リ ョ ク デ イ 石

Chlorite

白水晴雄* (Haruo Shirozu)

1. ま え が き

リ ョ ク デ イ 石 (chlorite) は Fe^{2+} , Mg , Al 等を主成分とする含水ケイ酸塩で、産出は極めて広く、性質もまた産状に劣らず変動性が著しい。化学分析を主な研究手段とした 19 世紀には、少しづつ異った化学組成を有するとの理由から多数の種が記載された。これらの結晶化学的な整理分類が可能となったのは、X 線による研究が 1930 年頃から行われて、典型的なリ ョ ク デ イ 石の構造が明らかになり、類似鉱物についても構造的な検討が進んでから後のことである。第1表はいわゆるリ ョ ク デ イ 石様鉱物を現在の知識にもとづいて構造的見地から整理したものである。

典型的なリ ョ ク デ イ 石の構造は良く知られているように、タルク層（あるいはウンモ層）とブルース石層との規則的互層であり、これは“リ ョ ク デ イ 石構造 (chlorite structure)”と呼ばれる。この構造は Pauling⁵³⁾ の研究以来確立されており³⁹⁾⁷⁾⁸⁾、現在広く知られているので、リ ョ ク デ イ 石の名はこの構造を持つものに限定すべきであろう**。典型的な Mg リ ョ ク デ イ 石の化学組成は

と書くことが出来、 n は 1 あるいは 1 より少し大きな値をとるものが多い。しかし、この理想式は置換イオンの種類が多いことと相まって、多くの問題を含んでいる。

* 九州大学理学部地質学教室。

** 従つてジャモン石や amesite はリ ョ ク デ イ 石ではない。この点については諸見解は必ずしも一致していない。ジャモン石とリ ョ ク デ イ 石は化学成分や光学性は同様にとりあつかえるし、また両者は多形の関係にあるので、ジャモン石をリ ョ ク デ イ 石に含める考え⁷⁹⁾⁸⁰⁾⁴³⁾がある一方では、構造を重視して両者を分離し、ジャモン石をカオリンと一緒にする考えもある。両者の見解の中間をとり、リ ョ ク デ イ 石とジャモン石類とは区別して二つの group としておき、二つを合して一つの family とするのとも一方法であるように思う。

第 1 表 リョクデイ石及び類似鉱物の表

構 造 型	種 名	特徴的な陽イオン
chloritoid 型	chloritoid	Fe^{2+} , Mg, Al
mica 型	glauconite celadonite	Fe^{3+} , K, (Al), (Mg)
stilpnomelane 型	stilpnomelane ekmannite ganophyllite	Fe^{2+} , Fe^{3+} , (Al) Fe^{2+} , Mn^{2+} Mn^{2+} , (Al)
montmorillonite 型	hectorite saponite nontronite	Mg, Li Mg, (Al) Fe^{3+} , (Al)
	vermiculite	Mg, Al
chlorite 型	pennine (penninite)	Mg, Al
	clinochlore	Mg, Al
	prochlorite	Fe^{2+} , Mg, Al
	thuringite	Fe^{2+} , Al
	“ortho-hexagonal Fe-chlorite”	Fe^{2+} , Al
	pennantite	Mn^{2+} , Al
	gonyerite	Mn^{2+}
	kämmererite	Cr^{3+} , Mg, Al
	cookite	Al, Li
	“Al-chlorite”	Al
kaolin 型	serpentine { antigorite clino-chrysotile ortho-chrysotile lizardite ortho-serpentine(6-layer) deweylite	Mg
	aluminian serpentine	Mg, Al
	amesite	Al, Mg
	greenalite	Fe^{3+}
	berthierine (“kaolin-type chamosite”)	Fe^{2+} , Al
	cronstedtite	Fe^{2+} , Fe^{3+}
	bementite	Mn^{2+}
	grovesite	Mn^{2+} , Al
	garnierite	Ni, Mg

粘土中のリョクデイ石には、結晶度低く、典型的なリョクデイ石とは種々の点で相違するものが多い。これはウンモにおけるイライトに比すべきものであり、またモンモリロン石との中間的なものも多い。Clay chlorite, pseudo-chlorite, swelling chlorite 等と呼ばれる。従来の比較的結晶度の高い種類は、これらと区別する場合に、true chlorite, well-crystallized chlorite 等と呼ばれる。粘土の研究がもたらしたいま一つの著しい事実は混合層鉱物問題であって、リョクデイ石も各種の粘土鉱物と混合層構造を作る。これら粘土中のリョクデイ石の詳細な性質は今後の研究に待つべき点が多いが、従来の比較的結晶度の高い種類に加えて、さらにリョクデイ石の内容を複雑な興味深いものとなしつつある。

以下に、リョクデイ石の現在知られている重要な諸性質と問題点の概略を述べてみよう。

2. 化学組成

構造式 典型的な Mg リョクデイ石の理想式は前述の (1) 式で表わされる。これは、Tschermak⁽⁷⁴⁾⁽⁷⁵⁾ が orthochlorite と呼んで、ジャモン石 $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ と amesite $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ の同形混合物として説明に成功した組成にあたり、Al が四面体層中の Si (4 配位, $\text{Si}^{(4)}$) と八面体層中の Mg (6 配位, $\text{Mg}^{(6)}$) とを等量づつ置換していることになる。

構造式として充分な意味を持つためには、(1) 式はタルク層とブルース石層に分けて書くことが必要であるが、6 配位の $\text{Al}^{(6)}$ が両層に如何に分布するかは実験的にまだ決められていない。Orcel 等⁽⁵²⁾ は $\text{Al}^{(6)}$ が n 個全部ブルース石層に入ると考えており、その場合は (1) 式は

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Mg}_3(\text{Al}_n\text{Si}_{4-n})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{n-} \dots\dots\dots \text{タルク層} \\ [(\text{Mg}_{3-n}\text{Al}_n)(\text{OH})_6]^{n+} \dots\dots\dots \text{ブルース石層} \end{array} \right\} (2)$$

となり、両層はそれぞれ n 価の正負の電荷をおびて結合していることになる。しかし、 $\text{Al}^{(6)}$ がタルク層の八面体層中にも入れば、それだけ両層の電荷は減じ、 $n/2$ づつ入れば電荷はそれぞれ $\pm n/2$ になり、すべての $\text{Al}^{(6)}$ がタルク層に入る場合には電荷は 0 となる。この最後の場合は両層は中性となり、リョクデイ石の硬度がタルクと同程度となることが予想されるので、事実 ($H=2-2.5$) と矛盾する⁽¹⁴⁾。

典型的な Mg リョクデイ石の構造式が (2) で良いかどうかがこのように

問題であるが、Mg が Fe^{2+} で置換され、更に Fe^{3+} が入ると問題は非常に複雑となり、種々の場合が考えられる。これについては Brindley 等¹⁴⁾ が、八面体層の陽イオンの合計が6になる普通の種類 (trioctahedral) に、上記のほかに、Mg が Fe^{2+} で置換される場合、 Fe^{3+} が Al を置換する場合、 Fe^{3+} は Fe^{2+} の二次的な酸化による場合、これらの組合った場合等が考えられることを示し、更に 3Mg^{2+} の代りに 2Al^{3+} が入った dioctahedral の場合の式をも示している。考えられる理想式としてはこれらでほぼ尽きるのであるが、実在のリュクデイト石がどれにあたるか、更に、理想式からのずれについては今後に残された点が多い。例えば、Hey³⁰⁾ や Winchell⁷⁹⁾⁸⁰⁾ は上の Fe^{3+} が Al を置換する場合の存在をうたがっており、事実 Fe^{3+} は大部分が Fe^{2+} の二次的酸化によると解されるのであるが、 Fe^{3+} が本来の組成として含まれ Al を置換していると考えられる場合も多い³³⁾²⁸⁾。これは生成の化学的環境 (特に pH) と関連があろう。

Leptochlorite⁷⁴⁾⁷⁵⁾ は trioctahedral の陽イオン数が6より少なくなったものに相当し、上述の Hey や Winchell はその存在を疑問としているが、存在を認めている人もある³⁾²⁸⁾⁴¹⁾。粘土中のリュクデイト石には、恐らくこのようなものや dioctahedral の種類が多く、 H_2O も主成分として含まれるのであろう²⁶⁾¹⁹⁾。

八面体層中の陽イオン (Fe, Mg, Al) の分布については、種々の場合の 001 反射の構造因子が Brindley 等¹⁴⁾ と Brown¹⁵⁾ により計算されている。このような X 線的方法や、特殊の化学分析¹¹⁾ により、化学組成を真に結晶化学的に研究する方面は多く今後に残されている。成因の違い (結晶作用・部分的交代作用・風化作用等) による化学組成の相違のあることが予想される。

同形置換 前述の Al による Si・Mg 置換、 Fe^{2+} による Mg 置換、 Fe^{3+} による Al (あるいは Mg) 置換のほかに、 Mn^{2+} と Cr^{3+} がそれぞれ Mg (あるいは Fe^{2+}) と Al を置換し、更に微量には Ti^{4+} 、 Ni^{2+} 等が入る。例外的なものとしては cookite, $\text{LiAl}_4\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ⁶⁾ があり、これは LiAl_3 が Mg_5 を置換したものと理解し得る。Ca やアルカリは殆ど入らないが、Ca が入っていると考えられる場合も報告されている²⁷⁾。

Al による Si・Mg 置換の量、即ち (1)・(2) 式の n は前述の如く 1 あるいは 1 より若干大きな値のものが多いが、産出の少い例までとると、 $0.5 < n < 1.7$ の範囲までである (第1図)。従来のデータがこのような分布を示すこと

第 1 図 リョクデイ石の化学組成範囲

a…産出豊富 b…産出稀

は、一定量の Al がリョクデイ石にとり不可欠の成分であり、構造の安定性が Al による置換のため生ずるタルク層とブルース石層のイオン結合で保たれていることを暗示する（両層の接面の部分的結合力は OH-O の水素結合らしい⁶³⁾⁶⁴⁾）。しかるに最近この点で例外的なリョクデイ石 gonyerite (Mn を主成分に含む)²³⁾ が報告された。この鉱物は Al は極少量で、 Fe^{3+} を若干含みその大部分は一次的のものであると考えられ（しかし Fe^{3+} は Al の代りとしては充分な量でない）X線的にも例外的な性質を示すので興味深い種類である。

Fe^{2+} による Mg 置換はごく普通に見られ、連続的であるが、後述のように（第 7 節）生成条件を考慮に入れる時には単純な連続混晶でない可能性がある。また、第 1 図では一般的傾向として Fe が多い方が Al も多少多い点が注目を引く*。 Mn^{2+} はデータが少ないが、これまでのデータでは、比較的少

* この現象については更に検討が必要であるが、原因についての一つの可能な説明としては、リョクデイ石構造の四面体層と八面体層の a-b 軸方向の大きさの“つりあい”に原因を求めることが出来るようにも思われる。即ち、 Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , 及び Fe^{2+} はこの順にイオン半径が大きくなるが、Mg 質では四面体層 (Si, Al) と八面体層 (Mg, Al) とが $\text{Al}_{1.0-1.2}$ 附近（特に産出が多い）で長さがほぼつりあい、Mg を Fe が置換すると八面体層は大となるので、同時に Al が増せば、四面体層は伸び、八面体層は縮んで両層の大きさのつりあいは保たれやすくなる。Mg 質が結晶大で Fe 質が微細であるのもこのようなことと関係があるのかも知れない。

量入るか、あるいは極めて大量に入るか⁶²⁾²³⁾の何れかであって、Mg-Fe 系 リョクデイ石と Mn リョクデイ石との中間的なものが無く、かなり大きな混晶隙があるように見える*。

以上は主として結晶度の高いリョクデイ石に認められる同形置換であって、粘土中の微細な種類については、純粹に取り出すことが困難なため、確実なデータに乏しいが、前にも触れたように diotcahedral のものも多いようであり、同形置換もかなり異ることが想像される。最近須藤等⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾により熱水源の混合層鉱物中に存在が認められた Al リョクデイ石は、主成分としては Mg も Fe も含まないので、この点でも興味ある種類である。

3. X 線の性質

多形・結晶度 リョクデイ石構造はタルク層とブルース石層との互層（両者の重なるの厚さは約 14 Å）から成る層状構造であり、層（あるいは原子）の重なるの順序（c 軸方向の原子の順序）は常に一定であるが、層（あるいは原子）の重なり方の幾何学的関係は、他の層状粘土鉱物におけると同様に種々である。

単結晶による詳細な研究⁸⁾²⁵⁾⁶³⁾⁶⁴⁾によれば、14 Å の厚さの cell の形は単斜晶系（粉末写真から ortho-hexagonal と考えられるものもあることは後述）であり、多くの場合各層の重なり方は不規則で、 $nb/3$ のずれを示すが、少数の試料が規則的な重なりを有し、タルク層中の Si-O network の相互の重なり方の相違により、真の対称は単斜晶系のほかに三斜晶系のものもあり、結局、層の重なり方の相違による規則的な数種の多形が存在することが見出されている。これらは単結晶による廻転写真においてはじめて識別可能であり、粉末写真では $k \neq 3n$ の反射が一般に現われないので識別不可能であって、何れも次の単斜型の粉末線を示すと考えられる。

リョクデイ石の粉末写真は、普通は単斜型（Bannister²⁸⁾の“normal chlorite type”）であって、この型のみがあると考えている人も多いが、Fe に富む種類に ortho-hexagonal 型のものもまれに知られており²²⁾、最近の筆者⁵⁹⁾の研究によれば特に日本の熱水脈に多産する。両型の cell は幾何学的に密接な関係があり、何れも $a=b/\sqrt{3}$, $b=9.2\sim 9.35$ Å, $d_{001}=14.1\sim$

* 熊畑マンガン鉱山のリョクデイ石は Mn を主成分としないもののうちでは最も Mn に富む (MnO 8.32%)⁶⁹⁾。

第 2 図 リョクテイ石の X 線粉末線図⁵⁹⁾ (1) 単斜型, Mg 質 (長崎県村松) (2) 単斜型, MgFe 質 (別子鉱山) (3) 単斜型と Ortho-hexagonal 型の混合物, Fe Mg 質 (尾去沢鉱山) (4) Ortho-hexagonal 型, Fe 質 (紀州鉱山) (5) Ortho-hexagonal 型, Fe 質 (佐山鉱山)

14.4 Å であるが、前者の β は a 軸方向への a/3 のずれに相当した値、 $\beta=97^\circ$ を示し、後者は $\beta=90^\circ$ である。Ortho-hexagonal の Fe リョクデイ石は、ヨーロッパの鉄鉱層に見出される berthierine (カオリン型 chamosite)⁵¹⁾¹⁷⁾¹⁰⁾¹⁹⁾ や、最近報告された “daphnite” の一種 (berthierine と Fe リョクデイ石の混合層鉱物)¹³⁾ と関係が深いので、日本の熱水脈中の試料は詳細な検討を要する。

単斜, ortho-hexagonal 両型の粉末線は, 日本の試料によるデータでは, 第2図に示すように, 前者は同形置換のため廻折線の相対強度と位置が多少

変るものの、殆んど一定した粉末線を与えるが、後者は変化に富み、更に二つの型に大別出来るのであって、その一方(第2図-4)にはある種の混合層構造が形成されている可能性がある。これらの型の粉末線と多少異なるデータも報告されているが¹⁾³⁸⁾、その一部は第2図-3の如く両型の混合物と推定される。また、前述の gonyerite は特に異なる粉末線を与え、cell は斜方晶系($c=28.8 \text{ \AA}$)とされている²³⁾。

粘土中のリョクデイ石は不規則性著しく、特にブルース石層は不完全で部分的に欠けており、 H_2O 等が入っていると考えられる。 H_2O は(OH)の位置に入ることもあり、この場合はモンモリロン石との一種の混合層鉱物である。モンモリロン石構造の部分がある程度以上に多くなると“swelling”の性質を示すようになるのであろう。層の重なりは極めて不規則なものが多いと想像される。

X線データと化学組成との関係 リョクデイ石は化学的に変化に富むので、これとX線粉末データとの関係は多くの人により前から注意されて来た³⁹⁾²²⁾²⁷⁾¹⁾⁹⁾⁴⁰⁾³⁰⁾¹⁴⁾⁵⁹⁾。底面反射強度はFeの含量により著しく変り、Feを多く含むほど奇数次の反射の相対強度が弱くなることは良く知られており(第2図)、また陽イオンの種々の分布の場合について001の構造因子が計算されている¹⁵⁾¹⁴⁾。格子の大きさについては、Siを置換するAlが増すと四面体層と八面体層のイオン結合力が増して底面間隔は減少し、b軸は Fe^{2+} が増すと大きくなる。b軸についてSi・Al・Mgの相互の量比が無視し得るのは、 Al^{3+} (イオン半径 $0.57 \text{ \AA}$)は Si^{4+} ($0.39 \text{ \AA}$)と Mg^{2+} ($0.78 \text{ \AA}$)をほぼ等量置換するので、これらのイオンによる影響はたがいに打消し合い極めて小さくなるためである。これらの関係は少なくとも結晶度の比較的高いリョクデイ石においては明瞭であり、単斜型とortho-hexagonal型の何れも同様なので、 Fe^{2+} 、Mg、Alを主成分とする普通の種類に対して化学組成の決定に利用し得る⁵⁹⁾。この場合にFeの量は001の反射強度を正確に測定する方法が良いとする意見もある¹⁴⁾。

なお、粘土中のリョクデイ石にdioctahedralの種類が推定されるのは、 d_{060} の値が小なること($1.50 \text{ \AA}$)が有力な根拠となっている。

X線によるリョクデイ石の認定 すべての層状粘土鉱物と同様に、リョクデイ石も底面反射の性質が他の鉱物との識別に最も有効である。リョクデイ石は $14 \text{ \AA}$ の底面間隔からの一次乃至五次の明瞭な反射が特徴的であるが、

前述の如く、Fe に富むものは一、三、五次が弱い。モンモリロン石やパーミキュル石も $14\sim 15\text{ \AA}$ の底面間隔を有し、カオリンやジャモン石類は半分の $7\text{ \AA}$ の間隔であるので、これらの底面反射はリョクデイ石と殆ど同じ位置に出るが、前者の類は一次反射 ($14\sim 15\text{ \AA}$) が二次以下に比して格段に強く、また後者の類は $14\text{ \AA}$ の反射がないので一般に区別出来る。しかし、粘土中にしばしば見られるように、これらが混在する場合は問題は簡単でなく、反射強度の注意深い吟味・熱処理・有機試薬処理等が必要になる⁷⁶⁾⁹⁾⁴⁾⁷³⁾。

リョクデイ石は加熱によりいったん $14\text{ \AA}$ の反射強度が増して ($500\sim 600^\circ\text{C}$) 後分解するが、カオリンやジャモン石は一度で分解する (600°C 前後)。したがって混合物や Fe に富む試料において両者を識別するには $500\sim 600^\circ\text{C}$ に 30 分程度加熱して後 X 線写真を撮り $14\text{ \AA}$ 反射の有無をしらべるのが良い。ただ、最近の Nelson 等⁴³⁾ の研究では、適当な条件でジャモン石類を加熱すると $14\text{ \AA}$ 反射を生ずることがあるのでこの点は注意を要する。パーミキュル石とモンモリロン石類は数百度の加熱で層間水を失い底面間隔が $9\sim 10\text{ \AA}$ になる。特にモンモリロン石類はエチレングリコルで処理すると膨潤する ($17\text{ \AA}$)。

これらが X 線による識別の場合の特徴であるが、少量の混在は確認が困難であり、種々の混合層構造の場合もあるので、X 線以外のあらゆる方法を併用しなければならぬことが多い。“Swelling chlorite”⁶⁵⁾²⁴⁾ は 001 反射はリョクデイ石に近いが、エチレングリコル処理ではモンモリロン石に似た性質を示す。

4. 光学的性質

屈折率その他 リョクデイ石の光学的性質と化学組成との関係は Winchell⁷⁹⁾⁸⁰⁾⁸¹⁾ によりまとめられたが、最近には、Hey³⁰⁾ が新しいデータを加えて作製した図がある。両者はもちろん類似する (屈折率は Fe^{2+} が増すと高くなり、Al も若干高める) が、細部はかなり相違しており、特に複屈折が異り後者は化学組成と直線的関係にある。これらの図を利用する時に最も留意すべき点は、Winchell も述べているように、 Fe^{2+} が酸化されて Fe^{3+} になると屈折率が高くなる点である。

干渉色 リョクデイ石はしばしば明瞭な異常干渉色を示し、その色はステータジの回転位置に無関係であって、Winchell⁷⁹⁾ は色の波長の相異により

等方性と異方性を呈するためであろうとしている。Hödl³²⁾ は多くの試料について化学成分と干渉色の関係を検討して密接な関係を認め、Fe の含量の順に干渉色は紫灰・青紫 (thuringite), 青紫-青 (Fe-prochlorite), 赤紫 (prochlorite), 鴨青 (pennine), 藁黄 (正常干渉色, leuchtenbergite) と変り、鏡下での種の識別に用い得るとした。ところで、筆者⁵⁹⁾ によれば、日本の Fe リョクデイ石には X 線粉末線が ortho-hexagonal 型のものが多いが、これらは干渉色が正常に見えることは特記すべき点であり、一方、単斜型はしばしば異常で特に Fe 質のものは常に異常なので、この点は鏡下での識別に用い得る。これらの点は構造と関連して更に研究が必要である。

5. 熱的性質

脱水曲線 典型的な Mg リョクデイ石の脱水 (OH の脱出) は約 600°C と約 800°C の 2 回 (2 回目は 1 回目比して緩慢である) に行われるが、Fe 質は空気中の加熱では通常第 1 回の多少低温 (500°C 程度) の脱水のみが顕著で 2 回目は現われない⁴⁷⁾⁵⁰⁾⁴⁴⁾¹⁹⁾。著しく Fe²⁺ に富む種類では途中で酸化のために重量が増すこともある。真空中での加熱実験によれば Fe 質も 2 回目の脱水が起っており⁴⁸⁾、本質的には Mg 質と変りないと解される。粘土中の微細な低結晶度の種類は低温 (100°C 程度) で吸着水を出し、その後の脱水温度は結晶度の高い種類より低い。同様な傾向は結晶度の高い種類を極微粉にした場合にも見られる¹⁹⁾。

示差熱曲線 典型的な Mg リョクデイ石は 600°C と 800°C の 2 回の脱水に伴う二つの吸熱 (1 回目の方が著しい) と 850°~900°C の発熱 (カンラン石生成) を示すが、Fe 質は一般に第 1 回の吸熱のみが現われる (第 3 図)。脱水曲線と同じく Fe が多いほど吸熱ピーク温度が低いことは極めて明瞭であり、また、Si を置換する Al が少いほど第二の吸熱温度が高いことが認められている¹⁹⁾。粘土中の結晶度の低いリョクデイ石の曲線は 150°C 附近に吸着水の脱出による吸熱があるほかは結晶度の高い種類と本質的な差は無いが、ピークの温度は低くまた形が不鮮明である。

多数のデータ⁴⁷⁾⁷⁾³⁸⁾¹⁹⁾ etc. の中にはこのような典型的な簡単な曲線でないものも多く、個々の場合の曲線は著しく相違して解釈困難なことが少くない。Caillère 等¹⁹⁾ によれば示差熱曲線の形やピーク温度は、上述の点以外に、試料の粒度と装置にも大いに影響される。即ち、粒度が小さいと曲線は

第3図 リョクデイ石の示差熱曲線 (1) Mg 質 (長崎県村松)⁴⁵⁾ (2) Mg(Fe) 質 (長崎県大串) (3) MgFe 質 (別子鉱山) (4) FeMg 質 (尾去沢鉱山) (5) Fe 質 (紀州鉱山) (2)-(5) は未発表資料 (化学成分は文献 59)

簡単に (典型的に) なり、ピークは低温側にずれる。一方装置の感度が良いとカーブは複雑になる。これらの点は曲線を比較する際には常に注意を要し、比較を困難にすることも多い。

加熱による構造と相の変化 Mg リョクデイ石の加熱変化の X 線研究結果⁷⁾ では、第1回の脱水 (650°C) でブルース石層が一部こわれ、全 OH の約半分 (ブルース石層の 2/3) が出る。この際に (001) 反射が強くなり、(002) 以下は弱くなる。また c 軸はやや収縮し、a・b 軸はやや膨脹する。第2回の脱水 (850°C) で全構造がこわれて残りの OH が出るとともに、Mg カンラン石がその bc-面をリョクデイ石の ab-面に平行にして出来始める。次いで、スピネル・エンスタタイトが 1000°C 前後で出来る⁷⁾⁵⁷⁾⁴⁵⁾。Fe リョクデイ石も同様な分解過程をたどるが⁴⁹⁾、構造分解後の生成相は研究不十分で、カンラン石の生成は確認されていない。酸化条件の下では Fe はセキ

テツ鉱になることが認められている⁶¹⁾。Caillère 等¹⁹⁾ は分解後の生成相は berthierine の場合¹²⁾ と同様であろうとしている。

第1回の脱水の際の(001)反射強度の変化は、前述のように、混合物中のリョクデイ石あるいはFeに富むため(001)反射の弱い種類を認定するのに用いられる。最近 Weiss 等⁷⁷⁾⁷⁸⁾ は加熱装置を附けたノレルコX線廻折計数装置により、種々のリョクデイ石の(001)反射の変化を連続的に詳細に記録し前述の点を確認するとともに、試料の化学成分の相違で、(001)反射の変化に微細な差異があることを認め、また、リョクデイ石—バーミキュル石の混合層構造と機械的混合の場合の相違を示した。

6. 混合層構造

リョクデイ石と他の粘土鉱物との混合層鉱物はこれまでも多数知られており、リョクデイ石—swelling chlorite⁶⁵⁾²⁴⁾、リョクデイ石—バーミキュル石²⁹⁾²⁾⁵⁾⁸²⁾⁸³⁾、リョクデイ石—モンモリロン石³⁷⁾⁵⁷⁾²⁰⁾²¹⁾⁴²⁾⁸²⁾⁸³⁾⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾、イライト—リョクデイ石—モンモリロン石⁸³⁾ 等がある。また主として lateral な方向の一種の不規則混合層と考えられるものに、前述の berthierine (“kaolin”)—Fe リョクデイ石¹³⁾ がある。この問題については本誌に須藤⁷²⁾ による解説がある。

7. 生成

合成実験 Caillère 等¹⁶⁾ はモンモリロン石をMg, Fe²⁺等の溶液に浸しておくと層間に水酸化物が入り、X線反射はリョクデイ石に似て来ることを認めた。同様な結果は Youell⁸⁵⁾ によっても得られており、試薬のみから水溶液中に生成を認めた報告もある¹⁸⁾。これらの生成物は何れも結晶度の低い種類で、大部分は swelling chlorite である。最近 Roy 等⁵⁶⁾ はバーミキュル石を熱水処理(10,000 psi で 300°~550°C に加熱)して “pseudo-chlorite” を得た。

Mg リョクデイ石の熱水合成は MgO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O 系の研究においてあいついで報告された。Clinochlore は Yoder⁸⁴⁾ によれば 520°~680°C, 2,000~30,000 psi で生成し、Roy 等⁵⁴⁾ によると 480° (あるいは 450°)~690°C, 10,000 psi で安定相として得られた。なお、同じ組成のジャモン石相 (aluminian serpentine) が幾分低温の条件で生成し、更にこの相はジャモ

ン石—amesite 間にはほぼ連続的に得られるに至り、またこれを適当な条件で加熱すればリョクデイ石構造に転移するので、両者は多形の関係にあることが確認された⁴³⁾⁵⁴⁾。両者の P-T 関係は明確でない。これらの熱水合成で得られたデータのみでも非常に貴重であるが、未知の領域はまだ極めて広い。Al の含量と P-T 関係や Fe を含むリョクデイ石についてのデータ等今後に残る問題が多い。

ジャモン石相が加熱によってリョクデイ石相に転移することは上述のとおりであるが、最近 dickite を加熱した際にも一時リョクデイ石構造をとるらしいことが見出されている³¹⁾⁵⁵⁾。

生成域・生成条件 熱水合成が行われる前に、Stringham⁶⁶⁾ は熱水変質鉱物の生成域をまとめたが、リョクデイ石は pH が中性乃至アルカリ性で温度は 100°C から 500°~550°C の広範囲にわたるとしている。リョクデイ石が変化に富む諸性質と多種多様の産状を示すことは、その生成条件も極めて変化に富み、広範な生成域を持つことを暗示している。

互に多形の関係にある Mg リョクデイ石と aluminian serpentine や、Fe リョクデイ石と berthierine は合成実験や産状から一応前者が高温形で後者が低温形と考えられるが、そうとすれば後者と低温生成の低結晶度リョクデイ石との関係はどうなるのであろうか。これらの点について最近の岩生³⁴⁾³⁵⁾³⁶⁾ による鰐淵鉱山の変質帯の研究は重要である。また、筆者⁶⁰⁾ はジャモン岩中に aluminian serpentine と Mg リョクデイ石（何れも低結晶度）の混合物を見出したが、これは不安定（準安定？）な前者が徐々に後者に転移しつつあるものかも知れない。

なお、こゝでつけ加えたいことは、生成条件を論ずるときに、生成経路が無視出来ないと思われることである。即ち、溶液等からの結晶作用によるか、固相反応・交代作用・風化作用によるものか等は、少くとも微細な性質まで問題にする時には考慮する必要がある。また、生成条件の考察には、鉱物共生関係や共生鉱物の性質とリョクデイ石の性質との組合せが有効であることはいふまでもない。

産状（成因）と性質との関係 これは極めて興味ある問題であるが、ファクターが複雑多岐にわたるため、多く今後に残されている。

須藤⁶⁷⁾⁶⁸⁾ は主として鉱床に伴うリョクデイ石の化学成分が母材の成分と密接な関係があることを示した。しかしそうでない場合もあり、例えば釜石

鉾山ではジテッ鉱に伴い Mg リョクデイ石を産する⁵⁹⁾ (この場合は恐らく生成温度が高いためと解される)。

最近シスーリン等⁶¹⁾ はソ連の主として 鉾床に伴う リョクデイ石の広範な研究を行い、成因的に (1) 緑色岩を形成し広域変成作用と関係あるもの、(2) 玄武岩等が自己変質を受けて生成したもの、(3) 熱水生成で 鉾床を伴うものに分け、(3) については 鉾床の種類と リョクデイ石の種類 (Mg 質, Mg Fe 質, Fe に三大別) の密接な関係をみとめており、リョクデイ石の晶出時期の溶液の化学成分が重要であると述べている。また最も分布の広いものは Mg・Fe 質の リョクデイ石であるとしている。

筆者のまとめつつあるデータによれば、変成岩や各種火成岩等に広く分布するものは多く Mg・Fe 質であり、ジャモン岩中のものは Mg 質、各種の 鉾床に伴うものは Mg 質から Fe 質まで種々で、この場合 Mg 質は高温から低温までにあたるが、Fe 質は低温生成に限られるようである。X 線粉末線はこの最後のもののみ (あるいはこれと低温生成の Mg 質) が ortho-hexagonal 型で、他はすべて単斜型である。また、尾去沢 鉾山の熱水脈の Fe・Mg 質リョクデイ石⁵⁹⁾ に離溶構造類似のものが見られる事実 (Fe の多い ortho-hexagonal 型とこれより若干 Fe の少い単斜型との平行連晶である) は、低温の熱水脈中のものに Mg・Fe 質が少いこととあいまって、ある条件下 (低温低圧?) で溶液等から結晶作用で生成する場合に Mg 質と Fe 質の間が単純な連続混晶でないことを暗示するように思われ極めて興味深い。他方、低温生成ほど構造はルーズになるので種々のイオンが入りやすくなって、結果的に固溶範囲は大となる可能性があり、事実そのように解される場合もある⁶¹⁾。しかし、これは前の場合に比べると二次的な現象と見るべきであろう。

土壌や海底堆積物あるいは熱水性粘土 鉾床中の リョクデイ石は、しばしば述べたように、結晶度低く化学成分も異り dioctahedral の種類が多いと考えられる。また混合層構造の多くはこれらの中に知られている。結晶度の高い普通の リョクデイ石からこれらの結晶度の低い種類に至る成因と性質の関係の吟味は今後の最も興味ある問題の一つであろう。

8. 分類と命名法

以上概観したように、リョクデイ石のカテゴリーに入る 鉾物は化学的にも

結晶学的にも極めて広範であり、更に最近の粘土の研究がもたらしつつある諸事実は分類の問題を一層複雑化させている。これまでに行われた分類で多くの研究者に重視されているものは、Tschermak (1890-91)⁷⁴⁾⁷⁵⁾, Orcel (1926-27)⁴⁶⁾⁴⁷⁾, Winchell (1926, 36)⁷⁹⁾⁸⁰⁾, Orcel et al (1950)⁵²⁾, 及び Hey (1954)³⁰⁾ によるもので、何れも化学成分を基礎としている。これらの詳細は前に紹介したことがある⁵⁸⁾ が、簡単にそれぞれの分類の特徴を述べてみよう。

Tschermak は orthochlorite (ジャモン石と amesite の同形混合物, Mg 質を主とす) と leptochlorite (化学成分の説明困難なもの, Fe 質を主とす) に二大別したが, Orcel, Winchell, Orcel, et al 等は二大別せずに全リョクデイ石を Tschermak の orthochlorite とほぼ同様に取扱っている。Winchell の分類では Fe^{3+} は Fe^{2+} の酸化による点と, antigorite をリョクデイ石に含めた点が顕著であり, 一方 Orcel 等はまず 4 配位の Si と Al (Fe^{3+} , Cr) の比で分ち, 次の段階を Fe と Mg で分けた点が目立つ。Hey の分類では orthochlorite と oxidized chlorite に二大別した点では Tschermak の分類に一见似ているが, 後者は前者が二次的に酸化したものと解釈した点は Winchell の考えと同じである。これらの分類を通じて種名が著しく混乱していることが目立つ。

リョクデイ石の分類は筆者も宿題としているが, 現在はその段階でないと考えるのでここでは若干の問題点を述べて稿を終りたい。

(1) 化学組成と構造(結晶度を含めて)は何れも欠くべからざるものであり, 今後の分類は後者も重視しなくてはならない。その場合にウンモにおいてイライトが設定されたのと同様なことを考慮する必要はないであろうか。見方によれば, leptochlorite がイライトに相当するものと見ることも出来ようが, これには orthochlorite と leptochlorite の定義の modification が必要である。(2) orthochlorite の “ortho-” は最近は一般に結晶学的な意味に使用されるので, リョクデイ石の場合を例外的なままにしておくことは望ましいことではない。むしろ現在では trioctahedral chlorite と呼ぶ方が良いのではあるまいか (ortho-hexagonal の種類の呼び方とも関連する)。(3) 広範に見られる同形置換により多数の種があるが, 前述のように定義が混乱しており, また出来るだけ減らすことが望ましい。その場合に Orcel 等が重視している Si と Al^[4] の量比は, はたして Mg と Fe の量比より

も重要であるかどうか。Hödl³²⁾ は Mg·Fe の方を重視しており、何れを重視するかによって結果が異なる。筆者はむしろ後者の方に賛成したいが、この点は生成の問題とも関連するので今後の検討を要する。

9. あとがき

限られた紙数に重要な性質や問題点をなるべく多く取りあげようとしたために、説明やデータの記載が不十分となり、また筆者の見解がかなり強く出る結果となった。筆者の眼にふれた文献は限られたものであり、重要な文献の見落としや思い違いがあるかも知れない。これらの点や問題とした点について御教示をお願いしたい。

終りに、御指導や御援助いただいている吉村豊文教授・須藤俊男教授、本稿を草するのに御高配を得た片山信夫教授、文献について御援助下さった砂川一郎博士、討論していただいた牟田邦彦・山口勝・桃井斉・吉永真弓の諸氏に深謝する。

引用文献

- 1) Bannister, F. A. and W. F. Whittard: *Min. Mag.*, **27**, 99 (1945).
- 2) Barshad, I.: *Am. Min.*, **33**, 655 (1948).
- 3) Berman, H.: *Am. Min.*, **22**, 342 (1937).
- 4) Bradley, W. F.: *Proc. Second Nat. Conf. on clays and clay minerals*, 324 (1954)
- 5) Bradley, W. F. and C. E. Weaver: *Am. Min.*, **41**, 497 (1956).
- 6) Brammel, A., J. G. Leech and F. A. Bannister: *Min. Mag.*, **24**, 510 (1937).
- 7) Brindley, G. W. and S. Z. Ali: *Acta Cryst.*, **3**, 25 (1950).
- 8) Brindley, G. W., B. M. Oughton and K. Robinson: *Acta Cryst.*, **3**, 408 (1950).
- 9) Brindley, G. W. and K. Robinson: *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, edited by Brindley, Chap. VI, 173 (1951).
- 10) Brindley, G. W.: *Min. Mag.*, **29**, 502 (1951).
- 11) Brindley, G. W. and R. F. Youell: *Acta Cryst.*, **4**, 495 (1951).
- 12) Brindley, G. W. and R. F. Youell: *Min. Mag.*, **30**, 57 (1953).
- 13) Brindley, G. W. and F. H. Gillery: *Proc. Second Nat. Conf. on clays and clay minerals*, 349 (1954).
- 14) Brindley, G. W. and F. H. Gillery: *Am. Min.*, **41**, 169 (1956).
- 15) Brown, G.: *Min. Mag.*, **30**, 657 (1955).
- 16) Caillère, S. and S. Hénin: *Min. Mag.*, **28**, 612 (1949).
- 17) Caillère, S. and S. Hénin: *Clay Min. Bull.*, **1**, 134 (1951).

- 18) Caillère, S. and S. Hénin: *Compt Rend. Ac. Sci., Paris*, **237**, 1724 (1953)
- 19) Caillère, S. and S. Hénin: The differential thermal investigation of clays, edited by Mackenzie, Chap. VIII, 207 (1957).
- 20) Earley, J. W. and I. H. Milne: *Proc. Fourth Nat. Conf. on clays and clay minerals*, 381 (1956).
- 21) Earley, J. W. et al.: *Am. Min.*, **41**, 258 (1956).
- 22) Engelhardt, W. von: *Zs. Kr.*, **104**, 142 (1942).
- 23) Frondel, C.: *Am. Min.*, **40**, 1090 (1955).
- 24) Gallitelli, P.: *Clay Min. Bull.*, **2**, 275 (1955).
- 25) Garrido, J.: *Bull. Soc. Franc. Min.*, **72**, 549 (1949).
- 26) Grim, R. E. and W. D. Johns: *Proc. Second. Nat. Conf. on clays and clay minerals*, 81 (1954).
- 27) Gruner, J. W.: *Am. Min.*, **29**, 422 (1944).
- 28) Hallimond, A. F. and F. A. Bannister: *Min. Mag.*, **25**, 441 (1939).
- 29) Hendricks, S. B. and M. E. Jefferson: *Am. Min.*, **23**, 851 (1938).
- 30) Hey, M. H.: *Min. Mag.*, **30**, 277 (1954).
- 31) Hill, R. D.: *Acta Cryst.*, **8**, 120 (1955).
- 32) Hödl, A.: *Neues Jahrb. Min., Beil-Bd.*, **77**, Abt. A, 1 (1941).
- 33) Holzer, J.: *Neues Jahrb. Min., Beil-Bd.*, **73**, Abt. A, 389 (1938).
- 34) 岩生周一: *地質*, **61**, 543 (1955).
- 35) Iwao, S.: *J. J. G. G.*, **27**, 105 (1956).
- 36) 岩生周一: *地質*, **63**, 117 (1957).
- 37) Lippmann, F.: *Heiderberger Beitr. Min.*, **4**, 130 (1954).
- 38) Martin, R. T.: *Proc. Third Nat. Conf. on clays and clay minerals*, 117 (1955).
- 39) Mc Murchy, R. C.: *Zs. Kr.*, **88**, 420 (1934).
- 40) Mikheev, V. I.: *Mem. Soc. Russe Min.*, **82**, 214 (1953) [*Chem. Abs.*, **48**, 1903].
- 41) Miyashiro, A.: *地質*, **63**, 1 (1957).
- 42) Muchi, M.: *Bull. Fukuoka Gakugei Univ.*, **6**, 1 (1956).
- 43) Nelson, B. W. and R. Roy: *Proc. Second Nat. Conf. on clays and clay minerals*, 335 (1954).
- 44) Nutting, P. G.: *U. S. G. S., Prof. Pap.* **197 E** (1943).
- 45) Okamoto, Y. and H. Shirozu: *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. D*, **V**, 185 (1957).
- 46) Orcel, J.: *Compt Rend. Ac. Sci., Paris*, **183**, 363 (1926).
- 47) Orcel, J.: *Bull. Soc. Franc. Min.*, **50**, 75 (1927).
- 48) Orcel, J.: *Bull. Soc. Franc. Min.*, **52**, 194 (1929).
- 49) Orcel, J. and S. Caillère: *Compt Rend. Ac. Sci., Paris*, **207**, 788 (1938).
- 50) Orcel, J. and P. Renaud: *Compt Rend. Ac. Sci., Paris*, **212**, 918 (1941).
- 51) Orcel, J., S. Hénin and S. Caillère: *Compt Rend. Ac. Sci., Paris*, **229**, 134 (1949).

- 52) Orcel, J., S. Caillère and S. Hénin: Min. Mag., **29**, 329 (1950).
- 53) Pauling, L.: Proc. Nat. Ac. Sci., **16**, 578 (1930).
- 54) Roy, D. M. and R. Roy: Am. Min., **40**, 147 (1955).
- 55) Roy, R. and G. W. Brindley: Proc. Fourth Nat. Conf. on clays and clay minerals, 125 (1955).
- 56) Roy, R. and L. A. Romo: Jour. Geol., **65**, 603 (1957).
- 57) Sakamoto, T. and T. Sudo: Min. Jour., **1**, 348 (1956).
- 58) 白水晴雄: 九州鉱山学会誌, **24**, 402 (1956).
- 59) Shirozu, H.: Miner. Jour., **2**, 209 (1958).
- 60) Shirozu, H.: Miner. Jour. (印刷中).
- 61) シスーリン, D. M.・V. P. イヴァノフ: 母岩の変質とその探鉱上の意義, 緑泥石化岩石 (1954) [地質調査所海外文献翻訳集第 13 輯, 1956]
- 62) Smith, W. C., F. A. Bannister and M. H. Hey: Min. Mag., **27**, 217 (1946).
- 63) Steinfink, H.: Acta Cryst., **11**, 191 (1958).
- 64) Steinfink, H.: Acta Cryst., **11**, 195 (1958).
- 65) Stephen, I. and D. M. C. Mac Evan: Clay Min. Bull., **1**, 157 (1951).
- 66) Stringham, B.: Ec. Geol., **47**, 661 (1952).
- 67) 須藤俊男: 地質, **54**, 119 (1948).
- 68) 須藤俊男: 粘土鉱物, 165 (1953).
- 69) Sudo, T., H. Takahashi and H. Matsui: J. J. G. G., **24**, 71 (1954).
- 70) Sudo, T. and Hayashi, H.: Sci. Rep. Tokyo Univ. Educ., **3**, Sec. C., 281 (1955).
- 71) Sudo, T. and Hayashi, H.: Proc. Fourth Nat. Conf. on clays and clay minerals, 389 (1956).
- 72) 須藤俊男: 鉱物, **3**, 286 (1957).
- 73) Tamura, T.: Am. Min., **42**, 107 (1957).
- 74) Tschermak, G.: Ber. Akad. Wiss. Wien, **99**, 174 (1890).
- 75) Tschermak, G.: Ber. Akad. Wiss. Wien, **100**, 29 (1891).
- 76) Walker, G. F.: Nature, **164**, 577 (1949).
- 77) Weiss, E. J. and R. A. Rowland: Am. Min., **41**, 117 (1956).
- 78) Weiss, E. J. and R. A. Rowland: Am. Min., **41**, 899 (1956).
- 79) Winchell, A. N.: Am. J. Sci., **11**, 283 (1926).
- 80) Winchell, A. N.: Am. Min., **21**, 642 (1936).
- 81) Winchell, A. N.: Am. Min., **31**, 288 (1946).
- 82) Weaver, C. E.: Am. Min., **41**, 202 (1956).
- 83) Weaver, C. E.: Proc. Fourth Nat. Conf. on clays and clay minerals, 385 (1956).
- 84) Yoder, H. S.: Am. J. Sci., Bowen vol. II, 569 (1952).
- 85) Youell, R. F.: Clay Min. Bull., **1**, 174 (1951).

(1958 年 6 月 25 日受理)