北海道発足ベントナイト鉱床 (II)

Bentonite deposits at Hattari, Hokkaido (II)

浦島 幸世 (Yukitosi Urasima)

庄谷 幸夫 (Yukio Syoya)

須崎 祐吉 (Yukichi Suzuki)

5. 鉱石

a. 外観と顕微鏡的性質

坑内外の全露頭の鉱石と母岩の試料から、外観とX線回折の結果を考慮して、代表的試料をえらび、それらの顕微鏡的性質をしらべた。

良質のベントナイトの外観と顕微鏡的性質については、その1例 (PHd1) がすでに報告され (浦島, 1963) また、第1表にも外観を列記したので、ここでは一般的性質を略記する。鉱石は、乾燥前には、たいてい淡黄灰色、あるいは、淡緑灰色で、弱い脂感を呈するが、乾くと白色に近くなり、光沢に乏しく、細粒均質の凝灰岩の外観を示す。水をふくんで膨潤した鉱石は乾燥すると割目が生じやすい。

薄片の顕微鏡観察によると、鉱石は粒度 0.05~0.3mm 程度の碎屑状組織を示し、火山ガラスと石英が大部分を占め、斜長石がこれにつぎ、少量の黒雲母がふくまれている。原岩は流紋岩質ガラス質凝灰岩である (第5図A)。薄片と水浸した試料の顕微鏡観察によれば、ガラス片には、おもに沸石と α -クリストバル石が生じ、ガラス片の縁辺部と基質がモンモリロナイト化している。乾式研磨面はベンチジン飽和水溶液で斑紋状に青色を呈し、その部分はたいてい凹部、すなわち基質部である。

鉱床の西方 (上盤側)、すなわち、C帯には、少量の白色緻密堅硬で光沢の乏しい蛋白石化岩が、おもに、転石となつてみとめられる。わずかに淡紫色を呈する縞目によつてこまかな葉理がみとめられ、貝殻状にわれる。薄片の観察によれば、原岩は径 0.01mm 程度の火山ガラス・石英、少量の緑色化鉱物からできている碎屑状組織をもつ細粒凝灰岩である (第5図B)。

鉱床の東方 (下盤側)、すなわちA帯には、淡緑灰色凝灰岩が分布しているが、そのうち、方沸石が多くふくまれているものは、灰白色となつてことが多い。ベントナイトの場合と同様の原岩の組織をもつものもあるが、肉眼的、あるいは顕微鏡的にやや暗色の斑点がしばしばみとめられる。その斑点は径 0.05~0.2mm 程度で、火山ガラス片の集合体で、ほかに、少量の石英や黒雲母がふくまれている。火山ガラス片の縁辺部と基質は微粒の粘土鉱物と方沸石に変つている (第5図C, D)。

沸石をふくまない試料の外観と顕微鏡的組織は、沸石をふくむものと大差がない。しかし、前者には、観察した範囲では、火山ガラスの斑紋状組織がないこと、岩石片を多くふくむものがあること、珪化 (石英化) していること、などの傾向があることがあげられる (第5図E)。第5図Fは、緑色と褐色の葉理を示し、石英・斜長石・火山ガラス・安山岩

第5図 鉱石の顕微鏡写真

- A. ベントナイト (モンモリロナイト・斜方輝石・ α -クリストバル石 化凝灰岩 (PHd1)。伸長した火山ガラスの内部は、おもに、沸石と α -クリストバル石 (蛋白石)、ガラスの縁辺部と基質部は、おもに、モンモリロナイトと α -クリストバル石。薄片，通常光，125 $\times$ 。
- B. 蛋白石化凝灰岩 (QDA1)。石英や緑色化鉱物の多い粗粒部と微粒火山ガラス片 (α -クリストバル石・蛋白石化) の多い細粒部による葉理。薄片，通常光，27 $\times$ 。
- C. モンモリロナイト・方沸石化凝灰岩 (BK4)。火山ガラスの集合 (灰色斑点)，石英 (白)，変質した黒雲母 (黒の一部)。ガラス片の縁辺部と基質部がモンモリロナイトと方沸石。薄片，通常光，27 $\times$ 。
- D. 方沸石化凝灰岩 (B9)。火山ガラス片集合 (灰色斑点)，褐色で変質した黒雲母 (灰色伸長結晶)。火山ガラス片縁辺部と基質部が方沸石。薄片，通常光，50 $\times$ 。
- E. 珪化凝灰岩 (B14)。石英 (白，境界明瞭の結晶)，火山ガラス (白)，火山ガラス片の外帯は玉髄質石英化。薄片，通常光，27 $\times$ 。
- F. 氷長石・石英化凝灰岩 (BGF8)。石英 (中央下の白)，緑色黒雲母 (灰)，火山ガラスと浮石 (不規則形の白)。火山ガラスの外帯は石英化。中央左端では縁辺部に氷長石 (三角形)。薄片，通常光，125 $\times$ 。

第6図 発足ペントナイト鉱床（坑内）の膨潤度と沸石の関係
第4図と比較。沸石の相対量はX線回折図のピークの高さ。

第7図 発足ペントナイトの処理による膨潤度変化
左は膨潤度の大きい試料（BK13）の加熱温度と膨潤度の関係。
右は同じ試料の膨潤回数と膨潤度の関係。

片などからできている珪化凝灰岩で、火山ガラス片の外帯が石英・氷長石化（径 0.01mm 程度）している例を示す。

b. 膨潤性

ペントナイト鉱石は、坑内で水をふくむことがあれば、膨潤して、ときには、流動する。膨潤した鉱石には、乾くと割目が発達する。試料は水中ですぐ膨潤してとうふ状になり、沈澱しにくい、攪拌して放置すれば、試料により所要時間はことなるが、沈澱部と懸濁部に分れる。

第4図は坑内の試料について濾紙試験法（1g, 24 時間）で測定した膨潤度を高いものから順に $B_1 \cdot B_2 \cdot B_3 \cdot B_4$ に区分して示したものである。その最高は6程度である。

採取試料のうち、もつとも膨潤度が高い試料（BK13）の膨潤度が加熱によつて低くなることを示したのが、第7図左である。450°~800°C 間の脱水で膨潤性がなくなる例（渡辺・小野, 1959）があるが、この図では 400°C~600°C で膨潤度が急に低くなる。同図右は、膨潤回数（水による膨潤とその後 100°C の恒温槽での乾燥のくりかえしの回数）と膨潤度との関係図で、膨潤のくりかえしによつて、膨潤しにくくなる。

第2表 発足ベントナイト中の斜プチロル沸石の X 線回折

(1) Hector		(2) 渡島福島		(3) 発 足	
dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I
9.00	10	9.09	9	9.05	51
7.94	4	7.97	3	7.97	9
6.77	3	6.81	3	6.80	4
6.64	2	6.70	2	6.70	4
5.91	1	5.96	1	5.94	3
		5.63	2		
5.24	3	5.27	2	5.27	4
5.11	1	5.14	3	5.15	8
4.69	2	4.68	3	4.69	9
4.48	2	4.55	1	4.52	4
4.34	2	4.37	2	4.36	3
				4.27	15Q
				4.06	17C
3.96	10	3.98	10	3.98	17
3.90	8	3.92	6	3.93	5
3.83	1	3.86	1		
				3.79	13
3.73	1			3.72	4
				3.66	4
3.55	2	3.56	2	3.57	6
3.46	2			3.46	5
3.42	6	4.43	7	3.43	6
				3.35	80Q
				3.29	4
		3.23	3	3.23	16
				3.18	7
3.12	3	3.14	3	3.14	5
3.07	2	3.09	2	3.08	4
3.04	2				
2.97	5	2.98	5	2.99	20
2.87	1			2.91	3
2.82	3				
2.80	1	2.81	3	2.80	8
2.73	1				
2.72	1	2.74	2	2.73	5
2.68	1	2.69	1	2.67	3
2.44	1	2.45	1	2.46	4Q
2.42	1	2.43	1		
				2.28	5Q

(1) Mumpton (1960)。

(2) 吉村 (1961)。

(3) 試料 (BK13) の水簾沈澱部分を 60°C で乾燥したもの。Q : 石英, C : α-クリストバル石。Geigerflex ; CuKα/Ni, 30KV, 15mA, 0.5°/min, 16-1-2。

膨潤性は、おもに、ベントナイト中のモンモリロナイトの量とその性質によるものであるが、X 線粉末回折図の 14~15Å (001) のピークの高さよりも、そのピークの複雑な形に関係している。すなわち、そのピークの形のうち、巾が狭くするとい形のを N 型、正三角形状で巾が広いものを B、ゆるやかな丘状のものを D とすると、第 1 表が示すように、膨潤度が高い試料の大部分のピークは B 型である。モンモリロナイトの量が多く、また、その (001) の構造が不安定な場合に、ベントナイトの膨潤度が高くなることを示している。

坑内の試料の膨潤度と沸石との関係は、第6図と第1表に示される。この図によれば、膨潤度は沸石の量の多少にあまり関係しない。

C 帯の大部分の膨潤度は 3.10~6.08 である。ただし、その帯にふくまれ、通称“ガメ”とよばれる不規則塊状で白色硬質部分の膨潤度は 0.99~2.63 である。また、A 帯では、その値が 1.17~1.52 で、無沸石帯、すなわち、N 帯では、1.34~2.22 となっている。

c. X 線の性質

発足ベントナイトの不分離試料 (PHd1) の X 線回折結果、および、同じ試料を水中で攪拌すると、モンモリロナイトと α -クリストバル石を主成分とする懸濁部と、斜ブチロル沸石・ α -クリストバル石・石英などを主とする沈澱部に、たやすく分かれることは、すでに、報告した (浦島, 1963)。

第11図最上段はベントナイト (BK13) の X 線回折図で、第8図はその水簾懸濁部を 60°C で乾燥してえた試料のそれを示している。主成分鉱物のモンモリロナイトは 後者に濃集する。

第9図上段と第2表はベントナイト (BK13) の水簾沈澱部のうち、145~200mesh のものの X 線回折結果である。その結果は、比較のために同表に記した Hector (Mumpton, 1960) と渡島、福島 (吉村, 1961) の斜ブチロル沸石のデータとよく一致している。モルデン沸石の 13~14Å のピークはみとめられない。また石英と α -クリストバル石が混在している。坑内の鉱石にかぎらず、ベントナイト鉱床中、および、その南西側 (上盤側) の凝灰岩にふくまれる主成分鉱物は試料 PHd1 や BK13 の場合と同様である。

比較のために、羽幌の沸石岩 (服部幸雄談話によると白亜紀層) について、同様の実験を行なった結果によると、これは石英粒に乏しい流紋岩質凝灰岩で、主要鉱物組成はモンモリロナイト・斜ブチロル沸石・ α -クリストバル石である。

ベントナイト鉱床からはなれて、その北東側 (下盤側) に分布する凝灰岩の不分離試料 (D2) の X 線回折の結果は第3表の通りで、この種の凝灰岩は方沸石と石英を主成分とすることがわかる。この方沸石は東北地方の凝灰岩中の方沸石のデータとわずかにことな

第8図 発足ベントナイト (PHd1) の水簾懸濁部の X 線回折図
モンモリロナイトと α -クリストバル石。Cuka, 30KV, 10mA
2°/min., 16-1-2.

第9図 発足ベントナイト (BK13) の水簾沈澱部のX線回折図
斜ブチロル沸石, α -クリストバル石, および石英。上は塩酸処理前
のもの。Cuka, 25KV, 10mA, $2^\circ/\text{min.}$, 8-1-2。下は塩酸処理
(1 時間) 後のもの 30KV その他は同条件。

る点がみとめられるが, McConnell (1952) の方沸石のデータや 根室花咲の粗粒玄武岩
晶洞の方沸石についてえた結果とよく一致している。方沸石に類似した構造を持つワイラ
カイトでは, (400) の X 線反射が $3.42\text{\AA}$ と $3.39\text{\AA}$ の 2 つに分かれ, (200) の 反射が
より強くあらわれる (Coombs, 1955)。

斜ブチロル沸石化岩の中に挟在する蛋白石化岩 (QDA1) の X 線回折図は第 10 図で,
 α -クリストバル石・蛋白石と少量の石英のピークがみとめられる。薄片の観察によれば,
この石英の大部分は原岩中の碎片である。

薄片観察と X 線回折によれば, 第 1 表に示すように, セラドナイトと推定される緑色
粘土鉱物をふくむ緑色凝灰岩がある。それらは, たいていベントナイト化していないが,
緑色鉱物と沸石, あるいはモンモリロナイトとの関係については, なお検討を要する。

d. 加熱変化と示差熱曲線

ベントナイト鉱物の膨潤度の加熱変化については前に述べたので, ここでは, 加熱 X
線回折結果を記す。すなわち, 鉱石試料 BK13 を乳鉢で粉末とし, 100°C , 200°C , …
の各温度に 1 時間加熱し, デシケーター中で 30 分冷却し, X 線粉末回折図をもとめた
(第 11 図)。モンモリロナイトを示す $15\text{\AA}$ のピークは 100°C で低くなり, 200°C では

第3表 発足の凝灰岩中の方沸石のX線回折

(1) McConnell		(2) 根室 花咲		(3) 発 足	
dÅ	I/I ₀	dÅ	I	dÅ	I
5.57	0.9	5.60	58	5.60	46
4.87	0.4	4.86	21	4.86	9
				4.27	54Q
3.66	0.2	3.66	4	3.66	4
3.42	1.0	3.42	84	3.42	75
				3.35	scale out Q
				3.30	4
				3.23	7B
				3.00	4B
2.915	0.7	2.92	49	2.92	25
2.800	0.2	2.80	5	2.80	4
2.690	0.3	2.69	12	2.69	8
				2.58	5B
2.505	0.3	2.50	11	2.50	6
				2.46	14Q
2.430	0.2	2.42	9	2.42	5
				2.28	10Q

(1) McConnell (1952).

(2) Geigerflex; Cuka/Ni, 25KV, 5mA, 2°/min, 8-1-2.

(3) D2. Q : 石英. Geigerflex, Cuka/Ni, 30KV, 10mA, 0.5°/min., 16-1-2.

第10図 発足の蛋白石化岩 (QDA1) のX線回折図。

α -クリストバル石, 蛋白石, および, 少量の石英. Cuka,
30KV, 10mA, 2°/min, 8-1-2.

みとめられなくなる。沸石の 9Å のピークは 800°C までみとめられるが, 900°C では消失している。試料 PHd1 の水箴沈澱部の場合には, 700°C と 900°C の間は 50°C の間隔で実験を行なつたが, 850°C 加熱までみとめられる沸石のX線粉末反射が, 900°C では消失している。比較のために, 羽幌の沸石岩の水箴沈澱試料を同様の方法で実験した結果, 沸石のX線粉末反射は 750°C までみとめられるが, 800°C では, そのピークが消失している。

第11図 発足ベントナイト (BK13) の加熱 X 線回折図
 モンモリロナイト, 斜方チロ沸石, α -クリストバル石, およ
 び, 石英。100°C で 15Å のピークが崩れ, 200°C では消える。
 900°C で 9Å のピークが消える。Cuka, 30KV, 10mA, 2°/min
 8-1-2.

従来の例によれば、モルデン沸石は斜ブチロル沸石よりも、熱に対してわずかに安定であることが知られている (Sudo *et al.*, 1963)。したがって、前記の実験は、発足ベントナイト中の沸石が、熱に対しては、斜ブチロル沸石よりもモルデン沸石に近い性質のもので、羽幌の沸石は斜ブチロル沸石の性質をもつことを示している。

3 試料の場合を通じて、沸石の X 線粉末反射が消失する温度以上では、 α -クリストバル石のそれが残り、4Å の反射が鮮明化する傾向がある。

発足ベントナイト鉱石の水簾懸濁部の示差熱曲線はモンモリロナイトの曲線を示している (第 12 図)。同沈澱部、および、鴻之舞の流紋岩晶洞中の試料で X 線回折によりモルデン沸石に同定されるものの示差熱曲線では、いずれも 150°C 付近にわずかな吸熱ピークがあるほかには、いちじるしいピークはみとめられない。両試料の示差熱曲線では、斜ブチロル沸石とモルデン沸石は顕著な特徴を示しにくいものと考えられる。

熱天秤によると (住友資料)、鉱石の水簾懸濁部では、130°C までの減量が大きく、また、600°C 付近でもそれがみとめられるのに対し、同沈澱部はいちじるしい減量を示さず、示差熱曲線の結果と対応している。

e. 溶媒処理

加熱変化の実験にもちいた試料 (BK13) を 6N-HCl で水蒸気浴上で 1 時間 加熱したあと、蒸留水で洗い、乾燥したものの X 線粉末回折図は、第 9 図が示すように、沸石の粉末反射を残している。他方、羽幌の試料では、塩酸処理によって沸石の粉末反射が消失している。

斜ブチロル沸石は塩酸によつて分解しやすく、モルデン沸石は分解しにくいということが知られている (Sudo *et al.*, 1963) ので、これらの実験結果は発足の沸石はモルデン沸石の性質に近く、羽幌の沸石は斜ブチロル沸石であることを示している。

以上の実験結果をまとめると、発足ベントナイト中の沸石は、常温の X 線回折では、斜ブチロル沸石の結果に一致するが、加熱と塩酸処理による X 線回折では、モルデン沸石に近い性質を示す。したがって、この点は将来なお検討を要する問題である。

f. 化学成分

第 4 表は発足ベントナイト関係の化学分析値を示す。1 と 2 は鉱石であるが、3 は試料 PHd1 の水簾沈澱部で、報告されている斜ブチロル沸石の分析値 (Mason and

第 12 図 発足 ベントナイトの水簾懸濁部の示差熱曲線
モンモリロナイト。

第4表 発足ベントナイトの化学分析値

	1	2	3
SiO ₂	70.98 wt%	71.42 wt%	67.52 wt%
TiO ₂			0.09
Al ₂ O ₃	10.68	10.93	12.62
Fe ₂ O ₃	1.00	0.92	2.23
FeO			0.08
CaO	0.92	0.98	1.79
MgO	0.95	1.62	0.59
MnO			0.02
K ₂ O			0.23
Na ₂ O			0.24
CO ₂			0.32
H ₂ O (+)			3.2
H ₂ O (-)			6.9
Ig. Loss	10.90	13.44	

1：北海道工業試験場分析（浦島，1963）。

2：同上。

3：PHd1 水簾沈澱部。住友金属鉱山株式会社分析。

Sand, 1960) に近似している。

この表の1と2によると、発足ベントナイトの SiO₂/Al₂O₃ は 6.5 と 6.6 になり、ベントナイトとしては、やや大きい値を示し、酸性白土に近い（加藤，1961；内田，1946）。これは分析した鉱石中に原岩の石英が多くふくまれていることによると推定される。試料 PHd1 の水簾沈澱部は懸濁部よりも SiO₂ 値が大きい、懸濁部でも SiO₂ は 59.86% であつて、モンモリロナイトのほかに α-クリストバル石がふくまれていることを示す X 線回折結果と一致している。

鉱石の一試料の pH は 9.17 で、この値は茶津（窯業協会，1941）や貝取瀨（住友資料）のベントナイトの場合と大差がない。

g. 塩基交換容量

発足ベントナイト鉱石の1試料の塩基交換容量は 90.5me/100g で、その交換性塩基は Ca12.5me, Mg2.3me である（北海道炭礦汽船株式会社石炭化学研究所における測定）。ベントナイトの塩基交換容量は、たいてい 50～70me 程度であるので、発足ベントナイトが示すこの値はとくに高い。さきに、沸石の混在がベントナイトの性質に影響することを予想した（浦島，1963）が、この値はその点を裏づけるものである。

かりに、塩基交換容量が沸石によるものと限定すると、沸石の含有量は 15～20% と推定される。この値は水簾沈澱物の量よりも小さいが、その原因の一つには、沈澱物が α-クリストバル石・石英・斜長石などをふくんでいることがあげられる。

6. 要 約

発足ベントナイト鉱床付近の茶津緑色凝灰岩層（中新層）は、沸石の種類によつて、下位から順に方沸石帯（A 帯）・無沸石帯（N 帯）・斜ブチロル沸石帯（C 帯）に分けられる。初生の N 帯のほかに風化部で沸石をふくまない場合がある。鉱床は N 帯を下盤とし、C 帯中に胚胎し、レンズ状形態をもつものと推定される。

上記の分帯は、発足ベントナイト鉱床付近では、層理とわずかに斜交し、西～北西方の茶津～茅沼ベントナイト鉱床付近まで追跡すると、地層区分と必ずしも一致しない。従来の報告では、沸石の分帯が地層区分と一致する例が多いので、この点は注目される。

鉱石の原岩は流紋岩質ガラス質凝灰岩で、鉱石の鉱物組成は、モンモリロナイト・斜ブチロル沸石・ α -クリストバル石・蛋白石・石英・斜長石・黒雲母などで、前4者はおもに火山ガラスから生成されたものである。ベントナイト化していない岩石には、ときに、蛋白石化岩や石英化岩があり、石英化岩の一部には、氷長石が生じている。後者はベントナイト鉱床の母岩には例の少ないものである。

膨潤度の高い鉱石はモンモリロナイトの量が多く、またX線回折図における14～15Åの形が複雑な場合であるという傾向がみとめられる。鉱石は必ず沸石をふくんでいるが、膨潤度と沸石の量の間には明らかな関係がない。400～600°Cの加熱で膨潤度は急に低くなる。鉱石の塩基交換容量は約90me/100gである。

C帯の沸石は、X線回折では、斜ブチロル沸石であるが、熱と酸に対する性質には疑問の点があるので、なお検討を要する。A帯の沸石は晶洞性の方沸石のX線回折の結果に一致しているが、東北地方の凝灰岩中の方沸石とはわずかにことなっている。

この地域周辺部の熱水金属鉱床の存在・沸石による分帯の分布・発足ベントナイト鉱床の産状・鉱床上下盤の堆積岩の変質状態などによれば、この鉱床は凝灰岩の続成作用のほかに、熱水作用が加わって生成したものと考えられる。

引用文献

- Ames, L. L., Jr., Sand, L. B. and Goldich, S. S. (1958), A contribution on the Hector, California bentonite deposits. *Econ. Geol.*, **53**, 22～37.
- 地質調査所 (1954), 日本鉱産誌, IV.
- Coombs, D. S. (1954), The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand. *Trans. Roy. Soc. N. Z.*, **82**, 65～109.
- (1955), X-ray observations on wairakite and non-cubic analcime. *Mineral. Mag.*, **30**, 699～708.
- , Ellis, A. J., Fyfe, W. S. and Talor, A. M. (1959), The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **17**, 53～107.
- Deffeyes, K. S. (1959), Zeolite in sedimentary rocks. *Jour. Sed. Pet.*, **29**, 602～609.
- 古館兼治 (1936), 檜山支庁管内, 奥尻島全城. 北海道有用礦産物調査, **7**, 121～182.
- Hayashi, H. and Sudo, T. (1957), Zeolite-bearing bentonite. *Miner. Jour.*, **2**, 196～199.
- 林 久人・須藤俊男・松岡正近 (1960), 凝灰岩の粘土鉱物化と沸石化. 粘土科学の進歩, **2**, 157～164.
- 北海道商工部資源課 (1960), 道西地域鉱業開発振興計画調査報告書, 1～115.
- 本多朔郎 (1960), モンモリロナイト-沸石共生の一例. 粘土科学の進歩, **2**, 136～145.
- Iijima, A. (1961), Diagenetic alteration of some acidic tuffs in the Kushiro

- coal basin. Japanese Jour. Geol. Geogr., **32**, 507~522.
- 石橋正夫・浦島幸世・笹木 敏 (1960), 堀株川支流発足山地の鉱床調査概報. 積丹半島地域調査報告, 1~26.
- 加藤忠蔵 (1961), 酸性白土とベントナイトの工業利用. 粘土科学, **1**, 40~47.
- 木崎喜雄 (1960), 群馬県碓氷産のベントナイト. 粘土科学の進歩, **2**, 146~156.
- (1963), 群馬県南部第三紀層中の沸石の産状. 粘土科学, **3**, 228~238.
- 久保恭輔 (1954), 茅沼炭田の地質. 地調月報, **5**, 315~326.
- Mason, B. and Sand, L. B. (1960), Clinoptilolite from Patagonia; the relationship between clinoptilolite and heulandite. Amer. Miner., **45**, 341~350.
- McConnell, D. (1952), Viséite, a zeolite with the analcime structure and containing linked SiO_4 , PO_4 and H_xO_4 groups. Amer. Miner., **37**, 609~621.
- Mumpton, F. A. (1960), Clinoptilolite refined. Amer. Miner., **45**, 351~369.
- 大森啓一・関 寿和・坂本 光 (1961), 山形県上山産ベントナイトの X 線的安全性. 岩鉱, **45**, 82~88.
- Packham, C. H. and Crook, K. A. W. (1960), The principle of diagenetic facies and some of its implications. Jour. Geol., **68**, 392~407.
- Ross, C. S. (1941), Sedimentary analcite. Amer. Miner., **26**, 627~629.
- 斎藤 仁 (1960), 非金属資源. 北海道の地下資源, 61~75.
- 斎藤正次・上村不二雄・大沢 稔 (1952), 茅沼図幅と説明書. 北海道開発庁
- 下斗米俊夫・古館兼治 (1936), 檜山支庁管内, 爾志郡・久遠郡・太櫓郡全域および瀬棚郡一部. 北海道有用礦産物調査, **7**, 45~120.
- 須藤俊男 (1948), 秋田県横手町付近の含沸石玻璃質凝灰岩の鉱物組成. 地質雑, **56**, 13~16.
- Sudo, T., Nishiyama, T. Chin, K. and Hayashi, H. (1963), Mordenite and clinoptilolite in glassy tuffs of Japan. Jour. Geol. Soc. Japan, **69**, 1~14.
- Suzuki, J. (1961), Clinoptilolite in the Miocene tuffs and thermal properties of them from the Chita Peninsula, Aichi Prefecture. Bull. Aichi Gakugei Univ., **10**, 137~150.
- 鈴木好一・北崎梅香 (1954), 茅沼炭田における炭質変化について (その 2) 夾炭層の粘土について. 資源研彙報, **33**, 125~137.
- 内田宗義 (1946), 膨潤土. 北陸館.
- 浦島幸世 (1963), 発足ベントナイトの鉱物組成. 北海道鉱山学会誌, **19**, 42~45.
- ・庄谷幸夫・須崎祐吉 (1963), 北海道発足ベントナイト鉱床. 粘土科学討論会講演.
- ・庄谷幸夫・須崎祐吉 (1964), 北海道発足ベントナイト鉱床 (第 2 報) (要旨). 日鉱誌, **80**, 742~743.
- 渡辺武彦・小野宗三郎 (1959), ベントナイトの膠質的研究. 粘土科学の進歩, **1**, 378~387.
- 窯業協会 (1941), 窯業工学便覧.
- 吉村尚久 (1961), 北海道渡島福島地域の中新世火山碎屑岩中の沸石. 地質雑, **67**, 573~583.