〔総合報告〕

層状珪酸塩における混合層構造

佐 藤 満 雄*

Mitsuo SATO: Interstratified Structure in Layer Silicates

Many mathematical theories developed for X-ray analysis of interstratified (mixed layer) structure, in which two or more different unit layers are arranged statistically in one dimension, are reviewed and discussed with the determined structure. All the interstratified structures so far reported can be classified into either a regular type or a random one. However, non-integral X-ray superreflections or background elevation often noticed in small angle region can not be explained as due to any one of those types. To solve the problem, a detailed X-ray examination using Kakinoki and Komura's general equation has been tried with reference to its Reichweite and the relevant probability parameters. As the result, it has been disclosed that most of the interstratified minerals are distributed along the line of $P_{BB} \approx 0$ or $P_{AA} \approx 0$ on the structure diagram, not along the random line, where P_{BB} and P_{AA} denote the probabilities of B layer next to B layer and A layer next to A layer, respectively. Additional emphasis is put on the extension of the Reichweite in its X-ray analysis as well as the direct observation of layer stacking by a electron microscopy. [J. Cryst. Soc. Japan, 17, 165 (1975)].

1. ま え が き

$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{5-}$, $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]^{6-}$ などを基本単位層とする層状珪酸塩は、構造型、層間荷電、八面体席における陽イオンの種類により第1表のように大別されている。これらは個々に純粹種として存在する以外に、二種以上の異なった種が単位格子のオーダーで、規則又は不規則に積層して結晶体を形成することもある。これが混合層層状珪酸塩、または広く粘土鉱物中にその例をみているので、混合層粘土鉱物ともいわれているものである。ネソ珪酸塩、炭酸塩にもその例が発見されているとはいえ、数は少なく、通常混合層鉱物と呼ばれているものは上記の混合層粘土鉱物を指すものとみて差支えない。

1934年、Gruner¹⁾によりパーミュキュライとクロウンモの混合層鉱物(以後、略記号として、パーミュキュライト/クロウンモのように表示する)が最初に発見、報告された時は、本鉱物は比較的稀なものとされていたが、研究の推移につれ、特に粉末X線回折計の導入により微結晶試料の同定、確認がきわめて容易に行えるようになってから、非常に多種類の組み合わせが報告されてきている。ちなみに現在迄に報告されている混合層鉱物を列記すると

(1) 二八面体型同志の組み合わせ

* 群馬大学工学部応用化学科

第1表 層状珪酸塩の分類表

型 (Type)	群 (Group) (x は層間電荷)	亜群 (Subgroup)	種 (Species)
2:1 $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Pyrophyllite-Talc ($x \sim 0$)	di., Pyrophyllites	Pyrophyllite, ...
		tri., Talcs	Talc, Minnesotaite, ...
	Smectite または Montmorillonite- Saponite $0.25 < x < 0.6$	di	Montmorillonite, Beidellite, Nontronite, Volkonskoite
		tri	Saponite, Hectorite, Sauconite, Stevensite
	Vermiculite ($0.6 < x < 0.9$)	di	Vermiculite(di.)
		tri.	Vermiculite(tri.)
	Mica ($x \sim 1$)	di.	Muscovite, ...
		tri.	Phlogopite, Biotite, ...
	Brittle Mica ($x \sim 2$)	di.	Margarite
		tri.	Seybertite, Xanthophyllite
2:1:1 $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Chlorite (x variable)	di.	Donbassite
		di.-tri.	Sudoite
		tri.	Penninite, Clinocllore, Leuchtenbergite, Sheridanite, Chamosite ($14\text{\AA} \cdot$), Thuringite, Ripidolite
1:1 $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Kaolinite- Serpentine ($x \sim 0$)	di., Kaolinites	Kaolinite, Halloysite, Dickite, Nacrite
		tri., Serpentes	Chrysotile, Antigorite, Amesite, Cronstedite, Chamosite ($7\text{\AA} \cdot$), Greenalite

本表は須藤俊男：粘土鉱物学 p. 426 (岩波書店 (1974)) より転記したものである。

表中、亜群の di, tri の意味は次の如くである。

八面体席における陽イオンが 3 価：di

“ 2 価：tri

- (a) クロライト／モンモリロナイト, (b) ウンモ／バーミュキュライト,
 (c) ウンモ／モンモリロナイト, (d) パイロフィライト／バーミュキュライト,
 (e) パイロフィライト／モンモリロナイト, (f) カオリン／モンモリロナイト,
 (g) メタハロイサイト／ハロイサイト, (h) カオリン／クロライト,
 (i) ウンモ／パイロフィライト

(2) 三八面体型同志の組み合わせ

- (a) クロウンモ／バーミュキュライト, (b) クロライト／膨潤クロライト,
 (c) クロライト／バーミュキュライト, (d) タルク／サポナイト,
 (e) クロライト／サポナイト

上記の組み合わせの中で組成比が 1:1 の規則型については鉱物名が下記のようにあたえられている。

- (a) パイロフィライト／モンモリロナイト；アレバルダイト，又はレクトライト
 (b) di クロライト／モンモリロナイト；トスダイト

(c) タルク／サポナイト；アリエタイト

(d) tri クロライト／tri パーミュキュライト；コレンサイト

混合層鉱物に関する報告は年々増加の一途をたどって来ており、本珪酸塩鉱物の成因、生成機構についても大変興味ある問題が提起されつつある。本稿では主題を層の配列構造にしばって解説を試みたい。

2. 混合層構造

層状珪酸塩に広くみられる $\pm 1/3b$ のずれ、 $\pm 120^\circ$ 層回転を横波型とすれば、混合層構造とは二種又はそれ以上の層が c 軸方向に混合積層したものであり、したがって縦波型と解することが出来る。今任意の不規則配列 ABAACABCCABBA……を特徴づけるパラメータとして、s 種層で始まり t 種層で終る連鎖を考え $W_{st}^{(m)}$ とする。m は起点の s 種層から数えて m 番目に t 種層で終ることを示す。ここで s 種層の存在確率 W_s と s 種層から数えて m 番目に t 種層がつながる確率 $P_{st}^{(m)}$ を導入すると $W_{st}^{(m)} = W_s P_{st}^{(m)}$ と示される。この $P_{st}^{(m)}$ は確率過程論におけるマルコフ連鎖の m 次の推移確率と同値であり、マルコフ連鎖の種類、即ち n 重マルコフ連鎖の n 値と、s から t への推移確率（高次の推移確率とは異なる）が求まれば必然的に決定される値である。Jagodzinski²⁾はこの概念を一次元不規則構造の X 線解析理論に導入し、n 重の代わりに Reichweite $s=n$ という言葉を用いた。以下具体的に Reichweite と高次の推移確率との間の関係を A, B 二種の混合層構造について示す³⁾。

(1) Reichweite $s=1$

$s=1$ とは推移確率 P_{st} 、即ち s 種層の次に t 種層がつながる確率が、t 種層の前の一層の s 種層によってのみ決定されることであり、A, B 二種の混合層構造における推移確率としては $P_{AA}, P_{AB}, P_{BA}, P_{BB}$ の四つが存在する。これを行列表記すれば

$$P = \begin{matrix} & \begin{matrix} A & B \end{matrix} \\ \begin{matrix} A \\ B \end{matrix} & \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 \\ \beta_2 & \beta_1 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \\ \beta_1 + \beta_2 = 1 \end{matrix}$$

であり、その m 乗積 P^m を求めれば

$$P^m = \begin{pmatrix} \alpha_1^{(m)} & \alpha_2^{(m)} \\ \beta_2^{(m)} & \beta_1^{(m)} \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} \alpha_1^{(m)} + \alpha_2^{(m)} = 1 \\ \beta_1^{(m)} + \beta_2^{(m)} = 1 \end{matrix}$$

となり、 $P_{AA}^{(m)} = \alpha_1^{(m)}$ 、 $P_{AB}^{(m)} = \alpha_2^{(m)}$ 、 $P_{BA}^{(m)} = \beta_2^{(m)}$ 、 $P_{BB}^{(m)} = \beta_1^{(m)}$ が求められる。これら四つの高次推移確率 $P_{st}^{(m)}$ の間には $\sum_s W_s P_{st}^{(m)} = W_t$ の関係が存在するので独立変数はただ一つである。

(2) Reichweite $s=0$

t 種層が先行するどんな種類の層にも影響を受けないことであり、 $P_{st} = W_t$ である。したがって推移行列 P 及びその m 乗積 P^m は

$$P = \begin{matrix} & \begin{matrix} A & B \end{matrix} \\ \begin{matrix} A \\ B \end{matrix} & \begin{pmatrix} W_A & W_B \\ W_A & W_B \end{pmatrix} \end{matrix} \quad P^m = \begin{pmatrix} W_A & W_B \\ W_A & W_B \end{pmatrix}$$

となる。

(3) Reichweite $s=2$

t 種層が先行するすぐ前の二層によって影響をうける場合であり、その推移確率を図示すると

となる．一般に n 重マルコフ連鎖 ($s=n$) は単純マルコフ連鎖に還元出来ることから， $s=2$ の任意の配列 AABABBBAA を $X_1X_2X_3X_4X_5\cdots$ と示すことができる．ここで X_1 はとなり合う AA 対を， X_2 は BA， X_3 は AB， X_4 は BB 対を示す．これを用いて上記の推移確率は行列表示により，次の如く示される．

$$P = \begin{matrix} & X_1 & X_2 & X_3 & X_4 \\ \begin{matrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{matrix} & \begin{pmatrix} p & 0 & 1-p & 0 \\ 1-q & 0 & q & 0 \\ 0 & r & 0 & 1-r \\ 0 & 1-s & 0 & s \end{pmatrix} \end{matrix}$$

また， m 乗積 P^m は

$$P^m = \begin{pmatrix} p_1^{(m)} & p_2^{(m)} & p_3^{(m)} & p_4^{(m)} \\ q_3^{(m)} & q_4^{(m)} & q_1^{(m)} & q_2^{(m)} \\ r_4^{(m)} & r_1^{(m)} & r_2^{(m)} & r_3^{(m)} \\ s_2^{(m)} & s_3^{(m)} & s_4^{(m)} & s_1^{(m)} \end{pmatrix}$$

となり，これから

$$P_{AB}^{(m)} = \alpha_0 [p_3^{(m-1)} + p_4^{(m-1)}] + (1-\alpha_0) [r_2^{(m-1)} + r_3^{(m-1)}]$$

がもとまる．ここで α_0 は $W_{AA} = W_A P_{AA}^{(1)} = W_A \alpha_0$ で示される一次の推移確率である．同様にして $P_{AA}^{(m)}$, $P_{BA}^{(m)}$, $P_{BB}^{(m)}$ も求めることができるが省略する．

さて，上の推移行列において，もし

$$P = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 1-\alpha & 0 \\ \alpha & 0 & 1-\alpha & 0 \\ 0 & 1-\beta & 0 & \beta \\ 0 & 1-\beta & 0 & \beta \end{pmatrix}$$

とおくならば，推移確率は先行する前の一層だけに規定されることになり，これは

$$P = \begin{pmatrix} \alpha & 1-\alpha \\ 1-\beta & \beta \end{pmatrix}$$

と同等になる．したがって $s=1$ の配列構造は $s=2$ の特殊ケースであり，同様に $s=0$ は $s=1$ の特殊ケースであると理解することができる．第2表に二成分系， $s=0, s=1, s=2$ について具体的に高次の $P_{AB}^{(m)}$ を求めた結果を示す．

以上の取扱い是不規則配列のみに通用するのではなく，規則構造に対しても可能である．即ち，上記の推移確率 $\alpha, \beta, p, q, r, s$ などに，それぞれ0又は1をあたえてみれば容易にその規則配列を求めることができる．

$s=1$

α	β	配 列
0	0	ABABAB……
0	1	BBBB……
1	0	AAAAA……
1	1	AAAA……, BBB……

第2表 $s=0, s=1, s=2$ のそれぞれについて求めた高次の推移確率 $P_{AB}^{(m)}$

$W_A=0.7$		$W_B=0.3$			
	$s=2$	$s=1$	$s=2$	$s=2$	$s=0$
	$\beta_0=0.0$ $s=0.0$ $q=0.2$	$\beta=0.0$	$\beta_0=0.0$ $s=0.0$ $q=0.428$	$\beta_0=0.0$ $s=0.0$ $q=0.7$	$\beta=0.3$
m	$P_{AB}^{(m)}$	$P_{AB}^{(m)}$	$P_{AB}^{(m)}$	$P_{AB}^{(m)}$	$P_{AB}^{(m)}$
1	0.428	0.428	0.428	0.428	0.300
2	0.342	0.244	0.244	0.128	0.300
3	0.222	0.323	0.323	0.399	0.300
4	0.329	0.289	0.289	0.196	0.300
5	0.313	0.304	0.304	0.370	0.300
6	0.280	0.298	0.298	0.234	0.300
7	0.306	0.300	0.300	0.348	0.300
8	0.303	0.299	0.299	0.258	0.300
9	0.298	0.300	0.300	0.332	0.300
10	0.301	0.299	0.299	0.272	0.300

 $s=2$

p	q	r	s	配列
0	0	0	0	AABBAABB.....
0	1	0	0	ABBABBABB.....
0	0	1	0	AABAABAAB.....
0	1	1	0	ABABABAB.....

以下省略

結局、ABAB の規則配列は $s=1$ であり、AABB....., AABAAB..... のそれらは $s=2$ であることがわかる。 $s=2$ の中に $s=1$ の ABAB..... 配列が生じているが、 $s=1$ は $s=2$ の特殊ケースであることから当然である。

3. 混合層構造の X 線解析

混合層鉱物を肉眼的大きさの単結晶として入手する事はきわめて困難であり、したがって、その構造解析は殆んど粉末試料の底面反射のみによっている。しかし幸い、積層方向がこの底面に垂直方向 (c^*) であるため、配列構造についてはその情報を十分確保することができる。構造解析はまず構成層の種類判定と、つづいてその積層状態の決定である。構成層の種類判定は、(1)含水、脱水、各種無機、有機試薬処理による底面反射変化の X 線の検討の外に、(2)化学分析、(3)示差熱分析、(4)赤外吸収スペクトルなどの方法を併用するのが通常である。X 線の方法はモンモリロナイト、バーミュキュライトのような膨潤層の判定にきわめて有効であり、示差熱、赤外スペクトル法は、ウンモ、クロライトなどの非膨潤層の判定に特に有効である。積層状態を X 線的に決定する方法としては大別して、比較法とフーリエ変換法がある以下その概略と問題点を解説する。

3・1 比較法

ランダム構造 ($s=0$)

1942年 Hendricks and Teller⁴⁾は種々の不規則配列構造にもとづく一般的X線回折強度式を呈示した. その中の一つとして, 層構造因子は全て等しいが, 位相差が r 種, $\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(3)}, \dots, \varphi^{(r)}$, それらの出現頻度が, $f^{(1)}, f^{(2)}, f^{(3)}, \dots, f^{(r)}$ で全くランダムに配列している構造からのX線回折強度式として $I = V^2(1 - C^2)/(1 - 2\cos\varphi + C^2)$ を示した. ここで, $C = \sum f^{(s)} \cos(\varphi^{(s)} - \varphi)$, $\sum f^{(s)} = 1$ である. Brown と Greenkelly⁵⁾は本式を位相差が二種の場合に適用し, 次式を得た.

$$I = F_l^2 \mathcal{E} \left[\frac{2p(1-p) \sin^2 \pi(d_2 - d_1)/d'}{1 - 2p(1-p) \sin^2 \pi(d_2 - d_1)/d' - p \cos 2\pi d_1/d' - (1-p) \cos 2\pi d_2/d'} \right]$$

ここで p : 膨潤層の存在確率, $(1-p)$: 非膨潤層の存在確率, d' : $\lambda/2 \sin \theta$, d_1 : 膨潤層の層厚, d_2 : 非膨潤層の層厚, $\mathcal{E} = (1 + \cos^2 2\theta)/\sin 2\theta$, $F_l = \sum n_r f_a^r \cos 2\pi z_r/d'$. Mac-Ewan, Amil, Brown^{6,7)}, Weaver⁸⁾は本式を, (1) $10\text{\AA}/12.4\text{\AA}$ (ウンモ/一層水のモンモリロナイト), (2) $10\text{\AA}/15.4\text{\AA}$ (ウンモ/2層水のモンモリロナイト), (3) $10\text{\AA}/17.7\text{\AA}$ (ウンモ/エチレングリコールモンモリロナイト複合体), (4) $7.15\text{\AA}/10\text{\AA}$ (カオリン/ウンモ) などの組み合わせについて膨潤層の存在確率 p とそれに伴うX線回折ピークのシフトを一連の反射について求め, その関係を示す図表を作製した. 本図を用いることにより観測ピークの位置から, ただちにその存在比が求まるということで永年多数の研究者により利用されてきた. 一方, Mering⁹⁾は上記とは別の立場から, ランダム配列の一般的X線回折強度式を求めた. これは現在 Visual estimation method と呼ばれているもので, 構成層の種類さへ既知であれば, 個々の構成層からの一連の高次反射間に, 観測したピークを内挿することにより, それらの存在比を決定できることを示した.

また, MacEwan¹⁰⁾は或る一次元不規則層構造中において任意の二層が距離 R だけ離れて存在する確率関数 $W(R)$ と回折強度 I との間に次の関係式を導いた.

$$\begin{aligned} \frac{I}{\mathcal{E}|F_l|^2 N} &= \frac{2}{a} \int_0^\infty W(R_n) \cos \mu R \cdot dR \\ &= \frac{2}{a} \sum \sigma(R_n) \cos 2\pi r^* R_n \end{aligned}$$

ここで $\sigma(R_n)$ は $W(R_n)$ がある不連続値をとるものとして置きかえたもので, 任意の面間隔 R_n の出現する確率を示すものである. F_l 及び $\mathcal{E}$ は Brown and Greenkelly の式における記号と同一である. 上式の右辺を彼は Mixing function と名付け $D(r^*)$ で示した. また, 結晶を構成する層の枚数を有限として, 上式を次のように書きかえた.

$$D(r^*) = \frac{N}{2} + \sum_{n=1}^{N-1} (N - \nu_n) P_n \cos 2\pi r^* R_n$$

ここで ν_n は面間隔 R_n を構成する層の枚数, P_n は ν_n 枚層の出現頻度を示す. この式において配列が全くランダムか, ν_n がきわめて小さい場合以外 P_n を求めることはきわめて困難であり, 彼はこれらの条件を満足する場合についてのみその Mixing function を求め表示した. Mac-Ewan の上記の理論は Reynolds^{11), 12)} によって構成層の層構造因子が異なる場合へと拡張, 適用された. 彼は MacEwan の式を次のように書き改めた.

$$\begin{aligned} \frac{I}{\mathcal{E}} &= \Sigma F_s^2 \\ &= F_A^2 M_1 + F_B^2 M_2 + F_A F_B M_3 + F_A F_s M_4 + F_B F_s M_5 + F_s^2 M_6 \end{aligned}$$

ここで σ_s は MacEwan の式の記号と同一である. F_A, F_B, F_s は従来の単位層を個々に細分化

第1図 ウンモ (11, 10.1Å)/エチレングリコールモノモリロナイト複合体 (E. G. Mont. 17.0Å) ランダム混合層構造における組成比とX線回折ピークの関係
 …△…△… Brown and Greenkelly の式より求めたもの (Weaver, 1956)
 —○—○— 柿木, 小村の一般式より筆者が求めたもの

非ランダム構造 ($s \neq 0$)

ランダム構造 ($s=0$) は $s=1$ の特殊ケースであることは前述した。したがって非ランダム構造 $s \geq 1$ に対する一般強度式は今までのランダム理論式も完全に包括することになる。この種の構造に対して最初に求められたX線回折理論式は前記 Hendricks and Teller⁴⁾ によるものである。彼等は存在確率が $f^{(1)}, f^{(2)}, \dots, f^{(r)}$, 位相差が $\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \dots, \varphi^{(r)}$ である r 種の異なる層構造因子 $V^{(1)}, V^{(2)}, \dots, V^{(r)}$ が $P^{(st)}$ の推移確率でつながる配列構造に対して次式を導いた。

$$I = \sum f^{(s)} |V^{(s)}|^2 + \sum \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{Q}_k + \sum \text{spur } \mathbf{V}^* \mathbf{F} \mathbf{Q}_k^*$$

ここで $\mathbf{V}$ は $V^{(t)} * V^{(s)}$ を要素とする行列, $\mathbf{F}$ は $f^{(t)}$ を対角要素とする対角行列, $\mathbf{Q}_k$ は $P_k^{(st)} \exp(-i\varphi_k^{(st)})$ を要素とする行列, $p_k^{(st)}$ は s 種層から数えて k 番目に t 種層がくる確率, $\varphi_k^{(st)}$ はその配列における位相差である。spur $\mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{Q}_k = \text{spur}(\mathbf{O} \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{O}^{-1})(\mathbf{O} \mathbf{Q}_k \mathbf{O}^{-1})$ とおき, $\mathbf{R} = \mathbf{O} \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{O}^{-1}$ とすると, 上式は

$$I = \sum f^{(s)} |V^{(s)}|^2 + \sum_s \frac{R^{(ss)} Q^{(s)}}{1 - Q^{(s)}} + \sum_s \frac{R^{(ss)*} Q^{(s)*}}{1 - Q^{(s)*}}$$

となる。ここで $R^{(ss)}$ はマトリックス $\mathbf{R}$ の対角要素, $Q^{(s)}$ はマトリックス $\mathbf{O} \mathbf{Q}_k \mathbf{O}^{-1}$ の対角要素をそれぞれ示す。本式自体は非常にすっきりしているにもかかわらず, 具体的に計算を進めるのは容易でない。その最大の難点は固有値 $Q^{(s)}$ を求めるところにある。この難点を排除する方法が柿木, 小村, Allegra によりなされた。

柿木, 小村^{13), 14), 15)} は Reichweite s の値に対して成立する一般式として次式を示した。

$$I = N \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} + \sum_{N=1}^{N-1} (N-n) \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{Q}^n + \text{con } j$$

し, グリコール層, カリウム層, 珪酸塩層とした時の層構造因子であり, M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 は両端が A—A, B—B, A—B, ……である或る配列にもとづく Mixing function である。本式もランダム配列に対してあたえられたものであるが, 彼は本式を用いて非ランダム構造の特殊な場合を求めている。

これまで述べた理論は Reynolds を除いて, 層構造因子は全て等しいという仮定のもとに立てられた理論である。したがって実際に適用する場合にもかなり問題が認められるようである。その一例として, ウンモ (10Å)/エチレングリコールモノモリロナイト複合体 (17Å) の組み合わせに対して行なった Weaver の計算と筆者の計算例を第1図に示す。筆者の計算は後述する柿木, 小村の理論式により, またその構造モデルは第2図によった。Weaver においては層構造因子は全て等しく, 位相差だけが異なっているものである。

第2図 ウンモ, 未処理モンモリロナイト (2層水モンモリロナイト), エチレングリコールモンモリロナイト複合体の構造モデル

ここで V は層構造因子, F は存在確率, $Q = \Phi P$, Φ は位相差, P は推移確率を表示するマトリックスである. 本式において彼らは $\text{spur } VFQ^n$ を求めるために, (1)固有方程式と連立同時一次方程式を用いる方法, (2)同時方程式の根と係数の関係を用いる方法を提出した. 本式は不規則配列構造を規定する前述のパラメータを全て含んだ. きわめて一般的な式であり, 筆者は本式により種々の解析を行ない, 大変興味ある結果を得ている. これについては後述する. 一方, Allegra^{16),17)} は Hendricks and Teller の式を次のように書きあらため

$$I = \sum f^{(i)} V^{(i)2} + \sum VFQ_k \tilde{V}^* + \sum V^* FQ_k^* \tilde{V}$$

$$= VF \left\{ \sum_0^\infty Q_1^k \right\} \tilde{V}^* + V^* F \left\{ \sum_0^\infty Q_1^{k*} \right\} \tilde{V} - \sum f^{(i)} V^{(i)2}$$

ここで, k は層の枚数を示すが $k \rightarrow \infty$ において, $(Q_1^k)^{(ij)}$ は 0 に収斂することを利用して上式を

$$I = VF(E - Q_1)^{-1} \tilde{V}^* + V^* F(E - Q_1^*)^{-1} \tilde{V} - \sum f^{(i)} V^{(i)2}$$

として, Q の対角化の代わりに $(E - Q_1)^{-1}$ を求めればこの一般式が容易に計算出来ることを示した. また同時に $s \geq 2$ への拡張を行なった. Cesari^{18),19)} は Allegra の本式を用いて,

第3図 混合層構造からのX線強度分布と干渉関数

- A) ウンモ/エチレングリコールモンモリロナイトの層構造因子は第2図のモデルに基いている
 $W_I/W_M = 0.7/0.3$, $P_{MM} = 0.0$
- B) 確率パラメータはA)と同一、しかし層構造因子は全て等しい。即ち、エチレングリコールモンモリロナイトの層構造因子はウンモのそれと同一にとったもの
- C) B)の回折線より干渉関数だけを取り出したもの
 数字は全てÅ単位

第4図 MacEwanの方法による一次元フーリエ変換、試料はウンモ/グリセロールモンモリロナイト複合体 J. D. Hamilton : Clay Minerals 7, 63 (1967)

二成分系、三成分系混合層構造からの干渉関数 (I/VV^*) を種々の確率条件の下に計算を行ない、実際の試料と比較検討を行なった。ここで注意すべきことは我々が観測できるのは干渉関数そのものではなく、回折強度分布であるということである。干渉関数は回折ピークの出現する位置は規定するが、回折強度そのものは規定しない。また、干渉関数を層構造因子と分離できるのは層構造因子が全て等しい場合だけである。試みに、ウンモ (10Å)/エチレングリコールモンモリロナイト複合体 (17Å) 混合層構造について、実際の回折強度と干渉関数との間の関係を柿木、小村の理論式により求めた計算例を第3図に示す。

3.2 フーリエ変換法

この方法は観測強度のフーリエ変換により直接配列構造を求めようとするもので、現在提出されているものに MacEwan と Dyakonov による方法がある。

MacEwan²⁰⁾ は前述の回折強度 I と確率関数 $W(R)$ との関係式

$$\frac{I}{N|F|^2\epsilon} = \frac{2}{a} \int W(R) \cos \mu R \cdot dR$$

を逆フーリエ変換して

$$W(R) = \frac{a}{\pi} \int i(\mu) \cos \mu R \cdot d\mu$$

を示した。ここで $i(\mu) = I/N|F|^2\epsilon$, $a = T/N$ (層の平均の厚さ) である。本式は MacEwan の方法として国内外共に最も広く利用されて来たものである。その解析の1例を第4図に示す。本式の利点は得られた $W(R)$ の解析により一連の高次の推移確率を決定でき、構造を詳細に規定できることである。しかし、層構造因子 $F(hkl)$ が既知で、かつ、それらが全て等しいか、互いに類似したものではない限り適用することには問題がある。従来、明らかに層構造因子が著しく異なるものに対しても、機械的に本式を適用し、

得られた結果を十分検討することなく報告している例も少なくない．一方 Dyakonov²¹⁾ は一
次元パターソン関数 $\varphi(z) = \frac{1}{\pi} \int I(s) \cos s \cdot z \cdot ds$, ここで $I(s)$ は観測強度, $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, よ
り直接配列構造を, といっても, この場合明らかに各单位層間ベクトルよりも, 単位層を構
成する個々の原子間ベクトルになるのであるが, この中に層間距離に相当するベクトルが強
く出現することを示した．本式を用いた報告は, 彼自身及び Shutov らによりなされ, 興味
ある結果が提出されている．

4. 構造の予測と解析例

上にのべたX線的方法により推定された配列構造について現在まで, 枚挙にいとまないほ
ど報告例がある．種類としては, ウンモ/モンモリロナイト, クロライト/モンモリロナ
イトの組み合わせが圧倒的に多い．また, ほ
とんどが二成分系で, 三成分系の報告例は少
ない．筆者はこれらの報告された配列構造を
整理するために, 混合層構造のダイアグラム
表示を提出した．即ち層の存在確率 W_s と推
移確率 P_{st} との間の関係 $\sum_s W_s P_{st} = W_t$ を二
成分系, $s=1$ に適用し, $\beta = K\alpha + (1-K)$,
 $K = W_A/W_B$ を得, これを図示した(第5図)．
二成分系, $s=1$ の構造は全てこの図表上の一
点で示されるが, $s \geq 2$ の場合, また従来の報
告例のように Reichweite が明示されないも
のでも推移確率 $P_{st}^{(1)}$ のみを考慮した第一近
接構造はこのダイアグラム上にプロットでき
るはずである．比較法, フーリエ法などで現
在迄報告されている多数の配列構造をこの図
上にプロットすると大部分はランダム線上と
左下の原点(1:1 規則型)に, 残りはそれ以
外の空間に一様に分布している．しかし, 比較法における柿木, 小村の式, フーリエ法にお
ける Dyakonov の式以外は, 層構造因子が全て等しいとか, 配列がランダムであるなどの仮
定が入った理論式であり, ダイアグラム上に散在するこれらの構造が果たして妥当なものか
どうか疑わしい．たとえば, 報告の中には 1:1 の規則型は非常に多いが 1:1 のランダム型
はほとんど認められない．また 3:2, 4:1 の規則型の報告は殆んどない．この問題につい
て筆者は層間ポテンシャルエネルギーの立場から検討を試みた²²⁾．今, 二成分系 AB からな
る任意の不規則配列 AABABBA…… を考え, この配列中において隣接する AA, AB, BA,
BB 対の数と層間ポテンシャルエネルギーをそれぞれ次のように定義する．ただし最近接相
互作用のみを考慮するとする．

第5図 二成分系, $s=1$ の混合層構造表示
ダイアグラム; $\beta = K\alpha + (1-K)$,
 $K = W_A/W_B$,
1; $W_A/W_B = 0.6/0.4$
2; $W_A/W_B = 0.5/0.5$
3; $P_{AB} = P_{BB} = W_B$,
 $P_{BA} = P_{AA} = W_A$ ($s=0$)

対の数 層間ポテンシャルエネルギー
AA N_{AA} $-\varphi_{AA}$
AB N_{AB} $-\varphi_{AB}$

$$\begin{array}{lll} \text{BA} & N_{BA} & -\varphi_{BA} \\ \text{BB} & N_{BB} & -\varphi_{BB} \end{array}$$

全体のポテンシャルエネルギー (E) はしたがって

$$E = -\varphi_{AA}N_{AA} - \varphi_{AB}N_{AB} - \varphi_{BA}N_{BA} - \varphi_{BB}N_{BB}$$

また, $N_{AA} = N \cdot W_{AA} = N \cdot W_{AA} \cdot P_{AA} = N \cdot W_A(1 - P_{AB})$, $N_{BB} = N \cdot W_B(1 - P_{BA})$, $N_{AB} = N_{BA}$ であるから, この関係を上式に代入すれば

$$E = -\varphi_{AA}N_A - \varphi_{BB}N_B + \{\varphi_{AA} + \varphi_{BB} - (\varphi_{AB} + \varphi_{BA})\}N_{AB}$$

が得られる.

さて一定の組成比 W_A/W_B に対して E のとりうる値としては次の三つの場合が考えられる.

$$(1) \quad \varphi_{AA} + \varphi_{BB} < \varphi_{AB} + \varphi_{BA}$$

この時には N_{AB} の値の大なるものほど, E はより負の値をとりうるから, したがって, $W_A \geq W_B$ ならば $W_{BB} = 0$, $W_A \leq W_B$ ならば $W_{AA} = 0$ の条件が N_{AB} を最大にし, ひいては E 値を最小にするために必要である. 現象的には A と B ができだるけ対をつくることであり, ランダム配列はとり得ない. $W_A = W_B$ ならば 1:1 の規則配列が最もエネルギー的に最小となる.

$$(2) \quad \varphi_{AA} + \varphi_{BB} = \varphi_{AB} + \varphi_{BA}$$

E の値は W_A と W_B の値によって定まり, N_{AB} には依存しない. したがって正しい意味でのランダム配列も可能である.

$$(3) \quad \varphi_{AA} + \varphi_{BB} > \varphi_{AB} + \varphi_{BA}$$

N_{AB} 値の小なるものほど, 即ち N_{AA}, N_{BB} 値の大なるものほど E はより負の値をとりうる. しかし, $E = -\varphi_{AA}N_A - \varphi_{BB}N_B$ より小になることはあり得ない. これは現象的には A 層と B 層が分離することである. 以上のべた(1), (2), (3)の場合を混合層表示ダイアグラムに表示すると第6図のようになる. 実際の配列について $\varphi_{AA}, \varphi_{BB}, \varphi_{AB}, \varphi_{BA}$ などのポテンシャルエネルギーを評価することは困難である. しかし, 混合層構造とは異種層同志の互層が形成されて

第6図 ポテンシャルエネルギーと配列構造

- (1) $\varphi_{AA} + \varphi_{BB} < \varphi_{AB} + \varphi_{BA}$
- (2) $\varphi_{AA} + \varphi_{BB} = \varphi_{AB} + \varphi_{BA}$
- (3) $\varphi_{AA} + \varphi_{BB} > \varphi_{AB} + \varphi_{BA}$

第7図 28Å超周期反射を有するウンモノモリロナイト配向試料のX線回折図形

第3表 ウンモ/モンモリロナイトX線底面反射の実測値と計算値

未 処 理 試 料				エチレングリコール処理試料			
実 測 値 $d(\text{\AA})$	計 算 値 ($s=1$)			実 測 値 $d(\text{\AA})$	計 算 値 ($s=1$)		
	ウンモ(10.1Å)/モンモリロナイト (15.4Å)				ウンモ(10.1Å)/エチレングリコール モンモリロナイト(17.0Å)		
	0.8/0.2 $P_{MM}=0$	0.7/0.3 $P_{MM}=0$	0.6/0.4 $P_{MM}=0$		0.8/0.2 $P_{MM}=0$	0.7/0.3 $P_{MM}=0$	0.6/0.4 $P_{MM}=0$
28.5	31.5	28.0	26.6	29.5	34.9	30.3	28.4
12.3	11.7	12.1	12.4	13.3	12.9	12.9	13.2
	8.7	8.7	8.7	9.4	9.58	9.35	9.17
5.03	5.07	5.09	5.09	5.28	5.23	5.31	5.36
3.20	3.25	3.24	3.21			4.62	4.56
2.55	2.53	2.55	2.55	3.34	3.37	3.38	3.39
2.07	2.07	2.10	2.12	2.66	2.50	2.68	2.69
1.97	2.00	1.98	1.97	2.04	2.05	2.06	2.08

計算は柿木, 小村の式によった. 0.8/0.2等はウンモ/モンモリロナイトの存在比, P_{MM} はモンモリのモンモリへの推移確率

いる状態であり, したがってこれらポテンシャルエネルギー間に, $\varphi_{AA} + \varphi_{BB} < \varphi_{AB} + \varphi_{BA}$ の関係が成立するものと仮定することも誤りではなかろう. とすると AB 対の数 N_{AB} が大なるものほど E 値は小で, より安定であるから, 第6図に様に分布するよりは $W_{BB}=0$ ($\beta=0$), 又は, $W_{AA}(\alpha=0)$ を満足する縦, 横座標軸にそって分布する可能性が大であろうと推定される. これを確かめるために筆者は, 柿木, 小村の一般理論式を用い, 比較法により種々解析を行なった. その一例を以下に示す²³⁾. 第7図はウンモ(10 $\text{\AA}$)/2層水モンモリロナイト(15 $\text{\AA}$)と, それをエチレングリコール処理により, ウンモ(10 $\text{\AA}$)/エチレングリコールモンモリロナイト複合体(10 $\text{\AA}$)とした試料の配向X線回折図形である. 観測した面間隔を第3表に示す.

第8図 ウンモ(10.1 $\text{\AA}$)/モンモリロナイト(15.4 $\text{\AA}$) 理論的X線強度
Reichweite $s=1$
 $W_I/W_M=0.7/0.3$
実線 $P_{MM}=0.0$
点線 $P_{MM}=0.3$ (ランダム)
数字はすべて $\text{\AA}$ 単位

これらの d 値は正確に整数分の一になっておらず, MacEwan, Mering などの従来の比較法を用いる限り 7:3 又は 8:2 のランダム構造としか判定されない. しかし, 未処理試料における 28 $\text{\AA}$, エチレングリコール処理試料の 30 $\text{\AA}$, 12.9 $\text{\AA}$ の超周期反射はランダム構造からは期待できないものである. しかし第8図に示したように $P_{MM}=0$ (モンモリロナイトがモンモリロナイトに推移する確率) が 0 ならば 28 $\text{\AA}$ における反射は出現可能である. エチレングリコール処理試料, 加熱脱水処理試料についても同様の検

討を行ない、本試料はウンモ、モンモリロナイトの存在比がそれぞれ 7:3 で、 $P_{MM}=0$ 、 $\text{Reichweite } s=1$ の配列構造であると決定した。第 8 図で明らかなようにランダム配列と $P_{MM}=0$ の配列構造は高次の回折線を比較する限りにおいては殆んど区別がつかない。しかし、低次の回折線においてはその差異が顕著である。この低次反射は $\text{CuK}\alpha$ 線による回折パターン上では $2\sim 3^\circ$ 付近に出現するため、従来の報告中にはこの種の超周期反射を示すベースラインの上昇を見落したり、また、たとえ、超周期反射を確認しても解釈不十分のまま報告している例が相当数にのぼっている。筆者がこれまで実際に調べた試料、或いは従来の報告を再検討した限りでも混合層表示ダイアグラム上の座標軸にそって分布するものがきわめて多く、対角線上(ランダム)にのるものは殆んど存在しないようである。これを裏付ける報告が一次元フーリエ変換法による Dyakonov²⁴⁾ のバーミュキュライト/クロウンモ、Shutov²⁵⁾ による ウンモ/モンモリロナイトの解析結果において報告された。特に後者は、それら構造層の存在比が 0 から 1 の間を殆んど連続的にとる一組の試料について検討されており、その結果をみると W_I (ウンモの存在確率) $> W_M$ (モンモリロナイトの存在確率) の時は $P_{MM}^{(1)}=0$ 、 $W_I=W_M$ で $P_{II}^{(1)}=P_{MM}^{(1)}$

第 9 図 Dyakonov の方法による一次元フーリエ変換。試料はウンモ/モンモリロナイト。文献 25) による。

第 4 表 38Å 超周期反射を有するウンモ/モンモリロナイト X 線底面反射の実測値と計算値

未処理試料		エチレングリコール処理試料		400°C 加熱処理試料	
実測値 $d(\text{\AA})$	計算値 ($\text{\AA}$)	実測値	計算値	実測値	計算値
38.4	36.0	40.2	37.8		
18.3	18.1	19.1	19.2		
11.6	11.8	12.2	12.3		
9.00	8.90	9.32	9.36	9.90	10.00
4.91	5.08	5.22	5.29	4.93	5.00
3.56	3.55	4.61	4.67		
3.20	3.24	3.31	3.38	3.26	3.29
2.51	2.54		2.65		
2.00	2.08	2.51	2.48		
1.94	1.89	2.00	2.06		
		1.92	1.96	1.95	1.98

計算は柿木、小村の式によった。計算における確率パラメータは $\text{Reichweite } s=2$ 、ウンモ/モンモリロナイト存在確率 $W_I/W_M=0.7/0.3$ 、 $P_{MM}^{(1)}=\beta_0=0.0$ 、 $s=0.0$ 、 $q=0.2$ 、モデル構造の d_{001} はウンモ 10.1Å、モンモリロナイト 15.4Å、エチレングリコールモンモリロナイト 17.0Å、脱水モンモリロナイト 9.1Å

第 10 図 38Å 超周期反射を示すウンモ/モンモリロナイト配向試料の X 線回折図形と理論値
A) 実測 B) 理論値

$=0$, $W_I < W_M$, $P_{II}^{(1)}=0$ が成り立つことを確認できる. その例を第9図に示す.

ところで筆者の検討による限り, 大多数の試料は Reichweite $s=1$ で説明可能のようである. しかし, Reynolds¹²⁾, 木崎²⁶⁾はウンモ/モンモリロナイト, 渡辺²⁷⁾らはクロライト/モンモリロナイトのある試料について, $s=1$ で説明できない回折線を見出し報告している. 筆者ら²⁸⁾はこの中で, $38\text{\AA}$ に超周期反射を有するウンモ ($10\text{\AA}$)/モンモリロナイト ($15\text{\AA}$) について検討を加え, $s=2$ として説明することができた (第4表, 第10図). また $s=2$ の配列からの理論強度分布を種々計算したところ, その構成層の存在比が $1:1$ でない場合でも, $1:1$ 規則型類似強度分布を生ずることも可能であることを見出した (第11図). 現在これに相当する試料は見出されていないが, 従来 $1:1$ の規則型として報告されているものの中に, この種の配列構造が含まれている可能性があると思われる.

実際に $s \geq 2$ の配列が安定なものとして存在しうるかどうかにについて筆者は配列エントロピーの観点から考察を進め²⁹⁾, 筆者は不規則配列構造の不規則性の程度を表示する方法として, 情報理論におけるマルコフ連鎖のエントロピーの概念を借用し, 配列エントロピー (H) を次式により定義した.

$$H = -\sum_{s,t} W_s P_{st} \log P_{st}$$

ここで W_s は n 枚の層からなる (Reichweite $s=n$ に相当する) ある一つの配列 X_s の存在確率, P_{st} は X_s から X_t への推移確率である. $s=1$, 二成分系において配列エントロピーをできるだけ小さくするには, α 又は β 値を 0 か 1 にすればよい. $\beta=1$ 又は $\alpha=1$ は2層が完全に分離する場合であり, 混合層構造とはなり得ない. α 又は $\beta=0$ はある配列において A B 対最大の状態であり, それはまた, 配列エントロピー極小の状態でもある. しかし, たとえ同数の AB 対を有しておっても, $s=1$ の配列エントロピーは $s=2$ の配列エントロピーに等しいか, 常に大であり, したがって, もし配列エントロピー極小という観点のみから考えるならば $s=2, 3$ の構造も同様に出現する可能性があるかと推定される.

5. 電顕による混合層構造の直接観察

第11図 ウンモ ($10.1\text{\AA}$) / モンモリロナイト ($15.4\text{\AA}$) の理論的X線強度分布
Reichweite $s=2$

- A) $W_I/W_M=0.7/0.3$, $\beta_0=0.0$, $s=0.0$, $q=0.2$
 B) " " " " $q=0.428$
 C) " " " " $q=0.9$

X線回折法とは異なり層の配列構造を直接電顕により観察する方法が吉田、水渡⁸⁰⁾⁸¹⁾らによりなされた。もともと層状珪酸塩、とくに粘土鉱物は薄板状結晶でその層厚はせいぜい数十～数百Å程度とされている。したがってその側面を切断して積層構造を直接観察することは至難の業であった。しかし、吉田⁸²⁾らは薄層の彎曲部を直接観測することにより、その積層構造を見出すことに成功した。吉田はウンモ/モンモリロナイト混合層の観察にあたり、とくにモンモリロナイト層の電子線照射による脱水収縮をふせぐため、あらかじめ有機物を層間に吸着せしめ、ウンモ(10Å)/有機モンモリロナイト複合体(24Å)として、混合層構造の観察を行なった。観測された格子像を第12図に示す。

明らかにX線回折の結果と同様に、モンモリロナイト層同志の対は確認されなかった。なお、本試料はX線回折により、 $s=1$, $W_I/W_M=0.72/0.28$, $P_{MM}=0$ と判定されたものである³³⁾。現在までのところ混合層構造に関しての電顕観察例は本報告が只一つであり、全ての混合層配列が果たしてそうであるとは断言できない。電顕による直接観察はX線回折と相俟って今後の層構造研究の有力な手段となるだろうし、またそうすべきであろう。

6. おわりに

混合層層状珪酸塩の種類は多様であっても、実際に人工合成されているものは2,3の限られたものだけであり、殆んど大部分のものは不純物を伴った天然試料である。加えて肉眼的単結晶を入手できない困難さもあって、その微細配列構造を詳細に議論するには、いろいろ制約が多い。また混合層構造に関する論文は現在まで相当数に達しているとはいえ、Reichweiteの概念を導入し、厳密に解析されている例は数少ない。その意味で構造解析は始まったばかりであるともいえよう。

一方、配列構造を規定する諸因子についての議論も現在のところほとんど推測の域を出ず、よりげんみつな理論的、実験的裏付けがほしいところである。大多数の層状珪酸塩は多少とも混合層構造を含むとする説も提出されている今日、これら諸因子の解明は単に、混合層構造のみならず、広く層状珪酸塩の特性や、生成機構を理解する上にも役立つであろう。

本稿を終えるにあたり、種々御指導頂いた東京教育大学須藤俊男教授、電顕写真を御提供して頂いた京都大学化学研究所、吉田募氏に厚く御礼申し上げる。

第12図 ウンモ(10Å)/有機モンモリロナイト複合体(24Å)層構造の電顕写真
(吉田, 1973)

文 献

- 1) J. W. Gruner: Am. Miner. **19**, 557 (1934)
- 2) H. Jagodzinski: Acta Cryst. **2**, 201 (1949)
- 3) M. Sato: Z. Krist. **129**, 388 (1969)
- 4) S. B. Hendricks and E. Teller: J. Chem. Phys. **10**, 1447 (1942)
- 5) G. Brown and R. Greenkelly: Acta Cryst. **7**, 101 (1954)
- 6) D. M. C. MacEwan and A. R. Amil: Kolloid-Z. **172**, 93 (1959)
- 7) D. M. C. MacEwan, A. R. Amil and G. Brown: *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, p. 393. Mineralogical Society London (1961)
- 8) C. E. Weaver: Am. Miner. **41**, 202 (1956)
- 9) J. Mering: Acta Cryst. **2**, 371 (1949)
- 10) D. M. C. MacEwan: Kolloid-Z. **156**, 61 (1958)
- 11) R. C. Reynolds: Am. Miner. **52**, 661 (1967)
- 12) R. C. Reynolds: Clays and clay miner. **18**, 25 (1970)
- 13) J. Kakinoki and Y. Komura: J. Phys. Soc. Japan **7**, 30 (1952)
- 14) J. Kakinoki and Y. Komura: J. Phys. Soc. Japan **9**, 169 (1954)
- 15) J. Kakinoki and Y. Komura: Acta Cryst. **19**, 137 (1965)
- 16) G. Allegra: Acta Cryst. **14**, 535 (1961)
- 17) G. Allegra: Acta Cryst. **17**, 579 (1964)
- 18) M. Cesari, G. L. Morelli and L. Favoretto: Acta Cryst. **18**, 189 (1965)
- 19) M. Cesari and G. Allegra: Acta Cryst. **23**, 200 (1967)
- 20) D. M. C. MacEwan: Kolloid-Z. **149**, 96 (1956)
- 21) Yu. S. Dyakonov: Sov. Phys. Crystallog. **6**, 624 (1961)
- 22) M. Sato: Nature **208**, 70 (1965)
- 23) M. Sato, Y. Goto, Y. Kizaki and S. Matsuda: 須藤俊男教授退官記念論文集 (印刷中)
- 24) Yu. S. Dyakonov: Sov. Phys. Crystallog. **7**, 715 (1963)
- 25) V. D. Shutov, V. A. Drits and B. A. Sakharov: *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo* **1**, 523 (1969)
- 26) 木崎喜雄: 粘土科学 **10**, 52 (1970)
- 27) 渡辺隆, 中牟田義博, 白水晴雄: 鉱物学雑誌 **11**, 特別第1号 123 (1974)
- 28) M. Sato and Y. Kizaki: Z. Krist. **135**, 219 (1972)
- 29) M. Sato: *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo* **1**, 207 (1969)
- 30) E. Suito, M. Arakawa and T. Yoshida: *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo* **1**, 757 (1969)
- 31) T. Yoshida and E. Suito: J. Appl. Cryst. **5**, 119 (1972)
- 32) T. Yoshida: Clays and Clay miner. **21**, 413 (1973)
- 33) M. Sato, K. Oinuma and K. Kobayashi: Nature **208**, 179 (1965)