

ビジュアルインスペクション法による 混合層鉱物の構造判定に関する研究*

Visual Inspection Method for Analysis of Interstratified Structures

鈴木 哲 也**
(平成元年 1 月 受理)

Abstract

The extensive pioneering work of MacEwan and his collaborators on the identification of mixed-layer minerals has been extended by Hower, Środoń and Reynolds by utilizing computer calculated X-ray diffraction patterns in which the statistics of the layer sequence and other parameters are taken into account.

The present study has two main objectives. The first objective is a survey of the extensive diffraction data and calculated diffraction patterns given by Hower, Reynolds, Środoń and others. The results are summarized in diagrams relating the observed diffraction angles 2θ to mica/smectite ratio. Three curves based on the computer-calculated data by Reynolds, by Hower and by Środoń agree closely with each other so far as diffractions for interstratified mica/smectite in the angular ranges $8^\circ - 11^\circ$, $16^\circ - 18^\circ$, $26^\circ - 27^\circ$ and $43^\circ - 46^\circ$ (2θ).

A second objective is to consider the method described by Suzuki and Brindley for interpreting mixed-layer diffraction patterns. As an illustration of this method, a kaolinite/smectite with 70% kaolinite layers can be considered. To treat X-ray diffraction by a 70/30 ratio of kaolinite/smectite layers in terms of diffraction by the end-member components, kaolinite and smectite, would be an extreme application of the method. Instead, we shall consider a 70% kaolinite system as falling between a fully ordered 2 : 1 kaolinite/smectite with 67% kaolinite, and a fully ordered 3 : 1 kaolinite/smectite with 75% kaolinite. Thus a 70% kaolinite system will be considered as having either two or three kaolinite layers and the proportion of (kaolinite•kaolinite) or (kaolinite•kaolinite•kaolinite) sequences will be determined by the overall kaolinite/smectite ratio. The (kaolinite•kaolinite) and (kaolinite•kaolinite•kaolinite) sequences will be assumed to be random, that is to say, the layer sequences will be disordered within the narrow range between 2 : 1 and 3 : 1 ordered sequences.

The values of $d(001)$ from fully ordered 2 : 1 and 3 : 1 kaolinite/smectite are respectively 31.22Å and 38.38Å. These values correspond to kaolinite and glycol-smectite spacings of 7.16Å and 16.9Å. The 004 diffraction of the 2 : 1 kaolinite/smectite fall near the 005 diffraction of the 3 : 1 kaolinite/smectite. A mixed system can be expected to give "compromise diffraction" within the 2θ ranges of the close pairs. By extending this treatment to other kaolinite/smectite ratios, the range from 0%—100% kaolinite can be covered.

The layer proportions of kaolinite/smectite by Reynolds' method and by Suzuki-Brindley's procedure are mainly in satisfactory agreement. Analysis of weight loss by dehydroxylation and experimental values of $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ mole ratio have been made using data from Reynolds and also by Suzuki-Brindley's procedure ; the two methods give comparable results.

Suzuki-Brindley's method lacks the rigor of Reynolds' calculations but is quick and easy to apply and give results close enough to rigorous calculations.

* 本稿は北海道大学審査学位論文である。

** 地質研究室副室長

目 次

第1章 緒 言	3
第2章 混合層鉱物	4
2.1 構 造	4
2.2 混合層鉱物のタイプ	5
第3章 混合層鉱物の構造の判定	8
3.1 X線回折図形による構造の把握	8
3.2 イライト／スメクタイト混合層鉱物の構造判定図	11
第4章 鈴木－Brindleyによる混合層鉱物の構造の推定方法	13
4.1 Méringの方法	13
4.2 鈴木－Brindleyの方法	13
第5章 鈴木－Brindleyの方法の混合層鉱物への適用例	16
5.1 カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物	16
5.1.1 カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物に関する研究	16
5.1.2 試料および試験方法	16
5.1.3 層比の推定	16
5.1.4 加熱処理によるX線回折図形の変化	17
5.1.5 加熱処理による重量減	19
5.1.6 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ モル比とカオリナイト含有量	20
5.2 3:1 規則型雲母／モンモリロナイト混合層鉱物	21
5.2.1 タラソバイト	21
5.2.2 試料および試験方法	22
5.2.3 X線回折結果	22
5.2.4 構成雲母層の性質	24
5.2.5 非周期的な底面反射の原因	24
第6章 北海道東川町産雲母／スメクタイト混合層鉱物の性質	26
6.1 北海道産混合層鉱物の研究	26
6.2 地質の概要	26
6.3 試料および試験方法	26
6.4 混合層鉱物のX線粉末回折記録の補正方法	27
6.5 東川町に見られる熱水変質作用の特徴	28
6.5.1 変質鉱物の同定と種類	28
6.5.2 変質鉱物の組合わせ	28
6.6 変質鉱物の性質	28
6.6.1 雲母／スメクタイト混合層鉱物の構造の変化	28
6.6.2 雲母のポリタイプと雲母／スメクタイト混合層鉱物	32
第7章 結 論	34
謝 辞	35
参 考 文 献	35

日本は地質時代、現代を通じて火成活動が盛んである。特にグリーンタフ地域においては、新第三紀中新世から第四紀にかけて激しい火山活動が行われている。この火山活動の産物の大きな特徴は、大なり小なり変質作用を受けていることである。この変質作用は、その様式によって統成作用、熱水変質作用などに区別されている。このうち熱水変質作用は、「広域的な地下増温率で与えられる温度より高温な溶液の関与によってもたらされる変質作用」と定義され（Utada, 1980）、地殻表層付近で行われる主要な粘土鉱物生成作用のひとつである。

熱水変質作用によって生成する自生鉱物はさまざまであるが、普遍的に生成する粘土鉱物に着目すると、変質域は累帯分布するいくつかの変質帯に分類することができる。この累帯分布は、熱水変質作用の進行に伴うひとつの鉱物から他の鉱物への変化系列を示している。混合層鉱物は、この系統的な変化系列において広範、かつ普遍的に認められ、さらに環境条件の変化に応じてその性質を変化させる。この混合層鉱物の生成や変化は、熱水変質作用における鉱物の生成、消滅といった鉱物学的変化や、物質の溶脱、添加といった化学的変化を意味する

だけではなく、岩石の密度、強度、吸水率、膨潤率といった物性も変化させる。

混合層鉱物の生成と変化が岩石の物性に及ぼす影響を定量的に把握し、それらの関係を体系づけることは、工学的に広く利用されているこれらの岩石の問題点—力学的挙動の解明や自然災害防止策の確立を計るうえで極めて重要である。しかしこの点に関する考察は、田中・佐藤（1984）、歌田（1985）、鈴木（1987）を除けばほとんどない。その理由は、既存の混合層鉱物の構造判定法が難解な数学的取扱いを必要とするため、応用地質学や土木工学の研究者には理解しがたく、混合層鉱物の系統的な変化の把握が困難なためである。つまり混合層鉱物の構造判定法の難解さが、熱水変質作用における岩石物性の変化の機構に理論的な説明を付与できない原因のひとつとなっている。したがって、この分野での研究の促進を計るためには、応用地質学や土木工学の研究者にも容易に理解できる平易な構造判定法が必要である。

本論文は、混合層鉱物の構造をなんらの数学的処理や確率論的な取扱いをすることなく、X線回折図形からただちに判定できる平易な手法の確立を目的とした。

第2章 混合層鉱物

2.1 構造

混合層構造とは、2種類以上の異なったフィロ珪酸塩が(001)面に垂直な方向に積層した構造をいう。この混合層構造を有する粘土鉱物が混合層鉱物である。混合層鉱物の成分鉱物は異種であるため、異種の粘土鉱物が底面を平行に積重なる。したがって混合層鉱物の積層構造は、構成層の種類とそれらの相対的なずれによって示

される。すなわち、構成層の存在量とそのつながり方が決まると、混合層鉱物の結晶構造は定まる。

層構造 $d(A)$ を有する鉱物Aが層構造 $d(B)$ を有する鉱物Bへと変化するとき、さまざまな中間的な段階を想定することができる。Fig. 1は、鉱物Aから鉱物Bへの連続的な変化の一例を模式的に示したものである。

反応の最初の段階では鉱物Aが優勢なため、鉱物Bは

Bulk composition		Stacking sequences in a two component system containing layers of types A and B
Percentage of type A layers	Percentage of type B layers	
100	0	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A
90	10	A A A B A A A A A A B A A A A A A A A
80	20	A A A B A A A A B A B A A A A A B A A
70	30	A A A B A A A B A B A B A A A B A B A A
60	40	A B A B A A A B A B A B A A A B A B A B
50	50	A B A B A B A B A B A B A B A B A B A B

Fig. 1 Hypothetical reaction sequence from layer structure A to layer structure B, with an intermediate regular interstratified phase -ABAB- based on the assumption that $P_{AB} > P_{BB}$.

鉱物Aを不規則におきかえる。次の段階では鉱物Aの連続は減少し、鉱物A、鉱物Bの連続したブロック(AB)が形成されるようになる。このとき鉱物Bの次に鉱物Bが連続する確率(P_{BB})は、鉱物Aの次に鉱物Bが連続する確率(P_{AB})より常に小さいため(例えば、Sudo and Shimoda, 1977)、鉱物A、鉱物Bの連続したブロック(AB)が次第に形成されていく。鉱物A、鉱物Bの数が等しい場合には、

ABABABAB

というように鉱物A、鉱物Bが交互に規則的に連続するようになる。このように2成分が等量存在し、鉱物A、鉱物Bが常に一对で存在する場合、これを1:1規則型混合層鉱物と呼ぶ。

1:1規則型混合層鉱物のひとつに、パラゴナイトとモンモリロナイトで構成され、両者が常に一对で存在するパラゴナイト/モンモリロナイト混合層鉱物がある。

Fig. 2は、モンモリロナイトからパラゴナイトへの変化の過程で生じる、1:1パラゴナイト/モンモリロナイト混合層鉱物を示したものである。パラゴナイトとモンモリロナイトは等量で両者は常に結合しているた

め、パラゴナイトとモンモリロナイトが結合したものを新たな結晶の単位格子とみなすことができる。このため、このような混合層鉱物には特別な種名が与えられることになっており、1:1パラゴナイト/モンモリロナイト混合層鉱物については、レクトライト(Rectorite)の種名が与えられている(Brown and Weir, 1963)。

これに対し鉱物Aと鉱物Bのつながりが不規則な場合、すなわち、

ABBABAAB

のように、混合層鉱物の構造が鉱物Aの存在する確率(P_A)、鉱物Bの存在する確率(P_B)および鉱物Aの次に鉱物Bのくる確率(P_{AB})によって決定される場合、これを不規則型混合層鉱物と呼ぶ。

Fig. 1に示されているように、不規則型混合層鉱物の存在は規則型混合層鉱物に比べはるかに多い。それらは量的に多いばかりでなく、続成過程や熱水変質過程を解明するうえできわめて重量である。

このように規則型、不規則型は、構成層の積重なり方のひとつの傾向を示すものである。しかし、構成層のおのの出現する傾向を考えるよりは、構成層のひとつで

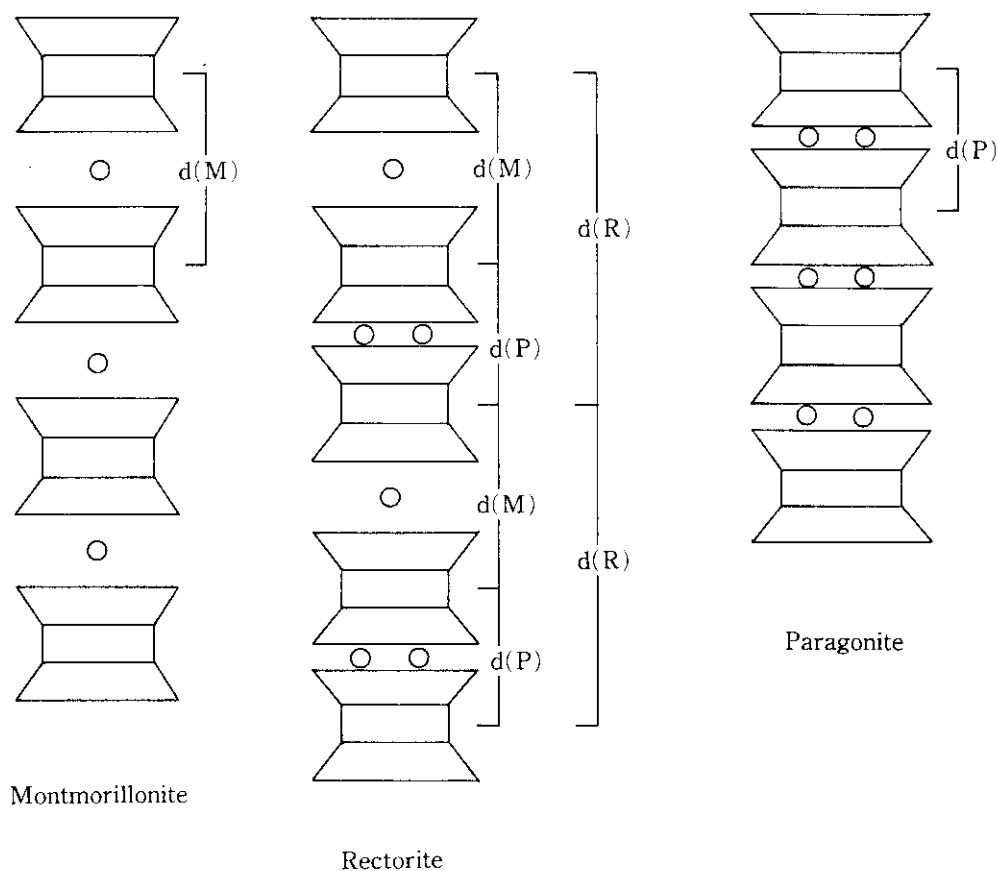


Fig. 2 Reaction sequence, montmorillonite → rectorite → paragonite; $d(M)$, $d(P)$ and $d(R)$ show respectively the montmorillonite basal spacing, the paragonite basal spacing and the rectorite basal spacing.

ある膨潤層が何層の非膨潤層で隔てられているのかについて考える (Brindley and Suzuki, 1982) 方が理解しやすいであろう。例えば、前出のレクトライトであれば、モンモリロナイト層は常に1枚の雲母層で隔てられている (Fig. 2)。このように、膨潤層が常に一定枚数の非膨潤層で隔てられる構造をもつ混合層鉱物が規則型混合層鉱物である。これに対し膨潤層を隔てる非膨潤層の数が一定ではなく、常に変化している構造を有するものが、不規則型混合層鉱物である。

2.2 混合層鉱物のタイプ

混合層鉱物に関する研究は、Gruner (1934) による黒雲母／パーミキュライト混合層鉱物を初めとする。その後 Alexander, Hendricks and Nelson (1939), Nagelschmidt (1944) などが同種の鉱物について研究を行った。当初このような鉱物はきわめて珍しいと考えられていた。しかし、Weaver (1956) が泥質の堆積岩の続成過程において混合層鉱物が生じることを示したため、混合層鉱物は広範に分布していることが認められる

ようになった。この後X線分析の進歩もあずかり、混合層鉱物の研究は急速に進んだ。

日本では Sudo (1954) がろう石鉱床から、現在 Tosudite と呼ばれている緑泥石とモンモリロナイトの規則型混合層鉱物を見いだしたのが最初である。その後同種の鉱物は、グリーンタフ地域に広く認められるようになった。また Takeshi (1958) は、ろう石鉱床から雲母／モンモリロナイト混合層鉱物を見いだした。同種の鉱物は、その後ろう石鉱床、陶石鉱床、黒鉱鉱床、凝灰岩などから広く見いだされている。

混合層鉱物になり得る鉱物には緑泥石、パーミキュライト、スメクタイト、雲母、カオリナイト、海緑石、蛇紋石などがあり、その組み合わせは多数考えられるが、現在までに報告されている組み合わせは、2つの例外を除けばいずれも2成分からなる。3成分からなる混合層鉱物に関する報告 (Weaver, 1956, Foscolos and Kodama, 1974) が少ないのは、少量成分をX線的に把握することが困難なためであろう。

混合層鉱物には、前節で述べたように積層構造に規則

Table 1 Some naturally-occurring interstratified minerals

Components	Structure	Name	Layer types	References
two	ordered	Hydrobiotite	mica-vermiculite	Gruner (1934)
		Rectorite	paragonite-montmorillonite	Brindley (1956), Brown and Weir (1963)
		Corrensite	tri. chlorite-vermiculite	Lippmann (1956), Drits and Kosovskaya (1963)
		"	tri. chlorite-tri. smectite	Sudo (1954), Vanale and van der Marel (1969)
		"	tri. chlorite-di. smectite	Blatter, Roberson and Thompson (1973)
		Tosudite	di. chlorite-tri. smectite	Frank-Kamenetskii, Logvinenko and Drits (1965), Shimoda (1969)
		Aliettite	talc-saponite	Alietti (1958), Vanale and van der Marel (1969)
		(Tarasovite)	mica-montmorillonite	Lazarenko and Kololev (1970), Brindley and Suzuki (1983)
		(Kulkeite)	chlorite-talc	Abraham, Schreyer, Medenbach and Gebert (1980)
				Weaver (1956), Reynolds and Hower (1970)
three	random		mica-smectite	Brust (1958), Thompson and Hower (1975)
			glauconite-smectite	Barshad (1949), Tamura (1956)
			mica-vermiculite	Tamura (1956), Perry and Hower (1970)
			mica-chlorite	Grim, Droste and Bradley (1960), Wiewiora (1971)
			smectite-chlorite	Weaver (1956), Martin Vivaldi and MacEwan (1957)
			chlorite-vermiculite	Sudo and Hayashi (1956), Sakhalov and Drits (1973)
			kaolinite-smectite	Weaver (1956)
			mica-chlorite-smectite	Foscolos and Kodama (1974)
			mica-smectite-vermiculite	

性の認められない不規則型と周期的な積層構造が認められる規則型が存在する。両者の中間的なもの、すなわち部分的に周期的な積層構造を有するものも存在する。

不規則型混合層鉱物は、それを構成する鉱物の種類によって分類される。例えば、構成鉱物が雲母とスメクタイトであれば雲母／スメクタイト混合層鉱物であり、不規則型雲母／スメクタイト混合層鉱物もしくは〔雲母／スメクタイト混合層鉱物〕 $P_{AB} = 0.7$ というように表現される。産出頻度からいえば、雲母／スメクタイト混合層鉱物、緑泥石／スメクタイト混合層鉱物が重要であるが、そのほか Table 1 に示したような、カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物、海緑石／スメクタイト混合層鉱物、雲母／パーミキュライト混合層鉱物、緑泥石／パーミキュライト混合層鉱物などが報告されている。

一方、規則型は2種類以上の構成層が規則正しく交互に積層するものであるが、規則型混合層鉱物は構成層の組み合わせにより、Table 1 に示すような Rectorite, Tosudite, Corrensite, Hydrobiotite, Aliettite といった種名が与えられている。これらの種名を与えるにあたって AIPEA Nomenclature Committee (Brindley and Pedro, 1970) は、特に次の点を強調している。それは

混合層鉱物の積層の規則性を証明するには、少なくとも10個以上の底面反射(00 ℓ)の出現の周期性を証明する必要があることである。底面反射の出現位置の周期性は変動係数(CV値)によって表わすことができ、混合層鉱物に種名が与えられるためには、その値が0.75以下でなければならないとされている。なお、変動係数(CV値)は、次式によって定義されている。

$$CV = 100S / \bar{d}$$

ただし、 $S = [\sum (d\ell - \bar{d})^2 / (n-1)]^{1/2}$

$d\ell = \ell \times d(00\ell)$ であり、底面反射の個々の測定値より求める。

$\bar{d}$ は $d\ell$ の平均値

n は測定した底面反射数

変動係数が0.75以上であり上述の命名法を満足しないものは、規則型と不規則型の中間的な性質を示すものであり、部分的に周期的な積層構造を有するものである。その代表的なものが、Table 1 に示した Tarosovite である。

第3章 混合層鉱物の構造の判定

3.1 X線回折図形による構造の把握

2種類の異なる層A, Bより構成される規則型混合層鉱物の層構造 $d(S)$ は、構成成分おのおのの層構造 $d(A)$, $d(B)$ の和、すなわち $d(S) = d(A) + d(B)$ となる。この規則型混合層鉱物による底面反射は、Braggの法則に従った位置に生じる。つまり、 $2d \sin\theta/\lambda$ は常に周期的なものとなる。

一方、不規則型混合層鉱物による底面反射は不鮮明、かつ非対象なことが多い。さらに底面反射は周期的な位置に生ぜず、その位置は構成層の層構造と構成層の層比に応じて決定される。

このような混合層鉱物のX線回折効果について最初に述べたのは、Hendricks and Teller (1942)である。Mering (1948)は、不規則型混合層鉱物の判別に便利な視覚的な方法を示した。さらにMacEwan (1956)は、フーリエ変換法を用いて構成層の判別を行い、不規則型混合層鉱物の構成層の種類決定方法を示した。

その後電子計算機の発達により、計算による混合層鉱物の理論的なX線回折強度がKakinoki and Komura (1965), Sato (1965), Reynolds and Hower (1970), Reynolds (1980), Środoń (1981), 渡辺 (1981)らによって求められた。Kakinoki and Komura (1965)は、マトリックス法を使用することにより、あらゆる種類の構成層を含む混合層鉱物のX線回折強度を求める手法を示した。Kakinoki and Komuraの方法は数学的な手法であるため簡潔ではあるが、この種の計算になじみのない者にとってはきわめて難解である。一方、Reynolds and Hower (1970)は、一次元フーリエ法をもとに混合層鉱物のなかで膨潤層の占める割合や積層数を仮定し、X線回折強度を求めた。この手法では、混合層鉱物を規則型(Random)と不規則型(Ordered)に分類し、規則型について超格子を想定し、さらに細区分して計算を行う。すなわち、イライト/スメクタイト混合層鉱物であれば、IS(イライト・スメクタイト)、ISII(イライト・スメクタイト・イライト・イライト)というI(イライト)とS(スメクタイト)を基本とした非連続的な二段階の基本構造を想定しているため、比較的理解しやすい。

次に計算による理論X線回折強度と実際のX線回折図形の比較により、どの程度混合層鉱物の構造の把握が可能か検討する。理論X線回折図形を求める方法は前述のように多様であるが、広範な混合層鉱物に適用でき、し

かも膨潤層の割合や積層数を仮定することにより比較的簡便、かつ理解しやすい手法であるReynoldsの方法を採用した。

Reynoldsの方法による(diocahedral)雲母/スメクタイト混合層鉱物、(trioctahedral)雲母/スメクタイト混合層鉱物、(diocahedral)雲母/緑泥石混合層鉱物、(trioctahedral)雲母/緑泥石混合層鉱物、(diocahedral)緑泥石/スメクタイト混合層鉱物、(trioctahedral)緑泥石/スメクタイト混合層鉱物、雲母/パーミキュライト混合層鉱物の回折パターンの計算プログラムと計算結果の一例を示す。

計算結果を説明するにあたり、不規則型混合層による反射はBraggの法則によらないため、本論文では底面反射を(00 l)として取扱わず、次のように取扱うこととする。例えば、エチレングリコール処理した雲母/モンモリロナイト混合層鉱物の9.4Åの反射であれば、雲母の(001)反射($d = 10.0$ Å)とグリコールモンモリロナイトの(002)反射($d = 8.5$ Å)の干渉の結果生じることから、9.4Åの反射を(001)₁₀/(002)₁₇と示すことにする。

Fig. 3は、雲母/パーミキュライト混合層鉱物の雲母層含有量を20%ごとに变化させたときのX線回折図形の変化を示したものである。

主要なピークは雲母(001)反射とパーミキュライト(001)反射の間に生じるため、この反射は(001)₁₀/(001)₁₄と表現される。(001)₁₀/(001)₁₄反射は、雲母層が増加するに従って次第にブロードになり、強度も低下していく。また、雲母層の増加に伴い(001)₁₀/(001)₁₄反射の生じる位置は、低角側から高角側へと移動する。この移動量は低雲母含有量の領域で小さく、高雲母含有量の領域で大きい。ピーク強度は弱い(003)₁₀/(004)₁₄反射についても同様な変化が生じている。したがって、Mering (1948)が示したように、ピークの位置は必ずしも層比に応じて直線的に変化するのではなく、非線形的に変化する。

次に、多くの混合層鉱物のなかでも最も広範に産出する雲母/スメクタイト混合層鉱物について検討する。Hower (1981)は、イライト/スメクタイト混合層鉱物をイライト層の含有量に応じて、次のような3つのタイプに分類している。すなわち、イライト層が60%以下のものを「random」タイプ、60~85%のものを「allevardite ordered」タイプ、85%以上のものを

CALCULATED DIFFRACTOMETER PATTERNS

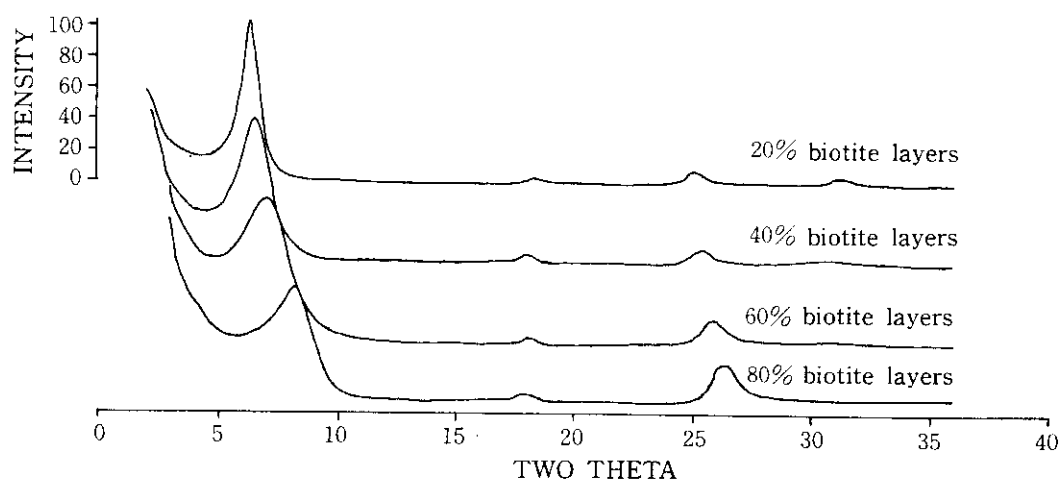


Fig. 3 Calculated diffractometer patterns (Cu K α) of randomly interstratified biotite/tri-octahedral vermiculite containing 20%, 40%, 60% and 80% biotite layers.

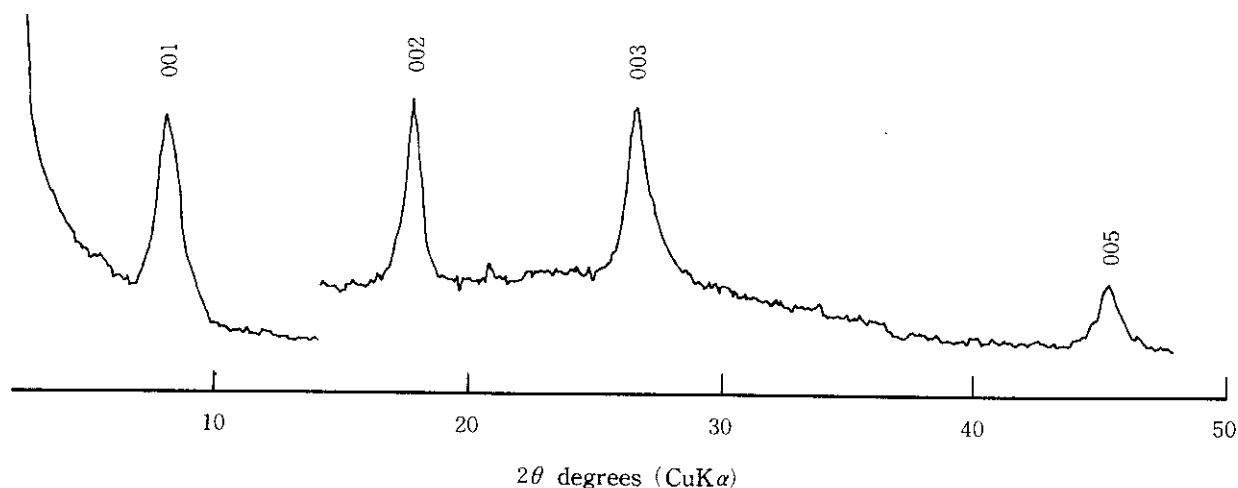


Fig. 4 Diffractometer pattern of interstratified illite/smectite containing 95% illite layers.

「Kalkberg ordered」タイプとしている。このうち「Kalkberg ordered」タイプは、3:1規則型イライト/スメクタイト混合層鉱物が少量の過剰イライト層を含有するものとみなすことができる。「Kalkberg ordered」タイプのなかにはかつてイライトと称されていたが、その後の研究により混合層鉱物であることがわかったものが含まれている。かつてイライトとみなされた理由のひとつは、このタイプのイライト/スメクタイト混合層鉱物のX線回折図形が、通常見られる雲母のそれと大差がないからである。これは、Fig. 4に示したイライト層が95%を占めるイライト/スメクタイト混合層鉱物のX線回折図形からも明らかである。

わずかに認められる相違は、Table 2に示されたイライト層が95%を占めるイライト/スメクタイト混合層

Table 2 X-ray basal peaks, 00 ℓ , from interstratified illite/smectite containing 95% illite layers. Filtered Cu-K α radiation.

ℓ	observed 2 θ°	d(00 ℓ) Å	calculated d(001)
1	8.65	10.22	10.22
2	17.72	5.005	10.01
3	26.65	3.345	10.04
4	—	—	—
5	45.18	2.007	10.04

鉱物の底面反射の測定値に見られるように、(001)反射の低角側への移動だけである。エチレングリコール処理後も反射に変化は認められない。

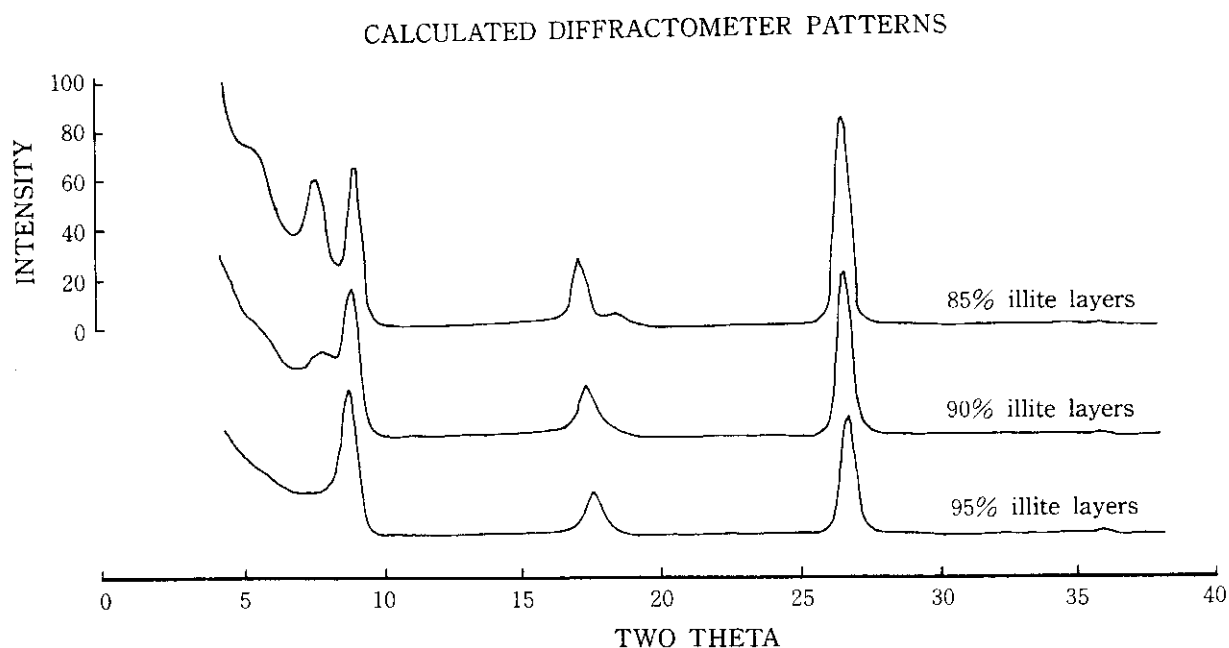


Fig. 5 Calculated diffractometer patterns (Cu K α) of interstratified illite/glycol montmorillonite containing 85%, 90% and 95% illite layers, ordered on a four-layer IMII scheme, i. e. all M layers are separated by at least three I layers.

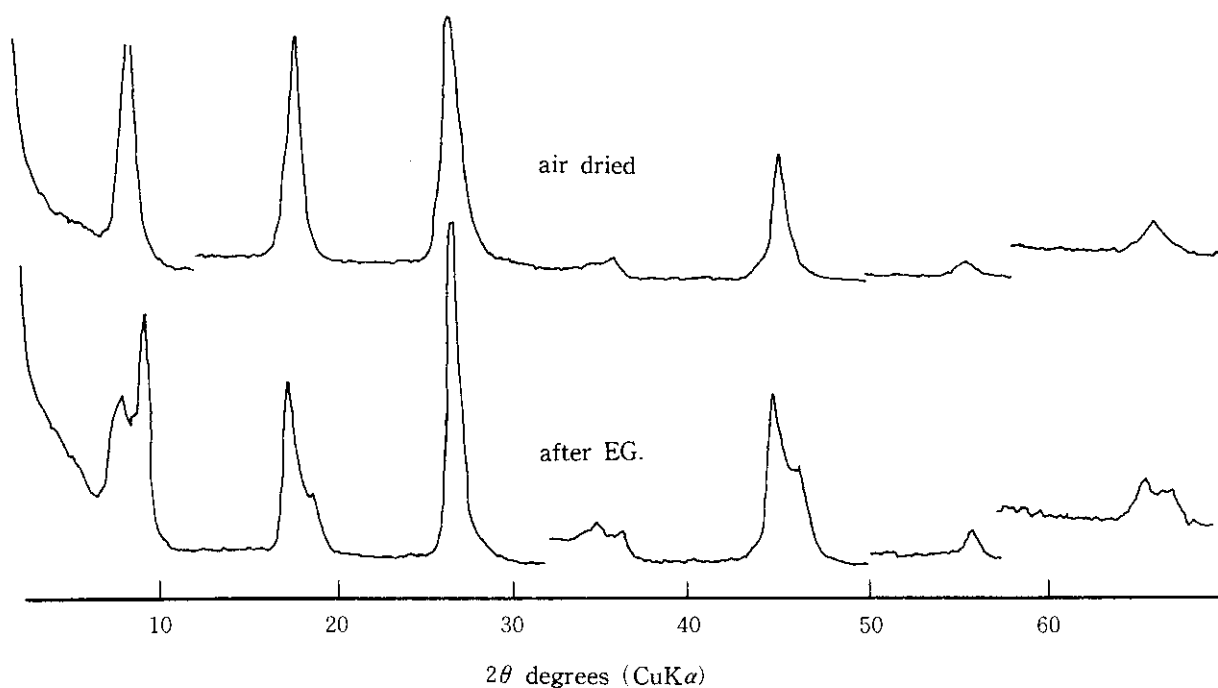


Fig. 6 Diffractometer patterns of interstratified mica/smectite air dried (upper) and glycol saturated (lower) from Higashikawa, Hokkaido.

では膨潤層の含有率が何%であれば反射に変化が認められるのか、Reynoldsの方法に基づいて「Karkberg ordered」タイプのイライト/スメクタイト混合層鉱物の理論X線回折強度を求めた。

Fig. 5は、エチレングリコール処理したイライト/

スメクタイト混合層鉱物のイライト層含有率を95%、90%、85%と順次変化させたときのX線回折図形の変化を示したものである。

イライト層含有率95%、すなわち膨潤層含有率が5%以内であれば、エチレングリコール処理によりピークに

変化は生じない。しかし、イライト層 90% でピークの変離が生じ始め、イライト層 85% に至りピークは完全に分離する。したがって、膨潤層含有率が 5% 以上であれば、X 線回折図形による構造の把握が可能である。

次にこれらの理論 X 線回折図形と実際の X 線回折図形の比較から、安山岩が熱水変質作用を受けることによって生成した雲母/スメクタイト混合層鉱物の構造の推定を行う。Fig. 6 は、北海道東川町産の雲母/スメクタイト混合層鉱物の X 線回折図形を示したものである。室内風乾試料の X 線回折図形は、雲母のそれと大きな相違はなく、(001) 反射がわずかに低角側に移動しているだけである。しかしエチレングリコール処理後は、(001), (002), (004), (005), (007) 反射に分離が生じ、通常の雲母との相違が明瞭となる。この試料のエチレングリコール処理後の X 線回折図形は、Fig. 5 に示したイライト層 85% とイライト層 90% の理論 X 線回折図形の中間の性質を示しているとみることができる。したがって、この試料は 85~90% の雲母層を含有する「Kalkberg ordered」タイプの構造を有すると判断される。

このように、実際の X 線回折図形と計算による理論 X 線回折図形を比較することによって、混合層鉱物の構造を把握することができる。

3.2 イライト/スメクタイト混合層鉱物の構造判定図

混合層鉱物の構造の把握は、実測値と理論値の比較によって行うことができる。しかし、この方法では実測値に類似した X 線回折強度を得るまで、多数の理論値の計算を行わなければならない。そこで構造の把握をより簡

便にするため、各種の構造を有する混合層鉱物の回折強度の計算を行い、それによって得られた底面反射の値の一覧表が作成されるようになった。そしてその値と実測値を比較することによって混合層鉱物の構造が推定されるようになった。その代表的なものとして Srodon (1980), Reynolds (1980), Hower (1981), 渡辺 (1982) らが示したイライト/スメクタイト混合層鉱物の判定図表をあげるができる。

そこで Reynolds (1980), Środoń (1980), Hower (1981) がそれぞれ示した判定図表を、回折線の移動曲線に表現しなおして相互の比較を行う。さらにそれらの移動曲線上に天然のイライト/スメクタイト混合層鉱物の多数のデータを表示し、それらが移動曲線上にプロットされるかどうか検証を行う。回折線の移動曲線は、判定図表から層比に対応する 2θ の値を求め、おのおのの値をなめらかな曲線で結ぶことによって作成した。天然のイライト/スメクタイト混合層鉱物の回折データは、Reynolds and Hower (1970), Reynolds (1980), Środoń (1980), Sato et al. (1965), Sato and Kizaki (1970), Tomita and Dozono (1970) がそれぞれの論文において示した値を使用した。それらの結果を要約したものが Fig. 7 である。

8.85° (2θ) に生じるイライト (001) 反射に関するイライト/スメクタイト混合層鉱物の反射は、8°~11° (2θ) に生じるが、これを移動曲線「A」と呼ぶ。17.7° (2θ) に生じるイライト (002) 反射に関するイライト/スメクタイト混合層鉱物の反射は、16°~18° (2θ) に生じるが、これを移動曲線「B」と呼ぶ。26.75° (2θ)

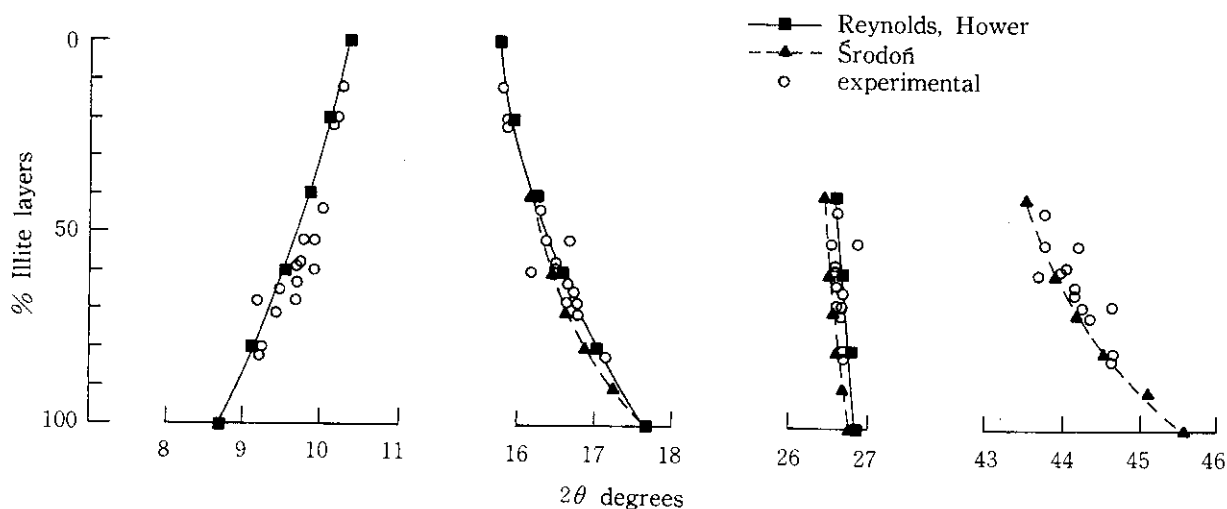


Fig. 7 Peak migration curves for interstratified illite/glycol smectite. Solid lines based on Reynolds (1980) and Hower (1981). Dashed lines obtained by Suzuki-Brindley's method. Open circles are observed data collected from various sources, see text.

に生じるイライト (003) 反射に関するイライト/スメクタイト混合層鉱物の反射は、 $26^{\circ}\sim 27^{\circ}$ (2θ) に生じるが、これを移動曲線「C」と呼ぶ。 45.3° (2θ) に生じるイライト (005) 反射に関するイライト/スメクタイト混合層鉱物の反射は、 $43^{\circ}\sim 46^{\circ}$ (2θ) に生じるが、これを移動曲線「D」と呼ぶ。移動曲線「A」「B」「C」は Reynolds (1980), Hower (1981) に基づき、移動曲線「B」「C」「D」は Środoń (1980) によるものである。Reynolds, Hower と Środoń の計算結果は移動曲線「B」「C」において比較することができるが、Reynolds, Hower, Środoń の移動曲線はよく一致している。

移動曲線「A」は、イライト (001) 反射とグリコールスメクタイト (002) 反射の干渉により生じる反射である。回折データは、計算結果より 0.1° (2θ) 程度大きな値を示すものが多い。これは Reynolds や Hower が積層数を 7~13 枚と仮定して計算を行っており、粒子の大きさが影響している (例えば、MacEwan, Ruiz Amil and Brown, 1961 など) ためであろう。

移動曲線「B」は、イライト (002) 反射とグリコールスメクタイト (003) 反射の干渉によるものである。Reynolds, Hower による曲線と Środoń による曲線は、イライト含有率 60~80% においてその形状が少し異なるが、その違いは最大 0.1° (2θ) であり、両者はよく一致しているといえる。回折データの大部分は両曲線上にプロットされ、4 種類の移動曲線のなかで回折データと

計算結果が最もよく一致する。回折データからイライト/スメクタイト混合層鉱物の層比を推定するには、この移動曲線を使用するのがよい。

移動曲線「C」は、イライト (003) 反射とグリコールスメクタイト (005) 反射の干渉により生じる反射である。回折データは計算結果とよく一致する。しかしこの移動曲線は、実験値からイライト/スメクタイト混合層鉱物の層比を推定するうえでは有用でない。なぜならこの移動曲線の傾きは大きく、わずかな 2θ の変化に伴って層比の推定値が大きく変化するからである。

移動曲線「D」は、イライト (005) 反射とグリコールスメクタイト (008) 反射の干渉によって生じる反射である。回折データは、計算値より $0.1^{\circ}\sim 0.2^{\circ}$ (2θ) 大きな値を示すものが多い。このわずかな差異は、現在の段階では説明できない。

このように全体としては回折データと計算結果はよく一致しており、ピークの生じる位置、すなわち 2θ の値から直接イライト/スメクタイト混合層鉱物の層比を推定することができる。しかしながら、イライト/スメクタイト混合層鉱物以外の他の混合層鉱物については、構造の判別が可能な判別図表は示されていない。このため粘土鉱物研究者以外にも、容易に各種の混合層鉱物の構造把握に適用できる方法が必要とされている。

次章では、そのための手法として鈴木-Brindley の方法について述べる。

第4章 鈴木—Brindleyによる混合層鉱物の構造の推定方法

4.1 Méringの方法

前章では、確率論的な考えによる混合層鉱物のX線回折強度とその位置を求める手法について述べた。しかしこれらの手法は、粘土鉱物研究者の一部以外には理解しにくい。したがって、混合層鉱物の構造をなんらの数学的な処理をすることなく、X線回折図形からただちに判断できる平易な手法が一般向けとして求められている。そのような考えにたった先駆的研究には、Méring (1949)の方法がある。この方法は、X線回折図形を視覚的に理解しようとする方法のため「Visual Inspection Method」とも呼ばれる。

混合層鉱物が2種類の異なった層A, Bより構成され、しかもそれらが交互に規則正しく連続し規則的な混合をなす場合、この混合層鉱物の層構造 $d(001)$ は、構成成分A, Bのおおのの層構造の和、 $d(001) = d(A) + d(B)$ となる。このとき底面反射の生じる位置は、 $d(001) = d(A) + d(B)$ を基本とし、Braggの法則に従った周期的なものとなる。

一方、構成成分A, Bが規則正しく連続せず、不規則な混合層をなす場合、X線の回折ピークの形状は幅広く、かつ非対象なものとなる。しかも底面反射の生じる位置も、Braggの法則に支配されず不規則である。

Méring (1949)はこのような不規則型混合層の反射の非周期性について述べ、不規則型混合層によって生じる反射は、端成分構成層のおおのの反射の中間に出現し、その位置は層比と直線的な関係で変化するとした。例えば、雲母層30%、モンモリロナイト層70%の組成を有する雲母/グリコール・モンモリロナイト混合層鉱物の反射は、グリコール・モンモリロナイト(002)反射と雲母(001)反射の中間に生じる。グリコール・スメクタイト(002)反射は $2\theta = 10.47^\circ$ に、雲母(001)反射は $2\theta = 8.8^\circ$ に生じるため、雲母/グリコール・モンモリロナイト混合層鉱物の反射の位置は、 $8.8^\circ + (10.47^\circ - 8.8^\circ) \times 0.7 = 9.97^\circ$ となる (Fig. 8)。

Reynolds (1980)は、「Méringの方法は不規則型混合層による反射を視覚的に理解するにはきわめて都合がよく、十分な注意を払えば規則型混合層についての情報も得ることができる。」と述べている。それは、Méringの取扱いにより規則型混合層鉱物の積層状態の定量的な把握を行うためには、 P_{mica} (雲母層の存在する確率)、 $P_{\text{mica}} \cdot \text{mica}$ (雲母層の次に雲母層のくる確率)といった要素を考慮する必要があることを意味する。その一例

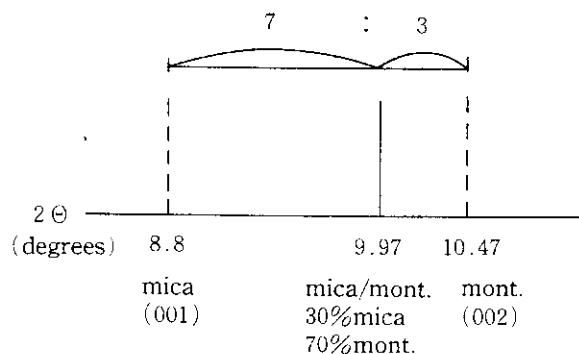


Fig. 8 Schematic representation of the Méring's method. A composition of 70% montmorillonite layers-30% mica layers, for Cu K α radiation, has a reflection between the montmorillonite 002 (at $10.47^\circ 2\theta$) and the mica 001 (at $8.8^\circ 2\theta$). The approximate position of the interstratified reflection is at $8.8^\circ + (10.47^\circ - 8.8^\circ) \times 0.7 = 9.97^\circ 2\theta$.

として雲母層70%、モンモリロナイト30%、 $P_{\text{montmorillonite}} \cdot \text{montmorillonite} = 0$ (モンモリロナイト層の次にモンモリロナイト層のくる確率が0)である規則型雲母/モンモリロナイト混合層鉱物について考える。この規則型混合層鉱物の積層構造は、 $P_{\text{montmorillonite}} \cdot \text{montmorillonite} = 0$ のため、雲母層とモンモリロナイト層によって形成される(雲母・モンモリロナイト)層を単位構造とし、その単位構造間に過剰の雲母層が不規則にそう入されたものとみることができる。したがって、エチレングリコール処理されたこの混合層鉱物による反射は、(雲母・モンモリロナイト)という単位構造に由来する $d(001) = 26.9 \text{ \AA}$ の反射と雲母層による $d(001) = 10.0 \text{ \AA}$ の反射の干渉の結果となる。(雲母・モンモリロナイト)構造の(002)反射は $2\theta = 6.57^\circ$ に生じるため、雲母/モンモリロナイト混合層鉱物の反射は、 6.57° と 8.84° の中間に生じる。

4.2 鈴木—Brindleyの方法

鈴木—Brindleyの方法は、Méringの方法の改良的な取扱いをするもので、視覚的な方法により混合層鉱物の回折線位置を決定しようとするものである。鈴木—Brindleyの方法は、1:1, 1:2, 1:3, ……といった単純な層比を有する2種類の規則型混合層をおおのひとつの系として考え、それぞれの反射の間に生じる干

渉効果を視覚的にとらえようとするものである。したがって、不規則型混合層のみならず規則型混合層にも適用することができるという特徴を有する。この方法では回折線の強度の推定はできないが、実際の回折図形から簡単にその試料が混合層であるか、混合層であればその構成層はなにか、また構成層の比率はどの程度であるか推定することができる。

次に、カオリナイトとスメクタイトの層比が7:3、すなわちカオリナイト層70%、スメクタイト層30%であるカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物を例にと

り、鈴木—Brindleyの方法を説明する。層比という取扱いからすれば、カオリナイト層が70%を占めるカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物は、規則型2:1カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物（カオリナイト層は67%、スメクタイト層とスメクタイト層は2枚のカオリナイト層によって隔てられる）と規則型3:1カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物（カオリナイト層は75%、スメクタイト層とスメクタイト層は3枚のカオリナイト層によって隔てられる）の中間に位置する（Fig. 9）。

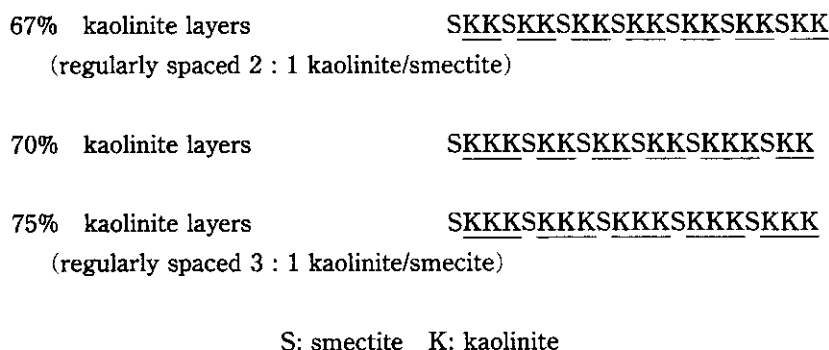


Fig. 9 The structure of kaolinite/smectite with 70% kaolinite layers.

したがって、カオリナイト層が70%のカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物では、スメクタイト層とスメクタイト層の間には2枚ないし3枚のカオリナイト層が存在することになる。カオリナイト層が2枚であるか3枚であるかの存在様式は不規則と推定される。つまり、カオリナイト層が70%を占めるカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物は、規則型2:1カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物と規則型3:1カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物が不規則混合層を形成し、全体に占めるカオリナイト層の割合が70%になっていると考えることができる。

カオリナイトおよびグリコールスメクタイトの底面反射を、それぞれ7.16 Å, 16.9 Åとすると、規則型2:1カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物および規則型3:1カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物のd(001)は、次のようにそれぞれ31.22 Å, 38.38 Åとなる。

$$(7.16 \times 2) + 16.9 = 31.22,$$

$$(7.16 \times 3) + 16.9 = 38.38$$

Fig. 10は、これらの規則型カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物からの周期的な反射を $1/d = 2 \sin \theta / \lambda$ で示したものである。

規則型2:1カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物の(004)反射は、規則型3:1カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物の(005)反射の近傍に生じる。したがっ

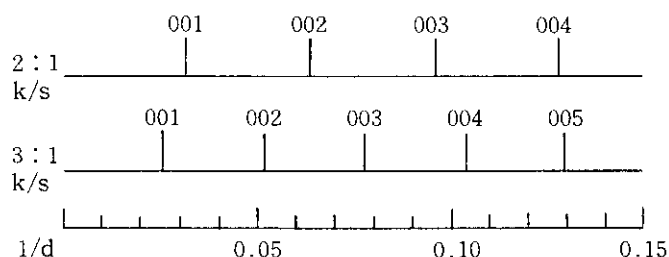


Fig. 10 A comparison of the positions of basal X-ray peaks from a regularly spaced 2 : 1 kaolinite/glycol smectite with $d(001)=31.22 \text{ Å}$, and a regularly spaced 3 : 1 kaolinite/glycol smectite with $d(001)=38.38 \text{ Å}$.

2 : 1 k/s=regularly spaced 2 : 1 kaolinite/glycol smectite, 3 : 1 k/s=regularly spaced 3 : 1 kaolinite/glycol smectite.

て、規則型2:1カオリナイト/スメクタイト混合層と規則型3:1カオリナイト/スメクタイト混合層が不規則混合をなす系においては、それらの近接した反射は干渉しあい、おのおのの反射が示す 2θ の範囲内に出現する。このような取扱いを他の層比にも適用することにより、0~100%のカオリナイト層の領域をおおうことができる。

次に鈴木—Brindleyの方法の妥当性を検証するため

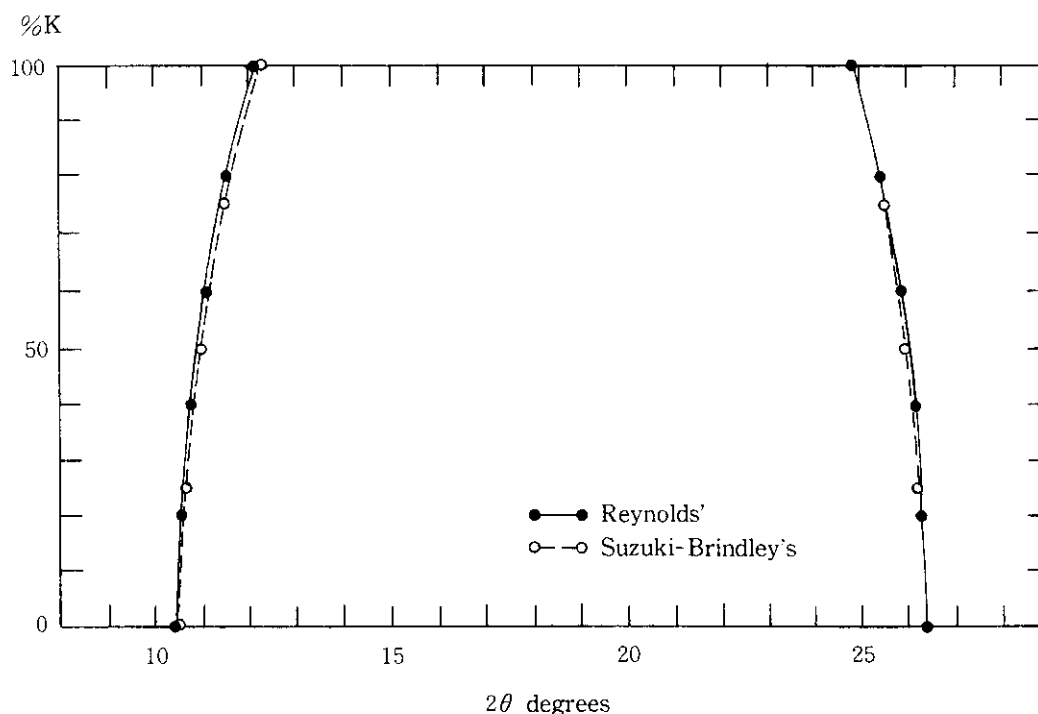


Fig. 11 Peak migration curves for kaolinite/glycol smectite. Solid lines based on data from Reynolds. Dashed lines obtained by Suzuki-Brindley's method.

に、鈴木-Brindleyの方法により求められた結果と厳密な計算に基づいたReynoldsの結果の比較を行う。

Reynolds (1981) は、グリコール処理をしたカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物の層比とピーク位置の関係を計算により求めている。そこではカオリナイト、グリコールスメクタイトの層構造をそれぞれ $7.16 \text{ \AA}$ 、 $16.9 \text{ \AA}$ 、積層数を11、積層構造は不規則として計算を行い、カオリナイト (002) 反射とグリコールスメクタイト (002) 反射の間に生じるピークおよびカオリナイト (002) 反射とグリコールスメクタイト (005) 反射の間に生じるピーク位置の変化を層比との関係 (d 値-カオリナイト層含有量) で示している。

Fig. 11 は、Reynolds の結果と鈴木-Brindley の方法により求めたピーク位置と層比の関係を示したものである。

Reynolds の結果に基づいたピークの移動曲線は、カ

オリナイト層 0% からカオリナイト層 100% まで 20% ごとに示されたピークの位置を曲線で結んだものである。鈴木-Brindley 方法によるピーク曲線移動は、Reynolds と同様にカオリナイト、グリコールスメクタイトの層構造をそれぞれ $7.16 \text{ \AA}$ 、 $16.9 \text{ \AA}$ として、1:1, 1:2, 1:3, ……といった単純な層比を有するカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物によって生じるピークの位置を曲線で結んだものである。

Reynolds の計算結果および鈴木-Brindley の方法から得られたピークの移動曲線は、Fig. 11 に示されるようにほとんど同一の傾向が認められ、大きな差異はない。このように、鈴木-Brindley の方法から得られたピーク移動曲線は、Reynolds の計算結果のような厳密さには欠けるが、きわめて容易に厳密な計算結果に近い値を得ることができる。

第5章 鈴木—Brindleyの方法の混合層鉱物への適用例

5.1 カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物

5.1.1 カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物に関する研究

カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物は、Sudo and Hayashi (1956) による研究を始めとし、Altschuler et al. (1963), 下山ほか (1969), Schultz et al. (1971), Wiewiora (1971, 1973), Chadwick and Wilson (1972), Sakhalov and Drits (1973) らにより研究されてきた。しかし、雲母／モンモリロナイト混合層鉱物に比べると研究例はきわめて少なく、しかも下山ほかによる研究を除けばいずれも1,2の試料のみについての検討であった。

下山ほか (1969) は1,2の試料についての検討にとどまらず、酸性白土中のスメクタイトからカオリナイト／スメクタイト混合層鉱物にいたる一連の試料の化学成分について検討を加え、スメクタイトよりカオリナイト／スメクタイト混合層鉱物に近づくにつれ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比や陽イオン交換容量が減少することを示した。しかし、カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物の層比の変化に応じて、化学成分やX線の性質にどのような変化が生じるかについては触れていない。そこで、層比の変化に伴ってカオリナイト／スメクタイト混合層鉱物の諸性質がどのように変化するかについて検討するわけであるが、それにはスメクタイトからカオリナイトまで幅広い層比を有するカオリナイト／スメクタイト混合層鉱物を得ることのできるフランス、パリ盆地産の試料が最も適している。ここでは、鈴木—Brindleyの方法によりパリ盆地

産カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物の層比の推定を行い、層比と化学成分、X線の性質および加熱変化の関係について検討する。

5.1.2 試料および試験方法

試験に供した原試料は、フランス、パリ盆地をおおう古第三紀始新世の Argiles Palstiques 層から採取したものである。Argiles Palstiques 層は、Ile de France 州南縁に沿う Vexin, Heropoix および Brie 地方に分布し (Fig. 12), その分布面積はおおよそ 6000km², 平均層厚は約 5 m である (Thiry, 1981)。

この硬質粘土層は、パリ盆地をとりまく白亜紀の堆積岩の風化生成物に由来する陸成の堆積層であり、カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物を 75% 程含んでいる。Vexin 地方および Huropoix 地方北西部では、スメクタイト層の卓越するカオリナイト／スメクタイト混合層鉱物が認められるが、Huropoix 地方南東部および Brie 地方では、逆にカオリナイト層の卓越するカオリナイト／スメクタイト混合層鉱物が認められる。試験用の 2μm 以下の粘土分は、採取した原試料から炭酸カルシウムを 0.1 N HCl にて除去した後、蒸留水中で分散させ沈澱法により分離した。分離した粘土試料について X 線粉末回折、熱分析および化学分析を行った。

X 線粉末回折は、スライドガラス上で風乾した試料および 500℃ において 2 時間加熱した試料について実施した。エチレングリコール処理は、スライドガラス上で風乾した試料にエチレングリコールを滴下した後、約 45℃ のエチレングリコール蒸気中に 4 日間放置することによって行った。X 線粉末回折は Cu Kα 線を用い、走査速度は毎分 1 度とした。

化学分析は、110℃ に乾燥した粘土分について行った。 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 については発光分光分析により、 Na_2O , K_2O については原子吸光分析により求めた。

示差熱分析は、約 25mg の試料を 110℃ で 2 時間予熱後、昇温速度毎分 5℃ にて 1000℃ まで行った。

5.1.3 層比の推定

エチレングリコール処理したパリ盆地産カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物の X 線粉末回折図形を、Fig. 13 に示す。回折図形は上から下へ、カオリナイトに近いものからスメクタイト層の卓越するものへと順次配列してある。

カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物の層比は、回

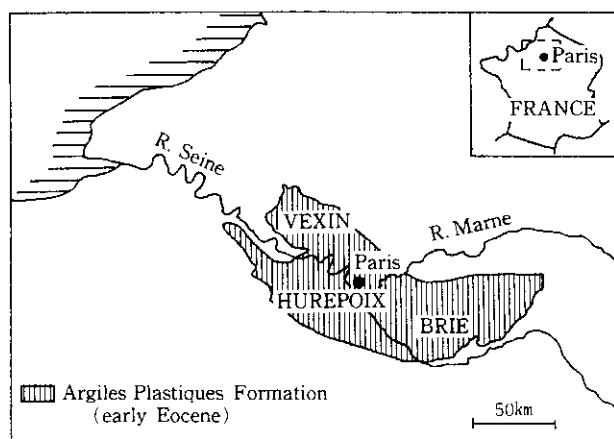


Fig. 12 Area of the Argiles Palstiques of the Paris Basin.

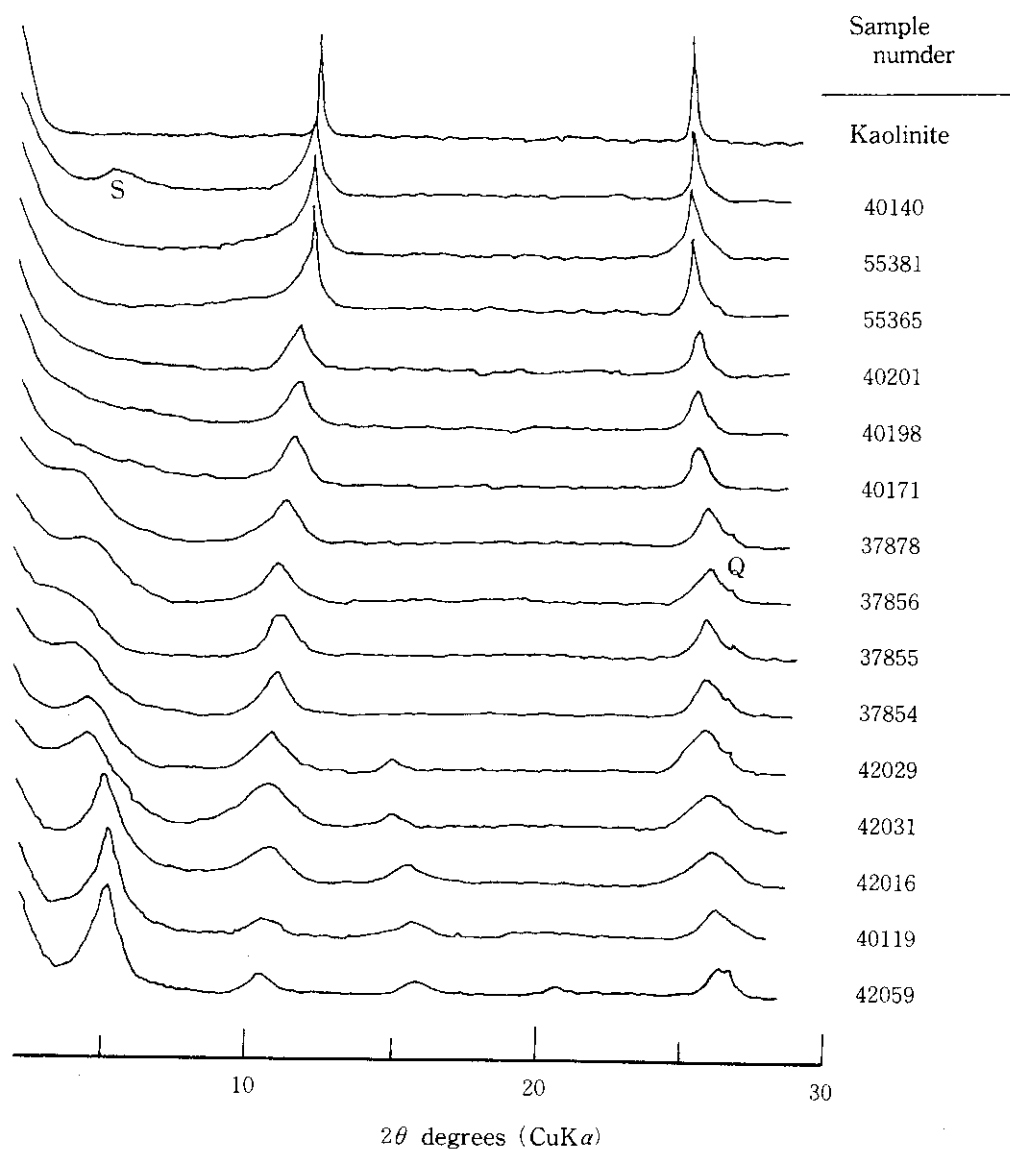


Fig. 13 Diffractometer patterns of interstratified kaolinite/glycol smectite.
Q=quartz impurity, S=smectite impurity diffraction peaks.

折図形上で測定した 2θ の値を使用し、Fig. 11 に示した Reynolds 結果および鈴木—Brindley の方法を用い、それぞれのピーク移動曲線から読みとった。使用したピーク移動曲線は、カオリナイト (001) 反射とグリコールスメクタイト (002) 反射の間に生じる曲線およびカオリナイト (002) 反射とグリコールスメクタイト (005) 反射の間に生じる曲線である。その理由は、これらの反射がきわめて強く、カオリナイト層が 0~100% までの領域において生じるからである。

このように、2 本の曲線を使用するためほぼ同等な 2 個の値が得られるが、ここではその平均値をもって層比とした。その結果を Table 3 に示す。

Reynolds の結果および鈴木—Brindley の方法によっ

て得られたカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物の層比は、ほぼ同一の値であったが、鈴木—Brindley によるものの方がわずかに低いカオリナイト含有量を示した。

5.1.4 加熱処理による X 線回折図形の変化

カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物を 500℃ にて 2 時間加熱処理した後、X 線粉末回折を行い、加熱による回折図形の変化を調べた。加熱処理後の X 線回折図形を Fig. 14 に示した。回折図形は Fig. 13 と同様カオリナイトに近いものからスメクタイト層の卓越するものへと順次配列されているが、9.4 Å~11.4 Å と 4 Å に相当するピークが系統的に認められる。

Fig. 15 はカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物に

Table 3 Percentage of kaolinite layers from Reynolds' data and Suzuki-Brindley's method.

Sample number	Percentage of kaolinite layers	
	Suzuki-Brindley's	Reynolds'
55381	98	98
40140	96	98
55365	94	94
40201	84	84
40108	85	83
40171	77	82
37878	62	67
37856	61	66
37855	60	65
37854	59	65
42029	49	55
42031	39	48
42016	37	46
40119	11	20
42059	4	11

においてカオリナイト層の占める割合と $9.4 \text{ \AA} \sim 11.4 \text{ \AA}$ に出現するピークの d 値との関係を示したものである。カオリナイト層が70%以下、すなわちカオリナイト層とスメクタイト層の層比が2:1を超えない範囲においては、 d 値は $9.5 \text{ \AA}$ 前後である。その後カオリナイト層が増加するに従って d 値は著しく増加し、カオリナイト層が98%を占める試料にいたり、 d 値は $11.4 \text{ \AA}$ となる。

これらの結果の解釈は、メタカオリンの構造が不明なこともありむずかしい。Brindley and Nakahira (1959) は、 470°C に加熱したカオリナイトの (001) 反射が低角方向にふくらみ、最終的には $12 \text{ \AA}$ の不鮮明な反射となることを示している。この報告と今回の実験結果はよく一致する。これらのデータから考え得るに、層比が2:1を超えるカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物中においても、Brindley and Nakahira が示したものと同様の構造変化が生じているものと推測される。そのためカ

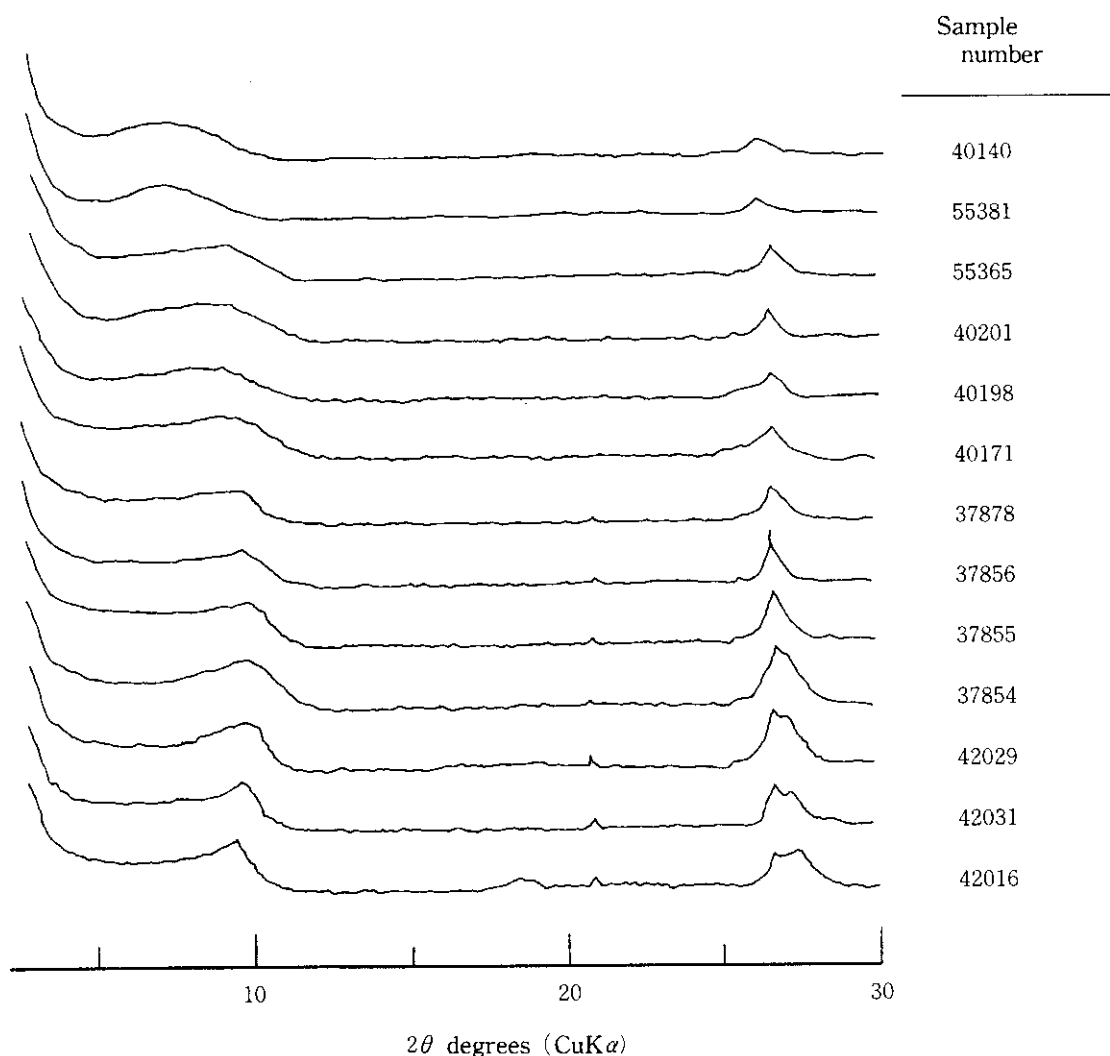


Fig. 14 Diffractometer patterns of oriented samples of interstratified kaolinite/smectite after 500°C heating.

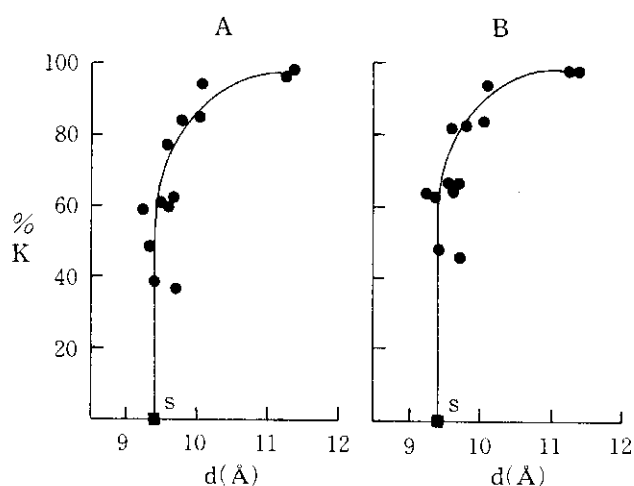


Fig. 15 The long spacing of 9-12Å after 500°C heating VS. percentage of kaolinite layers, based on peak migration curves (A) from Suzuki-Brindley's method, (B) from Reynolds' data. S is ideal values for smectite.

オリナイト層が70%（層比は2:1）を超えると、新たに形成された漸移相（～12Å）と崩壊したスメクタイト（9.4Å）との間に混合効果が生じはじめ、漸移相の増加に伴ってd値は次第に大きくなるのであろう。一方、カオリナイト層が60%以下では、2層以上のカオリナイトからなる漸移相が形成される可能性はきわめて少ない。そのため観察される構造は、スメクタイトのそれに

支配され～9.4Åとなるのであろう。

以上のように、500°Cで加熱処理されたカオリナイト／スメクタイト混合層鉱物に認められる9.4～11.4Åの反射は、カオリナイトの（OH）基の離脱により形成された非晶質に近い漸移相と崩壊したスメクタイト層との混合効果によるものと判断されるが、構造などについては不明であり、今後さらに検討が必要である。

5.1.5 加熱処理による重量減

カオリナイト／スメクタイト混合層鉱物の化学分析値を、Table 4に示す。配列は、X線粉末回折データから推定した層比に従っている。化学分析のなかで層比と最もよい対応関係にあるのは、110°Cで乾燥した試料の1000°Cにおける重量減である。1000°Cにおいて計算上期待される重量減は、カオリナイト〔 $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ 〕で13.95%である。

モンモリロナイト組成〔 $\text{R}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{1.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 〕およびバイデライト組成〔 $\text{R}_{0.33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 〕では、重量減はそれぞれ4.92%、4.91%であり、両者に大きな差異はない。また、どのような陽イオンによる置換も計算上も重量減に及ぼす影響は無視できる。

Fig. 16は、鈴木－Brindleyの方法（A）およびReynoldsの結果（B）から求めたカオリナイト層の存在量に対する1000°C加熱時の重量減を、それぞれ示したものである。図中のKとSを結ぶ直線は、カオリナイ

Table 4 Chemical compositions of interstratified kaolinite/smectite and mole ratio, $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$

Sample number	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Weight loss at 1000°C	Total	Mole ratio $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$
55381	47.90	1.89	34.20	1.50	0.17	0.40	0.05	0.07	13.56	99.74	2.32
40140	46.01	1.19	32.13	5.43	0.33	0.10	0.05	0.15	12.50	97.89	2.17
55365	46.10	2.73	35.10	1.70	0.14	0.40	0.05	0.05	13.57	99.84	2.16
40201	45.56	2.24	34.93	2.10	0.32	1.34	0.05	0.07	12.72	99.33	2.14
40198	45.51	1.65	34.67	3.74	0.33	1.26	0.05	0.09	12.59	99.89	2.09
40171	48.90	2.37	30.83	5.63	0.43	1.20	0.05	0.16	11.47	101.04	2.40
37878	54.35	1.54	26.72	4.90	0.82	1.20	0.05	0.05	10.74	100.37	3.09
37856	49.19	0.99	28.93	6.49	1.12	1.10	0.05	0.23	10.40	98.50	2.53
37855	54.26	1.54	27.29	4.95	0.83	1.11	0.05	0.09	9.50	99.62	3.03
37854	53.86	1.46	26.53	5.36	0.92	1.02	0.05	0.05	10.38	99.63	3.05
42029	58.17	1.09	25.03	3.67	0.62	1.65	0.05	0.10	9.05	99.43	3.61
42031	57.60	1.45	25.55	4.28	0.56	1.70	0.05	0.05	8.56	99.80	3.46
42016	58.32	1.07	24.94	4.72	0.76	1.61	0.05	0.05	8.46	99.98	3.55
40119	52.70	1.75	26.50	6.60	0.61	2.40	0.05	0.05	9.49	100.15	2.91
42059	58.90	0.90	23.10	4.20	1.80	2.50	0.05	0.10	7.94	99.49	3.88

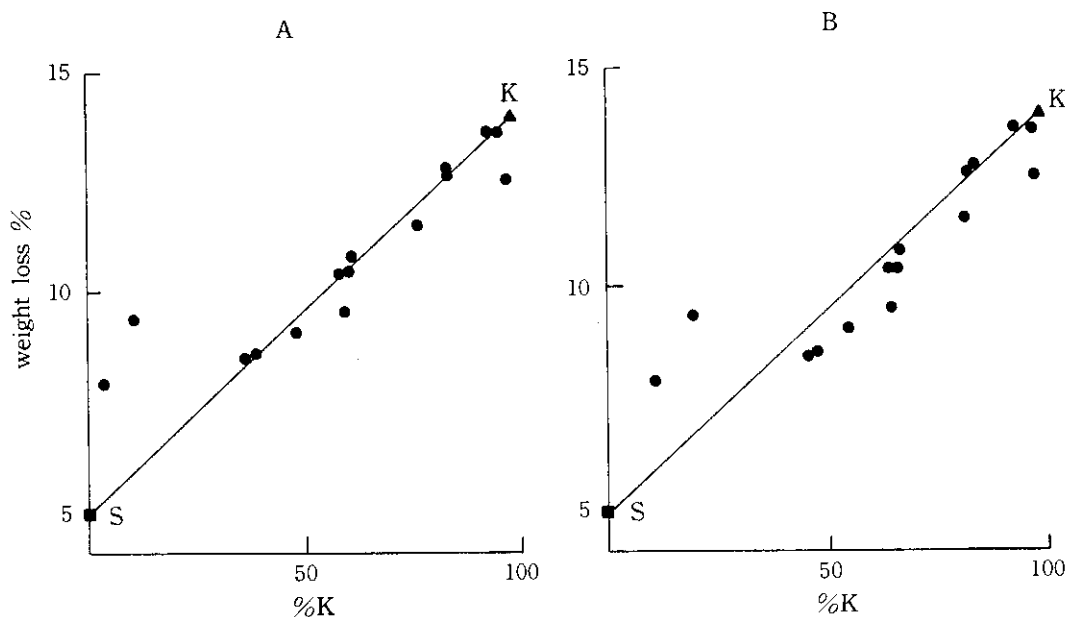


Fig. 16 The relationship between data for weight loss at 1000°C heating and layer proportions, based on peak migration curves (A) from Suzuki-Brindley's method, (B) from Reynolds' data. Linear relations based on calculated data for end-member kaolinite (K) and smectite (S).

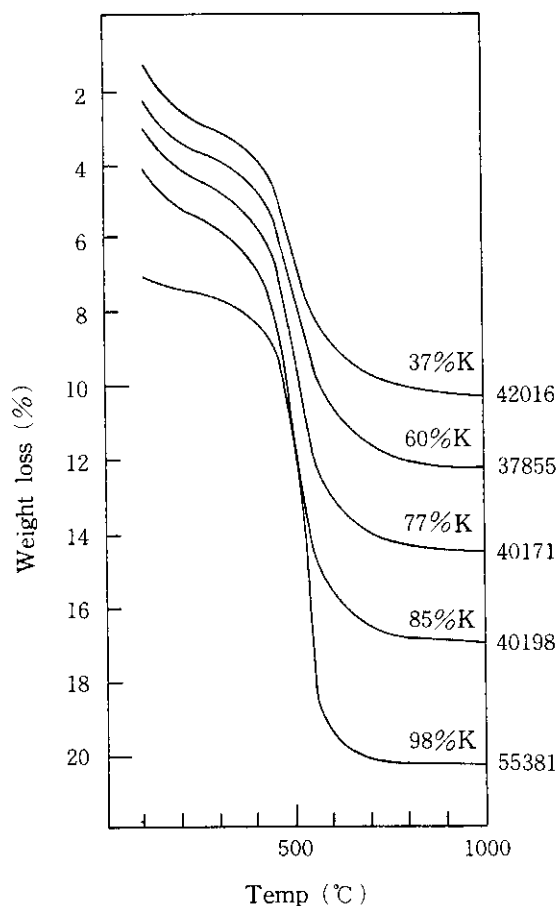


Fig. 17 Representative thermogravimetric curves ; heating rate 5°C/min.

ト/スメクタイト混合層鉱物の端成分をカオリナイトとスメクタイトとし、それぞれの計算上の重量減値を結んだものである。

鈴木-Brindleyの方法およびReynoldの結果から求めた層比に対する加熱による重量減値は、いずれも理論上得られる直線近傍に分布し、よい対応関係を示している。しかし、スメクタイト層の存在比の高い2試料は、層比から推定されるよりも大きな加熱重量減値を示している。これはFig. 17のTG曲線に見られるように、スメクタイト層の存在比の高い試料においては、110°Cの予熱で十分脱水しない層間水が影響したためである。

5.1.6 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ モル比とカオリナイト含有量

カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物において、カオリナイト層の占める割合が減少すると、 SiO_2 は増加し、 Al_2O_3 は減少する。 Fe_2O_3 の変化は少ない。 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ のモル比を考えると、カオリナイトではその値は2.00となる。スメクタイトの $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ モル比には変化があり、理想的なモンモリロナイト組成においてその値は4.80、理想的なバイデライト組成においてその値は3.14となる。このため、一定の層比に対する $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ モル比は、カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物におけるスメクタイト層の性質を示すものとみることができる。

鈴木-Brindleyの方法およびReynoldsの結果から求めた層比に対する各試料の $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ モル比を、Fig.

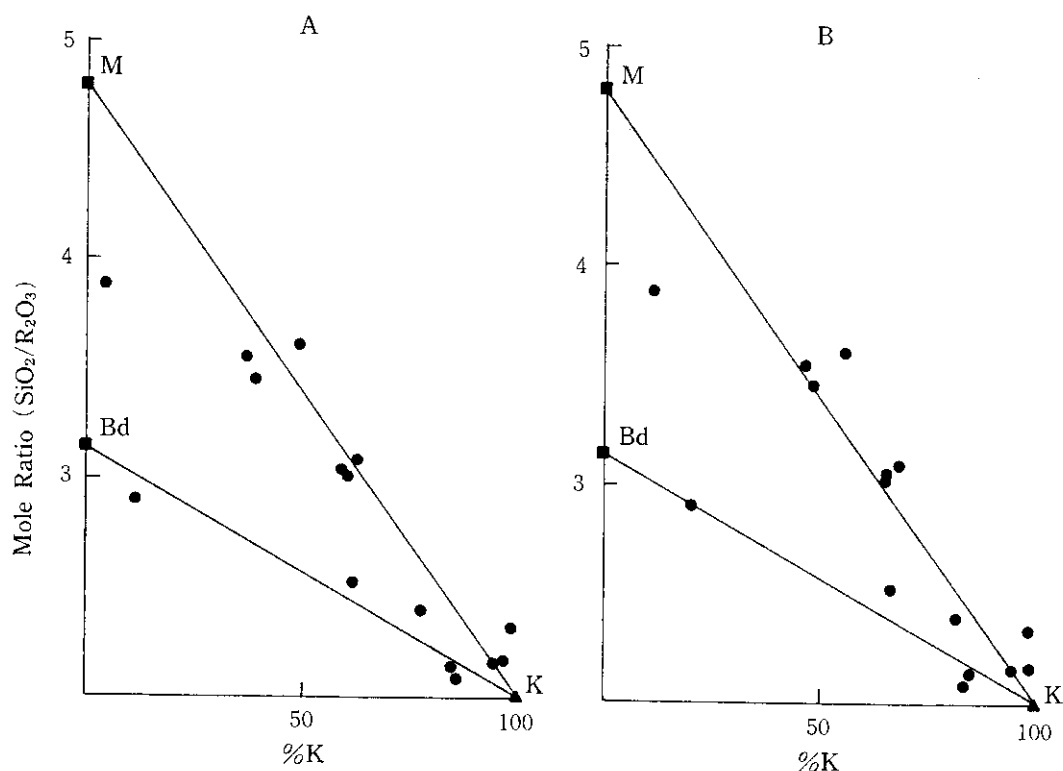


Fig. 18 The relationship between experimental values of $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ mole ratio and percentage of kaolinite layers, based on (A) from Suzuki-Brindley's method, (B) from Reynolds' data.
K, M and Bd are calculated values for kaolinite, montmorillonite and beidellite.

18に示した。

図中の直線は、モンモリロナイト (M)、バイデライト (Bd) およびカオリナイト (K) の理想式の $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ モル比をそれぞれ結んだものである。鈴木-Brindleyの方法 (A)、Reynoldsの結果 (B) のいずれにおいても、分析値の大部分はカオリナイトとモンモリロナイトを結ぶ直線の近傍に存在するが、カオリナイトとバイデライトを結ぶ直線の近傍に存在するものもある。このことから、カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物におけるスメクタイト層の大部分はモンモリロナイトタイプと考えられるが、バイデライトタイプも少数ではあるが存在すると考えられる。

5.2 3:1規則型雲母/モンモリロナイト混合層鉱物

5.2.1 タラソバイト

Lazarenko (1965) は、ドネツ炭田地帯タラソフの泥岩中に存在する熱水性の細脈充填物より、非膨潤層と膨潤層の比率がほぼ 3:1 の規則型に近い構造を有する雲母/モンモリロナイト混合層鉱物を見いだした。この混合層鉱物は、未処理試料が $43.75 \text{ \AA}$ の反射およびその高次反射を有する。また、エチレングリコール処理試料は、 $46.15 \text{ \AA}$ の反射およびその高次反射を有する。これらの

データは、3枚の雲母層と1枚のモンモリロナイト層を基本単位とする積層構造を示すため、Lazarenko and Korolev (1970) は、この混合層鉱物を記載し「タラソバイト」と命名した。

一方、モンモリロナイト層が3層もしくはそれ以上の連続する雲母層により分離された構造を有する雲母/モンモリロナイト混合層鉱物は、Reynolds and Hower (1970)、Reynolds (1980) によって研究されてきた。Reynolds and Hower は、それらの雲母/モンモリロナイト混合層鉱物を Pennsylvania 州 Kalkberg の地名にちなみ、「カルクバーク規則型」雲母/モンモリロナイト混合層鉱物と称した。「カルクバーク規則型」は、85~100%の雲母層を含有する雲母/モンモリロナイト混合層鉱物である。したがって「カルクバーク規則型」は、規則型 3:1 雲母/モンモリロナイト混合層鉱物が本来有している 75%の雲母層を超える過剰の雲母層を含有している。この点においてタラソバイトは、現在までに発見されたなかで規則型 3:1 混合層鉱物に最も近いものといえる。

混合層鉱物の命名委員会は、最近の報告 [Baily et al. (1982)] において、「混合層鉱物の積層状態の規則性を証明するためには、 d 値の変動係数は CV が ($CV = 100$

$S/\bar{d}$ ただし、 $S = [\sum (d\ell - \bar{d})^2 / (n-1)]^{1/2}$ 0.75 以下でなければならない。」ことを強調している。タラソバイトについての Lazarenko and Korolev の試験結果は $CV = 1.08$ であり、命名委員会の基準を満たしていない。このため Baily et al. (1982) は、先の基準を満たす同種の混合層鉱物の発見まで、タラソバイトの名称を留保すると結論している。

しかし、タラソバイトの X 線回折図形はきわめて強く鮮明なため、何故に変動係数が基準を満たさないのかという疑問が存在した。そこでタラソバイトの構造について、鈴木—Brindley の方法を用いて検討する。

5.2.2 試料および試験方法

X 線粉末回折に使用した試料は、Dr. Lazarenko から Dr. Brindley に贈られた 50mg あまりのタラソバイトである。試料はごく微量に含まれる緑泥石を除けば、ほとんど純粋な雲母／モンモリロナイト混合層鉱物である。こ

の試料をめのう乳鉢内で少量の蒸留水中に分散した後、スライドガラス上に塗布し、定方位試料とした。エチレングリコール処理は、スライドガラス上の試料端部にエチレングリコールを滴下した後、約 40℃ のエチレングリコール蒸気中に 4 日間保存することによって行った。X 線粉末回折は $\text{CuK}\alpha$ を用い、走査速度は毎分 1 度とした。

5.2.3 X 線回折結果

X 線粉末回折結果の結果を Table 5 に示す。無処理試料、エチレングリコール処理試料の底面反射が示す d 値は、それぞれ $43.73 \pm 0.44 \text{ \AA}$ 、 $46.05 \pm 0.33 \text{ \AA}$ であった。一方、Lazarenko and Korolev によって示された d 値は、無処理試料、エチレングリコール処理試料に対し、それぞれ $43.75 \pm 0.55 \text{ \AA}$ 、 $46.15 \pm 0.31 \text{ \AA}$ であり、大きな差異は認められない。

今回の試験の結果得られた反射の変動係数 CV 値は、

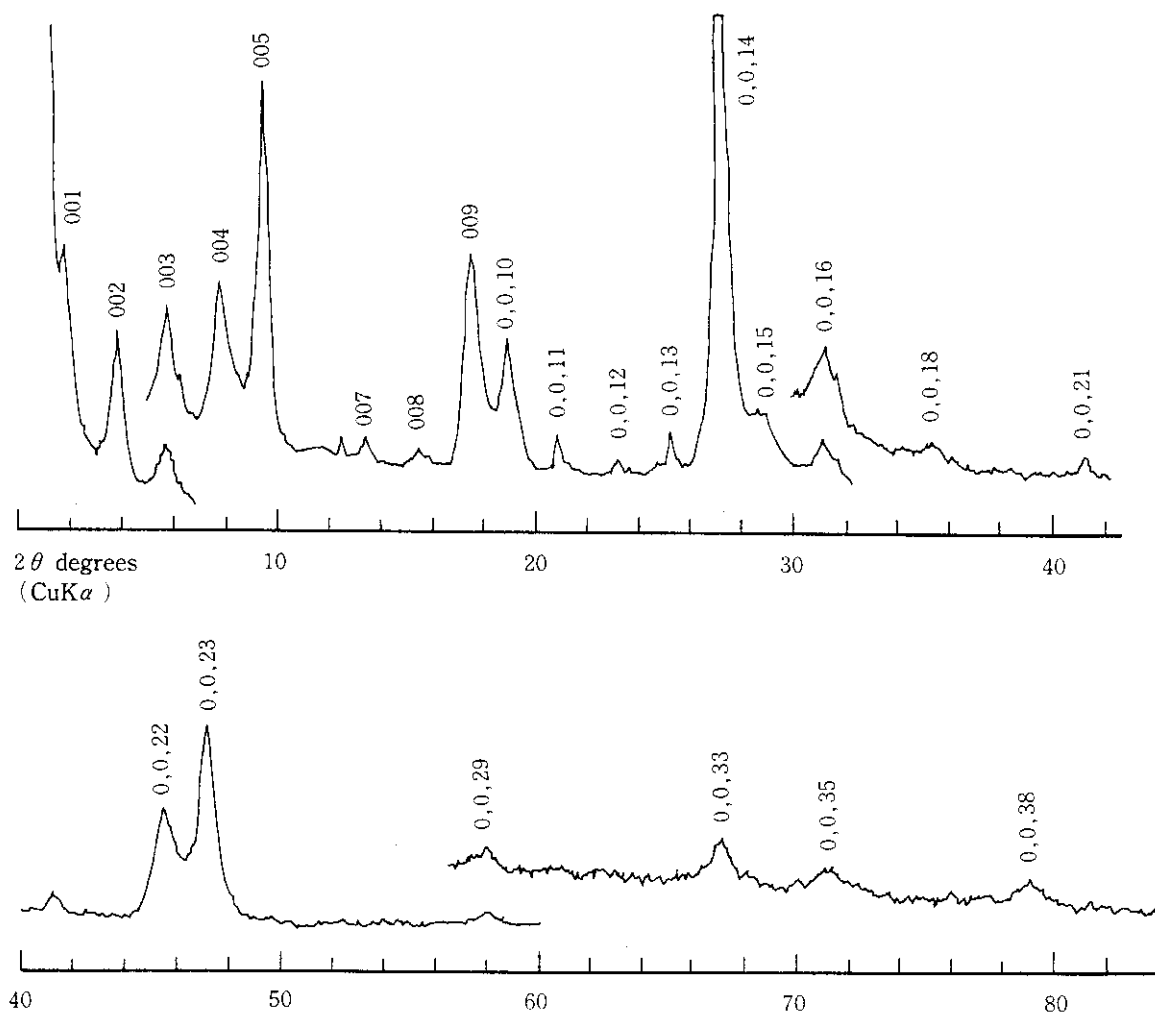


Fig. 19 Diffractometer pattern of glycol saturated trasovite. From 1-7° (2θ), $1/4^\circ$ incident and receiving slits were used.
From 5-80° (2θ), 1° slits were used.

Table 5 X-ray basal peaks, 00 ℓ , from tarasovite, (1) under normal conditions, (2) after glycol saturation.

ℓ	(1)			(2)		
	d(00 ℓ)	d(001)	I	d(00 ℓ)	d(001)	I
1	46.	46.	—	47.	47.	—
2	21.6	43.2	33	22.6	45.2	70
3	14.6	43.8	15	15.5	46.5	20
4	10.78	43.12	75	11.03	45.20	30
5	—	—	—	9.30	46.50	65
6	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	6.59	46.13	5
8	—	—	—	5.72	45.76	3
9	4.885	43.97	53	5.06	45.54	40
10	4.268	42.68	6	4.695	46.95	28
11	—	—	—	4.268	46.95	7
12	—	—	—	3.848	46.18	3
13	3.351	43.56	30	3.530	45.89	8
14	3.198	44.77	80	3.277	45.88	100
15	—	—	—	3.095	46.43	13
16	—	—	—	2.874	45.98	9
17	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	2.550	45.90	2
19	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	2.187	45.93	2
22	1.974	43.43	13	—	—	—
23	1.921	44.18	10	1.989	45.75	10
24	—	—	—	1.921	46.10	20
25	—	—	—	—	—	—
26	—	—	—	—	—	—
27	—	—	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	—
29	—	—	—	1.594	46.23	1
30	—	—	—	—	—	—
31	—	—	—	—	—	—
32	1.384	44.29	2	—	—	—
33	1.325	43.73	1	1.393	45.97	2
34	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	1.320	46.20	1
36	1.223	44.03	1	—	—	—
37	—	—	—	—	—	—
38	—	—	—	1.210	48.98	1

Mean spacing, $\bar{d} = (\sum d)/n$ 43.73Å

Mean deviation, $(\sum |d - \bar{d}|)/n$ 0.44Å

CV, $(\frac{\sum (d - \bar{d})^2}{n-1})^{1/2} \times \frac{100}{\bar{d}}$ 1.31

46.05Å

0.33Å

0.97

無処理試料で1.31, エチレングリコール処理試料で0.97であった。したがって、エチレングリコール処理試料は無処理試料に比較して、より規則型に近い回折パターンを示すといえる。なお、変動係数CV値の算出にあたって(001)反射は除外した。なぜなら(001)反射が $2\theta < 2^\circ$ の位置に生じるため、値の信頼性という点から適切でないと判断されたからである。Lazarenko and Korolevの示した変動係数CV値は、Baily et al.により報告されており、無処理試料で1.31, エチレングリコール処理試料で1.08であり、今回の実験結果とLazarenko and Korolevの結果の間には大きな差異は認められない。

5.2.4 構成雲母層の性質

エチレングリコール処理した試料のX線粉末回折図形を、Fig. 19に示す。X線粉末回折図形に明瞭に認められるほぼ周期的な反射は、タラソバイトにおいて雲母層とモンモリロナイト層が3:1の比で規則的な積層をなすことを示している。

エチレングリコール処理時におけるタラソバイトの d 値は、通常の構成層の d 値から求められる理論値に比べ小さい。つまり、エチレングリコール処理後の規則型3:1雲母/モンモリロナイト混合層鉱物においては、通常

$$\begin{aligned} 3 \times d(\text{雲母}) + d(\text{グリコールスメクタイト}) \\ = 3 \times 10.0 + 16.9 \\ = 46.9 (\text{\AA}) \end{aligned}$$

の d 値が期待される。しかし、実験値はTable 5に示すように $46.05 \pm 0.33 \text{\AA}$ であり、理論値よりかなり小さい。

一方、雲母の層間における Na^+ イオンの存在は、 K^+ イオンの存在に比較し $10.0 \text{\AA}$ より小さい d 値を与える傾向にある。そこで、雲母をバラゴナイトのような

Na -雲母と考え、その d 値を $9.75 \text{\AA}$ とすれば、規則型3:1雲母/モンモリロナイト混合層鉱物の d 値は、

$$\begin{aligned} 3 \times d(\text{Na-雲母}) + d(\text{グリコールスメクタイト}) \\ = 3 \times 9.75 + 16.9 \\ = 46.15 (\text{\AA}) \end{aligned}$$

となり、実験結果に類似した値となる。

さらに、Lazarenko and Korolevは、タラソバイトにフーリエ変換法を適用した結果 $9.75 \text{\AA}$ に強いピークを得ており、これを雲母層によるものとしている。これらの点からタラソバイトを構成する雲母層は、 Na -雲母と判断される。したがって、雲母層の d 値として $9.75 \text{\AA}$ を採用することに問題はないと考えられる。

5.2.5 非周期的な底面反射の原因

Fig. 20は、エチレングリコール処理したタラソバイトの示す非周期的な反射と $d(001) = 46.15 \text{\AA}$ の規則型3:1雲母/モンモリロナイト混合層鉱物、 $d(001) = 9.75 \text{\AA}$ の雲母による周期的な反射を比較したものである。

Fig. 20の1段目にはタラソバイト、2段目には規則型3:1雲母/モンモリロナイト混合層鉱物、3段目には雲母の反射がそれぞれ示してある。タラソバイトの反射が生じている位置は、規則型3:1雲母/モンモリロナイト混合層鉱物の反射の位置とは明らかに異なっており、特に雲母の反射が存在する場所の近傍において、雲母の反射方向への顕著な移動が認められる。これは規則型3:1雲母/モンモリロナイト混合層鉱物に、過剰の雲母層が不規則にそう入された結果生じたものと考えることができる。

つまり、規則型3:1雲母/モンモリロナイト混合層鉱物の単位構造(雲母・雲母・雲母・モンモリロナイトの積層)に由来する反射と、その単位構造間に過剰にそう入された雲母に由来する反射が相互に干渉しあうことにより、実際のタラソバイトの反射となっているとみることができる。

タラソバイトに含まれる過剰の雲母層の割合は、鈴木-Brindleyの方法を使用して推定することができる。タラソバイトでは、(004), (005), (009), (0,0,10), (0,0,14), (0,0,15), (0,0,18), (0,0,22), (0,0,23)の反射を使用し、合計9個の雲母含有量値を得ることができる。個々の推定値をTable 6に示したが、平均雲母含有率は $79.9 \pm 2.0\%$ である。

タラソバイトのX線回折結果は、タラソバイトが基本的に3:1雲母/モンモリロナイトの構造を有することを示している。3:1雲母/モンモリロナイト混合層鉱物の雲母層含有率は75%である。一方、タラソバイトの推定雲母層含有率は79.9%である。したがって、タ

Table 6 Percentage of mica layers estimated from the deviations.

00 l	2θ	Percentage of mica layers
004	7.82	77.5
005	9.51	79.0
009	17.52	80.5
0,0,10	18.90	84.0
0,0,14	27.21	82.0
0,0,15	28.84	78.5
0,0,18	35.20	76.5
0,0,22	45.60	82.0
0,0,23	47.31	79.0

Mean percentage of mica layers(% I)

$$\begin{aligned} \% I &= (\sum \% I) / n \\ &= 79.9 \pm 2.0 \end{aligned}$$

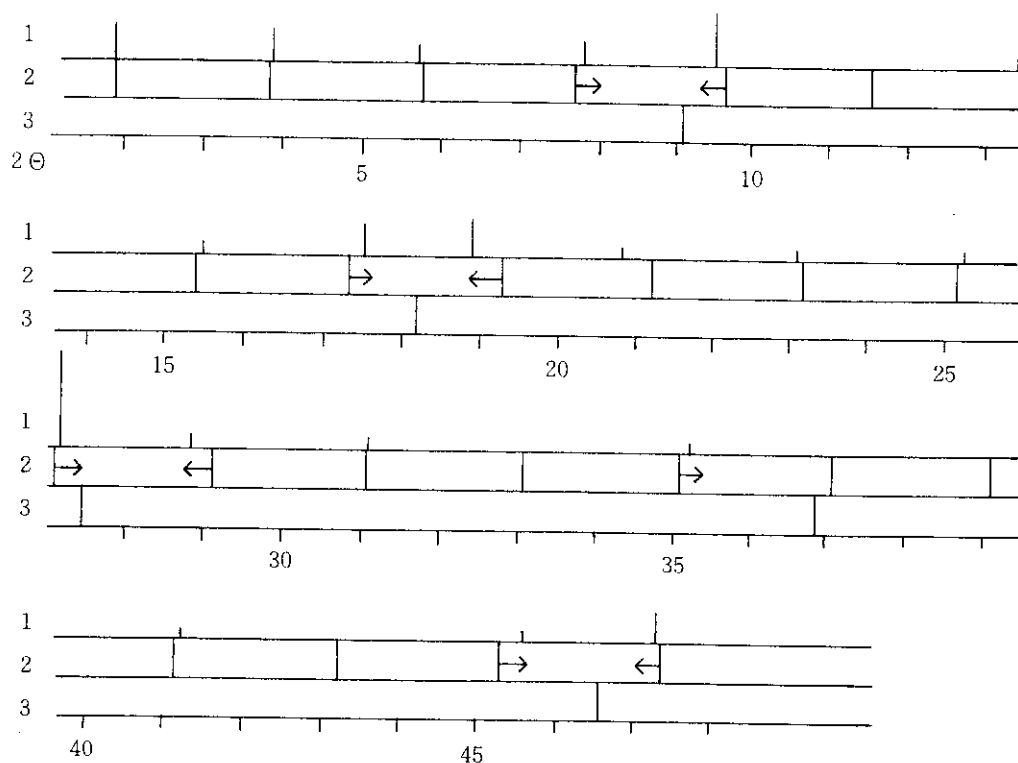


Fig. 20 A comparison of the positions of basal X-ray peaks from (1) glycol saturated tarasovite, (2) a regularly spaced 3:1 illite/smectite with $d(001)=46.15\text{\AA}$, and (3) a mica with $d(001)=9.75\text{\AA}$. The major deviations between (1) and (2) occur in angular ranges near mica reflections.

ラソバイトは規則型 3:1 雲母／モンモリロナイト混合層鉱物に約 5% の過剰の雲母層が添加されたものと考えられる。つまり、(雲母・雲母・雲母・モンモリロナイト) という単位構造間に過剰の雲母層が不規則に加わり、全体としての雲母層が 80% を占めるにいたったものがタラソバイトである。

Baily et al. は、変動係数 CV 値という基準から Lazarenko and Korolev が見つけた試料に対して、タラソバイトの正式名称を与えることを留保するとしてい

る。しかし、Brindley et al. (1983) は、ハイドロバイオタイト (規則型 1:1 黒雲母／パーミキュライト混合層鉱物) について黒雲母含有率が 45~55%，すなわち不純物の混入が $\pm 5\%$ 程度であれば、変動係数 CV 値は基準を満たすことを示している。この変動係数 CV 値の基準は、規則型 1:1 混合層鉱物に対するものであり、タラソバイトのような規則型 3:1 混合層鉱物に対しては多少の配慮が必要と思われる。

第6章 北海道東川町産雲母／スメクタイト混合層鉱物の性質

6.1 北海道産混合層鉱物の研究

日本では、さまざまな地方から混合層鉱物の産出が報告されている。最も一般的には、熱水鉱床周縁の熱水変質帯から見いだされている。また熱水の影響を受けたと考えられる、いわゆるグリーンタフ地域からも産出する。さらに熱水変質の影響のない、石炭層に伴う凝灰岩層中からも見いだされている。もちろん風化により形成されたものもある。このように、混合層鉱物の産出の様式は複雑であるが、その起源は熱水性と堆積性に大きく二分される。

現在までに報告されている北海道産の混合層鉱物のなかで各種のデータの揃っているものは、白亜紀～第三紀の堆積岩中の凝灰岩層およびグリーンタフ中の火山性堆積岩を原岩としている。夕張山地の登川層や若鍋層中に挟在される凝灰岩からは、小林・生沼(1960)、Sato(1965)、下田ほか(1969)により、雲母／スメクタイト混合層鉱物が報告されている。また、渡島福島の中新世の凝灰角礫岩からは、Yoshimura(1971)により緑泥石／スメクタイト混合層鉱物が報告されている。これらの混合層鉱物は、いずれも続成過程下での温度、圧力の上昇に支配されて生成したものである。

混合層鉱物の主要な成因には、続成作用と熱水変質作用がある。北海道は日本でも有数の熱水変質帯を有しながらも、熱水変質作用によって生成した混合層鉱物に関する研究は少なく、その大部分は金属鉱床母岩におけるもの(例えば、米田・渡辺, 1981)である。特に火山岩質岩石における変質は、岩石に分解を起こさしめて細粒化、粘土化する重要な作用でありながら、その過程における粘土鉱物学的変化やそれに伴う物性の変化を検討した研究はきわめて少ない。

近年、変質した火山岩地域も大規模な土木工事の対象となることが多く、変質帯の構造や解明のため多数のボーリングが実施されるようになった。混合層鉱物の生成と変化を研究する場合、連続した試料を入手できることからボーリングコアを用いた研究が有利である。したがって、多数のボーリングが実施され、累帯分布の解釈がよく行われる変質帯は、混合層鉱物の研究に最適である。本章では、そのような地域の代表的な例である上川盆地南東部東川町に分布する熱水変質安山岩について検討する。

6.2 地質の概要

上川盆地南東部東川町江御地域には、ボーリング150孔あまりが掘削されており、それらのボーリングおよび地表で把握された岩石は、新第三紀中新世火山岩類および第四紀更新世十勝岳溶結凝灰岩に大別される。本地域の層序、地質構造、対比などについては、松井ほか(1968)により総括されているので、大略の地質区分と対比はその研究結果に従った。

大部分を占める火山岩類は、3層の輝石安山岩溶岩と2層の火砕岩層からなり、下位から下部溶岩、下部火砕岩層、中部溶岩、上部火砕岩層、上部溶岩の順に堆積する。このうち上部溶岩は、松井ほか(1968)が鮮新世丸山溶岩の一部としたものに相当するが、K-Ar法による放射性年代測定結果が 9.1 ± 0.5 Ma(テラダインアイソトープKA84-33)を示すことから、本論文では中新世とした。しかし、本地域の火山岩類は種々の変質をこうむって原岩が著しくわかりにくいこともあり、まだいくらかの問題点は残されている。

下部溶岩は、440 m以上の層厚を有する暗灰色～赤灰色の比較的均質な輝石安山岩である。岩質は、下部の半晶質岩から上部のガラス質岩へと漸移的に変化する。

下部火砕岩層は、下位から輝石安山岩の破砕片を主とする火山角礫岩層、火山円礫岩から泥岩まで級化漸移する礫岩砂岩泥岩層および溶結凝灰岩層に区分される層厚は8～140 m。

中部溶岩は、淡灰～赤灰色輝石安山岩からなり、下部溶岩に類似するが小型斑晶を多含する点異なる。全体に縞状流理が発達する。層厚は、25～140 m。

上部火砕岩層は、スランプボール様泥岩を含む火山角礫岩や軽石凝灰岩からなる。外観は下部火砕岩層に類似するが、粗粒破片の大半が上部溶岩と同質の輝石安山岩であることや溶結層を伴わないことが相違点である。

上部溶岩は高標高部に分布し、暗灰色緻密な塊状安山岩である。岩質は下部溶岩に類似するが、石基がハリ基流晶質で異なる。層厚は70 m+。

6.3 試料および試験方法

試験に使用した原試料は、ボーリングコアから採取したものである。原岩の鉱物組成は粉碎した試料を用い、不定方位配向にて行ったX線粉末回折結果から判定した。2 μ m以下の粘土分は原試料を蒸留水中で分散させ、沈降法により分離した。分離した粘土試料のX線粉末回

折は、定方位配向および不定方位配向両者にて行った。エチレングリコール処理は、スライドガラス上で定方位配向させた試料にエチレングリコールを滴下した後、約45℃のエチレングリコール蒸気中に4日間保存することによって行った。X線粉末回折はCuK α 線を用い、走査速度は毎分1度とした。

6.4 混合層鉱物のX線粉末回折記録の補正方法

X線粉末回折記録の補正は、通常標準試料として石英またはシリコンを用いて行う。この場合、 $2\theta = 21^\circ$ または $2\theta = 28^\circ$ 以下に反射が生じないため、 $2\theta = 2^\circ \sim 20^\circ$ に主要な反射の生じる粘土鉱物の補正には、必ずしも適切とはいえない。特に $2\theta < 10^\circ$ における 2θ の測定誤差は、 d 値の精度に大きな影響を及ぼすため、その範囲に反射のある混合層鉱物の底面反射の測定には、長周期の物質を標準試料として選定することが必要である。

Brindley and Wan (1974) は、長周期鉱物の補正に長周期の高級アルコール (C_{16} , C_{18} , C_{20} アルコール) やアルカン (C_{26} , C_{28} , C_{30} アルカン) の使用を推薦している。そこで今回は、1次の標準試料としてシリコンを使用し、2次の標準試料として $2\theta < 21^\circ$ に強く明瞭な反射を生じるテトラデカノール ($C_{14}H_{29}OH$) を使用した。2次の標準試料の作成は、スライドガラス上に数mgのテトラデカノールをとり、加熱溶解の後、冷却再結晶させることによって行った。この際、有機結晶が良好な定方位性を保つように、再結晶するテトラデカノール

ルがきわめて薄くなるように配慮した。定方位に再結晶させたテトラデカノールのX線回折図形をFig. 21、回折結果をTable 7に示すが、 $2\theta = 41^\circ$ までに(001)から(0,0,18)まで、計17の反射を得ることができた。

Table 7 X-ray diffraction data for tetradecanol.

ℓ	$d(00\ell)$	$d(001)$	I
1	39.4	39.4	100
2	19.9	39.8	42
3	13.2	39.6	50
4	9.94	39.76	21
5	7.94	39.70	16
6	6.618	39.708	11
7	5.680	39.760	2
8	4.966	39.728	7
9	—	—	—
10	3.973	39.730	3
11	3.610	39.710	1
12	3.310	39.720	2
13	3.056	39.728	1
14	2.837	39.718	2
15	2.646	39.690	1
16	2.481	39.696	1
17	2.337	39.729	1
18	2.204	39.672	1

Mean spacing, $\bar{d} = (\sum d)/n$ 39.72Å
Mean deviation, $(\sum |d - \bar{d}|)/n$ 0.26Å

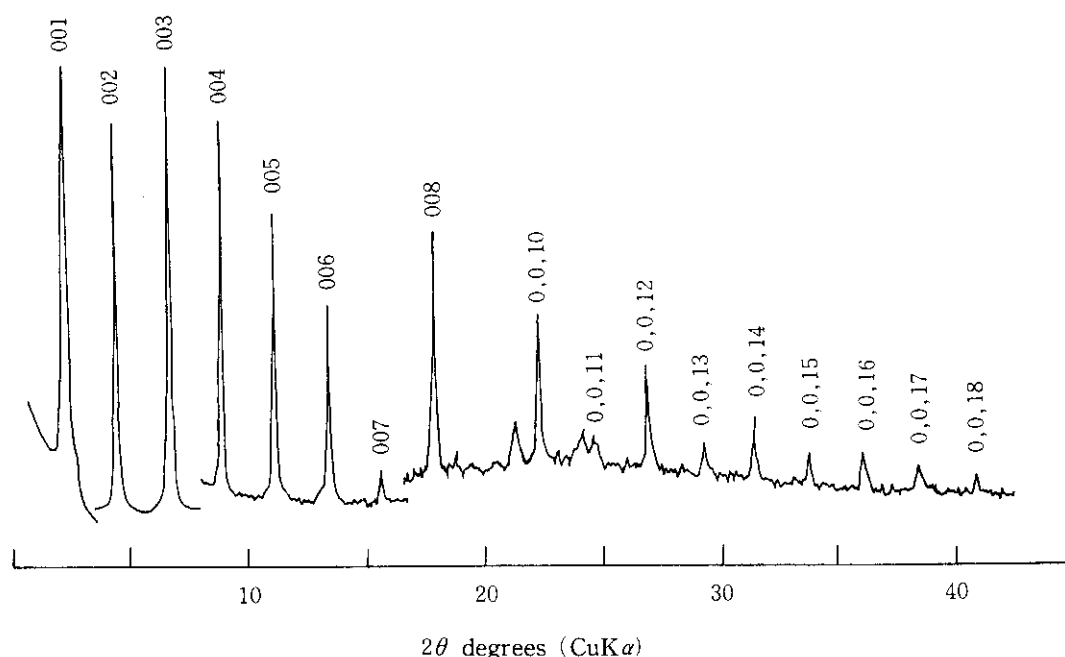


Fig. 21 Diffractometer pattern of thin, oriented layer of tetradecanol, $C_{14}H_{29}OH$.

補正はまずシリコンの反射を基準としてテトラデカノールの $d(001)$ の値を求め、次のその値を標準値とし、テトラデカノールの観測値との差を求めることによって行った。

すなわち、シリコンによりテトラデカノールの $(0, 0, 12)$ から $(0, 0, 18)$ までの反射の補正を行い、おのこの反射から $d(001)$ を計算し、その平均値を標準値とした。今回の試験では、標準値 $d(001) = 39.68 \pm 0.02 \text{ \AA}$ であった。次に標準値とテトラデカノールの観測値との差を求め、この値を補正值とした。補正值は $2\theta = 2^\circ \sim 14^\circ$ において $+0.02^\circ$ 、 $2\theta = 15^\circ \sim 27^\circ$ において $+0.03^\circ$ であった。なお、 $2\theta > 21^\circ$ における補正は、直接シリコンまたは石英によって行った。

6.5 東川町に見られる熱水変質作用の特徴

東川町江御地域に分布する輝石安山岩や火砕岩層は、中性～酸性の鉱物組合わせをもつ熱水変質作用を受け、肉眼的に白色、灰色、緑色を呈する。脈状～網状、層状の変質帯が形成されている。

産状は著しく粘土化し、原岩組成をまったく残さないものから、単に色調変化で変質作用が確認できるものまでさまざまである。分布と形態は、岩質と地質構造に規制され、溶岩中では脈状～網状、火砕岩中では堆積構造に沿って層状に分布するものが多い。特に火砕岩層は、基質部が選択的に変質を受けている。

6.5.1 変質鉱物の同定と種類

変質鉱物は、主としてX線粉末回折と顕微鏡下の観察に基づいて同定した。この結果、本地域の変質岩石から下記のような変質鉱物を同定することができた。

石英、蛋白石、リンケイ石、斜長石、カリ長石、濁沸石、斜プチロル沸石、緑泥石、モンモリロナイト、カオ

リナイト、セリサイト、パイロフィライト、混合層鉱物、明バン石、黄鉄鉱、ゲータイト、方解石、石コウ。

これらの変質鉱物のうち、粘土鉱物については鉱物学的性質を後述する。

6.5.2 変質鉱物の組合わせ

本地域の変質は、野外およびボーリングコアでの産状から、(A) やや広域的な変質と、(B) 脈状の変質とに大別される。やや広域的な変質における主要粘土鉱物の組合わせは、雲母－混合層粘土鉱物－モンモリロナイトである。一方、脈状の変質における主要粘土鉱物の組合わせは、明バン石－カオリナイト－モンモリロナイトである。この変質鉱物の組合わせは、わが国で普遍的に見られるものである。累帯分布も歌田 (1980) の分類によれば、やや広域的な変質はⅡ a_2 型、すなわち変質の中心が中性帯を示し、変質殻がモンモリロナイト－混合層鉱物－セリサイト－カリ長石へと発達するものに相当する。一方、脈状の変質はⅠ a_3 型、すなわち変質の中心が酸性帯を示し、変質殻の発達がモンモリロナイト－ハロイサイト－カオリナイト－明バン石へと発達するものに相当する (Table 8)。

6.6 変質鉱物の性質

6.6.1 雲母／スメクタイト混合層鉱物の構造の変化

熱水変質を特徴づける最も一般的な変質鉱物は粘土鉱物であるが、その種類や組合わせは周囲の変質環境に応じて変化するため、変質の程度を示す「尺度」として重要である。変質過程における粘土鉱物の変化は、大局的には低温側にスメクタイトが見られ、高温側に雲母または緑泥石が見られる。雲母が生成するか緑泥石が生成するかは、熱水の示すアルカリ・アルカリ土類イオン活動度において、アルカリ元素またはアルカリ土類元素のい

Table 8 Summary of the type of zonings of hydrothermal activity (Utada, 1980).

type	I			II				III
	a_1	a_2	a_3	a_1	a_2	a_3	a_4	a
alteration envelop								
center	alunite-Q.	alunite-Q. kaolinite	alunite-Q. kaolinite (halloysite)	k-feldspar sericite kaolinite	k-feldspar sericite mixed min.	k-feldspar propylite mixed min.	k-feldspar propylite mixed min. (montmo- rillonite)	wirakite laumontite heulandite
margin	alunite-Op.	halloysite	montmo- rillonite	halloysite	montmo- rillonite	montmo- rillonite	analcime mordenite	(mordenite)

Q. : quartz, Op. : opal, mixed min. : interstratified clay mineral

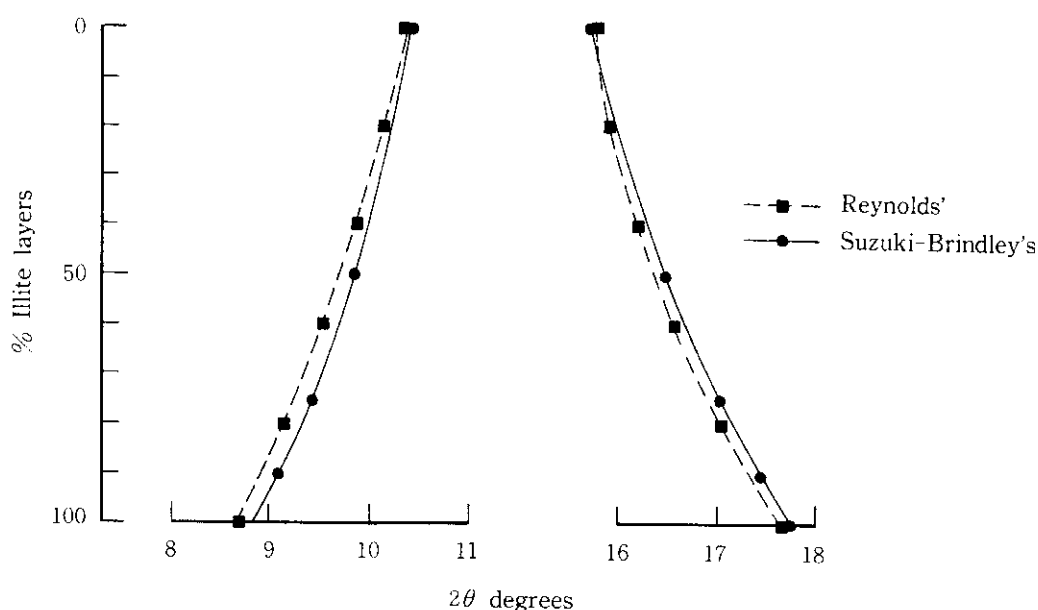


Fig. 22 Peak migration curves for illite/glycol smectite. Solid lines obtained by Suzuki-Brindley's method. Dashed lines based on Reynolds' data.

ずれが卓越するかによって決定される。K系では雲母が出現し、中間領域には雲母／スメクタイト混合層鉱物が見られる。Ca-Mg系で緑泥石が出現し、中間領域には緑泥石／スメクタイト混合層鉱物が出現する。

東川町江御地域においてはK系のみが認められ、スメクタイトから雲母までさまざまな組成を有する雲母／スメクタイト混合層鉱物が産出する。この混合層鉱物中の膨潤層成分の変化をみるために、層比の推定を行った。層比はエチレングリコール処理した試料のX線回折図形上で測定した 2θ の値を使用し、Fig. 22に示したReynoldsの計算結果および鈴木-Brindleyの方法により求めたピークの位置と層比の関係から読みとった。Reynoldsによるピーク移動曲線は、雲母、グリコールスメクタイトの層構造をそれぞれ $10.0\text{ \AA}$ 、 $16.9\text{ \AA}$ 、積層数を7~13、積層構造は規則型として行われた計算結果に基づいている。

鈴木-Brindleyによるピーク移動曲線は、Reynoldsと同様雲母、グリコールスメクタイトの層構造をそれぞれ $10.0\text{ \AA}$ 、 $16.9\text{ \AA}$ として求められた結果に基づいている。

Fig. 22に使用されているピーク移動曲線は、雲母／スメクタイト混合層鉱物の $(002)_{17} / (001)_{10}$ 反射および $(003)_{17} / (002)_{10}$ 反射に関するものである。層比の推定に2本の移動曲線を使用したため、ほぼ同等な2個の値を得ることができるが、ここではその平均値をもって層比とした。その結果をTable 9に示す。

Reynoldsの結果および鈴木-Brindleyの方法によって得られた雲母／スメクタイト混合層鉱物の層比はほぼ同一の値を示し、両者の間に大きな相違はない。したがって、鈴木-Brindleyの方法は、1:1型の構成層を含むカオリナイト／スメクタイト混合層鉱物のみならず、1:2型の構成層を含む雲母／スメクタイト混合層鉱物についても、Reynoldsの厳密な計算結果に近い値を得ることができる。

Table 9は、上から下へと変質の外縁部の試料から、

Table 9 Percentage of mica layers, based on peak migration curves from Suzuki-Brindley's method, from Reynolds' data.

Sample number	Percentage of mica layers	
	Suzuki-Brindley's	Reynolds'
8-25	10	4
8-80	10	11
6-15	19	12
L-70	47	49
L-55	50	51
1-67	55	55
L-60	54	54
1-40	58	58
1-28	67	66
1-52	67	62
4-42	81	81
0-3	87	86

変質の中心部の試料へと配列してある。変質の中心部に近づくにつれて、すなわち変質の進行に伴い雲母層の構成比が増加していく。これは、一般にいわれているスメクタイト→雲母/スメクタイト混合層鉱物→雲母の変化を支持するものである。しかし、この変化の過程では膨潤層成分が連続的に変化せず、雲母層が15%以下のものから、雲母層が45%以上の雲母/スメクタイト混合層鉱物へと変化する。したがって、雲母層が15%以下と雲母層が45%以上の間に不連続が存在するようにみえる。

渡辺 (1981) は、雲母/モンモリロナイト混合層鉱物の構造のモデル計算を行い、モンモリロナイトの層比と Reichweite の間に簡単な関係があることを示し、その結果を $(\Delta 2\theta_1 - \Delta 2\theta_2)$ 図として表わした。

Reichweite は Jagodzinski (1949) によって示された配列の規則性を示す概念で、次にくる層の種類がそれに先行する何枚の層に影響されるかを表わす指標である。 $(\Delta 2\theta_1 - \Delta 2\theta_2)$ 図において、 $\Delta 2\theta_1$ は $(001)_{17} / (001)_{10}$ 反射の示す 2θ の値と $(002)_{17} / (001)_{10}$ 反射の示す 2θ の値の差、 $\Delta 2\theta_2$ は $(003)_{17} / (002)_{10}$ 反射の示す 2θ と $(002)_{17} / (001)_{10}$ 反射の示す 2θ の値の差を意味する (Fig. 23)。

東川町産の試料を、渡辺の $(\Delta 2\theta_1 - \Delta 2\theta_2)$ 図にプロットしたのが Fig. 24 である。混合層構造がマルコフ過程で完全に表現されると考えて、構造の面から東川町産の雲母/スメクタイト混合層鉱物をみると、雲母層が20%程度までは Reichweite (以後は R と略す) は0であ

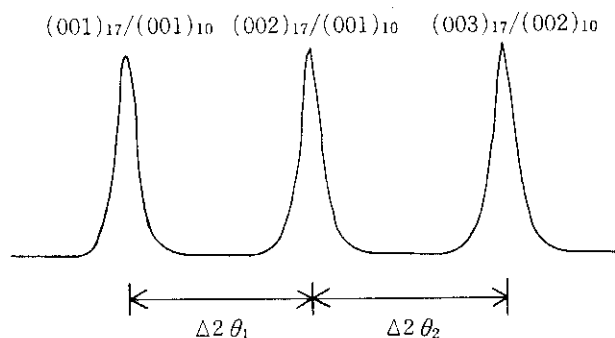


Fig. 23 Schematic representation of the relation $\Delta 2\theta_1$ and $\Delta 2\theta_2$ values for mica/montmorillonite. $\Delta 2\theta_1$ and $\Delta 2\theta_2$ values are the angular differences of basal reflections $(001)_{17} / (001)_{10}$, $(002)_{17} / (001)_{10}$ and $(003)_{17} / (002)_{10}$ for $\text{CuK}\alpha$ radiation.
 $\Delta 2\theta_1 = (002)_{17} / (001)_{10} - (001)_{17} / (001)_{10}$
 $\Delta 2\theta_2 = (003)_{17} / (002)_{10} - (002)_{17} / (001)_{10}$

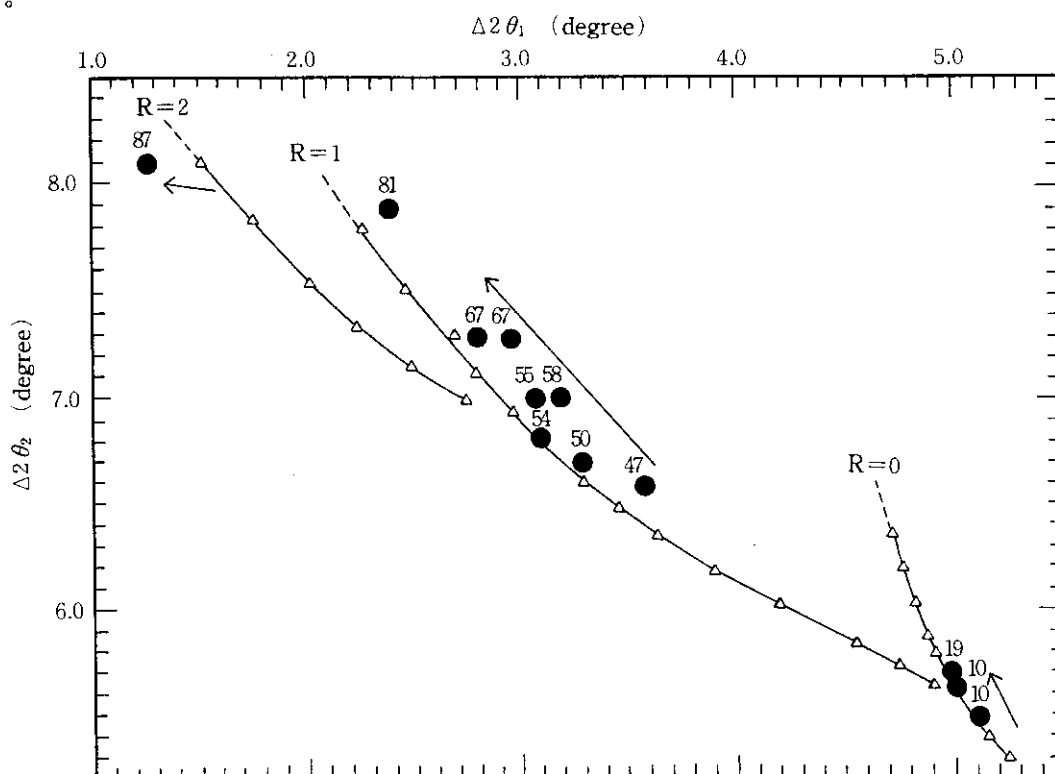


Fig. 24 Diagram showing $\Delta 2\theta_1$ VS. $\Delta 2\theta_2$ relation for mica/glycol smectite from Higashikawa, Hokkaido. The numerical values indicate the percentage of mica layers obtained by Suzuki-Brindley's method. R refers to the Reichweite.

る。また、雲母層 50~80% 程度であれば R は 1 となり、さらに雲母層が 85% 以上になると R は 2 となる。

したがって、変質の中心に近づくに従って配列構造はより規則的になると考えられる (Table 10)。 $R = 0$ (6-15, 雲母層 19%), $R = 1$ (1-40, 雲母層 58%), $R = 2$ (0-3, 雲母層 85%) の積層配列を示す雲母/スメクタイト混合層鉱物の代表的な X 線回折図形を Fig. 25 に示す。

また、 $R = 2$ で雲母層が 30~40% を占める領域にプロットされるものがないことも特徴としてあげられる。 $R = 2$ で雲母層が 30 数% を占めるものは IIS (雲母・雲母・スメクタイト) の積層構造を有する混合層鉱物であ

Table 10 Interstratified mica/smectite from Higashikawa, Hokkaido.

Sample number	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	Reichweite
8-25	5.1	5.5	0
8-80	5.0	5.6	0
6-15	5.0	5.7	0
L-70	3.6	6.6	1
L-55	3.3	6.7	1
1-67	3.1	6.8	1
L-60	3.1	7.0	1
1-40	3.2	7.0	1
1-28	2.8	7.3	1
4-52	3.0	7.3	1
4-42	2.4	7.9	1
0-3	1.3	8.1	2

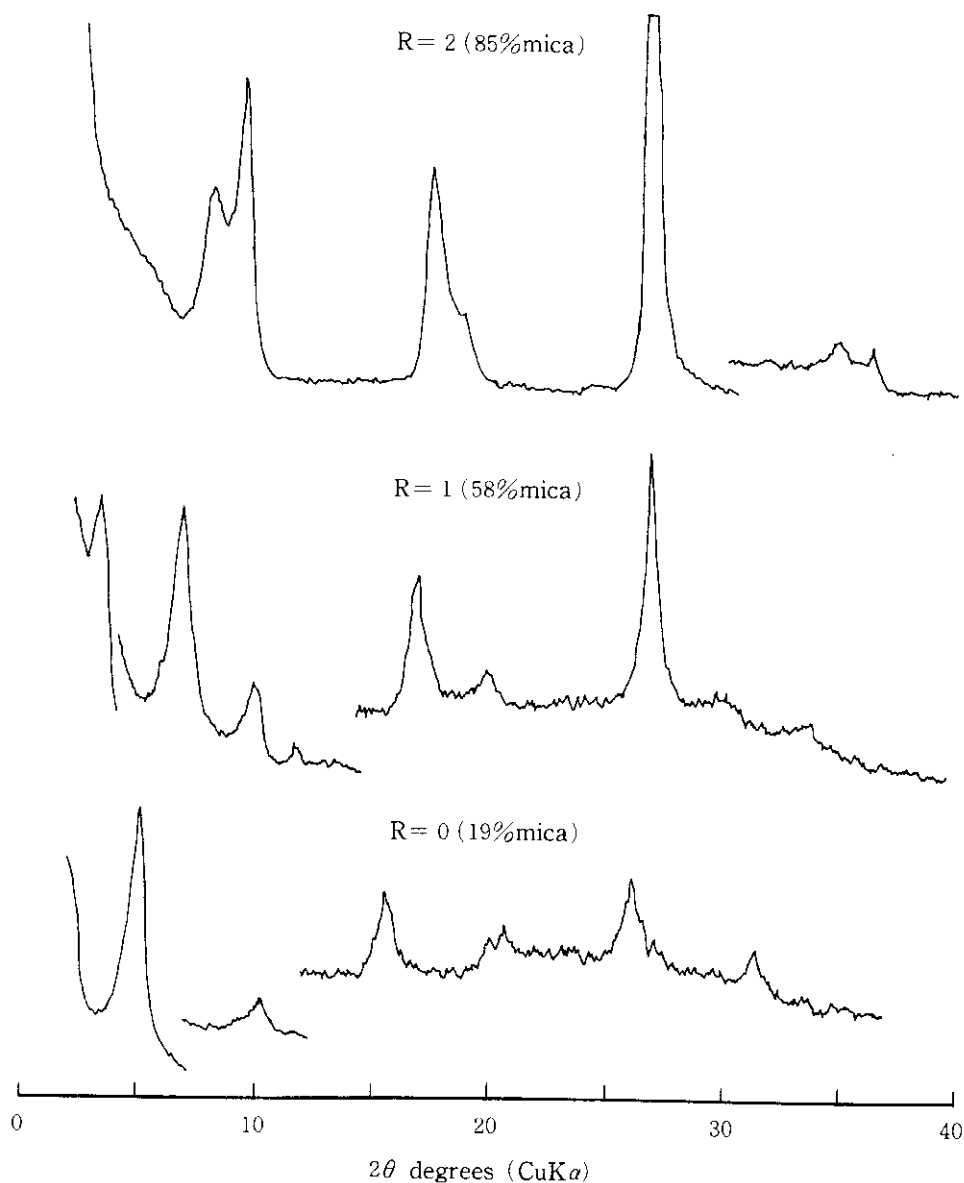


Fig. 25 Diffractometer patterns of interstratified mica/glycol smectite containing 85%, 58% and 19% mica layers from Higashikawa, Hokkaido. R refers to the Reichweite.

るが、Sato and Kizaki (1972) の報告を除きほとんど記載がない。この IIS の積層構造は、Reynolds and Hower (1970) による雲母/スメクタイト混合層鉱物の分類のカテゴリー中にも存在しない。これから考え得るに、IIS の積層構造は物理的に不安定であるらしいが、その理由は明らかではなく今後の課題である。

6.6.2 雲母のポリタイプと雲母/スメクタイト混合層鉱物

熱水起源で白雲母組成を有する雲母粘土鉱物のポリタイプには、 $2M_1$ 、 $1M$ 、 $1Md$ 、 $3T$ などがあるが、このなかでは $1M$ 型の産出が最も多く、 $2M_1$ 、 $3T$ 型の産出は比較的少ない。 $1Md$ は不規則な積層をなすタイプであり、Yoder and Eugster (1955) が低温、かつ短時間の熱水条件下で合成しており、低温熱水性雲母と考えられている。

白水ら (1972) は、黒鉱鉱床に認められる $1Md$ の回折パターンを示す雲母は完全な雲母ではなく、スメクタイトを少量含む雲母/スメクタイト混合層鉱物であるとした。すなわち、少量のスメクタイト層を含むため雲母層の積層の規則性が失われ、それが原因となって ($hk\ell$) 反射が不鮮明となり、見かけ上 $1Md$ の回折パターンを示すと解釈した。一方、同様な試料について下田と西山 (1973) は、白水らの混合層説では説明が困難であ

ると報告している。

その後、この点についての議論は行われていない。そのため白水 (1985) は、黒鉱鉱床に認められる「 $1Md$ 雲母」の混合層鉱物説が、黒鉱鉱床以外の雲母について適用できるかどうか検討が必要と述べている。

そこで、雲母から雲母/スメクタイト混合層鉱物へと幅広い層比の変化が認められる。北海道東川町産の熱水性粘土鉱物について、その変化の過程において X 線回折パターンにどのような変化が認められるか検討する。白水ら (1972) は、少量のスメクタイトを含むがゆえにと述べているため、ここではスメクタイト層を 10% 含む雲母/スメクタイト混合層鉱物と 15% 含む雲母/スメクタイト混合層鉱物の 2 試料について、X 線粉末回折を行った。X 線粉末回折はスメクタイト層の増加に伴い、回折パターンが $1M$ から $1Md$ に変化するかどうか確認するため、不定方位で行った。

その結果を Fig. 26 に示す。Fig. 26 には、比較のため Yoder and Augster (1955) が合成した $1M$ の雲母の X 線回折パターンを示したが、スメクタイト層を 10% および 15% 含む雲母/スメクタイト混合層鉱物は、いずれも明らかに $1M$ 構造を有している。さらに特徴的なことは、(00 ℓ) 以外の (0 $k\ell$)、($hk\ell$) にも強い回折線が存在し、また膨潤層が 10% から 15% に変化しても回

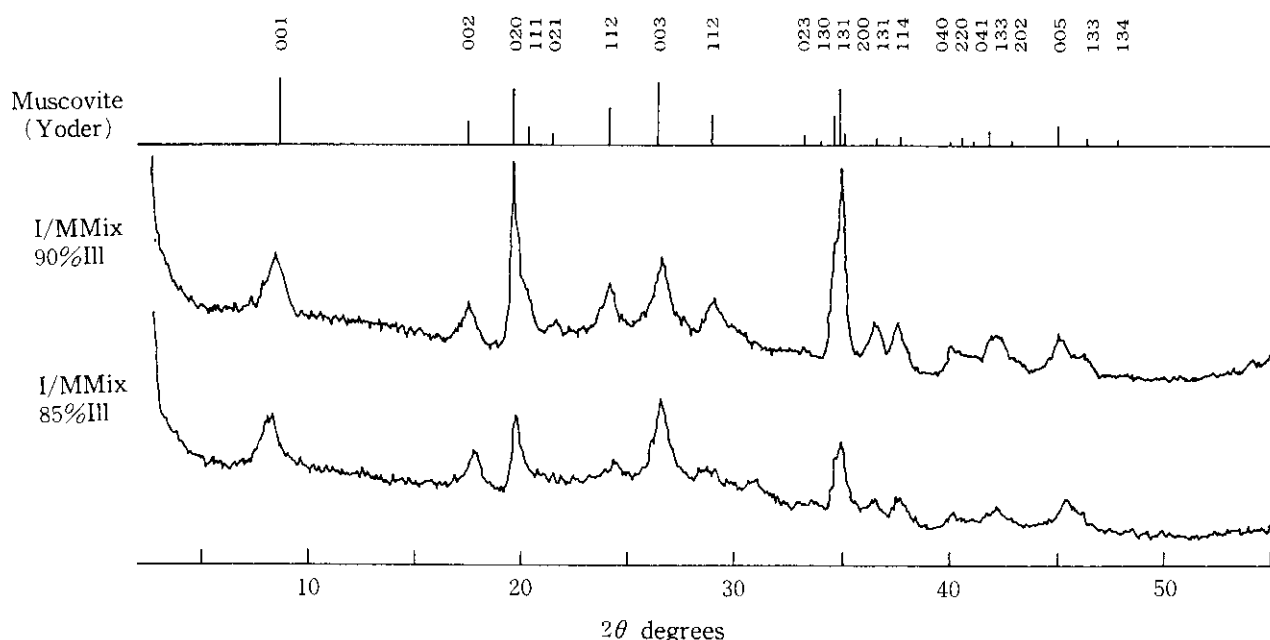


Fig. 26 Diffractometer patterns of random preparations of mica/smectite from Higashikawa, Hokkaido, compared with $1M$ muscovite (Yoder and Eugster, 1955). Percentage of mica layers have been determined using Suzuki-Brindley's method. I/M Mix = interstratified mica/smectite. 90% I11 = containing 90% mica layers. 85% I11 = containing 85% mica layers.

折強度がわずかに低下するだけで大きな変化は認められない。すなわち、北海道東川産の雲母／スメクタイト混合層鉱物においては、膨潤層が15%まで雲母層間にそ

う入されても1Mの構造は保持され、1Mdの構造を示すことはない。したがって、東川産の熱水性粘土鉱物では「1Md雲母」の混合層鉱物説の確認はできない。

混合層鉱物の構造解析は、確率論的な手法を用いて求めた理論X線回折強度と実測値を比較することにより行われてきた。特に、雲母/スメクタイト混合層鉱物のX線回折線については、Hower, Reynolds, Środoń, 渡辺, Inoue やその共同研究者によって、理論値、観測値に関して多くの研究が行われてきた。それらの研究については、1984年米国鉱物学会から出版された「Reviews in mineralogy, Mica」のなかに集大成されている。

混合層鉱物の構造解析方法には、確率論的な考え方以外に、Méringの方法に基づいたビジュアルインスペクション法がある。この方法は、難解な構造解析理論を必要とせず、2種類以上の異なった構成成分からなる混合層鉱物の回折線の位置を簡単に決めることができる。このため、粘土鉱物研究者以外の研究者や実務担当者が使用するにはきわめて有用な方法である。しかしながら、Méringの方法は、不規則型混合層の回折図形を解釈するためのものであり、規則型混合層への適用には特に注意が必要である。本論文ではMéringの方法を発展させ、規則型混合層にも適用することのできるビジュアルインスペクション法を開発し、鈴木-Brindleyの方法と称した。

鈴木-Brindleyの方法は、1:1, 1:2, 1:3……といった単純な層比を有する規則型混合層をおのおののひとつの系として考え、それぞれの系の示す反射相互間に生じる干渉効果を視覚的にとらえようとするものである。したがって、不規則型混合層鉱物のみならず、規則型混合層鉱物にも適用することができる。この方法ではただちに回折線の強度を推定することはできないが、実際の回折図形から簡単にその試料が混合層鉱物であるか、混合層鉱物であればその構成層はなにか、また構成層の比率はどの程度であるかを推定することができる。

鈴木-Brindleyの方法の妥当性は、構成層の比率と回折線の位置の関係について、Reynolds, Hower およびŚrodońが厳密な計算に基づいて導きだした値と鈴木-Brindleyの方法により得られた値の比較によって検証した。比較は、2:1型非膨潤格子と膨潤格子の組合わせとして雲母/スメクタイト混合層鉱物、1:1型非膨潤格子と膨潤格子の組合わせとしてカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物をそれぞれ選択して行った。いずれの混合層鉱物においても、Reynoldsらの厳密な計算結果と鈴木-Brindleyの方法による結果は、近似する

ほぼ同一の値を示した。回折線の位置の相違についても、最大 $0.1^\circ (2\theta)$ であり、実用上の差異は認められない。したがって、鈴木-Brindleyの方法はReynoldsの計算結果のような厳密さには欠けるが、きわめて容易に厳密な計算結果に近い値を得ることができる。

鈴木-Brindleyの方法を、タラソバイトおよびカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物に適用した結果、次の点について新たな知見が得られた。

タラソバイトは、Lazarenkoによって見いだされた3:1 Na-雲母/スメクタイト混合層鉱物である。23個の強く明瞭な底面反射を有しながらも、底面反射の変動係数が新鉱物命名に必要な基準を満たさない。このため混合層鉱物の命名委員会に、先の基準を満たす同種の混合層鉱物の発見までタラソバイトの名称を留保するとしていたが、変動係数が基準を満たさない原因については明らかにされていなかった。鈴木-Brindleyの方法を適用した結果、タラソバイトは3:1規則型Na-雲母/スメクタイト混合層鉱物に過剰のNa-雲母が5%含まれており、この過剰の雲母層が底面反射の変動係数を大きくしていることが判明した。

カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物を構成する膨潤格子は、従来モンモリロナイトと考えられており、カオリナイト/モンモリロナイト混合層鉱物と称されることが多かった。しかし、鈴木-Brindleyの方法により得られた構成層の層比と $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ モル比の関係は、膨潤格子がすべてモンモリロナイト組成のものではなく、バイデライト組成のものが相当存在することを示している。したがって、膨潤格子はdi. 亜群のスメクタイトによって構成されと考えられ、カオリナイト/モンモリロナイト混合層鉱物ではなく、カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物と称されるのが妥当である。

カオリナイトは500~600℃の加熱により、メタカオリンと呼ばれるX線的に非晶質な状態になることはよく知られている。カオリナイト/スメクタイト混合層鉱物を構成するカオリナイト格子においても、加熱により同様の現象が認められる。ただし、その現象はカオリナイト/スメクタイト混合層鉱物中においてカオリナイト格子が2層以上連続して積層する場合においてのみ認められ、カオリナイト格子が1層であればメタカオリン様の非晶質な物質は形成されない。

謝 辞

この研究を行うにあたり、貴重な御助言と御指導をしていただいた針谷有北海道大学理学部教授、論文内容の御検討と御指導をしていただいた由井俊三北海道大学理学部教授、佐藤寿一北海道大学工学部教授、菊地武北海道大学理学部助教授の各氏に対し、深く感謝の意を表します。また、この研究を始める動機ともなった御助言と御指導をしていただいた故 G. W. Brindley ペンシルベニア州立大名誉教授、御助言をいただいた Médard Thiry 国立鉱山学校教授、R. C. Reynolds ダートマス大教授、研究に御協力いただいた小林雄一元土木試験所第三研究部長、開発土木研究所地質研究室の皆様にも心から御礼申し上げます。

参 考 文 献

- Alexander L. T., Hendricks S. B. and Nelson R. A. (1939) Minerals in soil colloids, *Soil Sci.*, Vol. 48, 273-279.
- Altschuler Z. S., Dwornik E. J. and Kramer H. (1963) Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering, *Science*, Vol. 141, 148-152.
- Baily S. W., Brindley G. W., Kodama H. and Martin R. T. (1982) Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee for 1980-1981. Nomenclature for regular interstratification, *Clays Clay Miner.*, Vol. 30, 76-78.
- Baily S. W., Brindley G. W., Tohns W. D., Martin R. T. and Ross M. (1971) Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature, *Clays Clay Miner.*, Vol. 19, 129-132.
- Brindley G. W. (1980) Varieties of order and disorder in layer silicates, *Bull. Minéral.*, Vol. 103, 395-403.
- Brindley G. W. and Nakahira M. (1959) The kaolinite-mullite reaction series; II, Metakaolin, *J. Amer. Cer. Soc.*, Vol. 42, 314-318.
- Brindley G. W. and Pedro G. (1970) Report of the AIPEA Nomenclature Committee, *AIPEA Newsletter* No. 4, 3-4.
- Brindley G. W. and Suzuki T. (1982) A modified Méring Treatment of X-ray diffraction by illite/smectite, *The Clay Miner. Soc. of Amer.* 19th annual meeting.
- Brindley G. W. and Wan Hsien Ming (1974) Use of long-spacing alcohols and alkanes for calibra-

- tion of long-spacings from layer silicate, particularly clay minerals, *Clays Clay Miner.*, Vol. 22, 313–317.
- Brown G. and Weir A. H. (1963) The identity of rectorite and alleverdite, *Proc. Int. Clay conf.* 1963, Vol. 1, 27–35.
- Chadwick P. D. and Wilson M. J. (1972) Calculated X-ray diffraction profiles for interstified kaolinite-montmorillonite, *Clay Minerals*, Vol. 9, 395–405.
- Foscolos A. E. and Kodama H. (1974) Diagenesis of clay minerals from lower Cretaceous shales of North-eastern British Columbia, *Clays Clay Miner.*, Vol. 22, 319–335.
- Gruner J. W. (1934) The structure of vermiculites and Their collapse by dehydration, *Am. Miner.*, Vol. 19, 557–578.
- Hendricks S. B. and Teller E. (1942) X-ray interference in partially ordered layer lattice, *J. Chem. Phys.*, Vol. 10, 147–167.
- Hower J. (1981) X-ray diffraction identification of mixed-layer clay minerals. Ch. 3 in: *Clays and the resource geologist*, F. J. Longstaffe ed. Mineralogical Association of Canada, 39–59.
- Inoue A. and Utada M. (1983) Further investigation of a conversion of dioctahedral mica/smectite in the Shinzan hydrothermal area, northeast Japan, *Clays Clay Miner.*, Vol. 31, 401–412.
- Jagodzinski H. (1949) Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr. Einfluss auf die Röntgeninterferenzen, *Acta. Crystallogr.*, Vol. 2, 201–207.
- Kakinoki J. and Komura Y. (1965) Diffraction by a one-dimensionally disordered crystal. I. The intensity equation, *Acta crystallogr.*, Vol. 19, 137–147.
- 小林和夫・生沼 郁 (1969) 北海道石狩炭田上砂川地方に分布する白亜紀、第三紀の堆積岩の粘土鉱学的研究, *地質学雑誌*, 第66巻, 506–516.
- Lazarenko E. K. (1965) A mica-like mineral from Nagolnyi Tarasovki, Donbass, *Miner. Shornik L'vov Univ.*, Vol. 19.
- Lazarenko E. K. and Korolev Yu. M. (1970) Tarasovite, a new dioctahedral ordered interlayered mineral, *Zapiski Vses. Obshch.*, Vol. 99, 214–224.
- MacEwan D. M. C. (1956) Fourier transform methods for studying scattering from lamellar systems. I. A direct method for analyzing interstratified mixtures, *Kolloidzeitschrift*, Vol. 149, 96–108.
- MacEwan D. M. C., Ruiz Amil A. and Brown G. (1961) Interstratified clay minerals. in the X-ray identification and crystal structure of clay minerals, G. Brown ed., *Miner. Soc., London*.
- 松井公平・浅井 宏・野地正保 (1968) 5万分の1地質図幅「志比内」および同説明書, 北海道開発庁.
- Méring J. (1949) L'Interference des rayons X dans les system a stratification desordonnee, *Acta crystallogr.*, Vol. 2, 371–377.
- Nagelschmidt G. (1944) Illite and bravaisite, *Mineralog. Mag.*, Vol. 27, 59–61.
- Reynolds R. C. (1980) Interstratified clay minerals. Ch. 4 in: *Crystal structures of clay mineral and their X-ray identification*, G. W. Brindley and G. Brown ed., *Miner. Soc., London*, 249–303.
- Reynolds R. C. and Hower J. (1970) The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, Vol. 18, 25–36.
- Sato M. (1965) Structure of interstratified (mixed-layer) minerals, *Nature*, Vol. 208, 70–71.
- Sato M. and Kizaki Y. (1972) Structure of a 38Å interstratified mineral, an illite-montmorillonite mixture, *Zeit. Kristallogr.*, Vol. 135, 219–231.
- Sato M., Oinuma K. and Kobayashi K. (1965) Interstified mineral of illite and montmorillonite, *Nature*, Vol. 208, 179–180.
- Sakharov B. A. and Drits V. A. (1973) Mixed-layer Kaolinite-montmorillonite: a comparison of observed and calculated diffraction patterns, *Clays Clay Miner.*, Vol. 21, 15–17.
- Suhultz L. G., Shepard A. O., and Starkey H. C. (1971) Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan Peninsula, Mexico, *Clays Clay Miner.*, Vol. 19, 137–150.
- 下田 右・生沼 郁・根岸敏雄 (1969) イライトとモンモリロナイトの混合層鉱物, *地質学雑誌*, 第

75巻, 591-599.

- Simoyama A., Johns W. D. and Sudo T. (1969) Montmorillonite-kaolinite clay in acid clay deposits from Japan, Proc. Int. Clay Conf., Tokyo, 1, 225-231.
- 白水晴雄 (1985) 熱水作用による粘土鉱物の生成とその性質, 粘土科学, Vol. 25, 113-118.
- Środoń J. (1980) Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction, Clays Clay Miner., vol. 28, 401-411.
- Środoń J. (1980) Synthesis of mixed-layer kaolinite/smectite, Clays Clay Miner., Vol. 28, 419-424.
- Środoń J. and Eberl D. D. (1984) Illite. Ch. 12 in: mica, S. W. Bailey ed., Miner. Soc. Amer., 495-544.
- Sudo T. (1954) Long spacing at about 30Å confirmed from certain clays from Japan, Clays Miner. Bull., Vol. 2, 193-203.
- Sudo T. and Hayashi H. (1956) Types of mixed layer minerals from Japan, Clays Clay Miner., Vol. 4, 389-412.
- Sudo T. and Shimoda S. (1977) Interstified Clay minerals-mode of occurrence and origin. Minerals Science and Eng., Vol. 9, 3-24.
- 鈴木哲也 (1987) 呈色反応による変質安山岩の分類, 土と基礎, Vol. 35, No. 3, 35-39.
- 田中 威・佐藤 捷 (1984) 変質岩の岩盤に関する二, 三の考察, 応用地質, 特別号, 47-52.
- Thiry M. (1981) Les Kaolinites des Argiles de Provins: geologie et cristallinite, Bull. Minéral., Vol. 105, 521-526.
- Tomita K. and Dozono M. (1973) An expansible mineral having by rehydration ability, Clays Clay Miner., Vol. 21, 185-190.
- Utada M. (1980) Hydrothermal alterations related to igneous activity in Cretaceous and Neogene Formations of Japan, Mining Geol., Special Issue, No. 8, 67-83.
- 歌田 実 (1985) 熱水変質・風化に基づく劣化と崩壊, 地盤の劣化とその地域特性を考慮した崩壊危険度の評価に関する研究, 97-125.
- 渡辺 隆 (1981) イライト/モンモリロナイト混合層鉱物の混合層構造の判定, 鉱物学雑誌, 第15巻特別号, 32-41.
- Weaver C. E. (1956) The distribution and identification of mixed-layer clays in sedimentary rocks, Am. Miner., Vol. 41, 202-221.
- Wiewiora A. (1971) A mixed-layer kaolinite/smectite from Lower Silesia, Poland, Clays clay Miner., Vol. 19, 415-416.
- Wiewiora A. (1973) Mixed-layer kaolinite-smectite from Lower Silesia, Poland: final report, Proc. Int. Clay conference, Madrid, 75-88.
- Yoder H. S. and Eugster H. P. (1955) Synthetic and natural muscovite, Geochim. cosmochim. Acta, Vol. 8, 225-280.
- 米田哲郎・渡辺 隆 (1981) 北海道釧路山忠越鍾の金銀鉱山にともなう混合層粘土鉱物, 鉱山地質特別号, Vol. 10, 143-149.
- Yosimura T. (1971) Interstratified clay minerals in the Miocene pyroclastic formations from Oshima-Fukushima, Hokkaido, Sci. Rep. Niigata Univ., Ser. E No. 2, 1.