鉱 物 学 雑 誌

第 8 巻 特別号 第 2 号 1968年3月

話題提供および討論

第1セッション：

鉱物の化学組成および物理性質と生成環境

マンガン輝石類について

Some Manganese Pyroxenoids

桃 井 齊* (Hitoshi Momoi)

マンガン輝石類は近年 pyroxenoid の名前で総括され興味ある結晶学的成果がえられ、珪酸塩の中でも特異な位置を占めている。しかしその相関係係については不明な点が少ない。とくに rhodonite 類は日本のマンガン鉱床の主要な鉱石の1つであり、これらの相関係係を明らかにすることは、鉱床の成因を考える上に重要な問題を提供するものと思われる。今回行なった合成実験は MnSiO_3 - CaSiO_3 系の中で Mn 端成分に近い部分で、出現する輝石類は rhodonite・pyroxmangite・bustamite である。このほか inesite・johannsenite も期待できるが今回の実験条件ではえられなかった。

MnSiO_3 - CaSiO_3 系の研究はこれまでにいくつか報告されているが、1958年に LIEBAU et al. は MnSiO_3 には α 形 (pseudowollastonite 構造)・ β 形 (wollastonite 構造)・ γ 形 (rhodonite 構造) の3多形があることを述べた。また常圧下における液相線付近の状態図は MUAN と GLASSER (1962) によって完成した。彼等の研究によれば MnSiO_3 成分では輝石として rhodonite だけが存在し変態は認められなかった。そして Ca を約5モル%まで固溶することを明らかにした。一方高圧下

* 九大理学部

での取扱いは吉永と堀により熱力学的計算から行なわれた。すなわち菱マンガン鉱と石英から rhodonite に転移する平衡曲線を 500°C 、数 Kb の範囲で $P-T$ 図上に示した。

天然産の rhodonite と Pyroxmangite ではいずれも MnSiO_3 端成分に近い化学組成を有するものがあることはすでに報告したが (Momoi, 1964), 今回はとくにこの両者の関係を明らかにするため, $\text{MnSiO}_3 - (\text{Mn}_{97}\text{Ca}_3)\text{SiO}_3$ の範囲で熱水合成を試みた。装置は test-tube 型のポンペを使用し, $400^{\circ}\sim 700^{\circ}\text{C}$, $1\sim 4\text{ Kb}$, $4\sim 7$ 日間で実験を行なった。出発物質には特級試薬の炭酸塩とシリカゲルの機械的混合物を使用した。合成物の同定には主として X 線粉末回折を用いたが, 同時に顕微鏡による観察を行なった。後者はとくに bustamite の同定に有効であるが, rhodonite と pyroxmangite の区別は生成物が 20μ 以下のために困難であった。

天然産 rhodonite

天然に産する rhodonite の化学組成についてはすでに報告したが (Momoi, 1964), 産状と固溶する Ca の量からつぎの 4 つに分類することが出来る。(1) 秩父古生層中にあり接触變成作用によって明瞭なホルンフェルス構造をもつもの (例 田口・久杉鉱山等)。 CaSiO_3 は $4\sim 11$ モル% で一番多い。(2) 秩父古生層中に見られる (1) 以外の rhodonite 質鉱石であり, 粗晶でしばしば数 cm 以上の劈開面をもつことがある (例 加蘇・大和鉱山等)。 CaSiO_3 は $8\sim 13\%$ 。(3) マンガン鉱石を切る後成の方解石脈中に見られる rhodonite で, しばしば自形を呈する (例 穴内・秋元鉱山等)。 CaSiO_3 は $12\sim 17\%$ 。(4) 石灰岩に直接して産するスカルンの産状を示すもの (例 秩父鉱山等)。 CaSiO_3 は $15\sim 20\%$ 。

これらの産状から, (1)~(3) は次第に生成温度が低くなり, (4) ではふたたび高温になると考えられる。

天然産 pyroxmangite

天然の pyroxmangite では Mn は Ca よりむしろ Fe と広範囲に固溶するので, $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ より $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ の化学式で示した方がよい鉱物である。LIEBAU 等によれば結晶構造の立場から $\text{Mn} = 6 : 1$ の割合まで Ca を固溶しうることが明らかにされている。pyroxmangite の産状についてはつぎの 2 通りがある。(1) ペグマタイトから産するものが古くから知られている。Fe を多量に含み黒色を呈する場合が多い。マンガン鉱床に産するものが赤~紅色を示すのと対照的である。(2) マンガン鉱床でもペグマタイトの影響をうけ野田玉川鉱山等に多産するのは興味深い。マンガン鉱石を切るアラバンド鉱・菱マンガン鉱脈中や (例 高森・岩戸鉱山等), ベメント石またはペンヴィス石脈中に産するものはしばしば自形美晶である (例 田口・野田玉川鉱山等)。ハウスマン鉱を主とするチョコレート鉱と周囲の珪岩質の部分の境

界部に反応縁のように産する（例 荒倉鉱山等）。以上のようにマンガン鉱床に産するものは共通して Ca, Fe の含有量が少なく、ペグマタイトの影響を受けたものを除けば低温の産状を示すものが多い。

Rhodonite と Pyroxmangite の共生する例は少く、SUNDIUS による eulysite 中のものである。日本では別子・新宮のようなキースラーガーの上盤に産するもの（桃井, 1963）, マンガン鉱床に産するもの（須崎, 1963）が報告されている。

実験結果

結果を第1図に示す。400°C における実験も行なったが反応が完全でないのと、炭酸塩から珪酸塩への転移は本稿の主題からはなれるので省略した。この結果をすぐに天然の生成条件と結び付けるのは危険であるが、今後の研究の問題点を明らかにする意味で若干の考察を加えてみたい。

第1図 熱水合成による MnSiO_3 — $(\text{Mn,Ca})\text{SiO}_3$ 系の状態図

Rh: rhodonite, Pm: pyroxmangite, Bu: bustamite, Tp: tephroite, Q: quartz, X: bustamite だけの鉱物相を示す。

Rhodonite だけの領域は、温度ないし圧力が上昇すると拡ってくる。すなわち 1 Kb では 700°C 以上でないと MnSiO_3 は rhodonite 構造をとらないが、3 Kb では 650°C 以上で存在する。Ca が増加すると領域は次第に低温側に拡がり 15~16 モル% (CaSiO_3) で最低の 500°C 位に達する。しかしさらに Ca が増加すると rhodonite 単相域は急速に高温側に後退し、18~20 モル% 以上では bustamite との 2 相になる。これらの結果は天然産 rhodonite が Ca 量の増加につれて低温で生成する産状を示すことと、10~15 モル% 位のもが多く産することを説明しているように思われる。したがって、結晶構造中で可能な最大の 20 モル% を含むものはかなりの高温下での生成が考えられ、秩父鉱山のような石灰岩接触部のものがこれに相当すると思われる。

Pyroxmangite の領域は rhodonite よりはつねに低温側に存在する。すなわち pyroxmangite は MnSiO_3 の低温変態といえる。この領域は圧力増加とともに低温側に移動し、範囲も狭くなる。前述のように天然では Fe の少ないものが比較的低温で産するが、実験結果はこの事実と調和しているようである。また低圧下のもが Ca を多く固溶できるということは市俣・山中鉱山産のもが Ca を多く含むことと矛盾しない。

Rhodonite と Pyroxmangite が共存する領域は低圧下では狭いが、圧力の増加とともに拡大するようである。このことは広域変成岩中で両者がしばしば共存する例(別子鉱山等)を説明できるかも知れないが、今後さらに高圧下での実験を行なう必要がある。

石英とテフロ石の共存領域は、石英+テフロ石+ pyroxmangite の領域をへて pyroxmangite だけの領域より低温側に存在する。これは天然に見られない共生である。1つの可能な説明は、天然のこの温度領域では酸素分圧が影響して braunite ができるためかも知れない。

合成 bustamite の問題

600°C 以上・ CaSiO_3 15 モル% 以上では bustamite が rhodonite と共存して現われる。また 500°C ・3 Kb 以上・ CaSiO_3 30 モル% 以上の実験では生成物に bustamite だけが存在する場合(第1図中の×印)のあることが分った。Ca が少ない時は pyroxmangite と bustamite が現われるが、この境界は圧力増加とともに低 Ca 側に移動するらしい。すなわち bustamite は熱水合成実験では低温・高圧下でも存在するのであって(低温型?)、従来 bustamite が高温下で安定であると考えられていたのと(高温型?)異なっているように思われる。高温型は Glasser 等により珪灰石と広範固の固溶体を形成すること、johannsenite, inesite, rhodonite 等の常圧下での加熱によって生成することが知られている。X線粉末図形によれば両型の bustamite で差異があるように思われる。とくに 2θ ($\text{FeK}\alpha$) $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲では、高温型で顕著な反射が見られるが、低温型では弱い反射がわずかに認められるのみである。

Prewitt & Peacor (1964) によれば parabustamite の有無については否定的であるが、合成実験の場合には不安定相の出現も考えられる。bustamite にも SiO_2 の鎖状構造相互のズレによる変態があってもよいと思われるが詳細は今後の問題である。

参考文献

- Hori, F. : Sci. Pap. Coll. Gen. Ed. Univ. Tokyo, **12**, 117—142 (1962)
 Prewitt, D. T. and Peacor, D. R. : Am. Mineral., **49**, 1527—1542 (1964)
 桃井 齊 : 日本鉱業会誌, **79**, 836—837 (1963)
 Momoi, H. : Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. D, Geology, **15**, 39—63
 (1964)
 須崎祐吉 : 地学研究, **14**, 72—87 (1963)

〔 討 論 〕

森本 : Parawollastonite, wollastonite と bustamite, synthetic bustamite の間に構造的にどんな差があるか。

桃井 : X線粉末回折線から判断すると、天然の bustamite は、高温合成した bustamite とよく似ており、熱水圧下で合成した bustamite とは異なる。従って後者は天然の bustamite とは異なる chain の配列をもつと考えられるが、それが wollastonite 型か、parawollastonite 型かは分らない。あるいはもっと大きな超格子をもつのかも知れない。

床次 : CaSiO_3 の低温形の安定期は wollastonite だけでいわゆる parawollastonite はその無秩序のものと思う。

Mn—Pyroxene の相の数も幾つかの秩序相とその無秩序性を考えれば、比較的少数に整理されるのではないかと思う。

南部 : Rhodonite と pyroxmangite は天然において同時晶出したと考えられる共生を示して産出する。それで両者は高温相、低温相の関係にあるのではなくて化学組成上に本質的に差異があるのではないか。また両者は合成上、確実に共存する領域が存在するのか。

桃井 : 第三紀の鉱脈中や、キースラーガーでは rhodonite と pyroxmangite の共生が見られる。端成分の MnSiO_3 では合成実験で両者の共存領域はないが、混溶する CaSiO_3 があると今回の実験結果では共存領域がある。天然のものと比較するには、なお FeSiO_3 の入った系の実験をやる必要がある。

Pyroxmangite の構造に水が入る可能性はないか。

森本 : Wollastonite の order, disorder は一応 powder で区別できるので、第一段階では、ちがった phase として考えてよいのではないか。

竹内: Bustamite の structure では Ca が order していることになっている。従って Ca の量及びその ordering の様子によって、構造の相異が当然想像出来る。

又 "水" については pectolite のような例もあるから、水の存在は全然否定的ではない。

酸化物に及ぼす酸素分圧の影響とメスパワー・スペクトル

"Effect of Oxygen Pressure on Oxides and
the Mössbauer Spectra of ^{57}Fe "

新 重 光* (Shigemitsu Shin)

1 気圧より低い酸素分圧下での鉱物、特に鉄酸化物の合成とそれに対応する天然物の比較から後者の生成環境を知ろうとする試みは古くから精力的な研究がなされているが、1 気圧より高い酸素分圧下での酸化物の合成に関する研究には第二次世界大戦までは見るべき成果はなかった。しかしながら最近になって電子材料の開発があちこちで行なわれるようになってから、殊に structure-sensitive な遷移金属酸化物の合成に「高酸素圧雰囲気」下での実験の必要性が高まりつつある。このような時期に鉄化合物の研究には欠かすことのできないメスパワー効果がドイツの物理学者 R. L. Mössbauer (1958) によって発見され、鉄酸化物の物性に関する研究は一段と進展した感がある。我々の研究室においても昨年よりこの点に着目して、100 気圧程度の酸素圧雰囲気下で常圧では得られないような珍しい化合物を合成し、その生成物の ^{57}Fe のメスパワー・スペクトルを測定している。その概要を以下簡単に報告する。

取り扱った物質はアルカリ土類金属を含む鉄酸化物 $\text{ABO}_{3-\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}; \text{B}=\text{Fe}$; $\delta=0\sim 0.5$) で、これは酸素雰囲気と鉄イオンの原子価状態、酸素欠損数、さらにはそれに結びつく結晶構造等の物性との関連性を検討するのに適した化合物である。出発物質として、 $1\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2$, $1\text{M Sr}(\text{NO}_3)_2$, $1\text{M Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液から $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$ を作成し、これら出発物質を 300°C , 100 気圧の酸素雰囲気中で 1 昼夜加熱処理を行ない、酸素含有量の高い $\text{ABO}_{3-\delta}$ 型の複酸化物の合成を試みた。

$(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$ の端成分である $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ および $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($0\leq\delta\ll 0.5$: 格子欠陥のない理想的なものは SrFeO_3) はそれぞれ斜方晶系の brownmillerite ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$) および等軸晶系のペロブスカイト (ABO_3) 型複酸化物であることが知られてい

る。結晶化学的には、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ では Fe の原子価状態はすべて3価で、 Fe^{3+} は酸素によって半分は4配位、半分は6配位的に囲まれている。これに対し SrFeO_{3-x} の理想格子 SrFeO_3 では Fe はすべて4価であり、 Fe^{4+} は6個の酸素によって8面体的に配位されている。したがって $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-x}$ では $x=1$ の場合を除いて Fe^{3+} と Fe^{4+} が共存していることになり、またその結晶構造は Fe の配位数によって決まるものと思われる。出発物質はそのX線回折より、 $x=0\sim 0.2$ ではペロブスカイト型、 $x=0.4\sim 1.0$ では brownmillerite 型であった。この系を前記の条件下で酸素圧処理することにより、 $x=0\sim 0.6$ でペロブスカイト型、 $x=0.8\sim 1.0$ で brownmillerite 型へと変化した。これは酸化により結晶格子中に酸素が固溶し、Fe の配位数が変化したものと考えられる。X線測定と併行して試料中の Fe^{4+} の濃度を決定するために化学分析 (iodometry と permanganate 法の併用) を行なったが、その分析値はX線のデータとよい対応を示した。

以上の結果をさらに微視的な立場から比較検討するために ^{57}Fe のメスbauer効果を室温で観測した。測定試料は空气中で得られた出発物質 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{SrFeO}_{2.77}$ 系および100気圧の酸素雰囲気下で生成された $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{SrFeO}_{2.97}$ 系の二系列であり、線源としては ^{57}Co (in Cu) を選び、これから放射される14.4 KeVの γ 線を使用した。Doppler velocity の補正は velocity の狭巾領域では純鉄の ^{57}Fe のゼーマン分裂を、広巾領域では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁気的超微細構造 (magnetic hfs) を利用して行なった。また isomer shift は 310 stainless steel の ^{57}Fe の共鳴吸収線の位置を velocity の 0 mm/sec とし、この値と比較したものとして観測された。酸素雰囲気を変化させても生成物の酸素含有量の変わらなかった $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Fe^{3+} のみ) は酸素圧処理前後の試料で同一スペクトルとして観測され Fe^{4+} の存在は認められず、構造に対応した2種の Fe (8面体場と4面体場) の吸収線が現われた。またこの試料は室温で磁気的な規則配列があるので、2種の Fe の各吸収線はそれぞれ6本に分裂した magnetic hfs を示した。これに対し、酸素圧処理により酸素含有量の大きく変化した試料

SrFeO_{3-x} においては、酸素圧処理前の試料は Fe^{3+} と Fe^{4+} の2種の原子価の異なる Fe の吸収線がその isomer shift の差異から認められ、また各吸収線は結晶自体の僅かな正方歪み ($c/a=0.997$) による核四重極子分裂が見られ、試料のX線回折 (偽等軸ペロブスカイト相) や化学分析値 $\text{SrFeO}_{2.97}$ ($\text{Fe}^{4+}\approx 55\%$) とよい対応性があった。酸素圧処理後の $\text{SrFeO}_{2.97}$ ($\text{Fe}^{4+}\approx 95\%$) は理想的な等軸晶系ペロブスカイト組成 ABO_3 に近く、そのメスbauer・スペクトルも明瞭な Fe^{4+} による1本の吸収線が観測された。その isomer shift は L. R. Walker et al. (Phys. Rev. Letters, 6, 98 (1961)) による純イオン性の Fe^{4+} ($3d^4$) の計算値よりも、ずっとs電子密度の少ない側へずれ、この結果はこの化合物中の Fe^{4+} が完全なイオン性でなく酸素のp軌道とかなり重なりのある共有結合性を暗示しているものと考えられる。また Fe^{4+} の吸収

線には高スピン型配位子場での $3d^4$ 基底状態電子配置 (5D) から期待されるような Jahn-Teller 効果による分裂は室温で認められなかった。酸素圧処理により構造が斜方晶系 brownmillerite 型 $A_2B_2O_8$ から等軸晶系ペロブスカイト型 ABO_3 へ移行した試料 ($Ca_{0.4}Sr_{0.6}$) $FeO_{2.86}$ ($Fe^{4+} \approx 72\%$) は, $SrFeO_{2.97}$ と同じように 1本の明瞭な Fe^{4+} に基づく吸収線を示した。しかし線巾については幾分前者の方が広がっており Fe^{3+} の共存を暗示しているものと思われる。

以上の結果をまとめてみると結論的に云えることは、この種の化合物の合成や物性の研究には酸素分圧を変化させながら実験を行なうことがいかに重要であり、またメスパワー・スペクトルの測定がいかに多くの知見を与えてくれるものであるかということがうかざえると思う。さらに鉱物の生成環境を知る上にもこのようなアプローチの仕方が何らかの寄与をするものであると考えられる。

〔 討 論 〕

中平：酸素の欠陥という実験的な証拠は何ですか。

新：非常に定性的な答になるが、 $300^\circ C$ という比較的低い温度で充分酸素が固体結晶格子中に入っているという実験事実 (化学分析による available oxygen の定量) から、このような酸化反応は金属イオンよりもむしろ酸素原子の空格子点の拡散がその反応因子になっているのではないかと考えられる。私自身未だ試料の密度を測定していないが、類似型化合物の $BaFeO_{3-\delta}$ については酸素欠損量に関係する δ の値がその物質の密度との間に直線的な関係にあるという報告からも、このような鉄酸化物中の「酸素の欠陥」という考え方を正当化するものではないだろうか。

久米：酸素の配位数の増加、たとえば brownmillerite 構造の酸素が 4 配位から固溶量の増加に伴い 6 配位に増すことも一つの根拠といえると思う。

定永： γ 線源を動かすのは Doppler 効果を起こす必要のためか。もしそうだとすればその動かし方が非常に遅くてよいのは、スペクトルの現われ方が波長の変化に極めて敏感なものなのか。

新：そうである。

中平：メスパワーや結晶場スペクトルが最近、天然のキ石の $3d$ 元素のものに適用されているが、それによってどの程度のことが現在の段階で議論できるのか。

新：キ石中の 2つの 8 面体場 M_1 と M_2 に $3d$ 元素がその生成条件によりどちらの格子点へ好んで入るかはメスパワーや至近赤外～紫外領域の吸収または反射スペクトルを測定すれば、前者においては isomer shift として、後者では結晶場での配位子の強さの差異による $d-d$ 遷移エネルギーの差異として原理的には観測できるはずである。しかしながら前者は現在のところ Fe の核種だけに限られること、後者は固体試料の電子スペクトルを測定する困難さのため、自らそれらの使用方法にも限度があると考えられる。

森本：キ石中で Fe 核種がどちらの格子点へ好んで入るかは、order-disorder の問題とからんで、X線とメスパワーとは相補的な役割を果たすものと思う。

小泉：中平氏の新君に対する「メスパワー効果が天然鉱物に果たして有効か。あるいは特定の元素を含む物質のみにしか応用されないのではないか。」との質問に答えたい。新君の研究している物質は合成物に限っているので果して天然物の適用に適しているかどうかは今のところはっきりはしない。しかし何事も新しい方法を応用する初期段階には必ずこのような疑問が生ずることである。また複雑な天然物質の解析にはなるべくいろいろの方法を併用するのがよいことはいまでもないことである。われわれは新しい実験方法を導入するのに臆病であってはいけないと思う。

X 線小角散乱法による粘土鉱物の粒子構造の研究

A Note on Structure of Clay Minerals
by Small-angle X-ray Scattering

渡 辺

隆* (Takashi Watanabe)

現在、無機物のコロイド粒子の研究に広く応用されている X 線小角散乱法を用いて、粘土鉱物粒子の微細構造を考えてみたいというのが、この研究のねらいである。今回は、特に「X線小角散乱法を用いて粘土粒子の如何なる問題点を追求しようとするのか。」という点にポイントをおき、現在行なっている実験の二・三を紹介し御批判を得たいと思う。

先ずはじめに、X線小角散乱法から得られる粒子に関する量について述べておく。

Fankuchen et al. (1946) によれば、散乱強度式は、

$$I(h) = K \cdot \sum_i M(\bar{R}_{g,i}) \cdot (\bar{R}_{g,i})^2 \cdot \exp(-h^2 \cdot (R_{g,i})^2 / 3)$$

で表される。但し $h = 2 \cdot \sin \theta / \lambda$ (2θ : 散乱角, λ : X線の波長), K は定数, $M(\bar{R}_g)$ は、試料中の $\bar{R}_g \sim \bar{R}_g + \Delta \bar{R}_g$ なる径をもつ粒子の質量分布関数である。 $\bar{R}_g$ は、原点から k 番目の原子までの距離を、 $|\mathbf{r}_k|$ とし、その散乱因子を f_k とすると、

$$(\bar{R}_g)^2 = \frac{\sum_k f_k \cdot |\mathbf{r}_k|^2}{\sum_k f_k}$$

で示される“慣性半径”である。さらに、 $\overline{R_g}$ の平均値 $\langle \overline{R_g} \rangle$ を求めることができる。

又、Porod (1951) によれば、散乱強度式は、

$$I(h) = I_e(h) \cdot \rho^2 \cdot \omega(1-\omega) V \cdot \varphi(h)$$

$$\varphi(h) = \int_0^\infty 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot H(r) \cdot \frac{\sin(h \cdot r)}{h \cdot r} \cdot dr$$

で示される。ここで、 r は、試料中の任意の二点間の距離である。 $H(r)$ は、その粒子系で任意のベクトル $\vec{r}$ の両端が、ともに、粒子の内部に存在する確率に関する量である。それを用いて粒子の大きさに関する量として、粒子内に含まれる干渉領域の大きさの平均“ l_0 ”を次の式で定義した。

$$l_0 = 2 \cdot \int_0^\infty H(r) \cdot dr = \pi \frac{\int_0^\infty h \cdot I(h) \cdot dh}{\int_0^\infty h^2 \cdot I(h) \cdot dh}$$

又、“粒子の集合状態”を、示すものとして f なるものを、

$$f = \left(\lim_{h \rightarrow \infty} h^2 \cdot I(h) \right) \cdot \int_0^\infty h \cdot I(h) \cdot dh / \left(\int_0^\infty h^2 \cdot I(h) \cdot dh \right)^{1/2}$$

で定義している。その値 f は、試料が、球状で均一な大きさの粒子のあつまりならば、 $1/2$ を示し、粒子の形状が、球からはなれて、板状又は、柱状になるにしたがって、 $1 \sim 4$ という大きな値をもつようになる。

以上述べたような $\langle \overline{R_g} \rangle$ 、 l_0 、 f を求めて、それらを吟味することにより、次のような粘土粒子の研究を試みた。

測定に用いた粘土鉱物二種（加水ハロイサイト、アロファン）についての問題点を述べてみたい。加水ハロイサイト、アロファンは、日本の火山灰土壌の主要粘土鉱物である。火山灰土壌の粘土鉱物は、その降灰年代の新しいものは、アロファンを主体としているが、古くなるにつれて、アロファンから生成されたと考えられる加水ハロイサイトやハロイサイトを混在する割合が大きくなってくると報告されている。とくに加水ハロイサイトは、電子顕微鏡により“パイプ状”と“栗の殻状”及び“タマネギ状”の三つの形が、認められている。これらのちがいは、X線回折では、みとめられないが、須藤・高橋(1956)の指摘したように、“タマネギ状”構造をもつ加水ハロイサイトは、アロファンから加水ハロイサイトへの変化する過程を、その粒子構造の中に残しているものと考えられる。

以上のような報告からも、アロファン粒子とこの“タマネギ状”粒子との関連を知ることとは、非常に興味深いことであろう。

したがって、アロファン粒子、加水ハロイサイト粒子自身の性質を知ることが、第一の問題となる。

a) 加水ハロイサイト

加水ハロイサイトは、 110°C の加熱により約 $10\text{\AA} \rightarrow 7\text{\AA}$ に d_{001} は変化するが、この結晶格子の変化は、小角散乱現象にどのような影響をもたらすだろうか。

b) アロファン

アロファンの加熱処理について考えると、この物質は、 300°C の加熱によりX線回折線に変化がみとめられた。この一種の構造変化と小角散乱から得られる粒子の変化との関連は、どうなるだろうか。

又、一方アロファンは、小坂(1961)の指摘によれば、鉱物学的性質が $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の共沈澱ゲルと似るといふ。したがってこのようなものであれば、めのうの乳ばち中での摩砕などの簡単な、外的な力で、粒子が凝集しやすいたことが予想される。このような凝集現象と、小角散乱法から得られた粒子の変化とは、如何なる関連をもつか。

以上のような種々の問題が、現在ある。これらの問題を、X線小角散乱法を用いて、先にのべた $\langle \bar{R}_g \rangle$ 、 l_0 、 f を求めて検討した。

次に、測定に用いた試料についてのべる。

a) 加水ハロイサイト

千葉県稲毛産の下末吉ローム層中から、常法により 2μ 以下のものを採集した。X線、D・T・Aなどの分析の結果、他の鉱物の混入はみとめられなかった。電子顕微鏡の観察より“タマネギ状”の球の集りである。

b) アロファン

栃木県鹿沼地方に産する“鹿沼土”より、得たものである。尚、化学分析の結果より、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.37$ を得ている。

最後に実験結果についての考察をのべる。

a) 加水ハロイサイト

測定結果は、 $\langle \bar{R}_g \rangle = 141\text{\AA}$ 、 $l_0 = 334\text{\AA}$ 、 $f = 1.1$ であった。かなり丸みをおびた粒子の集合体であることを示している。

加熱物(110°C 、 $3 \sim 4\text{h}$)についてみると、 $\langle \bar{R}_g \rangle$ 、 l_0 、 f の値が、それぞれ、 $120\text{\AA}$ 、 $267\text{\AA}$ 、 1.3 に変化している。均一粒子の集合体が、不均一な粒子の集合体へ変化したことが、示されている。したがって、加水ハロイサイトの粒子は、結晶格子を単位として、構成されていることが、判明した。

b) アロファン

アロファンの粒子についてみると、 $\langle \bar{R}_g \rangle = 39\text{\AA}$ で、しかも、かなり均一であることが $M(\bar{R}_g)$ の測定より判明した。粒子が $100\text{\AA}$ 以下で均一であるということは、沈澱コロイドの一つの特色である。これは電子顕微鏡写真から得た粒径と非常によく一致した。

300℃の加熱についてみると、 $\langle R_g \rangle$ は、ほとんど変化のないことがみとめられた。この問題については今検討中である。

つぎに、めのうの乳ばちで摩砕することは、小角散乱法より得られる粒子に影響を与えることが確かめられた。まず数グラム風乾した試料を2, 3分間乳ばちで摩砕したものは $\langle R_g \rangle = 145 \text{ \AA}$, $l_0 = 411 \text{ \AA}$ を示し、さらに摩砕したものはそれぞれ191 $\text{\AA}$, 472 $\text{\AA}$ を示した。この結果、粒子が大きくなっていくことがみとめられた。

又、以上の結果に加えて、現在次のような研究を試みた。

粘土鉱物は、X線その他の多くの研究により、かなりの可能性をもって円盤状粒子であることが予想される。今粘土鉱物を円盤状粒子と仮定してX線小角散乱現象を解析してみた。この仮定に立つてのX線小角散乱の強度式は、 h が大きいくところ、

$$I(h) \approx \frac{2n^2}{h^2 \cdot R^2} \cdot \exp\left(-\frac{h^2 \cdot H^2}{3}\right)$$

で示される。但し、 $2R$ は円盤の直径、 $2H$ は円盤のあつみを示し、

$$h = 2 \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\theta \text{ はブラッグ角})$$

である。この時 $\log h^2 \cdot I(h) \sim h^2$ のグラフの傾きが $2H$ (円盤のあつみ)を与える。又 $\log h^2 \cdot I(h) \sim h^2$ のグラフで直線部分がみとめられればそれは粒子が円盤状であることを示すデータでもある。

この実験で用いた試料は緑泥石二種で、それらはMg-緑泥石とAl-緑泥石である。二試料についての測定結果を、 $\log h^2 \cdot I(h) \sim h^2$ 図にプロットしてみると両者とも直線部分がみとめられ、これらの二種の粘土鉱物の粒子が円盤状であることが確かめられた。

次に Hauska & Warren の方法により求めた(00 ℓ)方向の結晶子の大きさ L_c と、上で求めた円盤状粒子の厚み $2H$ との比較を試みた。その結果Mg-緑泥石については、 $2H = 90 \text{ \AA}$, $L_c = 97 \text{ \AA}$ 、Al-緑泥石については、 $2H = 90 \text{ \AA}$, $L_c = 115 \text{ \AA}$ を得た。その結果、緑泥石については小角散乱現象を与える粒子の構造単位は結晶格子のひろがりの大きさ(結晶子)と一致するだろうと考えられた。

以上粘土鉱物の粒子構造の研究への、小角散乱法を用いての、二・三の試みをのべてみた。

- 最近の精度を上げた実験によれば、よりよい一致をみた。

参考文献

1. Fankuchen et al, (1946): Ind. Eng. Chem. **18**, 172 - 175.
2. 小坂丈予(1961): 粘土科学の進歩(第3集) 225 - 233.

3. Porod(1951): Kolloid, Zeit, **133**, 16-26.
4. Sudo, T., and H. Takahashi(1956): Proc. 4th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, 67-79.

〔 討 論 〕

竹内：ハロイサイトの針状と球状という話をしたがその詳しい意味をききたい。

渡辺：加水ハロイサイトには電子顕微鏡写真から針状（パイプ状）、タマネギ状及び栗の殻状の3種の形がみとめられている。球状というのはタマネギ状構造及び栗の殻状の両者を含めている。

湊：ハロイサイトについては3つの形態①棒状（パイプ状）、②渦巻状、③栗のいが状があるように思う。

渡辺：カオリナイトについて

Hauska & Warrenの方法を用いての line profile からの結晶子の評価がうまくいかないが、どうした原因によるものか。コメントをいただきたい。

白水：カオリナイトの 00 ℓ 反射の line profile の問題は僅かに d(001)の異なる反射の混合によると解釈出来ないだろうか。

渡辺：実験に用いたカオリナイトは関白産のものでほとんど純粋だと思う。

電顕でパイプ状のものがまじっているのでカオリナイトにハロイナイトがまじっている可能性はある。

その辺の検討をもう一度行なってみる。しかし(001)の反射にのみ何かのピークが重なり(002)には重ならないという可能性のものを考えなくてはいけないので、かなりむづかしいのではないかと思います。

第 1 セ ッ シ ョ ン を 司 会 し て

湊 秀 雄* (Hideo Minato)

鉱物の生成環境をテーマとして取り上げた今回の鉱物総合研究において、今回が最後のシンポジウムの機会となった。この機に総合研究の取りまとめとして研究課題そのもののシンポジウムを行なうことが出来たことは真に意義あることであって、この計画を立案された世話人各位に厚く御礼を申し上げますと考える。しかし取り上げた問題は鉱物学におい

てきわめて重要な問題であることも明らかであって、3ヶ年の研究において解明するには如何にも深遠な問題であるとも云わねばならない。その結果、今回のシンポジウムにおいては結論に到達することではなく、研究の中間過程の一つの断面を現わし得たものとして、其処に充分な意味が見出されるものである。

司会者の担当した部門は「鉱物の化学組成と生成環境」および「鉱物の物理性質と生成環境」であって、前者の話題として、

1. 「マンガンキ石類について」九大理学部桃井齊氏よりの報告があり bustamite および parawollastonite におよび一連の鉱物間における化学組成上の変化につき説明が行なわれ、これに対してマンガン鉱床の研究者より、これらの鉱物の生成環境に関する意見が述べられ、種々興味深い問題点が上げられた。なおこの問題は比較的高い温度、圧力の下における鉱物の生成環境を取りあつたものである。

後者の話題としては、

2. 「酸化物におよぼす酸素分圧の影響とメスパワー・スペクトル」大阪大学産研新重光氏よりの報告と、

3. 「X線小角散乱による粘土鉱物物性の研究」東京教育大学理学部渡辺隆氏よりの報告とが上げられる。

前者はまず Mössbauer effect の説明より始まり、数種の酸化物の型式と酸素分圧との関係を明らかにする報告があり、同一金属に対しどのような酸化物が生成するかの問題に関し、新しい興味深い試みを取り上げられたものである。後者はX線小角散乱を粘土鉱物に適用した例であって、すでに繊維の構造の問題解明などに用いられて特徴のある方法が微細粒子の集合体である粘土類に利用されたものであって、その方法によっては今後も興味深い利用が期待される分野である。

以上3つの提出された話題の内容は夫々別々のものであって、それらの間に有機的関連は認められないが各種の異なった方向よりの鉱物の生成環境の解明の手段として問題を示すものである。最後に「化学的環境と生成鉱物の化学組成」とも云い得る一例として筆者の clinoptilolite における場合を附記する。試料は鹿児島県郡山産の mordenite を混在する Ca 型の clinoptilolite であるがこれを NaCl 5% 水溶液に常温、常圧にて24時間処理することにより、これを Na 型 clinoptilolite に変化させた実験である。陽イオン交換が行なわれたのであるがこれを K, Na, Ca の図に記入すると第1図において示すような組成を有するものである (K₁: 原試料 (Ca 型), K₂: NaCl 処理物 (Na 型), C₁: Ca 型一石見太田産, C₂: K 型一板谷産, C₃: Na 型一二ツ井産, C₄ は父島産 heulandite, K₃ は K₂ を再び CaCl₂ 溶液中 (5%, 室温, 常圧, 24時間) にて処理して Ca 型に変化させた試料) 各試料を 400°C, 4時間加熱した結果は Ca 型と Na 型および K 型の間において夫々の結晶の破壊に差異が認められる。第2図にその状態を示すが、人工的に変化させた Na 型試料は天然の Na 型試料と熱的性質において類似性

を示す。この一連の実験は低温、低圧下における鉍物の生成環境において、その化学的環境のおよぼす影響と鉍物の化学成分と物性との関係などの問題を検討するにあたり、一つの話題となるであろう。