったときには問題である。

ふつうのシュウ酸 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と重水素化したシュウ酸 $(\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ は、どちらも α 型 ($P2_1/n$)、 β 型 ($P2_1/a$) の二つの構造をとりうるが、 β 型では H の酸と D の酸でかなりセル定数が違っている¹⁾。このような関係の鉱物があって、H 或いは D の濃縮によって、どちらかの構造をより取りやすくなるということがあれば、同位体組成の違いにより別の鉱物種ができると考えなければならない。しかし同位体組成が地表の鉱物と極端に異なる鉱物が発見される可能性は非常に小さいであろう。

なおこのことと関連して、どの位の大きさから独立の鉱物粒と考えてよいかという問題がある。単位格子がいくつ集ったら、その物性が我々が測定している大きな固体の物性と同じになるかということである。この最小の粒が小さければ小さいほど同位体組成の変動は大きくなると思われる。

主成分分析の精度

最近の分析化学の進歩は、

- ①微量分析……放射化分析法、同位体希釈質量分析法、原子吸光分析法など、
- ②少量の試料による分析……EPMA、無炎原子吸光分析法、放射化分析法など、
- ③物質の特性の測定……NMR, IR, XPS など、

に著しく、これらは鉱物学に貢献している。それに対し、常量あるいは少量の試料を使って、主成分を精度よく分析する技術は、化学式の決定という点では極めて重要であるが、進歩の少ない分野である。

岩石の共同分析は、米国地質調査所の G1, W1 以来多数行われていて、ケイ酸塩分析の精度は凡そ明らかになってきた。しかし鉱物の共同分析の例は少なく、分析値と理想組成とのずれが、分析の誤差にもとづくものか、試料に固有のものであるか本当は分らないのが現状ではあるまいか。常量の試料による分析ではないが、最近の

第1表 長石の共同分析結果 (JIS M 8853-1973 より)

分析所	SiO ₂			Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃	TiO ₂			Na ₂ O			K ₂ O			Ig. loss
	脱水 吸光法	凝集 吸光法	重量法	重量法	容量法					重量法	炎光法	原 吸光法	重量法	炎光法	原 吸光法	
A	x_1	67.66	67.80		17.36	0.100	0.008				3.18		10.78	10.40		0.42
	x_2	67.78	68.00		17.40	0.090	0.007				3.09		10.75	10.25		0.42
	$\bar{x}$	67.72	67.90		17.38	0.095	0.008				3.14		10.76	10.33		0.42
	R	0.12	0.20		0.04	0.010	0.001				0.09		0.03	0.15		0
B	x_1	67.99	68.07	17.33	17.35	0.096	0.011			3.39	3.33			10.32		0.57
	x_2	67.89	68.00	17.30	17.36	0.097	0.011			3.40	3.35			10.35		0.60
	$\bar{x}$	67.94	68.04	17.32	17.36	0.096	0.011			3.40	3.34			10.34		0.58
	R	0.10	0.07	0.03	0.01	0.001	0			0.01	0.02			0.03		0.03
C	x_1	68.24	68.06	17.45	17.37	0.087	0.007			3.32	3.29		10.46	10.32		0.38
	x_2	68.22	68.02	17.41	17.42	0.089	0.007			3.36	3.33		10.40	10.45		0.37
	$\bar{x}$	68.23	68.04	17.43	17.40	0.088	0.007			3.34	3.31		10.43	10.38		0.38
	R	0.02	0.04	0.04	0.05	0.002	0			3.04	0.04		0.06	0.13		0.01
D	x_1	67.82	67.95	17.36	17.31	0.094	0.007			3.36		3.28	10.50		10.42	0.52
	x_2	67.95	68.03	17.39	17.32	0.094	0.009			3.33		3.28	10.56		10.24	0.56
	$\bar{x}$	67.88	67.99	17.38	17.32	0.094	0.008			3.34		3.28	10.53		10.33	0.54
	R	0.13	0.08	0.03	0.01	0	0.002			0.03		0	0.06		0.18	0.04
E	x_1		67.86	17.25	17.22	0.087	0.007				3.46			10.36		0.59
	x_2		67.88	17.17	17.25	0.085	0.007				3.36			10.45		0.54
	$\bar{x}$		67.87	17.21	17.24	0.086	0.007				3.41			10.40		0.56
	R		0.02	0.08	0.03	0.002	0				0.10			0.09		0.05
F	x_1	68.29			17.21	0.095	0.013				3.42			10.45		0.50
	x_2	68.33			17.26	0.093	0.016				3.40			10.47		0.52
	$\bar{x}$	68.31			17.24	0.094	0.014				3.41			10.46		0.51
	R	0.04			0.05	0.092	0.003				0.02			0.02		0.02
G	x_1	67.76	67.72	17.41	17.40	0.099	0.010				3.24			10.48		0.53
	x_2	67.66	67.84	17.40	17.34	0.098	0.010				3.28			10.53		0.54
	$\bar{x}$	67.71	67.78	17.40	17.38	0.098	0.010				3.26			10.50		0.54
	R	0.10	0.12	0.01	0.04	0.001	0				0.04			0.05		0.01

EPMA による合成透輝石および合成 Bi-Sb-S 系鉱物の共同分析²⁾は貴重な例であり、その分析結果がよくあっているのに驚いた人も多いであろう。

湿式法による鉱物の共同分析として JIS M 8853-1973 の長石の分析がある。結果の一部を表に示す。長石は分析がむずかしいものではない。また共同分析に参加したのは、窯業関係の会社や研究所で働く、我が国でも指折りの分析者たちと思われる。しかも試料は十分にあり、分析法も規定されている。表の分析値は、そのような好条件であれば、この程度に互によくあった分析値が得られる、というように見るべきものであろう。

全平均値を mean, 最高の値を max, 最低の値を min とし, Si を 3 として原子数比を求めるとつぎのようになる。

(K, Na_{mean})_{0.8825} (Al, Fe_{mean})_{0.9064} (Si_{mean})₃

(K, Na_{max})_{0.9026} (Al, Fe_{max})_{0.9117} (Si_{mean})₃

(K, Na_{min})_{0.8432} (Al, Fe_{min})_{0.8931} (Si_{mean})₃

KAlSi₃O₈ の理想式から少しずれているのは、試料が窯業原料のいわゆる“長石”であって、少量の石英が混入しているためと考えられる*。K+Na が Al+Fe より少し少ないのは、K+Na の方に加えられるべき Ca を分析してないためであろう。また Fe は大部分が独立の鉱物として存在するらしいので、上の式からはのぞいて考えた方がいいかもしれない。石英の混入量が無視しうるほど小さく、Ca の分析が行われていれば、分析値の精度と、鉱物の化学式を考えるうえで有益なデータであったであろう。

この共同分析の結果から言えることは、鉱物の主成分分析の精度は、現在においてもこの程度であって、1度や2度の化学分析では、時に真の値からかなり離れた組成式を与えることがありうるということであろう。そのような分析値をもとにして、化学式の小さな違いを論じることにはかなり危険を伴うと云ってよいであろう。

文 献

- 1) 多数の報告があるが一つだけあげると Iwasaki, F. F., Saito, Y.: Acta., Cryst. **23**, 56(1967)
- 2) EPMA グループ：鉱物学雑誌, 特別号, 第1号, 3. (1974)

(昭和52年2月16日 受理)

* 出席の方からもそのようなコメントを戴いた。