広島県下の花崗岩中の細脈として産する粘土鉱物とその水素同位体比

北川隆司*・柿谷 悟*・黒田吉益**・松尾禎士***・鈴置哲朗****

Hydrogen Isotope Ratios of Clay Minerals constituting clay veins found in Granitic Rocks of Hiroshima Prefecture

Ryuji KITAGAWA*, Satoru KAKITANI*, Yoshimatsu KURODA**,
Sadao MATSUO*** and Tetsuro SUZUOKI****

Abstract The deuterium content (δD) of the constitutional and interlayer water extracted from clay minerals (illite, montmorillonite, interstratified illite-montmorillonite mineral, kaolinite, halloysite) constituting clay veins found in granitic rocks of Hiroshima Prefecture was measured. The clay minerals were heated at 270°C to extract the interlayer water, and then they were heated to 1,400 or 1,500°C in order to extract the constitutional water. The deuterium content of the present local surface water collected from the vicinity of sampling points of clay minerals was measured. The clay veins are formed along nearly perpendicular joints (ca. 1 mm—30 cm in width). Its constituent clay minerals are transformed from lower part towards upper part as follows: illite→montmorillonite→kaolinite→halloysite.

The δD values of the constitutional water for illite and montmorillonite are estimated to be -67 to -69 and -86 to -89‰ respectively. The δD value for the mixture of illite and montmorillonite is in proportion to the weight ratio of both clay minerals. The δD value of the mixture of illite (90%) and montmorillonite (10%) was estimated to be 70‰ , while that of the interstratified illite-montmorillonite mineral (illite:90%, montmorillonite:10%) was estimated to be -75 to -77‰ in δD . The latter was lighter by $5-7\text{‰}$ than the former. The δD values of the constitutional water for halloysite range from -68 to -80‰ and kaolinite was estimated to be -63 to -67‰ in δD . The general order of decreasing δD values is found to be kaolinite, illite, halloysite and montmorillonite. While the δD values of the present local surface water was estimated to be -43 to -50‰ . Their values are heavier than that of clay minerals. Kaolinite, montmorillonite and illite are lighter by $10-20$, 40 , $20-25\text{‰}$ respectively in δD than the present surface water.

The δD values of Kodachi kaolinite formed by hydrothermal action is estimated to be -65.8‰ . That is same from that of kaolinite constituting the upper part of a vein. It may be considered from this result that these clay minerals (illite, montmorillonite, kaolinite and halloysite) are formed by hydrothermal action.

The δD values of the interlayer water are heavier by 3 to 20‰ than that of the constitutional water.

1979 年 5 月 9 日 受理

* 広島大学理学部地質学鉱物学教室. Department of Geology and Mineralogy, Faculty of Science, Hiroshima University, Hiroshima, 730 Japan.

** 信州大学理学部地質学教室. Department of Geology, Faculty of Science, Shinshu University, Matsumoto, 390 Japan.

*** 東京工業大学理学部化学科. Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, O-Okayama, Meguro, Tokyo, 152 Japan.

**** 気象庁海洋課. Meteorological Agency, Otemachi, Chiyoda, Tokyo, 100 Japan

はじめに

花崗岩中に、しばしば節理や小断層をうめた粘土細脈が観察される。これら粘土細脈中には、イライト・モンモリロナイト・イライト/モンモリロナイト混合層鉱物・カオリナイト・ハロイサイトなどの粘土鉱物が存在する。ところで一本の粘土細脈においても、上下で粘土鉱物に違いのあることがある。たとえば北川・柿谷 (1978 a, b) によれば脈の下部はイライトで、上部はイライトとわずかのイライト/モンモリロナイト混合層鉱物よりなる場合、また、脈の下部はイライトあるいはイライト/モンモリロナイト混合層鉱物であるが、上部になるとモンモリロナイトが多くなり、最上部ではモンモリロナイトのみになっている場合もある。さらにまた下部ではモンモリロナイトのみであるが、上部になるとカオリナイトあるいはハロイサイトが出現し、最上部においてカオリナイトのみとなる場合もある。これらの例から、粘土細脈を構成する粘土鉱物が、脈の上下において変化し、一般に下部から上部にかけてイライトからモンモリロナイトへ、さらにカオリナイトへと変っているものと考えられる。したがって、さまざまな露頭で観察される粘土細脈は、このような一連の脈の一部のみを観察しているにすぎないとも考えられる。またその時点で北川・柿谷 (1978 a, b) は、イライトは熱水作用により生成し、モンモリロナイトはイライトからの風化作用により、さらにカオリナイトはモンモリロナイトの風化作用により生成されたものではないかとも考えていた。しかし、このような推定に、特別な根拠があるわけではなく、モンモリロナイトやカオリナイトもイライトと同様、熱水性起源のものである可能性も存在する。北川・柿谷 (1978 c) が報告した細脈中のカオリナイトとハロイサイトは、周辺の風化によって生じたカオリナイト物とは異なり、熱水性起源のものと考えている。

そこで、今回は、粘土細脈の成因に関する議論をもう一步押し進めるために、産状や構成粘土鉱物についてすでに報告した粘土細脈中の粘土鉱物、その他類似の産状を呈する粘土鉱物の水素同位体比を測定した。ここに、その結果を報告すると同時に、その成因についても若干の検討を行なった。

測定に供した粘土試料

(1) イライト・モンモリロナイト粘土細脈

粘土細脈中からの試料の採取地点 (29, 30, 36, 61) を Fig. 1 に示す。このうち採取地点 29, 36, 61 にお

Fig. 1. Sampling points of clay minerals.
● : green vein, ○ : white vein.

ける産状については、北川・柿谷 (1978 a, b) がすでに報告している。地点 29 のものは、脈幅 15~20 cm の薄緑色粘土脈で、ほぼ垂直に約 3m の間連続している。脈の下部ではイライトのみであるが、上部ではわず

Table 1. Constituent minerals of clay veins.
ill : illite, mon : montmorillonite, ill/
mon : interstratified illite-montmorillonite mineral.

sampling points		constituent minerals
green vein	14	ill/mon.
	25	ill/mon.
	29	ill. mon. ill/mon.
	30	mon. ill.
	31	ill/mon.
	34	ill/mon.
	36	ill. mon. ill/mon.
white vein	13	halloysite
	55	halloysite, kaolinite
	61	kaolinite, halloysite
	62	kaolinite, halloysite
	63	kaolinite, halloysite
	64	halloysite
hydrothermal kaolinite		
	39	kaolinite

かにモンモリロナイトとイライト/モンモリロナイト混合層鉱物の生成が認められる。試料は下部から2試料(29-B, C) 上部から1試料(29-A) 採取した。試料採取地点36の粘土細脈は、幅2~5cm程度の薄緑~緑褐色を呈し、上下約5m連続している。下部はイライト、あるいはイライト/モンモリロナイト混合層鉱物(ごくわずかにモンモリロナイト層を伴う)であるが、上部にゆくにつれてモンモリロナイトを伴い、最上部付近ではモンモリロナイトのみとなっている。このイライトとモンモリロナイトの量比が異なる部分から、それぞれ5試料(36-1, 2, 4, 5, 7) 採取した。採取地点61では、脈幅2~15cmの緑色~白色の粘土細脈が、上下に約40mの間連続している。特にこの粘土細脈は、下部では脈幅10~15cmの緑色の細脈であるが、上部にゆくにつれ優白色となり、脈幅も細くなって、最上部付近では、脈幅も2~3cm程度とせまくなり、白色になっている。この脈の下部は、モンモリロナイトのみであるが、上部にゆくときオロナイトを伴い、最上部付近ではカオリン鉱物のみとなっている。下部から4試料(61-1, 5, 8, 15) を採取した(Table 2)。

(2) イライト/モンモリロナイト混合層鉱物脈

混合層鉱物よりなる粘土細脈も、イライト・モンモリロナイトよりなる細脈と同様の産状を呈し、地点14のものは、白緑色で脈幅5cm程度、地点25のものは、薄緑色で脈幅10cm、試料31, 34のものは、同様に緑色で脈幅2~3cm程度であり、構成粘土鉱物の変化は認められない。それぞれの細脈から1試料採取した(Fig. 1, Table 1)。

(3) カオリン鉱物脈

カオリン鉱物(カオリナイト, ハロイサイト)からなる粘土細脈のほとんどのものは、白色を呈するが、一部には褐色を呈するものもあり、脈幅1mm~1cm程度で小さな割れ目をうめている。採取地点(13, 55, 61, 62, 63, 64)をFig. 1に示す。このうち地点61, 62における産状と構成鉱物については、すでに北川・柿谷(1978b, c)が報告している。61地点の採取試料(61-23)は、前述の61地点の粘土細脈最上部、カオリン鉱物よりなる部分である。地点62の粘土細脈は、白色で、下部では1本であるが、上部は数本に枝分れしており、脈の上部(62-1)と下部(62-6)から2試料を採取した。また、その他の地点63, 55, 13の細脈は白色で、地点64のものは褐色を呈し、前述と同様の産状を

Table 2. Analytical results of δD values for illite, montmorillonite and interstratified illite-montmorillonite mineral.

sample	illite and montmorillonite							
	illite 100 0%	95 5%	90 10%	70 30%	60 40%	10 90%	5 95%	mont. 0 100%
29-B	-69.3							
29-C	-67.6							
36-7	-68.1							
29-A		-69.5						
36-2			-70.7					
36-4				-72.1				
36-5					-75.1			
61-15						-83.3		
30							-83.3	
61-5							-83.8	
36-1								-86.4
61-1								-88.1
61-8								-89.1
interstratified illite-montmorillonite mineral (illite:90%,mont.:10%)								
14				-75.1				
25				-77.3				
31				-74.0				
34				-76.7				

示すが、観察可能な範囲内（上下で 3m 以内）では、構成鉱物に変化はほとんど認められなかった。それぞれの細脈から 1 試料採取した (Table 1)。これらのカオリン鉱物との比較のために、熱水性起源の甲立カオリン鉱床からのカオリナイトの試料 (39) も採取した。本鉱床については松本(1965)、北川・柿谷(1979)の報告がある。

構成粘土鉱物の特徴

粘土鉱物の同定には、X線回折・示差熱分析・電子顕微鏡を用いた。島津ディフラクトメーター (30 kV, 20 mA), 理学電機マイクロ示差熱分析器 (昇温率 10°/min), 日本電子透過型電子顕微鏡 T-7 型 (60 kV) などの装置を使用した。

(1) イライト・モンモリロナイト

採取したイライト・モンモリロナイトからなる試料の相対的量比をイライトとモンモリロナイトの検量線から求め、Table 2 に示した。

29-B・29-C・36-7 の試料はイライトのみよりなり、また試料 36-1・61-1・61-8 は、モンモリロナイトのみからなる。イライトとモンモリロナイトの混合した試料に、29-A (I: 95%, Mo: 5%), 36-2 (I: 90%, Mo: 10%), 36-4 (I: 70%, Mo: 30%), 36-5 (I: 60%, Mo: 40%), 61-15 (I: 10%, Mo: 90%), 61-5 と 30 (I: 5%, Mo: 95%) などがある。イライト・モンモリロナイトの相対的量比の異なる試料の X 線回折パターンを Fig. 2 に、また、それらの示差熱分析結果を Fig.

Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns for specimens consisted of illite and montmorillonite.

Fig. 3. Differential thermal analysis curves for specimens consisted of illite and montmorillonite.

3 に示す。それによるとイライトの構造水の離脱反応は、500°C 付近と 600°C 付近に 1 つ、または 2 つ認められる。モンモリロナイトは 500°C 付近に 1 つの吸熱反応があり、一般のモンモリロナイトが示す 700°C 付近に比べ低い温度の吸熱反応を示す。

電子顕微鏡観察によれば、イライトは、1~2 μ の不定形板状と短冊状の形態を示し、モンモリロナイトは 1~3 μ の不定形板状・短冊状・外形の不明瞭な板状をなしている。また、両鉱物の混合試料では、ここに述べたすべての形態が観察される (Fig. 5)。

(2) イライト/モンモリロナイト混合層鉱物

試料 (14, 25, 31, 34) を、佐藤 (1973) の方法によって判定した結果、いずれもイライト層約 90%, モンモ

Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns for specimens consisted of interstratified illite-montmorillonite mineral and illite.

29-B (illite) -69.3%

61-8 (montmorillonite) -89.1%

36-4 (ill > mon) -72.1%

14 (ill/mon) -75.1%

36-5 (ill < mon) -75.1%

25 (ill/mon) -77.3%

Fig. 5. Electron micrographs of specimens consisted of illite, montmorillonite and interstratified illite-montmorillonite mineral.

ill : illite, mon : montmorillonite, ill/mon : interstratified mineral.

リロナイト層約 10% よりなるものと推定される。これら混合層鉱物のX線回折パターンを Fig. 4 に示す。試料 14 と 31 の示差熱分析において、550°C 付近に構造水の離脱反応が強く現われる。また、試料 25 と 34 は、500°C と 600°C 付近に 2 段の吸熱反応がある。

また、試料 14 と 31 の電子顕微鏡下の観察において、0.5 μ 以下の比較的大きさのそろった不規則型板状を、試料 25 と 34 においては、0.1~1 μ 程度の不定型板状のものを認めた (Fig. 5)。

(3) カオリン鉱物

電子顕微鏡観察 (Fig. 8) と、X線回折 (Fig. 6) による結果とを合わせまとめた結果を Table 3 に示す。試料 13, 64 はハロイサイトのみからなり、試料 55 はハロイサイトとわずかのカオリナイト、62-1, 63 はハロイサイトとカオリナイトがほぼ等量、62-6, 61-23 はカオリナイトにわずかなハロイサイトを伴っている。試料

Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of specimens of kaolinite and halloysite.

Fig. 7. Differential thermal analysis curves of kaolin minerals.

64 と 55 の半乾状態下でのX線回折結果を Fig. 6 に示す。10Å 反射はハロイサイト、7Å 反射はカオリナイトの存在を示すものである。また、Fig. 7 に示差熱分析結果を示す。いずれの試料においても 500~550°C 付近に構造水の離脱反応が認められる。

電子顕微鏡下の観察では、カオリナイトは 0.5~1 μ 程度の不定型板状、ハロイサイトはほとんどの試料において、長さ 1 μ 以下のチューブ状形態を示しており、試料 55 においては、長さ 2 μ 程度のものも観察された (Fig. 8)。

甲立カオリン鉱床より採取した試料は、カオリナイトのみで、粘土細脈中の試料同様、示差熱分析で 550°C 付近に構造水の離脱反応が認められ、1 μ 程度の不定型板状を示している (Fig. 7, Fig. 8)。

水素同位体比

試料を 270°C で 1~2 時間加熱し、構造水以外と思われる水を取り去り、その後 1,400~1,500°C まで熱

Table 3. Analytical results of δD values for kaolin minerals.

sample	kaolin minerals				
	kaolinite	ka > ha	ka = ha	ka < ha	halloysite
39	-65.8				
62-6		-63.2			
61-23		-67.5			
62-1			-70.1		
63			-73.7		
55				-74.3	
13					-68.0
64					-80.0

39 (kaolinite) -65.8‰

55 (ka < ha) -74.3‰

61-23 (ka > ha) -67.5‰

13 (halloysite) -68.0‰

63 (ka = ha) -73.3‰

64 (halloysite) -80.0‰

Fig. 8. Electron micrographs for specimens consisted of kaolin minerals.

Fig. 9. Relationship between δD values and illite-montmorillonite ratio in specimens.

Fig. 10. The δD values of illite and montmorillonite from 3 veins (29, 36 and 61 specimens).

してすべての水（構造水）を取り出した。それを鈴置・EPSTEIN (1972), KURODA *et al.* (1974) などに示されている方法で水素にして、含水量を測定し、東京工大の質量分析計により水素同位体比の測定を行なった。その精度は KURODA *et al.* (1974) に述べているとおりである。D/H は $\delta D (‰) = [(D/H)_{\text{sample}} - (D/H)_{\text{SMOW}}] \times 1000 / (D/H)_{\text{SMOW}}$ (SMOW は Standard Mean Oceanic Water) で表わしてある。

一般に含水鉱物の水の δD は次のような要素によってきまる。1. 鉱物が形成されたときの環境の水の δD , 2. 鉱物の結晶構造, 3. 鉱物の化学組成, 4. 鉱物が形成されたときの温度（鉱物が環境の水と水素同位体的に平衡に達した時の温度）。

角閃石や雲母のような高温の鉱物については, SUZUKI & EPSTEIN (1976) の実験があって上記の要素と δD の関係がかなり判明している。しかし, 粘土鉱物のような低温のものについては, いくつかの試みがなされてはいるが (SAKAI & TSUTSUMI, 1978; KURODA *et al.*, 1976; O'NEIL & KHARAKA, 1976 など), まだまだ不明の点が多い。

粘土鉱物の生成は, 地表水が循環する深さ（通常は数

Fig. 11. Sampling points of the local surface water.

Table 4. Analytical results of δD values for the present local surface water.

sample	$\delta D (‰)$	sample	$\delta D (‰)$
1	-43.7	6	-47.9
2	-47.2	7	-49.7
3	-46.3	8	-48.7
4	-44.7	9	-48.9
5	-45.2	10	-46.6

km と考えられている) の範囲で行なわれるであろうから, 地表水の δD を測定することは上記要素の 1. をきめる上で重要である。そこで粘土細脈試料を採取した近くの地表水（主に河川水）の水素同位体比も合わせ測定した。試料は, 海岸近くから山間部へと 10 ヶ所から採取した (Fig. 11)。その測定結果を Table 4 に示す。その結果, この地域では海岸付近から山間部までその値にほとんど違いは認められず, $-43.7 \sim -49.7‰$ とほぼ類似した値を示す。このことは, 粘土鉱物形成に関係した環境の水はほとんど同じであったと考えてよいことを意味する。

イライトのみの試料 (29-B, 29-C, 36-7) の δD 値は, それぞれ -69.3 , -67.6 , $-68.1‰$ の値で, モンモリロナイト試料 (61-1, 61-5, 36-1) では, それぞれ -88.1 , -83.8 , $-86.4‰$ である。また, イライトとモンモリロナイトの混合試料では, イライトの多い試料からモンモリロナイトの多い試料へうつる (29-A, 36-2, 36-4, 36-5, 61-15, 30, 61-5) においては, それぞれ -69.5 , -70.7 , -72.1 , -75.1 , -83.3 , -83.3 , $-83.8‰$ のように順次変化している。その変化の様子

を一括して Table 2 に示した。これらの値は、イライトにおいて高く、モンモリロナイトにおいて低い。イライトの量がモンモリロナイトに比べて少なくなるに伴い、低い値を示している。その変化の様子を Fig. 9 に図示した。イライトとモンモリロナイトの量比と水素同位体比の値とは、ほぼ直線的に変化している。

採取地点 36 における 1 本の粘土細脈で、イライトとモンモリロナイトの量比の変化に伴い水素同位体比の変わる様子を Fig. 10 に示した。また、比較のため、29 と 61 地点のイライトとモンモリロナイトの値をも示した。36 地点における脈下部のイライトの水素同位体比は、29 地点のイライトの値に近い値を示し、36 地点上部のモンモリロナイトの値は、61 地点の下部におけるモンモリロナイトの値にほぼ等しい。

(2) イライト/モンモリロナイト混合層鉱物

イライト/モンモリロナイト混合層鉱物の 4 試料 (14, 31, 25, 34) は、いずれもイライト層 90%, モンモリロナイト層 10% からなるもので、構造水の離脱反応と形態とから 14 と 31, 25 と 34 の 2 グループに分けられる。前のグループの δD は、それぞれ、 -75.1 , -74.0‰ で、後のグループのものは -77.3 , -76.7‰ である。各グループにおいて、前者が後者よりやや高い値を示している。また、これらの値は、前述のイライト約 90%, モンモリロナイト約 10% の混合試料の値よりも 4~7‰ 低い。

(3) カオリナイト

ハロイサイトよりなる試料 13 と 64 の水素同位体比は、前者は、 -68.0‰ 、後者は -80.0‰ で、その間にかなりの開きがある。ハロイサイトにわずかのカオリナイトが伴う試料 55 においては、 -74.3‰ 、ほぼ等量のカオリナイトとハロイサイトからなる試料 62-1 と 63 では、それぞれ -70.1 , -73.7‰ 、カオリナイトにわずかのハロイサイトが混っている試料 62-6, 61-23 では、それぞれ -63.2‰ , -67.5‰ である。このようにハロイサイトとカオリナイトとの混合試料では、ハロイサイトの多い試料からカオリナイトの多い試料へと量比が変化するに伴い、次第に値が高くなる傾向がある (Table 3)。一方、熱水性カオリナイト (試料 39) では、 -65.8‰ の値が得られ、粘土細脈中のカオリナイトの量がかかなり多い試料の値とほぼ同程度である。

62 地点において、同一の粘土細脈の上部のややハロイサイトの多い試料 62-1 では -70.1‰ 、下部の試料 62-6 は -63.2‰ を示し、両者で 7‰ のひらきがある。試料 61-23 は、カオリナイトにわずかのハロイサ

Table 5. Analytical results of δD values for the interlayer water and the constitutional water of clay minerals.

sample	illite and montmorillonite			
	270°C >		270°C <	
	interlayer water δD (‰) (SMOW)	H ₂ O (wt.%)	constitutional water δD (‰) (SMOW)	H ₂ O (wt.%)
29-B	-66.2	0.56	-69.3	4.44
29-c	-57.7	0.68	-67.6	4.59
36-7	-65.3	0.80	-68.1	4.30
29-A	-65.0	0.77	-69.5	4.20
36-2	-62.2	0.75	-70.7	3.88
36-4	-61.4	0.88	-72.1	3.81
36-5	-73.7	0.94	-75.1	3.45
30	-53.8	1.44	-83.3	2.08
61-5	-55.5	1.14	-83.8	2.92
36-1	-72.1	2.44	-86.4	2.96
61-1	-66.1	1.69	-88.1	2.29
61-8	-56.2	1.37	-89.1	2.82
interstratified illite-montmorillonite mineral				
14	-53.7	1.85	-75.1	5.26
25	-57.9	0.60	-77.3	3.11
31	-60.9	0.97	-74.0	6.06
34	-58.1	0.55	-76.7	3.34
kaolin minerals				
39	-68.0	0.33	-65.8	3.27
62-6	-51.5	3.15	-63.2	9.17
61-23	-53.0	2.06	-67.5	8.40
62-1	-49.6	1.66	-70.1	11.13
63	-71.4	4.35	-73.7	9.00
55	-64.0	2.23	-74.3	11.78
13	-63.7	1.61	-68.0	13.31
64	-65.1	2.98	-80.0	10.01

イトを伴うものであるが、水素同位体比は、熱水性起源のカオリナイトの値に近い値を示している (Table 3)。

ハロイサイトのみの試料 64 の水素同位体比は、他の試料の値よりかなり低い値を示す。しかし、試料 13 の水素同位体比の値は -68.0‰ で、熱水性カオリナイトの -65.8‰ に近い値を示している。

これらの粘土鉱物の 270°C 以下でとり去られる水についても δD を測定したが、それらはいずれも 270°C 以上の水より数‰ から 20‰ 重い値を示している (Table 5)。このことはそのような水が地表水そのものにより近いことを示し、地表水とそのような吸着水、層間水との間にはあまり同位体分別が働いていないことを意味するものであろう。

要約と考察

イライトは $-67\sim -69\text{‰}$ 、モンモリロナイトは $-86\sim -89\text{‰}$ を示す (Fig. 12)。また、両者の混合試料では、

Fig. 12. Analytical values of δD for clay minerals.

Table 2, Fig. 9 に示されるように、イライトとモンモリロナイトの量比と水素同位体比が直線関係を示し、両鉱物の量比に対応する水素同位体比の値があらわれている。

O'NEIL & KHARAKA (1976) は、 200°C ではモンモリロナイトがイライトよりも約 4‰ 軽くなり、カオリンはイライトより 5‰ 重くなると指摘している。われわれの場合にはモンモリロナイトとイライトではそれ以上の同位体分別があることになる。

Fig. 10 に採取地点 36 の下部のイライトと上部のモンモリロナイトの同位体比を、また比較のため他の地点における粘土細脈中のイライト・モンモリロナイトの同位体比をもあわせて示した。図から明らかなように、イライト・モンモリロナイトとも、それぞれほぼ等しい値を示している。このことは、さまざまな地点で認められるイライト・モンモリロナイトが、ほぼ同様の条件下で生成されたものであろうことを示唆しているものとも解釈される。また、露頭観察において、モンモリロナイトのみしか認められない脈は、より下部の観察できない隠された部分にイライトが、またイライトのみしか認められない脈は、より上部にモンモリロナイトが生成されている可能性があると考えられ、現在観察している粘土細脈は、その一部を見ているに過ぎない。

イライト層約 90%，モンモリロナイト層約 10% よりなる混合層鉱物の水素同位体比と、イライト約 90%，モンモリロナイト約 10% の混合物試料の同位体比とを比較すると、混合層鉱物の値が混合物試料よりやや低い値を示す。この結果は、水素同位体的にはよく説明できないが、混合層鉱物の構造は水という見地からして単なるイライトとモンモリロナイトの混合物とは異なっているということであろう。

カオリナイトやカオリナイトとハロイサイトあるいはハロイサイトよりなっているカオリン系粘土鉱物のうち、今回は特に頻繁に認められるカオリナイトとハロイサイト、あるいはハロイサイトよりなる試料について、水素同位体比を求めた結果、カオリナイトにわずかのハロイサイトを伴う試料においては、 $-63 \sim -67\text{‰}$ を

示し、ハロイサイトとカオリナイトがほぼ等量ずつ混じった試料では $-70 \sim -73\text{‰}$ 、ハロイサイトとわずかのカオリナイトを伴う試料では、より低いほぼ -74‰ を得た。

これら粘土鉱物の構造水の D の濃集の程度はカオリナイト > イライト > ハロイサイト > モンモリロナイトという順序になるようであり、カオリン鉱物は環境の水に対して 10 数‰、モンモリロナイトは 40‰ ほど D が乏しくなる傾向にあると言える。

一般的にカオリナイトの多い試料はハロイサイトの多い試料よりも高い値を示す。ハロイサイトのみの試料は、 -68‰ である。ところが、産状を異にする試料では -80‰ とかなり低い値である。このことは、両者の成因が異なることを示しているのかも知れない。比較のため、熱水性のカオリナイトの水素同位体比は -65.8‰ で、粘土細脈中のカオリナイトの多い試料 $-63.2, 67.5\text{‰}$ に類似の値を示す。

地点 61 におけるカオリナイトとわずかのハロイサイトよりなる試料 61-23 の同位体比は -67.5‰ を示し、熱水性カオリナイトの値 -65.8‰ に近い。このことは 61-23 試料が、熱水性カオリナイトの生成環境と類似の条件下で生成された可能性が強いことを示すものと考えられる。ところで、このような判断が正しいとするならば、粘土細脈の下部で認められるモンモリロナイトも熱水性起源であり、さらにイライトも同様に熱水性起源と考えざるを得ない。

文 献

- 北川隆司・柿谷 悟, 1978 a : 広島県安芸郡音戸町の花崗岩中にある青緑色粘土細脈. 粘土科学, **18**, 1—10.
 ———, 1978 b : 花崗岩中にみられる粘土細脈の産状と成因. 鉱物雑, **13**, 357—379.
 ———, 1978 c : 広島県賀茂郡八本松町の花崗岩中にある白色粘土細脈. 粘土科学, **18**, 31—39.
 ———, 1979 : 甲立カオリン鉱床とその周辺の粘土細脈. 鉱山地質, **29**, 217—226.
 KURODA, Y., SUZUOKI, T., MATSUO, S. and KANISAWA, S., 1974 : D/H fractionation of coexisting biotite and hornblende in some granitic masses. Jour. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., **69**, 95—102.
 ———, ———, and SHIROZU, H., 1976 : A preliminary study of D/H ratios of chlorite. Cont. Min. Petr., **57**, 223—225.
 松本寛造, 1965 : 中国地方の花崗岩に伴う 2, 3 のカオリン鉱床について. 広大地研, **14**, 385—395.
 O'NEIL, J. R. and KHARAKA, Y. K., 1976 : Hydrogen

- and Oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 241—246.
- 佐藤満雄, 1973 : 混合層構造の X 線解析. 粘土科学, **13**, 39—47.
- SAKAI, H. and TSUTSUMI, M., 1978 : D/H fractionation factors between serpentine and water at 100° to 500°C and 2000 bar water pressure, and the D/H ratios of natural serpentines. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **40**, 231—242.
- 鈴置哲郎・EPSTEIN, S., 1972 : 含水ケイ酸塩鉱物—水間の水素同位体の分配. 地球化学, **5**, 38—44.
- SUZUOKI, T. and EPSTEIN, S., 1976 : Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1229—1240.
-