粉末 X 線回折法による骨材中の有害鉱物の定量化について

——ローモンタイトおよびスメクタイト——

荒井 融*・名取二郎*

On the Quantification of Reactive Minerals in Aggregates, by X-ray Powder Diffraction Method

——Laumontite and Smectite——

Toru ARAI* and Jiro NATIRI*

Key words : 粉末 X 線回折法 X-ray Powder Diffraction Method, 定量分析 Quantitative Analyses, ローモン
タイト Laumontite, 緑泥石/スメクタイト混合層鉱物 Interstratified Chlorite/Smectite

Abstract

Laumontite and montmorillonite, known as reactive minerals in concrete, are often observed in some quarry sites of the "Green Tuff Region". Laumontite and interstratified chlorite/smectite in aggregates from Miocene volcanics were analysed with an X-ray powder diffraction method quantitatively.

An internal standard method was used to avoid the dependence on the mass absorption coefficient and the analytical conditions were selected experimentally. Errors in measurements without monochromator are as follows,

laumontite (1-2%) : $2\sigma = \pm 0.17\%$ (detective limit : 0.3%)

disordered chlorite/smectite interstratified mineral (10-20%) : relative error $\pm 25\%$

Influence of the X-ray peak of coexisting stilbite and mordenite on that of laumontite are correctable. The probabilities of existence of component layers in the interstratified minerals were obtained from the X-ray profiles from samples immersed in ethylene glycol. The ratio of interstratified chlorite and smectite layers can also be estimated from the intensity ratio of (001)/(002) peaks without any chemical treatment.

1. はじめに

近年、新第三紀火山岩類分布地域（いわゆるグリーンタフ地域）に数多くのダムが建設されるのに伴って、この地域に特有のコンクリート有害鉱物が混入した骨材を使用せざるをえないケースが増えている。グリーンタフ地域

の代表的な有害鉱物としては、ローモンタイトを始めとした沸石族鉱物と、モンモリロナイト（またはスメクタイト）*およびその混合層鉱物をあげることができる。

* 地質工学株式会社 (Geological Engineering Co. Ltd.)

* 土质地質学におけるモンモリロナイトは一般にモンモリロナイト族の粘土鉱物の総称であるが、粘土鉱物学の分野ではスメクタイトと呼称されている。ここでは以後スメクタイトと呼ぶ。

これらの鉱物の含有量の測定は、粉末X線回折分析が有力な手法である。その基本的な方法については日本コンクリート工学協会耐久性診断研究委員会¹⁾が基準案を示している。また、粉末X線回折法による粘土鉱物の定量法については、粘土ハンドブック（日本粘土学会）²⁾に述べられている。ダム工事現場において骨材の品質管理を日常的に行なった例としては、ローモンタイトについて山口³⁾が報告している。

しかし、実際に新第三紀の岩石に含まれるローモンタイトでは、他の沸石族鉱物が共存するために回折線が重なり合うことや、試験方法の原理的な問題から、1～2%とされている許容量の目安（丸⁴⁾）に対して、十分な分析精度を確保するのは容易ではない。またスメクタイトの場合には、化学組成の違いによる回折線強度の変化が著しいことや、しばしば緑泥石、イライトなどの粘土鉱物と混合層鉱物を形成するために、膨潤層の含有量を正確に評価することが難しい。そのため、既存の研究結果を単純に現場へ適応できないケースも多い。

筆者らは、これらの鉱物について実際に粉末X線回折法を用いて検量線を作成し、ダム現場での品質管理に適した迅速で精度のよい分析方法を検討した。その結果、種々の問題点についていくつかの改善をみることができた。小論では、定量化のプロセスを具体的に示すとともに、これらの改善策を明らかにする。

2. 標準試料の採取

粉末X線回折法による鉱物の含有量の定量は、通常、X線チャートに現れる回折線の強度と鉱物の含有量の関係から作成した検量線を用いる。検量線作成に用いる標準試料は、原則として骨材を採取する原石山から得ることが望ましい。これは沸石族鉱物や粘土鉱物の場合、産地によって化学組成、結晶粒径などに差異が著しく、これらが回折線強度に影響を与えるからである。また、標準試料には、原石山からの純粋な鉱物試料を用いるのが理想的である。しかし、火山岩の空孔に生じたローモンタイトなどの例を除いて、一般には原石山から純粋な試料を得ることが難しいため、有害鉱物を含む岩石を原石山から採取し、粉末X線法とは別の方法で含有量を測定する必要がある。

本研究では、TORIUMI-ARAI⁵⁾が鉱物共生について研究を行った新第三系の凝灰岩類22試料を用いた。これらの岩石には多種の沸石族鉱物が含まれており、ローモンタイトを定量する際に問題となる他の鉱物の回折線の影響を、詳しく検討することができる。また、スメクタイトが緑泥石との混合層鉱物を形成することが知られ

ており、混合層鉱物のX線の特徴を検討するのに適している。ローモンタイトについては、比較のため北海道目無泊（メナシドマリ）産の純粋な試料も購入して用いた。

3. 定性分析

定量化に先立って、岩石に含まれる鉱物種、各鉱物の大略の含有量、岩石の均質性および有害鉱物の産状・粒径・化学組成等を検討するために、定性分析を行った。定性分析は、主に偏光顕微鏡を用いた岩石薄片の観察と粉末X線回折法によって行った。また、粘土鉱物の化学組成を知るため、EPMA（電子線マイクロアナライザー）をも併用した。その結果、次のような点が明らかになった。

（1）現地で採取した22試料に含まれる鉱物は、表-1のようになる。このうち、スティルバイトとモルデナイトの2種の沸石族鉱物は、ローモンタイトの第一強線に近接した位置に強い回折線を持っている。そのためローモンタイトの回折線強度を読み取る際にスティルバイトとモルデナイトの反射の影響を考慮する必要がある。

（2）試料とした凝灰岩類には、径最大4～5 cmの異質岩片を含むものがある。岩片は、石英、長石を主とした石英安山岩から、輝石、角閃石、磁鉄鉱を多量に含む粗粒玄武岩ないし角閃岩まで多種多様であり、化学組成は試料毎に著しく異なる。このような場合、有害鉱物の回折線強度は、試料の質量吸収係数の違いに影響されるため、定量分析法としては内部標準法を用いる必要がある。

（3）試料に含まれるスメクタイトは、Fe-Mg緑泥石との混合層鉱物として存在している。図-1に示したEPMAの分析結果から明らかなように、スメクタイト層はサポーナイト成分を主体としており、混合層の積層比率は試料中でも著しく異なることがある。また、粉末X線分析では規則混合層を示す25～30 Å回折線は現れず、大部分は不規則混合層として存在しているものとみられる。通常の方法では、緑泥石とスメクタイトの回折線は識別できないため、検量線の作成にあたっては、各試料の緑泥石/スメクタイト比を考慮し、膨潤層であるスメクタイト層の含有量を求める必要がある。

4. 標準試料中の有害鉱物の含有量の測定

標準試料中の有害鉱物の含有量は、偏光顕微鏡を用いたモード測定で求めた。試料中のローモンタイトは細脈中や火山ガラスを交代して生じた径0.2 mm程度の柱状～板状結晶であり、鏡下で斜長石や他の沸石族鉱物とは

表-1 試料に含まれる鉱物*

鉱物名	顕微鏡鑑定	粉末線X分析
石英	22	22
斜長石	22	22
単斜輝石	22	1
斜方輝石	6	0
角閃石	4	0
不透明鉱物	22	0
緑帘石	5	0
ブドウ石	13	14
パンペリー石	6	0
方解石	10	0
スフェーン	22	0
ローモンタイト	16	14
スティルバイト	10	17**
モルデナイト	4	
クリノプティロライト-ヒューランドイト	0	12
アナルサイト	1	0
緑泥石/スメクタイト混合層鉱物	22	22
イライト	7	1
セラドナイト	2	0

* 22試料のうち偏光顕微鏡観察と粉末X線分析によって確認された試料数を示す。

** 斜長石などが存在する場合には、スティルバイトとモルデナイトはX線的に識別できないことがある。

容易に識別される。緑泥石/スメクタイト混合層鉱物は径数 μm 以下の淡緑色～黄褐色の微細な結晶であり、個々の結晶粒を識別することは難しいが、大部分が径0.1～1mmの斜方輝石やカンラン石の仮像中で集合体を形成しており、他の鉱物との識別が可能である。

得られた22試料のうち、含まれる異質岩片の粒径が大きいものはモード測定の際に測定誤差が大きくなる。したがって、比較的細粒、均質で、有害鉱物の含有量が多いものを標準試料とした。ローモンタイトは化学組成、粒径が一定しているため3試料、緑泥石/スメクタイト混合層鉱物は化学組成の違いが大きいことを考慮して8試料を標準試料とした。

モード測定に用いる岩石薄片は、検量線作成に用いる粉末試料と有害鉱物の含有量の差が少なくなるように作製する必要がある。そこで試料を一片2～3cmの直方体に整形した後、相対する2つの面から岩石片を切り取って岩石薄片を作製しモード測定に用いた。一方2枚の岩石片に挟まれた部分を粉碎し、検量線作成用の標準試料として粉末X線分析に供した。

偏光顕微鏡によって有害鉱物の含有量を正確に求めるためには、1試料について10本以上の測線を薄片上に設定し、線積分法を用いると高い測定精度が得られる(口

図-1 EPMAによる緑泥石/スメクタイト混合層鉱物の分析結果
各記号の数字は試料番号、白丸は緑泥石の化学組成を示す。

本コンクリート工学協会耐久性診断研究委員会¹⁾)。本研究では2枚の岩石薄片に4mm間隔で長さ2cmの測線を6本ずつ計12本設定して測定を行った。1試料の測定誤差(相対誤差)の平均値は、ローモンタイトが10%、緑泥石/スメクタイト混合層鉱物が13%である。3ないし8試料を用いるといずれも5～6%となり、X線分析による回折線強度の統計変動(ローモンタイトで約15%)の範囲内で測定できる。

ところで、一般に回折線の強度は鉱物の重量濃度に比例する性質があるため、モード測定の結果(体積濃度)を重量濃度に換算する必要がある。

ローモンタイトの密度は低度の変成作用を受けた石英安山岩～玄武岩質凝灰岩に含まれる鉱物の平均密度と比較して著しく小さい。ここではローモンタイトの密度を2.2g/cm³、他の鉱物の平均密度をモード測定値から2.55g/cm³として重量濃度に換算した。

緑泥石/スメクタイト混合層鉱物の密度は、その組成によって2.2～2.8g/cm³という広い範囲をとるため、他の鉱物の平均密度に等しいと仮定した。このような簡略的な取り扱いをすることによって、品質管理で問題となる濃度で、最大10%程度の相対誤差が生じる可能性がある。

5. 粉末X線回折分析による定量分析の方法と条件

定性分析の結果に基づいて、定量分析の方法と条件を検討した。

5.1 定量分析法の選択

粉末X線回折法による岩石中の鉱物の定量法は、測定対象の鉱物と岩石全体の質量吸収係数の違いをどのように取り扱うかによって、さまざまな方法で行われている(大野 他⁹⁾)。コンクリート骨材の日常的な品質管理では、内部標準法が最も実用的である。

内部標準法とは、分析しようとする試料に対して一定量の内部標準物質を加え、対象とする鉱物と内部標準物質の回折線強度を測定し、その強度比から検量線を作成する方法である。内部標準法には以下のような利点がある。

- (1) 回折線強度比が試料の質量吸収係数の影響を受けないため、原石山の岩石が不均質であっても定量性が損われない。
- (2) 検量線が理論的に直線となるため、粘土鉱物の混合物や混合層鉱物中の膨潤層の比率などを求める際の取り扱いが簡単になる。
- (3) 粉末試料をホルダーに充填する際の密度差から生じる分析誤差や、分析時の電流、電圧等の変化から生じる分析誤差が低減される。

内部標準物質は原石山の岩石中に含まれる鉱物の回折線に重複しない位置に強い回折線を与える物質を用いる。へき開などによって配向性を示すものや、吸収係数が大きいものは避けたほうがよい。また、現場での長期に及ぶ分析作業を考慮して、品質が一定していて化学的に変化しにくいものを選択する。本研究では酸化アルミニウム試薬を試料に対して1/4の割合で添加し、その第一強線〔(113), $d = 2.085 \text{ \AA}$ 〕を標準回折線とした。

原石山の岩石が組成的に均質な場合には、試料がローモンタイトと基質の岩石の疑似2成分系であると仮定できるため、単に回折線強度から検量線を作成することもできる。その1例として、目無泊産ローモンタイトを安山岩で希釈して作成した(110)回折線($d = 9.5 \text{ \AA}$)の検量線を図-2に示す。この図から明らかに、ローモンタイトと安山岩の質量吸収係数の違いなどから、検量線は直線にならない。特に配向性が強く現れる高濃度領域では、試料作製条件に起因する誤差が大きくなる。

5.2 回折線の選択と読み取り

検量線の作成には、精度を向上させるため、一般にその鉱物の回折線のうち第一強線が用いられる。しかし、鉱物のへき開面と一致する方向の結晶網面からの反射による回折線は、結晶粒が配向性を示しやすいため試料作製条件に起因する誤差が大きい。また、他の鉱物の回折線と重複するものは使うことができない。

結晶粒の配向性が回折線強度に与える影響を示す例として、目無泊産ローモンタイトの主要な回折線の強度と含有量の関係を図-3に示す。図-2, 3に示されるように、ローモンタイトのへき開方向と一致する(110)と(220)回折線は、他の回折線と比較して含有量に対する直線性が乏しく、試料を圧迫した際の強度の変化も

図-2 目無泊産ローモンタイトを安山岩で希釈した際の(110)回折線強度と含有量の関係

回折線強度は純粋試料とのピーク高比で示し、5回詰替え測定の平均値から検量線を求めた。X線回折条件は、時定数：2秒、走査速度：0.5°/分、チャートフルスケール：10kcps、チャート速度：5mm/minとし、他の条件は表-2と同じである。試料粉碎時間、粉碎方法は規格化されていない。

大きい。これは、ローモンタイトの含有量が多く、また試料が圧迫されるほどへき開方向への選択配向が進み、反射条件を満足する結晶粒の割合が増大することによるものである。図-2に示した検量線の場合にも、非直線性を示す原因としては、吸収係数の差とともに配向性の影響が強く現れていることによるものと考えられる。したがって、他の鉱物の回折線との重複がないかぎり、高濃度の試料を取り扱う場合などは、(200)回折線や(130)回折線を用いたほうが良好な結果が得られる。

一般の火山岩類に含まれるローモンタイトの定量では、他の鉱物の回折線との重複を避けて、(110)回折線を用いることが多い。スメクタイト等の粘土鉱物の場合にも、(001), (002)等の主要な回折線はへき開方向の結晶網面からの反射であり、配向性の影響はある程度避けられない。しかし、骨材の品質管理で問題となる低濃度領域では、鉱物は配向性を持ちにくいいため、直線的な検量線が得られるものと期待される。したがって、へき開方向の結晶網面からの反射による回折線を使用する場合には、直線性を実験的に検討する必要がある。

回折線強度は、通常X線チャート上の回折線のピーク面積によって表される。最近の分析装置では、回折線幅の位置を指定すると、自動的に積分強度測定を行う機

図-3 目無泊産ローモンタイトの主要回折線のピーク高と含有量の関係

各濃度について1回測定後、さらに強く圧迫して2回目の測定を行った。矢印は試料を圧迫した際のピーク高の変化を示す。X線回折条件は、時定数：2秒、走査速度：2°/分、チャートフルスケール：5kcps、チャート速度：20mm/minとし、他の条件は表-2と同じである。試料粉碎時間、粉碎方法は規格化されていない。

構が設けられており、通常の鉱物の場合には、短時間に高精度の分析結果が得られる。しかし、ローモンタイトの回折線は他の沸石族鉱物の回折線の一部重複しているため、今回分析に用いた試料では自動測定が行えないものが多い。また、緑泥石/ス멕タイト不規則混合層鉱物の場合にも、緑泥石/ス멕タイト比が大きい試料では、(002)回折線の高角度側のピーク翼端に他の鉱物の回折線が現れることがあるため、自動測定には不向きである。したがって、回折線強度はX線チャートにスケールをあてて読み取らざるを得ない。読み取り方法は以下の通りである。

(1) ローモンタイト

ローモンタイトの第一強線である(110)回折線は、ほぼ $2\theta=9.3^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$)に現れる。分析に用いた試料では、スティルバイトやモルデナイトが共存する場合、これらの鉱物の回折線が 9.7° 付近に現れる。これらの鉱物の回折線が合成されて図-4のようなプロファイルをとるため、ピーク面積を求めることが難しい。このような場合には、簡便にピーク高をとって回折線強度とせざるを得ない。この図において見掛け上のローモンタイト回折線のピーク高を H 、スティルバイトまたはモルデナイト回折線のピーク高を h_{ST} とすると、真のローモンタイトのピーク高(h_{LM})は、次式で示される。

$$h_{LM} = (H - K_{ST} \cdot h_{ST}) / K_{LM}$$

図-4 ローモンタイト、スティルバイト、モルデナイトが存在する場合の回折線プロファイル(模式図)

破線がローモンタイト、点線がモルデナイトまたはスティルバイトのプロファイルであり、合成されて実線のようなプロファイルとなる。

ここで、

$$K_{LM} = h'_{LM} / h_{LM} \quad K_{ST} = h'_{ST} / h_{ST}$$

h'_{LM} と h'_{ST} は、見掛け上のローモンタイト回折線位置におけるローモンタイトとスティルバイトまたはモルデナイトのピーク翼高である。

分析に用いた試料のプロファイルでは、ローモンタイトの回折線の高角度側への移動は無視できる程度に小さく、 $K_{LM} \approx 1$ とみなせるため、簡単に次式で示される。

$$h_{LM} = H - h'_{ST} = H - K_{ST} \cdot h_{ST}$$

この式の K_{ST} は、後述する所定のX線回折条件でスティルバイトとモルデナイトの回折線プロファイル測定することで求められる定数であり、実験を行った結果、モルデナイトが0.09、スティルバイトが0.13、両者の混合物ではその中間的な値になる。モルデナイトとスティルバイトの回折線は識別が困難であり、現場での品質管理では、平均値または安全側に0.09を採用すればよい。管理目標値であるローモンタイト1~2%程度の試料で検討した結果、数%のスティルバイトとモルデナイトがさまざまな比率で混入していたとしても、両鉱物の K_{ST} の値が0.04程度の範囲で一定している場合には、バックグラウンドのノイズ程度の誤差の範囲で定量が可能である。

(2) 緑泥石/スメクタイト混合層鉱物

緑泥石/スメクタイト混合層鉱物では、混合層鉱物の総量を求めるとともに、構成層の積層比率を求める必要がある。規則混合層鉱物では $2\theta=3^\circ$ (CuK α)に強い回折線が現れるが、不規則混合層では緑泥石やスメクタイトと類似した回折線プロファイルを持っている⁷⁾。分析した試料では、グリコール処理を行っても回折線の幅がわずかに低角側へ拡大するだけであり、各構成層の回折線は分離しない。ところが、無処理の状態でも図-5に示すような違いがある。

緑泥石の回折線プロファイルでは、 $2\theta=6^\circ$ 付近 (CuK α)に現れる (001) 回折線に比較して、 12° 付近に現れる (002) 回折線のほうが強度があり、回折線強度比 (I_{001}/I_{002}) は0.32とされている²⁾。今回緑泥石を測定した結果では、0.302という値が得られた。一方、スメクタイトの場合には、(001) 回折線の方が強度があり、(002) 回折線は存在しないか無視できる程度に微弱である。さらに緑泥石/スメクタイト混合層鉱物は両者の中間的な回折線プロファイルを示す。

もし試料中で、緑泥石とスメクタイトが混合物として存在する場合には、(001)、(002) 回折線の強度に加算性が成立つため、OINUMAの方法⁸⁾を応用して両鉱物の含有量を求めることができる。不規則混合層鉱物では、同じ化学組成を持っても、構成層の並び方によって回折線強度が変化するため、一般にはこのような加算性は存在しない。しかし、各試料に含まれる混合層鉱物の構成層の並び方に、ある程度の類似性がある場合には、構成層の積層比率と回折線強度比との間に一定の相関関係が存在することが期待される。そこで、検量線の作成にあたっては、(001)、(002) 両回折線の強度を測定した。

図-5 緑泥石、スメクタイト、および緑泥石/スメクタイト混合層鉱物の回折線プロファイル (模式図)

粘土鉱物の回折線強度の読み取りでは、組成や積層不整等の違いによってピークの形状が変化するため、ピーク高を用いると分析誤差が大きくなる。ここでは三角形近似法により、ピーク高と半価幅の積をもって回折線強度とした。

5.3 X線回折条件

定量分析時のX線回折条件は、1%以下のローモンタイトを十分に検出できる分析精度を確保するとともに、測定時間を可能な限り短縮し、現場における迅速な判定が行えるものでなくてはならない。さまざまな条件について比較検討を行った結果、表-2に示すX線回折条件を選択した。この条件でローモンタイトとスメクタイトを同時に定量すると、1回の測定時間は約30分となる。

なお、実験に用いた分析装置にはX線単色化装置 (モノクロメータ) が取り付けられていない。単色化装置を使用した場合には、ノイズが低減され、低濃度の試料での分析精度が向上する可能性がある。

5.4 試料作製方法

軟質でへき開の発達した沸石や粘土鉱物の場合には、試料の作製条件を揃えることが重要である。同一試料を詰め替えて繰り返し測定したり、異なった粉碎方法を用いると回折線強度にばらつきがでる。この主要原因は、試料中で反射条件を満たす方向を持った結晶粒が非常に少ないことと、粒径によって反射を起こす結晶網面の量が変化することによるものである。

配向性の問題については、前述のように10~20%程度までの低濃度の試料では影響が少ないため、特別な処

表-2 定量分析時のX線回折条件

	条件 A	条件 B
管 球	Cu	
K β フィルタ	Ni	
管電圧	30 kV	
管電流	15 mA	
フルスケールレンジ	1000 cps	
定時数	5 sec	10 sec
走査速度	1°/min	1/4°/min
チャート速度	20 mm/min	5 mm/min
スリット (発散—受光—散乱)	1°-0.3 mm-1°	

条件 A：緑泥石/スメクタイト混合層鉱物と内部標準物質の分析

条件 B：ローモンタイトの分析条件

理は行っていない。しかし、試料作製台を工夫するなどの改良の余地がある。

鉱物の粒径の問題では、天然の岩石中での粒径の違いについては基本的に避けようがない。しかし、試料を粉碎する工程は可能な限り規格化する必要がある。図-6に、ローモンタイトと混合層鉱物をそれぞれ20%程度含む試料を、振動ミル（アルミナ容器使用）で粉碎した際の回折線強度の変化を示す。この図で明らかなように、軟質なローモンタイトや混合層鉱物は斜長石に比較して細粒化しやすく、回折線強度の低下が著しい。粒径が大きいほど強い回折線が得られるが、その反面、詰め替え時の再現性が低下し、粉末試料がホルダーから剥離する危険も増す。したがって、粉碎時間を実験的に選択する必要がある。

分析に供する試料の量は、ガラス板に粘土鉱物を塗付した場合、30 mg以上あれば回折線強度に影響しない⁹⁾。しかし、品質管理の対象となる岩石試料からのサンプリングの誤差を考慮すると、さらに多くの試料を用いたほうがよい。

この検量線の作成では、以下のように試料作製条件を規格化した。

- (1) クラッシャーにより $\phi \leq 5$ mm に粉碎し、四分法により 8 g を抽出する。
- (2) 内部標準物質の酸化アルミニウム 2 g を添加し、計 10 g の試料を振動ミルによって 3 分間粉碎、混合する。
- (3) アルミ製試料ホルダー（規格化されたもの）へ 700 mg の試料を充填する。

図-6 振動ミルの粉碎時間による回折線強度の変化
X線回折条件はすべて表-2の条件Aを用いた。
記号、C/S：緑泥石/スメクタイト混合層鉱物、
L：ローモンタイト、P：斜長石

6. ローモンタイトの検量線

6.1 直線性の検討

各標準試料に含まれるローモンタイトの粒径の差や偏光顕微鏡による含有量のモード測定との誤差などを低減させるため、含有量を測定した3試料を平均化した試料を作製した。この試料を玄武岩で2~20%に希釈して回折線強度を測定し、内部標準物質との回折線強度比から検量線を作成した（図-7）。

この図から明らかなように、内部標準法を用いると、

20%程度までの濃度領域ではほぼ直線的な検量線が得られる。最小二乗法により勾配を求めると、ローモンタイト含有量 (C_{LM}) は、次式で与えられる。

$$C_{LM} = 18.9 \cdot h_{LM} / h_{ISM}$$

ここで、

h_{LM} : ローモンタイト (110) 回折線ピーク高

h_{ISM} : 内部標準物質 (113) 回折線ピーク高

6.2 分析精度と検出限界の検討

低濃度のローモンタイトの分析精度は、バックグラウンドの微小なノイズの波高に対応している。検量線作成に用いた X 線回折条件での分析精度と検出限界を検討するため、低濃度試料の回折線プロファイルと、回折線強度と検量線の関係を、図-8 および図-9 に示した。

図-8 に示されるように、0.4%程度の含有量を持つ試料では、1回の測定ではノイズと識別ができないことがあるが、3回程度の測定を行えばローモンタイトの有無を確実に判定できることがわかる。また、測定値の誤差は、1回の測定では95%確率で $\pm 0.30\%$ であるが、3回の測定では $\pm 0.17\%$ となり、1~2%とされている品質管理の目標値をほぼ満足できる分析精度が確保された。

7. スメクタイトの検量線

7.1 直線性の検討

標準試料 8 試料のモード測定による混合層鉱物含有量と (001) 回折線強度の測定値を図-10 に示す。この図に明らかなように、各試料の回折線強度/濃度比には大きなばらつきがある。その主要原因としては、試料によって構成層の積層比率や積み重なり方に違いがあることと、粉末試料と岩石薄片に濃度差があることが考えられ、不規則混合層鉱物の分析誤差が大きいことがわかる。したがって、回折線強度/濃度比の平均値をもって検量線の勾配とする場合、現場での品質管理では、分析誤差を考慮し、相対誤差である25%程度の安全率を見込んだほうが良い。

ところで、この検量線を用いるには、個々の試料の回折線強度と濃度に直線関係が成り立つ必要がある。図-11 の分析値を見ると、試料に含まれる混合層鉱物は、緑泥石と鉄に富んだサポナイトの2成分系で近似され、緑泥石端成分は付近に産する緑泥石で代表できる。そこでこの緑泥石と比較的サポナイトに富む1試料とをガラス粉末で1~8%に希釈し、直線性を検討した。その結果、品質管理の目安である十数%以下の領域では、ほぼ直線的な関係が存在することが確認された (図-11)。

以上のことから、混合層鉱物の含有量 (C_{INT}) は、

図-7 ローモンタイトの検量線

図-8 ローモンタイト低濃度試料の回折線プロファイル

図-9 ローモンタイト低濃度試料の回折線強度と検量線の関係

図-10 標準試料中の混合層鉱物の含有量と回折線強度の関係

次式で求めることとした。

$$C_{INT} = 14.0 \cdot I_{001}/I_{ISM}$$

ここで、

I_{001} : スメクタイト (001) 回折線のピーク面積

I_{ISM} : 内部標準物質 (113) 回折線ピーク面積

7.2 混合層鉱物中のスメクタイト成分の測定

スメクタイト成分の測定では、グリコール処理を行った試料を用いて回折線の位置を精密測定する TOMITA・TAKAHASHI の方法¹⁰⁾を用いた。その結果を図-12に示す。この方法では、混合層鉱物中の緑泥石層とスメクタイト層の積層パターンが、2つのパラメータ (P_{CS} : 緑泥石層にスメクタイト層が続く確率, P_{SC} : スメクタイト層に緑泥石層が続く確率) によって表され、緑泥石/スメクタイト比は P_{SC}/P_{CS} となる。TOMITA・TAKAHASHI¹⁰⁾では、積層モデルに仮定が存在しているが、測定された P_{SC}/P_{CS} は、EPMA の分析結果と比較的良く一致している。また、分析した試料では、 P_{SC}/P_{CS} は1/1から3/1であり、もし混合層鉱物の総量で骨材の品質を判定した場合には、必要以上の廃

図-11 混合層鉱物と緑泥石の回折線強度と含有量の関係

棄岩を生むことがわかる。

ところで、この方法は調査段階では有効な方法と言えるが、グリコール処理や精密測定など作業に手間と時間がかかりすぎるため、施工段階での品質管理には必ずしも適していない。そこで、図-12において分析した試料の積層パラメータに一定の相関性がある点に着目し、無処理の状態での (001)/(002) 回折線強度比と緑泥石/スメクタイト比を比較した (図-13)。その結果混合層鉱物中のスメクタイト層の比率 ($X_S = C_S/C_{INT}$, C_S はスメクタイト含有量) と (001)/(002) 回折線強度比 [$X_I = I_{001}/(I_{001} + I_{002})$] には明らかな相関関係が認められ、何らかの関数によって近似すれば、スメクタイト含有量を簡単に見積ることができる。この関数は、純粋な緑泥石 ($X_S = 0$) では実測値から $X_I = 0.233$ 、純粋なス

図-12 標準試料に含まれる混合層鉱物の積層パラメータ TOMITA・TAKAHASHI¹⁰⁾の方法による。 P_{sc} , P_{cs} は、積層パラメータ(本文参照)。分析値のプロットに添えた数字は試料番号を示す。

クタイト ($X_s=1$) では $X_i=1$ となるので、これらを満足する3次関数で近似し、

$$X_s = 3.72X_i^3 - 6.04X_i^2 + 4.16X_i - 0.69$$

とした。岩石中のスメクタイトの含有量は、 $C_{INT} \cdot X_s$ で見積られる。

8. ま と め

以上の検量線作成の特徴は、次のように要約される。

- (1) 測定対象の岩石が不均質な場合には、内部標準法による分析が有効である。品質管理の対象となる10～20%以下の濃度領域では、ほぼ直線的な検量線が得られる。
- (2) 分析精度を向上させるため、X線回折条件を実験的に検討するとともに、試料作製方法を規格化した。品質管理の目標値となる含有量における分析精度(3回詰替え測定, X線単色化装置を使用しない場合)は以下のとおりである。

ローモンタイト(目標値:1%程度)

$$2\sigma = \pm 0.17\% \text{ (検出限界: 約 } 0.3\%)$$

緑泥石/スメクタイト混合層鉱物(目標値:10%程度)

$$\text{相対誤差 } \pm 25\%$$

- (3) ローモンタイトを含む岩石にスティルバイトやモルデナイトなどの沸石族鉱物が共存する場合、ローモンタイトの回折線の読み取りの障害となる。しかし、これらの鉱物の回折線のローモンタイト回折線位置における

図-13 混合層鉱物中のスメクタイト構成比率と(001), (002) 回折線強度比の関係
分析値のプロットに添えた数字は試料番号を示す。

ピーク翼高を予め測定しておくことにより、ローモンタイトの回折線強度を補正できる。

- (4) スメクタイトが緑泥石などの粘土鉱物との混合層鉱物を形成している場合には、TOMITA・TAKAHASHI¹⁰⁾などの方法により、膨潤層であるスメクタイト層の構成比率を求めることができる。混合層鉱物の積層パラメータに一定の規則性がある場合には、化学的な処理を行っていない試料を用いて、簡便に(001)/(002)回折線強度比を測定することにより、スメクタイト層の構成比率を大略見積もることもできる。

謝辞: 小論の投稿にあたり、埼玉大学の関陽太郎名誉教授、東京教育大学の須藤俊男名誉教授には原稿を読んでいただいた。また、地質工学(株)の社員の方々から多くの助言をいただいた。これらの方々へ深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 日本コンクリート工学協会耐久性診断研究委員会(1988): コンクリート構造物の耐久性診断・評価方法に関する JCI 基準案(その3), 骨材に含まれる有害鉱物の判別(同定)方法(案), コンクリート工学, Vol. 26, No. 7, pp. 125-137.
- 2) 日本粘土学会(1987): 粘土ハンドブック, 第2版, 技報堂出版, pp. 410-415.
- 3) 山口基朗(1989): 骨材における含水鉱物の対策に関する研究, ダム技術, No. 34, pp. 4-14.

- 4) 丸 章夫 (1988) : 骨材品質にかかわる耐久性の診断方法——岩石・鉱物学的手法——, コンクリート工学, Vol. 26, No. 27, pp. 40-48.
- 5) TORIUMI, M. and ARAI, T. (1989) : Metamorphism of the Izu-Tanzawa collision zone. Tectonophysics, Vol. 160, pp. 293-303.
- 6) 大野勝美, 川瀬 晃, 中村利廣 (1987) : X線分析法, 日本分析化学会編, 共立出版, pp. 72-79.
- 7) SUDO, T. and SHIMODA, S. (1978) : Clays and Clay Minerals of Japan. Kodansha, pp. 265-322
- 8) OINUMA, K. (1968) : Method of Quantitative Estimations of Clay Minerals in Sediments by X-ray Diffraction Analysis. Jour. Toyo Univ. General Education, Vol. 10, pp. 1-15.
- 9) 生沼 郁・小林和男 (1963) : 堆積岩中の粘土鉱物のX線による定量の検討, 粘土科学の進歩 (4), pp. 327-341.
- 10) TOMITA, K. and TAKAHASHI, H. (1985) : Curves for the Quantification of Mica/Smectite and Chlorite/Smectite Interstratifications by X-ray Powder Diffraction. Clays and Clay minerals, Vol. 33, No. 5, pp. 379-390.

(1991年6月11日受付, 1991年9月24日受理)