砥部陶石の Li-トスダイト

東 正 治*

Li-Tosudite in Tobe Pottery Stone

Shoji HIGASHI

Abstract

Tosudite specimens occurring as monomineralic veinlet and as a prominent constituent of pottery stone in the Rokuro deposit, Ehime Prefecture, have been examined by X-ray, chemical, thermal and infrared methods.

The basal reflections are very close to an exact integral series: the mean value of $d(001)$ is 29.41 Å in natural state, and expands to 32.10 Å by glycerol solvation after saturation with Mg. The value of $d(060)$ is 1.489 Å. Taking the exchangeable cations into consideration, a reasonable structural formula is given as follows;

The chlorite layer is close to an ideal cookeite composition. However, small amounts of K incorporated into the interlayer octahedral sheet seem to be essential to construct the chlorite layer. Interlayer Al in the smectite layer is presumably combined with hydroxyl (hydroxyl Al ion), which is correlated to the distinctive endothermic reactions at 350 and 410°C.

The infrared OH absorption bands and the refined z-parameters of atomic planes are also discussed in regards with accommodation of K ions in the structure of Li-tosudite.

1. ま え が き

2 八面体型緑泥石と 2 八面体型スメクタイトの 1:1 規則混合層鉱物であるトスダイトは産出の稀な混合層鉱物と考えられてきたが、本邦各地の陶石・蠟石鉱床をはじめ、金属鉱床変質帯や地熱変質帯からも産出が多く知られるようになった^{9,11,12,13,16,18}。これらの中で、陶石および蠟石鉱床に産するトスダイトは Li を含む化学組成の特徴が指摘され、緑泥石成分層についてはドンバサイト (donbassite) とクッケアイト (cookeite) の中間的な組成を示すことが明らかにされた^{19,20}。一

方、Li を含んだトスダイトの産出例は外国には少なく、Brown *et al.*¹⁾ が堆積岩中の粘土脈から報告した例の他にはあまり知られていなかったが、最近になって花崗岩の変質帯やペグマタイト中の空隙充填物に Li 含有量の高いトスダイトが相次いで報告された^{4,5,15}。しかしながら、これら Li を含むトスダイトの多くが他の粘土鉱物類と共存して産するために鉱物学的性質が十分に明らかにされたとは必ずしも言い難い。

愛媛県砥部地域の六郎陶石鉱床から緑泥石成分層がクッケアイトに近い組成を有する Li-トスダイト*が純度の高い試料として見いだされた。この試料はスメクタイト成分層の層間イオンが Al で占められる点で

平成元年 9 月 18 日受付、平成元年 11 月 20 日受理

*高知大学理学部地質学教室

Department of Geology, Kochi University, 2-5-1 Akebono-cho, Kochi 780.

も特異な性質を示す。この論文では砥部陶石を構成する Li-トスダイトの産状と鉱物学的性質を記載し、併せて陽イオン分布と構造について若干の考察を行う。

2. 砥部陶石鉱床と Li-トスダイトの産状

愛媛県の砥部町を中心とする地域には第三系中新統の酸性～中性火山岩が分布して、その中で熱水変質作用を受けた岩脈状の小岩体や塊状もしくは岩床状の比較的大きな岩体の一部が陶石鉱床として採掘されている。鉱床は北から、外山、万年・川登、上尾・満穂の3地区の鉱床群に区分され、Li-トスダイトが見出された六郎鉱床は上尾・満穂地区鉱床群の北端に位置する。上尾・満穂地区鉱床群の陶石は石英の他に、カオリナイト、トスダイト、セリサイト（少量の膨張層を含む雲母/スメクタイト混合層鉱物）、雲母/スメクタイト規則型混合層鉱物で構成され、西側の鉱床ではカオリナイトとトスダイトが主体であるのに対して、東側の鉱床ではセリサイトが多くなる累帯配列が認められる²³⁾。六郎鉱床は礫岩層に貫入した厚さ5m程の岩床が幅20mの範囲に露出する小岩体であり、岩体全体にわたって僅かの雲母/スメクタイト規則型混合層鉱物が含まれるもののほとんど石英とトスダイトで構成される。特に、地表部から離れた比較的新鮮な部分では特徴的な淡青色を呈する1-2mm幅の粘土細脈が認められ、これは純粋なトスダイトに近く、雲母/スメクタイト規則型混合層鉱物が非常に少ない。また、源岩の長石斑晶の仮像と思われる2-3mm大の白色粒がしばしば認められ、石英がわずかに含まれるもののこれも純粋なトスダイトに近い。

3. Li-トスダイトの鉱物学的性質

六郎鉱床に産するトスダイトの鉱物学的諸性質を明らかにするために、産状が異なる2種類のトスダイトを比較しながら調べた。すなわち、淡青色の粘土細脈を構成するトスダイト（試料：R-1）と石英と共に白色の陶石岩体を構成するトスダイト（試料：R-2）である。前者については手選後にメノウ乳鉢で軽く摩砕し

た試料を、また、後者は鉄乳鉢で粉碎した試料を沈降法により分離し、各種実験用の分析試料を得た。化学分析とX線分析には不純物の少ない2 μm 以下の粒径部分を使用して、他の一部の実験には4 μm 以下の粒径部分も使用した。

3.1 X線の性質

X線分析ではスライドガラスに薄く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。実験は未処理（風乾）試料のほかに、エチレングリコール、グリセロール、硝酸アンモンの薬品処理と加熱処理（500 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間）を行い、また、スメクタイト成分層の層間イオンをMgで飽和後にも薬品処理を行った。

トスダイトの底面反射パターンをMg飽和处理試料の場合についてFig.1に示した。トスダイトは29 $\text{\AA}$ の明瞭な長周期反射とこれの整数分の1に当る高次反射で特徴づけられる。高次反射は風乾状態で22次、また、グリセロール処理で25次まで測定されることから極めて規則性の高い混合層鉱物であることが判る。R-1試料について風乾状態と各種処理後に測定された平均底面間隔の値をTable1にまとめて示した。エチレングリコールとグリセロール処理によって膨張する性質と硝酸アンモン処理および加熱によって収縮する性質はいずれもスメクタイト成分層の性質をよく反映しており、緑泥石成分層の底面間隔を14.1 $\text{\AA}$ と見積れば、スメクタイト成分層として標準的な底面間隔値が得られる。また、不定方位試料による非底面(*hkl*)反射では、4.45, 2.55, 1.489 $\text{\AA}$ の反射が明瞭であって、1.489 $\text{\AA}$ の060反射は2八面体型構造の特徴をよく表している。

試料の純度についても定方位試料を用いて検討した。R-2試料には少量の石英と雲母/スメクタイト規則型混合層鉱物が含まれ、一方、R-1試料には微量の雲母/スメクタイト規則型混合層鉱物が含まれる（Fig.1）。これらの不純物量は標準添加法によって、それぞれ、5.5, 12, 2.0%と見積られた。

3.2 化学組成

化学分析は湿式法に基づき、重量法（ SiO_2 , Al_2O_3 ,

*トスダイトはグループ名であり、Mgが特徴的なスドー石（*sudoite*; 2 $\cdot$ 3八面体型緑泥石）/スメクタイト1:1規則混合層鉱物も含まれる。本論文ではLiを特徴的に含み、緑泥石成分層がドンバサイトよりもクッケアイトの組成に近いものをLi-トスダイトと呼ぶ。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Li-tosudites in air dried state after Mg-saturation (oriented aggregates).

S/M = regularly interstratified mica (sericite)/smectite (montmorillonite),
Q = quartz.

H₂O), 比色法(Fe₂O₃, TiO₂), 炎光法(K₂O, Na₂O), 原子吸光法(CaO, MgO, Li₂O)で定量を行った. 交換性陽イオンの分析はInoue *et al.*¹⁰⁾に従い, 試料 100 mg を 0.1N-SrCl₂ 溶液中に浸して遠沈洗浄し, 浸出した陽イオンを原子吸光法で定量した. なお, NH₄ の分析はケルダール蒸留液のネスラー試薬呈色による比色法⁸⁾で定量した.

分析の結果を Table 2 と Table 3 に示す. 不純物の混入量を補正して得られたトスグイトの化学組成では Li と K が少し変動を示しながら比較的によく含まれている点が注目される. また, 交換性陽イオンの分析結果はアルカリイオンとアルカリ土類イオンが非常に少なく, ほとんどを Al が占めている点で特異である. CEC の測定は行っていないが, 交換性陽イオン量を合計して見積ると 41.9 meq/100 g となって妥当な値のように思える. 後からも議論するように, K, Na, NH₄ など 1 価の陽イオンの大部分は緑泥石成分層を構成すると考えられ, 交換性陽イオンを全てスメクタイト成分層の層間イオンと見なすと次のような R-1 試料の構造式が得られる.

Table 1. Mean value of *d*(001) for Li-tosudite (R-1).

Naturally air dried.	29.41 ± 0.13 Å
Ethylene glycol.	31.32 ± 0.05
Glycerol.	31.89 ± 0.06
Ammonium nitrate.	26.48 ± 0.01
Heated at 500°C, 1 hour.	23.22 ± 0.17
Mg-saturated, air dried.	28.76 ± 0.10
Mg-saturated, E. glycol.	31.15 ± 0.10
Mg-saturated, Glycerol.	32.10 ± 0.08

緑泥石層: $[\text{Al}_{1.99}\text{Fe}_{0.03}^{3+}\text{Mg}_{0.01}\text{Li}_{0.84}\text{K}_{0.15}\text{Na}_{0.01}(\text{NH}_4)_{0.03}](\text{OH})_6 \cdot \text{Al}_{2.00}(\text{Si}_{2.89}\text{Al}_{1.11})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,

スメクタイト層: $[\text{Al}_{0.12}\text{Mg}_{0.01}\text{K}_{0.01}(\text{NH}_4)_{0.01}] \cdot 5.0\text{H}_2\text{OAl}_{2.00}(\text{Si}_{3.59}\text{Al}_{0.41})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

緑泥石成分層はクッケアイトの理想構造式にかなり近い. R-2 試料については不純物の混入がやや多いので交換性陽イオンの測定は行っていない. しかしながら, 次項で述べるように, スメクタイト成分層の層間イオンに関連づけられる熱分析の性質が R-1 試料に極めて良く類似するので, 同じような層間イオン組成をもつと考えられる. R-1 試料と同じ層間イオン組成を仮定すると次のような構造式が導かれる.

緑泥石層: $[\text{Al}_{1.88}\text{Fe}_{0.04}^{3+}\text{Mg}_{0.01}\text{Li}_{0.65}\text{K}_{0.33}\text{Na}_{0.07}(\text{NH}_4)_{0.06}](\text{OH})_6 \cdot \text{Al}_{2.00}(\text{Si}_{3.10}\text{Al}_{0.90})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,

スメクタイト層: $[\text{Al}_{0.12}\text{Mg}_{0.01}\text{K}_{0.01}(\text{NH}_4)_{0.01}] \cdot 3.1\text{H}_2\text{OAl}_{2.00}(\text{Si}_{3.60}\text{Al}_{0.40})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

R-1 試料に比べて Li が 0.65 と少なくなるが K が明らかに多くなって Li の減少分を補っており, 層間八面体シートの陽イオン数は 3.04 と R-1 試料の 3.06 とほとんど変わらない.

3.3 熱 的 性 質

示差熱天秤装置 (理学電機, サーモフレックス TG8110 シリーズ) により, 示差熱分析実験を行った. 実験は試料 15 mg を α -Al₂O₃ を基準物質として空気雰囲気中において 10°C/min の昇温率で 1000°C まで加熱した.

Li-トスグイトの DTA 曲線を Fig. 2 に示した. 同図には比較のためクッケアイト¹⁷⁾の実験結果も示してあ

Table 2. Chemical Analysis of Li-tosudite (R-1).

	(1)	(2)	(3)		(4)
SiO ₂	39.92%	39.62%	—	Si	6.483
TiO ₂	0.01	0.01	—	Ti	0.001
Al ₂ O ₃	39.49	39.56	0.62% (36.5 meq)	Al	7.628(0.120)
Fe ₂ O ₃	0.25	0.23	0.00 (0.0)	Fe ³⁺	0.028
MgO	0.12	0.09	0.04 (2.0)	Mg	0.022(0.010)
CaO	0.01	0.00	0.04 (1.6)	Ca	0.000
Li ₂ O	1.25	1.28	0.00 (0.0)	Li	0.841
Na ₂ O	0.04	0.04	0.00 (0.0)	Na	0.012
K ₂ O	0.81	0.74	0.03 (0.7)	K	0.155(0.006)
(NH ₄) ₂ O	0.14	0.12	0.03 (1.1)	NH ₄	0.045(0.011)
H ₂ O ⁺	12.34	12.41	—		
H ₂ O ⁻	5.82	5.90	—		
Total	100.20	(100.00)	(41.9 meq)		

- (1) Containing mica/smectite (2.0%).
 (2) Corrected for the impurity.
 (3) Exchangeable cation analysis (meq/100 g).
 (4) Cation ratios on the basis of O₂₀(OH)₁₀.
 Exchangeable cations are shown in parenthesis.

Table 3. Chemical compositions of Li-tosudite (R-2) and regularly interstratified mica/smectite.

	(1)	(2)	(3)		(4)
SiO ₂	46.55%	42.14%	Si	6.700	50.63%
TiO ₂	0.02	0.02	Ti	0.003	0.00
Al ₂ O ₃	36.14	38.94	Al	7.296	32.20
Fe ₂ O ₃	0.38	0.33	Fe ³⁺	0.040	0.90
MgO	0.23	0.10	Mg	0.024	1.23
CaO	0.02	(0.00)	Ca	—	0.38
Li ₂ O	0.84	1.02	Li	0.651	0.00
Na ₂ O	0.20	0.23	Na	0.071	0.06
K ₂ O	1.93	1.70	K	0.344	4.41
(NH ₄) ₂ O	0.28	0.17	NH ₄	0.069	1.16
H ₂ O ⁺	10.47	11.54			7.64
H ₂ O ⁻	3.35	3.81			1.66
Total	100.41	(100.00)			100.27

- (1) Li-tosudite (R-2), containing mica/smectite (12.0%) and quartz (5.5%).
 (2) Li-tosudite (R-2), corrected for the impurities.
 (3) Li-tosudite (R-2), cation ratios on the basis of O₂₀(OH)₁₀.
 (4) Regularly interstratified mica/smectite from Tobe (Higashi, 1980).

Fig. 2 Micro DTA curves of cookeite and Li-tosudites.

る。緑泥石成分層の層間水酸化物シートのOH脱水による480°Cの吸熱ピークと2:1層のOH脱水による610°Cの吸熱ピークが明瞭に現れ、900°C以上で進行する結晶構造の崩壊とムライト生成による発熱ピークも比較的明瞭である。高温生成物としてはムライト以外に1200°Cの加熱で β -スポジューメン (spodumen, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)の生成が確認された。一方、スメクタイト成分層に関しては、60°Cと110°Cに層間水の脱水吸熱反応が認められ、350°Cと410°Cにも微弱ではあるが吸熱反応が現れる。スメクタイトの層間水の脱水は200°C以下で起こるのが一般的であり、この比較的高温側での反応が問題となるが、合成された水酸化Al-スメクタイト複合体^{2,6)}の性質に類似性が認められる。これら複合体の中でAlは重合したヒドロキシアリミニウムイオンとして存在すると考えられており⁶⁾、Li-トスグイトを構成するスメクタイト成分層の層間Alも少なくともその一部はヒドロキシアリミニウムイオンの形で存在するのであろう。この350°Cと410°Cの特異な吸熱反応がスメクタイト成分層の層間Alに深く関係していることはイオン交換を行った試料について次のように確かめられた。塩酸(0.2 N)と各イオンの塩化物溶液(1 N)を用いて遠沈洗浄し、H, Al, K, Sr, Mgで層間イオンを飽和した後のDTA曲線では、HとAlで飽和の場合にはほとんど変化が認められないのに対して、K, Sr, Mgで飽和した場合には層間水の吸熱反応が著しく変化すると共に350°Cと410°Cの吸熱ピークが完全に消失する。

4. 考察

六郎鉱床産のトスグイトはX線、化学、熱分析の結

果から、クッケアイトの理想組成に近い緑泥石層とAlの層間イオンをもつスメクタイト層(化学組成からはバイデライトにあたる)の1:1型規則混合層鉱物であることが判る。X線底面反射強度から求めた原子面の z -パラメータの結果と赤外吸収スペクトルの性質からこのLi-トスグイトの陽イオン分布と構造を検討した。詳細は別報に報告の予定であり、ここでは2, 3の興味ある結果を簡単に述べることにする。

クッケアイトの理想構造式は $(\text{Al}_2\text{Li})(\text{OH})_6 \cdot \text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ で表現されるが、Cerny³⁾によれば、しばしばCa, Na, Kが少量含まれており、これらの陽イオンは大きいイオン半径のために層間水酸化物シートと2:1層の間の六員環に入ると推定されている。今回のLi-トスグイト2種を構成するクッケアイト相当層について見れば、Liの含有量に差があるけれども、Liの欠如をKが補いながら層間水酸化物シートの3八面体型組成が一定に保たれている点が重要に思われる。従って、Kは緑泥石構造を保持するのに必要な層電荷を補っているとも考えられ、クッケアイト相当層の本質的な成分と見ることが出来る。Kの存在に関しては赤外吸収スペクトルのOH吸収バンドとの関連が注目される。Fig. 3にLi-トスグイトとクッケアイト¹⁷⁾のOH吸収バンドを比較して示した。Li-トスグイトには、3380, 3540, 3620 cm^{-1} 付近に少し幅広い吸収が現れ、アルカリが少ないクッケアイト試料(Fig. 3-A)に比べると、高波数側2つの吸収波数がやや大きい。特に、3620 cm^{-1} の吸収はKの増加に対応して波数が大きくなる傾向にあり、3540 cm^{-1} の吸収はKが増えるにしたがって弱くなり、3480 cm^{-1} に新たな弱い吸収を伴う(Fig. 3-C)。スドー石とクッケアイトの研究^{21,22)}によれば、この領域のOH吸収バンドは2:1層底面酸素面の凹凸によって層間水酸化シートのOHとの距離が一様でなくなることに起因すると説明されている。四面体Si/Al組成の影響も考慮しなければならないが、高波数側への移動をOH-O面間距離の拡がりに対応させて考えれば、Kが六員環に入ることによって底面酸素面の凹凸が増大したと解釈されるかもしれない。

Table 4は、Li-トスグイト(R-1)について、グリセロール処理試料の底面反射強度から原子面の z -パラメータを最小二乗法で精密化して求め、シート層厚などをクッケアイトの結果¹⁴⁾と比較したものである。

Fig. 3 Infrared OH absorption bands of cookeite and Li-tosudites. Formula indicates the major interlayer octahedral cations.

A: Cookeite; $\text{Al}_{1.92}\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.06}$.

B: Li-tosudite (R-1); $\text{Al}_{1.99}\text{Li}_{0.84}\text{K}_{0.15}$.

C: Li-tosudite (R-2); $\text{Al}_{1.88}\text{Li}_{0.65}\text{K}_{0.33}$.

単位層全体 (14.07 Å), 2:1 層 (6.55 Å), 層間水酸化物シート (1.93 Å) など, 全体的にはクッケアイトのデータに近い値を示している. しかしながら, 細部については微妙な差異も認められる. 層間水酸化物シート OH 面と 2:1 層底面酸素面の平均距離はクッケアイトよりもやや大きく, K によって OH-O 面間距離が広がったとする赤外線吸収スペクトルの解釈とも符合する. また, 2:1 層の四面体シートの厚さが緑泥石層側とスメクタイト層側で異なり, 2:1 層が非対称性を示す点も興味深い. 相対的に Al が多い緑泥石層の方がスメクタイト層よりも薄いのは矛盾するように思えるが, 雲母の層間部よりも狭い OH-O 面間に大きな K が入り込むことによる四面体シートの変形と収縮が考

Table 4. Sheet thicknesses in Li-tosudite and cookeite.

	Li-tosudite	Cookeite**
Tetrahedral sheet	2.25* Å	2.25 Å
Octahedral sheet	2.13	2.07
Tetrahedral sheet	2.17	2.25
2:1 layer	6.55	6.57
O-OH separation	2.84	2.79
Interlayer octa. sheet	1.93	1.92
Chlorite comp. layer	14.07	14.07

* Smectite component layer,

**Lin & Bailey (1985).

えられるのかもしれない. よく知られているように, 規則混合層鉱物の成因の 1 つに 2:1 層の非対称モデルがある. 今回の結果は 2:1 層の Si/Al 組成差に基づく負電荷の非対称分布と共に構造的な非対称性が伺われる具体例としても意義深いように思われる.

謝 辞

この研究を進めるにあたり, 白水晴雄九州大学名誉教授には適切で有益なご助言をいただき, 島田允堯九州大学助教授からはボリヴィア産の貴重なクッケアイト試料をご恵みいただいた. また, Li-トスダイトの未発表データを快くご教示下さった東北工業試験所の岩崎孝志博士にも感謝の意を表する.

文 献

- 1) Brown, G., Bourguignon, P. and Thorez, J.: Clay Miner., **10**, 135 (1974).
- 2) Brydon, J.B. and Kodama, H.: Am. Mineral., **51**, 87 (1966).
- 3) Cerny, P.: Can. Mineral., **10**, 636 (1970).
- 4) Creach, M., Meunier, A. and Beaufort, D.: Clay Miner., **21**, 225 (1986).
- 5) Foord, E.E., Starkey, H.C. and Taggart, J.E.: Am. Mineral., **71**, 428 (1986).
- 6) 林 剛・浦部和順・大津賀 望・宇田川重和: 鉱

- 物学雑誌 **13**, 特別号, 61 (1977).
- 7) Higashi, S. : Mem. Fac. Sci. Kochi Univ., Ser. E (Geol.), **1**, 1 (1980).
- 8) 東 正治 : 鉱物学雑誌 **17**, 特別号, 137 (1986).
- 9) Ichikawa, A. and Shimoda, S. : Clays Clay Miner., **24**, 142 (1976).
- 10) Inoue, A., Minato, H. and Utada, M. : Clay Sci., **5**, 123 (1978).
- 11) 金岡繁人 : 須藤俊男教授退官記念論文集, 34 (1975).
- 12) 金原啓司・永田 洋 : 岩鉱 **69**, 239 (1974).
- 13) 金原啓司 : 岩鉱 **78**, 479 (1983).
- 14) Lin, C.-Y. and Bailey, S.W. : Clays Clay Miner., **33**, 410 (1985).
- 15) Merceron, T., Inoue, A., Bouchet, A. and Meunier, A. : Clays Clay Miner., **36**, 39 (1988).
- 16) Nishiyama, T., Shimoda, S., Shimosaka, K. and Kanaoka, S. : Clays Clay Miner., **23**, 337 (1975).
- 17) Shimada, N., Kusachi, I. and Sugaki, A. : Miner. Jour., **12**, 218 (1985).
- 18) Shimoda, S. : Clays Clay Miner., **17**, 179 (1969).
- 19) 下田 右・西山 勉・木谷清一・市川敦子 : 鉱物学雑誌 **13**, 特別号, 103 (1977).
- 20) Shimoda, S., Kajiwarra, Y., Honma, H. and Nishiyama, T. : Sci. Rep. Inst. Geosci. Univ. Tsukuba, Sec. B., **1**, 97 (1980).
- 21) Shirozu, H. and Higashi, S. : Miner. Jour., **8**, 158 (1976).
- 22) Shirozu, H. and Ishida, K. : Miner. Jour., **11**, 161 (1982).
- 23) 山田耕治・都築芳郎 : 愛媛の地学, 宮久三千年先生追悼記念号, 97 (1983).