

EMPA分析を用いた黒雲母の化学組成式:結晶化学と成因的意義 Chemical formula of biotite deduced on the base of EMPA-WDS data:Crystal chemistry and genetic significance

花田 遥平^{1*}, 木股三善², 西田憲正³, 清水雅浩², 越後拓也⁴, 中野聡志⁵

Yohei Hanada^{1*}, Mitsuyoshi Kimata², Norimasa Nishida³, Masahiro Shimizu², Takuya Echigo⁴, Satoshi Nakano⁵

¹筑波大・地球科学, ²筑波大・地球進化, ³筑波大・研究基盤総合セ, ⁴JIRCAS, ⁵滋賀大・教育

¹Earth, Evolution, Sci., Univ., Tsukuba, ²Earth, Evolution, Sci., Univ., Tsukuba, ³RFCST, Univ., Tsukuba, ⁴JIRCAS, ⁵Edu., Shiga Univ.

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 $IM_{2-3} \quad 1-0T_4O_{10}A_2$ (I:Cs,K,Na,NH,Rb,Ba,Ca, M:Li,Fe(2+,3+),Mg,Mn,Zn,Al,Cr,V,Ti, ;空孔, T:Be,Al,B,Fe(3+),Si, A:Cl,F,OH,O,S) である。その組成式は複雑な為、T席以外の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。雲母族鉱物の組成式はFoster(1960)やRimsaite(1970)の方法で立てるのが一般的であるが、EMPAによる測定値のみを使用して、雲母族鉱物の化学組成式を検討した例はない。本発表では、EMPAの測定結果を用いて、雲母族の代表例である黒雲母の化学組成式を立てる方法を検討し、その結晶化学及び成因的意義を考察する。

分析試料には、滋賀県の田上花崗岩中の黒雲母と、田上花崗岩に産出するペグマタイトの漸移帯の黒雲母を使用した。EMPAは、筑波大学研究基盤総合センター分析部門の、日本電子社JEOL-8530を使用した。測定条件は、加速電圧15kV、電流20nA、ビーム径5μmで行った。定量分析で測定した元素は、定性分析で検出された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。上記の測定により得られた分析値から、以下の手順に従って黒雲母の化学組成式を計算した。

(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、H₂O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。

(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 Fe²⁺ として分析)と、EMPA のオフラインを用いて全鉄を 3 価として再計算し直し、

(1) と同様の方法でイオン数を計算したものを勘案して、M 席 3 となるように、Fe²⁺ と Fe³⁺ を割り振って合成する。

(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 価として再計算し直し、陰イオン電荷 = 22(理想値)としてイオン数を計算したものを勘案して、測定値の wt% が 100 % になるように合成する。

上記の方法を、既述した花崗岩中の黒雲母に適用して、手順(3)まで検討を行い、化学組成式を立てたところ、代表的な結果は $(K_{0.865}Na_{0.007} \quad 0.128)(Al_{0.012}Fe^{2+} \quad 0.955Fe^{3+} \quad 0.957Mg_{0.414}Mn_{0.050}Ti_{0.169} \quad 0.443)(Si_{2.706}Al_{1.294})O_{10}F_{0.228}Cl_{0.015}(OH)_{1.757}$ となった(XRDの同定により、ポリタイプは1M)。この組成式はI席とM席に空孔が多く、黒雲母の理想値に適合しないが、黒雲母の結晶化学(Fleet & Howie, 2003)を参照すると、この構造の限界式と言える。空孔が多くなった原因は、EMPAで検出不可能な元素や分子(Li, H₃O⁺ など)の存在も考えられる。一方、ペグマタイトの漸移帯に産する黒雲母は、手順(2)-(a)までの検討を行い、化学組成式を立てた代表的な結果は $(K_{0.937}Na_{0.003} \quad 0.060)(Al_{0.349}Fe^{2+} \quad 2.000Mg_{0.436}Mn_{0.041}Ti_{0.127} \quad 0.047)(Si_{2.902}Al_{1.098})O_{10.353}F_{0.424}Cl_{0.020}(OH)_{1.203}$ となった(ポリタイプは1M)。母岩中の黒雲母と比較して、ペグマタイトの漸移帯中の黒雲母はSiやFの含有量が多いことから、珪酸塩とハロゲンに富んだ流体から晶出したと考えられる。Fは、マグマ分化の最末期に濃集することが知られているため(Fuge 1977)、以上の違いは、ペグマタイトが花崗岩体の形成の末期に生成されたもので、より分化が進んだマグマから黒雲母が生成されたことに整合的である。

さらに今回の方法を生成場の異なる、南インドのKerala Khondalite帯のペグマタイトと泥質グラニュライトに産する黒雲母(Cesare et al. 2008)に適用し、本研究における化学組成式計算法の妥当性を検証した。Cesare et al.(2008)では、EMPAと、メスパウアーメスパウアー分光法によるFe²⁺/Fe³⁺比の分析、SIMSによるH₂Oの定量分析を行った。全測定値に基づく、このペグマタイト産の黒雲母の組成式は、 $(K_{0.949}Na_{0.049}Ca_{0.001})(Al_{0.160}Fe^{2+} \quad 1.220Fe^{3+} \quad 0.038Mg_{1.167}Mn_{0.003}Ti_{0.314} \quad 0.066)(Si_{2.802}Al_{1.198})O_{10.51}F_{0.457}Cl_{0.162}(OH)_{0.870}$ である。これに対し、今回の方法を適用したところ(EMPAの測定値のみ使用)、組成式は $(K_{0.932}Na_{0.048}Ca_{0.001} \quad 0.199)(Al_{0.087}Fe^{2+} \quad 1.235Mg_{1.138}Mn_{0.003}Ti_{0.326} \quad 0.212)(Si_{2.753}Al_{1.247})O_{10.51}F_{0.457}Cl_{0.162}(OH)_{0.8}$ となった。両組成式の違いはM席の空孔で0.146の誤差で、これに対し、同様にグラニュライト中の黒雲母を用いて比

較したところ、M 席の空孔の誤差は僅か 0.003 であった。

本発表では、今回の組成式の設定方法の有効性とその結晶化学及び成因的意義を説明する。

キーワード: 黒雲母, 化学組成式, EMPA, 陰イオン電荷, 分類, 生成場

Keywords: biotite, chemical formula, EMPA, anion charge, classification, genetic place