Di 型雲母粘土鉱物の X 線底面 反射強度と 化学組成

——底面反射強度の三角ダイヤグラム——

生沼 郁*・西山 勉*・下田 右**

(*東洋大学自然科学研究室**筑波大学地球科学系)

X-ray basal reflection intensities
and chemical compositions
of dioctahedral mica clay minerals

—Triangular diagrams with three components
of basal reflection intensities—

Kaoru Oinuma*, Tsutomu Nishiyama*
and Susumu Shimoda**; **Natural Science Laboratory,*
Toyo University, Hakusan, Bunkyo-ku, Tokyo,
***Institute of Geoscience, University of Tsukuba,*
Sakura-mura, Niiharu-gun, Ibaragi

Abstract

The intensities of X-ray basal reflections of dioctahedral mica clay minerals were calculated on the basis of the mica compositions ranging from $K_2(Al, Si)_8Al_4O_{20}(OH)_4$ to $(K, H_2O)_{2-0}(Al, Si)_8(Al_2Fe_2)O_{20}(OH)_4$. The triangular diagrams with three components, $I(10 \text{ \AA})-I(5 \text{ \AA})-I(3.3 \text{ \AA})$ and $I(5 \text{ \AA})-I(3.3 \text{ \AA})-I(2.5 \text{ \AA})$, were made from these intensities calculated. Figures showing relationship between $I(10 \text{ \AA})/I(5 \text{ \AA})$ or $I(10 \text{ \AA})/I(3.3 \text{ \AA})$ and the contents of interlayer or octahedral cations were also made. Basal reflection intensities were examined for some illite samples having different chemical compositions. These samples were plotted in the above-mentioned diagrams and figures. Relationship between the points of samples in the figures and their compositions were investigated. Some problems were pointed out for the practical method obtaining chemical compositions of dioctahedral mica clay minerals from the ratios of basal reflection intensities.

1. はじめに

雲母の化学組成とX線底面反射の構造因子との関係はすでに Brown¹⁾ により論じられている。筆者らは各種の堆積物・堆積岩の粘土鉱物を調べているが、それらに含まれるイライトのX線底面反射強度比にしばしば違いが認められる。これはそのイライトの化学組成に起因すると思われる。そのため di 型雲母粘土鉱物について化学組成とX線反射強度との関連を検討する必要が生じた。

緑泥石の化学組成とX線反射強度との関係については今まで多くの研究があり、組成を求める簡便な方法として底面反射強度を三成分とした三角ダイヤグラムを使う方法も考案されている⁴⁾⁵⁾。筆者らは di 型雲母鉱物の底面反射強度の三角ダイヤグラムと化学組成の関係図また底面反射強度比と化学組成の関係図などから、どの程度化学組成の推定が可能かまたはそれに伴う問題点の検討を行った。ここではその結果を報告する。

2. 化学組成の異なる di 型雲母の底面反射強度の理論的計算およびその関係図

次に示す雲母の構造式について、その層間 (interlayer) のイオンおよび八面体層 (octahedral) の陽イオンの組成をその下に示すような範囲で変化させ、底面反射強度比を求めた。

X線反射強度は Table 1 に示すように Brown¹⁾ の計算した構造因子から、また Güven⁴⁾ と Ross⁶⁾ の白雲母の原子パラメーターをもとに原子またはイオンのX線散乱因子を使い求めた。X線としては CuK α を使用すると計算したので、後者の場合には鉄の原子・イオンの散乱因子についてはその異常散乱の補正を行った。ローレンツ、偏光因子としては粉末および定方位の場合について計算した。

計算された底面反射強度と化学組成の関係を図に表わす。Fig. 1 は 10-5-3.3 Å の回折線強度のダイヤグラム、Fig. 2 は 5-3.3-2.5 Å の回折線強度の三角ダイヤグラムを示す。Fig. 2 では図中の雲母の化学組成の変化に対する回折線強度の変化範囲が狭く、実際の試料の実験の際の強度測定による誤差の影響を受けやすい。その点から Fig. 1 の 10-5-3.3 Å 回折線強度の三角ダイヤグラムの方が利用する上では良いと思われる。しかしこの三角ダイヤグラム (10-5-3.3 Å) においても、Table 1 に示した X

Table 1. Structures of mica and other factors used for calculation of X-ray basal reflection intensities

Structure (Z-parameters)	Scattering factors	Lorentz-polarization factors	Symbol
Brown (1955) ¹⁾ structure factors		Random powder	B-R
		Oriented powder	B-O
Güven (1971) ²⁾	Atomic	Random powder	G · A-R
		Oriented powder	G · A-O
	Ionic	Random powder	G · I-R
Ross (1968) ⁶⁾	Atomic	Random powder	R · A-R

Symbols are used in text and Fig. 5.

線強度計算の条件によりその回折線強度変化の分布範囲が異なり、どの図が最も良いかは実験的に確かめる以外にはない。

底面反射の強度比と化学組成の関係図は Fig. 3, 4 に示す。各図の左は $I(10\text{Å})/I(5\text{Å})$ と組成、右は $I(10\text{Å})/I(3.3\text{Å})$ と組成の関係を示す。Fig. 3は Brown¹⁾ の構造因子からの強度計算 (Table 1の B-R) の結果であり、Fig. 4は Güven²⁾ および Ross⁶⁾ の原子パラメーターで原子散乱因子を使い粉末試料として計算した2つの結果 (Table 1の G · A-R と R · A-R) を同一図中に記入したものである。後者の図において2つの結果の曲線は比較的類似している。

層間の K^+ が抜けて不足の場合および K^+ の抜けた所に H_2O (または H_3O^+ や NH_4^+) が入った場合の雲母構造についてX線回折強度を計算できる。しかしX線回折線強度は層間のイオン・原子の散乱因子とその存在量により、すなわちそこの散乱因子の合計により決まるので、X線回折強度から層間に K^+ が抜けた状態か、 K^+ が抜けたところに H_2O などが入った状態かの判定はつかない。2.0 $K^+ \sim 0K$ と 2 $K^+ \sim [0K, 2H_2O]$ の対比は Fig. 3, 4の右図横軸に示してある。層間に NH_4^+ を考えるときは図に記入してあるようにほぼ H_2O と同じと考えて良い。

八面体層の di型 di~tri 型の区別はX線強度の上からはできない。それ故 Fig. 3, 4 には di型の配置での 4 Al ~ 2 Al · 2 Fe と di~tri型の 4 Al ~ 2 Al · 3 Mg ~ 6 Mg を対比して目盛った。

3. 実際の試料の図への記入

化学組成の異なるイライト (di型雲母粘土鉱物) の回折線強度を実際に測定し図に

Fig. 1. $I(10 \text{ \AA})$ – $I(5 \text{ \AA})$ – $I(3.3 \text{ \AA})$ triangular diagrams.

記入した (Fig. 4, 5)。Table 2 には扱った試料と前述の構造式中の層間イオン (K, K+Ca+Na), と八面体層中の Fe, Mgのみを示す。試料 M3, M, Oについては全成分の化学分析は未完である。

Fig. 5は Fig. 1の各々の図を重ね合わせたもので、これに実際の試料を記入した。×印はX線回折強度を回折線の高さで表わした場合、●印はその強度を面積で表わした場合である。Y*, ▲印はガラス板上に試料を塗布し、他はアルミ板に試料粉末をつけてX線回折を行った。

Fig. 2. $I(5\text{ Å})$ – $I(3.3\text{ Å})$ – $I(2.5\text{ Å})$ triangular diagrams.

Structure factors : Brown (1955)
Random powder

Fig. 3. Relationship between $I(10\text{ Å})/I(5\text{ Å})$ or $I(10\text{ Å})/I(3.3\text{ Å})$ and chemical composition of mica —I—.

Fig. 4. Relationship between $I(10\text{Å})/I(5\text{Å})$ or $I(10\text{Å})/I(3.3\text{Å})$ and chemical composition of mica —2—.

Table 2. Specimens of illite, contents in the interlayer and cations in the octahedral layer

Specimen	Interlayer		Octahedral	
	K	K + Ca + Na	Fe	Mg
Y	1.5	1.69	0.0	0.0
M3	1.44	1.56	0.02	0.05
M	1.12	1.16	0.12	0.14
O	1.45	1.54	0.16	0.4
C	1.19	1.52	0.62	0.51

Y: Yoji pass, Gumma Pref.³⁾, M3: Miyori mine, Tochigi Pref., M: Murakami, Nagano Pref., O: Kamikita mine, Aomori Pref., C: Canada⁸⁾.

試料Yにおいて、ガラス板上塗布試料(Y*)は $I(3.3\text{Å})$ 側へずれている。これは試料定方位の図(B-O, G・A-O)が粉末試料の図(B-R, G・A-R, R・A-R)に比して $I(3.3\text{Å})$ の方へずれている傾向と一致し、ガラス板上試料塗布の場合にはアルミ板につめた場合より定方位側にはずれることになる。しかしガラス板上試料塗布の場合にも定方位の図(B-O, GA-O)の範囲には入らず、むしろ粉末試料の図の範囲(B-R)またはそれ(G・A-R, R・A-R)の近くに位置する。

Fig. 5. Triangular diagram and specimens used.

各試料について強度を高さで表現した場合と面積で表現した場合では記入した点にずれがある。これは各回折線の形（回折線幅など）に違いがあることを示す。高さで表わした場合各試料が広い範囲に分布し、例えば試料Mは非常に離れる。面積の場合はむしろよくまとまることがわかる。前者の場合はほぼ B-R (Table 1 の記号) の図の範囲、また後者の場合には G・A-R の図の範囲に入る。このことからアルミ板につめた試料でX線回折強度として面積をとった場合 Table 1 の G・A-R により計算された図が最も良いといえる。この図からはまだ厳密にいて Table 1 の試料についてその化学組成と一致する値を出すことはできない。しかし図の欄外に各試料の八面体層の Fe の量を示してあるが、この Fe の値の傾向はこの図に示される傾向とほぼ一致しており、八面体層の Fe の量に関してある程度の推定が可能と思われる。堆積岩の例として試料 NR と NG を図に記入してあるが、その位置の違いから試料 NR の方が鉄を多く含むイライトであることが予想できる。なお参考までに Fig. 5 には別のイライト試料 (No. 60 : 栃木県白石鉱山) の 300°C, 450°C, 600°C, 700°C 加熱の変化例も記入してある。

Fig. 4 には同じ試料が記入されている。この図でも Fig. 5 と同様に回折強度を高さにより表わすより面積で表わす方が良いことがわかる。Fig. 4 の $I(10\text{\AA})/I(5\text{\AA})$ と八面体層中の Fe との関係では図中の曲線と試料の点は一致はしないが、傾向は良くあっている。

以上のように、まだ完全にこれらの図で化学組成（構造式）を決定することはできないが、おおよその傾向を得ることは可能と思われる。もう少し図を変更すれば、もっと良くなる可能性がある。また次に述べる問題点とも関連するが、もう少し測定に多くの要素（半価幅、加熱など）を加える工夫の検討により、良い結果を得る可能性もあると思う。

4. 問題点

di型雲母粘土鉱物のX線回折強度と化学組成との関係を使い、実際に回折線強度から組成を推定するには多くの問題点がある。ここではそれを簡単に指摘しておく。

4.1 実験上の問題

実験の条件の違いや測定の仕方により、測定強度比の値に違いがでてくる。それらは主に次のようなことによる。強度測定の実験上の誤差、(2)スリット、(3)X線回折用試料（アルミ板につめるかガラス板に塗布するか）、(4)回折線強度の表現（高さ・面積、回折線の形）。

4.2 本質的問題

(1) 化学組成：di型雲母粘土鉱物について八面体層中の陽イオンがdi以外に一部triの位置を占める場合にもX線反射強度に影響し、これは八面体層中にFeが増すと同じ傾向の強度の変化を生ずるので、X線強度の上からはこれらを区別できない（このことはFig. 3, 4の $I(10\text{\AA})/I(5\text{\AA})$ と組成の図の下を目盛に示す）。層間イオンについて K^+ 以外のものがある場合、また K^+ が欠けた場合に層間が全く空所になるか、 H_2O がそこに入るか、 H_3O^+ が入るかなどの問題がある。

(2) 混合層構造をもつ点：イライトなど雲母粘土鉱物においては多少の膨潤層を含むものがあり、さらにその量が多く混合層となるものがみられる。このような膨潤層を含む場合各回折線の形に違いが生じる（例えば半価幅などにもその違いがみられる）。このような場合の強度については、どの程度化学組成の検討に利用できるか。強度として高さより面積を使う方が良いのではないか。何か工夫して（例えば薬品、加熱処理など）化学組成と良い関係を得ることができるのではないか。

(3) 結晶構造モデル：ここでは白雲母の結晶構造の解析されたものから強度を求めた。しかしここで利用しようとするのはdi型雲母粘土鉱物であり、それをそのまま適用できるかの問題がある。

4.3 関連する問題点

Fig. 6. Ratios of half-maximum breadth (W), basal spacings and percentage of expandable layer.

Fig. 7. $H(12-10\text{\AA})/H(5\text{\AA})$ and $A(12-10\text{\AA})/A(5\text{\AA})$ of an interstratified illite-montmorillonite (Sample No. N4⁷; montmorillonite layer: 28%). H: peak height of reflection, A: peak area.

以上の問題点に関連して以下のことは重要であり、それにより各di型雲母粘土鉱物の特質を簡単にとらえ、さらに適当な処理（加熱など）や補正などにより、底面反射強度と化学組成の関連に利用できるのではないかと思います。

(1) 半価幅とd(001)と混合層中の膨潤層の量(%)との関係

Fig. 6 に示すように、一般には膨潤層が多いと 10Å または 3.3Å 反射の半価幅と 5Å の半価幅の比は 1 からずれる。例外はあると思うが、一般には値が大きくなる。この比が 1 から大きくずれる場合には反射強度と化学組成との関連を求めるのは難かしくなるのではないかと。この場合強度を面積で表わしてどの程度使えるか。大きな構造変化の起らない 450°C までの加熱で半価幅比が 1 に近い値が得られるとすれば、その反射強度を化学組成の検討に使えるのではないかと。図中に混合層鉱物（試料番号 N4⁷、イライト（72%）—モンモリロナイト（28%）の加熱の例を記入してある。

(2) 加熱と回折線強度との関係

Fig. 7 には混合層鉱物試料 N4⁷ の加熱によるX線回折線の高さの比、面積の比が示してある。加熱により回折線の形が変化（半価幅が等しくなる）して高さの比、面積の比は一致してくる。イライト試料 No. 60 については Fig. 5 にその加熱の例が示してあるが構造変化の起る温度以前（450°C まで）は強度比がほぼ一定である。このことから膨潤層を含む場合試料を加熱し、底面反射強度を測定すれば、化学組成の推定により良い結果が得られるのではないかとと思われる。さらにモンモリロナイトにつ

いても試料を適当に加熱することにより、これらの図でその八面体層の組成を推定できる可能性がある。

文 献

- 1) Brown, G. (1955) *Mineral. Mag.*, **30**, 657.
- 2) Güven, N. (1971) *Zeit. Krist.*, **134**, 196.
- 3) Kodama, H. (1957) *Mineral. J.*, **2**, 151.
- 4) Oinuma, K., Shimoda, S. and Sudo, T. (1972) *J. Toyo Univ., General Educ. (Nat. Sci.)*, **15**, 1.
- 5) Oinuma, K., Shimoda, S. and Sudo, T. (1973) *Proc. 1972 Inter. Clay Conf.*, 123.
- 6) Ross, M. (1968) *Zeit. Krist.*, **126**, 80.
- 7) Sato, M., Oinuma, K. and Kobayashi, K. (1965) *Nature*, **208**, 179.
- 8) 下田 右 (1977) *鉱物学雑誌*, **13**, 特別号, 27.

(1978. 12. 12 受理)