新潟県羽津にみられるモンモリロナイトの ハロイサイトへの変化

吉村 尚久・神山 宣彦*

(新潟大学理学部地質鉱物学教室, 新潟市五十嵐,)
(*労働省産業医学総合研究所, 川崎市多摩区長尾)

Transformation of montmorillonite into halloysite found
from Hanetsu, Niigata Prefecture

Takahisa Yoshimura and Norihiko Kohyama*; *Faculty of
Science, Niigata University, Ikarashi, Niigata, *National
Institute of Industrial Health, the Ministry of
Labor, Nagao, Tamaku, Kawasaki*

Abstract

At Nagamine-hara near Shibata hydrothermally altered pyroclastic rocks of the Miocene are overlain by terrace deposits composed of red soil and strongly weathered gravel. White clay deposits are found underneath the unconformity plane. They are weathering products of the altered pyroclastic rocks. Various stages of transition from unweathered pyroclastic rocks to white clays are observed at outcrops A and B (Fig. 2-a and b). X-ray diffraction data (Fig. 3) of unweathered rocks (specimen B-4) show that a clay mineral contained in them is montmorillonite, though it is "abnormal" type which gives double endothermic peaks in the range of 500-700°C (Fig. 9). Whereas white clays are composed of halloysite (E-3) or mixed-layer halloysite-montmorillonite (A-1). The products in the intermediate stages of weathering are mixed-layer halloysite-montmorillonite in which halloysite layer increases in process of weathering. At the initial stage of weathering clays are composed of heterogeneous phases (B-3). Chemical compositions by electron microscopic analysis (Table 1, Fig. 10, 11) are compatible with X-ray and thermal data. The observation by transmission electron microscope (Fig. 12) indicates that thinning of montmorillonite particles and curling of their edges occur in the earlier stage of weathering and that formation of tube-like form and

mosaicking such as cell division appear in the later one.

1. ま え が き

新潟県新発田市川東の長峯原一帯には、赤色土化の著しい“高位”段丘堆積物が分布し、その下位には白土層が発達する。白土層の下部には、中新統七谷層に相当すると思われるモンモリロナイト化した流紋岩質凝灰角礫岩が存在し、母岩となっているものと考えられている。上羽津の白土は、羽津カオリンとして一時採掘されたこともある。この白土はハロイサイトを主体としたものであるが、400°C加熱処理後のX線回折ピークは7.3Å程度を示し、場所によっては、モンモリロナイトを少量含有している。

武司・宇野¹⁾は、羽津のハロイサイトがモンモリロナイト（酸性白土）の地表風化作用によって変化したカオリン—モンモリロナイト混合層およびハロイサイトの混在したものであると述べた。しかし、モンモリロナイトからハロイサイトへの連続的变化を露頭規模で追跡したわけではなかった。一方、上羽津南方約3kmには小戸の酸性白土鉱床があり、段丘礫層の直下にハロイサイトを主体とする白色粘土が場所によって存在するが、その下位の母岩に変わる部分でも、いわゆる異常モンモリロナイトは広く産出するけれども、カオリン—モンモリロナイト混合層の発達はほとんどみられない。

筆者等は羽津付近のモンモリロナイト化した流紋岩質凝灰角礫岩の地表風化作用によるハロイサイト化について調べたので、その結果を報告する。流紋岩質凝灰角礫岩が第四紀層によっておおわれている部分で、カオリン—モンモリロナイト混合層が広く産出し、糸魚川酸性白土鉱床の地表風化帯にみられた変化²⁾と似た傾向を示している。糸魚川の場合には、最も風化の進んだと推定されるものでも、混合層におけるカオリン：モンモリロナイトの割合は約2：1であったが、羽津の場合には、約4：1と推定されるものまで連続しており、さらに直接の連続は確認できなかったが、ハロイサイト100%のものも存在する。

試料の採集にあたっては石塚雄人氏の協力を、整図は沢田ヨミ氏の協力をお願いした。両氏に深く感謝する次第である。

2. 産 状

この論文でとりあげたのは、Fig. 1 に示す新発田市上羽津の3つの露頭A, B, Eである。

Fig. 1. Locality map of outcrops.

A露頭 (Fig. 2-a) : かつて採掘されたことのある羽津カオリン鉱床の露頭と道路をはさんで位置し、道路に面した切割である。羽津カオリン鉱床との連続性は確認されていない。肉眼的には風化していない帯緑灰色の七谷層相当層の凝灰角礫岩から白色の粘土化したものまで、水平距離にして約15mの巾で白色粘土化の種々の段階のものが観察される。第四紀層によっておおわれる不整合面は、高いところで 道路面から 4~5 m の高さにあり、西側では道路面までおりてくる。試料は大部分が道路面から 1~1.5m の高さで採集したが、約 2 m の高さから採集したものもある。凝灰角礫岩層は NS ないし $N30^{\circ}E$ の走向をもち東に 30° 内外の 傾斜を示している。不整合面の高いところに厚さ約 4 m の風化のすすんでいない凝灰角礫岩層があり、その上下の地層で風化変質が進行している。層理面

Fig. 2. Sketches of outcrops showing the occurrence and sampling point.

(a) outcrop A. 1: tuff, 2: tuff breccia, 3: white colored zone, 4: reddish brown layer, 5: clay bed, 6: Quaternary deposits, and 7: sampling positions.

(b) outcrop B. Legend is the same as (a).

(c) outcrop E. 1: terrace gravel, 2: white clay deposits altered from tuff, 3: mudstone, 4: sandstone layer, 5: unweathered black mudstone and 6: reddish colored zone.

に沿って地下水によって汚染された褐色部がみられ、それに沿って白色粘土化が進んでいる（例えば、試料 A-13）。さらに、層理面と斜交して、 $N30\sim40^{\circ}E70^{\circ}E$ の方向を示す割れ目にそう白色粘土化が進行している（A-11, A-8 など）。A-6 から西側の部分は粘土化が強くなり、基質の火山ガラスだけでなく、パーライトの岩塊も粘土化している。

B露頭 (Fig. 2-b) : A露頭から南東へ約100m離れた場所にあり、やはり道路に面した切割である。緑灰色を示す真珠岩質の凝灰角礫岩の上位に赤褐色を示す第四紀層が不整合に被覆し、不整合面の下位は約20cmの巾で全体に灰白色を示す粘土化が進行している。70cmくらいまでは、赤褐色を呈する酸化鉄のしみこみがみられ、岩石はあまり軟弱化していないが、色がやや白っぽくなっており、やはり風化作用の影響が認められる。白色粘土化するの基質の火山ガラスの部分で、真珠岩の岩塊は一般に粘土化が進行していない。第四紀層との境界は必ずしも明瞭でないが、第四紀層には古生層などの異質礫が含まれており、基質部分にはギブサイトが生じている。

E露頭 (Fig. 2-c) : 前記B露頭の南東約300mの地点にあり、板山川支流から高地山川へぬける道路の尾根部分の切割の露頭である。赤褐色を示す段丘堆積物からなるクサリ礫層の下に厚さ約2.5mの白色粘土層が発達している。この白土層は七谷層相当層の泥岩層の上位に重なるが、一部は断層関係で、両者の層位学的関係については不明である。両方の地層とも第四系（長峯原層）によって不整合におおわれていることは間違いない。泥岩層の不整合面下約20cmの部分には紅赤色のしみこみの帯がみられ、その続きは泥岩層と白色粘土層との境界付近につながるものと、枝分れした部分がある。これらの赤色帯に囲まれた部分は全体に薄い褐色を呈し、白色粘土がブロック状になっている。枝分れした赤色帯の上位は白色粘土で、最上位の不整合面直下の部分は薄い桃色を呈する粘土層である。白色粘土層の原岩はいずれも酸性の凝灰岩と考えられる。

3. X線分析および熱分析

水ひ法によって得られた $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の定方位試料についてのX線分析の結果は次の通りである。なお、無定方位の粉末X線回折では、風化のすすんでいない岩石のモンモリロナイトを除いて、底面反射が明瞭にあらわれず、Sudo and Hayashi²⁾ の指摘したものや糸魚川産の試料²⁾ と似た性質を示している。カオリノーモンモリロナイト混合層のX線回折パターンは加熱処理したものに最も特徴がよく出るので、その点を中心に述べることにする。

風化作用の影響の最も少ないと判断される試料 B-4 のX線回折パターン (Fig. 3) について、無処理で $15.8\text{\AA}$ のピークが EG 処理で $17.4\text{\AA}$ に膨潤し、 400°C 加熱処理で $9.8\text{\AA}$ に収縮するのでモンモリロナイトであると判定される。無処理あるいは EG 処理では $7\text{\AA}$ 鉱物の存在は認められないが、 400°C 加熱処理で $7.7\text{\AA}$ から $8\text{\AA}$ にかけて極めてブロードな反射がわずかに認められ、カオリノーモンモリロナイト混合層が少量混在しているものと思

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of oriented slides of $<2\mu\text{m}$ fraction of specimen B-4.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of oriented specimens (B-3) of $<2\mu\text{m}$ fraction.

われる。この反射は500°C加熱処理で消失する。深部の試料が入手できないので、上記の混合層が風化作用によって生じたものか否かを決める積極的データは今のところないが、風化作用の影響を反映しているものと考えられる。

風化の若干すすんだ試料 B-3 (Fig. 4) では、加熱処理以外で B-4 とあまり変わった回折パターンを示さない。即ち、無処理X線回折で底面反射がブロードであり、100°C 加熱処理で $7.9\text{\AA}$ に弱いピークがあらわれる。400°C 加熱処理で $10\text{\AA}$ のブロードなピークと $8.5\sim 7.5\text{\AA}$ の極めてブロードなピークとなり、モンモリロナイトとハロイサイトーモンモリロナイト混合層が共存していることを示している。EG 処理のX線回折パターンは、B-4 のそれと比較して、 $17.4\text{\AA}$ のピーク強度が減少しブロードになっている。

試料 B-2 (Fig. 5) では、無処理で $13.5\text{\AA}$ を中心にして $16\sim 7\text{\AA}$ にかけて極めて広い範囲にわたる連続した反射がみられる。100°C 加熱では、 $7.95\text{\AA}$ のピークと $13.5\text{\AA}$ 程度のブ

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of oriented specimens (B-2) of $<2\mu\text{m}$ fraction.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of oriented specimens (A-1) of $<2\mu\text{m}$ fraction.

ロードな反射がみられ、 400°C 加熱処理では、 $7.66\text{\AA}$ のピークを示すほか、 $10\sim 8.8\text{\AA}$ にかけての弱い反射が認められる。EG処理では、 $17.3\text{\AA}$ のピークのほかに $9\text{\AA}$ から $7.2\text{\AA}$ にかけての巾広い反射がみられる。従って、大部分がハロイサイトーモンモリロナイト混合層に変化しているものと考えられる。

A露頭の試料についてもB露頭のものと似たX線回折パターンを示す。A露頭で風化のすすんでいない試料 A-17 の無処理X線回折パターンは $15.6\text{\AA}$ の強いピークのほかに $8\text{\AA}$ 付近に非常に弱い反射を示し、 100°C 加熱で $15.5\text{\AA}$ のピークがややブロードになると同時に、 $8.7\sim 7.7\text{\AA}$ にかけて極く弱い反射がみられる。 400°C 加熱処理では $9.9\text{\AA}$ のピークのほかに $7.74\text{\AA}$ の弱いピークが認められ、モンモリロナイトのほかにカオリソーモンモリロナイト混合層が存在することを示している。B露頭の試料と比較すると、A露頭で風化の影響の少ない試料は B-4 と B-3 の中間あるいは B-3 に近いものと考えられる。

連続した露頭で最も風化の進行している試料 A-1 のX線回折パターン (Fig. 6) は、

無処理で $8.7\text{\AA}$ を中心にして 11.8 から $7.3\text{\AA}$ にかけて極めて巾広い反射を示し、 100°C 加熱で $7.71\text{\AA}$ にピークが移動し、EG 処理では $7.3\text{\AA}$ 付近のピークのほか $16.5\text{\AA}$ から $9.3\text{\AA}$ にかけての非常に巾広い反射を示す。 400°C 加熱処理では、 $7.50\text{\AA}$ のピークを示し、 $10\text{\AA}$ にわずかにショルダー状の反射がみとめられる。したがって、A-1 は大部分がハロイサイト—モンモリロナイト混合層から構成されていることになる。

A 露頭における試料の 400°C 加熱処理の X 線回折パターン (Fig. 7) をみると、 $10\sim 9.5\text{\AA}$ と $7.8\sim 7.4\text{\AA}$ に二つのピークが存在し、風化の進行している試料になるに従って後者のピーク強度が増大する。さらに、風化の進んだところでは、 $10\sim 9.5\text{\AA}$ のピークが認められないくらい弱くなり、 $7.6\sim 7.5\text{\AA}$ のピークは強度を増すと同時に、面間隔が若干小さくなっていく傾向が認められ、カオリン—モンモリロナイト混合層におけるカオリン層の割合が増加していくものと解釈される。

E 露頭における白色粘土層は、第四系長峯原層のクサリ礫層の直下の部分では、ハロイサイト—モンモリロナイト混合層と少量のモンモリロナイトからなるが、それ以外の白色粘土はハロイサイトのみからなる。すなわち、E-1 の X 線回折パターンには、無処理で $7.4\text{\AA}$ から $10\text{\AA}$ にかけて巾広いピークがみられ、さらに $14\text{\AA}$ にかけて尾をひくように反射が存在する。 100°C 加熱処理では $11.74\text{\AA}$ の大きなピークと $10\text{\AA}$ の小さなピークがみられ、EG 処理では $10.8\text{\AA}$ と $7.3\text{\AA}$ にピークが移動する。 400°C 加熱処理では、 $7.34\text{\AA}$ に大きなピークを示し、 $10\text{\AA}$ に小さなピークを伴う。E-1 以外の白色粘土、例えば、E-3 (Fig. 8) では、無処理で $7\text{\AA}$ と $10\text{\AA}$ にピークを示し、 100°C 加熱で $7.46\text{\AA}$ 、 400°C 加熱で $7.25\text{\AA}$ にピークが移動する。EG 処理では $7.26\text{\AA}$ のピークが残るが、 $10.8\text{\AA}$ にピークが移動する。

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of oriented specimens heated at 400°C . The sample number corresponds to that of Fig. 2-a.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of oriented specimens (E-3) of $<2\mu\text{m}$ fraction.

Fig. 9. DTA curves of $<2\mu\text{m}$ fraction.

以上述べたカオリン—モンモリロナイト混合層について、 400°C 加熱処理のX線回折ピークから Cradwick and Wilson⁴⁾ や Bogolyubova *et al.*⁵⁾ に基づいて、構成層の割合を求めるとおよそ次のようになる。カオリン：モンモリロナイトが A-1 では 80：20，B-2 では 75：25 となる。B-3 はかなり不均質で、ハロイサイト化の進んだ部分では 70：30 程度であるが、モンモリロナイトのみの部分が多い。

B 露頭における風化の程度が最も弱い試料 (B-4) から垂直的变化を示す試料 (B-3, B-2), A 露頭の最もハロイサイト化の進んだ試料 (A-1) および E 露頭のハロイサイトのみからなる試料 (E-3) の $2\mu\text{m}$ 以下粒子の DTA カーブを Fig. 9 に示した。試料 B-4 の $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲における吸熱ピークは 2 つあり、いわゆる abnormal モンモリロナイトの特徴を示している。武司・宇野⁶⁾ の述べている様に、 545°C の吸熱ピークはカオリン層あるいはそれに近くなった層における (OH) の脱水を示すものと考えられる。ちなみに、他のピークは Cheto のモンモリロナイトの DTA カーブ⁷⁾ に類似している。これは後述の化学分析値より計算したこの試料の構造式の特徴ともよく一致している。

ハロイサイト化が進行すると、モンモリロナイト層によるピークは急激に弱くなり、試

料 B-2 ではほとんど認められなくなる。試料 A-1 では DTA カーブでみる限りモンモリロナイト層に起因する挙動はあらわれない。すなわち、X線の的にはモンモリロナイト層でも化学的には変化しており、(OH) との結合はモンモリロナイトとは異なっているものと考えられる。試料 E-3 は DTA カーブからみても典型的なハロイサイトのパターンである。図から明らかな様に、カオリン層の (OH) の脱水による吸熱ピークの温度はハロイサイト化の進行と共に若干上昇しており、また、再結晶による発熱ピークの温度も同様に上昇する傾向を示している。

4. 化学組成と形態

分析電頭（エネルギー分散型X線分析装置を取付けた透過型電子顕微鏡）を用いて粘土粒子の化学組成を求めた。揮発性成分の割合を熱重量分析から求め、合計が100%になる様に配分したものが Table 1 の分析値である。中条産モンモリロナイトの分析値^{8,9)}と比較すると、B-4 は類似した組成を示している。

B-4 の分析値から、陽イオン電荷の合計を22になる様に構造式を計算すると、 $(\text{Ca}_{0.14} \text{K}_{0.10}) (\text{Al}_{1.39} \text{Fe}^{3+}_{0.12} \text{Mg}_{0.62}) (\text{Si}_{3.84} \text{Al}_{0.16}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ となる。但しここでは交換性の Mg と非交換性の Mg を区別せず、Mg はすべて八面体シートに存在すると仮定して計算した。これは Cheto のモンモリロナイトによく類似している。なお、B-4 から分析電頭で Cl が 1.46wt% 検出されている。一方、ハロイサイトからなる E-3 の分析値をもとにして、陽イオン電荷の合計が14になるように構造式を計算すると、 $(\text{Al}_{1.87} \text{Fe}^{3+}_{0.09}) (\text{Si}_{2.08}) \text{O}_5 (\text{OH})_4$ となり、ほぼ理想的なハロイサイトの構造式を示す。

Table 1. Chemical compositions of clay fractions by electron microscopic microanalysis. N-1 is montmorillonite from Nakajo (Takeshi and Uno, 1971)

	B-4	B-3	B-2	A-1	E-3	N-1
SiO ₂	49.95	50.88	47.05	45.26	44.95	49.49
Al ₂ O ₃	17.14	21.33	27.48	31.52	35.06	17.88
Fe ₂ O ₃	2.02	3.28	3.48	2.56	2.71	2.42
MgO	5.42	4.74	2.91	2.01	tr	4.91
CaO	1.69	0.61	tr	tr	—	1.32
K ₂ O	0.96	0.61	tr	tr	—	0.09
Na ₂ O	tr	—	—	—	—	0.08
Ig.Loss	22.82	19.65	19.08	18.64	17.28	24.29
TiO ₂	nd	nd	nd	nd	nd	0.19
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.67

B-4 と E-3 の構造式をそれぞれモンモリロナイト層、ハロイサイト層を表わすものとして、他の試料のハロイサイト—モンモリロナイト混合層の割合を、分析値から計算した Si と Al および Fe^{3+} の陽イオン比から次の連立方程式を解いて求めた。 X_{Si} (Si の陽イオン数) $= 3.8M + 2.0H$; $X_{\text{Al}} + X_{\text{Fe}^{3+}}$ (Al と Fe^{3+} の陽イオン数の和) $= 1.7M + 2.0H$ ここで、M はモンモリロナイト層の数、H はハロイサイト層の数を意味し、両者の割合が混合層における構成層の割合を示すものとする。

結果は数値として細かく求められるが、比較的簡単な数値に直して混合層におけるハロイサイト層：モンモリロナイト層の割合を示すと、B-3 では 30 : 70、B-2 では 70 : 30、A-1 では 85 : 15 となる。この値は、B-2 と A-1 については、450°C 加熱処理の X 線回折ピークの面間隔から求めた値とほぼ一致している。B-3 については X 線により求めた値に

Fig. 10. Change of chemical compositions in transformation of montmorillonite (B-4) to halloysite (E-3). The abscissa indicates the ratio of the constituent layers in interstratified halloysite-montmorillonite.

比較してハロイサイト層の割合が少ない。その理由は、この試料は前述のようにX線回折パターンが極めてブロードであることから、部分によってかなり構成層の割合の異なる不均質な状態にあり、分析をした場所はハロイサイト化のまだあまり進行していない部分であるとみなされる。

風化の程度が最も弱いモンモリロナイト B-4 から風化の最も進んでいるハロイサイト E-3 に至る各試料の主な化学成分と混合層の割合との関係を示すと Fig. 10 の様になる。なお、この図は揮発性成分を20%一定として表現してある。 $\text{SiO}_2 - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{MgO}$ 三角図での変化をみたのが Fig. 11 である。

混合層における構成層の変化と組成変化との関係を見ると、当然のことながら、層間陽イオンは風化の初期の段階で溶脱され、Hイオンと交換したものと考えられる。一方、珪酸塩層を構成する成分の溶脱は遅く、特に Mg の溶脱がモンモリロナイト層の減少よりかなり遅れていることは注目に値する。

モンモリロナイトのハロイサイト化による形態の変化を透過電顕により追跡した (Fig. 12)。B-4 は普通によく見られるモンモリロナイトの不定形板状の形態を示しているが、粒子が薄くなり、縁の一部がカルしているところがみられる。B-3 は B-4 と類似しているが、縁の部分のカルが多くなり、薄い不定形板状のものが $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ くらいの大きさの粒のモザイク的な集合に変っている部分が稀にみられる。B-2 は管状に近いもの、あるいは六角板状に近いものが現れており、これらの形成が始まっているものと思われる。B-3 との関連でみると、モザイク状になった部分が六角板状に近くなってきたものと推定される。A-1 は B-2 と比較的似てゐるが、管状に近い部分が増えており、管状化が進行したものと推定される。しかし、独立した明瞭な管状形態は現れていないで、板状に近いものが基本になっている。また、モザイク状の分裂も進んでいる。E-3 はハロイサイ

Fig. 11. $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ diagram showing the change of chemical composition. Solid triangle; ideal montmorillonite, solid circle; ideal halloysite.

Fig. 12. Transmission electron micrographs. 1: specimen B-4, 2: specimen B-3, 3: specimen B-2, 4: specimen A-1, and 5: specimen E-3.

トの管状形態を示している。

全体として見たとき、モンモリロナイトの不定形薄板状の粒子が、そのままハロイサイト化していく様子を示しているものと考えられる。田崎¹⁰⁾はカオリン鉱物の形態と化学組成との間の関係を論じ、管状のものは ΣFeO , SiO_2 と少ないとしている。E-3 は組成からみると、田崎のいう、しわのよった薄膜あるいは球粒状のそれに近い。

5. 考 察

先に、糸魚川酸性白土鉱床におけるモンモリロナイトの地表風化作用によるハロイサイト化について述べた²⁾が、いわゆる高位段丘の形成後で中位段丘形成以前の風化作用によってハロイサイトーモンモリロナイト混合層やハロイサイトの生じている点は、この地域のものも同様である。従って、赤色土やクサリ礫よりなる“高位段丘”堆積物の基盤として津川層や七谷層に相当するモンモリロナイト化した凝灰岩層の存在する場合には、モンモリロナイトのハロイサイト化の現象、ハロイサイトーモンモリロナイト混合層の産出が普遍的にみられるものと予想される。混合層の発達が悪い場合は、武司・宇野⁶⁾の指摘するように組成が影響しているのかも知れない。

X線回折からみると、400°C 加熱処理後のX線回折パターンがモンモリロナイトのハロイサイト化の過程を追跡するのに最も適しており、EG 処理では予想以上の膨潤を示し、履歴を反映しているものと考えられる。モンモリロナイトからハロイサイトに変わる初期の段階では、変質が部分により極めて不均質に進行することがX線分析から推定される。ある程度変質が進行すると、ハロイサイト—モンモリロナイト混合層における構成層の割合が比較的均一に近い相からなるものとみなされる。

モンモリロナイトの層間陽イオンをはじめとする化学組成は地表風化変質作用により変化し、これは熱分析にも反映している。前述の通りX線分析よりも熱分析の方が変化をより敏感にあらわしている。試料 B-3 の化学組成を測定した部分はX線的にはモンモリロナイトに近い部分と考えられ、組成変化とX線を対応させると、組成変化の方が早くあらわれていると考えられる。層間陽イオンだけでなく Si や Al についても、上記の傾向が認められるとすると、化学分析から求められた珪酸塩層の溶脱の遅れと矛盾しており、混合層におけるハロイサイト層が中間的な組成をもっているのか、あるいは陽イオンが(OH)と結合してペーサイトあるいはブルーサイト層を形成することによるのかも知れない。

文 献

- 1) 武司秀夫・宇野泰章 (1974) 鉱物雑, 11, 特別号 1, 162.
- 2) 吉村尚久・若林茂敬・赤井純治 (1979) 鉱物雑, 14, 特別号, 42.
- 3) Sudo, T. and Hayashi, H. (1956) *Nature*, **178**, 1115.
- 4) Cradwick, P. D. and Wilson, M. J. (1972) *Clay Miner.*, **9**, 395.
- 5) Bogolyubova, L. I., Drits, B. A., Sakharov, B. A., Sokolova, A. L. and Chernyakhovskii, A. G. (1974) *Lith. Miner. Res.*, **19**, 613.
- 6) 武司秀夫・宇野泰章 (1980) 粘土科学, 20, 67.
- 7) Grim, R. E. and Kulbicki, G. (1961) *Amer. Miner.*, **46**, 1329.
- 8) Takeshi, H. and Uno, Y. (1971) *Miner. Soc. Jap., Spec. Pap.*, **1**, 98.
- 9) 宇野泰章・武司秀夫 (1979) 鉱物雑, 14, 特別号, 90.
- 10) 田崎和江 (1980) 粘土科学, 20, 83.

(1980. 12. 15 受理)