雲母粘土鉱物の X 線底面反射パターン, 特に含 NH_4 雲母鉱物の特徴について

東 正治 (高知大学理学部地学教室, 高知市朝倉)

X-ray basal reflections of mica clay minerals,
with special reference to characteristic features
of ammonium-bearing mica minerals

Shoji Higashi; *Department of Geology,*
Kochi University, Kochi

Abstract

X-ray basal reflections of ammonium-bearing mica clay minerals found in the Tobe pottery stones of Ehime Prefecture have been examined in comparison with those of usual potassium mica clay minerals. Both the two mica clay minerals comprise mica and mica/montmorillonite interstratified minerals. The minerals with ammonium are characterized by larger basal reflection spacings and stronger first basal reflections than those of potassium mica minerals, which can be attributed to the interlayering of ammonium ions in place of potassium ions. The differences in basal reflections between the two mica clay minerals are well represented in $I(10\text{ \AA})-I(5\text{ \AA})-I(3.3\text{ \AA})$ and W_1-W_2 (peak widths of about $10\text{ \AA}$ and $5\text{ \AA}$ reflections) diagrams.

1. はじめに

筆者は愛媛県砥部地域の陶石鉱床に NH_4 (アンモニウムイオン) を含む雲母鉱物を見だし, その鉱物学的性質が K (カリウムイオン) を主たる層間イオンとする通常の雲母鉱物とは異なることを明らかにした (東, 1977; Higashi, 1978)。中国地方の 2, 3 のロウ石鉱床に含 NH_4 雲母鉱物が産することは Yamamoto (1967) によって既に報告されており, また砥部陶石以外にもこの種の雲母鉱物を含む陶石が本邦には存在するようである (金岡, 1976)。

NH_4 の有無は赤外吸収スペクトルの $3400-2800\text{ cm}^{-1}$ 間および 1430 cm^{-1} 付近にあらわれる特徴的な吸収バンド (Vedder, 1965) や Kjeldahl 蒸留法による NH_3 の化学分析で確かめることができる。一方, 雲母の層間 K が NH_4 に置換されると底面間隔が

Table 1. Localities and interlayer compositions of analysed samples

Specimens No.	Localities	Interlayer Compositions*			
		K	Na	Ca	NH ₄
1	Hanaoka (Matsumine)	0.83	0.01	0.02	—
2	Hanaoka (Matsumine)	0.82	0.03	0.01	—
3	Shakanai (No.1)	0.75	0.05	0.01	—
4	Ikuno	0.68	0.06	0.00	—
5	Hazami (Mimatayama)	0.71	0.02	0.00	—
6	Kosaka (Uwamuki)	0.69	0.10	0.01	—
7	Hattori (Motoyama)	0.68	0.08	0.00	—
8	Kosaka (Uwamuki)	0.65	0.12	0.02	—
9	Hanaoka (Matsumine)	0.68	0.04	0.03	—
10	Tobe (Kawanobori)	0.60	0.01	0.00	0.16
11	Tobe (Kawanobori)	0.57	0.02	0.00	0.22
12	Tobe (Ohgidani)	0.35	0.01	0.00	0.38
13	Tobe (Ohgidani)	0.39	0.00	0.00	0.33
14	Tobe (Mitsuho)	0.54	0.06	0.00	0.20
15	Tobe (Ohgidani)	0.33	0.00	0.00	0.33
16	Tobe (Ohgidani)	0.44	0.01	0.00	0.24

* Numbers of cations per O₁₀(OH)₂.

わずかに広がるとともに底面反射強度比も変化するので、NH₄の存在はこれらX線のな性質にも反映される (Higashi, 1978)。本稿では、NH₄を含まない通常の雲母鉱物と含 NH₄ 雲母鉱物の底面反射パターンを比較することにより含 NH₄タイプの特徴を明らかにする。

2. 試料および実験

実験に用いた試料は通常の K 雲母鉱物 9 試料と砥部産の含 NH₄ 雲母鉱物 7 試料である。前者のうち 6 試料は秋田県北鹿地域の黒鉱鉱床変質帯に産するもの (Higashi, 1974; 東・白水, 1975) であり、ほかに兵庫県生野鉱山銅-石英脈中の 1 試料と石川県服部部陶石および長崎県波佐見陶石中の 2 試料を含む。これらの層間イオン組成 (O₁₀(OH)₂ を基準とした時の陽イオン数) は産地とともに Table 1 に示した。

水箆法で 2 μ あるいは 1 μ 以下のフラクシオンを採取することにより、ほとんど純粋な試料が得られたので、スライドガラスに塗布した定方位試料を用いて、底面反射パターンを調べた。測定は東芝ディフラクトメーターにより、Cu-Kα, 30 kV, 10mA, GMカウンター, 時定数 2 sec, スリット系 1°-0.4 mm-1°, 記録紙速度 10 mm/min, 走査速度 1°/min の条件で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に示したように、これら雲母鉱物の1次 (10 Å), 2次 (5 Å) および3次 (3.3 Å) の底面反射それぞれについて、ピークの位置- d 値 (d_1, d_2, d_3), ピークの $\frac{1}{2}$ の高さにおける幅すなわち半価幅 (w_1, w_2, w_3), ピークの高さ (h_1, h_2, h_3) を求め、結果を Table 2 にまとめた。試料は NH_4 を含まないタイプ (Nos. 1-9) と含むタイプ (Nos. 10-16) に分け、それぞれを w_1 が大きくなる順序に並べた。この順序は d_1 の値および Table 1 の層間イオン組成から明らかなように、膨潤層 (モンモリロナイト) が多くなる順序に対応している。

合成 NH_4 -muscovite の回折データ (Eugster and Munoz, 1966) や 砥部産含 NH_4 雲母鉱物の回折データおよび構造因子計算の結果 (Higashi, 1978) をまとめて NH_4

Fig. 1. X-ray basal reflection pattern of mica clay mineral in natural state (specimen No. 15).

Table 2. Basal reflection data for analysed samples

Specimens No.	Peak positions (Å)			Peak widths (°)			Peak heights (mm)		
	d_1	d_2	d_3	w_1	w_2	w_3	h_1	h_2	h_3
1	10.0	5.00	3.33	0.40	0.30	0.30	200	105	170
2	10.05	5.00	3.33	0.40	0.30	0.35	180	110	165
3	10.05	5.00	3.33	0.45	0.30	0.35	185	140	155
4	10.1	5.00	3.32	0.60	0.50	0.55	180	110	140
5	10.0 (10.3)	5.01	3.33	0.65	0.40	0.50	180	150	170
6	10.05 (10.5)	5.01	3.33 (3.29)	0.70	0.35	0.65	145	140	130
7	10.05 (10.4)	5.00	3.32 (3.30)	0.95	0.40	0.60	160	135	145
8	10.3	5.01	3.31	1.00	0.55	0.90	130	115	125
9	10.7	5.01	3.29	1.40	0.60	1.05	175	190	160
10	10.05 (10.4)	5.01 (5.07)	3.33 (3.35)	0.50	0.45	0.35	210	100	125
11	10.2	5.05	3.34	0.80	0.85	0.80	205	90	120
12	10.4	5.08	3.36	1.00	0.70	1.00	170	75	55
13	10.5	5.07	3.35	1.05	0.75	1.05	190	90	70
14	10.5	5.06	3.34	1.10	0.90	0.85	165	55	75
15	10.9	5.08	3.31	1.40	0.85	1.40	185	95	80
16	11.1	5.07	3.29	1.45	0.80	1.20	170	85	70

d -values in parentheses are those of shoulder peaks.

を含む雲母の特徴を模式的に示すと、Fig. 2 のようになる。すなわち、雲母の層間Kが NH_4 によって置換されると底面間隔が拡がり、また、1次反射の強度が相対的に強くなる。Table 2 に示した回折データにこれらの特徴を認めることができるので、次の2, 3のダイアグラムを作成して検討した。

Fig. 3 は $I(10\text{Å}) - I(5\text{Å}) - I(3.3\text{Å})$ 三角ダイアグラムであり、ピークの高さを強度とした時の3つの反射の強度比を示す。図中のKとAはそれぞれ muscovite と NH_4 -muscovite の計算で求めた強度比 (Fig. 2 の a と c に対応) を示す。白丸で示した含 NH_4 雲母鉱物がAに近くプロットされ、黒丸で示したK雲母鉱物とは強度比が明らかに異なることを示している。なお、K雲母鉱物にはモンモリロナイト成分量の増加に伴って5Å反射が相対的に強くなる傾向を認めることができるが、含 NH_4 雲母鉱物の場合はあまりはっきりしない。Fig. 4 にはピークの面積 ($w \times h$) を強度とした時の結果を示した。この場合にはFig. 3にくらべて、含 NH_4 雲母鉱物およびK雲母鉱物ともに5Å反射強度が相対的に弱くあらわれ、またそれぞれの分布範囲も狭くなるが、強度比を使って両者が区別できることはFig. 3の結果と同じである。

一方、 NH_4 を含むとK雲母より底面間隔が大きくなる特徴は d 値によくあらわれている。Table 2 から明らかなように、含 NH_4 雲母鉱物の d 値は1次、2次および3次反射のすべてにわたってK雲母鉱物にくらべて大きくなっており、特に2次(5 Å)反射が特徴的である。すなわちK雲母鉱物の5.00~5.01 Åにくらべて、含 NH_4 雲母鉱物では5.05~5.08 Åと大きい。(No. 10 は10.05 Å鉱物と10.4 Å鉱物の混合物であり、前者には NH_4 が含まれていない可能性がある。) これら2つのタイプの雲母鉱物には半価幅の違いも認められる。 w_1 と w_2 をFig. 5の W_1 - W_2 ダイアグラムにプロットした。K雲母鉱物の半価幅についてはShirozu and Higashi (1972) によって詳しく検討されており、今回の試料についても同様の結果、つまりモンモリロナイト成分量の増加に伴って w_2 はあまり変わらないが w_1 が著しく大きくなる傾向が認められた。含 NH_4 タイプの場合もモンモリロナイト成分量に対する変化の傾向は同じであるが、この場合は前者にくらべて w_2 の値が明らかに大きい。この差異も上述の底面

Fig. 2. Diagrammatic representation of basal reflection patterns of dioctahedral micas with various interlayer compositions. a. Muscovite ($\text{K}_{1.0}$) b. Ammonium-bearing muscovite ($\text{K}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.5}$) c. Ammonium-muscovite ($(\text{NH}_4)_{1.0}$).

Fig. 3. $I(10 \text{ Å})$ – $I(5 \text{ Å})$ – $I(3.3 \text{ Å})$ plots for analysed samples. Peak height intensity data are used. K and A indicate calculated intensities of muscovite and ammonium-muscovite, respectively. Numbers are the same as in Tables 1 and 2. ●potassium mica minerals; ○ammonium-bearing mica minerals.

Fig. 4. $I(10 \text{ Å})$ – $I(5 \text{ Å})$ – $I(3.3 \text{ Å})$ plots for analysed samples. Integrated intensity data are used. Symbols and numbers are the same as in Fig. 3.

間隔の差異を反映すると考えられる。K雲母鉱物の場合は雲母層（ 10.0 Å ）の2次反射とモンモリロナイト層（ 15.0 Å ）の3次反射が重なりあうのでシャープな反射になると解釈されるのに対し、含 NH_4 雲母鉱物の場合には d_2 の値（ $5.05 \sim 5.08 \text{ Å}$ ）から明らかのようにモンモリロナイト層の3次反射と重ならなくなり、したがって比較的ブロードになると解釈されるからである。しかしながら、No. 4 と No. 11（2試料

は何れもモンモリロナイト成分が少なく、5%ぐらいと考えられる)をくらべてわかるように、含 NH_4 タイプの場合は w_1 , w_2 , w_3 の何れも大きい傾向にある。この性質は NH_4 含有量を異にする雲母鉱物の混合物(No. 10のようにK雲母鉱物と含 NH_4 雲母鉱物の混合物の場合もありうる)と解することもできるし、あるいはparticle sizeを含めた結晶度の違い(含 NH_4 タイプの方がsizeが小さい)を示唆するものかもしれない。この点に関しては今後の検討を要する。いずれにしても、K雲母鉱物の場合は 45° の線(点線で示した)からの距離とモンモリロナイト成分量とを関係づけることができた(Shirozu and Higashi, 1972)が、これをそのまま今回の含 NH_4 雲母鉱物にあてはめることはできない。同様の線を求めるとすれば、実線で示したような傾斜のゆるい線になるであろう。この点についてもさらにデータをふやして検討する必要がある。

以上含 NH_4 雲母鉱物と NH_4 を含まない通常のK雲母鉱物の底面反射パターンを比較して、両者には d 値、半価幅および強度比において差異が認められ、これらを使

Fig. 5. W_1 - W_2 plots for analysed samples. Symbols and numbers are the same as in Fig. 3.

って区別できることが判った。

謝辞 本研究を進めるにあたり、九州大学白水晴雄教授には貴重な試料の御恵与と有益な御助言をいただいた。また、高知大学石津庸徳・松田栄二両氏には試料採集と実験に御協力をいただいた。ここに明記して上記の方々に御礼申し上げる。なお、この研究に要した費用の一部に文部省科学研究費を使用した。

文 献

- 1) Eugster, H. P. and Munoz, J. (1966) *Sci.* **151**, 683.
 - 2) 金岡繁人 (1976) 第20回粘土科学討論会要旨集, 44.
 - 3) Higashi, S. (1974) *Clay Sci.*, **4**, 243.
 - 4) 東 正治 (1977) 第21回粘土科学討論会要旨集, 35.
 - 5) Higashi, S. (1978) *Miner. Journ.*, **9**, 16.
 - 6) 東 正治、白水晴雄 (1975) 粘土科学, **15**, 78.
 - 7) Shirozu, H. and Higashi, S. (1972) *Clay Sci.*, **4**, 137.
 - 8) Vedder, W. (1965) *Geochim. Cosmochim. Acta.* **29**, 221.
 - 9) Yamamoto, T. (1967) *Miner. Journ.*, **5**, 77.
- (1978, 11, 30 受理)