

白雲母およびその類似鉱物の構造式について

大津 秀夫*

Résumé

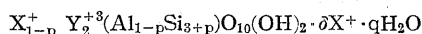
On Structural Formula of Muscovite and its Resembling Minerals

by

Hideo Otsu

(1) Sericite, illite and other micaceous clay minerals have fundamentally the same structure with muscovite. The writer presumes that the replacement of " $3Y^{+2} \leftrightarrow 2Y^{+3}$ " occurs at the octahedral positions of these structures.

(2) On the basis of this replacement, their structural formula is set up as follows:



where, X is twelve-coordinated ion, Y octahedral ion, and δ increase of X^{+} from (1-p). For the compensation of positive and negative valences, it is supposed that when $\delta < 0$, there are some H-O combinations such as H_3O^{+} having positive valence in X; while when $\delta > 0$, the replacement between OH^{-} and O^{-2} occurs in $(OH)_2$ positions.

(3) As to muscovite and sericite, mean values of p are almost equal each other, though, δ of muscovite is positive while that of sericite negative. Illite is different from them about all the three elements of p, q and δ .

(4) On the p- δ plane, muscovite, and sericite are plotted in the different areas from each other, and probably illite may also be located in the specific field.

1. 緒言

絹雲母は、日本ではいろいろな浅熱水性金属鉱床に、ほとんど常に随伴し、母岩の変質に関与する重要な鉱物である。このような絹雲母は、ほとんど常に他の鉱物、特に石英・緑泥石・モンモリロナイトと共存し、これらとの分離がほとんど不可能である。従つて絹雲母の研究にあつて、その化学成分を知ることはきわめて困難な問題となる。従来、異なつた成分の鉱物の集合の研究には、鏡下における光学的諸性質と化学成分との相関関係が利用されてきた。このことは造岩鉱物についてはすでに詳細に研究され、粘土についても、緑泥石には一応の結果が出されている¹⁾。しかし絹雲母については、未だそのことをほとんど聞かない^{註1)}。

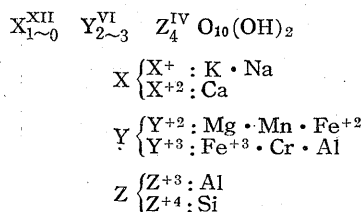
光学的性質を始めとするいろいろな物理的性質と、化学成分との関係を明らかにするためには、まずその組成に対する吟味を先行しなければならない。すなわち鉱物の分子式または構造式の研究が必要となる。これについてはすでに多くの研究が行われ、特に須藤俊男によつて

詳細に論ぜられている²⁾。筆者はこれらの諸研究に基づいて考察を進めてみた。この結果がいままでにすぐれた諸研究にわずかでもプラスするところがあれば誠に幸いである。

この研究のために、東京教育大学須藤俊男教授より有益な御批判を受け、その上、同教授の集録された数多くの分析例をそのまま再引用するおゆるしを得た。また、学術振興会セリサイト総合研究委員会編「セリサイト資源とその利用」³⁾所載の分析結果も、そのまま引用させていただいた。こゝに厚く御礼申上げる。

2. 雲母類の構造式

種々な雲母の構造式は、次の一般式で示すことができる^{註2)}。



* 鉱床部

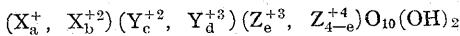
註1) 光学的ではないが、成分と b_0 との関係が知られている⁴⁾。

註2) 表現方式は違つが、例えば参考文献 2), 3), 7) 参照

第1表 白雲母の

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	45.71	43.67	44.48	46.74	45.97	45.21	47.13	45.38	45.05	45.87	48.76	47.69	47.72
TiO ₂	—	—	—	1.52	—	—	—	1.48	—	—	—	0.11	0.18
Al ₂ O ₃	36.57	36.70	35.70	32.56	30.40	33.40	30.60	30.16	30.57	30.86	29.91	28.30	25.96
Fe ₂ O ₃	1.19	2.10	1.09	1.55	5.11	2.78	4.81	3.65	1.14	5.70	4.24	1.02	1.76
FeO	1.07	0.55	1.07	0.92	1.05	2.00	0.61	0.86	1.73	1.69	0.41	3.88	6.55
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	0.71	—	tr	1.18	2.03	1.58	1.30	1.20	0.97	1.56	2.63	2.72	2.30
CaO	0.46	—	0.10	—	—	—	—	—	—	0.23	0.33	—	—
K ₂ O	9.22	8.57	9.77	10.37	9.92	10.71	10.26	10.49	10.23	9.07	6.83	9.06	10.18
Na ₂ O	0.79	1.95	2.41	1.02	0.59	0.42	0.74	1.83	2.13	0.54	2.31	1.87	1.70
Other	—	Li ₂ O: tr	Li ₂ O: tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	4.83	5.50	5.50	3.55	4.00	3.95	4.02	5.99	6.19	4.60	4.60	4.07	3.42
F	0.12	0.35	0.72	—	0.74	0.94	0.64	—	1.26	—	—	—	—
Total.	100.67	99.39	100.84	99.41	99.81	100.99	100.11	101.04	99.29	100.12	100.02	98.72	99.77
Si	3.02	2.96	3.00	3.15	3.12	3.04	3.18	3.14	3.16	3.10	3.23	3.23	3.27
Al	2.85	2.92	2.84	2.59	2.43	2.65	2.44	2.46	2.53	2.45	2.33	2.27	2.10
Fe ⁺³	0.06	0.11	0.06	0.08	0.26	0.14	0.25	0.19	0.06	0.29	0.21	0.08	0.09
Fe ⁺²	0.06	0.03	0.06	0.05	0.06	0.11	0.03	0.05	0.10	0.07	0.02	0.22	0.38
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0.07	—	0.00	0.12	0.20	0.16	0.13	0.12	0.10	0.16	0.26	0.27	0.23
Ca	0.03	—	0.01	—	—	—	—	—	—	0.01	0.02	—	—
K	0.78	0.74	0.84	0.89	0.86	0.92	0.88	0.92	0.91	0.78	0.58	0.78	0.89
Na	0.10	0.30	0.32	0.13	0.08	0.06	0.10	0.24	0.29	0.07	0.29	0.24	0.23
H+F	2.14	2.55	2.63	1.60	1.95	1.95	1.94	2.77	3.18	2.07	2.03	1.84	1.57
X	0.91	1.04	1.17	1.02	0.94	0.98	0.98	1.16	1.20	0.86	0.89	1.02	1.02
x=Y ⁻²	0.06	0.02	-0.04	-0.01	0.07	0.10	0.03	-0.04	-0.05	0.07	0.05	0.07	0.07
y=Y ⁺²	0.13	0.03	0.06	0.17	0.26	0.27	0.16	0.17	0.20	0.23	0.28	0.49	0.61

各項の右肩のローマ数字は、それぞれの配位数を示す。Yの係数が2に近いものは、主として Y⁺³ よりなり、di octahedral type または Heptaphyllite と呼ばれる。これに対し、3に近いものは Y⁺² を多く含むことが多く、trioctahedral type または Octaphyllite と称せられる。白雲母または白雲母類似鉱物は、Yの係数が2にきわめて近い。すなわちこのような白雲母型鉱物の構造式は次のように表わされる。



$$0 < a + b < 1$$

$$2 \leq c + d < 3, \quad 0 \leq e$$

$$0 < e < 1$$

また、水分として分析されるものは、(OH)₂ に相当するもの以上になることが多い。すなわち (OH)₂ 以外に、なんらかの形の H-O 結合物 (OH⁻, H₂O, H₃O⁺ 等) が構造中に存在すると考えられている⁶⁾。

3. 従来の構造式組立て方に対する吟味

従来行われてきた雲母類の構造式の組立て方には

(1) O₁₀(OH)₂ は変化しない。

(2) Zの位置には4個のイオンが存在する。

という2つの基本的仮定に基づいている。この仮定に基づいて実際には2通りの方法が考えられている。

(a) O基準——Oの数が12に等しいことを基準とする。

(b) 原子価基準⁷⁾——O₁₀(OH)₂ に対応するためにH以外の陽イオンの原子価の総計が22に等しいことを基準とする。

これらの方式には、次に述べるような点で、根本的な難点がある。すなわち水分が (OH)₂ 以外のものにも起因すると考えられるので、まずO基準は不合理となる。また構造中(いまのところXの位置と考えられるに)H-O結合物が存在すれば、これが正負原子価の相殺にあずかっているため、H以外の陽イオンのみで O₁₀(OH)₂ に対応すると考える原子価基準にも不合理な点がある。

これらの方法他に、X^{XII}の位置に H₃O⁺ が存在することを推定して構造式を作る法も考えられている⁶⁾ が分析される水分はいかなる物理的意味を持つかが明らかにされていないので、(OH)₂ 以外に構造中に存在するものを、すべて H₂O⁺ と考えることは危険である。

4. Y^{VI} の存在形式について

以上の吟味より、さらに合理的な構造式の組立てには、さらに合理的な基準が必要となる。しかしいまのところ、確定した基準は未だ考え出されていない。筆者はこれを打開するために、以後述べるような1つの仮定を試みてみた。

化学成分 (I)

14	15	16	17	18	19	20	備 考
43.90	45.48	45.36	42.70	45.49	43.78	51.84	1~18: Dana's System of Mineralogy, (1915) 19: 福地信世: 日本鉱物誌, 289~296 (1916) 20: Brindley, G.W. ed.: X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals, 168, (1951)
—	—	—	—	—	0.42	0.61	
38.71	38.15	32.92	29.98	31.08	30.32	25.81	
0.58	tr	2.05	7.62	tr	1.21	3.57	
0.25	—	1.76	1.57	—	2.63	0.09	
0.04	—	—	—	—	—	—	
0.41	0.17	0.89	tr	3.36	2.52	2.54	
0.05	0.76	0.50	0.37	0.51	3.58	1.12	
10.92	9.25	11.67	10.57	9.76	7.40	8.79	
1.05	1.12	0.72	1.52	0.90	2.35	0.48	
—	—	—	—	Cr ₂ O ₃ : 3.09	—	—	
4.25	4.69	4.13	4.96	5.85	(+)H ₂ O3.63 (-)H ₂ O2.92	Ig.loss: 5.22	
100.16	99.62	100.00	99.29	100.04	100.76	100.07	
2.91	3.01	3.07	3.00	3.08	3.03	3.47	
3.03	2.97	2.63	2.49	2.49	2.46	2.03	
0.03	0.00	0.10	0.40	Fe ⁺³ : 0.00	0.06	0.18	
0.01	—	0.10	0.09	Cr: 0.17	0.15	0.00	
0.00	—	—	—	—	—	—	
0.04	0.02	0.09	0.00	0.34	0.26	0.25	
0.01	0.05	0.04	0.03	0.04	0.27	0.08	
0.92	0.78	1.01	0.95	0.84	0.65	0.75	
0.14	0.14	0.09	0.21	0.12	0.32	0.06	
1.88	2.07	1.87	2.32	2.65	3.02	2.33	
1.07	0.97	1.14	1.19	1.00	1.24	0.89	
0.02	0.00	-0.01	-0.02	0.08	-0.04	-0.04	
0.05	0.02	0.69	0.09	0.34	0.41	0.25	

まず注意しなくてはならない問題は、Li・Ti・V等の存在である。白雲母およびこれに類似した鉱物の分析に当つて、これらの陽イオンの検出されることがある。まず Ti については、不純物として含まれる Rutile に基づくものとも考えられている³⁾が、また一方では格子中に存在するものとも考えられている⁴⁾。筆者は、この考察の主対象である絹雲母には、ほとんど常に、わずかではあるが Rutile の存在が認められることより、たとえ格子中に入つていても、その量はきわめてわずかで、無視しうる程度のものである。Li は、これを主成分の1つとして含む雲母が存在することより、格子中に存在することは確かであるが、絹雲母にはほとんど存在しないので、Li の多いことが判明しているものは、考察より除外した。V はきわめて特殊なもののみ含まれ、普通の白雲母および白雲母類似鉱物にはほとんど存在しない。格子中に存在するとすれば、Li・Ti・V はいずれも Y の位置に予想される。これらの陽イオンがない場合は、Y は Y⁺²および Y⁺³よりなることになる。

前に述べたように、水分を基準の中に入れて考えるのはきわめて危険である。また X^{XII}として、K・Na・Caのみを考えるのも疑問が持たれている。従つて、安全な基準となりうるものは、Y^{VI}と Z^{IV}の位置に存在する金属イオンに限られる。このうち、Z^{IV}については、sheet

structure の基礎をなす Al+Si=4 という姿が確定されているが、Y^{VI}に関しては、その存在形式は未だ確かめられていない。

Y^{VI}としては3つの同価な位置が予定されているが、これらのすべてにイオンの存在するのは trioctahedral mica で、dioctahedral mica では、そのうちの1つは空席のままに残されている。すなわちそれぞれの理想形は、例えば次の通りである。

dioctahedral type...白雲母 $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$
trioctahedral type...金雲母 $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$

しかし、実際の白雲母には多少の Mg を含み、逆に金雲母では Al を Y^{VI}の位置に含む。この場合、Y^{VI}の位置にある小数者としての Mg または Al が、いかに存在しているかが問題となる。これに関して、次の2通りの場合が考えられる。

(1) $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ と $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ を両端とする置換系列をなすと考えれば、 $2Al^{+3} \leftrightarrow 3Mg^{+2}$ の等原子価的置換が行われていることになり、Mg を含む白雲母では、Y の係数は2より大きくなる。

(2) 小数者としての Mg または Al の存在に関係せず、Y の係数が正確に dioctahedral type では2、trioctahedral type では3に保たれると考えれば、これ

第2表 白雲母の

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	3.02	2.96	3.04	3.19	3.13	3.08	3.20	3.19	3.22	3.10
Al	2.84	2.92	2.87	2.62	2.44	2.68	2.44	2.50	2.58	2.45
Fe ⁺³	0.06	0.11	0.06	0.08	0.26	0.14	0.24	0.19	0.06	0.29
Fe ⁺²	0.06	0.03	0.06	0.05	0.06	0.11	0.03	0.05	0.10	0.07
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0.07	—	—	0.05	0.20	0.16	0.13	0.13	0.10	0.16
Ca	0.03	—	0.01	—	—	—	—	—	—	0.01
K	0.78	0.74	0.85	0.90	0.86	0.93	0.89	0.94	0.93	0.78
Na	0.10	0.30	0.32	0.14	0.08	0.06	0.01	0.25	0.30	0.07
H+F	2.14	2.55	2.66	1.62	1.98	1.99	1.96	2.81	3.25	2.07
p	0.02	-0.04	0.04	0.19	0.13	0.08	0.20	0.19	0.22	0.10
q	0.07	0.27	0.33	-0.19	-0.01	0.00	-0.02	0.40	0.63	0.03
δ	-0.04	0.00	0.23	0.23	0.07	0.07	0.10	0.38	0.45	-0.03

によつて生ずる原子価の過不足はXおよびZに影響することになる²⁾。

この2つの想定のうち、いずれが現実に行われているかは、未だ一般的には解決されていない。しかし、ある特殊な場合にはこれを確かめることができる。白雲母型鉱物で、Xの係数が1に近いものは白雲母の中に期待される。このようなものは、Xの位置に予想されるH-O結合物の量は少なく、原子価基準の法が近似的には成立すると考えられる。従つてこのようなものについてYの模様をしらべれば、Y⁺²とY⁺³の関係が判明するはずである。第1表に白雲母の多くの分析例^{註3)}および原子価基準の法で算出された各イオンの数を示す。これらのうちで、Xの係数が1以上の値をとる場合および(OH)が2以下になる場合がある。このようなことは、いままでの白雲母に関する知識と矛盾し、分析の誤差・不純物(巨視および微視的)の存在、未知の原因により原子価基準が成立しない等のためと考えられる。従つて、0.90 < X < 1.10, 1.90 < OHのもののみをさらに選び出さねばならない。

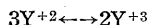
このように選び出された白雲母について、Yの係数と2.00との差をx, Y⁺²の係数をyとし、xとyとの関係を第1図に示す。x, yの関係は、近似的に直線となるので、1次式で表わしうるとすれば、最小2乗法により

$$y = 3.04x + 0.017$$

で、大略 $y = 3x$ で示されることになる。この時のYの原子価合計は

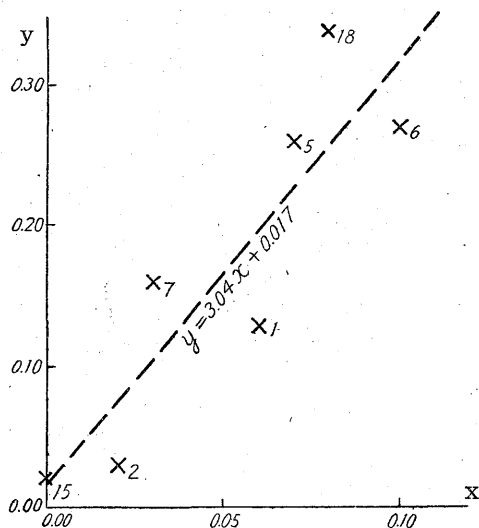
$$2Y^{+2} + 3Y^{+3} = 2y + 3(2+x-y) = 6 + 3x - y = 6$$

で、6価に保たれ



の置換が行われていることになる。

註3) Fe₂O₃ および FeO が分離決定されているものを選んだ。



第 1 図

以上のように、白雲母型鉱物のある特殊なものには、 $3Y^{+2} \leftrightarrow 2Y^{+3}$ の等原子価的置換が行われているが、一般的にこれを確かめることができる段階には未だきていない。これを確かめる手段として、化学課竹田技官と協力して、Al^{VI}とAl^{IV}の分離決定および人工的なMg-Al置換を試みたが、未だおもしろい結果は得られていない。しかし考察を進めるために、この関係が一般的に成立すると仮定する。実際には、xおよびyは白雲母型鉱物、特に絹雲母では余り大きくはなく、この仮定に基づく構造式は、原子価基準によつても、またYの係数を2と考えても大差ない場合が多い。

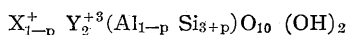
5. 白雲母型鉱物の構造式

$3Y^{+2} \leftrightarrow 2Y^{+3}$ の置換より、Y⁺²をY⁺³に換算すれば、Yの係数は常に2となる。またZの係数は常に4で

化学成分 (II)

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
3.25	3.22	3.37	2.92	3.01	3.11	3.03	3.10	3.11	3.55
2.35	2.26	2.14	3.03	2.98	2.67	2.50	2.50	2.54	2.08
0.22	0.08	0.09	0.03	0.00	0.10	0.41	Fe ⁺³ : 0.00	0.06	0.18
0.02	0.22	0.38	0.01	0.00	0.10	0.09	Cr: 0.17	0.16	0.01
—	—	—	0.00	—	—	—	0.00	—	—
0.26	0.27	0.24	0.04	0.02	0.09	—	0.34	0.27	0.26
0.02	—	—	0.00	0.05	0.04	0.03	0.04	0.27	0.08
0.58	0.78	0.91	0.92	0.78	1.00	0.95	0.85	0.67	0.77
0.30	0.24	0.23	0.14	0.14	0.09	0.21	0.12	0.32	0.06
2.04	1.84	1.56	1.88	2.07	1.89	2.34	2.66	3.10	2.39
0.25	0.22	0.37	-0.08	0.01	0.11	0.03	0.10	0.11	0.55
0.02	-0.08	-0.22	-0.11	0.04	-0.05	0.17	0.33	0.55	0.20
0.17	0.24	0.50	-0.02	0.03	0.28	0.25	0.15	0.64	0.54

あるので、従つて Y+Z は 6 になる。これを基準にして構造式を作る。Y の原子価は常に 6 価に保たれるので Z の中での Al-Si 置換比のみにより、X の係数が決定されることになる。一般に、X を 1 価、Y を 3 価に換算すれば



実際には (絹雲母では特に) X の位置に H-O 結合物の存在が予想され、K, Na, Ca 等の金属陽イオンのみでは 1-p とはならないことが多い。また、後に述べるように白雲母では 1-p より大きいのが一般である。このような 1-p より偏倚、すなわち原子価の過不足を δ で表わす。 $\delta > 0$ の時は過剰、 $\delta < 0$ の時は不足と考える。また水分は (OH)₂ に相当するよりも多いのが普通である。しかし構造内におけるその形が明らかでないので、ここでは便宜的に (OH)₂ 以外のものは qH₂O として表わしておく。以上より、白雲母型鉱物は、一般に p, q, δ の 3 要素で表わされることになる。

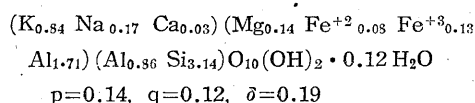
第 1 表の白雲母について、前記の基準に基いて求めた各イオンの数および p, q, δ を第 2 表に示す。また従来絹雲母として記載されたものの分析結果、各イオンの数および p, q, δ を第 3 表に、その他の白雲母様鉱物について第 4 表に示す。これらには Fe₂O₃ と FeO が分離決定されているもののみを選び出してある。

これらの多くの例を p- δ について示すと第 2 図のようになる。この図より明らかなように、白雲母および絹雲母は、相異なつた別々の領域を占める。概して白雲母は $\delta > 0$ 、絹雲母は $\delta < 0$ であるのが特徴的である。その他の白雲母様鉱物は、絹雲母領域に含まれるものもあるが、イライトとして記載されたものは δ が 0 に近く p が絹雲母より大きい所に位置する。しかし分析例が少ないため、その領域は判明していない。

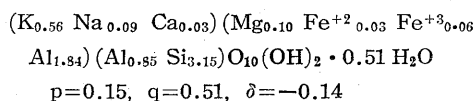
白雲母、絹雲母およびイライトについて得られた平均

成分を次に示す。

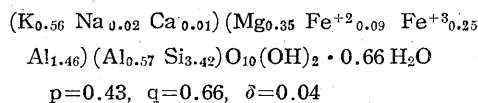
白雲母 (20 例平均)



絹雲母 (33 例平均)



イライト (2 例平均)



Sheet structure の基礎をなす Z の位置の Al-Si 置換比 (p) は、生成条件に大差があると想像される白雲母と絹雲母とではほとんど等しく、かえつて q および δ に差が認められ、特に δ は対照的である。

しかし p の頻度分布は白雲母と絹雲母とでは、若干の相違が認められる。p を 0.1 単位にとつた時の頻度を第 3 図に示す。白雲母では p=0.1 に幅広く低い peak が現われるが、絹雲母では位置は同じでも、白雲母のそれより幅が狭く高い peak が現われる。

イライトは前二者に対して、p, q, δ ともかなりの差がある。

6. q および δ について

q を -0.01 以下、0.00~0.29, 0.30~0.59, 0.60 以上に 4 分してそれぞれについて p- δ 面に plot すると第 4 図のようになる。同図には q が 0 に近いもの (-0.05 < q < 0.05) についても併せて示してある。

δ が正になる意味を、筆者は次のように考えている。K₂SiO₃ または KOH の水溶液を作用させると (アルカリ性条件の下で)、モンモリロナイトがイライトに変わり、

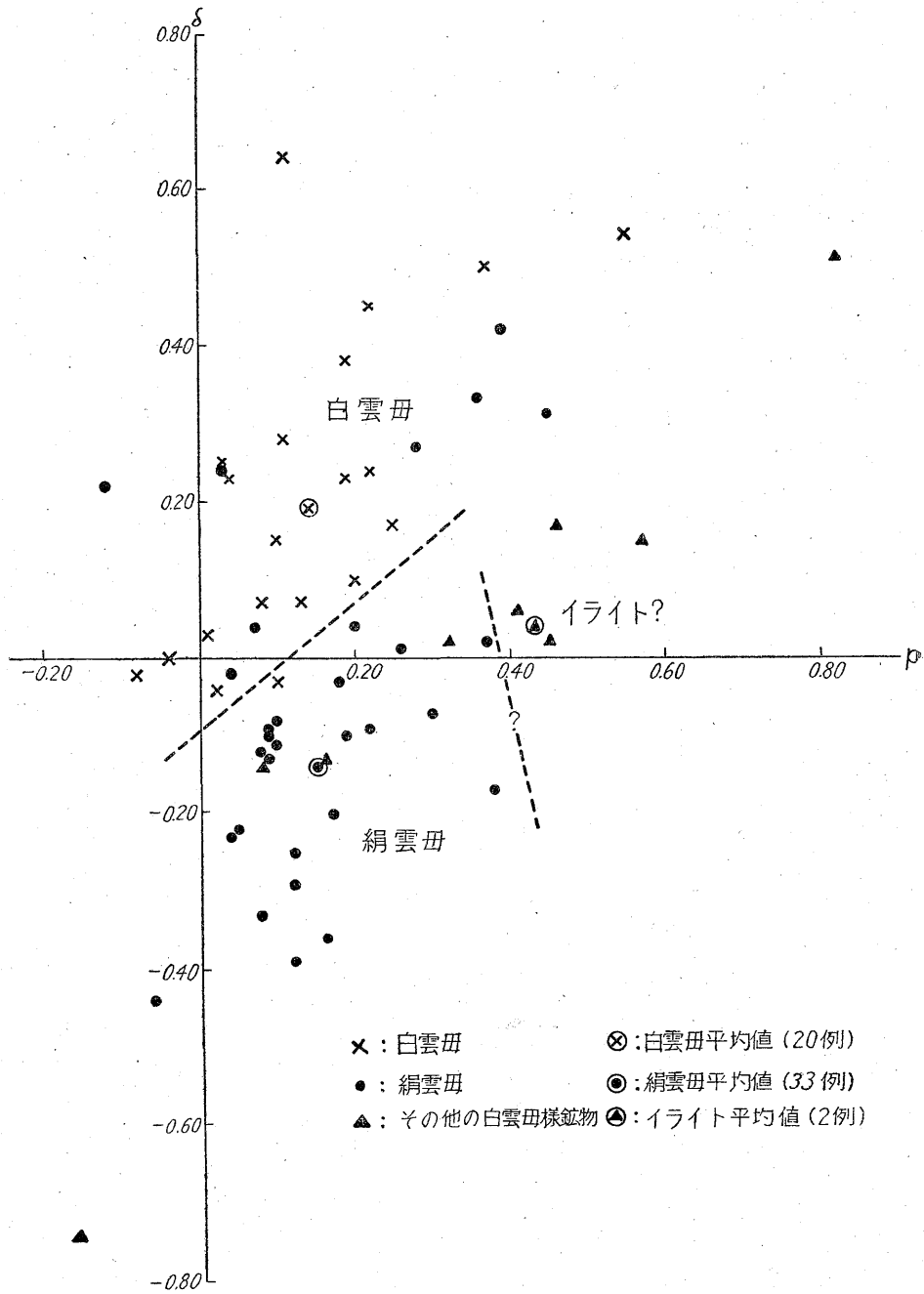
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	48.85	45.47	47.00	46.62	46.96	47.51	47.40	48.50	47.21	47.74	47.75
TiO ₂	none	0.92	0.52	0.49	1.29	0.69	0.02	—	tr	—	0.30
Al ₂ O ₃	31.45	39.68	34.49	36.62	35.78	32.09	37.22	37.87	35.32	32.47	37.06
Fe ₂ O ₃	0.37	tr	0.47	0.62	0.39	1.64	0.15	0.20	0.15	0.38	0.16
FeO	0.35	0.48	0.64	0.31	0.89	0.48	1.06	0.45	0.97	0.41	0.48
MnO	0.54	none	none	tr	tr	—	0.15	—	—	none	0.09
MgO	2.15	0.78	0.14	0.67	1.00	1.04	0.34	0.27	1.43	1.53	1.26
CaO	1.82	1.35	0.60	0.49	0.78	1.63	0.14	tr	0.68	0.74	0.64
K ₂ O	4.03	4.28	6.04	7.03	5.81	5.72	8.84	5.66	6.29	8.17	5.43
Na ₂ O	0.18	0.76	1.70	1.44	none	tr	0.21	0.25	none	0.35	0.50
(+) H ₂ O	5.59	5.40	5.73	4.79	5.14	5.81	3.64	5.03	} 9.49	5.72	6.05
(-) H ₂ O	4.71	0.79	2.37	0.75	0.83	2.65	0.97	0.81		1.67	0.93
Other	As: 0.11 CuO: 0.41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	0.09	0.29	—	0.31	—	1.18	—	—	—	0.80	—
SO ₃	—	—	0.28	—	1.39	—	0.68	—	—	—	0.20
Total	100.65	100.20	99.98	100.14	100.26	100.44	100.82	99.04	101.56	99.98	100.85
Si	3.30	2.94	3.09	3.08	3.12	3.22	3.09	3.12	3.12	3.26	3.08
Al	2.51	3.02	2.66	2.84	2.80	2.62	2.86	2.87	2.75	2.61	2.81
Fe ⁺³	0.02	0.00	0.02	0.03	0.02	0.08	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Fe ⁺²	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.05	0.00	0.03
Mn	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	—	0.01	—	—	0.00	0.00
Mg	0.22	0.08	0.01	0.07	0.10	0.11	0.03	0.03	0.14	0.16	0.12
Ca	0.13	0.09	0.04	0.03	0.06	0.12	0.01	0.00	0.05	0.05	0.04
K	0.35	0.35	0.51	0.59	0.47	0.45	0.73	0.46	0.53	0.60	0.45
Na	0.02	0.09	0.22	0.18	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.05	0.06
H	4.66	2.66	3.94	2.44	2.64	3.92	2.00	2.50	4.18	3.87	3.01
p	0.30	-0.06	0.09	0.09	0.12	0.22	0.09	0.12	0.12	0.26	0.08
q	1.33	0.33	0.97	0.22	0.32	0.96	0.00	0.25	1.09	0.93	0.50
δ	-0.07	-0.44	-0.10	-0.09	-0.29	-0.09	-0.13	-0.39	-0.25	0.01	-0.33

	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
SiO ₂	50.39	50.05	45.64	53.01	44.45	45.00	43.92	47.07	45.76	51.49
TiO ₂	0.42	0.14	1.81	—	—	—	—	tr	0.32	0.05
Al ₂ O ₃	29.74	30.11	33.59	34.70	36.00	36.96	38.52	36.89	36.82	31.75
Fe ₂ O ₃	1.61	1.47	1.96	tr	0.07	0.55	1.17	0.42	1.23	0.39
FeO	0.38	0.43	0.38	—	1.24	0.03	0.71	nd	0.16	1.04
MnO	0.01	0.01	0.10	—	tr	—	0.56	nd	—	—
MgO	2.40	2.49	2.33	0.50	0.25	0.28	0.08	0.20	0.21	0.11
CaO	0.00	0.00	0.00	0.27	0.82	0.83	0.01	0.55	0.96	0.29
K ₂ O	9.97	9.80	8.81	6.05	5.77	6.23	9.03	8.21	6.55	7.34
Na ₂ O	2.62	1.97	1.59	1.01	0.87	4.30	1.08	1.34	1.92	1.42
(+) H ₂ O	2.55	3.58	>100°C:3.89	4.67	9.56	} Ig. loss. 6.15	3.70	} 5.05	5.51	6.17
(-) H ₂ O	—	—	<110°C:0.00	—	2.00		—		0.68	0.85
Other	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	100.09	100.05	100.10	100.21	101.03	100.33	99.85	99.73	100.12	100.90
Si	3.39	3.36	3.07	3.37	3.04	3.03	2.88	3.10	3.04	3.45
Al	2.36	2.38	2.66	2.60	2.90	2.92	2.98	2.87	2.88	2.50
Fe ⁺³	0.08	0.04	0.10	0.00	0.00	0.03	0.05	0.02	0.06	0.02
Fe ⁺²	0.02	0.02	0.02	0.00	0.07	0.00	0.04	0.00	0.01	0.06
Mn	0.00	0.00	0.00	—	0.00	—	0.03	0.00	—	—
Mg	0.24	0.25	0.23	0.05	0.02	0.03	0.07	0.02	0.02	0.01
Ca	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.06	0.00	0.04	0.07	0.02
K	0.86	0.84	0.76	0.49	0.50	0.56	0.76	0.69	0.55	0.64
Na	0.17	0.13	0.21	0.12	0.11	0.53	0.14	0.02	0.25	0.18
H	1.15	1.61	1.74	1.98	5.30	2.74	1.62	2.23	2.64	2.81
p	0.39	0.36	0.07	0.37	0.04	0.03	-0.12	0.10	0.04	0.45
q	-0.43	-0.20	-0.13	-0.01	1.65	0.37	-0.19	0.12	0.32	0.41
δ	0.42	0.33	0.04	0.02	-0.23	0.24	0.22	-0.11	-0.02	0.31

化学成分

12	13	14	15	16	17	18	備考
46.46	48.20	48.48	46.32	45.27	45.53	46.86	1~18 セリサイト総合研究委員会編：セリサイト資源とその利用，昭26 1：北海道手稲鉱山 分析者 村岡久志 2：青森県陸奥鉱山 " 湊 秀雄 3： " " " " 4：青森県上北鉱山 " " " 5：秋田県雄勝郡秋ノ宮村 " " 円城達二 6：秋田県花岡鉱山 " 湊 秀雄 7：福島県安積郡海熱町 " " " 8：栃木県足尾鉱山 " 須藤俊男 9：新潟県村上粘土 " 山田久夫・他2 10：兵庫県中瀬鉱山 " 村岡久志 11：奈良県神戸鉱山 " 湊 秀雄 12： " " " " 13： " " " " 14： " " " " 15：島根県雲南鉱山 " " " 16： " " " " 17：長崎県西彼杵郡村松村 " " " 18：長崎県松浦郡青方村 " " "
0.38	0.05	0.53	0.03	0.47	0.72	0.02	
34.19	35.13	32.46	28.79	33.20	26.01	38.26	
0.55	0.74	0.88	5.74	3.44	5.59	none	
0.17	0.02	2.27	1.50	2.27	1.45	0.56	
none	none	none	tr	none	tr	none	
1.70	1.01	1.23	tr	tr	2.96	tr	
none	0.08	0.06	1.09	0.68	tr	0.50	
6.65	5.57	5.18	9.31	7.36	6.87	8.01	
0.73	tr	0.97	none	0.46	none	none	
7.07	8.61	5.91	5.81	6.28	7.84	5.35	
1.45	1.17	1.24	0.35	0.71	0.91	0.08	
—	—	—	—	—	Cr ₂ O ₃ : 2.25	—	
—	—	—	—	—	NiO: tr	—	
—	—	—	—	—	F: 0.22	—	
1.34	0.32	1.52	0.89	none	—	0.12	
100.69	100.90	100.73	99.83	100.14	100.26	99.76	
					(O→F)		
					(-0.09)		
3.12	3.16	3.27	3.28	3.08	3.18	3.05	
2.70	2.72	2.58	2.39	2.68	2.14	2.94	
0.03	0.04	0.04	0.31	0.18	Fe ⁺³ : 0.29	0.00	
0.00	0.00	0.05	0.04	0.13	Cr: 0.12	0.02	
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
0.17	0.10	0.12	0.00	0.00	0.31	0.00	
0.00	0.01	0.00	0.08	0.45	0.00	0.03	
0.48	0.46	0.45	0.84	0.64	0.61	0.67	
0.01	0.00	0.13	0.00	0.06	0.00	0.00	
3.81	4.28	3.22	2.91	3.15	4.11	2.36	
0.12	0.16	0.27	0.28	0.08	0.18	0.05	
0.91	1.14	0.61	0.45	0.58	1.06	0.18	
-0.39	-0.36	-0.20	0.27	-0.12	-0.21	-0.22	

29	30	31	32	33	備考
51.62	46.62	47.51	47.22	46.56	19~25 須藤俊男・早瀬喜太郎：微細な雲母類の化学組成，化学の研究，第8集，昭25より再引用 19：J. Jakob, C. Friedlaender, E. Brandenberger: Schweiz. Mineralog. u. Petrog. Mitt., 13, 74 (1933) P. Niggli: Schweiz. Mineralog. u. Petrog. Mitt. 13, 84(1933) analyses on material dried at 110°C. 20：As 19, fine greies, analyses on material dried at 110°C 21：J-Jakob: Z. Krist., 69, 511(1929) 22：B. Kotó: J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo., 2, 89, (1885) 23：杉浦考三：窯業協会誌，57, 116 (1949)，福島県本宮粘土，分析者一泰考明 24：奈良県神戸鉱山産，分析者一田久保実太郎 25：愛知県稲目鉱山産，分析者一北島三郎 26：J.L. Stuckey: Econ. Geol. 20, 442(1925) 27~29 武司秀夫：窯業協会誌，57, 102(1949) 27：尾原陶石，分析者一武司秀夫 28：天草陶石，分析者一泰考明 29：服部陶石，分析者一泰考明 30~33 地調資料 30：福島県月形村産，分析者一竹田，採集者一村岡誠 31：奈良県神戸鉱山産，分析者一竹田，採集者一大津秀夫 32：島根県雲南鉱山産，分析者一前田 } 採集者 33：島根県飯石郡中野村産，分析者一前田 } 岩生周一
0.17	0.37	0.37	0.15	0.30	
33.71	36.21	34.07	31.33	32.10	
0.06	0.42	0.38	2.51	2.82	
0.22	0.19	0.40	1.06	0.37	
—	0.07	0.13	—	—	
0.16	0.67	1.29	1.83	1.01	
tr	0.15	0.06	0.36	0.48	
4.43	8.47	7.58	9.13	7.69	
0.70	0.62	0.43	0.11	0.30	
5.64	5.15	6.49	5.52	5.91	
2.52	1.31	1.25	0.57	2.44	
—	—	—	F: 0.06	F: 0.04	
—	—	—	Cl: 0.00	Cl: n.	
99.23	100.25	99.96	99.85	100.02	
3.38	3.10	3.19	3.20	3.18	
2.60	2.84	2.69	2.50	2.58	
0.00	0.02	0.02	0.13	0.15	
0.01	0.01	0.02	0.06	0.02	
—	0.00	0.00	—	—	
0.02	0.07	0.13	0.19	0.10	
0.00	0.01	0.00	0.02	0.04	
0.36	0.72	0.65	0.79	0.67	
0.09	0.08	0.06	0.01	0.04	
3.06	2.86	3.46	2.76	3.83	
0.38	0.10	0.19	0.20	0.18	
0.53	0.43	0.73	0.38	0.92	
-0.17	-0.08	-0.10	0.04	-0.03	



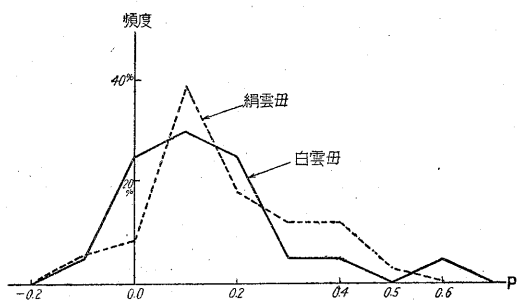
第 2 図

イライトはさらにKを定着することが実験的に知られている¹⁾。これと同じことが白雲母にも行われうことは想像に難くない。逆に酸性溶液に攻撃されれば、Kが抽出される。硫化鉱物と共存することの多い絹雲母は、生成後の酸化作用によつて硫化鉱物より生じた硫酸の作用によつてKが抽出され、 δ が負になると考えられる。白

雲母にはこのような酸の攻撃を受ける可能性は絹雲母に比べて遙かに少ないと思われる。もしペグマタイトの風化産物として K_2SiO_3 が生成されれば、この作用によつて白雲母はKを定着し、 δ は増大する。そしてXの位置が満たされるばかりでなく、 K^+ の吸着も起るであろう。この場合、正原子価の増加をいかにして負原子価が

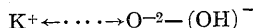
第 4 表 その他の白雲母様鉱物の化学成分

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	備 考
SiO ₂	53.47	40.79	46.54	50.10	51.22	51.65	50.30	55.67	46.54	1~9 須藤・早瀬：微細な雲母類の化学組成，より再引用 1. A micaceous mineral altered from spondumene (Branchville, Connecticut). G.J. Brush and E. S. Dana: Z. Krist., 5, 210(1881) 2. Hydromica (North Carolina). W. S. Bailey: Econ. Geol., 15, 236 (1920) 3. Hydromuscovite. Nagelschmidt: Z. Krist., 97, 514(1937) 4. Illite (Maquoketa (Ordovician) shalt, near Gilard, Calhoun County, Illinois). R. E. Grim, R. H. Bray and W.F. Bradlay: Am. Mineral., 22, 813(1937) 5. Illite (Pennsylvanian underclay, near Fithian, Vermillion County Illinois). Ref. as 4. 6. Mica in marl. The small amount of quartz is included in the analysed sample. E. Maegdefran u Hofmann: Z. Krist., 98, 31(1938) 7. Mica in liparite Sarospatak, North-east of Mt Hegyalja Ref. as 6. 8. Mica-like clay mineral, in usually pure Ordovician bentonite, Chickamauga Dam, Tenn., S. B. Hendricks and W.H. Fry: Soil Sci., 29, 457(1930) 9. Secondary muscoviti (Spprechstein). Doelter's Handbuch der Mineralchemie, 2, Abt. 2, 426(1917)
TiO ₂	—	1.28	0.17	0.50	0.53	tr	tr	0.32	—	
Al ₂ O ₃	32.36	29.98	36.37	25.12	25.91	21.67	32.80	20.37	30.39	
Fe ₂ O ₃	0.79	8.07	0.72	5.12	4.59	6.20	0.00	2.35	4.42	
FeO	0.42	2.48	0.36	1.52	1.70	1.24	0.00	0.34	2.98	
MnO	0.72	—	—	—	—	—	—	—	—	
MgO	—	2.71	0.50	3.93	2.84	4.48	1.95	4.05	0.94	
CaO	0.17	0.45	0.22	0.35	0.16	0.00	0.55	0.83	0.35	
K ₂ O	7.68	3.47	8.06	6.93	6.09	6.08	6.72	6.10	5.57	
Na ₂ O	0.44	0.38	0.46	0.05	0.17	0.31	0.52	0.31	1.44	
(+)H ₂ O	4.07	9.34	0.83	6.82	7.49	6.44	6.98	9.09	5.31	
(-)H ₂ O		1.20								
Other	Li ₂ O: 0.04	—	Li ₂ O: tr F: 0.02	—	—	—	—	F: 0.74	F: 0.58	
Total	100.16	100.15	100.25	100.44	100.70	98.07	99.82	100.17	98.52	
Si	3.46	2.84	3.08	3.41	3.45	3.57	3.32	3.82	3.16	
Al	2.46	2.46	2.83	2.01	2.05	1.76	2.55	1.64	2.43	
Fe ⁺³	0.04	0.43	0.04	0.26	0.23	0.32	0.00	0.12	0.23	
Fe ⁺²	0.02	0.15	0.02	0.09	0.10	0.07	0.00	0.20	0.17	
Mn	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	
Mg	—	0.28	0.05	0.40	0.30	0.46	0.13	0.41	0.09	
Ca	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00	0.04	0.06	0.02	
K	0.64	0.31	0.68	0.60	0.53	0.54	0.56	0.53	0.48	
Na	0.05	0.05	0.06	0.01	0.02	0.04	0.06	0.04	0.19	
H	1.75	4.88	3.03	3.27	3.37	2.98	3.16	4.32	2.54	
p	0.46	-0.16	0.08	0.41	0.45	0.57	0.32	0.82	0.16	
q	-0.12	1.44	0.51	0.63	0.68	0.49	0.58	1.16	0.27	
δ	0.17	-0.74	-0.14	0.06	0.02	0.15	0.02	0.51	-0.13	



第 3 図

相殺するかが問題となる。これを解く鍵は、前に述べた $p-\delta < 0$ と $q < 0$ とが $p-\delta$ 面に対応することの中に見出される。Xの過剰なものは OH が2より少ないということは、一見、ますます正負原子価の不均衡を著しくするように思われるが、筆者はこれに関して次のように考えている。OH⁻の一部が O⁻²によって置き換えられているものとして、リシヤ雲母、角閃石・電気石等があるが、このような置換が白雲母にも起るとすれば、負原子価は増加し、OH が少なくなるために分析される水分は減少する。この置換による負原子価の増加が、 $\delta > 0$ による正原子価の増加を相殺すると思われる。すなわち



もしもこのようなことが起つていれば、次の関係がHに関して成立すると思われる。

$$2q = 2(p-\delta) - \delta$$

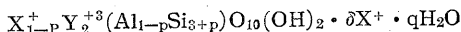
右辺の第1項は、Xの空席に H₂O があると仮定した時のHの数、第2項は O⁻² によって置換された OH⁻ によるHの減少を表わす。前にも述べたように、水分に対しては充分な考慮が分析に当つて払われていないため上記の関係を一般的に実証するに足る資料は集っていない。しかし q が 0 に近い場合は、第4図(v)に示されるように、 $\delta = \frac{2}{3}p$ で近似されるものが多く、上式の関係が成立しているようである。

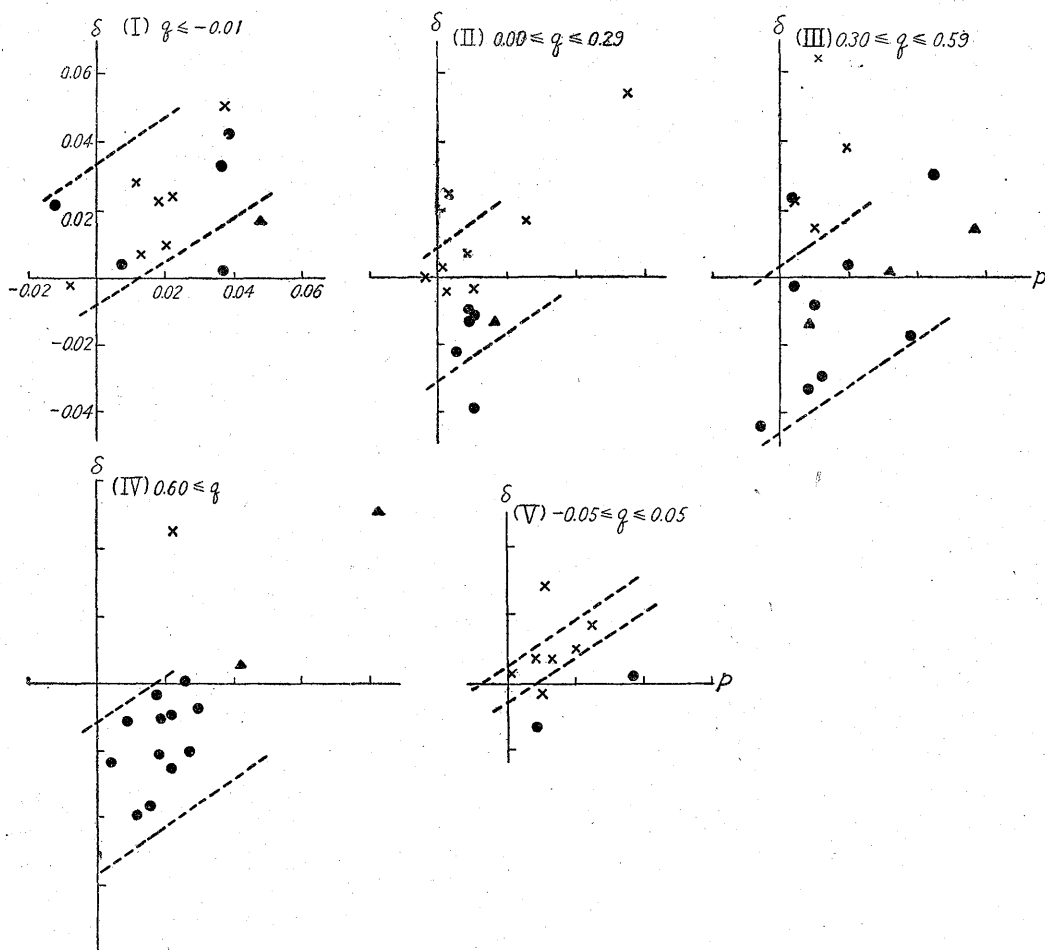
q に関することからは、さらに詳細な研究を必要とするが、O₁₀(OH)₂ を固定のものと考えず、OH⁻ と O⁻² との置換というような変化も考える必要があると思われる。

7. 総 括

(1) YVIの位置では $3Y^{+2} \leftarrow 2Y^{+3}$ の等原子価的置換が行われていると推測される。

(2) これに基づいて構造式を組立てれば





第 4 図

となる。

(3) $\delta < 0$ の場合は XXII の位置に H_3O^+ のような正原子価を持つ H-O 結合物が存在し、 $\delta > 0$ の時は、(OH)⁻ と O²⁻ との置換が行われていると考えられる。

(4) 白雲母と絹雲母とでは、p はほとんど等しく、 δ , q が異なる。これには生成条件の相違の他に生成後の環境の相違も大きな要素となつていると思われる。イライトは、前2者に対して、p, q, δ のいずれもが相違している。

(5) p- δ 面において、白雲母・絹雲母 (およびイライト) はそれぞれ相異なつた特定の領域に plot される。

参考文献

- 1) Winchell, A.N.: Elements of Optical Mineralogy, II, 1933
- 2) 須藤俊男・早瀬喜太郎: 微細な雲母類の化学組成, 化学の研究, 第8集, 1950
- 3) セリサイト 総合研究委員会編: セリサイト資源とその利用, 1951
- 4) Brindley, G. W.: X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay minerals-161, 1951
- 5) Mortland, M.M. & Gieseking, J.F.: Influence of the Silicate Ion on Potassium Fixation, Soil Sci., 71, 381, 1951
- 6) Broun, G. and Norrish K.: Hydrous Micaceous Minerals, Mineral. Mag., 29, 929(1952)
- 7) 須藤俊男: 粘土鉱物, 岩波全書, 178, 110, 1953