

EMPA を用いた黒雲母の化学組成式： 結晶化学と成因的意義

発表者② 鉱物学分野 花田 遥平

雲母族鉱物は、火成岩や変成岩など様々の岩石中に頻産する造岩鉱物で、一般式は $IM_{2-3}\square_{1-0}T_4O_{10}A_2$ (I: $K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Rb^{2+}, Cs^+, NH_4^+, H_3O^+, Sr^{2+}, \square$ (空孔)、M: $Li^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{5+}, Ti^{4+}$, \square : 空孔, T: $Be^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Fe(3+), Si^{4+}$, A: Cl^-, F^-, OH^-) である。構造席は空孔になることが多く、組成式の決定には結晶化学的考察が不可欠である。上記のように、雲母族鉱物は価数の変化する遷移金属、ハロゲン元素、ヒドロキシル基などを含むため、正確な化学組成を分析するにはメスバウワー分光や X 線光電子分光、熱分析などが必要である。しかし、これらの手法はバルク(粉末試料)分析であるため、化学的に不均質な鉱物の分析には適さないため、EPMA のようなマイクロビーム分析が必須である。雲母族鉱物の組成式は Foster (1960) や Rimsaite (1970) の方法で誘導するのが一般的であるが、EMPA による測定値のみから、 H_2O 量及び鉄の価数を考慮した化学組成式の作成は十分に検討されていない。本発表では、EMPA の測定結果のみを用いて、雲母族の代表例である黒雲母の化学組成式を作成する方法を検討し、その結晶化学及び成因的意義を考察する。

本研究では、滋賀県の田上花崗岩体、筑波山の加波山花崗岩、及び福島県の竹貫変成岩体の 3 地域で採取した、母岩とペグマタイト(加波山花崗岩体のペグマタイトは山ノ尾ペグマタイト)の漸移帯から産した黒雲母を用いた。EMPA は、分析センターの日本電子社 JEOL-8530 を使用した。分析条件は、加速電圧 15kV、電流 20nA、ビーム径 5 μ m で行った。定量分析で分析した元素は、

Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, F, Cl である(測定の際、鉄は全て 2 価として算出)。F の測定時間は、ピーク位置 50s、バックグラウンド位置 20s に設定して行った。上記の分析により得られた測定値から、以下の手順に従って黒雲母の化学組成式を決定した。

(1) EMPA による黒雲母の分析値から、 $12(O, OH, F, Cl)$ に基づいて各元素のイオン数を算出(この時、定量分析値の 100% に満たない差は、 H_2O とした)。

(2) (1) の結果、陰イオン電荷 ≥ 22 となった場合、以下の手順を適用する。

(a) 求めた陽イオン数の M 席 ≤ 3 となった場合
(1) で求められたイオン数をそのまま用いる。(方法①)

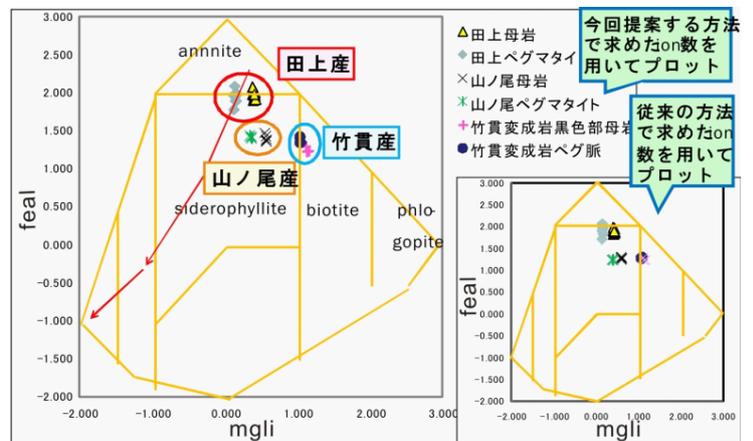
(b) 求めた陽イオン数の M 席 > 3 となった場合
(1) で求められた結果(全鉄を Fe^{2+} として分析)と、EMPA のオフラインを用いて全鉄を 3 価として再計算し、(1) と同様の方法でイオン数を計算

した数値を勘案して、M 席 ≤ 3 となるように、全鉄を Fe^{2+} と Fe^{3+} に割り振って組成式を合成する。(方法②)

(3) (1) の結果、陰イオン電荷 < 22 となった場合は、陰イオン電荷 = 22 (理想値) と仮定して計算する(この時、OH は A 席のイオン数が 2 となるように設定する)。その後、以上の結果と、EMPA のオフラインを用いて全鉄を 3 価として再計算し、陰イオン電荷 = 22 (理想値) として計算されたイオン数を勘案して、測定値の全 wt% ができるだけ 100% に近づくように合成する。(方法③)

測定した試料に、従来の計算方法と今回用いた計算方法を適用(方法③)して両結果を比較すると、今回の計算方法を適用した結果の方が M 席及び I 席の空孔は増加したものの、雲母族の結晶化学 (Fleet & Howie, 2003) の視点からは、trioctahedral 型と dioctahedral 型の間接型の雲母と言える。また、空孔が多くなった原因は、EMPA で検出不可の元素や分子 (Li など) の影響も考えられるが、従来の方法では見積もられていなかった三価鉄を定量的に誘導することができた。

従来の方法と今回の新しい計算方法で決定した原子数を用いて、Tischendorf et al. (2004) の K-雲母を分類するダイアグラムにプロット(全データにおいて、Li は測定できていないので 0 と仮定する)したところ、各産地の鉱物種の同定は、ほぼ同じであることが示された。また、結晶化学的に、今回の方法で計算された原子数を検討した結果、空孔を含む複合イオン置換が成り立つことが証明され、空孔の整合性が立証された。さらに、黒雲母と角閃石の Fe^{3+}/Fe^{2+} は、磁鉄鉱系列の花崗岩で高くなる (e.g. 周藤 & 牛来, 1997) ことから、 Fe^{3+} と空孔とも多い山ノ尾産黒雲母は、特に母岩の花崗岩は磁鉄鉱系列の花崗岩であることが示唆された。



図：K-雲母の分類 (Tischendorf et al., 2004)

次回のお知らせ

日時：6月8日(水) 18時より
発表者：出村先生 (会津教育大学)

連絡先

清水 恒子 (岩石学 D2)
hisa_s@geol.tsukuba.ac.jp
上松 佐知子 (生物圏変遷科学)
agematsu@geol.tsukuba.ac.jp