九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

Chlorite/saponite混合層鉱物のX線回折線プロフィル

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 indicater 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の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), JAGODZIN-SKI (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; REY-NOLD, 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 いみで、 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線回折線プロフィルを計算し,その回折線プロフ ィ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ル は、成分層の数とその分布、スリット幅などを考慮し

1976年8月26日受理

隆

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

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

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,

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

また V(r*) は層構造因子の行列で,

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}^*) = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_c^*(\mathbf{r}^*) \cdot \mathbf{F}_c(\mathbf{r}^*) & \mathbf{F}_c^*(\mathbf{r}^*) \cdot \mathbf{F}_s(\mathbf{r}^*) \\ \mathbf{F}_s^*(\mathbf{r}^*) \cdot \mathbf{F}_c(\mathbf{r}^*) & \mathbf{F}_s^*(\mathbf{r}^*) \cdot \mathbf{F}_s(\mathbf{r}^*) \end{bmatrix}$$

で示される. Р は継続確率の行列で,

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

と表わされる. Q は位相の行列で

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

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

$$\boldsymbol{\varPhi}(\mathbf{r^*}) = \begin{bmatrix} \exp(-2\pi i \mathbf{r^* \cdot d_c}) & 0 \\ 0 & \exp(-2\pi i \mathbf{r^* \cdot d_s}) \end{bmatrix}$$

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(r*) には、粉末法の L_p 因子を乗じた。

B. 成分層の数と分布

Ni 枚の成分層からなる混合層鉱物が P(Ni) 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 N は次の式で表わされる.

 $\overline{N} = \sum_{i} N_i \cdot P(N_i)$

$$\begin{split} \mathbf{\tilde{c}} & \mathbf{\tilde{c}} \\ \mathbf{P}(\mathbf{N}_i) = & \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \exp\left(-\frac{(\mathbf{N}_i - \overline{\mathbf{N}})^2}{2\sigma^2}\right) \\ & (-\infty < \mathbf{N}_i < +\infty) \end{split}$$

を用い、 \overline{N} =20, 偏差値 σ =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ルへの影響は真の回折 線プロフィル; f(x) とスリットによる回折線のひろ がりのプロフィル; g(x) とのコンボリューションで

绺	1	丰	타슈	図	n thr #h	r	るの公女
弗	Т	衣	成分		の权殺	2	その分伯

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,

 $I(2\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{+\varepsilon} I'(2\boldsymbol{\theta} + \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \exp(-K^2 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^2) \cdot \boldsymbol{\Delta}\boldsymbol{\varepsilon}$

となる. ここで $I'(2\theta+\epsilon)$ は、 $2\theta+\epsilon$ 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, $\Delta\epsilon=0.2^{\circ}$ 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 ($1/2^{\circ}-0.4$ 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 r^* での層構造因子は次の式で計算される.

 $F(\mathbf{r}^*) = \sum_{i} K_j \cdot f_j \cdot \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot Z_j)$

ここで

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 (Å)

Kj: j 番目原子の個数

fj: 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.

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Chlorite				Ethylene glycolated saponite (16.9Å)				Glycerolated saponite (17.78Å)			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	tom	Z	В		Atom	Z	В		Atom	Z	В	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	g	1.000	1.00		3Mg	1.000	1.00		3Mg	1.000	1.00	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$, 2OH	0.928	1.00		4O, 2OH	0.937	1.00		40,20H	0.941	1.00	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.808	1.00		4Si	0.841	1.00		4Si	0.848	1.00	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.767	1.00		6O	0.806	1.00		6 O	0.815	1.00	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H	0.567	1.00		$1.7 \mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}$	0.638	11.00		0.75C ₃ H ₈ O ₃	0.637	11.00	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	g	0.500	1.00		1.7CH₂OH	0.582	11.00		0.75C ₃ H ₈ O ₃	0.592	11.00	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H	0.433	1.00		$1.2H_2O$	0.532	11.00		0.25Mg	0.500	1.00	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.233	1.00		$1.2 H_2 O$	0.470	11.00		0.75C ₃ H ₈ O ₃	0.408	11.00	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.192	1.00		$1.7 \mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}$	0.418	11.00		0.75C ₃ H ₈ O ₃	0.363	11.00	
3Mg 0.000 1.00 6O 0.196 1.00 4Si 0.152 4Si 0.159 1.00 4O, 2OH 0.059 4O, 2OH 0.063 1.00 3Mg 0.000	,2OH	0.072	1.00		$1.7 \mathrm{CH}_{2}\mathrm{OH}$	0.362	11.00		6O	0.185	1.00	
4Si 0.159 1.00 4O,2OH 0.059 4O,2OH 0.063 1.00 3Mg 0.000	g	0.000	1.00		6O	0.196	1.00		4Si	0.152	1.00	
4O, 2OH 0.063 1.00 3Mg 0.000					4Si	0.159	1.00		40, 20H	0.059	1.00	
					40, 20H	0.063	1.00		3Mg	0.000	1.00	
3Mg 0.000 1.00					3Mg	0.000	1.00					

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

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 (КАКІNОКІ and KOMURA, 1952) を対象とした. この場合,次 のような確率論的関係が認められる.

 $W_c + W_s = 1$

 $P_{ee} + P_{es} = 1$

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

$$W_cP_{cs} = W_sP_{sc}$$

但し, We, Ws は chlorite 層と saponite 層の存在 確率, また Pes chlorite 層から saponite 層へ継が る確率を示し、Pcc Psc, Pss 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	1	0.8	0.2	0.6	0.4	0.0
Re 2	2	0.6	0.4	0.2	0.8	0.0
Re 3	3	0.5	0.5	0.0	1.0	0.0
Re 4	4	0.4	0.6	0.0	0.8	0.2
Re a	5	0.2	0.8	0.0	0.4	0.6
Ra 1	1	0.8	0.2	0.64	0.32	0.04
Ra 2	2	0.6	0.4	0.36	0.48	0.16
Ra 3	3	0.5	0.5	0.25	0.50	0.25
Ra 4	1	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







Fig. 2. Calculated diffraction profiles of interstratified chlorite/glycerolated saponite.

Chlorite/saponite 混合層鉱物のX線回折線プロフィル

307

Re 1	Re 2	Re 3	Re 4	Re 5	Ra 1	Ra 2	Ra 3	Ra 4	Ra 5
14.7Å	15. 2Å	15. 8Å	15. 8Å	16.4Å	14.7Å	15.2Å	15.8Å	15. 8Å	16.4Å
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				

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

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(Å) 値 Table 4-2. d(Å) 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	
.14.7Å	15.8Å	15.8Å	16.4Å	17.0Å		14.7Å	15.8Å	16.4Å	16.4Å	17.0Å	
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.

折線プロフィルを第1,2図に,また主なピークの d(Å) 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.)

 回折角4°~50°(20, CuKa) に現われる回折線 は le₁(5°~6°), le₂(11~12°), le₈(17°~20°), le₄(25° ~26°), le₅(31°~32°), le₆(43°~44°) 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 le₁, le₂, le₆ は 2 θ °の低角側へ, le₄, le₅ は高角度側に位置が変化する.

3. Ra タイプの le_{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 le。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°~50°(20°, CuKa)の間で lg1(5°~6°), lg2

(10°~14°), 1g₈(16°~20°), 1g₄(25°), 1g₅(30°~31°), 1g₆(35°~36°) 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 lg₁, lg₅ は低角度側へ, lg₈ は高角度側へ移行し, lg₄ はほとんど変化しない.

3. Re タイプの lg₂, lg₃ は構造の変化 $(1 \sim 5)$ 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_{BA}) 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 le_2 , le_3 および Gly. 処理の lg_2 , lg_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 (SHI-ROZU, 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、7.28Å と 4.66Å の 2本の回折線にそれ ぞれ 6.9Å と 4.83Å の回折線を伴な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、7.32Å に伴う 7.0Å 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ルと実際の プロフィ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 mixedlayermica-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 Fehlordnungsgrades 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
- 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.