層状ケイ酸塩鉱物にみられる混合層構造

上越教育大学自然系 渡辺 隆

Takashi WATANABE: The Interstratified Structure in Phyllosilicate Minerals — with Special Reference to Interstratified Clay Minerals —

In phyllosilicate minerals, specially in fine-grained clay minerals, it is well known that interstratification is formed among two or more kinds of clay minerals being elementary component layers. The interstratification can be described by using the statistical theory and analysed with the XPD theory concerning one-dimensionally disordered crystals. Recently, the interpretation of the interstratified structure of clay minerals has attracted special interest in crystallographical and geochemical fields. This text gives an interpretation to the interstratified structure and points at geochemical interest focusing to the crystallochemical problem of interstratified clay minerals.

1. はじめに

層状ケイ酸塩鉱物の一種である粘土鉱物は、物質科学や地球科学の分野で最近特に注目されている。物質科学では、粘土鉱物が新素材の原料として、また地球科学においては地質温度計をはじめとする地球内部での物理化学的变化の「ものさし」としての役割が浮かび上がってきている。前者では、粘土鉱物の粒子が非常に小さいことと層状構造中に水分子を含む能力を持つため膨張性や可塑性という特性が生まれるためである。後者では粘土鉱物の構造が圧力・温度の変化に対して微細に変化する物質であるからである。粘土鉱物には構造中にいろいろなスケールでの規則・不規則性があり、これが、粘土鉱物の物理化学的な特性を引き起こしているといえる。粘土鉱物の「構造の規則・不規則性」には、基本層内での不規則性や基本層間の積層の不規則性などがある。積層のタイプには、同種基本層による積層や2種以上の基本層の積層による不規則性がある。「混合層構造」は積層の不規則性の一つである。

本文では粘土鉱物の混合層構造について、その構造の確率論的取扱、解析方法について述べ、混合層鉱物の地球科学的課題を結晶学的見地から解釈した例について解説することとする。

2. 粘土鉱物の構造と分類

2.1 四面体と八面体と2:1層の形成

粘土鉱物の結晶構造の基本的配位多面体は酸素 (O)

による四面体と八面体である (図1, 図2)。¹⁾ 四面体では Si の他, Al, Mg ($r = 0.51, 0.66 \text{ \AA}$) が, 八面体には, Al, Mg, Fe などが入る。それらの四面体, 八面体が粘土鉱物を構成する。

代表的な粘土鉱物は、2つの四面体と1つの八面体から形成される2:1層 (またはケイ酸塩層) をもつ。ケイ酸塩層では、二次元的な層状をなす四面体シートと八面

図1 (a) O (○) と Si (小さい●) で構成される一つの四面体; (b) 四面体による六角網状ネットワークの四面体層。¹⁾

図2 (a) O または一部 OH (○) と Al, Mg, Fe など (小さい●) で構成される八面体; (b) 2次元にひろがる八面体層。¹⁾

図3 2八面体型における2：1層；ケイ酸塩層の構造と電荷のバランス。¹⁾

図4 四面体のネットワークと頂点酸素面での最密充填の様子を示す。小さな●は底面酸素、大きな○は頂点酸素、斜線入りの○はOHを示す。

体シートが図3に示すように積層している。¹⁾ 四面体の頂点酸素面を八面体シートの底面として共有してこの四面体－八面体の結合されている頂点酸素面はOHが補足されて二次元の最密充填をつくり（図4），八面体の底面ネットワークが構成されている。さらにその最密充填構造に同じ最密充填構造をもつ二次元ネットワークが上からかぶさり，三次元的に最密充填構造を完成し，その間の空間に八面体シートが形成され，陽イオンの席をつくる。そのようにしてできた八面体層表面の酸素はその上にくる四面体シート層の頂点酸素と共有され2：1層を構成する。これが粘土鉱物の主要な骨格となるケイ酸塩層である。

2.2 同型置換と層電荷の出現

さて，このようにして組立て上げられたケイ酸塩層は，図3の右側に示すような電荷分布をもっている。（底面酸素）⁻（Si）⁺（頂点酸素）⁻（八面体陽イオン）⁺（頂点酸素）⁻（Si）⁺（底面酸素）⁻のような繰り返しがなされている。このように，ケイ酸塩層中では正と負の電荷を持つ層が交互に積み重なり静電的安定を保っている様子がわかる。この場合，2：1層中で電荷の和は0となっている。実際の結晶では八面体シートと四面体シートの陽イオンには，同型置換がありバランスが崩れている。その代表的なものは，八面体シートではAl³⁺をMg²⁺またはFe²⁺によって，また四面体シート中ではSi⁴⁺のAl³⁺などによる同型置換である。それによって，陽イオンの電荷が減るため2：1層全体としては，より負電荷を

帯びる。この電荷が層電荷であり，これは2：1層を次の2：1層へ結び付ける重要な役割を持つ。つまり，この層電荷の分量だけの陽イオンを2：1層の層間におくことにより，（2：1層）⁻（陽イオン）⁺（2：1層）⁻という静電的力による結合が生まれる。代表的な層状ケイ酸である雲母鉱物では1.0 esu/O₁₀(OH)₂となり，その層間にはK⁺が1.0 esu入り2：1層と2：1層を結合する。スメクタイトの場合では，層電荷は0.2～0.6 esu/O₁₀(OH)₂である。層電荷に見合った量の陽イオン層が層間陽イオンとして層間に入る。そのイオンの種類はCa²⁺，Mg²⁺，Na⁺，K⁺などである。さらにそれらの陽イオンは水分子を水和・吸着し，層間水分子を形成したり，溶媒和を引き起こす。このように層電荷の出現とその大きさは層間に入る陽イオンや水分子層の性質や量に影響を与える。層電荷は粘土鉱物の結晶化学的性質を表現する一つの指標となる。

また，八面体には，大きく分けて2つのグループが存在する。八面体層をAlなどの3価の原子がしめる2八面体型とMgなどの2価の原子がしめる3八面体型である。

以上のように，（1）四面体と八面体の数，（2）八面体の陽イオンの数，（3）層電荷，の3つの特徴で粘土鉱物は第1表のように分類される。

3. 混合層構造とその表記

ケイ酸塩である粘土鉱物は表1に示すような多種にわたる。²⁾ 混合層鉱物を最も単純に定義するとそれは，粘土鉱物の2種以上のものを基本層として一方向に積層してでき上がった複合層状ケイ酸塩である。その積層構造は，その積み重なるの方向に2種あるいはそれ以上の基本層が統計的に分布している。

例えば，ここに示される文字列のならびがある。

ABABBAABABAAAABABABABABBBABA

この文字一つずつが基本層に対応している。この場合，A，Bという2種類の基本層からできている混合層構造である。したがって文字列で表現される混合層構造は確率論的手法で表現が可能となる。その方法としてマルコフ過程が用いられる。次にその表現方法についてまとめてみる。

まずこの文字列において，任意のAを選んでみると，1歩前までの前歴をとるか，n歩前までさかのぼるかによって，それらのAの前歴にちがいがあることがわかる。これをReichweite（degree of correlation; 履歴：ライヒバイテ，gまたはsで表現する）と呼ぶことにする³⁾。

A，Bの2層よりなる混合層構造は，ライヒバイテと基本層の存在確率と基本層間の継続確率で決定される。

3.1 g = 0, 1 の場合

2成分A，Bにおいて，ライヒバイテg = 1では，先行す

表1 粘土鉱物分類表.²⁾

層の型	族 (xは構造単位の層電荷)	亜族	種(2,3の例)
1:1	カオリナイト-蛇紋石 x~0	カオリナイト 蛇紋石	カオリナイト, デイッカイト, ハロイサイト クリソタイル, リザーダイト, アメサイト
2:1	パイロフィライト-タルク x~0 スメクタイト x~0.2-0.6 パーミキュライト x~0.6-0.9 雲母 x~1 脆雲母 x~2 緑泥石 x 変動する	パイロフィライト タルク 2八面体型スメクタイト 3八面体型スメクタイト 2八面体型パーミキュライト 3八面体型パーミキュライト 2八面体型雲母 3八面体型雲母 2八面体型脆雲母 3八面体型脆雲母 2八面体型緑泥石 2・3八面体型緑泥石 3八面体型緑泥石	パイロフィライト タルク モンモリロナイト, バイデラ イト サボナイト, ヘクトライト, ソーコナイト 2八面体型パーミキュライト 3八面体型パーミキュライト 白雲母, パラゴナイト, イラ イト 金雲母, 黒雲母, レピドライ ト マーガライト クリントナイト, アナンダイ ト ドンバサイト クッケアイト, スドーアイト クリノクロア, シャモサイト, ニマイト

る一つ前の層の種類が影響する場合であるから継続確率 P_{st} は, P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB} の4種が考えられる. それを行列表示すると

$$P = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} \\ P_{BA} & P_{BB} \end{bmatrix} \quad (1)$$

となる. また, $P_{AA} + P_{AB} = 1$, $P_{BA} + P_{BB} = 1$ である. 一方, 存在確率 W_i と P_{st} との関係は

$$W_i = \sum W_s P_{si} \quad (2)$$

となるから, この場合,

$$W_A = W_A P_{AA} + W_B P_{BA} \quad (3)$$

$$W_B = W_A P_{AB} + W_B P_{BB} \quad (4)$$

となる. $W_A + W_B = 1$ であるから, 上式 (1) の P_{AA} と P_{BB} を決定すれば, $g = 1$ の混合層構造は定義される.

$g = 0$ は, $P_{AA} = P_{BA} = W_A$, $P_{BB} = P_{AB} = W_B$ という $g = 1$ の特別場合となる.

3.2 $g = 2$ の場合

この場合も $g = 1$ の場合に類似する. 継続確率 P_{st} は先行する2層によって決定される. 例えば, 次のようなA, Bの配列があるとき, マルコフ過程の $g = n$ は $g = n - 1$ の構造に変換できるという定理を用いて, $g = 1$ の混合層構造として解釈される. 例えば, 次のような文字ならば

があると, AA, BA, AB, BB という対 (それぞれ X_1 , X_2 , X_3 , X_4 とする) で, $g = 1$ のならびに変換することができる.

A A B A B A A B B A B

$X_1, X_3, X_2, X_3, X_2, X_1, X_3, X_4, X_2, X_3$

そして, X_1, X_2, X_3, X_4 の配列を考えると, 次のような行列表示になる.

$$P = \begin{matrix} & X_1 & X_2 & X_3 & X_4 \\ \begin{matrix} X_1 (AA) \\ X_2 (BA) \\ X_3 (AB) \\ X_4 (BB) \end{matrix} & \begin{bmatrix} P_{11} & 0 & P_{13} & 0 \\ P_{21} & 0 & P_{23} & 0 \\ 0 & P_{32} & 0 & P_{34} \\ 0 & P_{42} & 0 & P_{44} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (5)$$

(2) 式によってそれらの存在確率を求めることができる. $g \geq 3$ についても同様な展開ができる.⁴⁾

4. 解析理論と実際

4.1 X線回折の基礎理論と解析法

次にXRDによる混合層構造の解析理論をまとめてみる.

一般に混合層構造は a^* , b^* , c^* 方向のあらゆる方向に認められるが, 層状ケイ酸塩鉱物である粘土鉱物では, c^* 方向のものがほとんどであり, X線回折現象としては一次元不整格子と同一の取り扱いをする.

一次元不整格子の理論には多くの優れた研究が知られているが, そのX線強度の理論の出発点は, ヘンドリッ

クス・テラーによるものである。⁵⁾ 彼らは、 γ 種からなる $N = \infty$ の結晶粒子の一次元不整格子の X 線回折強度をはじめて行列表示した。この式は柿木・小村によってさらに一般化され次のような式が提案された。⁶⁾

$$I = N \text{ spur } \mathbf{VF} + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{ spur } \mathbf{VFQ}^n + \text{conj.} \quad (6)$$

N は基本層の数、

$(\mathbf{VF})_{is} = w_s V_s V_i^*$;

$(\mathbf{Q})_{sr} = P_{sr} \exp(-i\phi_s)$;

ϕ_s は s 種層による位相;

V_s は s 種層の構造因子;

w_s は s 種層の存在確率;

P_{sr} は s 種層から r 種層への継続確率;

conj. は第 2 項の共軛複素数

一般式からわかるように、 I に関係する因子は、各層の存在確率、継続確率、層の枚数、基本層の構造因子などである。しかも、それらはライヒパイテにより定義される。したがって混合層構造の解析は上述の基本的パラメータを決めることになる。

4.2 解析の実際一回折線プロファイルの計算と比較法一

現在、最も一般的な混合層構造の解析法は、理論的 X 線回折線図形と実測図形の比較から構造決定を行う比較法である。理論的回折線から求めたパラメータを実測値と比較して構造を判定する方法が 1980 年代になり盛んに行われるようになってきた。この方法が混合層構造の解析にとって有利であるのは次の理由による。つまり混合層鉱物の結晶子は非常に小さいこと、さらに構造の不整が多いことから回折線プロファイルの強度が弱いという点となる。そのため観測される回折線プロファイルを高次まで正確にとることがむずかしい。そのためフーリエ解析などの一般の解析方法が使えない。

測定回折線プロファイルは定方位試料の XRD プロフィ

ルを用いる。粘土鉱物の結晶子は層状であるためガラス板上に試料を塗布すると X 線回折において 00 l 反射が強調された定方位試料が作られる。この定方位試料の XRD 回折線は c^* 方向の混合層構造の解析に十分な情報を与える。この 00 l XRD 回折線プロファイルのシミュレーションを行う。

最初の比較法は堆積岩中の I/S の混合層鉱物を観測した 00 l 回折線図形を構造モデルからの回折線と比較して構造を推定したものである。⁷⁾ その当時は、電子計算機的能力もまだ現在より小さかったので、このシミュレーションには相当の時間を要した。その後数多くの改良を重ねて、現在ではコンピュータで容易に計算されるようになった。理論的回折線の計算は基本的には前述の (6) の式を用いるが成分層の数とその分布やスリット系など回折線への広がり効果も計算に加えてある。したがって計算された回折線図形がそのまま観測値と比較できるようにプログラム上で操作されている。⁸⁾

5. イライト/スメクタイト混合層鉱物の構造変化とその地球科学的意義

5.1 混合層鉱物の地球科学的環境

粘土鉱物の生成にはいくつかのプロセスがある。地殻の比較的浅い場所で熱水作用によって生成される。さらに地質時代に堆積された堆積岩が地下の温度・圧力で再結晶化する埋没続成作用によるもの。その他、地表あるいはより浅いところで、風化作用と呼ばれる鉱物の変換作用もある。

これらの代表的作用では純粋な粘土鉱物の単体の生成も行なわれるが、2つの鉱物の中間の物理化学的条件ではそれらの中間種鉱物が生成される。これが混合層鉱物で現在、表 2 に示すようなものが発見されている。²⁾

これから産状の頻度や重要性から最も研究が進んでいるイライト/スメクタイト混合層鉱物を取り上げその興味ある事実をここに示そう。発見された当初は混合層構

表 2 主な混合層鉱物。²⁾

成分層の組み合わせ	1:1 規則型混合層鉱物の名称
2 八面体型	
2 八面体型雲母/2 八面体型スメクタイト	レクトライト (rectorite)
2 八面体型緑泥石/2 八面体型スメクタイト	トスダイト (tosudite)
2 八面体型雲母/2 八面体型緑泥石	
2 八面体型雲母/2 八面体型緑泥石/2 八面体型スメクタイト	
カオリン (カオリナイト)/モンモリロナイト	
3 八面体型	
黒雲母/3 八面体型パーミキュライト	ハイドロバイオタイト (hydrobiotite)
3 八面体型緑泥石/3 八面体型パーミキュライト	} コレンサイト
3 八面体型緑泥石/3 八面体型スメクタイト	
3 八面体型雲母/3 八面体型緑泥石	(corrensite)
タルク/3 八面体型スメクタイト	アリエッタイト (alietite)

造は非常に珍しいものとして認識されていたがその後の研究でごく普遍的にイライト／スメクタイト混合層鉱物は存在することがわかってきた。まず、続成作用によるイライト／スメクタイト混合層鉱物が連続的に産出することを示した。⁹⁾ これによって、地温の上昇に伴ってI/SのI%が連続的に増加すること、それに伴って混合層構造の積層の様式が異なることが同時に示された。一方、地熱帯における熱水作用による研究で、イライト／スメクタイト混合層鉱物の連続的な産出とその混合層構造の変化とともに化学組成、そして生成の物理化学的条件の検討まで行なった。¹⁰⁾

これらのイライト／スメクタイト混合層鉱物の研究はI/Sは熱水や続成作用によって生成されS%は0～100%まで連続的な変化することと、それに対応して混合層構造の様式が変化していくことを明示したのである。

5.2 混合層構造の特徴と構造判定図

こうして数多く発見されるイライト／スメクタイト混合層鉱物のXRDの特徴を詳細に分析する試みがなされた。^{11), 12)} 代表的なイライト／スメクタイト混合層鉱物のXRDプロファイルを図5に示す。A, B, Cの順にS%の減少, I%の増加を示す。 $2\theta = 9 \sim 10^\circ$ (CuK α)の回折線を l_2 , そのすぐ低角側の回折線を l_1 ($2\theta = 5 \sim 8^\circ$, CuK α)と l_3 ($2\theta = 16 \sim 18^\circ$, CuK α)の特徴的な三本の回折線を見つかることができる。このI%の増加に伴って l_1 は強度を増しながらわずかに低角側へ移動する。 l_1 は低角側から高角側へ移動し、 l_2 に近づく。 l_3 も低角から高角側へわずかに動く。このS%およびI%の変化に伴う l_1 , l_2 , l_3 の動きを理論的な構造モデルのシミュレーション

図5 天然に発見されるイライト／スメクタイト混合層鉱物の代表的XRDプロファイル（エチレンジリコール飽和）.¹¹⁾

表3 イライト／スメクタイト混合層鉱物の混合層構造モデル。それぞれの構造タイプのイライト層(I)とスメクタイト層(S)の並びについてまとめたもの。

構造タイプ	スメクタイト層の割合	可能な並び	不可能な並び	理想的な規則型の構造の並び	対応するライヒバイテ
0	0-100	SS, SI, IS, II	なし	なし	0
1	0-50	ISI, IS...SI ↓ ≥2	II	ISI	1
	50-100	SIS, SI...IS ↓ ≥2	SS	SIS	
2	0-100/3	SIIS SI...IS ↓ ≥3	SS SIS	SIIS	2
3	0-25	SIIS SI...IS ↓ ≥4	SS SIS SIIS	SIIS	3
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
n	0-100/(n+1)	SI...IS ↓ ≥n	SI...IS ↓ ≤n-1	SI...IS ↓ n	n

図6 ライヒバイテ $g=0$ の理論的X線回折線プロファイル (CuK α)。右側の数字はスメクタイト層の割合を示す。¹²⁾

図8 ライヒバイテ $g=2$ の理論的X線回折線プロファイル (CuK α)。右側の数字はスメクタイト層の割合を示す。¹²⁾

図7 ライヒバイテ $g=1$ の理論的X線回折線プロファイル (CuK α)。右側の数字はスメクタイト層の割合を示す。¹²⁾

図9 ライヒバイテ $g=3$ の理論的X線回折線プロファイル (CuK α)。右側の数字はスメクタイト層の割合を示す。¹²⁾

から考察してみた。

まず、その構造の特徴のパラメータを表3に示す。これにしたがってReichiweiteとS%を決め計算した代表的な理論的回折線プロファイルを図6、図7、図8、図9に示す。¹²⁾ 計算には粒子とスリットの効果が加味されている。粒子はガウス分布で $\sigma=2.0$ 、平均粒子を20として、スリット条件は $1/2^\circ - 0.3\text{mm} - 1/2^\circ$ にあわせてXRDプロファイルを計算した。¹²⁾ 計算はライヒバイテ $g=0, 1, 2, 3$ と4以上の一部とS%は0~100%までの各10%毎のXRDプロファイルについて行なわれた。その結果から、 l_1, l_2, l_3 をひろいだし l_1 と l_2 の角度差 ($\Delta 2\theta_1$)、 l_3 と l_2 の角度差 ($\Delta 2\theta_2$) を求め横軸に $\Delta 2\theta_1$ 、縦軸に $\Delta 2\theta_2$ の値をプロットした (図10)。¹⁰⁾ このグラフでは $g=0, 1, 2, 3, \dots$ のラベ

ルがついた特徴的なラインがありそのライン上にはS%の値を示した点がプロットされている。例えば $g=0$ でS%の100%~50%の変化による混合層構造の $\Delta 2\theta_1, \Delta 2\theta_2$ の変化は $g=0$ のラインの各点 (数値がS%を示す) で示される。この図中の $g=0, 1, 2, 3, \dots$ のライン上はそれぞれのライヒバイテとS%をもつ構造の $\Delta 2\theta_1, \Delta 2\theta_2$ 値を示す。また、図中の $g=0, 1, 2, 3$ のライン上以外の部分は以下のように、それぞれのライヒバイテの中間の構造をもつ混合層鉱物のプロットされる点の集合である。例えば、50%で $g=0$ から1へと構造を連続的に変化させたときの理論的回折線プロファイルを図11に示す。¹²⁾ これらから得られた l_1, l_2, l_3 の連続変化を図10にプロットすると各点は図中のA→Bライン上にのる。同様にライ

図10 イライト／スメクタイト混合層鉱物の $\Delta 2\theta_1$, $\Delta 2\theta_2$ プロット図. $g = n$ はライヒバイテ, 各点 (Δ または $\blacktriangle$) の数値はスメクタイト層の割合 (S %) を示す. 右下はスメクタイト層 (smectite) が100 %, 左上がイライト層 (illite) 100 % を示す.¹²⁾

図11 図10中のA-B線上に沿って変化する混合層構造の理論的X線回折線プロファイル. これは, スメクタイト層50%を保ちながらライヒバイテを $g=0$ から1へと変化させていった例. 右の数字はスメクタイト層－スメクタイト層の継続確率 (P_{SS}) とイライト層－イライト層の継続確率 (P_{11}) を示す.¹²⁾

ヒバイテ n と $n-1$ の中間帯の構造の $\Delta 2\theta_1$, $\Delta 2\theta_2$ がプロットされ, 図中の影を付けたゾーンは天然界のI/Sの産出が予想される構造がプロットされる範囲と考えられる. 実際天然の実例をプロットしてみると図12となり, 表3で仮定したI/Sの構造モデルが天然界のI/Sの構造であることの一つの証拠となっている.

一方, 図10は実測された $\Delta 2\theta_1$, $\Delta 2\theta_2$ をプロットすることによりライヒバイテとS%が同時にともめられるI/Sの構造判定図といえる. 例えば, 図5のA, B, Cをプロ

ットしてみるとそれぞれ $g=0$, 35~40I%; $g=1$, 60~65I%; $g=2$, 80~85I%となる. それぞれにあたる理論的回折線を図6, 図7, 図8よりとりだして観測値と比較してみると良い一致が見られる. さらにこの方法の良い点は, 2θ の低角, 少なくとも $2\theta = 20^\circ$ (CuK α) 以下のピークを用いている. これは, 実際のX線のデータで $2\theta = 30^\circ$ 以上の回折線強度は非常に弱く, これを用いることは構造解析をするとき弱点となるがこの点をカバーしてくれる. また, ライヒバイテ ($g=0, 1, 2, \dots, n$) の判定も同時に行うことができる.

イライト→スメクタイト変換過程での混合層構造変化をI/Sの混合層判定図を用いてスメクタイト層 (S層) の継続のかたちで区別してみよう. S層がS層に継続するとき, 何個のイライト層 (I層) がその間に入るかにより構造の形式を区別できる. 例えばS層が隣接するときは, SSというならびをとる. S層が隣接せず, 少なくとも1個のIがその間に入る時は, SISというならびができる. このようにSとSのあいだにはいるIの連続的配列の数を基準に $g=0, 1, 2, 3, \dots$ の特徴的なならびを表3のようにまとめることができる. そして l_1, l_2, l_3 による $\Delta 2\theta_1$, $\Delta 2\theta_2$ のプロットで g の区別がなされる. これはS%の連続的变化に対して l_1 と l_2 の差 $\Delta 2\theta_1$ の変化が不連続であることによる. 各々の $g=n$ で異なったS, Iの規則型配列による超構造が作られる. それを基本格子とする反射が l_1 と l_2 であるから段階的な $\Delta 2\theta_1$ の変化となるのである.

図10のA-BラインのA点は, Sが50%の $g=1$ で $P_{SS}=0$ である. A点では, 構造中のSSの並びが最大で, B点方向に移るにつれSとSの間にIが入り, SISという並びが最大になる. このような構造の移行が各S%の $g=$

図12 実際に報告されたイライト／スメクタイト混合層鉱物のプロット.¹²⁾ 図13 熱水変質によるイライト／スメクタイト混合層鉱物の構造変化.¹⁰⁾

n と $g = n + 1$ の間で行われるので、 $g = 0$ と 1, 1 と 2, 2 と 3 の間に帯状に広がり、図10の斜線部分として示される。

この判定法を用いて地熱帯の熱水変質による I/S 混合層鉱物の変換プロセスにおける S % の変化と混合層構造との関係が見事に示される (図13)。¹⁰⁾ このプロット図からわかるように S % 増加に伴って $g = 0$ (ここでは s と表現) $\rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ へとライヒバイテの変化が示されている。これは I, S のならびで説明すると表3により $g = 0$ では、I % の増加に伴って、SS のならびに SI, IS, II などのならびが増えてくる。そして I % が 50 % に近くなるとほとんど SI または IS のならびとなり ISISISIS... という

$g = 1$ の規則型の構造をとるようになる。さらに I % がふえ 66 % 前後になると S と S の間に少なくとも 2 つ以上の I が入る。その最も規則的なならびは、SHSHS... となり SII という繰り返しの単位を構造中に作る。さらに I % が増える 75 I % では SHI という単位を繰り返し SHISHIS... というならびを作る。I % がさらに増加すると、S と S の間にはいる I の数が増加していく。ライヒバイテ $g = n$ の n は S と S のあいだの I の数で、 $g = 1$ では SIS, 2 では SI-IS, 3 では SHIS というならびが作られていることを意味している。

続成変質作用での S の I 化プロセスにおいて図14に示されるような結果を得た。¹³⁾ これは前述の熱水変質の場

図14 続成変質作用によるイライト／スメクタイト混合層鉱物の構造変化。¹³⁾

合とI化のプロセスに大きな違いがある。つまり $g=0$ と1との間の中間帯にプロットされる構造を報告している。この図のA→BへのプロセスはSSのならばがIS, SI ならびに変換されていき、構造中にSISISI... というならびに変化していくプロセスを示している。そして、ついに $g=1$ の構造に変換される。 $g=0$ と $g=1$ の中間帯ではSSとSI, ISのならばが混在するところである。

以上の2つの研究から明らかになったのは熱水起源と続成起源のI/Sでは両者の間でS%の変化に伴う積層様式がことなることを示した。熱水プロセスは $g=0 \rightarrow 1$ の変換はほとんど完全でその中間帯にプロットされるようなI/Sの構造は出現しない。しかしながら、図14に示すように続成変質プロセスでは明らかに中間帯にプロットされるI/Sの構造が発見されている。この中間帯は熱水では、この中間帯がない。つまり、続成変質作用では温度が熱水変質作用より低いためSS→SIへの変換反応がより遅いと考えられる。それがこの続成・熱水プロセスの2つのちがいの要因であると考えている。

6. あとがき

以上、混合層構造について特にイライト／スメクタイト混合層鉱物を中心にその地球科学的意味を結晶構造の見地から解説してみたが現在、混合層問題にはまだ大きな問題が残されている。その一つとして、イライト／スメクタイト混合層鉱物に次いでよく産出する緑泥石／スメクタイト混合層鉱物がある。この鉱物はイライト／スメクタイト混合層鉱物の構成基本層；イライト層は0～100%の混合層構造が存在するのに

1) 緑泥石／スメクタイト混合層鉱物では限られたスメ

クタイト層の割合のもの（例えば、0, 50, 100%）しか存在しないのはなぜか？

2) 混合層鉱物では、構成基本層として水分子を層間を含むいわゆる膨張性を示すものが多くあるが、なぜか？などの大きな問題を残している。

文 献

- 1) R. E. Grim: *Clay Mineralogy*, p.596, McGraw-Hill (1968).
- 2) 白水晴雄：粘土鉱物学, p.185, 朝倉書店 (1974).
- 3) H. Jagodzinski: *Acta Cryst.* 2, 201 (1949).
- 4) J. Kakinoki and Y. Komura: *J. Phys. Soc. Japan* 7, 169 (1954).
- 5) S. Hendricks and E. Teller: *J. Chem. Phys.* 10, 147 (1942).
- 6) J. Kakinoki and Y. Komura: *J. Phys. Soc. Japan* 7, 30 (1954).
- 7) M. Sato, K. Oinuma and K. Kobayashi: *Nature* 208, 179 (1965).
- 8) 渡辺 隆：九大理研報（地質）12, 303 (1977).
- 9) E.A. Perry and J. Hower: *J. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 56, 2013 (1972).
- 10) A. Inoue and M. Utada: *Clays Clay Miner.* 31, 401 (1983).
- 11) 渡辺 隆：鉱物学雑誌 12, 364 (1976).
- 12) T. Watanabe: *Clay Sci.* 7, 97 (1988).
- 13) 佐藤 努, 渡辺 隆：岩鉱 84, 259 (1989).

プロフィール

渡辺 隆 Takashi WATANABE

所属：上越教育大学学校教育学部自然系理科

住所：〒943 上越市山屋敷町1番地

e-mail: watanabe@juen.ac.jp

最終学歴：東京教育大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士

専門分野：粘土鉱物学

現在の研究テーマ：粘土鉱物の層間水分子の構造

趣味：スキー、テニス