天草陶石中の粘土鉱物について

中川昌治*・白水晴雄*

On Clay Minerals in Amakusa Pottery Stone

Masaharu NAKAGAWA* and Haruo SHIROZU*

Abstract

Clay mineralogical studies are made for the Amakusa pottery stones, which are composed mainly of quartz, sericites, and kaolinite. Dickite is found as a constituent kaolin mineral in the Sarayama vein. Tosudite occurs in the marginal zones of the vein. Four sericite minerals (hydrothermal dioctahedral mica clay minerals) are recognized: coarse-grained $2M_1$ mica, coarse-grained $1M$ mica, irregularly interstratified $1M$ mica/smectite with small amounts of smectite layers, and rectorite.

Electron microprobe analyses show that the coarse-grained $2M_1$ and $1M$ micas often form banded intergrowths of flakes with a trend that the $2M_1$ mica occupies inner part. The $2M_1$ mica has tetrahedral and interlayer cations close to those of ideal muscovite although small amounts of octahedral Fe and interlayer Na are contained. The $1M$ mica and the irregularly interstratified $1M$ mica/smectite have less tetrahedral Al and interlayer populations, and the amounts of octahedral Fe and interlayer Na are very small.

1. 緒 言

天草陶石は我が国で最も重要な、可塑性に優れた高品質の陶磁器原料であり、研究も古くから行われている。主成分粘土鉱物としては、 $2M_1$ と $1M$ のセリサイトやカオリナイトが知られており、2八面体雲母/スメクタイト不規則混合層鉱物、レクトライト、トスダイト等も見出されている^{2,6,8,10,11,15,16,17,18}。

このたび、天草陶石の構成粘土鉱物について、X線粉末法、EPMA、偏光顕微鏡などによる検討を行った。その結果、皿山脈のセリサイトについて、ポリタイプ、化学組成、混合層組成、粒度などの間に密接な関係を見出したので、概要を報告したい。

2. 天草陶石鉱床と構成鉱物の概要

天草陶石鉱床は、熊本県天草下島西部に分布し、海岸線に沿って北々東から南々西に伸びる海岸脈・村山脈、それらの東方に北々西から南々東に伸びる皿山脈・髻の水脈など数条の陶石脈に大別される。上部白亜系または古第三系の堆積岩中に貫入した流紋岩脈が、熱水変質あるいは初生変質により陶石化したとされている^{10,17,18}。これらの陶石脈の中で、皿山脈が品質・規模ともに最も優れており、古くから有田焼の原料として採掘された本来の天草陶石である。北から南へ向かって、十星、伊口山、矢代倉、川端山、鷹の巣、伝兵衛木場、合通などの採掘場(鉱体)がある。

1985年11月8日受理

* 九州大学理学部地質学教室

Department of Geology, Faculty of Science, Kyushu University. 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812.

天草陶石の主成分鉱物は石英、セリサイトおよびカオリン鉱物である。低品位鉱石には、長石、菱鉄鉱、方解石、黄鉄鉱、褐鉄鉱などが含まれており、堆積岩との境界に近い陶石脈周縁部では斜長石の残存率が高い。また、陶石脈周辺の堆積岩も弱変質しており、セリサイト質混合層鉱物やカオリン鉱物が生じている。

皿山脈の鉱石は、偏光顕微鏡下では、全体に数十 μm 大の石英粒子がモザイク状に集合し、その間隙に、20 μm から100 μm を超える葉片状のセリサイト、数 μm 以下の細かいセリサイト、10 μm 程度のカオリン鉱物がほぼ均等に分布している。カオリン鉱物は集合して団塊をつくっていることも多い。矢代倉および伊口山鉱体では、それぞれ、ディッカイトおよび良結晶質カオリナイトより成る幅1mm以下の細脈が多く見出された。カオリン鉱物を含む陶石では、カオリナイトを含むものと、カオリナイトおよびディッカイトの両方を含むものがある。ディッカイトは矢代倉鉱体に最も多く、皿山脈南端の合通鉱体ではカオリナイトのみとなる。合通ではまた斜長石の残存率が高い。

皿山脈のセリサイトは一般に10Å X線底面反射は高角度側がシャープで、低角度側に尾を引いた非対称ピークである。また、002反射の半価幅(W_2)に比べて001反射の半価幅(W_1)が大きい(Fig. 1)¹⁴⁾。これらは後述のように、少量のスメクタイト層を含んだ不規則混合層鉱物が含まれるためである。また、多くの場合にレクトライト(2八面体雲母/スメクタイト1:1規則混合層鉱物)とトスダイト(ドンバサイト/スメクタイト1:1規則混合層鉱物)が少量含まれている。脈の南北両端部よりも中心部に雲母/スメクタイト不規則混合層鉱物およびレクトライトが多く、伝兵衛木場鉱体で最も多い。トスダイトは、南北両端部、合通および十星鉱体に多く、一般に陶石脈の周縁部に多い。鬢の水脈にも雲母/スメクタイト不規則混合層鉱物やトスダイトが含まれている。

海岸脈と村山脈の鉱石は皿山脈に比べ堅硬で、セリサイトやカオリン鉱物の他に斜長石やカリ長石を含んでいることが多く、炭酸塩鉱物、黄鉄鉱、スメクタイト、石膏などが含まれている部分もある。カオリン鉱物はカオリナイトのみであり、セリサイトは混合層でない2八面体雲母が大部分を占めている(Fig. 1)。雲母/スメクタイト不規則混合層鉱物は南部や中央部で少量含まれるが、北部ではほ

Fig. 1 W_1 - W_2 (peak widths of 10Å and 5Å reflections) plots for sericites in Amakusa pottery stones.

とんど認められない。顕微鏡下ではセリサイトは比較的粗粒である。レクトライトやトスダイトはほとんど認められない。村山脈北端部の陶石には、 $2M_2$ 型の雲母が極少量見出される。

3. 皿山脈のセリサイトの鉱物学的性質

前述したように、皿山脈の陶石中のセリサイトには数 μm 以下の微粒のものと数十 μm に達する粗粒のものとがあり (Fig. 3-1), X 線粉末パターンではスメクタイト層を含んだ混合層鉱物が認められる。また、ポリタイプは $2M_1$ と $1M$ が混じっており、粗粒のものが $2M_1$ で、微粒のものが $1M$ であるという報告もある⁸⁾。これらのことから、皿山脈陶石中のセリサイトの粒度、ポリタイプ、混合層組成、化学組成の詳しい検討を行なった。

3-1. 粒度、ポリタイプ、混合層組成

陶石を粗砕し、超音波分散後、沈降法により粒径分別した後、X 線分析を行った。一例として Fig. 2 に、伝兵衛木場 1 等鉱 (De-1) の粒度毎の、グリセロール処理後の定方位試料、処理前の定方位試料ならびに不定方位試料の回折パターンを示す。カオリン鉱物は $2-5\mu\text{m}$ の部分に最も多く、 $29\text{\AA}$ および $14.5\text{\AA}$ に回折線を示すトスダイトは $0.2-2\mu\text{m}$ の部分に多い。 $26\text{\AA}$ および $12.5\text{\AA}$ に回折線を示すレクトライトは $0.5\mu\text{m}$ 以下に最も多い。

セリサイトの $10\text{\AA}$ 反射は粒度が小さい方がピークの d 値は大きく、 $5\text{\AA}$ 反射に比べてよりブロードで、低角度側へ著しく尾を引いている。また、グリセロール処理により $10\text{\AA}$ ピークの d 値はやや小さくなるが、粒度が小さい方がこの変化が大きい。従って、少量のスメクタイト層を含んだ雲母/スメクタイト不規則混合層鉱物は粒度の小さい部分に多いことがわかる。ポリタイプは $0.5\mu\text{m}$ 以下では主に $1M$ であるが、粗粒になると $2M_1$ が増える。試料によっては雲母/スメクタイト不規則混合層鉱物が少ない粗粒部分にのみ $2M_1$ が見られることもある。従って、 $2M_1$ は混合層鉱物ではなく、一方、少量のスメクタイト層を含んだ不規則混合層鉱物は $1M$ のパターンを示すと考えられる。また、混合層鉱物でない粗粒のセリサイトで $1M$ を主とするものも見出される。

沈降法による粒径分別では、粒度の小さい部分にも粗粒セリサイトの破片が、また粒度の大きな部分にも微粒セリサイトが凝集して含まれている可能性がある。これらのことも考慮して顕微鏡下で見られる組織と比較すると、数 μm 以下の微粒セリサイトは、 $1M$ の 2 八面体雲母/スメクタイト不規則混合層鉱物およびレクトライトであり、数十 μm に達する粗粒のセリサイトは、 $2M_1$ 雲母および $1M$ 雲母であると考えられる。

3-2. 化学組成

陶石を有機樹脂で充填成形した研磨試料を作製し、粗粒セリサイトの化学組成を、九州大学教養部の日本電子 JSM-35CFII と LINK 社 EDS (860-2-500) から構成される EPMA により検討した。定量分析は進野・石田¹²⁾の方法により、 $1-2\mu\text{m}$ 四方の領域を 100 秒間計測して行った。また、沈降法により採取した粘土分をガラス板に塗布して平滑な面を作り、化学組成を求めた。

多くの場合に、組成像 (Fig. 3-2) には 1 つのセリサイト葉片上で明部と暗部が縞状に見られる。明部と暗部の中でも多少組成が変動するが、全体として化学組成的にほぼ明暗 2 種類に分かれるので、それぞれの平均組成を Table 1 に De-1-A および B として示す。陽イオン数は酸素数を 11 として計算した。皿山脈の多くの鉱石を通じて、組成像で明るく見える部分 (A) は四面体 Al と層荷電が白雲母の理想値に近く、少量の Fe および Na を含んでいる。組成像でやや暗い部分 (B) は四面体 Al、層荷電ともに A より少なく、Na, Fe も非常に少ない。これらの変動はパラゴナイトおよびセラドナイト成分の固溶割合の変動によると見ることができる。

これらの粗粒セリサイトと共存している微粒のセリサイトの化学組成を知るために、沈降法による $0.2-0.5\mu\text{m}$ の粘土分 (Fig. 2) を分析し、Table 1 に De-1-C として示した。この場合は B よりもさら

Fig. 3 (1) Photomicrograph of typical ore in Sarayama vein (De-1) under crossed nicols.

(2) Back-scattered electron image of coarse-grained sericites (De-1).

A: $2M_1$ mica. B: $1M$ mica.

Table 1 Cation compositions of sericites in Amakusa pottery stones.

Sample	A	De - 1 B	C	De - 3
Tetrahedral				
Si	3.031	3.226	3.244	3.287
Al	0.969	0.774	0.756	0.713
Octahedral				
Ti	0.003	0.002	0.002	0.003
Al	1.897	1.933	1.957	1.878
Fe*	0.136	0.053	0.036	0.107
Mg	0.005	0.013	0.013	0.021
Mn	0.003	0.002	0.003	0.002
Sum	2.044	2.003	2.011	2.011
Interlayer				
Ca	0.000	0.002	0.020	0.001
Na	0.132	0.016	0.014	0.009
K	0.850	0.814	0.720	0.800
Charge	0.982	0.834	0.774	0.811

*: total Fe as Fe^{2+}

De-1: Denbekoba first grade ore

A: coarse-grained $2M_1$ mica

B: coarse-grained $1M$ mica

C: fine-grained $1M$ mica/smectite ($0.2-0.5\mu m$)

De-3: Denbekoba second grade ore ($1M$ mica)

に四面体 Al が少なく、層荷電が低い。Fe と Na は非常に少なく、Ca が少量含まれている。この Ca は混合層として含まれるスメクタイト層の層間成分として含まれていると考えられる。

試料 De-3 (Table 1) は陶石脈周縁部の鉱石であって、陶石脈中心部のもの (De-1) に比べて粗粒セリサイトは粒径が小さく、ポリタイプは 1M である。De-1 に比べてセラドナイト成分を多く含むが、ほぼ均質で、四面体および層間陽イオン組成は De-1 の B に近似している。また、De-1 の主として 1M 型のセリサイト質混合層鉱物から成る粘土の組成 (C) も B に類似する。従って、X 線回折実験で認められた $2M_1$ と 1M の粗粒セリサイトは、それぞれ A と B に対応していると結論される。

4. 考 察

これまでに天草陶石が陶磁器原料として優れている種々の性質があげられているが^{2,8,15)}、中でも皿山脈の陶石は可塑性および粉碎のし易さにおいて優れているとされる。皿山脈のセリサイトは少量のスメクタイト層を含んだ雲母／スメクタイト不規則混合層鉱物およびレクトライトを相当量含んでいるのが特徴である。これらの微粒のセリサイト質混合層鉱物が鉱石中にほぼ均等に含まれており、可塑性および粉碎のし易さに寄与していると考えられる。

$2M_1$ と 1M のポリタイプが縞状の連晶をつくっている粗粒セリサイトの葉片では、一般に $2M_1$ が中心部にあり、1M が外側にある (Fig. 3-2)。合成実験では、 $2M_1$ は 1M より高温で生成することが知られている^{19,20)}。従って、皿山脈陶石中の種々のセリサイトは、温度の低下とともに $2M_1$ 粗粒 → 1M 粗粒 → 1M 微粒の順序で生成する過程で、後期の 1M タイプにスメクタイト成分が含まれて、混合層鉱物を形成するようになったものと考えられる。

熱水性 2 八面体雲母鉱物の化学組成について、一般に、 $2M_1$ は比較的白雲母の理想値に近いのに対して、1M ではセラドナイト成分の固溶により Fe と Mg の量が多くなることが知られている^{4,5)}。黒鉱鉱床変質帯では、熱水活動の中心に近く産する $2M_1$ セリサイトは白雲母に近い性質を示すが、離れると 1M が多くなり、八面体 Mg と Fe が増える¹³⁾。天草陶石では、ポリタイプと八面体組成の関係はこれらと逆で、 $2M_1$ に Fe が多く、1M に Fe が少ない。1M セリサイトだけについていえば、皿山脈中心部の試料 (De-1) よりも周縁部の試料 (De-3) に、黒鉱鉱床変質帯と同様に、四面体 Al が減少し、八面体 Fe が増加している。しかし、Mg と Fe の絶対量は非常に少ない。一方、 $2M_1$ セリサイト (De-1-A) の化学組成は花崗岩やペグマタイト中の白雲母のそれ^{1,3,7,9)}に近い点が注目される。これらの成因的問題についてはさらに検討が必要である。

謝 辞

本研究では熊本県工業試験場の林 文男氏、永田正典氏、長崎県窯業試験場の関 秀哉氏、上田陶石の植村良雄氏、松本 茂氏、木山陶石の林 清治氏、長田賢二氏、共立窯業原料の福田継雄氏、高知大学の東 正治助教授、熊本大学の尾崎正陽助教授、九州大学の石田清隆氏等に多くの御援助をいただいた。記して深く謝意を表す。

文 献

- 1) Guidotti, C. V.: Amer. Miner. **63**, 750 (1978).
- 2) 浜野健也: 天草陶石の特徴と業界診断報告に関連して, 1, 熊本県中小企業総合指導所 (1974).
- 3) Harris, N. B. W.: Contr. Miner. Petrol. **45**, 215 (1974).
- 4) Higashi, S.: Clay Sci. **4**, 243 (1974).
- 5) Higashi, S.: Mem. Fac. Sci. Kochi Univ., ser. E **1**, 1 (1980).
- 6) 金岡繁人: 須藤俊男教授退官記念論文集, 34 (1975).

- 7) Miller, C. F., Stoddard, E. F., Bradfish, L. J. and Dollase, W. A. : *Canad. Miner.* **19**, 25 (1981).
- 8) 中川善兵衛・浜野健也・武司秀夫・宇野泰章 : *粘土科学* **22**, 179 (1982).
- 9) Neiva, A. M. R. : *Chem. Geol.* **16**, 153 (1975).
- 10) 尾崎正陽・渡辺 隆・福成治賀子 : *岩鉱* **70**, 33 (1975).
- 11) 関 秀哉 : 低品位天草陶石の利用に関する研究. 中小企業庁, 33 (1975).
- 12) 進野 勇・石田清隆 : *九大教養地研報* **23**, 25 (1983).
- 13) 白水晴雄・橋口博宣・本多朔郎 : *鉱山地質* **24**, 415 (1974).
- 14) Shirozu, H. and Higashi, S. : *Clay Sci.* **4**, 137 (1972).
- 15) Takeshi, H. and Shiraki, Y. : *The Clays of Japan* (ed. by S. Iwao), *Geol. Surv. Japan*, 89 (1969).
- 16) 立山 博・陣内和彦・石橋 修・木村邦夫・恒松絹江・鍛治茂樹 : 昭和 57 年三鉱学会講演要旨集, 146 (1982).
- 17) 富樫幸雄 : *地調月報* **25**, 491 (1974).
- 18) 上野三義 : *地調月報* **3**, 405 (1952).
- 19) Velde, B. : *Amer. Miner.* **50**, 436 (1965).
- 20) Yoder, H. S. and Eugster, H. P. : *Geochim. Cosmochim. Acta* **8**, 225 (1955).