

Chlorite/saponite混合層鉱物のX線回折線プロフィール

渡辺, 隆
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4705297>

出版情報：九州大学理学部研究報告. 地質学. 12 (3), pp.303-309, 1977-02-28. 九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

Chlorite/saponite 混合層鉱物の X 線回折線プロフィール

渡 辺 隆

X-ray line profile of interstratified chlorite/saponite

Takashi WATANABE

Abstract

The relation between the x-ray line profile and the nature of interstratification in interstratified chlorite/saponite has been investigated. The line profiles are calculated by electric computer based on the theory of KAKINOKI and KOMURA (1952). The calculation is made by taking into account the effect of the number of component layers and the breadth of slits of diffractometer.

The structure models of interstratified chlorite/saponite used for calculation belong to a system of two component layers (chlorite and saponite layers) and Reichweite $S=1$ and part into two types of interstratification:

(1) Re-type: there are no pairs of chlorite layer-chlorite layer (CC) and/or saponite layer-saponite layer (SS)

(2) Ra-type: there are all sorts of pairs (CC, CS, SC, SS)

By comparison of calculated profiles of the two types, it is concluded that some peaks present in the patterns of Re-type are not recognized in those of Ra-type. Therefore, these peaks could be an indicator of the type of interstratification.

I. はじめに

混合層粘土鉱物はその発見当初, 珍しいものと考えられていたが, そののちのめざましい研究の発展に伴い, あらゆる産状で多種多様な実例が報告されるにつれ近年では極く普遍的な鉱物であることがわかってきた。

混合層鉱物の構造は一般の鉱物と異なり, 周期性を有しないため (1:1 規則型を除き) 通常の方法で解析を行なうことができない。一般に混合層構造は異なった複数の成分層が任意の不規則な順序で積み重なっているのでその構造の表現には, しばしば確率的方法が用いられる。したがって, 混合層鉱物の X 線回折は不整格子の X 線結晶学理論で取扱われ, この分野での重要な実例として取上げられた。最初に, HENDRICKS and TELLER (1942) によってその回折線強度の説明が理論的になされた。しかしこれは不十分な点が多く, より一般的な取扱いは WILSON (1942), JAGODZINSKI (1949), KAKINOKI and KOMURA (1952) らによりなされた。これらの理論を用いて混合層鉱物の回

折線プロフィールを計算し, その構造を考察する方法を最近は多くの研究者が用いている (SATO, 1965; REYNOLD, 1970; SAKHAROV, 1973 など)。しかしながらそれらの報告の大部分は, 1:1 規則型混合層鉱物についてのものか, 1, 2 の具体的試料の計算である。比較的よく出現する混合層鉱物のなかで総括的に回折線プロフィールの性質を論じたものは REYNOLD (1970) の illite/montmorillonite 混合層鉱物に関するもののみで, chlorite/saponite 混合層鉱物に関するものはまだ報告がない。

そこで本研究では上記の理論の中で最も一般的な理論として評価されている KAKINOKI and KOMURA (1952) の式を用いて chlorite/saponite 混合層鉱物の X 線回折線プロフィールを計算し, その回折線プロフィールの変化と混合層構造との関係をまとめた。さらに実在の試料の回折線プロフィールと比較検討した結果をあわせて報告する。

II. 計算の方法

Chlorite/saponite 混合層鉱物の回折線プロフィールは, 成分層の数とその分布, スリット幅などを考慮し

て KAKINOKI and KOMURA (1952) の式により計算した。

A. 基本計算式

KAKINOKI and KOMURA (1952) によれば、二種類の成分層 (chlorite 層と saponite 層) が N 枚重なる混合層構造による c^* 方向の X 線回折強度は

$$I(\mathbf{r}^*) = N \overline{V(\mathbf{r}^*)^2} + \left[\sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{spur} V(\mathbf{r}^*) F Q^n(\mathbf{r}^*) + \text{conj.} \right]$$

として示される。ここで F は chlorite 層と saponite 層の存在確率 (W_c と W_s) の行列で、

$$F = \begin{bmatrix} W_c & 0 \\ 0 & W_s \end{bmatrix}$$

また $V(\mathbf{r}^*)$ は層構造因子の行列で、

$$V(\mathbf{r}^*) = \begin{bmatrix} F_c^*(\mathbf{r}^*) \cdot F_c(\mathbf{r}^*) & F_c^*(\mathbf{r}^*) \cdot F_s(\mathbf{r}^*) \\ F_s^*(\mathbf{r}^*) \cdot F_c(\mathbf{r}^*) & F_s^*(\mathbf{r}^*) \cdot F_s(\mathbf{r}^*) \end{bmatrix}$$

で示される。 P は継続確率の行列で、

$$P = \begin{bmatrix} P_{cc} & P_{cs} \\ P_{sc} & P_{ss} \end{bmatrix}$$

と表わされる。 Q は位相の行列で

$$Q(\mathbf{r}^*) = \Phi(\mathbf{r}^*) \cdot P$$

すなわち、chlorite 層と saponite 層の厚さを d_c , d_s とすれば、

$$\Phi(\mathbf{r}^*) = \begin{bmatrix} \exp(-2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{d}_c) & 0 \\ 0 & \exp(-2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{d}_s) \end{bmatrix}$$

である。上記の中で層構造因子 F , 継続確率 P の添字 C および S は chlorite および saponite を意味する。

上記 $I(\mathbf{r}^*)$ には、粉末法の L_p 因子を乗じた。

B. 成分層の数と分布

N_i 枚の成分層からなる混合層鉱物が $P(N_i)$ という分布をもつ試料では、混合層鉱物の平均成分層の数 \bar{N} は次の式で表わされる。

$$\bar{N} = \sum_i N_i \cdot P(N_i)$$

ここでは

$$P(N_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(N_i - \bar{N})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (-\infty < N_i < +\infty)$$

を用い、 $\bar{N}=20$, 偏差値 $\sigma=2.0$ として計算を行なった。その場合の $P(N_i)$ の分布を第 1 表に示す。

C. スリット幅

スリット幅の回折線プロフィールへの影響は真の回折線プロフィール; $f(x)$ とスリットによる回折線のひろがりのプロフィール; $g(x)$ とのコンボリューションで

第 1 表 成分層の枚数とその分布
Table 1. Number of component layers and its distribution.

Ni	P(Ni)
20	0.1995
19, 21	0.1760
18, 22	0.1210
17, 23	0.0648
16, 24	0.0270
15, 25	0.0088
14, 26	0.0022
13, 27	0.0004
12, 28	0.0001

ある。ここでは、 $g(x)$ にガウス関数 (KLUG and ALEXANDER, 1974) を仮定したので、コンボリューションされた回折線強度 $I(2\theta)$ は、

$$I(2\theta) = \sum_{\pm e} I'(2\theta + e) \cdot \exp(-K^2 \cdot e^2) \cdot \Delta e$$

となる。ここで $I'(2\theta + e)$ は、 $2\theta + e$ におけるコンボリューション前の強度で K は定数である。計算は、 $K=10.0$, $\Delta e=0.2^\circ$ として行なった。この条件は JEOL 製 X 線回折装置におけるスリット系 ($1/2^\circ - 0.4\text{mm} - 1/2^\circ$) に対応している。

III. 混合層構造のモデル

A. 成分層 (component layer)

計算は chlorite/saponite (エチレングリコール処理) と chlorite/saponite (グリセロール処理) の混合層構造について行なった。chlorite の原子座標位置については BROWN and BAILEY (1962) の値を参照し、エチレングリコールおよびグリセロール処理された saponite については基本的には REYNOLD (1965) および HAMILTON (1967) に従った。それらのデータを第 2 表に示す。

chlorite 層と saponite 層の c^* 軸方向に沿う \mathbf{r}^* での層構造因子は次の式で計算される。

$$F(\mathbf{r}^*) = \sum_j K_j \cdot f_j \cdot \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{Z}_j)$$

ここで

\mathbf{Z}_j : chlorite 層または saponite 層の単位胞中の j 番目の原子の c^* 軸方向での座標位置 (\AA)

K_j : j 番目原子の個数

f_j : j 番目原子の原子散乱因子

である。 f_j は、WRIGHT (1973) の方法により計算した。

第 2 表 成分層の構造データ
Table 2. Structural data of component layers.

Chlorite			Ethylene glycolated saponite (16.9Å)			Glycerolated saponite (17.78Å)		
Atom	Z	B	Atom	Z	B	Atom	Z	B
3Mg	1.000	1.00	3Mg	1.000	1.00	3Mg	1.000	1.00
4O, 2OH	0.928	1.00	4O, 2OH	0.937	1.00	4O, 2OH	0.941	1.00
4Si	0.808	1.00	4Si	0.841	1.00	4Si	0.848	1.00
6O	0.767	1.00	6O	0.806	1.00	6O	0.815	1.00
6OH	0.567	1.00	1.7CH ₂ OH	0.638	11.00	0.75C ₃ H ₅ O ₃	0.637	11.00
6Mg	0.500	1.00	1.7CH ₂ OH	0.582	11.00	0.75C ₃ H ₅ O ₃	0.592	11.00
6OH	0.433	1.00	1.2H ₂ O	0.532	11.00	0.25Mg	0.500	1.00
6O	0.233	1.00	1.2H ₂ O	0.470	11.00	0.75C ₃ H ₅ O ₃	0.408	11.00
4Si	0.192	1.00	1.7CH ₂ OH	0.418	11.00	0.75C ₃ H ₅ O ₃	0.363	11.00
4O, 2OH	0.072	1.00	1.7CH ₂ OH	0.362	11.00	6O	0.185	1.00
3Mg	0.000	1.00	6O	0.196	1.00	4Si	0.152	1.00
			4Si	0.159	1.00	4O, 2OH	0.059	1.00
			4O, 2OH	0.063	1.00	3Mg	0.000	1.00
			3Mg	0.000	1.00			

B. モデルの特徴

本研究では種々の割合の chlorite 層と saponite 層からなる Reichweite S=1 の混合層構造 (KAKINOKI and KOMURA, 1952) を対象とした。この場合、次のような確率論的關係が認められる。

$$W_c + W_s = 1$$

$$P_{cc} + P_{cs} = 1$$

$$P_{sc} + P_{ss} = 1$$

$$W_c P_{cs} = W_s P_{sc}$$

但し、 W_c , W_s は chlorite 層と saponite 層の存在確率、また P_{cs} chlorite 層から saponite 層へ継がる確率を示し、 P_{cc} , P_{sc} , P_{ss} もそれに準ずる。上記の最後の式は chlorite 層-saponite 層のつながり (CS 対) と saponite 層-chlorite 層のつながり (SC 対) の数が等しいことを示している。同様に混合層構造中に CC, SS 対をもつが、どの対が多いかで構造の特徴が示される。したがって本研究では混合層構造の特徴をそれらの対の数で表現することとした。計算に用いた混合層構造のモデル (第 3 表) は、Re タイプと Ra タイプにわけられる。構造中に CS と SC のような異種層の対が多いため同種層の対のうち CC または SS のどちらかが 0 である構造を Re タイプとした。またその逆に (CC+SS) 対の方が (CS+SC) 対より多いものを Ra タイプとした。Re 1 と Ra 1 を比較すると、両者は同じく chlorite 層と saponite 層

第 3 表 混合層構造の成分層の存在確率と対の分布

Table 3. The probability of finding the component layer and pair fraction in the interstratified structure.

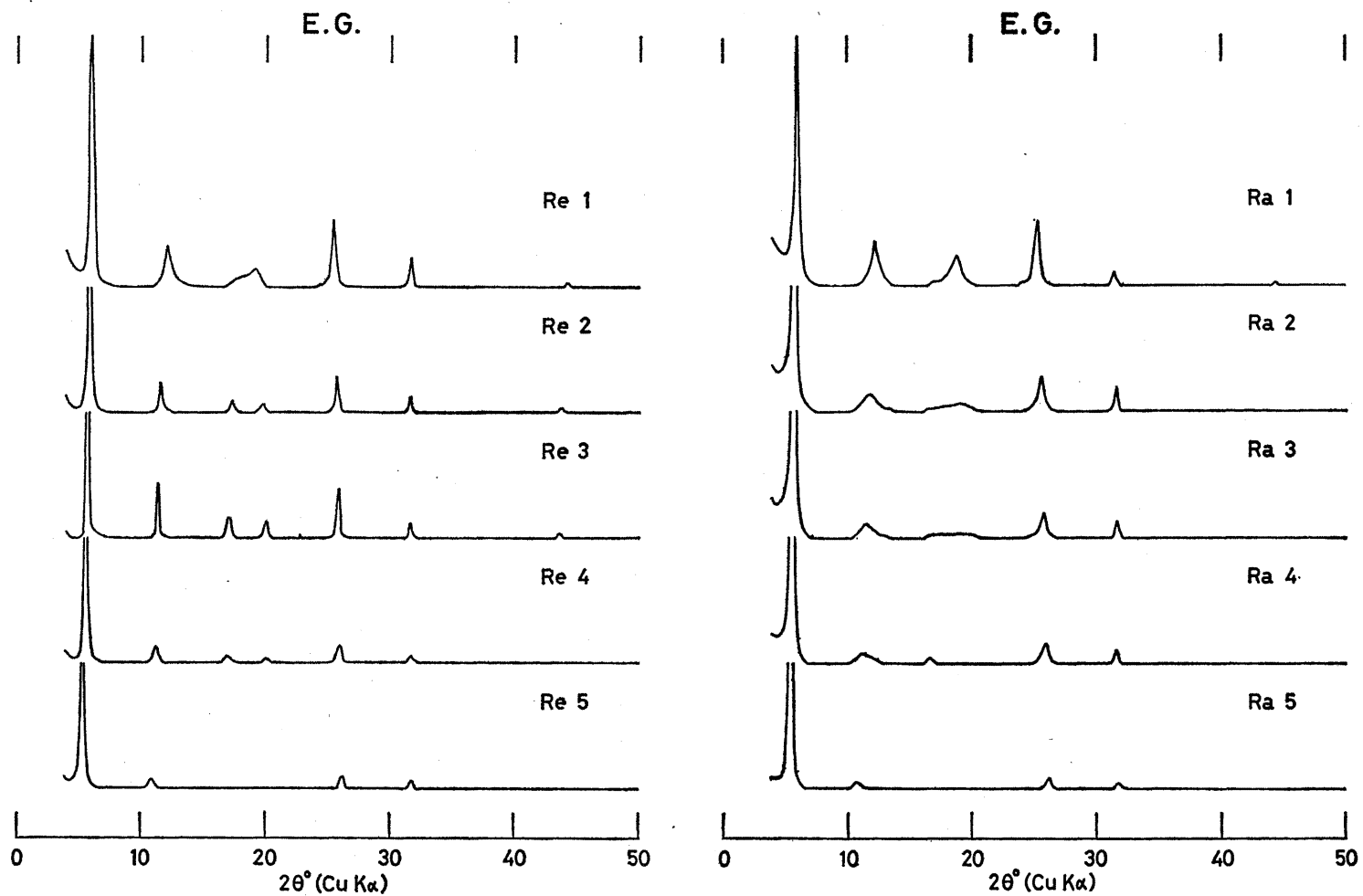
Index No.	Wc	Ws	CC	CS+SC	SS
Re 1	0.8	0.2	0.6	0.4	0.0
Re 2	0.6	0.4	0.2	0.8	0.0
Re 3	0.5	0.5	0.0	1.0	0.0
Re 4	0.4	0.6	0.0	0.8	0.2
Re 5	0.2	0.8	0.0	0.4	0.6
Ra 1	0.8	0.2	0.64	0.32	0.04
Ra 2	0.6	0.4	0.36	0.48	0.16
Ra 3	0.5	0.5	0.25	0.50	0.25
Ra 4	0.4	0.6	0.16	0.48	0.36
Ra 5	0.2	0.8	0.04	0.32	0.64

が 0.8/0.2 の比で構成されるが、Re タイプでは CS+SC=0.4 であり、Ra タイプでは 0.32 に減少し CC と SS 対が増加している。

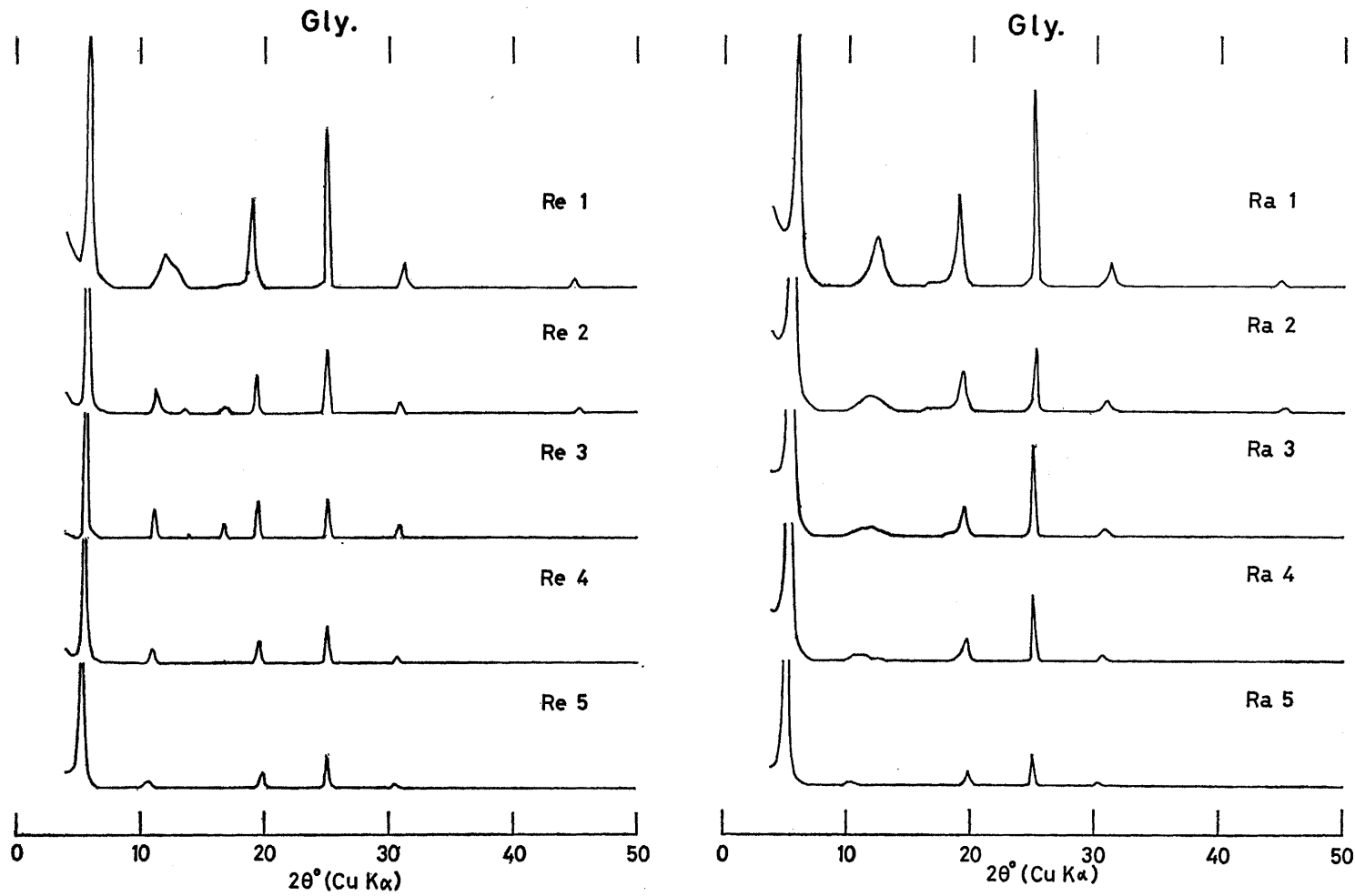
IV. 計算結果のまとめ

A. 回折線プロフィールの特徴

Chlorite/saponite 混合層鉱物のエチレングリコール (E. G.) およびグリセロール (Gly.) 処理後の回



第 1 図 Chlorite/saponite (エチレングリコール処理) 混合層鉱物の計算による回折線プロフィール
 Fig. 1. Calculated diffraction profiles of interstratified chlorite/ethylene glycolated saponite.



第 2 図 Chlorite/saponite (グリセロール処理) 混合層鉱物の計算による回折線プロフィール
 Fig. 2. Calculated diffraction profiles of interstratified chlorite/glycerolated saponite.

第4表-1 Chlorite/saponite (エチレングリコール処理) の底面反射の $d(\text{\AA})$ 値
Table 4-1. $d(\text{\AA})$ values for some basal reflections of chlorite/ethylene glycolated saponite.

Re 1	Re 2	Re 3	Re 4	Re 5	Ra 1	Ra 2	Ra 3	Ra 4	Ra 5
14.7 \AA	15.2 \AA	15.8 \AA	15.8 \AA	16.4 \AA	14.7 \AA	15.2 \AA	15.8 \AA	15.8 \AA	16.4 \AA
7.38	7.63	7.76	7.90	8.19	7.26	7.50	7.76	7.90	8.19
4.9(sh)	5.13	5.19	5.25					5.34	
4.62	4.48	4.44	4.44		4.72	4.67(br)	4.58(br)		
		3.90							
3.51	3.48	3.45	3.44	3.40	3.51	3.48	3.45	3.43	3.40
2.83	2.83	2.83	2.83	2.81	2.83	2.83	2.83	2.83	2.81
2.05	2.07	2.08			2.04				

sh: shoulder. br: broad.

第4表-2 Chlorite/saponite (グリセロール処理) の底面反射の $d(\text{\AA})$ 値
Table 4-2. $d(\text{\AA})$ values for some basal reflections of chlorite/glycerolated saponite.

Re 1	Re 2	Re 3	Re 4	Re 5	Ra 1	Ra 2	Ra 3	Ra 4	Ra 5
14.7 \AA	15.8 \AA	15.8 \AA	16.4 \AA	17.0 \AA	14.7 \AA	15.8 \AA	16.4 \AA	16.4 \AA	17.0 \AA
7.50	7.90	8.04	8.12	8.51	7.14	7.63(br)	8.04(br)	8.35(br)	8.67
	6.46	6.42							
	5.28	5.34							
4.67	4.58	4.58	4.53	4.48	4.67	4.62	4.58	4.53	4.48
3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56
2.87	2.89	2.90	2.92	2.94	2.87	2.89	2.91	2.92	2.95
2.02	2.01				2.02	2.01			

br: broad.

折線プロフィールを第1, 2図に, また主なピークの $d(\text{\AA})$ 値を第4表に示す. 第1, 2図において次のような特徴が認められる.

(a) エチレングリコール処理 (E.G.)

1. 回折角 $4^\circ \sim 50^\circ (2\theta, \text{CuK}\alpha)$ に現われる回折線は $1e_1(5^\circ \sim 6^\circ)$, $1e_2(11 \sim 12^\circ)$, $1e_3(17^\circ \sim 20^\circ)$, $1e_4(25^\circ \sim 26^\circ)$, $1e_5(31^\circ \sim 32^\circ)$, $1e_6(43^\circ \sim 44^\circ)$ である.
2. 混合層構造の変化の (Re, Ra の 1 から 5) にともなって $1e_1$, $1e_2$, $1e_3$ は 2θ の低角度側へ, $1e_4$, $1e_5$ は高角度側に位置が変化する.
3. Ra タイプの $1e_{1-6}$ は Re タイプのそれらより回折線の幅が広い.
4. Re タイプでは $1e_3$ が構造の変化に伴って2本の回折線に分離してくる. Ra タイプではその分離が不明瞭である.

(b) グリセロール処理 (Gly.)

1. $4^\circ \sim 50^\circ (2\theta, \text{CuK}\alpha)$ の間で $1g_1(5^\circ \sim 6^\circ)$, $1g_2$

($10^\circ \sim 14^\circ$), $1g_3(16^\circ \sim 20^\circ)$, $1g_4(25^\circ)$, $1g_5(30^\circ \sim 31^\circ)$, $1g_6(35^\circ \sim 36^\circ)$ の回折線が認められる.

2. 混合層構造の変化 (Re, Ra の 1 ~ 5) に伴って $1g_1$, $1g_5$ は低角度側へ, $1g_3$ は高角度側へ移行し, $1g_4$ はほとんど変化しない.

3. Re タイプの $1g_2$, $1g_3$ は構造の変化 (1 ~ 5) に伴ないそれぞれ2本の回折線に分離するが Ra タイプではその変化は不明瞭である.

(c) Re と Ra タイプとの比較

成分層の構成が同じ混合層構造 (例えば Re 5 と Ra 5) であっても Re と Ra は構造中における AB または BA 対の存在確率 (W_{BA} と W_{AB}) が大きく異なっている. その影響が回折線にも現われている. すなわち E.G. 処理の $1e_2$, $1e_3$ および Gly. 処理の $1g_2$, $1g_3$ の場合であり, AB または BA 対の多い方が分離が明瞭である.

B. 実在の試料との比較

次に天然に産する chlorite/saponite の混合層鉱物の回折線プロフィールとこれらの計算結果と比較してみた。とりあげた例は石見鉱山の chloritic clay (SHIROZU, 1969) のパターンである。SHIROZU (1969) により Visual inspection method から少量の saponite 層を含む chlorite/saponite 混合層鉱物と判定されている。

この場合のエチレングリコール処理後の回折線の特徴は、 7.28\AA と 4.66\AA の 2 本の回折線にそれぞれ 6.9\AA と 4.83\AA の回折線を伴っていることである。今回の計算によれば、これらの付随してくる回折線は、Re タイプに特徴的に認められるものである。同様に、グリセロール処理の場合には、 7.32\AA に伴う 7.0\AA の回折線が、Re タイプ特有の回折線であるとみなされる。以上のように、今回比較した石見鉱山の試料は Re タイプの構造をもっておりその回折線プロフィールは、モデル Re 1 の計算結果に最も近い結果を与えている。従って、この試料はその構造中に (CS+SC) 対を最も多く含み SS 対を欠いている Re 1 タイプ相当のものであると結論される。

以上のように計算による回折線プロフィールと実際のプロフィールを比較検討することにより、混合層構造中の chlorite 層と saponite 層の存在状態とそれらの継続状態を知ることができる。

謝 辞

本文をまとめにあたり終始、有益な御助言と討論を頂いた九州大学白水晴雄教授に、心から感謝の意を表したい。また資料の整理と製図に御助力頂いた槻木栄子氏にもあわせて感謝する。なお本研究の計算は九州大学大型計算機センターの FACOM-230 を用いた。研究費には文部省の科学研究費の一部を用いた。

引 用 文 献

- BROWN, B. E. and BAILEY S. W. (1962): Chlorite polytypism: I. Regular and semi-random one layer structures. *Amer. Mineral.*, 47, (7-8), 891-850.
- HAMILTON, J. (1967): Partially-ordered mixed-layer mica-montmorillonite from Maitland New South Wales. *Clay Minerals*, 7, 63-78.
- HENDRICKS, S. and TELLER, E. (1942): X-ray interference in partially ordered layer lattices. *Jour. Chem. Phys.*, 10, 147-167.
- JAGODZINSKI, H. (1949): Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlorderungsgrades aus den Röntgenintensitäten. *Acta Crystallogr.*, 2, 201-207.
- KAKINOKI, J. and KOMURA, Y. (1952): Intensity of X-ray by an one-dimensionally disordered crystal. *Jour. Phys. Soc. Jap.*, 7, 30-35.
- KLUG, H. P. and ALEXANDER, L. E. (1973): *X-ray diffraction procedures*. 966p., John Wiley and Sons, New York, (2nd. Ed.)
- REYNOLDS, R. C. (1965): An X-ray study of an ethylene glycol-montmorillonite complex. *Amer. Mineral.*, 50, 990-1001.
- and HOWER, J. (1970): The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 18, 25-36.
- SAKHAROV, B. A. and DRITS, V. A. (1973): Mixed-layer kaolinite-montmorillonite: A comparison of observed and calculated diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals*, 21, 15-17.
- SATO, M. (1965): Structure of interstratified (mixed-layer) minerals. *Nature*, 208, 70-71.
- SHIROZU, H. (1969): "Discussion" in KODAMA et al.: Hydrous mica complexes. *Proc. Int. Clay Conf. 1969, Tokyo*, 2, 64-67. Israel Univ. Press, Jerusalem.
- WILSON, A. J. C. (1942): Imperfections in the structure of cobalt. II. Mathematical treatment of proposed structure. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A180, 277-285.
- WRIGHT, A. C. (1973): A compact representation for atomic scattering factors. *Clays and Clay Minerals*, 21, 489-490.