新潟県中条酸性白土鉱床中のモンモリ ロナイトの交換性陽イオンと構造式

宇野 泰章・武司 秀夫

(大阪大学教養部地学教室, 560 大阪府豊中市待兼山町)

Exchange cations and structural formulae
of montmorillonites
in the Nakajo acid clay deposit,
Niigata Prefecture

Yasuaki Uno and Hideo Takeshi;

Institute of Geological Sciences, College of General Education,

Osaka University, Machikaneyama-cho,

Toyonaka, Osaka, 560

Abstract

Montmorillonites from the Nakajo acid clay deposit were investigated by X-ray diffraction, chemical analysis and cation exchange methods. Predominant exchange cations in the specimens from the upper horizons of the deposit are Mg and Ca ions, while that in the specimens from the lower horizons is Na ion. Cation exchange reactions of montmorillonites in solutions having the same ion ratios as those of sea water were carried out. Properties of the solution containing exchange cations and ionic population in tetrahedral and octahedral layers are discussed.

1. は じ め に

新潟県中条町羽黒山の酸性白土鉱床については、これまでに武司¹⁰⁾およびTakeshi, et al.^{11), 12)} などにより報告されている。全体としては 100m以上の層厚を有する、一部に頁岩層を含むモンモリロナイト質粘土層であるが、上層部のモンモリロナイトは風化作用によりその交換性陽イオンを溶脱され、「酸性化」している。しかしながら下部のモンモリロナイトは風化の影響が少なく、酸性化が進行していない。また上位の層準のうち、風化作用の著しい部分においてはモンモリロナイトが変質してカオリン—モンモリロナイト混合層が生成している^{13), 14)}。鉱体の中位以下の層準では風化の影響はそれ程顕著ではなく、pH は10前後でアルカリ性を示し、交換性陽イオンも

ほとんど溶脱されていない。交換性陽イオンの組成は全体として Mg, Ca に富むものが多いが, Na が非常に多いものも存在する。筆者らは同一の鉱体の中でこのように交換性陽イオンの組成が変化に富む点に注目して、鉱体中の各層準の試料を詳細に調べた結果、その組成は下位の層準から上位の層準に向って系統的に変化していることが明らかになった。このような組成変化の生じた理由について考察するために、一つの試みとしてモンモリロナイトを海水およびそれを希釈した溶液中に浸してイオン交換反応を行なった場合の組成変化について検討した。また交換性陽イオンの組成が著しく異なる場合におけるモンモリロナイト格子の四面体層および八面体層中の Si, Al, Al, Mg, Al, Fe の置換量についても検討を加えた。

2. 試料と実験法

中条町羽黒山の酸性白土の採掘場では大規模な露天掘りが行なわれ、各層準の酸性白土層を詳細に観察することができる。現在採掘中の切羽では北西に10° 前後傾斜したモンモリロナイト質粘土と頁岩の互層があり、その層厚は約50mに及ぶ。また同じ切羽における深さ48mの試錐では最下部まで粘土層が続くことが確認されている。従って羽黒山の酸性白土層の厚さは少くとも上下約 100mに及んでいる。切羽の各層準から採取した29個の試料および試錐により採取した試料20個について詳細な検討を行なった。

また上記の中条産の試料と比較するため、国内産および外国産の各種の試料について同様な試験を試みた。それらの試料のうち、Wyoming 産モンモリロナイトは Knechtel³⁾ らの詳細な報告にあるように、交換性陽イオンとして Na を主成分とするモンモリロナイトである。また本多²⁾は Wyoming 産モンモリロナイトと山形県月布産モンモリロナイトの性状を比較して、月布産モンモリロナイトも交換性陽イオンとしては Na が非常に多いことを報告している。月布においては層厚が数10 cm ないし

Table 1. The major dissolved constituents of sea water (after Mason, 1952)

ION	$\times 10^3$ ppm	m mole/l	ION	$\times 10^3$ ppm	m mole/l
Na ⁺	10.556	470.16	Cl ⁻	18.980	548.14
K ⁺	0.380	9.95	Br ⁻	0.065	0.83
Mg ⁺⁺	1.272	53.56	SO ₄ ⁻⁻	2.649	28.25
Ca ⁺⁺	0.400	10.22	HCO ₃ ⁻	0.140	2.35
Sr ⁺⁺	0.008	0.09	BO ₃ ⁻⁻⁻	0.026	0.45

Table 2. Exchange cations and C.E.C. of montmorillonites

a) montmorillonites from the Nakajo deposit

Specimen	horizon	Exchange cations (meq/100g)					Total	C.E.C.	pH
		Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Al ³⁺			
1 (B20)	lower ↑	53.9	4.7	18.6	13.4	-	90.6	97.2	9.6
2 (B12)		38.9	0.5	14.7	8.5	1.1	63.7	72.0	10.0
3 (B7)		38.3	2.6	25.6	13.7	1.3	81.5	86.0	9.9
4 (N29)		30.6	4.6	41.6	20.7	-	97.5	100.4	10.3
5 (N28)		26.0	2.1	42.1	19.6	0.2	90.0	100.0	10.2
6 (H1)	upper ↓	7.8	4.0	43.6	16.8	1.0	73.2	100.1	8.1
7 (N13)		2.6	4.3	62.2	25.0	0.0	94.1	112.5	9.0
8 (H4)		1.2	3.6	13.9	0.3	5.9	24.9	53.2	7.0
9 (N9)		1.2	0.5	11.8	0.3	0.0	13.8	67.4	6.9
10 (N8)		1.1	1.7	4.9	1.0	1.0	9.7	44.0	7.6
11 (N7)		0.7	1.5	6.1	0.1	12.2	20.6	65.8	4.3

b) other typical montmorillonites

Specimen	Exchange cations (meq/100g)						C.E.C.	pH
	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Al ³⁺	Total		
Cheto	2.3	1.2	4.8	101.5	-	109.8	112.5	8.9
Wyoming	48.0	1.6	13.3	19.8	0.4	83.1	84.0	10.1
TB	55.5	3.1	3.7	10.9	-	73.2	75.6	9.4
TS	76.8	1.1	3.2	16.3	0.6	98.0	103.4	10.1
NT	57.2	2.5	3.6	13.4	-	76.7	78.9	9.8
O 17	1.1	0.9	10.6	6.2	1.8	20.6	67.4	6.0

Cheto; montmorillonite from Cheto, USA

Wyoming; montmorillonite from Wyoming, USA

TB; montmorillonite from Mikawa, Niigata Prefecture, Japan

TS; montmorillonite from Tsukinuno, Yamagata Prefecture, Japan

NT; montmorillonite from Mizumaki, Fukuoka Prefecture, Japan

O17; montmorillonite from Odo, Niigata Prefecture, Japan

数mのベントナイト層と頁岩が互層をなし、ベントナイト層は主なもののみに33枚を数える。これらのうち31番層より採取した最もモンモリロナイトの純度の高い試料を今回の実験に使用した。一方福岡県水巻産モンモリロナイトについては坂本^{7),8)}が詳しく報告している。約100mに及ぶベントナイト質岩層のうち、稼行の対象となる7枚のベントナイト層をはじめ、多数のベントナイト層が確認されており、それらはい

ずれも Na モンモリロナイトである。本報告ではこのうち3 番層より採取した比較的不純物の少ないモンモリロナイトを実験に使用した。この他, Cheto 産モンモリロナイトと新潟県新発田市小戸産の酸性白土および新潟県東蒲原郡三川村のベントナイト試料を用いて比較検討した。

すべての試料は風乾, 粉碎後X線により鉱物組成を決定した。またこれらの試料の交換性陽イオンの定量と C.E.C. の測定を行なった。測定法は Schollenberger⁹⁾ に基き, カラムを使用して置換浸出を行なった。またこれと併行して原土の懸濁液の pH をガラス電極を用いて測定した。次にこれらの試料が海水中においてイオン交換反応

Fig. 1. Diagram showing the relation between exchange Na/C.E.C. and exchange (Ca + Mg)/C.E.C. of montmorillonites.

solid circle; specimens from the Nakajo deposit. specimen numbers are the same as those of Table 2. open circle; other specimens. Ch; Cheto, W; Wyoming, TB; Mikawa, TS; Tsukinuno, NT; Mizumaki, O17; Odo.

を行なった場合の組成変化を検討するため、海水と同じ組成を有する溶液 (Table 1⁵⁾) を調整し、この溶液中で試料のイオン交換反応を行なった。また海水の濃度を 1/2, 1/4, 1/8, 1/16 に稀釈した溶液中において同様にイオン交換反応を行なった試料について交換性陽イオンを定量した。また水簸によりできる限り純化した試料について湿式法により全分析を行なった。試料中には不純物としてなお少量のシリカ鉱物を含むものもあるが、これらは標準添加法によりX線分析を行ない、その値を全分析値から減じた。同じ水簸試料について交換性陽イオンも再定量した。以上の分析値をもとにして、モンモリロナイトの構造式を計算した。

3. C. E. C. と交換性陽イオン

各試料の交換性陽イオンの組成と C. E. C. および pH の値は Table 2 a), b) のようになる。中条町羽黒山の上位の層準の試料では陽イオンの溶脱が著しく、交換性の

Fig. 2. Diagram showing the variation of exchange cation compositions of montmorillonites with treatment in sea water. open circle; untreated. solid circle; treated with sea water. Ch; Cheto, W; Wyoming, TS; Tsukinuno, NT; Mizumaki, H1 and H4; Nakajo.

Na, K, Mg, Ca, Al を合計しても C.E.C. の値よりかなり少ない。これらの試料はまた pH の値も低く、典型的な酸性白土となっている。しかし中位以下の層準では交換性 Na, K, Mg, Ca, Al の和と C.E.C. の値に大きな差はなく, pH も「酸性白土」の名に反して10前後になり, むしろ通常のベントナイトに近い。とくに下部の試料 (Table 2 a) の B20, B12 など) では交換性陽イオンの半分以上を Na が占めており, Na ベントナイトに近い組成を有している。Na モンモリロナイトとして知られる月布, 水巻および三川産モンモリロナイトでは Na イオンが最も多く, C.E.C. のほぼ3/4近くを Na で占めている。また Ca が Na に次いで多く, Mg, K は少量であり Al は無視し得る程少ない。Wyoming 産モンモリロナイトは Na が最も多く, C.E.C. のうち Na が50%以上を占めているが, Ca や Mg も相当量含まれている。中条の最下位の層準の試料は交換性陽イオンの組成においては Wyoming 産モンモリロナイトに近いといえることができる。但し Wyoming 産モンモリロナイトでは Mg より Ca の方が多いが, 中条産の試料では Mg が Ca より多い。Mg が Ca に卓越する傾向は中

Table 3. Compositions of exchange cations of montmorillonites treated with sea water and various solutions

a) exchange Na (meq/100g)

Specimen \ c*/c	1	2	4	8	16
Cheto	63.4	51.2	37.5	26.0	20.1
Wyoming	48.1	39.5	31.4	24.2	22.0
TS	67.9	51.7	44.2	31.9	31.2
NT	48.0	43.0	33.7	28.3	25.6
H1	67.7	54.9	38.3	26.3	18.8
H4	33.3	26.0	18.7	14.1	9.9

c) exchange Mg (meq/100g)

Specimen \ c*/c	1	2	4	8	16
Cheto	35.2	40.1	44.3	42.8	42.3
Wyoming	35.1	38.8	42.1	44.5	42.0
TS	37.8	46.7	50.6	51.5	51.5
NT	22.6	25.2	27.1	28.9	30.7
H1	31.6	34.4	40.3	44.4	49.1
H4	19.9	20.5	20.9	22.5	22.4

b) exchange K (meq/100g)

Specimen \ c*/c	1	2	4	8	16
Cheto	12.1	9.3	7.3	5.2	3.8
Wyoming	5.2	4.2	3.6	4.0	2.5
TS	10.6	7.9	6.1	4.8	4.2
NT	9.0	7.8	7.0	6.2	5.4
H1	11.3	8.5	6.5	4.8	3.7
H4	7.8	5.9	4.4	3.3	2.9

d) exchange Ca (meq/100g)

Specimen \ c*/c	1	2	4	8	16
Cheto	8.2	9.9	16.1	28.1	38.6
Wyoming	16.4	14.5	15.3	20.0	23.8
TS	24.3	22.0	22.3	25.9	27.1
NT	9.3	7.7	8.8	10.6	12.7
H1	6.8	7.2	8.5	12.3	15.8
H4	2.1	1.7	2.1	2.5	1.7

c* ; concentration of sea water

c ; concentration of the solution used

条産のすべての層準の試料に共通した特徴であるのみでなく、陽イオンの溶脱の著しい小戸産の酸性白土試料についても同様に認められる。一方、典型的な Ca モンモリロナイトである Cheto 産の試料の場合には、Ca が圧倒的に多く、C.E.C. の90%以上を Ca が占め、他のイオンはごくわずかにすぎない。Fig. 1 にこれらの試料の交換性陽イオンのうち、Na/C.E.C. と (Ca+Mg)/C.E.C. との関係を示した。中条産の試料では下位の層準ほど Na が多く、より上位の層準に移行するに従って次第に Na が減少して (Ca+Mg) が増加するという著しい傾向が認められる。しかし最上位の層準では Na, Mg, Ca の大部分が溶脱されている。

4. 海水およびその稀釈溶液中でのイオン交換

前記の中条産の試料 H 1 および H 4 と、Cheto, Wyoming, 月布, 水巻産の試料を海水およびその稀釈溶液中でイオン交換処理したものについて前項と同様に交換性の Na, K, Mg, Ca を定量した。その結果を Table 3 a), b), c), d) に示す。まず海

Fig. 3. Diagram showing the variation of exchange cation compositions of montmorillonites in various solutions. TS; Tsukinuno, NT; Mizumaki, H1; Nakajo. solid circle; untreated specimens from the Nakajo deposit.

Table 4. Chemical compositions of montmorillonites

	B12	B20	TS	NT	017
SiO ₂	52.34	52.25	54.58	53.37	52.25
TiO ₂	0.06	0.02	0.02	0.00	0.03
Al ₂ O ₃	17.24	16.60	22.76	22.46	23.35
Fe ₂ O ₃	2.23	2.32	0.84	3.66	1.86
FeO	0.35	0.73	0.51	0.57	0.24
MnO	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00
MgO	4.92	5.30	2.26	2.06	1.72
CaO	0.63	0.56	0.37	0.84	0.28
Na ₂ O	1.13	1.52	2.06	1.54	0.17
K ₂ O	0.30	0.76	0.05	0.27	0.15
H ₂ O ⁺	6.72	6.73	5.80	6.15	8.84
H ₂ O ⁻	13.59	12.83	10.74	9.04	11.77
Total	99.50	99.64	100.00	100.55	100.66

水中で処理した場合には、いずれの試料も交換性の Na が非常に多くなり、Mg, Ca は比較的少量である。またいずれも Ca より Mg の方が多くなる。多くの場合、交換性の K は少量であるので、Na, Mg, Ca の三成分についてそれぞれの試料が交換反応前と海水による処理後とでどのような組成の違いを示すかを三角ダイアグラムで示した (Fig 2)。図中の白丸は交換処理前、黒丸は交換処理後の組成を表わしている。海水による交換処理後には試料により多少の違いはあるが、いずれもほぼ一定の組成を示し、しかもその組成は中条の採掘場の下部の試料の組成に近い。つまり中条産の下位の層準の試料は海水またはそれに近い組成を有する溶液中でイオン交換反応を行なったものとはほぼ等しい組成を有していると言える。次に Table 3 から明らかのように、前記の試料を海水を稀釈した溶液中で交換反応を行なった場合には、交換性 Na の量が減少し、Mg, Ca が増加している。稀釈倍率が高い程その傾向は著しい。中条産の試料 H 1 と月布産、水巻産の試料が溶液の濃度の減少に伴ってその交換性 Na, Mg, Ca の組成比を変化させる様子を Fig. 3 に示した。図中には中条産の未処理の

Table 5. Population of tetrahedral and octahedral layers of montmorillonites

Sample	tetrahedral		octahedral			
	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺
B20	7.78	0.22	2.69	0.26	0.09	1.18
B12	7.77	0.23	2.79	0.25	0.04	1.09
H1*	7.77	0.23	2.92	0.23	0.02	0.86
H4*	7.85	0.15	2.50	0.60	0.05	0.90
TS	7.65	0.35	3.40	0.09	0.06	0.47
NT	7.48	0.52	3.19	0.39	0.07	0.43
O17	7.52	0.48	3.48	0.20	0.03	0.37
Cheto*	7.76	0.24	2.99	0.10	0.02	0.95
Wyoming*	7.49	0.51	3.24	0.25	0.07	0.53

* after Takeshi and Uno (1978)

試料中の交換性陽イオンの組成比を重ねて示してある。図中の黒丸は中条産の未処理の試料の組成であり、番号の順に下位から上位への変化を示す。その変化の方向は、前記の各試料について、処理する溶液の稀釈倍率を高めた場合の組成変化の方向にほぼ一致している。

5. 加熱変化

Grim¹⁾らが明らかにしているように、モンモリロナイトには900℃以上のDTA曲線において異なった特徴を示す二つのタイプが存在する。Cheto typeのモンモリロナイトは900℃付近の吸熱（モンモリロナイトの構造の崩壊によると考えられる）のあと、少し間隔をおいて次の1050℃付近の発熱ピークが現われ、この温度付近で高温型石英が生成する。一方 Wyoming typeのモンモリロナイトは900℃の吸熱のあと引き続き直ちに1000℃付近の発熱ピークを生じ、しかもこの発熱反応には新しい相の生成を伴わないのが特徴である。武司¹⁵⁾が述べているように、Cheto typeのモンモリロナイトと Wyoming typeのモンモリロナイトは四面体層および八面体層中での Si ⇄ Al, Al ⇄ Mg, Al ⇄ Fe の置換の程度を異にしている。

6. モンモリロナイトの構造式

各試料の化学分析値を Table 4 (不純物のシリカ鉱物を除いてある) に示す。またこの分析値から計算した構造式中の Si, Al, Fe, Mg の原子数を Table 5 に示した。このうち Cheto, Wyoming および中条産の H 1, H 4 の試料は別稿で武司ら¹⁵⁾が報告しているものである。H 1 および H 4 についてはモンモリロナイト層およびカオリン層を含むが、モンモリロナイト層のみの値を示してある。

7. 考 察

中条羽黒山採掘場の試料の交換性陽イオンは、下位の層準の試料ほど Na に富み Mg や Ca は少なく、逆に上位の層準では Mg, Ca に富み Na は減少する。このように層準が上位に移行するにつれて交換性陽イオンの組成に系統的な変化が見られる。この系統的变化の生じた原因の一つとして、モンモリロナイトと平衡関係にある溶液の性質が上下の層準で異なっていたという可能性が考えられる。Table 3 の実験結果より、中条産の試料 H 1 がいろいろな濃度の溶液中でその交換性陽イオン (Na, K, Mg, Ca) の組成をどのように変化させたかを図示すると Fig. 4 のようになる。溶液の濃度が低下するにつれて 1 価のイオン Na, K の量は共に減少するが、2 価のイオン Mg, Ca は逆に増加している。また Na と K の量比および Mg と Ca の量比にはそれぞれ大きな変動はない。モンモリロナイトのイオン交換については多くの実験的な試みがなされており、Bladel¹⁶⁾ からはいろいろな溶液濃度における Na と Sr の交換反応を検討しているが、溶液全体の濃度が低い場合にモンモリロナイト中の Sr の濃度はより大

Fig. 4. Concentration of exchange cations of montmorillonite specimen (H1), as a function of the concentration of the equilibrium solution. c^* ; concentration of sea water. c ; concentration of the solution used.

きくなっている。また Levy⁴⁾らはモンモリロナイトの Ca-Mg 交換を議論し、Mg の濃度変化に対して Ca/Mg の選択係数はほとんど変化しないことを示した。海水の場合にはいろいろのイオンが関与するが、Table 1 に示すように主要な陽イオンは Na, K, Mg, Ca の 4 成分と考えてよい。いま粘土 (R) と溶液 (S) の中の 1 価イオン A⁺ と B⁺ との交換反応は

で表わされる。A, B 両イオンの粘土中での濃度 [A_R], [B_R] と溶液中での濃度 [A_S], [B_S] の間の関係は

$$\frac{[B_R]}{[A_R]} = K \frac{[B_S]}{[A_S]}$$

となり、溶液中の A, B 両イオンの比が一定であれば溶液全体の濃度が低下しても粘土中の A, B 両イオンの比は一定である。一方 1 価イオン A⁺ と 2 価イオン B²⁺ を含む系においては

Fig. 5. Diagram showing octahedral cation compositions of montmorillonites. Ch; Cheto, W; Wyoming, TS; Tsukununo, NT; Mizumaki, O17; Odo, H1 · H4 · B12 · B20; Nakajo.

$$\text{従って } \frac{[B_R]}{[A_R]^2} = K \frac{[B_5]}{[A_5]^2}$$

となる。しかも溶液の濃度が大幅に変化しても粘土の C. E. C. は桁ちがいに大きく変化することはない。その結果溶液中の A^+ , B^{2+} 両イオンの比が一定であっても溶液全体の濃度が低下する場合には粘土中において A^+ イオンに対する B^{2+} イオンの比率が増大する。言いかえると、海水のように 1 価のイオンと 2 価のイオンを含む溶液中に粘土試料を浸して交換反応を行なう場合には、溶液の濃度が大きい程粘土試料中の 1 価イオン濃度は大きくなり、同じ溶液を稀釈すれば 1 価のイオンが減少して 2 価のイオン濃度が増大する。Fig. 4 に見られる交換性陽イオンの組成変化はこのような関係を表わしている。一方中条の試料が下位の層準において交換性の Na を多く含み、上位の層準ほど Na が減少して Mg と Ca が増加するという傾向は、この実験結果と対比して興味ある事実であると言えよう。すなわち海底におけるモンモリロナイト生成ののち、大量の陸水が流入して海水の塩分濃度が低下し汽水に近い状態になったとすれば、上記のような陽イオンの組成変化が生ずる可能性は大きいと思われる。このように中条産の試料は層準により交換性陽イオンの組成に著しい違いがあることが明らかになった。

Fig. 6. Relation between the numbers of tetrahedral Al and octahedral Mg atoms per formula unit. (M); ideal montmorillonite, (B); ideal beidellite, other specimens are the same as those of Fig. 5.

次にモンモリロナイトの四面体層および八面体層の組成について考察した。八面体層中の Al, Mg, Fe の比を示すと Fig. 5 のようになる。中条の試料はすべて八面体層中の Mg が多く、その値は Cheto 産モンモリロナイトの値に近い。一方、月布、水巻および小戸産の試料は Mg が少なく Al が多くなり、Wyoming 産モンモリロナイトに近い組成であることがわかる。Fig. 6 には四面体層中の Al の置換量と八面体層中の Mg の置換量との関係を示した。Wyoming および月布、水巻、小戸産の試料は四面体層における Al の置換量が多く、Cheto および中条産の試料は Al の置換量が少ない。中条産の試料のうち、H 1, H 4 は別稿に武司¹⁹⁾らが示したように鉱体の比較的上部より採取されたものである。一方、B 12, B 20 は鉱体の下部の試料であるが、いずれの試料の組成も互に似かよっており、全体としてほぼ一様の組成であると見なすことができる。このように中条産の試料はすべて Cheto type の組成を有しており、これは加熱変化の結果から予測されたものと一致している。中条の下位の層準の試料は交換性陽イオンの組成について見る限り、Cheto 産モンモリロナイトよりは Wyoming、月布および水巻産の試料に近いが、四面体層および八面体層の組成はこれらの Wyoming type の試料とは著しく異なっている。交換性陽イオンの組成は溶液の濃度が変化すれば比較的速やかに変化するが、四面体層や八面体層の組成はそれ程容易に変化するとは考えられない。中条産のモンモリロナイトが Cheto type のものであり、その組成が上下の層準においてほぼ一様であることから考えて、鉱床は全体として一様な条件のもとで生成されたものと思われる。

8. 結 語

中条町羽黒山「酸性白土」鉱床中のモンモリロナイトの交換性陽イオンの組成と四面体層および八面体層の組成に基き、モンモリロナイトと平衡関係にある溶液の性質について考察した。交換性陽イオンの組成は起源物質の組成や共存鉱物によっても影響を受けるであろうから、溶液の性質のみによってすべてが説明可能とは言えないが、中条の場合には鉱体の上下の層準とも同様な起源物質（流紋岩およびその角礫岩）から生じ、そのモンモリロナイト格子の組成もほぼ一様である。にも拘らず交換性陽イオンの組成が層準により系統的に著しく変化することは、溶液の濃度変化の影響が大きいと考えるのが適当であろう。

なお、別稿で武司らが述べているように、鉱床の生成温度は非常に重要な問題であるが、溶液の温度が著しく変化した場合のイオン交換についても引き続き検討を進めていきたいと考えている。

9. 謝 辞

この報告をまとめるに際して貴重な御教示を頂いた静岡大学理学部の長沢敬之助教授に厚く御礼申し上げます。試料の採取については水沢化学工業中条工場、日本ベントナイト工業ならびにクニミネ工業の方々に種々の便宜をはかって頂いた。記して厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Grim, R. E. and Kulbicki, G. (1961) Amer. Miner., **46**, 1329-1369.
- 2) 本多朔郎 (1974) 秋田大地下資源研報告, **42**, 12-21.
- 3) Knechtel, M. M. and Patterson, S. H. (1962) Geol. Surv. Bulletin, 1082-M, 893-1030.
- 4) Levy, R. and Shainberg, I. (1972) Clays Clay Miner., **20**, 37-46.
- 5) Mason, B. (1952) Principles of Geochemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- 6) Ross, C. S. and Hendricks, S. B. (1954) Prof. Pap. U.S. Geol. Surv., 205-B, 23-47.
- 7) 坂本陸泰 (1970) 粘土科学, **10**, 39-51.
- 8) 坂本陸泰・原田昇 (1970) ベントナイト, 特, 48-57.
- 9) Schollenberger, C. J., and Simon, R. N. (1945) Soil Sci., **59**, 13-24.
- 10) 武司秀夫 (1968) 粘土科学, **8**, 10-18.
- 11) Takeshi, H., Fujii, N. and Fujinuki, T. (1969) Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo, 1969, **1**, 369-382.
- 12) Takeshi, H. and Uno, Y. (1971) Miner. Soc. Japan Spec. Pap. **1**, 98-105.
- 13) 武司秀夫・宇野泰章 (1974) 鉱物雑, **11**, 特 **1**, 162-169.
- 14) 武司秀夫・宇野泰章 (1977) 鉱物雑, **13**, 特, 124-128.
- 15) 武司秀夫・宇野泰章 (1978) 層状珪酸塩における混合層構造とその生成機構, 論文集, 23-26.
- 16) Van Bradel, R. and Menzel, R. (1969) Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo, 1969, **1**, 619-634.

(1978. 12. 15 受理)