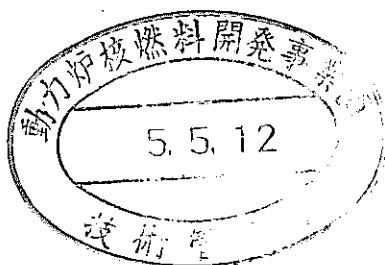


天然事例によるスメクタイトのイライト化変換プロセスに関する研究(I)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)



1993年4月

上越教育大学

天然事例によるスメクタイトのイライト化変換プロセスに関する研究(I)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1993年4月

上越教育大学

和文要旨

二つのスメクタイトのイライト化変換の天然事例を検討した。一つは、熱水変質作用にともなう村上セリサイト鉍山周辺の変質帯で、もう一つは高田平野を中心とする続成作用に伴うイライト変換作用である。

前者においては、熱源と思われる黒雲母流紋岩を中心にハ口状に白色流紋岩が熱的に変質されておりセリサイト／スメクタイト混合層鉍物→スメクタイトの変質帯がみとめられた。

後者の続成変質帯においてはスメクタイト100%から連続的にイライト化が100%までの試料が得られ、その変換メカニズムを詳細に検討することができた。その結果100% S前後での四面体置換型スメクタイトの増加とひき続いてそれらがイライト化するというプロセスが30% Sまで繰り返して行われる。30% Sの少し前から溶解を一部に伴い、それ以降は溶解・結晶成長というプロセスをとる。そして、それらの変換に伴ってスメクタイト粒子の先端の部分に突起物の成長が認められた。

二つの天然事例により、熱水作用による場合はスメクタイトからイライトへの変換は急激に起こり、続成ではゆっくりとイライト化が進行することが示された。

1 kb の熱水条件でAl はモンモリロナイト層からバイデライト層への変換に影響を与える。その効果はpHより大きい。

105℃で、955日の長い実験でモンモリロナイト層はバイデライト層への変化をエチレングリコールによるGreene-Kelly testによって確認した。

Abstract

Two natural cases of illitization have been examined. One is in the alteration zone around the Murakami sericite mine and the other is illitization by diagenesis at the Takada Plain.

In the former case, white rhyolitic rocks were altered hydrothermally and sericite/smectite interstratified mineral and smectite zone were recognized around dyke of biotite rhyolite considered as heat center.

In the later case, illite/smectite interstratified mineral of 100%S were occurred by diagenesis and examined. The charge location of smectite in 100%S changes into tetrahedral type from octahedral. Tetrahedral type of smectite converted into illitic layer selectively. These process have been done from 100%S to 30%S. From 30%S, dissolution and crystallization process take place simultaneously. SEM observes small protuberance on the edge of smectite particles and it grows as illitization.

Al content has affected the exchange from montmorillonite layer to beidellite layer at the water vapor pressure of 11 kbar. The affect of Al content is higher than that of pH.

We confirmed by Greene-Kelly test with ethylene glycol that in the long run 955 days the montmorillonite layer slightly changes to the beidellite layer at low temperature of 105 °C.

天然事例によるスメクタイトのイライト化変換プロセスに関する研究

1	はじめに	1
2	実験方法のまとめ	2
2.1	エチレングリコール飽和試料のX線回折分析によるイライト化評価	2
2.2	相対湿度制御下におけるX線回折分析によるイライト化評価	3
2.3	Greene-Kelly testによる評価	17
2.4	走査型電子顕微鏡観察によるイライト化評価	20
2.4.1	結晶形態観察	20
2.4.2	粒子観察	20
3	天然における事例	22
3.1	熱水変質作用による事例	26
3.1.1	目的	26
3.1.2	地質概要	26
3.1.3	試料	31
3.1.4	村上セリサイト鉱山周辺の変質	34
3.1.5	二種類のスメクタイトの鉱物学的比較	40
3.1.6	変質帯の形成過程のまとめ	57
3.2	続成作用による事例	64
3.2.1	試料および試料採集地	64
3.2.2	Greene-Kelly testと応用	70
3.2.2.1	グリセロール処理	70
3.2.2.2	混合層構造の変化	74
3.2.2.3	成分層の割合の変化	82
3.2.2.4	エチレングリコール処理	91
3.2.3	走査型電子顕微鏡観察	98
3.2.3.1	イライト化に伴う形態変化	98

3. 2. 3. 2	イライト化に伴う突起物の長さの変化	111
3. 2. 3. 3	イライト化に伴う粒径変化	114
3. 2. 3. 4	イライト化に伴う粒子扁平率の変化	114
3. 2. 4	変換プロセスの検討	117
4	合成実験からのアプローチ	129
4. 1	はじめに	129
4. 2	実験	129
4. 2. 1	試験概要	129
4. 2. 2	試験基準	130
4. 3	結果	131
4. 3. 1	1 kb	131
4. 3. 2	定圧	139
4. 4	検討	150
5	引用文献	152

1 はじめに

放射性廃棄物の地層処分において緩衝材として使用されるベントナイトは、スメクタイト鉱物を主成分とするものである。スメクタイトは、地殻の中で熱水または続成作用によってイライトに変質していくことが知られている。したがって、緩衝材としてのベントナイトも、地層処分したあと、イライト化する可能性がある。スメクタイトのイライト化は、緩衝材としてのベントナイトの膨張特性を失ってしまう。

そこで本研究は、地殻中に存在するスメクタイトのイライト化変換プロセスを天然事例の結晶化学的解析からアプローチしようとしたものである。

本文は第2章で天然におけるイライト化の新しい評価方法を示す。

第3章では、天然事例として、まず、熱水変質作用で生成されたセリサイト鉱山周辺の変質帯のイライト化プロセスをとりあげた。次に、2番目の天然事例として、続成作用によるイライト化変換プロセスをとりあげた。

第4章では、スメクタイトのイライト化の合成実験を行った結果について示す。特に今回、天然事例に近い温度、化学条件による長時間の実験を試み、室内実験においてスメクタイト→イライト反応プロセスを結晶化学的方法により追試した。

以上のように、本論文においてはまず解析方法を提案し、それに基づき、天然事例におけるイライト化プロセスの特徴を検討した。さらに、合成実験により温度、化学条件を制限し、そのプロセスの特徴を解析した。その結果をここに報告する。

2 実験方法のまとめ

本章ではイライト化の定量に関する種々の方法についてまとめた。X線回折法を中心とした方法や走査電子顕微鏡の形態観察による方法についても述べた。ここで新たに相対湿度制御下でのXRDよりイライト化を定量する方法を提案する。また、Greene-Kelly testでは通常有機溶媒としてグリセロールが用いられるが、それをエチレングリコールに代えた実験を試みることにより、詳細なスメクタイトの結晶化学的なデータが得られることがわかった。

以下に、イライト化の評価に関する種々の方法について詳細を述べる。

2. 1 エチレングリコール飽和試料のX線回折分析によるイライト化評価

エチレングリコール処理は蒸気法(vapour method)により行なう。以下にその方法を示す。

- (1) 試料をスライドガラス上に塗布し、定方位試料とする。
- (2) 定方位試料を室温で風乾した後、エチレングリコールを入れた密閉容器の中に入れる。
- (3) 容器の中をエチレングリコール飽和状態にするために、6時間60℃に保つ。
- (4) X線回折分析を行う。

スメクタイトに対してエチレングリコール処理を行った場合、層間にエチレングリコール複合体が形成され、X線回折分析を行うと 5.1° (2θ ; Cu K α)に反射を示すことが知られている。そこで、エチレングリコール処理を行う際に、実験試料とともに標準試料としてスメクタイトを用い、標準試料がエチレングリコール処理後のX線回折分析で 5.1° (2θ ; Cu K α)に反射を示すことで、実験試料のエチレングリコール飽和が完全であることを確認した。

このように処理されたエチレングリコール飽和試料のX線回折パターンを用いて、渡辺(1981)の方法により、イライト/スメクタイト混合層鉱物中のスメクタ

イト層の割合および混合層構造を求めることが出来る。

図2-1にエチレングリコール処理後のX線回折パターンの例を示す。まず、図2-1において、 $5 \sim 8^\circ$ (2θ ; Cu K α)の反射を l_1 、 $9 \sim 11^\circ$ (2θ ; Cu K α)の反射を l_2 、 $16 \sim 18^\circ$ (2θ ; Cu K α)の反射を l_3 とする。渡辺(1981)の方法とは、この l_1 と l_2 の差を $\Delta 2\theta_1$ 、 l_2 と l_3 の差を $\Delta 2\theta_2$ とし、それぞれの値を渡辺(1981)の判定図(図2-2)にプロットすることにより、各試料のイライト/スメクタイト混合層鉱物中のスメクタイト層の割合および混合層構造を求めるものである。

2. 2 相対湿度制御下におけるX線回折分析による評価

相対湿度制御下でX線回折分析方法を以下に示す。

- (1) 未処理試料をスライドガラス上に塗布し、室温で風乾して定方位試料とする。
- (2) 相対湿度80%に制御した試料室に5分以上放置する。
- (3) $2 \sim 10^\circ$ (2θ ; Cu K α)のX線回折分析を3回繰り返して行い、001反射の位置と強度が一定であることにより平衡状態になったことを確認する。
- (4) X線回折分析を行う。

相対湿度の制御には、X線回折用相対湿度制御装置(Relative humidity Control system for X-ray diffractometer:ReCX)を用いた。この装置は、渡辺・佐藤(1988)により開発されたものであり、簡単に正確な相対湿度制御を行うことができる。温度は 25°C で $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 、湿度は $\pm 3\%$ 以内に制御可能である。

本研究では、渡辺(1981)の判別法の併用法として、新たに相対湿度80%制下でのX線回折パターンを利用したスメクタイト層の割合、混合層構造の判定法を開発した。

一般に天然で産するイライト/スメクタイト混合層鉱物の層間陽イオンは、NaあるいはCaであることが知られている。この2つの層間陽イオン種の相違によるスメクタイト層の挙動の違いについては、岩崎(1979)、Iwasaki and Watanabe(1988)により、相対湿度40%制御下のX線回折分析により判別が可能

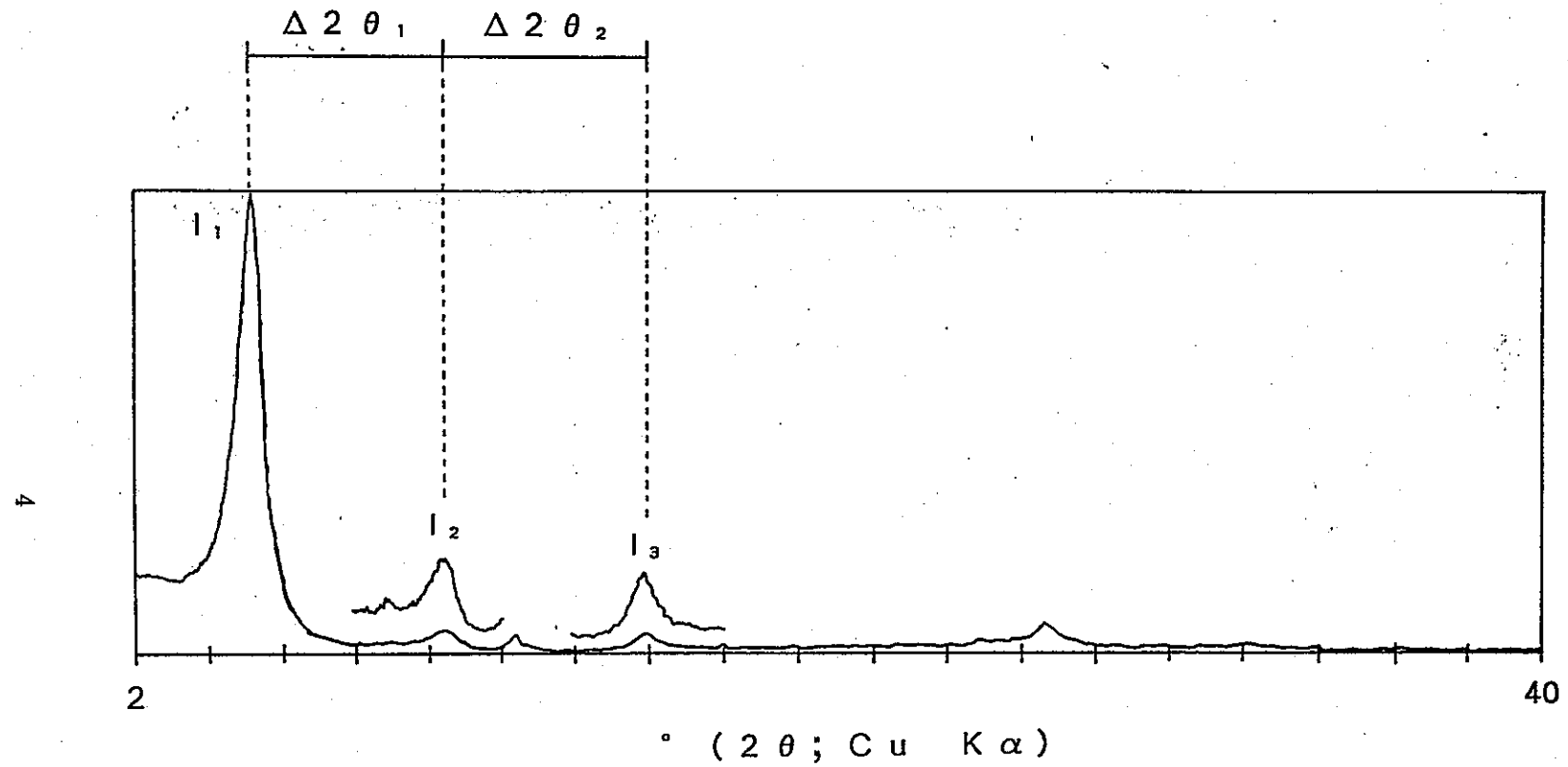


図2-1 イライト/スメクタイト混合層鉱物のX線回折パターン

$l_1 = 5 \sim 8^\circ (2\theta; \text{Cu K}\alpha)$, $l_2 = 9 \sim 11^\circ (2\theta; \text{Cu K}\alpha)$,

$l_3 = 16 \sim 18^\circ (2\theta; \text{Cu K}\alpha)$, $\Delta 2\theta_1 = l_2 - l_1$, $\Delta 2\theta_2 = l_3 - l_2$

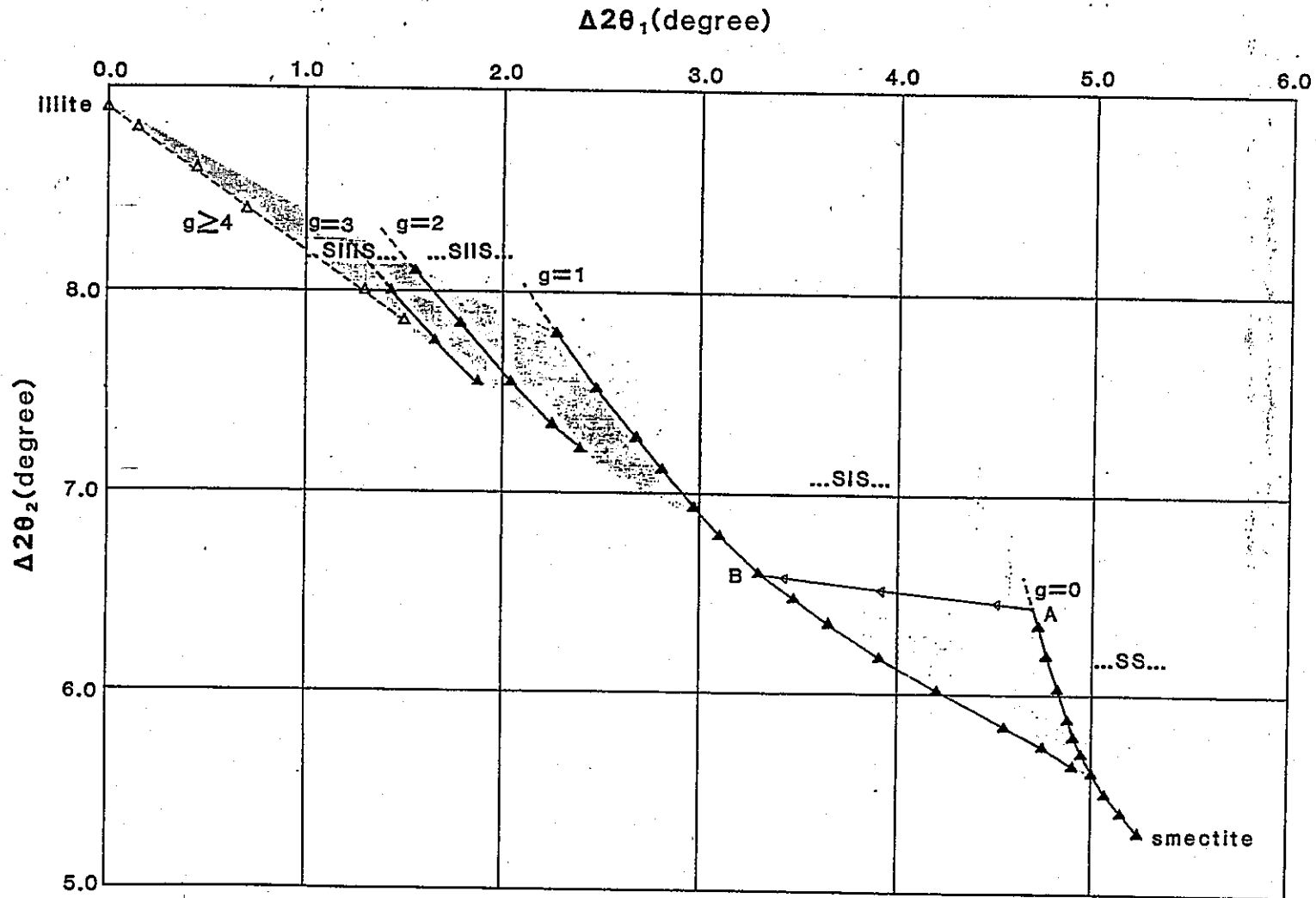


図2-2 イライト/スメクタイト混合層鉱物の混合層構造の判定図

(渡辺, 1986による)

$l_1 = 5 \sim 8^\circ$ ($2\theta; \text{Cu K}\alpha$), $l_2 = 9 \sim 11^\circ$ ($2\theta; \text{Cu K}\alpha$),

$l_3 = 16 \sim 18^\circ$ ($2\theta; \text{Cu K}\alpha$), $\Delta 2\theta_1 = l_2 - l_1$, $\Delta 2\theta_2 = l_3 - l_2$

であることが明らかにされた。さらに、Watanabe and Sato(1988)により、0～100%相対湿度制御下におけるスメクタイト (Na型、Ca型、K型) の底面間隔の変化について詳細な研究が成され、相対湿度80%制御下においてNa型とCa型が同様の底面間隔を示すことが明らかにされた (図2-3)。本研究では、この性質を利用し、相対湿度80%制御下で実験を行うことにより、試料の層間陽イオン種の相違に関わらず、未処理試料を用いて実験を行うことができるという利点を得た。判定の方法は、相対湿度80%制御下において測定したX線回折パターンを用いて、渡辺(1981)の方法と同様に行う。

判定図作成のため、混合層鉱物の基本層をスメクタイト層 (15.6Å) とイライト層 (10.0Å) に設定し、様々な成分層の割合、混合層構造を仮定し、理論的回折線プロファイルの計算を行った。計算の方法は、Kakinoki and Komura(1952、1954)に従った。計算に用いたそれぞれの継続確率を表2-1 ($g = 0$)、2-2 ($g = 1$)、2-3 ($g = 2$) に示す。

まず、 $5 \sim 9^\circ$ (2θ ; Cu K α)の反射を l_1 、 18° (2θ ; Cu K α)付近の反射を l_2 、 28° (2θ ; Cu K α)付近の反射を l_3 とする (図2-4)。スメクタイト層の割合の変化に対するそれぞれの反射の位置の変化を図2-5に示す。スメクタイト層の割合の変化に対し、それぞれの反射の位置が一定方向に変化している。この性質を利用し、渡辺(1981)の方法と同様、図2-4における l_1 と l_2 の差を $\Delta 2\theta_1$ 、 l_2 と l_3 の差を $\Delta 2\theta_2$ とし、判定図を作成した (図2-6)。各試料の $\Delta 2\theta_1$ と $\Delta 2\theta_2$ の値をこの判定図にプロットすることにより、スメクタイト層の割合、混合層構造を求めた (図2-7)。特に、 l_1 の反射に着目すると (図2-8)、構造の相違により反射の位置が著しく変化するため、構造の判定に非常に有効である。

また、この他に以下のような利点があげられる (図2-9)。

- (1) 使用する反射の位置と他の不純物の反射の位置に重なりが少ない。
- (2) 比較的、反射強度が強い。

この方法を渡辺(1981)の判別法と併用することにより、より確実なスメクタイト層の割合および混合層構造の決定が可能となった。

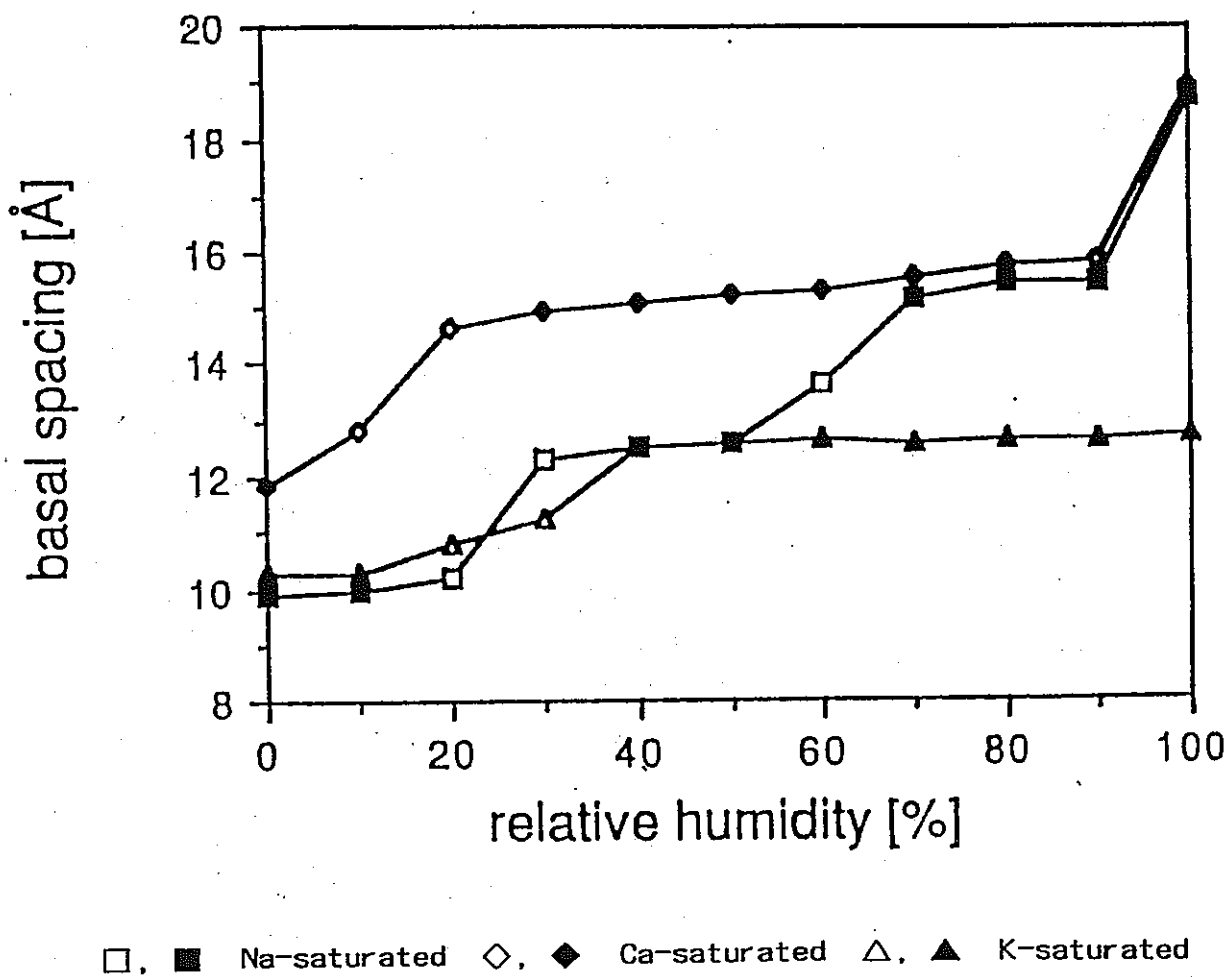


図2-3 相対湿度の変化に伴うスメクタイト層の底面間隔の変化
(Watanabe and Sato, 1988による)

表2-1 $g = 0$ の場合の各成分層の割合に対する継続確率

W _i	W _s	P _{ii}	P _{is}	P _{si}	P _{ss}
0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
0.45	0.55	0.45	0.55	0.45	0.55
0.40	0.60	0.40	0.60	0.40	0.60
0.35	0.65	0.35	0.65	0.35	0.65
0.30	0.70	0.30	0.70	0.30	0.70
0.25	0.75	0.25	0.75	0.25	0.75
0.20	0.80	0.20	0.80	0.20	0.80
0.15	0.85	0.15	0.85	0.15	0.85
0.10	0.90	0.10	0.90	0.10	0.90
0.05	0.95	0.05	0.95	0.05	0.95

W : 存在確率

P : 継続確率

i : イライト

s : スメクタイト

表2-2 $g = 1$ の場合の各成分層の割合に対する継続確率

Wi	Ws	Pii	Pis	Psi	Pss
1.00	0.00	1.000	0.000	1.000	0.000
0.95	0.05	0.947	0.053	1.000	0.000
0.90	0.10	0.889	0.111	1.000	0.000
0.85	0.15	0.824	0.176	1.000	0.000
0.80	0.20	0.750	0.250	1.000	0.000
0.75	0.25	0.667	0.333	1.000	0.000
0.70	0.30	0.571	0.429	1.000	0.000
0.65	0.35	0.462	0.538	1.000	0.000
0.60	0.40	0.333	0.667	1.000	0.000
0.55	0.45	0.182	0.818	1.000	0.000
0.50	0.50	0.000	1.000	1.000	0.000

W : 存在確率

P : 継続確率

i : イライト

s : スメクタイト

表2-3 $g = 2$ の場合の各成分層の割合に対する継続確率

Wi	Ws	P _{AA}	P _{AD}	P _{BA}	P _{CB}	P _{DB}
1.00	0.00	1.000	0.000	1.000	1.000	1.000
0.95	0.05	0.944	0.056	1.000	1.000	1.000
0.90	0.10	0.875	0.125	1.000	1.000	1.000
0.85	0.15	0.786	0.214	1.000	1.000	1.000
0.80	0.20	0.667	0.333	1.000	1.000	1.000
0.75	0.25	0.500	0.500	1.000	1.000	1.000
0.70	0.30	0.250	0.750	1.000	1.000	1.000
0.67	0.33	0.000	1.000	1.000	1.000	1.000

W : 存在確率

P : 継続確率

i : イライト

s : スメクタイト

A : ii B : is C : si D : ss

※ $P_{AB} = P_{AC} = P_{BB} = P_{BC} = P_{BD} = P_{CA} = P_{CC} = P_{CD} = P_{DA} = P_{DC} = P_{DD} = 0$

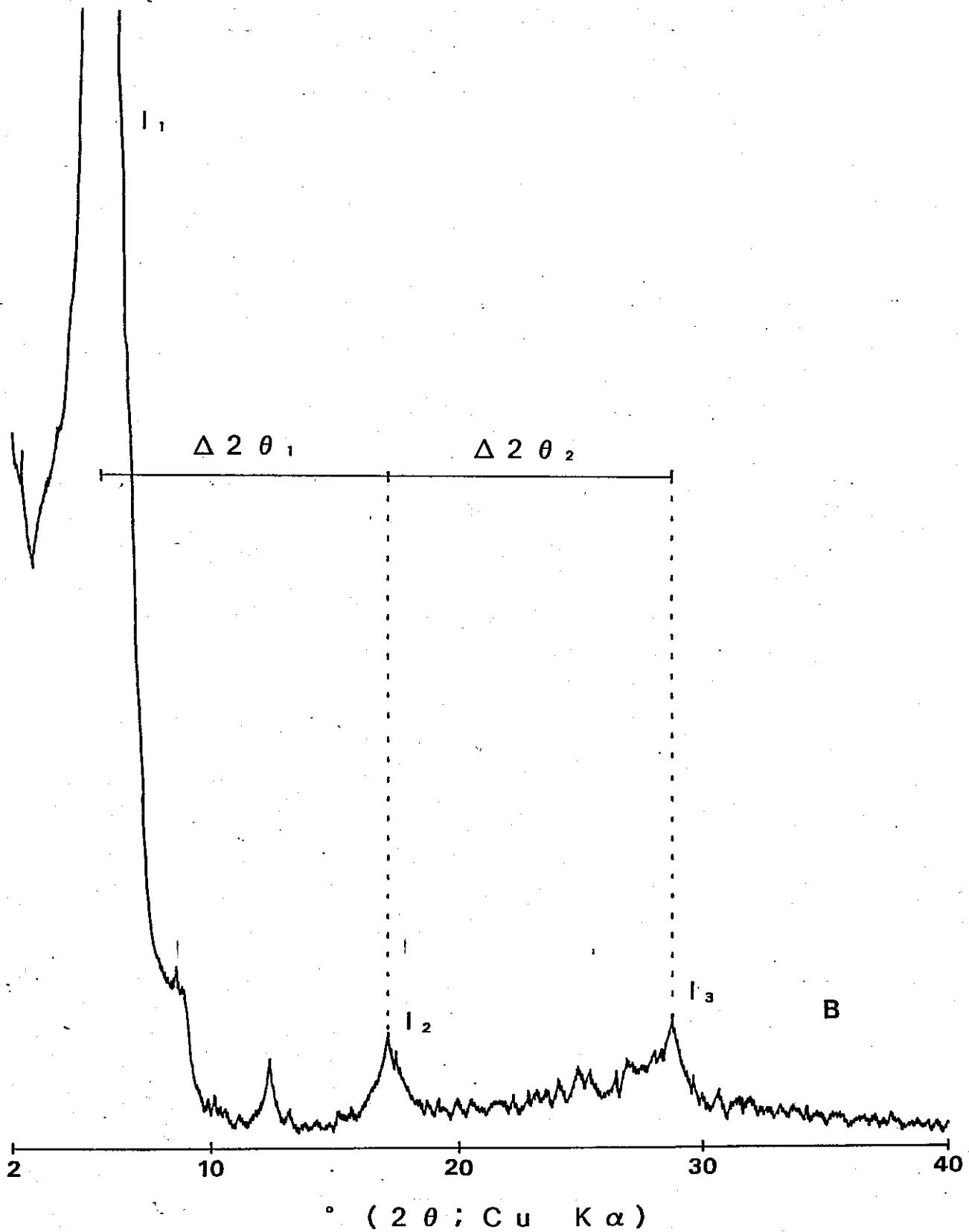


図2-4 相対湿度80%制御下におけるX線回折パターン

$$I_1 = 5 \sim 9^\circ (2\theta; \text{Cu K}\alpha), \quad I_2 = 18^\circ (2\theta; \text{Cu K}\alpha)$$

$$I_3 = 28^\circ (2\theta; \text{Cu K}\alpha), \quad \Delta 2\theta_1 = I_2 - I_1, \quad \Delta 2\theta_2 = I_3 - I_2$$

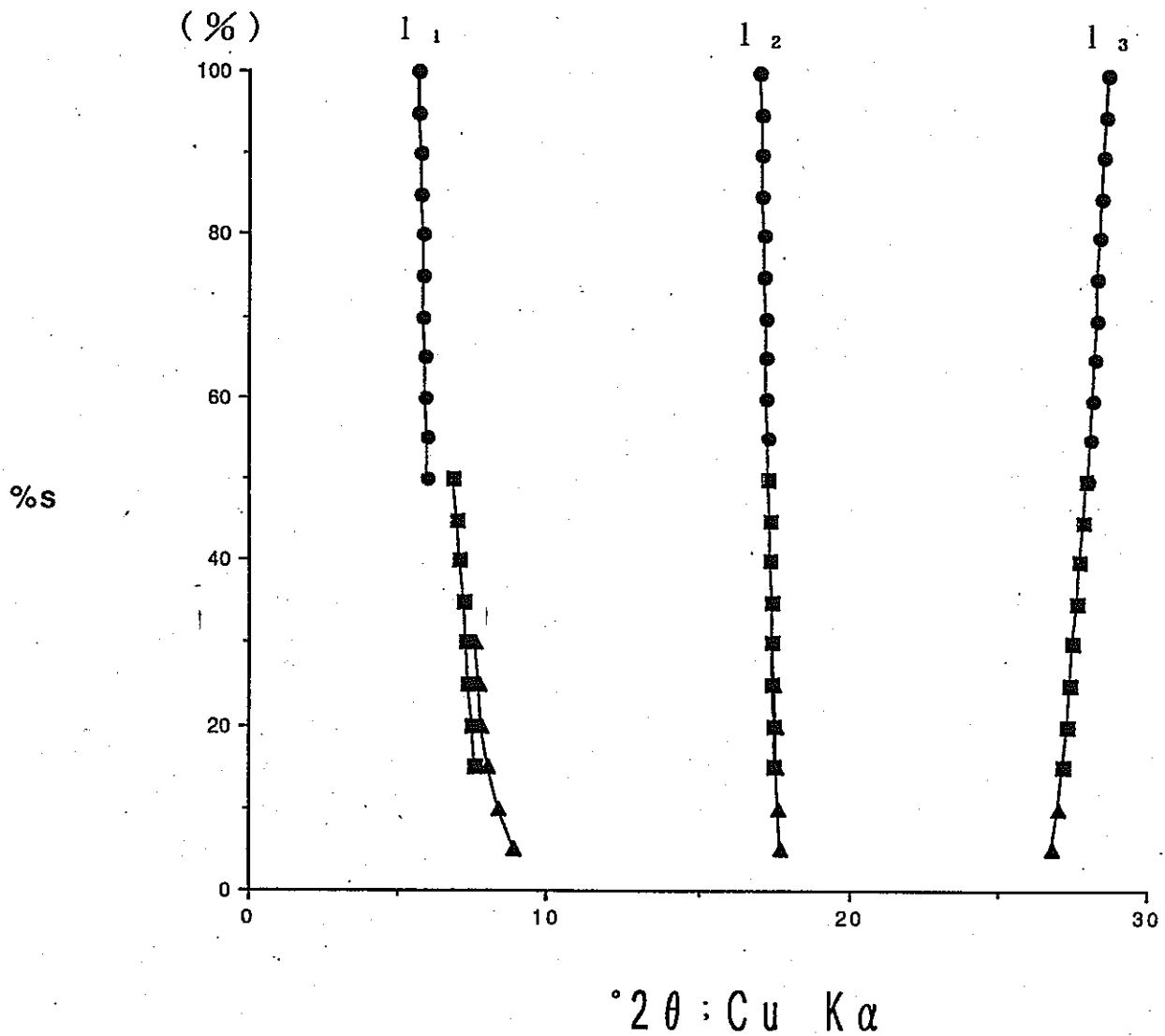


図2-5 スメクタイト層の割合の変化に伴う l_1 , l_2 , l_3 の変化
 $l_1 = 5 \sim 9^\circ$ ($2\theta; Cu K\alpha$), $l_2 = 18^\circ$ ($2\theta; Cu K\alpha$) 付近,
 $l_3 = 28^\circ$ ($2\theta; Cu K\alpha$) 付近 (相対湿度80%制御下における測定)

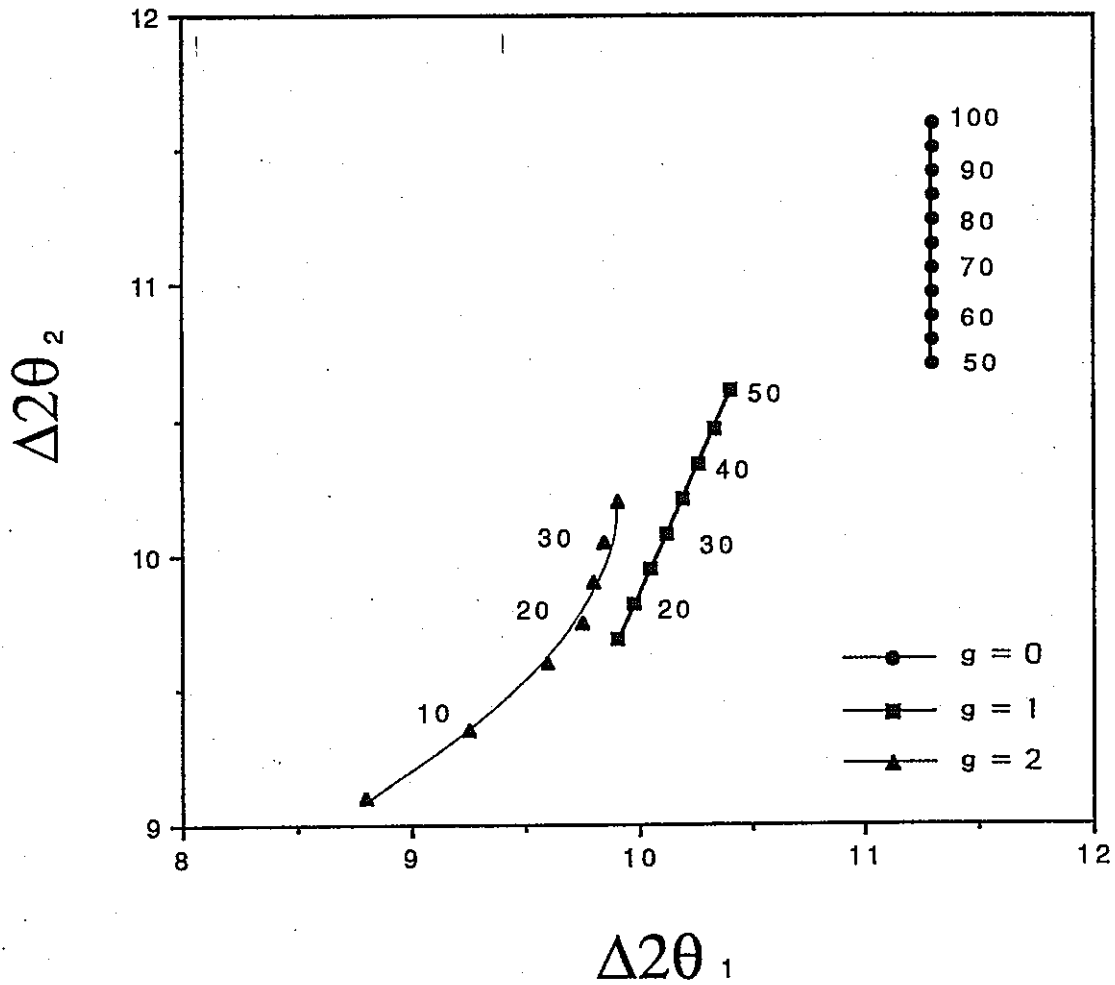


図2-6 相対湿度80%制御下におけるX線回折パターンを用いた
イライト/スメクタイト混合層鉱物の混合層構造の判定図

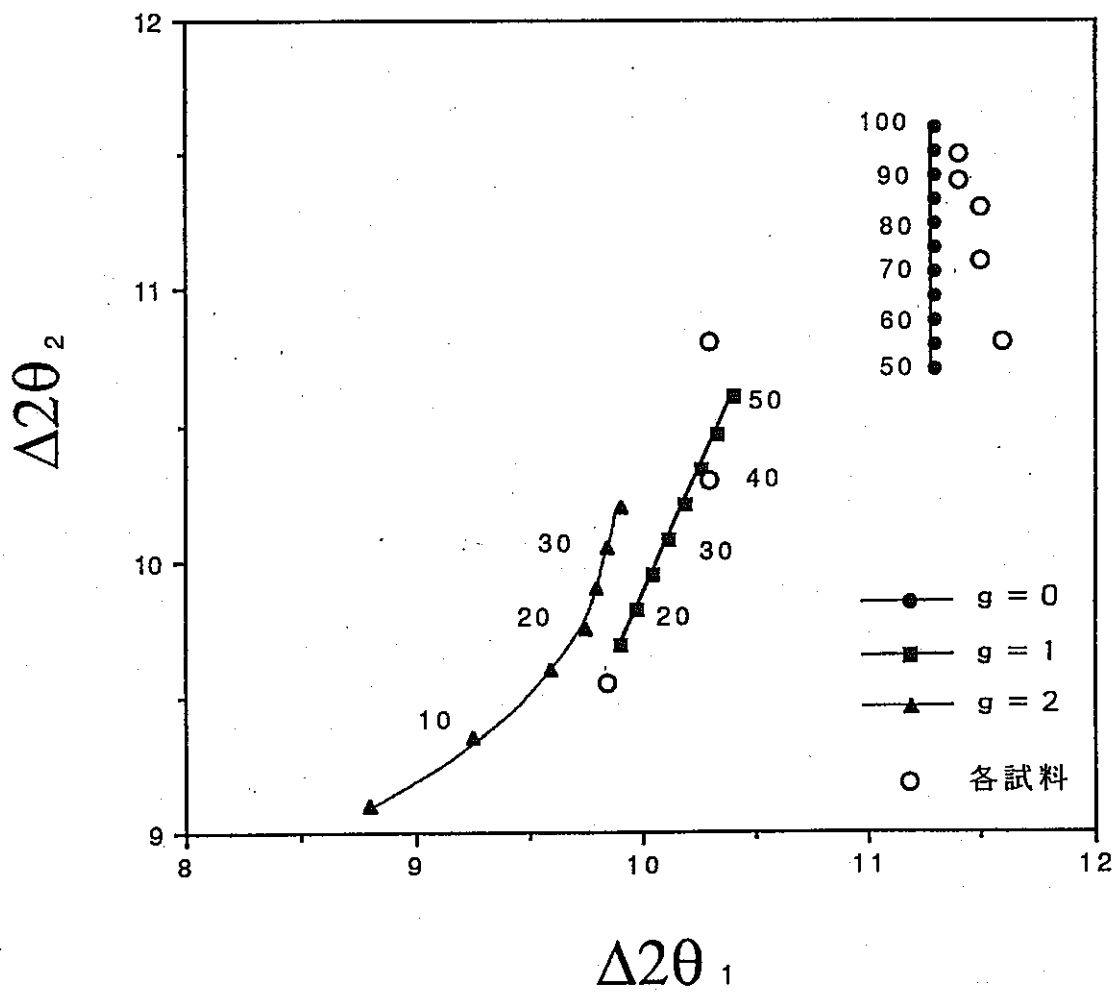


図2-7 各試料の判定図へのプロット例

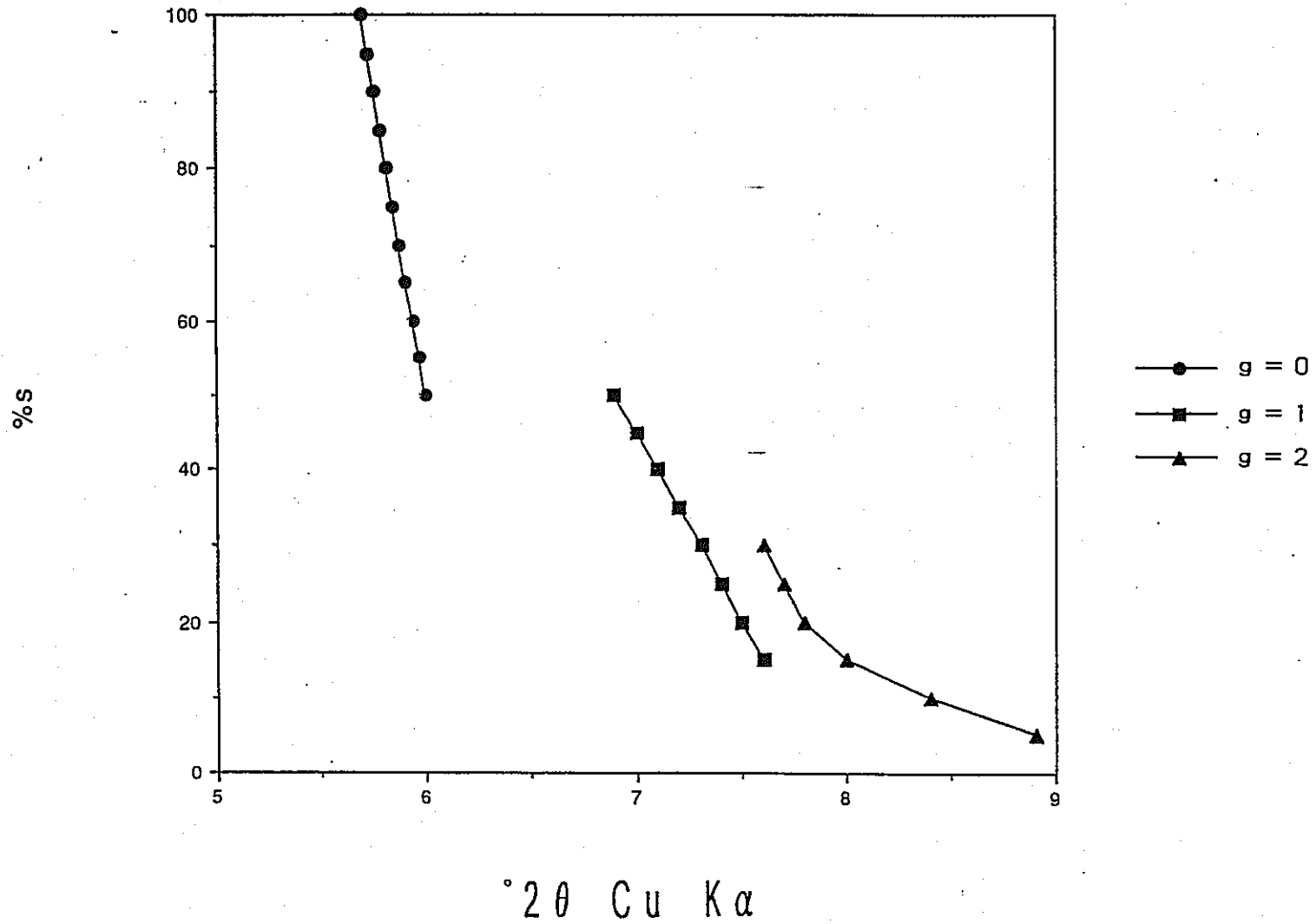


図2-8 スメクタイト層の割合および構造の変化に伴う l_1 の変化

$l_1 = 5 \sim 9^\circ$ (2θ ; Cu K α), (相対湿度80%制御下による測定)

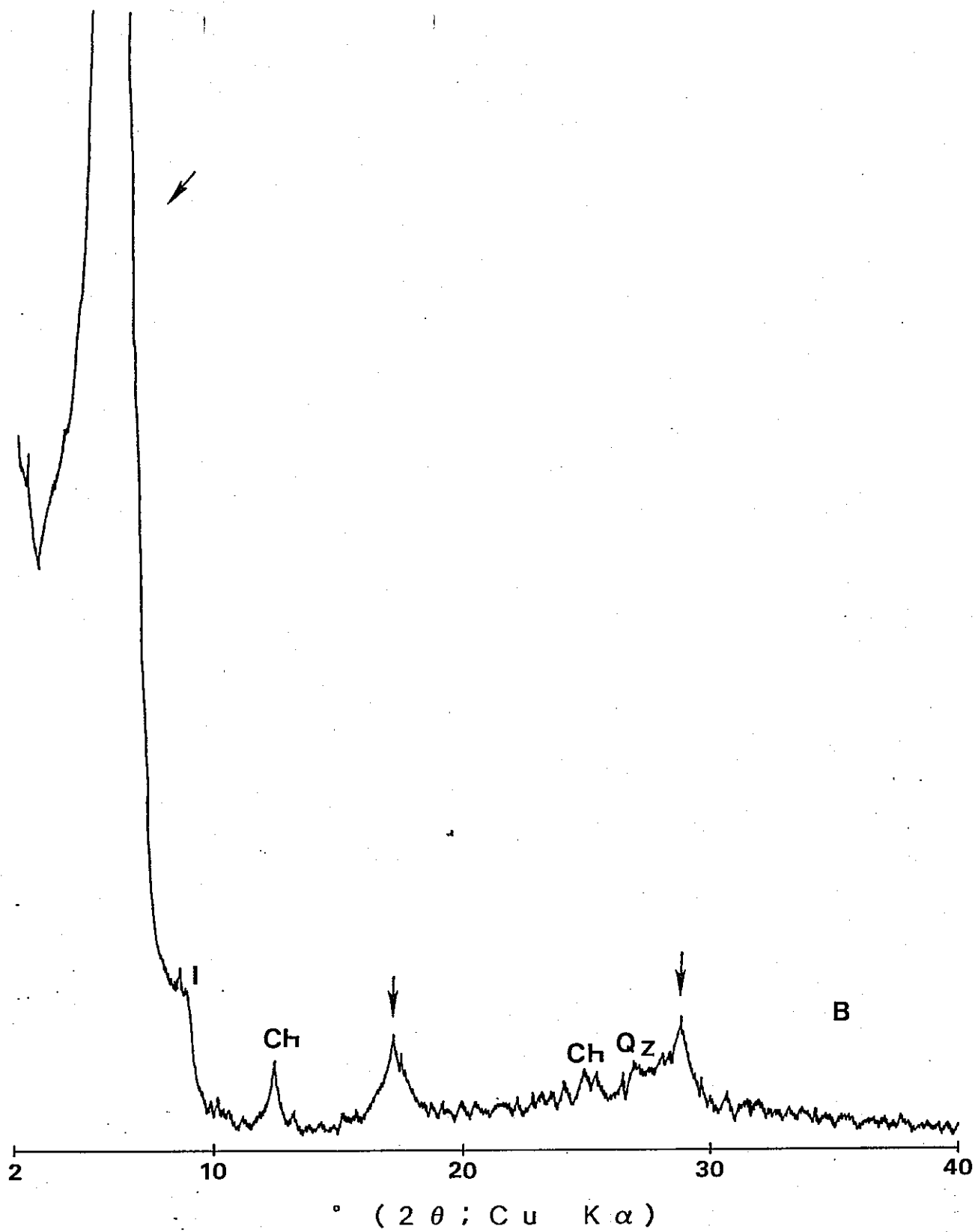


図2-9 相対湿度80%制御下におけるX線回折パターン

I : イライト Ch : クロライト Qz : 石英

2. 3 Greene-Kelly testによる評価

スメクタイト層は、電荷位置の違いにより、四面体置換型スメクタイト層と八面体置換型スメクタイト層に区別することができる。この2つのタイプのスメクタイト層を、各処理後のX線回折パターンより判別する方法がGreene-Kelly test (Greene-Kelly、1953)である。以下にその方法を示す(図2-10)。

(1) Li飽和处理試料を準備する。この段階では、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層とも層間にLiイオンと水分子層含んでいる(図2-11a)。

(2) 試料をSiガラスに塗布し、室温で風乾し、定方位試料とする。この定方位試料に対して、250°Cで12時間加熱を行う。この段階において、八面体置換型スメクタイト層の場合、八面体部分に電荷をもつため、その空位にLiイオンが入り込み、電荷を中和する。これをHofman-Klemen効果(Hoffman and Klemen、1950)という。しかし、四面体置換型スメクタイト層の場合には、八面体部分に空位をもつが電荷がないためLiイオンは移動できず、そのまま層間に残る。つまり、四面体置換型スメクタイト層の部分の層間にはLiイオンが残っており、八面体置換型スメクタイト層の層間には何も残っていないことになる(図2-11b)。

(3) その後、グリセロール蒸気を105°Cで12時間、飽和状態にする。この段階では、四面体置換型スメクタイト層の場合には層間にLiイオンが残っているため、グリセロールと溶媒和し、再び膨張する。しかし、八面体置換型スメクタイト層の場合には、層間にLiイオンが存在しないために、グリセロール飽和状態でも再膨張しない(図2-11c)。

(4) X線回折分析を行う。(3)のグリセロール飽和状態の試料に対してX線回折分析を行うと、グリセロールと溶媒和し、再膨張した四面体置換型スメクタイト層の部分は17.7 Åの反射を示し、再膨張しない

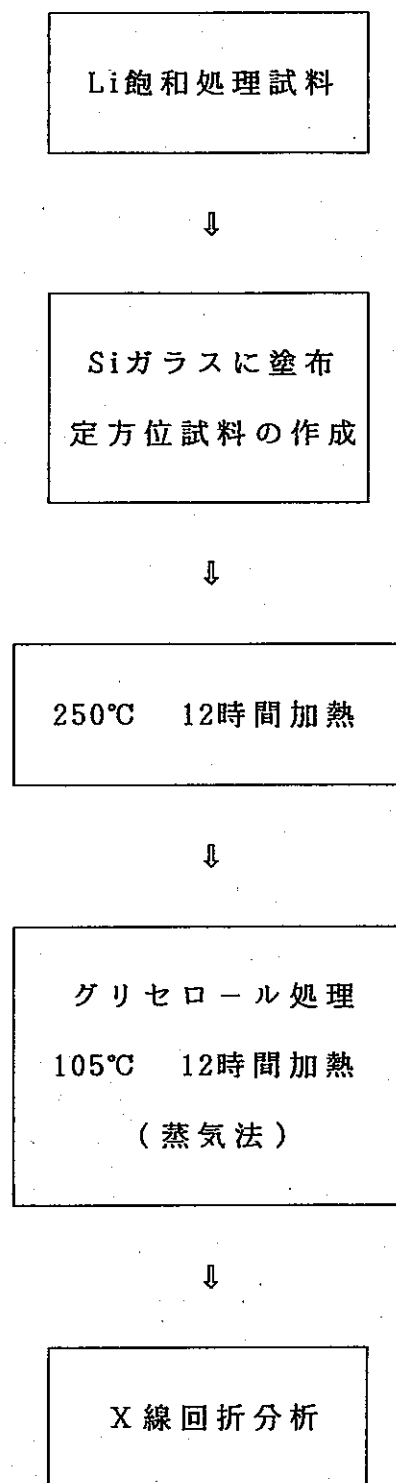
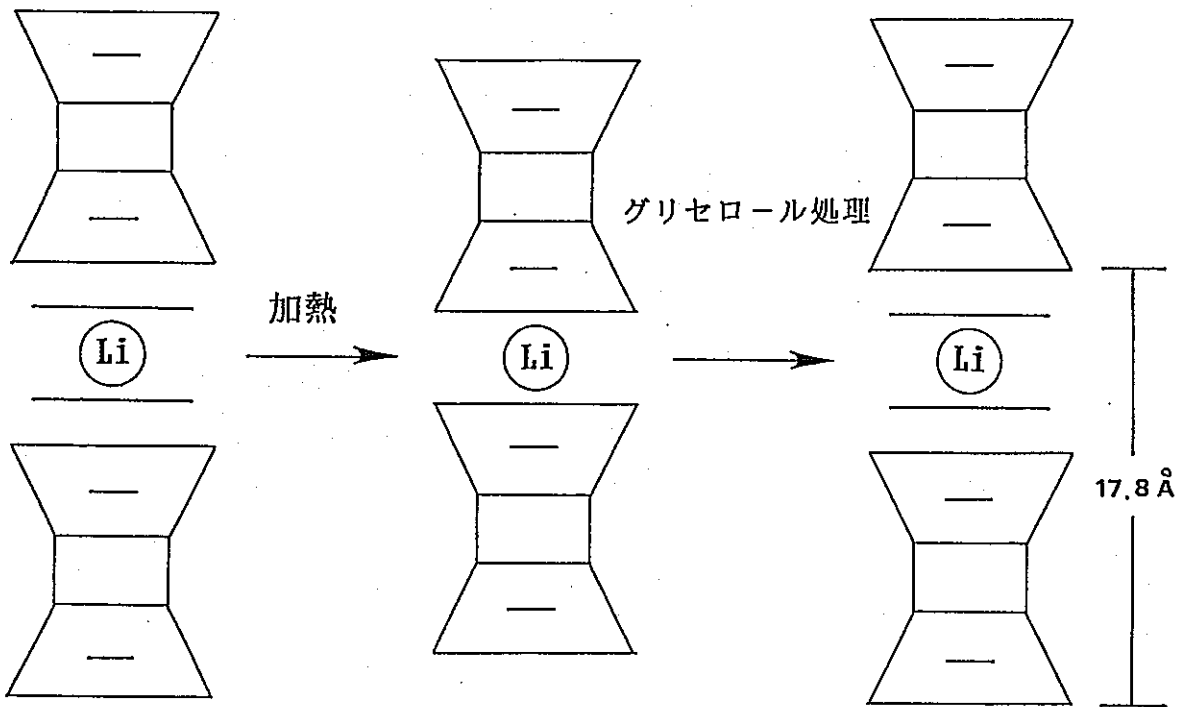


図2-10 Greene-Kelly testの方法

四面体置換型スメクタイト層



八面体置換型スメクタイト層

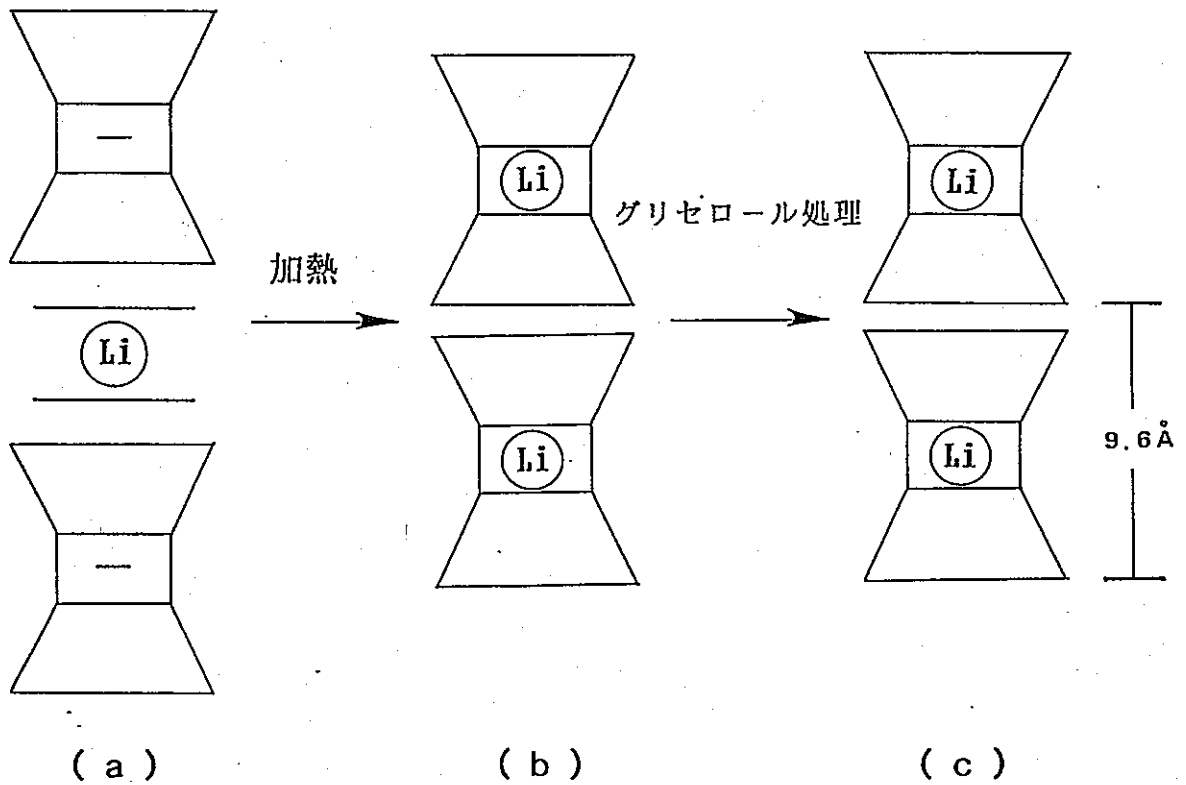


図2-11 Greene-Kelly testに伴う四面体置換型スメクタイト層と八面体置換型スメクタイト層の構造変化の模式図

八面体置換型スメクタイト層の部分は9.6Åの反射を示す。

この底面反射の違いによって、四面体置換型スメクタイト層と八面体置換型スメクタイト層を区別することができる。

今回、後に述べるようにグリセロールの代わりにエチレングリコール飽和による方法を検討した。これによれば、グリセロールより高い分極率を持つエチレングリコールではより低い層電荷をもつものも評価できることが期待される。詳細は3.2.2の「Greene-Kelly testと応用」で述べる。

2.4 走査型電子顕微鏡観察によるイライト化評価

走査型電子顕微鏡を用いて試料の結晶形態および粒径の観察、測定を行った。測定に用いた装置は、JEOL JSM-T100である。以下にその方法を述べる。

2.4.1 結晶形態観察

結晶形態観察には、全岩試料を用いた。

- (1) 全岩試料を割り、新鮮な面をだす。
- (2) その試料を試料台に接着する。
- (3) 試料表面を金でコーティングする(1200v、5mA、8min)。
- (4) 走査型電子顕微鏡下で観察を行う。

2.4.2 粒子観察

粒子観察には、粘土部分($< 2 \mu\text{m}$)を用いた。試料は、走査型電子顕微鏡下において、1枚1枚の粒子がバラバラに観察できる程度の懸濁液にして用いた。

- (1) スライドガラスをカーボン両面テープを用いて、試料台に接着する。
- (2) スライドガラス上に試料を塗布し、風乾する。
- (3) 金でコーティングする(1200v、5mA、8min)。
- (4) 走査型電子顕微鏡下で観察を行う。

また、観察された写真より、各粒子の外接楕円の長径、短径を測定し、平均

粒径および扁平率を求めた。

3 天然における事例

スメクタイトは、天然において続成作用や熱水変質作用により温度・圧力の影響を受け、部分的にイライト化が進行し、イライト/スメクタイト混合層鉱物を経て、イライトへと連続的に変化する事例がよく知られている。しかし、イライト化には、温度、圧力の他に、溶液の組成や滞留時間、岩石の透水性等の様々な因子が影響し（井上、1991a）、その変換メカニズムが明らかとなっていない。

スメクタイト→イライト変換メカニズムについては、Hower et al.(1976)に始まり、これまでに数多くの研究がなされおり、井上(1986、1990、1991b)によってまとめられている。しかし、研究者により支持するメカニズムが様々であり、現在でも定説となるものはない。これらのメカニズムは次のような3つのタイプに大別される。

- (1) Hower et al.(1976)により提唱された固相転移メカニズム (Solid-State Transformation、 SST)。これは、スメクタイトが元の骨格を残したまま、層間陽イオンの交換と固定により、イライト化が進行するという反応メカニズムである。
- (2) Nadeau et al.(1985)により提唱されたネオフォーメーションメカニズム (neof ormation)。これは、スメクタイトがイライト化する際に、一旦溶解し、再結晶するというメカニズムである。
- (3) スメクタイト→イライト変換過程において、前半段階は、後半段階はイライト化が進行するメカニズム。これは、Altaner(1989)により分類されたものであり、(1)と(2)の境は、堆積岩の成因により異なるとした。その後、Inoue and Watanabe(1989)は、その境が続成作用の場合は30% S (イライト/スメクタイト混合層鉱物中のスメクタイト層の割合)、熱水変質作用の場合は50% Sであることを示した。

現在は(3)のメカニズムが最も有力であるとされている。

これまでの研究をまとめたものを表3-1に示す。

Hower et al.(1976)は、X線回折分析および化学分析を行い、イライト化に伴う鉱物組成の変化と化学組成の変化から、(1)の固相転移メカニズムを支持する反応式を示した。また、Aronson and Hower(1976)は、全岩試料のK-Ar代測定を行い、古い時代の放射性Arが残存していることからの固相転移メカニズムを支持している。

Eberl and Hower(1977)を初めとし、Eberl (1978a, 1978b)、Boles and Franks(1979)、Lahann and Roberson(1980)、Roberson and Lahann(1981)、Pollastro(1985)は、反応に必要なものを供給するために一部のスメクタイトの溶解を伴うものの、基本的には(1)の固相転移メカニズムを支持している。

これに対して、Nadeau et al.(1985)は、TEM観察を行い、イライト化に伴い、イライト/スメクタイト混合層鉱物の粒径が大きくなっていることから(2)のメカニズムを支持している。

Keller et al.(1986)はイライト化に伴い形態が変化すること、また、Whitney and Northrop(1988)は酸素同位体組成が途中から変化することから、この変化の段階で溶解が起こっていることを示している。

Inoue et al.(1987)による形態変化の観察の結果、Pollastro(1985)、Keller et al.(1986)と同様、イライト化に伴う形態変化が観察され、変化の前後において別の反応によりイライト化が進行していることを支持した。また、Inoue et al.(1988)は、イライト化の後半段階の試料を用いて、イライト/スメクタイト混合層鉱物粒子の粗大化を観察し、この段階のメカニズムが(2)のネオフォーメーションメカニズムによるものであるとした。

このように、研究者による意見の相違がみられる原因として、次のようなことが考えられる。

- (1) 成因の異なった試料を用いている。
- (2) イライト化の進行段階の異なった試料を用いている。

表3-1 研究史

研究者	年代	メカニズム	試料	%S	実験	証拠
Hower et al.	1976	(1)	泥岩	80~20%	X線回折分析 化学分析	鉱物組成の変化+化学組成の変化 →反応式
Aronson and Hower	1976	(1)	頁岩	80~20%	K-Ar年代測定	古い時代の放射性Arの残存
Eberl and Hower	1977	※	熱水合成		X線回折分析	鉱物組成の変化
Eberl	1978a	※	熱水合成		X線回折分析	鉱物組成の変化
Eberl	1978b	※	熱水合成		X線回折分析	鉱物組成の変化
Boles and Franks	1979	※	砂岩 泥岩	65~5% (84~17%)	X線回折分析 マイクロプロブ	鉱物組成の変化+化学組成の変化 (+Hower et al.のデータ)→反応式
Lahann and Roberson	1980	※	熱水合成		化学分析	化学組成の変化
Roberson and Lahann	1981	※	熱水合成		X線回折分析	反応の活性化エネルギー
Nadeau et al.	1985	(2)	ベントナイト	70~0%	SEM TEM	粒径の変化(粒子の厚さの増加)
Pollastro	1985	※	砂岩 泥岩	100~0%	SEM	形態の変化(flake→fillament→plate)
Keller et al.	1986	※	ベントナイト 熱水変質火山岩	90~0%	SEM	形態の変化(flake→fillament→plate)
Inoue et al.	1987	※	熱水変質	100~0%	TEM	形態の変化(葉片状→短冊状, 板状)
Inoue et al.	1988	※	熱水変質	55~0%	TEM	I/S粒子の粗大化
Whitney and Northrop	1988	※	ベントナイト(熱変質)	100~0%	化学分析	酸素同位体組成の変化
Inoue and Watanabe	1989	(3)	熱水変質 ベントナイト	100~0% 60~30%	IR	構造変化が顕著でない
Inoue et al.	1990	(3)	ベントナイト	50~30%	TEM	形態, 構造変化が顕著でない

(1)固相転移メカニズム

(2)ネオフォーメーションメカニズム

(3)前半段階: 固相転移メカニズム 後半段階: ネオフォーメーションメカニズム

※一部溶解を伴う固相転移メカニズム

Altaner(1989)は、この前半段階と後半段階のメカニズムの違いを熱水変質作用と続成作用において分類、定義した。また、Inoue and Watanabe(1989)は、(1)を考慮し、試料を成因により区別し、スメクタイト→イライト変換メカニズムの検討を行った。その結果、(3)のメカニズムの前半段階と後半段階の境界が、熱水変質作用の場合には50% S、続成作用の場合には30% Sであることを示した。続成作用については、Inoue et al.(1990)によって、50% S ~ 30% Sの段階においては形態および構造変化が顕著でないことから、(1)の固相転移メカニズムが30% Sまで継続していることを支持した。

しかし、続成作用については、段階的な検討に留まり、100% S ~ 0% Sを通しての検討がなされていない

そこで、ここでは、前半に熱水作用によるスメクタイトのイライト化についての天然事例と後半に続成作用により生成されたとされている試料を用いて、0% S ~ 100% Sを通してのスメクタイト→イライト変換メカニズムを明らかにすることとした。特にスメクタイトのイライト化の初期段階に問題が残されているため、佐藤ら(1990)、藤井(1991MS)、藤井・渡辺(1991)は、イライト化に伴うスメクタイト層の性質の変化に着目し、各段階におけるスメクタイト層の電荷位置の検討を行った。その結果、スメクタイト層の部分が選択的にイライト化することを示すデータを得た。しかし、成分層（イライト層、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層）の割合、混合層構造についてなどの詳細なメカニズムについては検討が行われていない。本章では、天然の二つの事例における詳細なスメクタイト→イライト変換メカニズムの検討を行った。

3. 1 熱水変質作用による事例

3. 1. 1 目的

村上セリサイト鉱山周辺の地質は、黒雲母流紋岩の熱の影響により凝灰岩中のスメクタイトのセリサイト化が観察される地域である。

この地域は、熱水変質により形成されたセリサイト鉱床と、スメクタイト帯、セリサイト／スメクタイト混合層鉱物帯という一連の粘土帯が分布しており

(図3-1)、スメクタイトのセリサイト化が観察される他、明らかに成因の違うスメクタイトも産出している(Kamei et al., 1991a)。

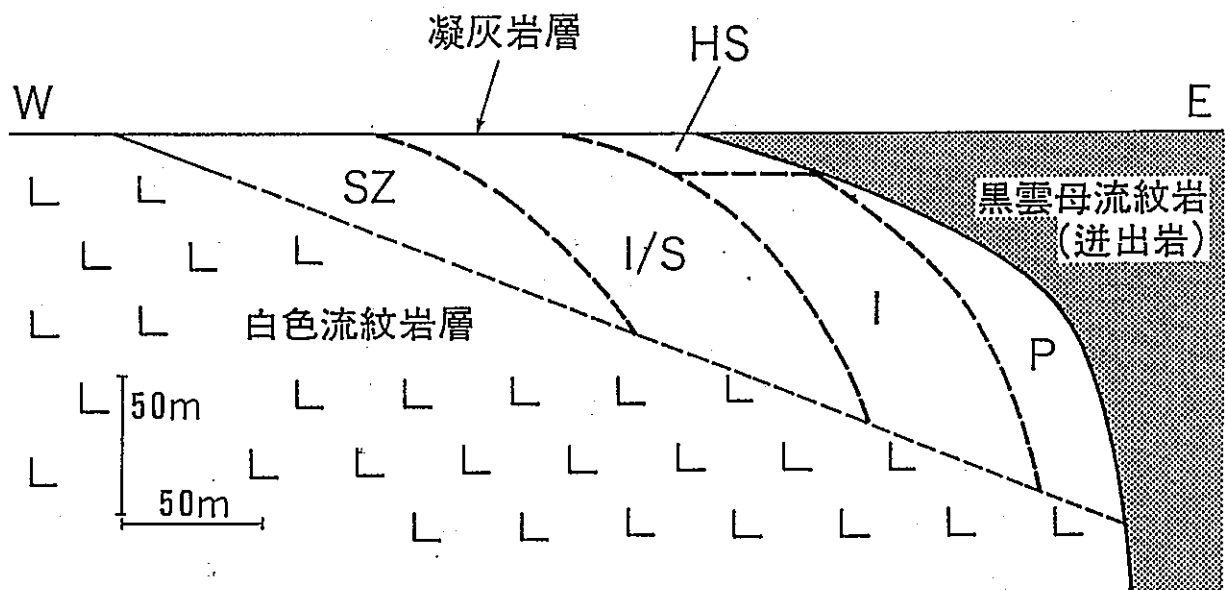
またスメクタイトがセリサイト化した変質条件、特に時間と温度についてはKamei et al.(1991b)で検討されており、それによると海底堆積起源のスメクタイトが200℃～250℃の海水性の熱水により250万年ほどかかってスメクタイト／セリサイト混合層鉱物へと変質しているということが報告されている(表3-2)。このような温度、時間といった定量的な研究は今まで充分にはなされておらず、この点からもこの地域は大変興味深い地域である。

そこで、この地域を研究対象地域とし、Kamei et al.(1991a、b)の研究をふまえながら、X線回折分析(XRD)、相対湿度制御(RH)、Greene-Kelly test、赤外吸収スペクトル分析を用いた粘土鉱物の結晶化学的方法により村上セリサイト鉱山周辺のスメクタイトのイライト化生成過程を詳細に検討した。

3. 1. 2 地質概要

本研究の対象地域は新潟県の北部の村上市郊外、三面川の支流である大須戸川を望む国道7号線沿いに位置する(図3-2)。

この地域の地質は、新第三紀以前の花崗岩類とそれを不整合に覆う葡萄累層、天井山累層および朝日累層に区分されることがKamei et al.(1991a)により報告されている(表3-3)。本調査地域はこれらの地層のうち、葡萄累層、天井山累層および長坂峠流紋岩部層が南北に延びる地溝の中に分布しており、基盤の花崗



- P, パイロフィライト帯 I, セリサイト帯
- HS, 高結晶度のスメクタイト帯
- I/S, セリサイト/スメクタイト混合層帯
- SZ, 低結晶度のスメクタイト帯

図3-1 変質帯と貫入岩の位置関係模式断面図 (Kamei *et. al.*, 1991a 一部改訂)

表3-2 村上セリサイト鉱山周辺の変質帯における
スメクタイトのセリサイト化の変質条件

初成鉱物	堆積性のスメクタイト
環境 熱水の性質 温度	海水性溶液 240 ~ 105℃
時間	2.4×10^6 年
生成鉱物	セリサイト／スメクタイト混合層鉱物 (セリサイト：40%)

(Kamci *et. al.*, 1991b による)

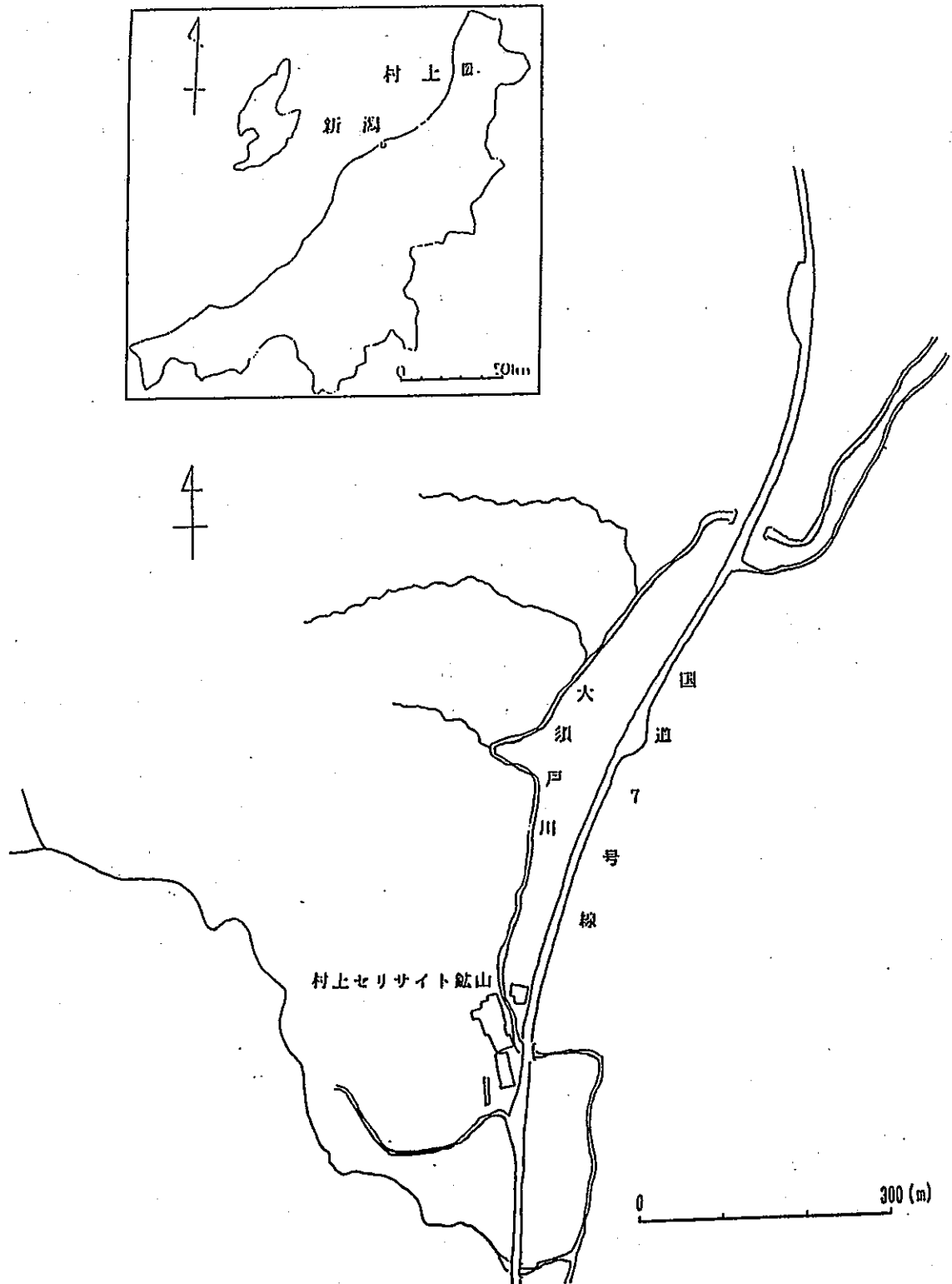


図3-2 村上セリサイト鉱山の地理的位置

表3-3 村上セリサイト鉱山周辺の地質層序

区分	地層名		層相と特徴	層厚(m)
第四紀	沖積層		礫層と砂層からなる。河床から比高3~4mの沖積段丘を形成している。	2~4
新第三紀中新世	朝日累層	長坂峠流紋岩部層 黒雲母流紋岩 (迸出岩)	灰白色黒雲母流紋岩からなる。風化すると流理構造が明瞭になる。	50~100+
		凝灰岩層	細粒ガラス質凝灰岩。上部層準が粘土化している。下部層には未変質の石英、斜長石が見られる。不透明鉱物も見られる。	20~70
		白色流紋岩層	白色流紋岩。部分的に角礫状を呈する。	100+
	葡萄泥岩部層	黒色~オリーブ灰色の塊状泥岩からなる。海生の貝化石を産する。	約100	
	天井山累層	安山岩、安山岩質火山礫凝灰岩。	?	
	葡萄累層	軽石凝灰岩。軽微に溶結している。	?	
先新第三紀	花崗岩類		中~粗粒花崗岩。アプライト脈を頻繁に挟む。	

(Kamei *et al.*, 1991a による)

岩類、葡萄累層および天井山累層とは南北の断層で接している（図3-3）。

鉾山の位置している長坂峠流紋岩部層は下位より白色流紋岩層、凝灰岩層、黒雲母流紋岩体に区分され、黒雲母流紋岩体は凝灰岩層の変質の様子から、貫入岩であると考えられる(Kamei et al., 1991a)。凝灰岩層中の変質帯の分布は黒雲母流紋岩体側より、高結晶度のスメクタイト帯、セリサイト帯、セリサイト/スメクタイト混合層鉾物帯、低結晶度のスメクタイト帯である。その模式断面図が図3-1である。

これによると、白色流紋岩層、凝灰岩層が堆積しており、それを貫くように黒雲母流紋岩体が貫入したと考えている。貫入した黒雲母流紋岩体側から、変質体が分布している様子が分かる。

3. 1. 3 試料

村上セリサイト鉾山周辺に分布する高結晶度のスメクタイト帯およびセリサイト帯、セリサイト/スメクタイト混合層鉾物帯、低結晶度のスメクタイト帯が連続的に見られると思われる東西の方向に南側からA、B、Cの三つのルート（いずれも大須戸川の支流沿い）をとり、およそ50mの間隔で試料採集を行った（図3-4）。

また、ボーリング試料も採集し、これもあわせて実験試料として用いた。ルートの上流から未変質と思われる白色流紋岩、また下流からは黒雲母流紋岩の試料も同時に採集した。

変質帯での採集試料は、青灰色から白色のシルト質で下流のものほど可塑性に富む。上流では淡黄色から白色であり、下流のものよりも硬質である。ボーリング試料は青灰色であり、非常に可塑性に富む。白色流紋岩は白色から淡黄色で、流理構造を表す一方向の縞模様が見られる。未変質の凝灰岩は粗粒から細粒で、非常にもろく崩れやすい。また黒雲母流紋岩は白色に近く黒雲母の斑晶が多く確認された。

採集試料は遠心分離器にかけて $2\mu\text{m}$ 以下の部分を分離採集し、これを粘土試

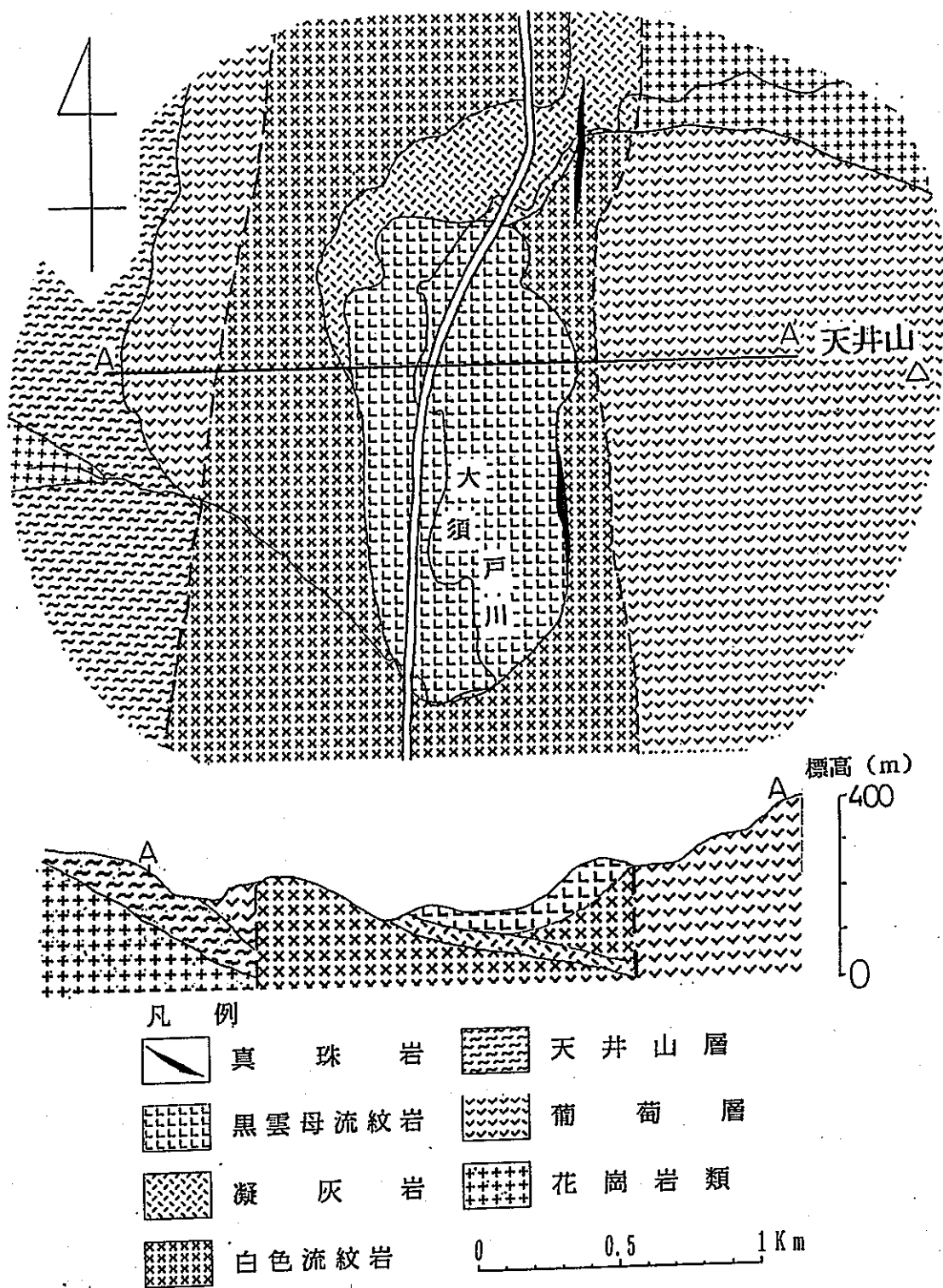


図3-3 村上セリサイト鉾山周辺の地質図および地質断面図
(Kamci *et al.*, 1991a 一部改訂)

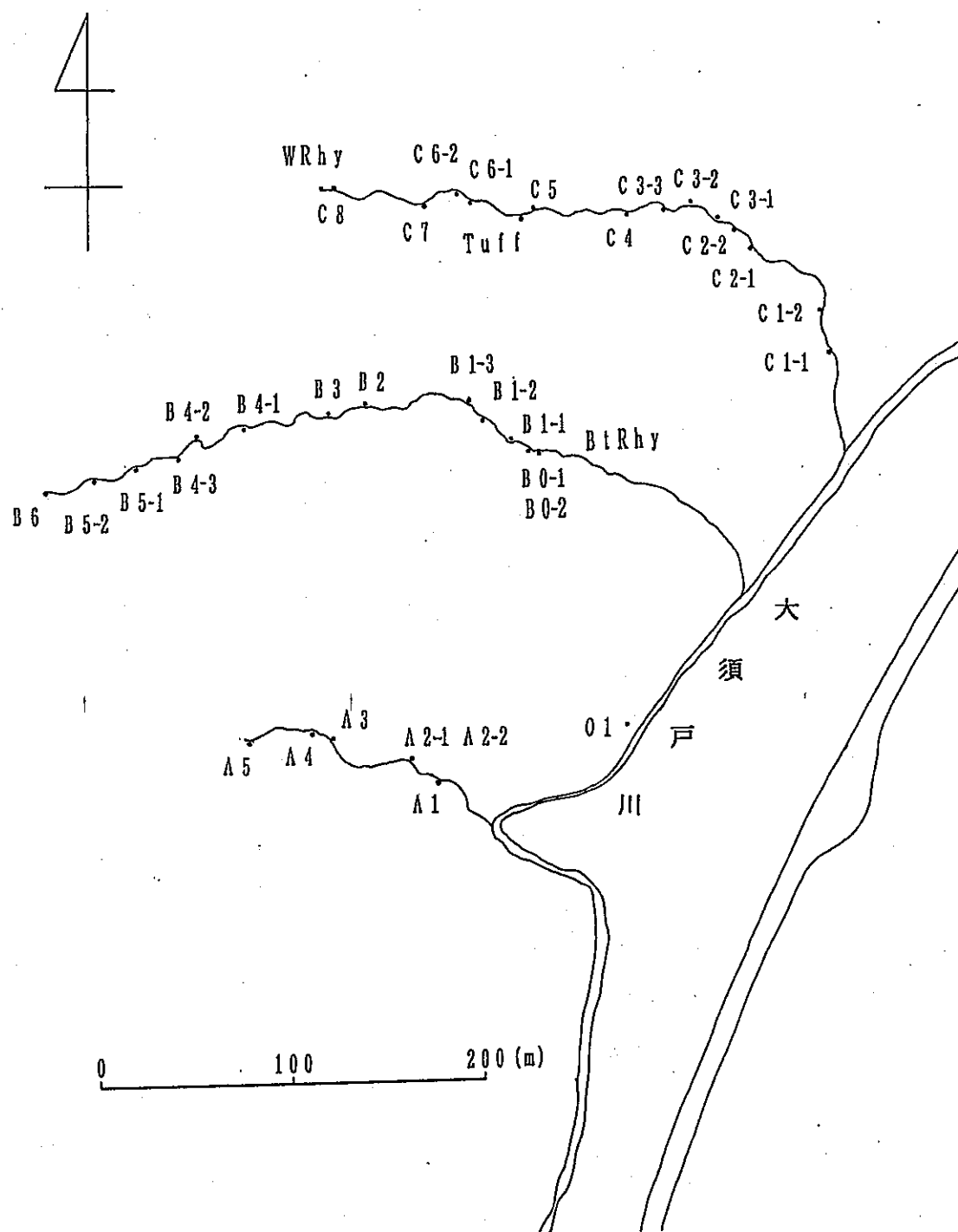


図3-4 試料採集地点
採集地点を・で示し、
あわせて試料番号を記す。

料とした。実験には粘土試料、全岩試料または双方を用い、またそれらの試料はエチレングリコール処理、加熱処理などを必要に応じて行った。

3. 1. 4 村上セリサイト鉱山周辺の変質

X線回折分析とエチレングリコール処理によるスメクタイトの判定の結果を以下に記す。

まず全岩試料の主な組成鉱物は、石英、斜長石、クリストパライト、モルデン沸石と粘土鉱物であるスメクタイト、セリサイト、セリサイト/スメクタイト混合層鉱物であった。これらの鉱物とその割合を、X線チャートの強度より一つの目安として推定したものが表3-4である。

X線回折パターンはその鉱物により様々であり、結晶度の良いものはシャープであり、結晶度の悪いものはブロードになる。このため広くピークの幅も変化する。このことからピークの強度から鉱物の含有量を推量することはできない。また、ピーク強度は定方位試料にする際の試料の量によっても変化する。そのため、鉱物の含有量を見る場合、試料を微量調整しさらに指標となる鉱物を一定量加えなければならないが、複数の鉱物が含まれておりその調整が難しい。そこで単純にそれぞれの鉱物の表すピークの面積を測ることによって、同一試料内での含有鉱物の割合を求めた。

以上のようにしてえられた結果より、黒雲母流紋岩体側から離れるに従い次のような傾向が見られた。

- (1) 石英の割合が減少している。
- (2) 斜長石、クリストパライトの割合は増加する。

この結果をそれぞれについて検討する。まず上に述べた(1)は、石英そのものが減ったためと、石英以外の鉱物が増えたための二つの場合がある。逆に、(2)では、斜長石クリストパライトそのものが増えているためと他鉱物が減っているための二つの場合がある。

この二つをあわせてみると、次のことが考えられる。

表3-4 全岩中の主な組成鉱物

試料番号	石英	斜長石	クリスタライト	モルナイト	粘土鉱物		
					スメクタイト	I/S*	セリサイト
O1	+++	+	+++	++	+++		
A1	+++	+	+	+	++		+
A2	+++	+	+	+	++		+
B1	+++	+	+	+	+	+	
B2	+++	+	+	+	+	+	
B3	+++	++	++	+	++	++	
B4-1	++	++	+++	+		+	
B4-2	++	++	++	+	+	+	
B4-3	++	++	++	++	++	+	
B5-1	++	++	++	++	+	+	+
B5-2	++	++	++	+	+	+	+
B6	++	++	++	++	+	+	+
C1-1	+++	+	++	+	++		+
C1-2	+++	+	+	+	++		+
C2-1	+++	+	+	+	+	+	+
C2-2	+++	+	+	+			
C3-1	+++	+	+	+			
C3-2	+++	+	+	+		+	
C3-3	+++	+	+	+		+	
C4	+++	+	+	+			
C5	+++	++	+	+	+		
C6-1	+++	++	++	+	+	+	++
C6-2	++	++	+++	+			
C7	++	++	+++	+			
C8	++	++	+++	+	+		

* ; セリサイト/スメクタイト混合層鉱物

まず石英と斜長石のみを比較した場合、石英に比べると斜長石のほうが変質しやすい鉱物である。従って、変質過程が進行すると斜長石が先に変質していくため、石英の割合が多くなる。黒雲母流紋岩体側で石英が多く斜長石が少ないことから、黒雲母流紋岩に変質の原因があると考えられる。

次に、石英とクリストバライトの比較であるが、この二つは多形であり、クリストバライトのほうが石英よりも高温の条件下で生成される。特に、クリストバライトは急激に温度が低下するような条件で見られる鉱物として知られており、これが黒雲母流紋岩体側で少なく、代わりに石英が増えていることから、凝灰岩中に含まれていたクリストバライトが温度の低い条件のもとで石英に転移したと考えられる。

以上のことから、黒雲母流紋岩体側に温度のあまり高くない変質源があったということがわかる。

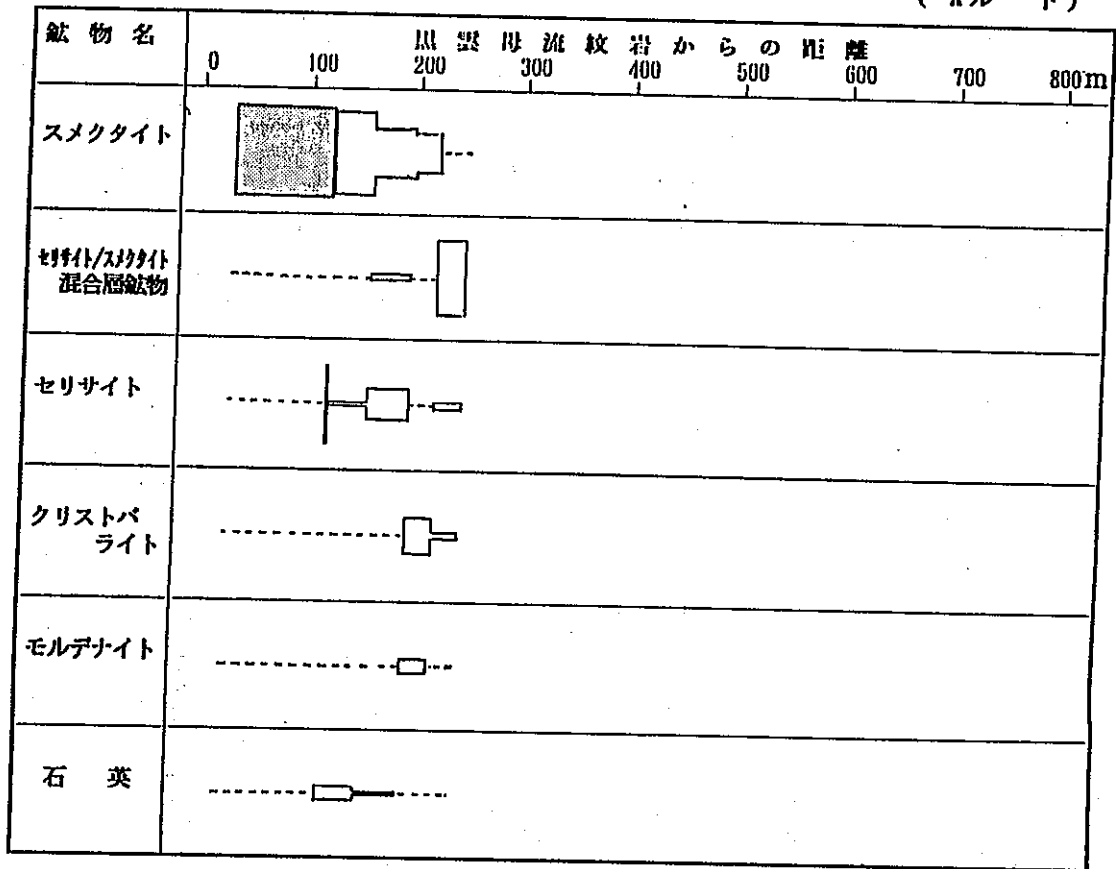
次に粘土部分についての結果を示す。粘土部分についても全岩と同様にして、同一試料内での組成鉱物の割合を求め、これを図に表した(図3-5~3-7)。これらを各ルート別に見ると黒雲母流紋岩体側から白色流紋岩側にかけて以下のような変化が見られる。

まずAルートについてみてみると、黒雲母流紋岩体側に高結晶度のスメクタイトのみが産出し、そのあとセリサイトが多く産出する。セリサイトが多く産出した付近で再び高結晶度のスメクタイトが産出し、そのあとは低結晶度のスメクタイト、セリサイト/スメクタイト混合層鉱物が産出するようになる。

Bルートでは、まず黒雲母流紋岩付近でセリサイトが多く産出し、またその付近ではセリサイト/スメクタイト混合層鉱物が多く産出する。その後はセリサイトはほとんどなくなり、低結晶度のスメクタイトとセリサイト/スメクタイト混合層鉱物が見られ、セリサイト/スメクタイト混合層鉱物の割合は徐々に減少し、逆に低結晶度のスメクタイトが増える。

Cルートについては、黒雲母流紋岩に近いところで高結晶度のスメクタイトが産出するが、その後スメクタイトはほとんど見られなくなり、セリサイト、セリ

(Aルート)



: 高結晶度スメクタイト

図3-5 < 2 μmでの黒雲母流紋岩からの距離にともなう
主な鉱物組合せと割合の変化 (Aルート)

(Bルート)

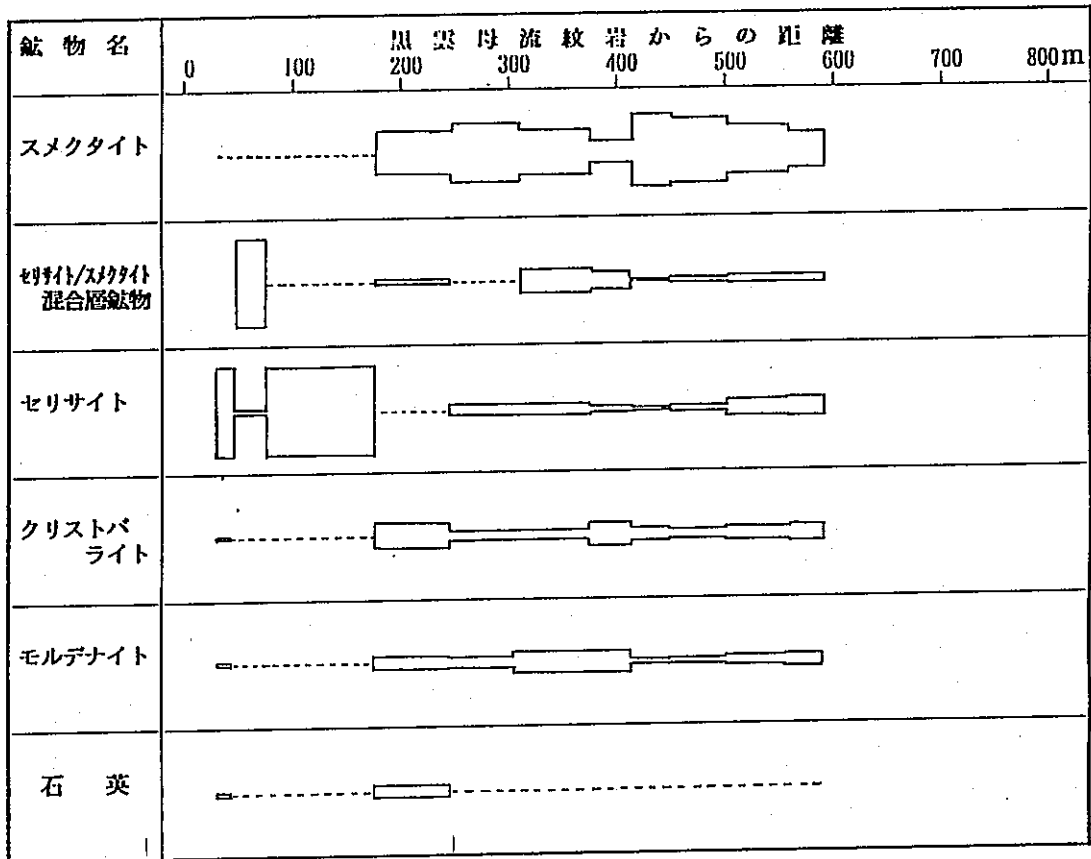


図3-6 < 2 μ mでの黒雲母流紋岩からの距離にともなう
主な鉱物組合せと割合の変化 (Bルート)

(Cルート)

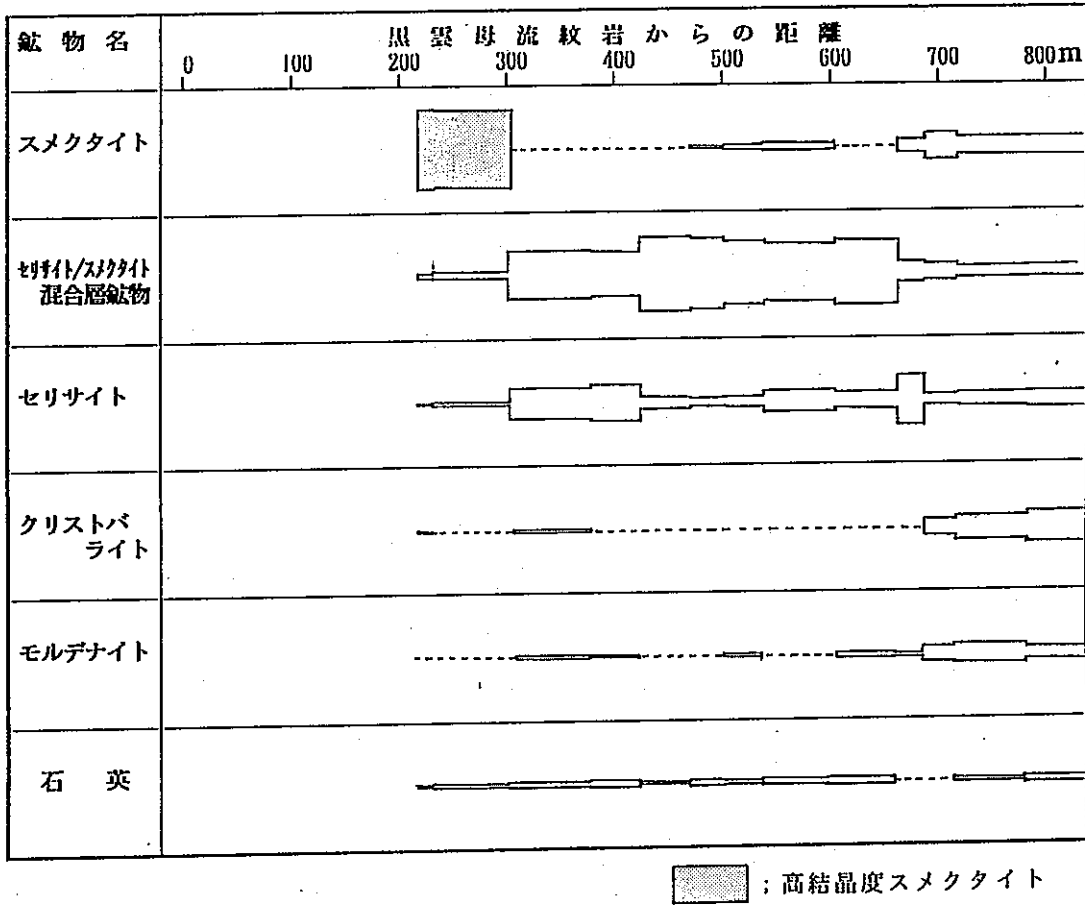


図3-7 < 2 μ mでの黒雲母流紋岩からの距離にともなう
主な鉱物組合せと割合の変化 (Cルート)

サイト/スメクタイト混合層鉱物の割合が多くなる。そして徐々にセリサイト、セリサイト/スメクタイト混合層鉱物の割合は減少し、それに伴い低結晶度のスメクタイトの割合が増加する。

これらを全体的に見ると大きく三つに分けられる(図3-8)。一つは高結晶度のスメクタイトが産出するところで、もう一つはセリサイト、セリサイト/スメクタイト混合層鉱物が減少し、低結晶度のスメクタイトが徐々に増加するところ、それと鉱物の組成の割合がほぼ一定であるところである。

また、エチレングリコール処理した試料のX線回折パターンより、セリサイト/スメクタイト混合層鉱物中のセリサイトの割合を渡辺(1981)の方法によりもとめた(図3-9)。これにより混合層鉱物中のセリサイトのおよその割合と混合層構造をえた。

その結果、スメクタイト/セリサイト混合層鉱物中におけるセリサイトの割合に、次のような傾向が見られた。

- (1) 黒雲母流紋岩体に近いところでは、セリサイトが0%に近い値を示す。
- (2) (1)を除いてはセリサイトの割合は黒雲母流紋岩体から離れるに従い徐々に減少していき、白色流紋岩体に近いところでは約30%まで減少する。
- (3) またその混合層構造が1では $g=0$ 、2では $g=1$ 、そして白色流紋岩に近いところではまた $g=0$ となる。

3. 1. 5 二種類のスメクタイトの鉱物学的比較

相対湿度制御下での底面間隔(d値)の変化を測定した結果を Watanabe and Sato(1988)における値と比較し、層間陽イオンの種類を決定した。その結果は図3-10に示す通りである。2種類のスメクタイト、すなわち高結晶度のスメクタイト(O1)と低結晶度スメクタイト(B51)はどちらもCa型の変化曲線にほぼ重なった。このことから2種類のスメクタイトともに層間陽イオンは同じCa型であることがわかった。しかし、高結晶度のスメクタイトはその変化、特に30~50、80~100

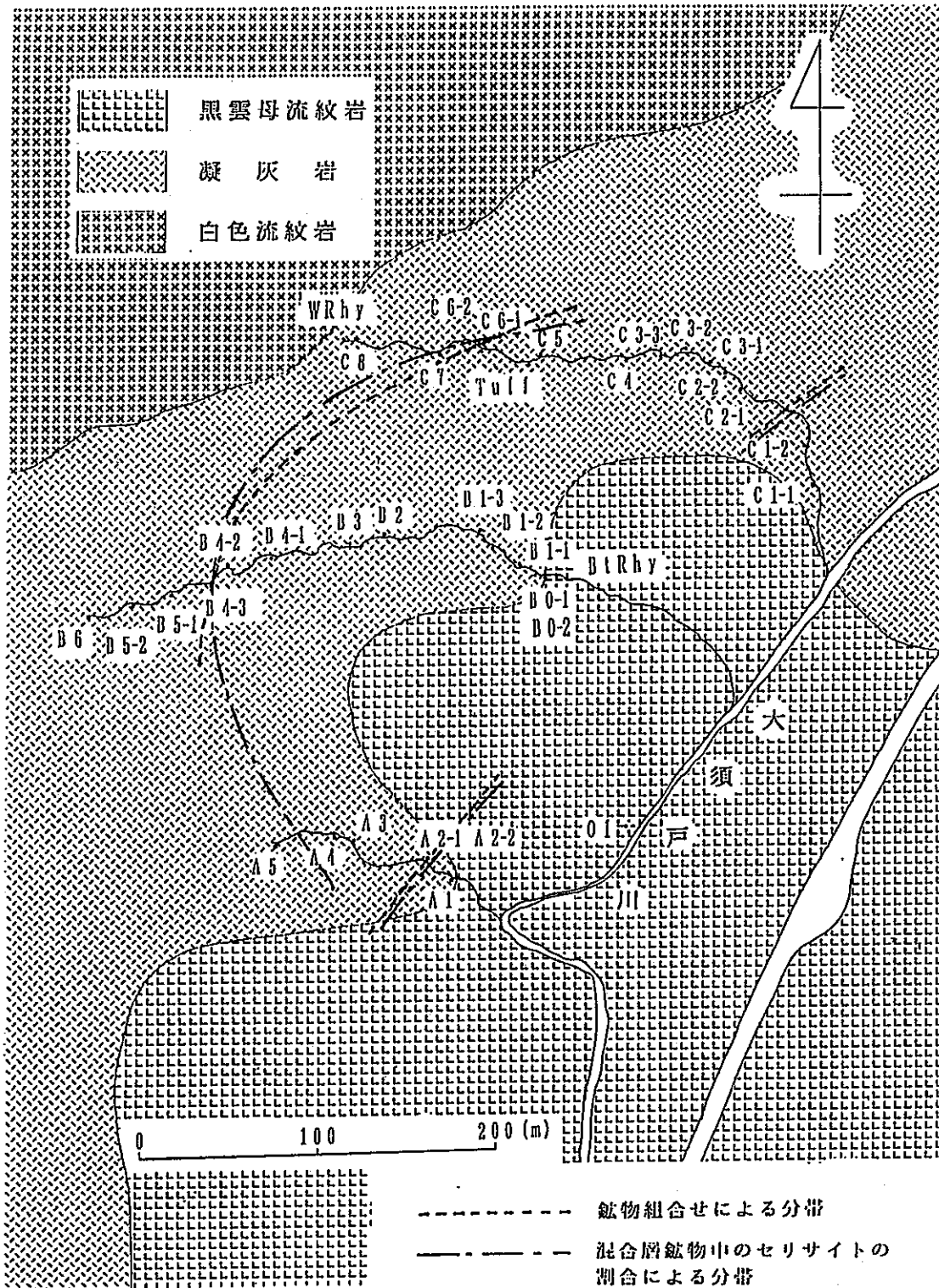


図3-8 変質鉱物による変質帯区分

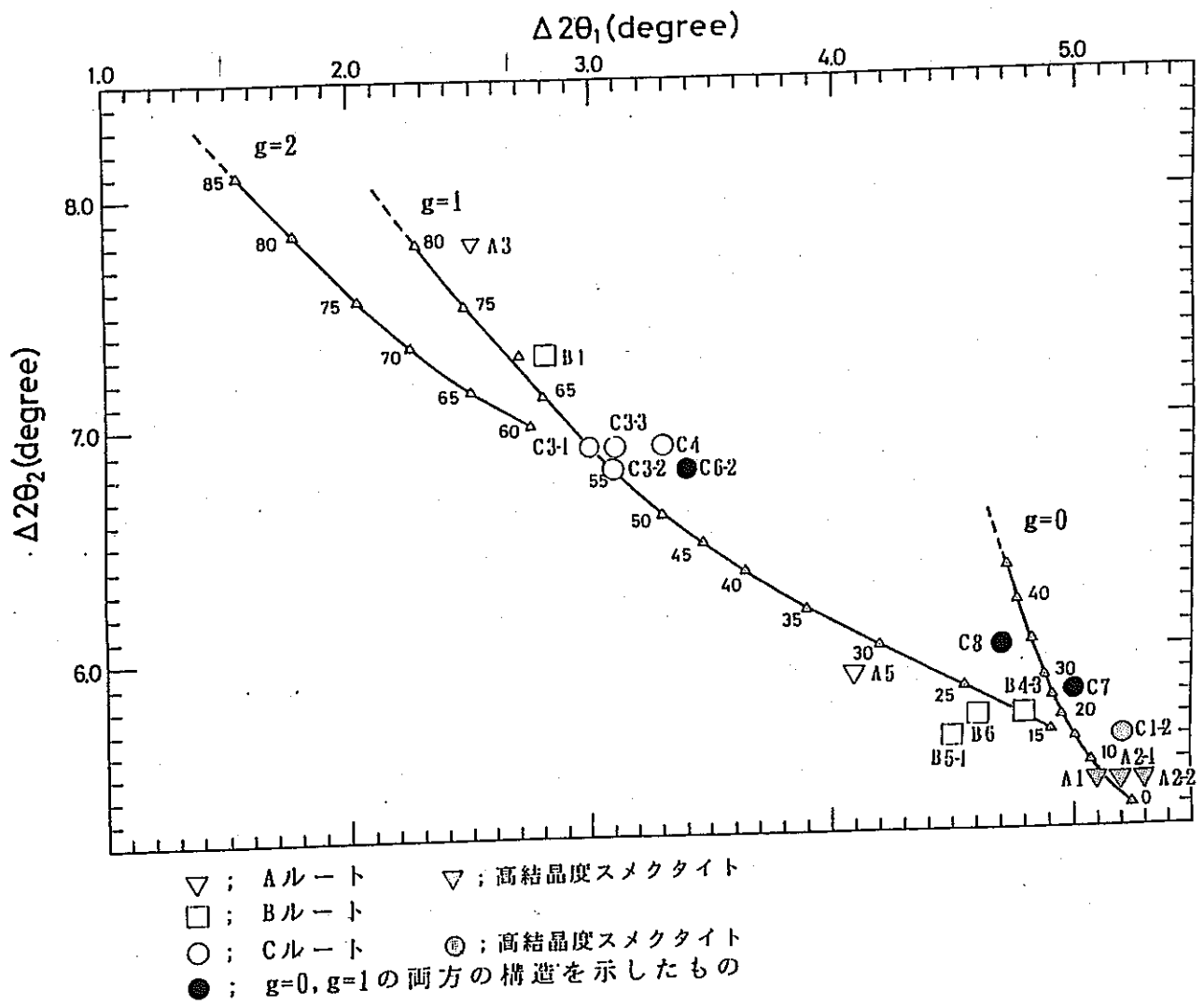


図3-9 セリサイト/スメクタイト混合層鉱物中におけるセリサイトの割合

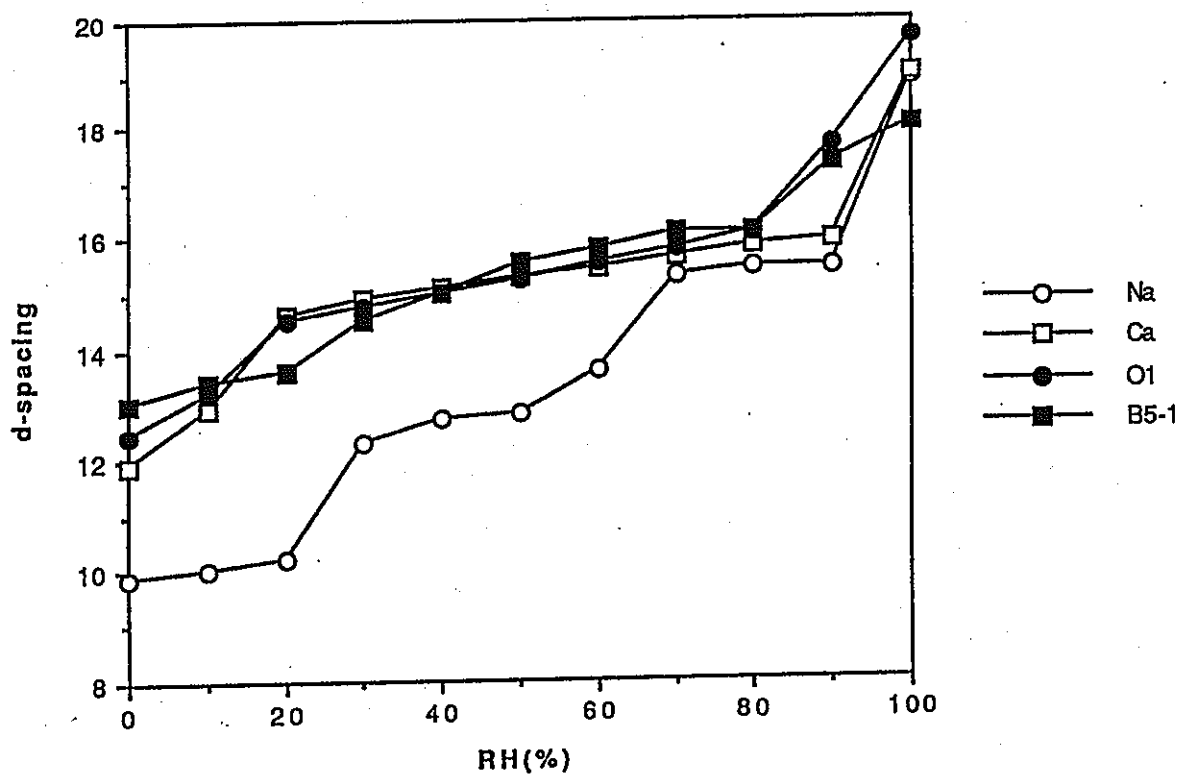


図3-10 相対湿度制御下における底面間隔の変化
 Na, Ca の変化はWatanabe and Sato(1988) による

%の間での変化が明瞭に現れているが、低結晶度のスメクタイトの変化曲線は高結晶度のそれに比べて全体的になだらかであるという違いがあった。

Greene-Kelly test からは次の結果が得られた (図3-11~3-13)。

まず地下のボーリング試料であり、高結晶度のスメクタイトであるO1は八面体置換型のスメクタイトである9.6 Åのピークのみが現れた。次にルート毎に見てみると、Aルートでは、A1で四面体置換型と八面体置換型の両方を表すピークが見られ、A2-1で四面体置換型を表すピークが見られた。その他はピークが現れなかった。

Bルートでは、ほとんどピークが認められなかったが、黒雲母流紋岩から離れたところの試料で四面体置換型を表す17.6 Å付近のピークのみが得られた。

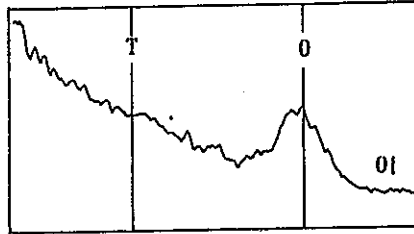
Cルートでは、四面体置換型を表す17 Åのピークと、27.6 Å付近のピークが得られた。この27.6 Å付近に現れるピークは、四面体置換型スメクタイト (17.6 Å) とセリサイト (10 Å) の混合層鉱物と考えられる。したがって、混合層鉱物中のスメクタイトが四面体置換型だったためにこのようなピークが現れたと言える。また Aルート、Bルートと同様にピークの現れない試料もあった。

全体的に見ると、スメクタイトは、高結晶度のものは八面体置換型スメクタイトであり、他のものは四面体置換型スメクタイトであることがわかった。

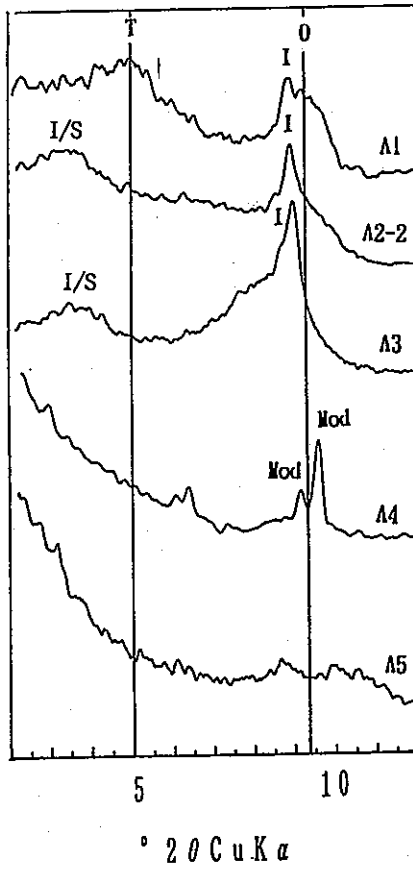
赤外吸収スペクトル分析の結果を図3-14~3-19に示す。おもな吸収線を見ると、スメクタイトに特徴的な 3620cm^{-1} と 3400cm^{-1} の吸収 (Henley、R. W.、1984) がO1、A1などの試料でよく見られる。また 1040cm^{-1} に大きな吸収が見られるが、各ルートの番号の大きいもの (黒雲母流紋岩から遠いところ) とまた小さいもので二つに分かれ、 1100cm^{-1} 付近にも吸収線が現れた。 1100cm^{-1} も、スメクタイトに特徴的な吸収 (Watanabe et al.、1992) で、X線回折分析の結果と合わせてみた結果、本試料では特にスメクタイトの割合の多くなっているところに顕著に現れた。また 480cm^{-1} 、 530cm^{-1} の吸収もスメクタイトの割合が多い試料で強く現れた。

セリサイトに特徴的な 430cm^{-1} の吸収はB1-1によく見られる。セリサイト、

地下試料



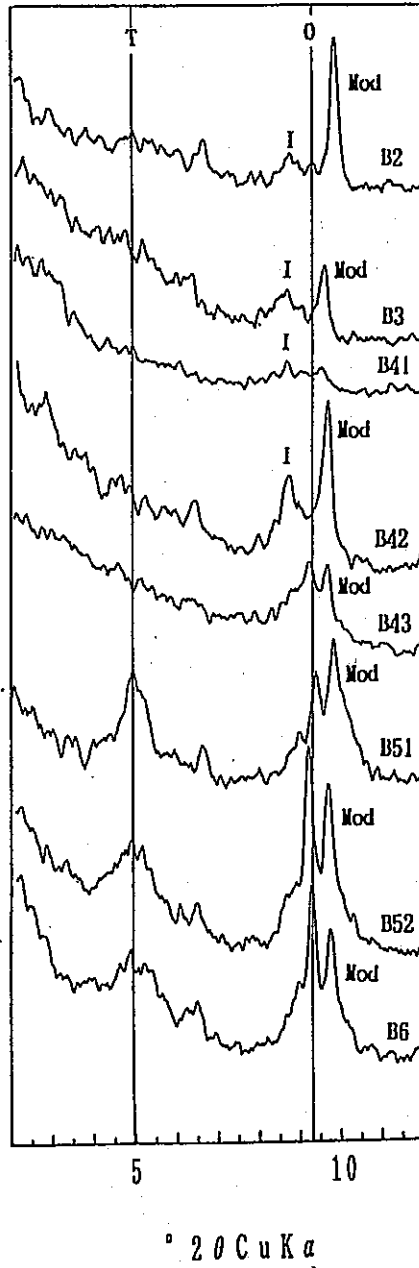
Aルート



T ; 四面体置換型スメクタイト
 O ; 八面体置換型スメクタイト
 I/S ; セリサイト/スクリット混合層鉱物
 Mod ; モルデナイト
 I ; セリサイト

図3-11 Greene-Kelley testによるX線回折パターン (O1, Aルート)

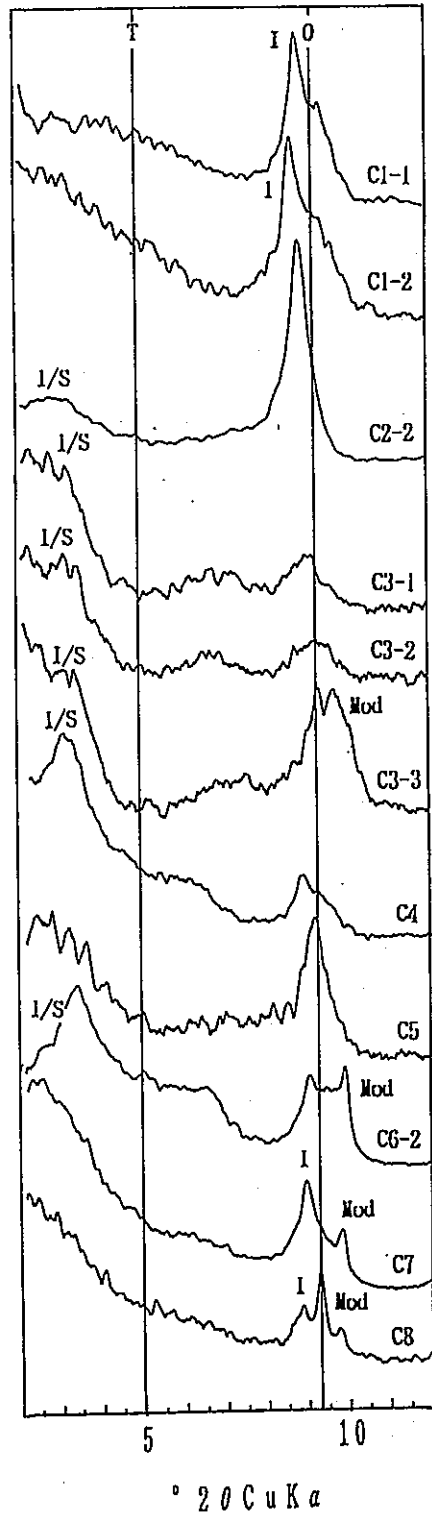
B ルート



T ; 四面体置換型スメクタイト
 O ; 八面体置換型スメクタイト
 I/S ; セリサイト/スミクタイト混合層鉱物
 Mod ; モルデナイト
 I ; セリサイト

図3-12 Greenc-Kelley testによるX線回折パターン (Bルート)

C ルート



T ; 四面体置換型スメクタイト
 O ; 八面体置換型スメクタイト
 1/S ; セリサイト/スカルサイト混合層鉱物
 Mod ; モルデナイト
 I ; セリサイト

図3-13 Greenc-Kelley testによるX線回折パターン (Cルート)

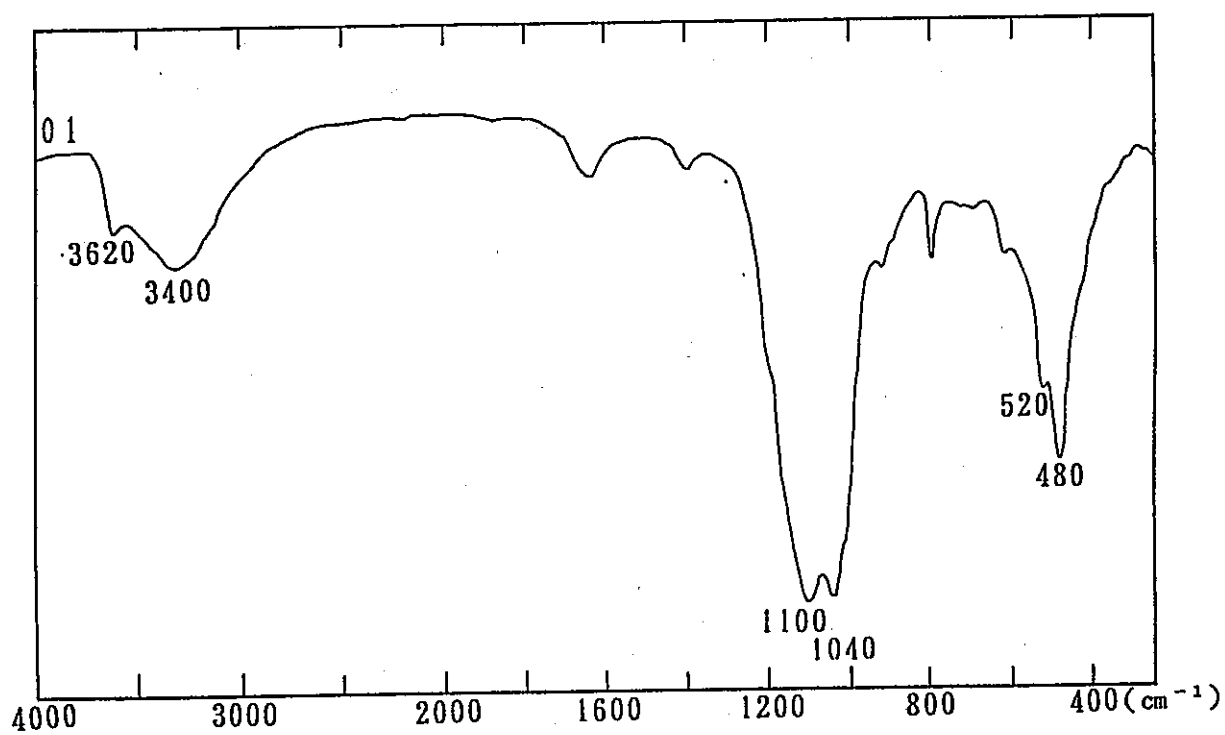


図3-14 試料(01)の赤外吸収スペクトル

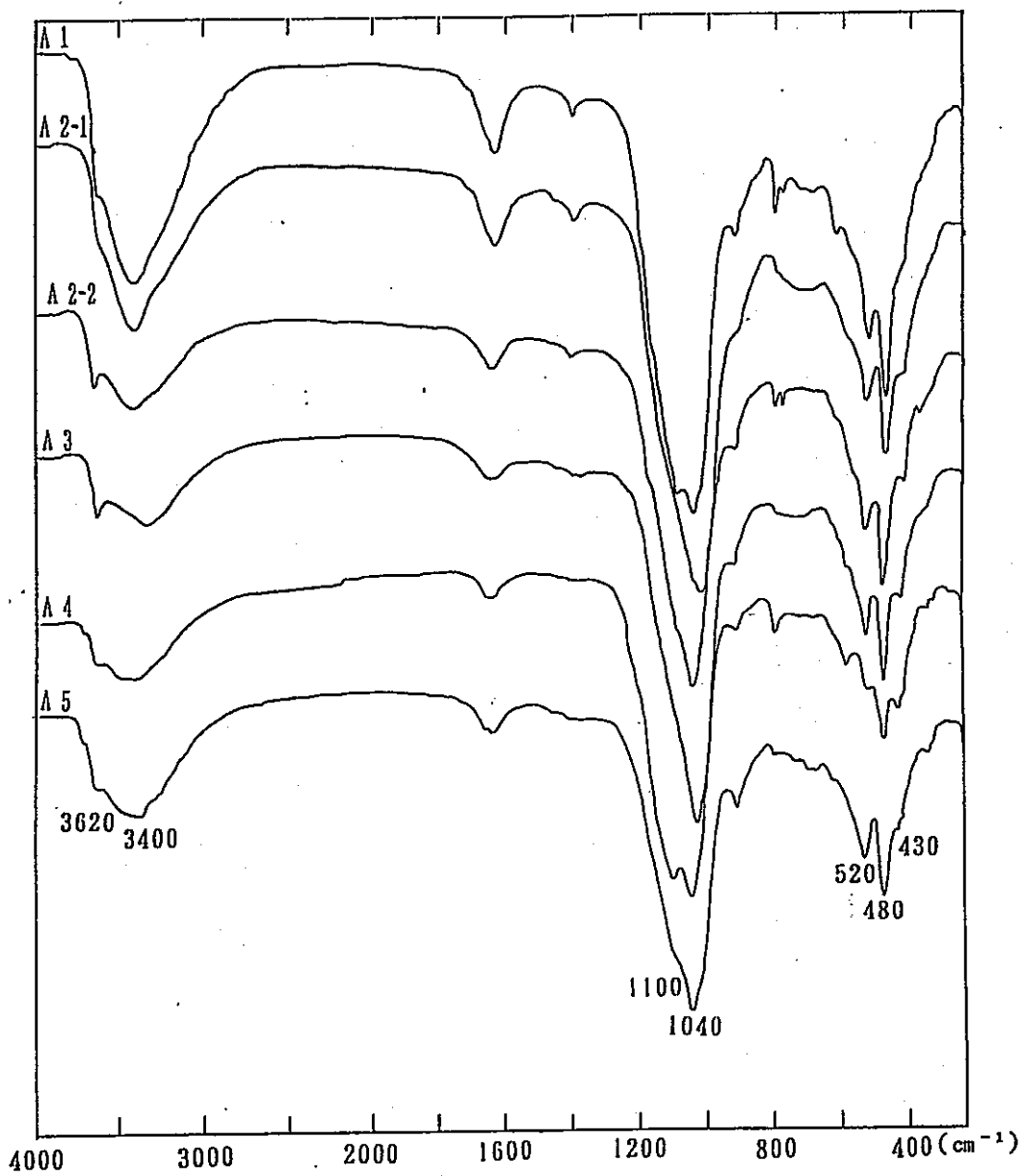


図3-15 赤外吸収スペクトル (A1~A5)

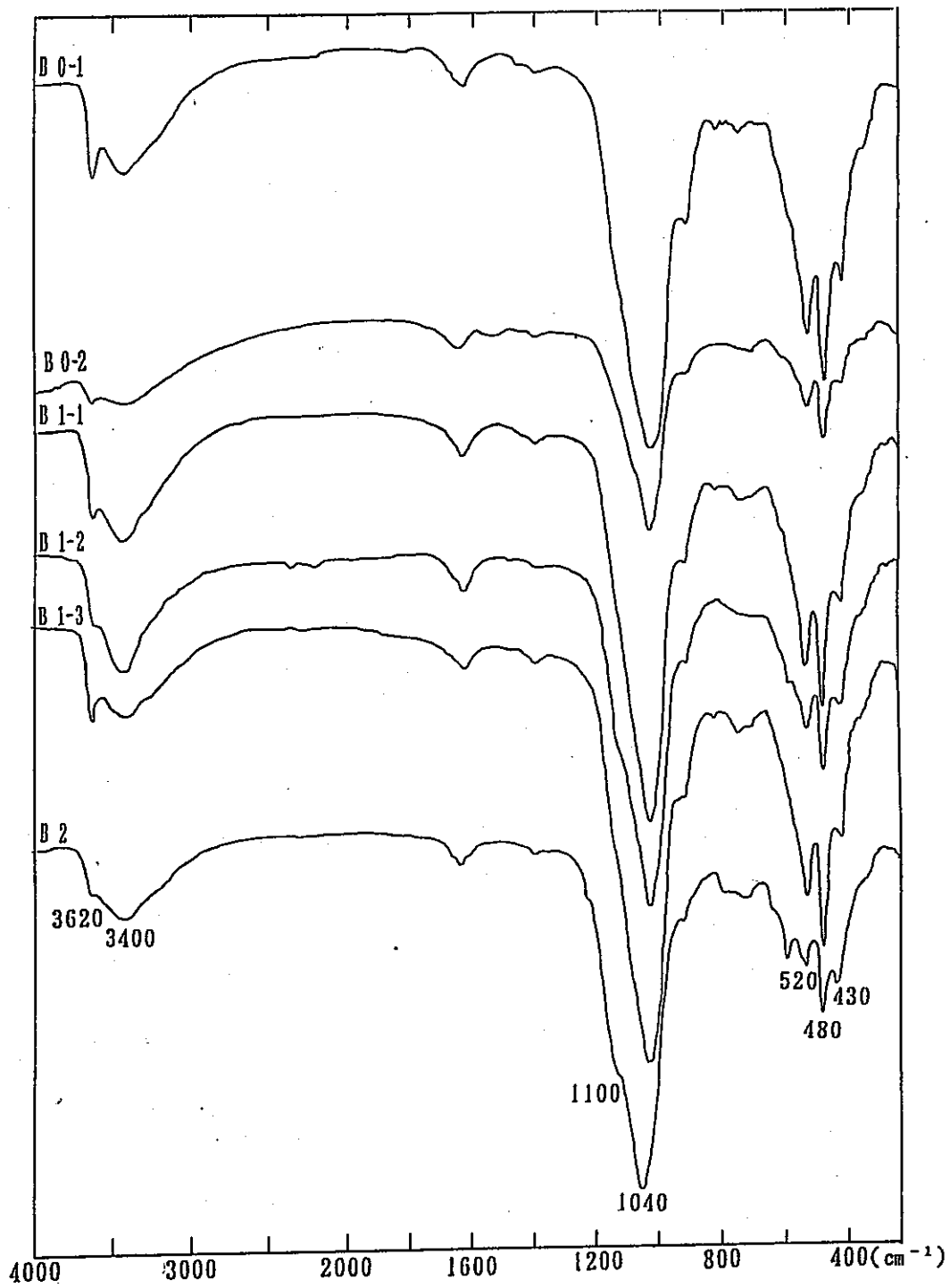


図3-16 赤外吸収スペクトル (B0-1~B2)

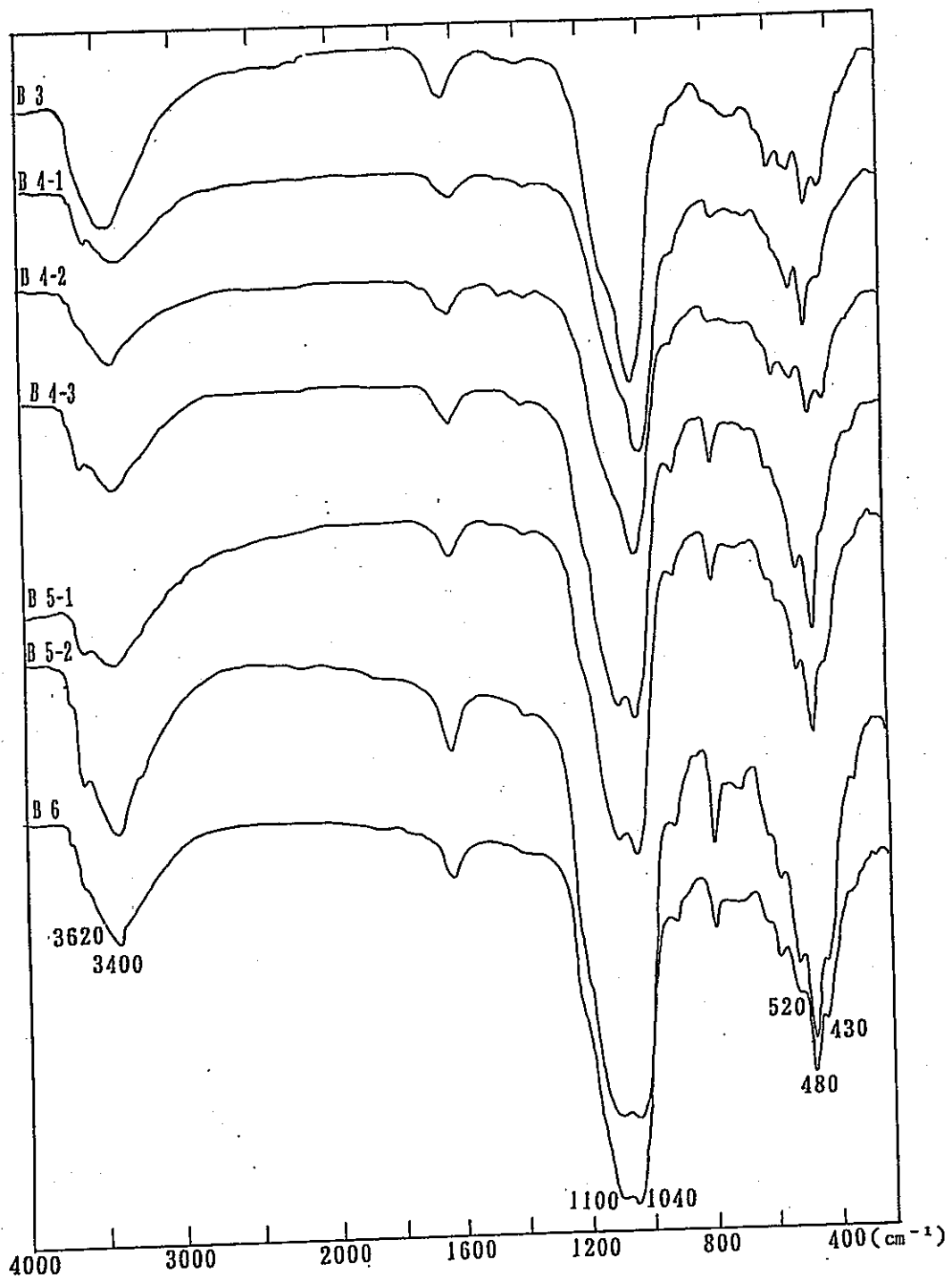


図3-17 赤外吸収スペクトル (B3~B6)

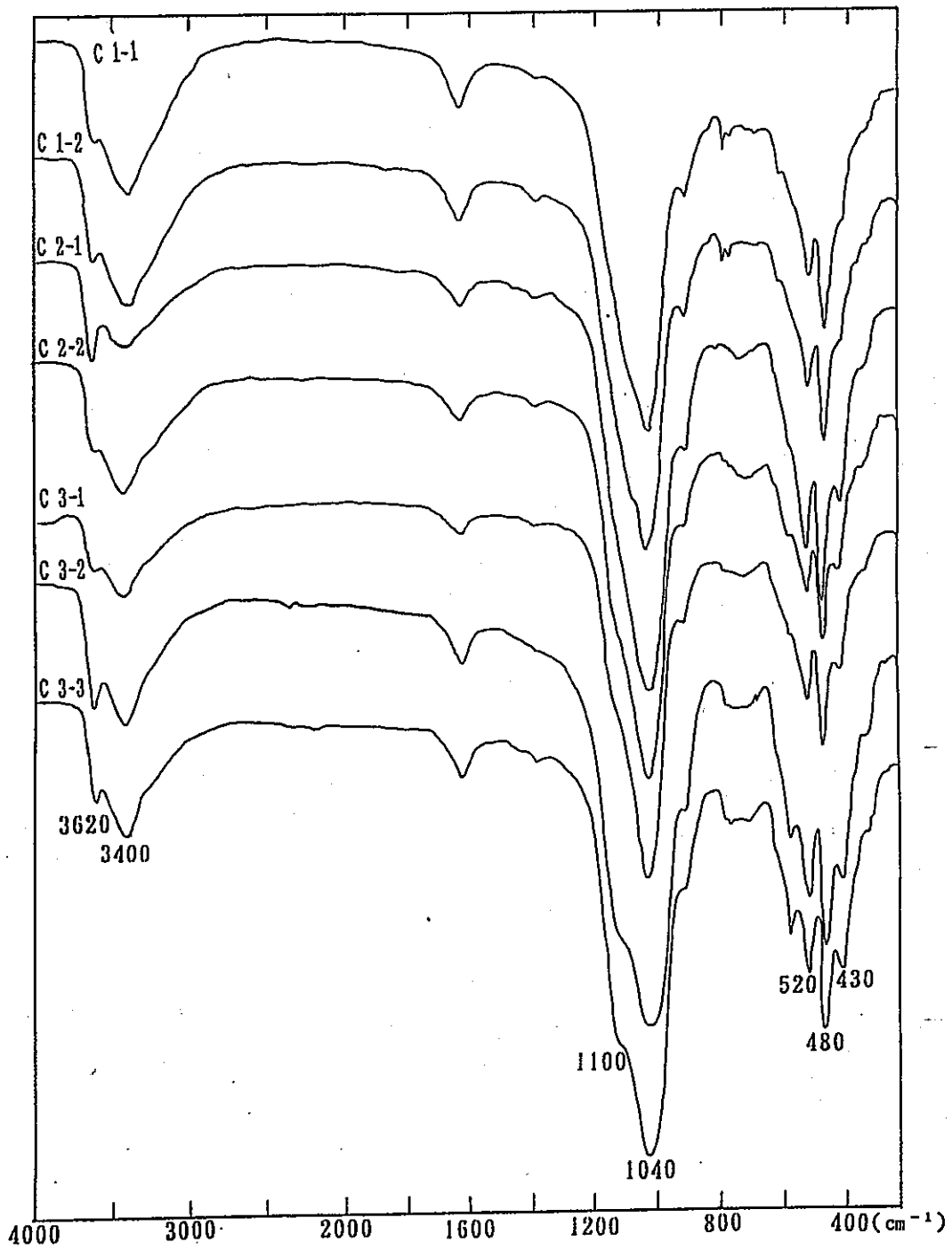


図3-18 赤外吸収スペクトル (C1-1~C3-3)

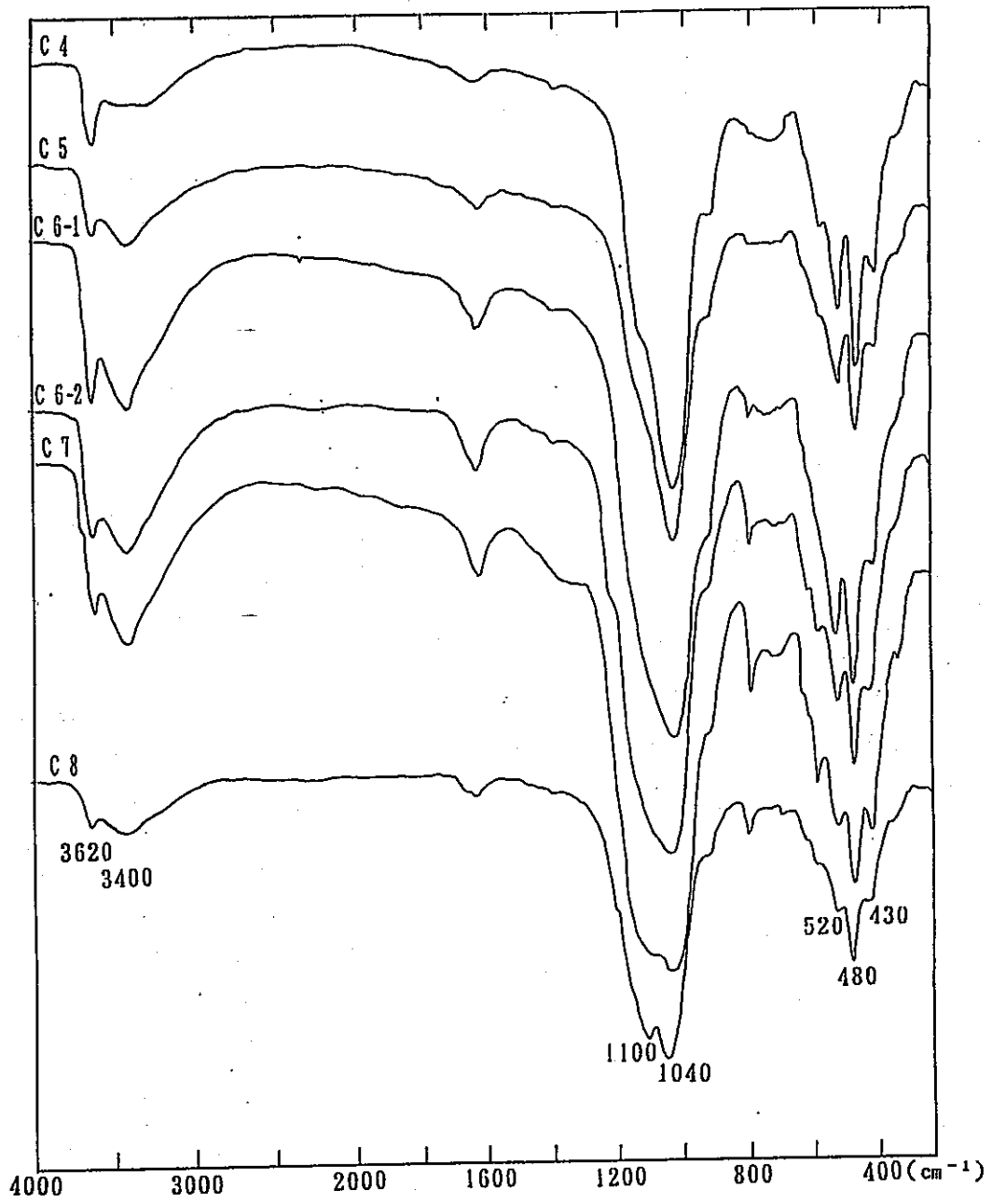


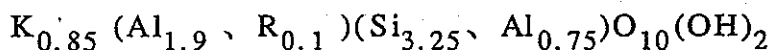
図3-19 赤外吸収スペクトル (C4~C8)

セリサイト／スメクタイト混合層鉱物を含む試料全体にこの吸収は現れた。ルート別に見ると、Aルートでは中程の試料に、Bルートでは番号が小さい試料にCルートではAルートと同様に中程の試料によく現れている。またこの 430cm^{-1} の吸収と対応して 3620cm^{-1} の吸収が強くなる。これはセリサイトに特徴的なもので、C2-1、C4によく見られ、セリサイトのほとんどないA1、C1-1などの試料では弱くなっている。

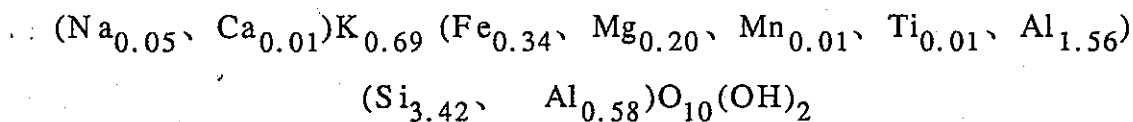
各ルートごとに赤外の吸収をまとめると、Aルートではスメクタイトの特徴が強くセリサイトの特徴的な吸収がほとんど表れていないA1から、A3にかけてセリサイトの特徴が徐々に現れ、A5ではまたセリサイトの特徴は弱くなる。BルートではB4-3、B5-1の試料以外は、ほとんどセリサイトの特徴的な 430cm^{-1} 吸収が現れている。Cルートでは、C1-1、C1-2の試料はスメクタイトに特徴的な吸収 3400cm^{-1} 、 520cm^{-1} 、 480cm^{-1} が顕著に現れ、C2-1の試料からセリサイトの特徴が現れ始め、C8の試料では、セリサイトの特徴は弱くなっている。

次に蛍光 X線分析から得られたB1-1の化学組成及び構造式を表3-5に示す。B1-1の構造式とセリサイトの理想構造式は以下の通りである。

セリサイトの端成分の構造式



B1-1の構造式



これから次のことがわかる。B1-1は層間陽イオンではKの他、少量のNaとCaを含んでいる。またAlを比べると、B1-1はセリサイトの端成分に比べると若干少ない傾向にあった。これを、白雲母－パイロフィライト－セラドナイトを端成分にとった三角図でみると、セリサイトの端成分より少しモンモリロナイトより位置する（図3-20）。

表3-5 セリサイトの化学組成及び構造式

SiO ₂	50.64
TiO ₂	0.26
Al ₂ O ₃	26.88
FeO	5.97
MnO	0.09
MgO	2.01
CaO	0.13
Na ₂ O	0.35
K ₂ O	7.95
P ₂ O ₅	0.03
<hr/>	
Total	94.31
<hr/>	
Si	6.843
Al (IV)	1.157
Al (VI)	3.124
Ti	0.026
Fe	0.675
Mn	0.010
Mg	0.405
Ca	0.019
Na	0.092
K	1.371
<hr/>	
Total	13.722
<hr/>	

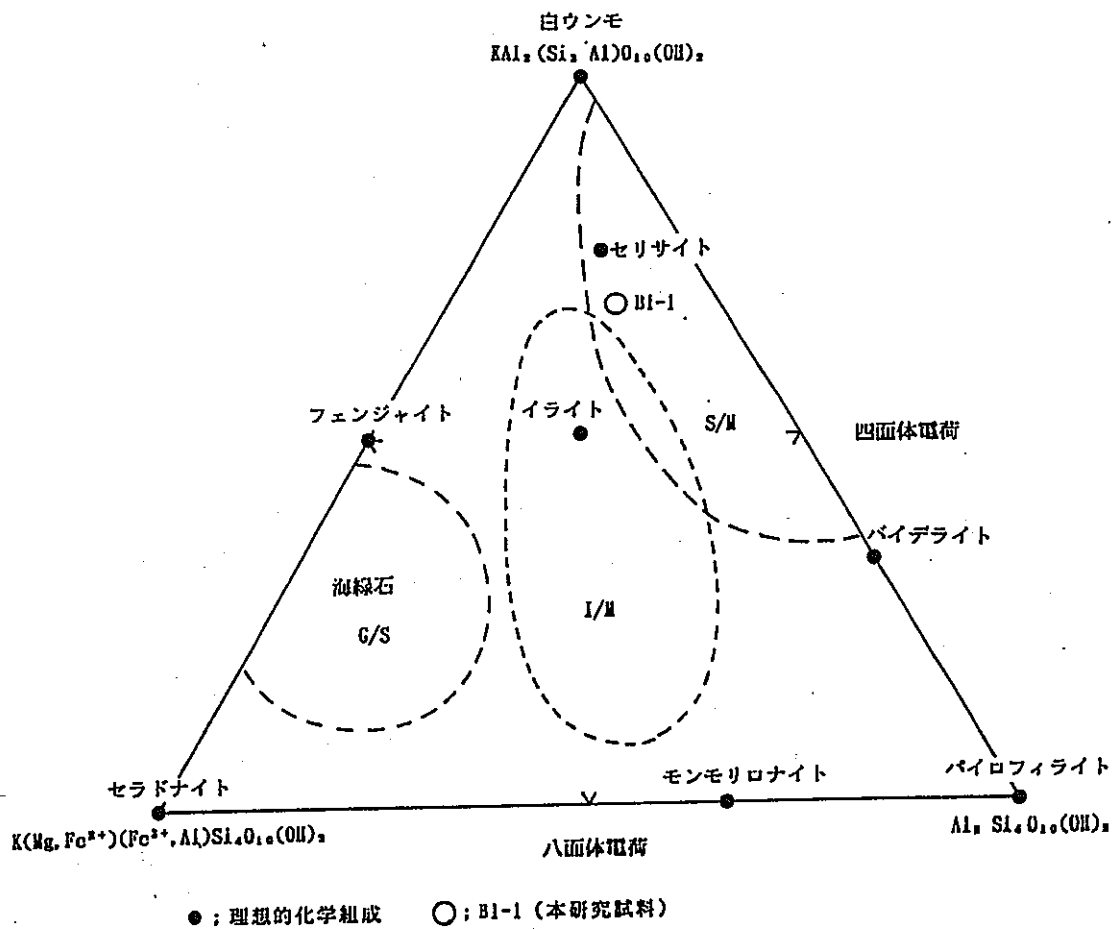


図3-20 2八面体型雲母粘土鉱物および関連鉱物の化学組成 (白水, 1988 を一部改訂)

原岩の白色流紋岩、黒雲母流紋岩、また未変質の凝灰岩はほぼ同じ値で、結晶分化の進んだアルカリに近い位置にプロットされる(図3-21)。また変質帯の近辺の花崗岩もほぼ同一の値を示した。粘土の多い部分の試料は、アルカリが少ないため MgO および FeO よりプロットされる。

分析で求められた化学組成のうち、 SiO_2 、 Al_2O_3 、FeO、MgO、CaO、 Na_2O 、 K_2O の組成の変化を図3-22~3-25に示す。この図が示すように、セリサイト帯、高結晶度のスメクタイト帯、セリサイト/スメクタイト混合層鉱物帯、低結晶度のスメクタイト帯と全体を通して組成はほぼ一定であった。しかし K_2O に関しては、高結晶度のスメクタイト帯のみ、低い値を示している。このことから、高結晶度のスメクタイト帯の形成過程には、他の粘土帯とは違った要因が働いていると考えられる。

3. 1. 6 変質帯の形成過程のまとめ

鉱物組合せの変化およびセリサイト/スメクタイト混合層鉱物中のセリサイトの割合の変化から、次のような変質帯が観察された。白色流紋岩層側から黒雲母流紋岩体側にかけてスメクタイトの割合が100%に近い低結晶度のスメクタイト帯、セリサイト/スメクタイト混合層鉱物のセリサイトの割合が増加しているセリサイト/スメクタイト混合層鉱物帯、そしてスメクタイトが100%の高結晶度のスメクタイト帯である。この分布から変質の様子と関連させてみると、低結晶度のスメクタイトがセリサイト/スメクタイト混合層鉱物を経てセリサイト化していることがわかる。しかし、熱源となる側にスメクタイトが産出するという矛盾した変質も同時に見られる。

セリサイトはスメクタイトに比べて高温で、やや酸性の環境下で産出することが知られている。これに対し、スメクタイトはセリサイトよりも温度が低く、中性から弱アルカリ性の環境で産出することが多い。このことから見て、高結晶度のスメクタイトがセリサイト化が進んでいる側で産出されることは、考えにくい。

このことからこれまでとは違う変質があったと考えられる。それには熱水の貫

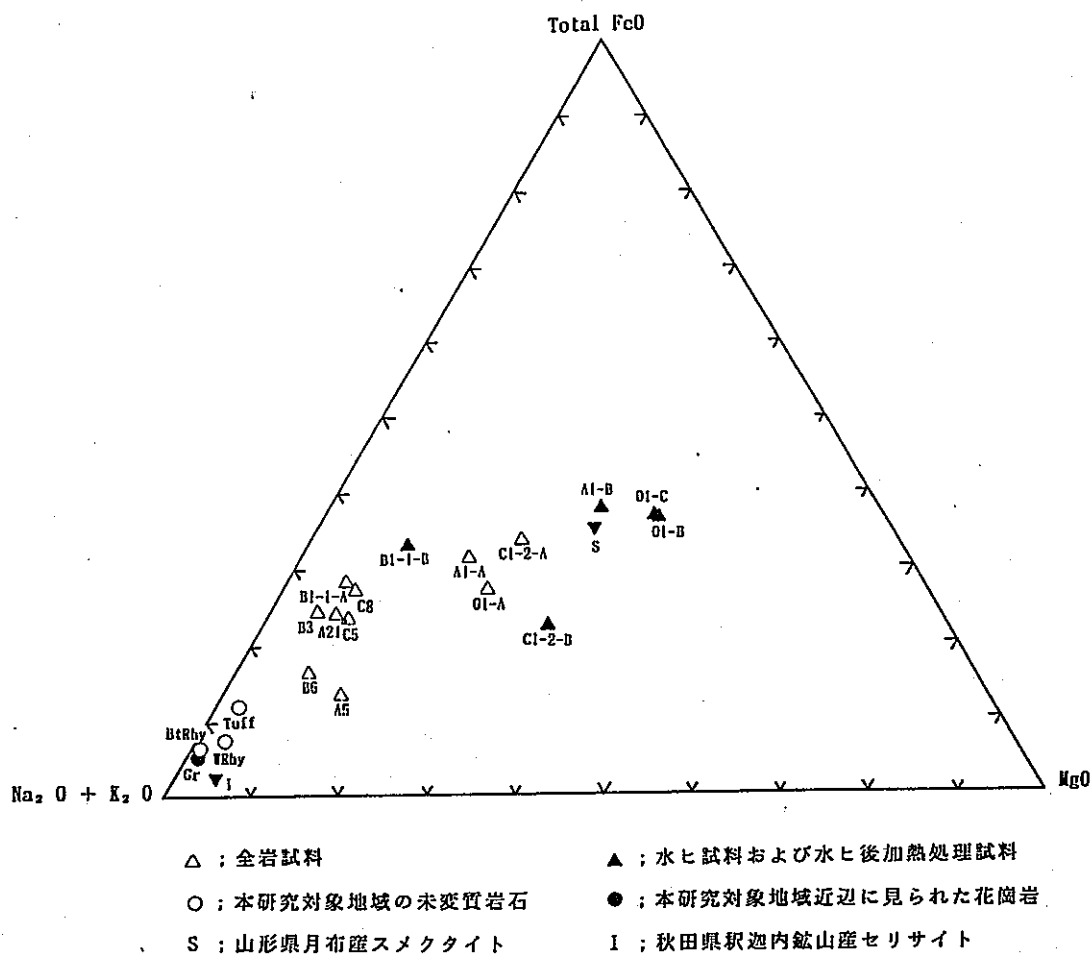


図3-21 MgO - Total FeO - (Na₂O + K₂O)の三角図

SiO₂ wt%

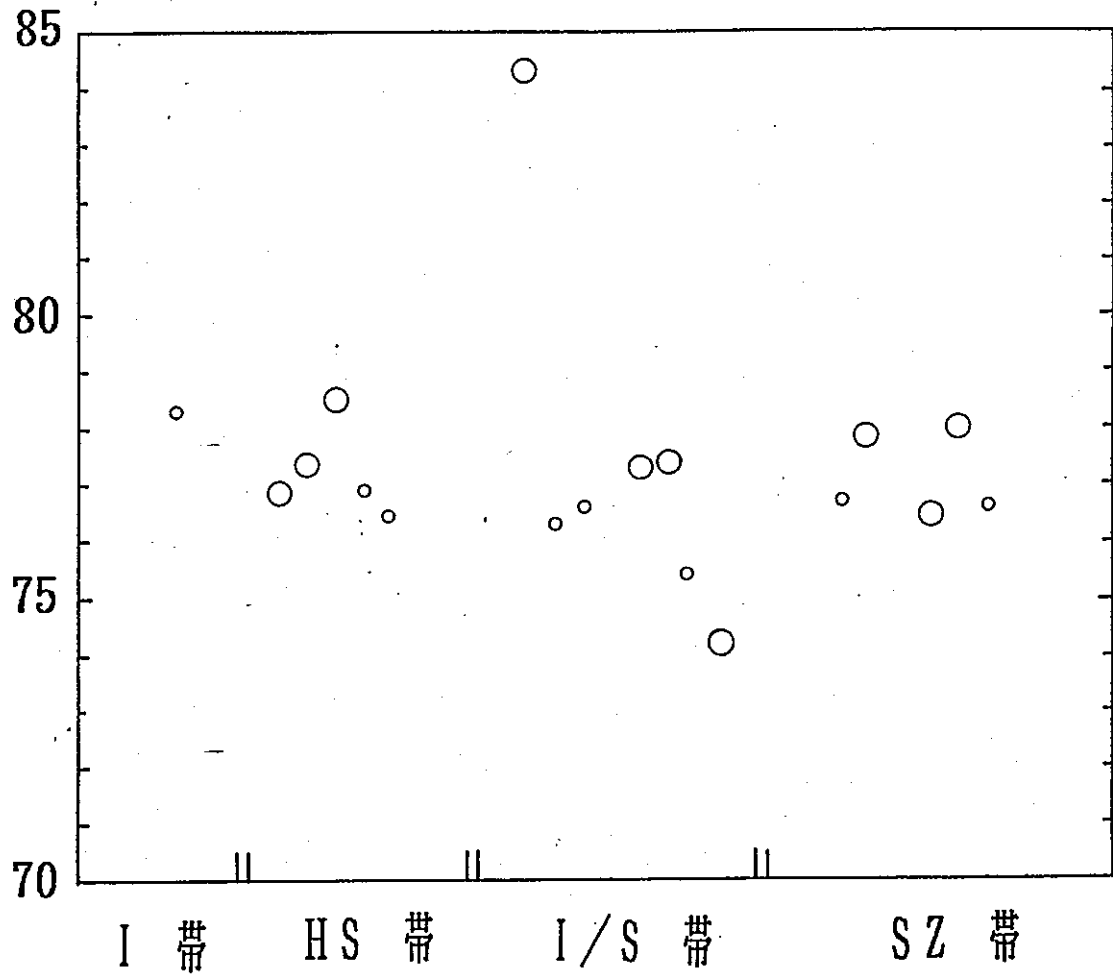


図3-22 各変質帯における SiO₂ の化学組成の変化

○; 本研究試料

◦; Kamei *et al.*, 1991 c の数値を引用

I帯 ; セリサイト帯

HS帯 ; 高結晶度スメクタイト帯

I/S帯 ; セリサイト/スメクタイト
混合層鉱物帯

SZ帯 ; 低結晶度スメクタイト帯

Al_2O_3 wt%

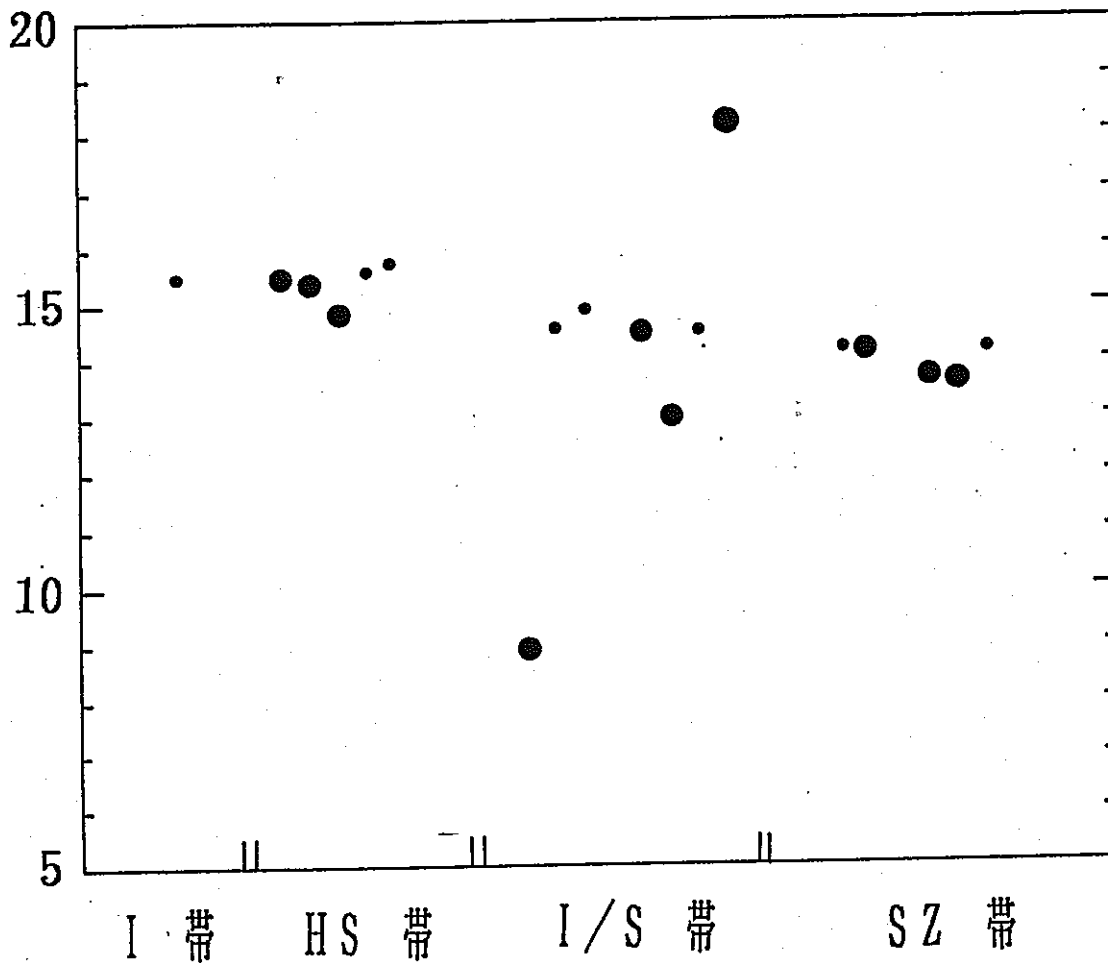


図3-23 各変質帯における Al_2O_3 の化学組成の変化

● ; 本研究試料

○ ; Kanci *et al.*, 1991 c の数値を引用

I帯 ; セリサイト帯

HS帯 ; 高結晶度スメクタイト帯

I/S帯 ; セリサイト/スメクタイト
混合層鉱物帯

SZ帯 ; 低結晶度スメクタイト帯

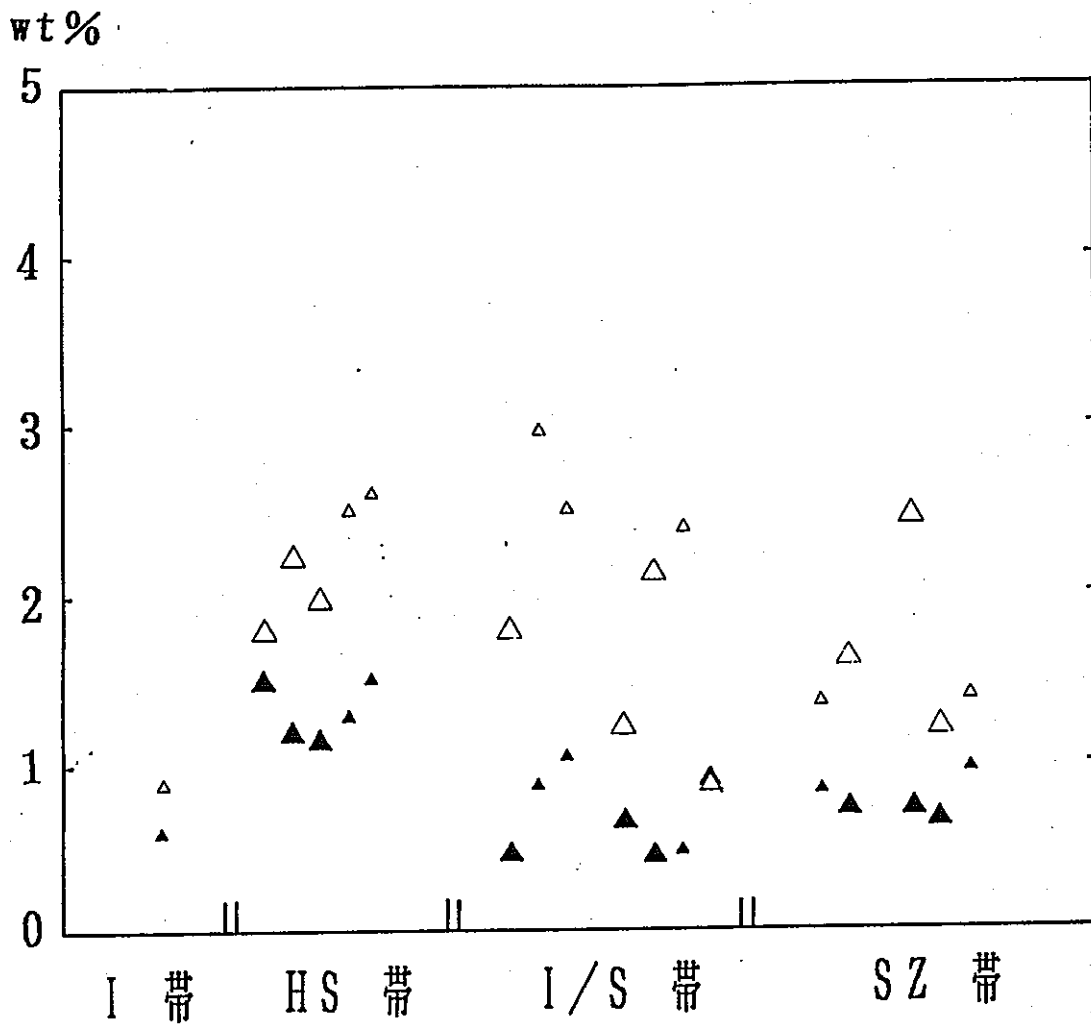


図3-24 各変質帯における化学組成の変化
 △; FeO ▲; MgO
 ▲▲; Kamei *et al.*, 1991 c の数値を引用
 I 帯 ; セリサイト帯
 HS帯 ; 高結晶度スメクタイト帯
 I/S 帯; セリサイト/スメクタイト
 混合層鉱物帯
 SZ帯 ; 低結晶度スメクタイト帯

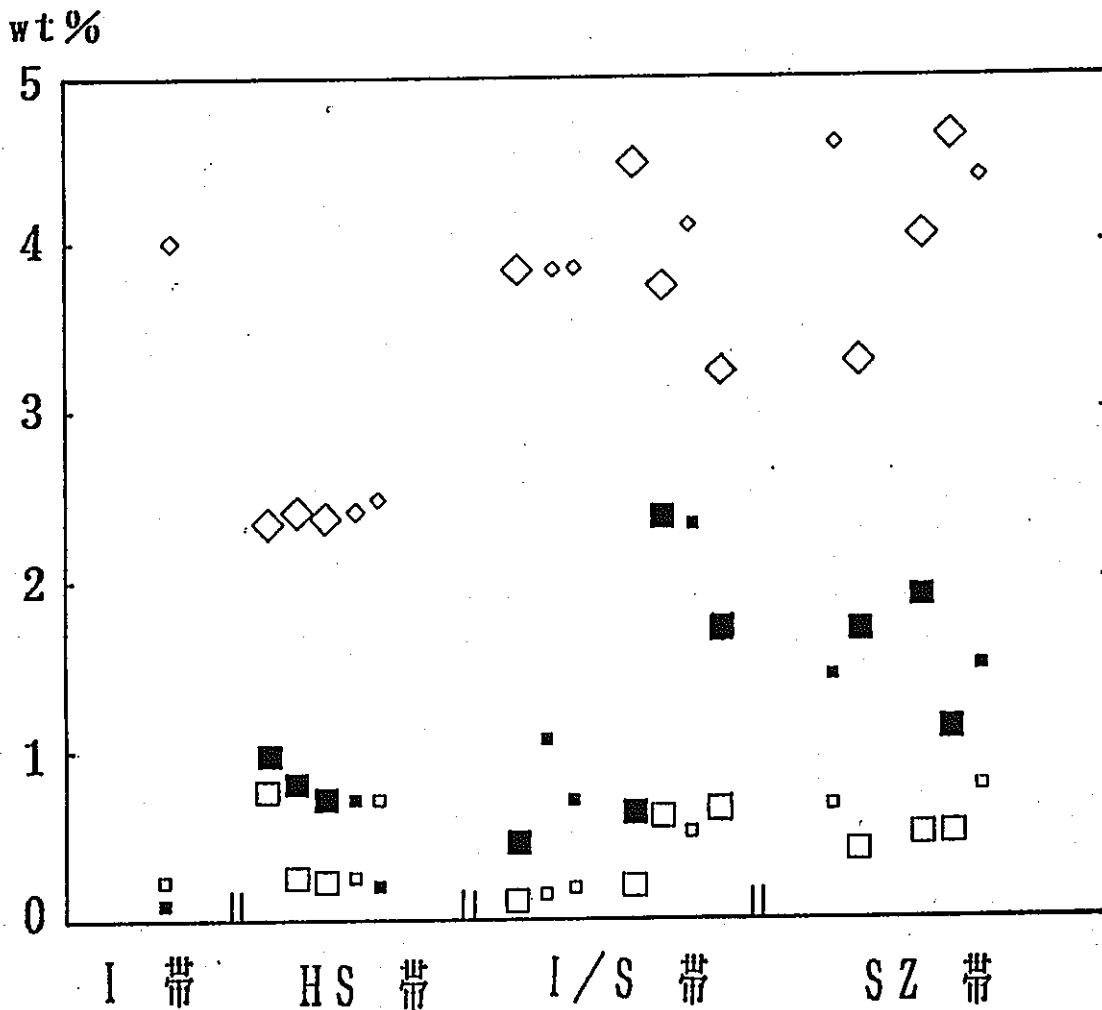


図3-25 各変質帯における化学組成の変化

◇; K₂O ■; Na₂O

□; CaO ◊, □; Kamei *et al.*, 1991 c の数値を引用

I 帯 ; セリサイト帯

HS帯 ; 高結晶度スメクタイト帯

I/S 帯; セリサイト/スメクタイト
混合層鉱物帯

SZ帯 ; 低結晶度スメクタイト帯

入が考えられる。黒雲母流紋岩の貫入のあとに、黒雲母流紋岩に沿って熱水が浸入し、スメクタイトのセリサイト化とは全く別の結晶度の良いスメクタイト帯を形成した。そのためこのように変質帯が分布するようになったと考えられる。

従って、次のような変質過程が考えられる。

まず、白色流紋岩とそれに伴う凝灰岩の堆積が起こり、その後堆積性のスメクタイトをセリサイト／スメクタイト混合層鉱物に変化させるような変質が起こった。この変質は黒雲母流紋岩側で著しいことから、その後に黒雲母流紋岩が貫入し、その熱変質によってこの変質が起こったと考えられる。

また、高結晶度のスメクタイト帯のみで K_2O が低く MgO が高いほかは全岩の化学組成が一定であること、さらにpHの値が一定であることより、その後の熱水の影響は局所的であったと思われる。また、この熱水の影響により、化学組成が他と少し異なる高結晶度のスメクタイト帯が形成されたと考えられる。

以上から村上セリサイト鉱山周辺については、以下のような順序により変質が起こったとまとめられる。

- (1) 白色流紋岩に伴う凝灰岩の堆積
- (2) 黒雲母流紋岩の貫入
- (3) 貫入岩の熱変質による低結晶度のスメクタイトのセリサイト化
- (4) 貫入岩に沿った熱水の浸入
- (5) 熱水による高結晶度のスメクタイト帯の形成
- (6) 隆起侵食作用により現在の地形を形成にともなって、パイライトの風化

これは Kamei et al.(1991a, b) を基本的に支持する結果となった。

3. 2 続成作用による事例

3. 2. 1 試料および試料採集地

実験には、新潟県西部に分布する新第三紀堆積岩中に産するイライト／スメクタイト混合層鉱物のシリーズを用いた。本研究の試料採集地は、新潟県能生町能生川流域、上越市西部の桑取川支流である中之俣川流域、および上越市東部の高田平野であり、北部フォッサマグナの東部に位置する（図3-26）。また、高田平野における試料は、石油公団による基礎試錐「高田平野」のものを用いた。

使用した試料は、能生川流域にて採集した試料16個、中之俣川流域にて採集した試料16個、基礎試錐「高田平野」の試料16個である。以後、能生川流域にて採集した試料を能生シリーズ、中之俣川流域にて採集した試料を中之俣シリーズ、基礎試錐「高田平野」の試料を高田平野シリーズとする。これらの試料は、能生シリーズについては佐藤(1987MS)、中之俣シリーズについては藤井(1991MS)、高田平野シリーズについては石油公団報告書(1988MS)をもとに、スメクタイトからイライトへの一連の変化が認められる試料を選択した。

能生シリーズについては、能生谷層上部から能生谷層下部、西飛山層上部にかけての試料を用いた（図3-27）。また、中之俣シリーズについては、名立層から川詰層、能生谷層上部にかけての試料を用いた（図3-28）。高田平野シリーズについては、下部寺泊層から難波山層、火打山層にかけての試料を用いた（図3-29）。なお、層序区分は能生シリーズについては西田ら(1966)、中之俣シリーズについては永井(1986MS)、高田平野シリーズについては石油公団報告書(1988MS)に従った。

能生シリーズ、高田平野シリーズの続成変質については、佐藤・渡辺（1989）がその詳細を報告している。

西飛山層は、主に暗灰色ないし黒色頁岩と細粒砂岩の互層からなる。

能生谷層は、黒色頁岩の岩相によって特徴づけられ、岩質的に下部と上部の2つの部層に区分される。能生谷層下部は、黒色頁岩と淡灰色細粒砂岩との厚い互

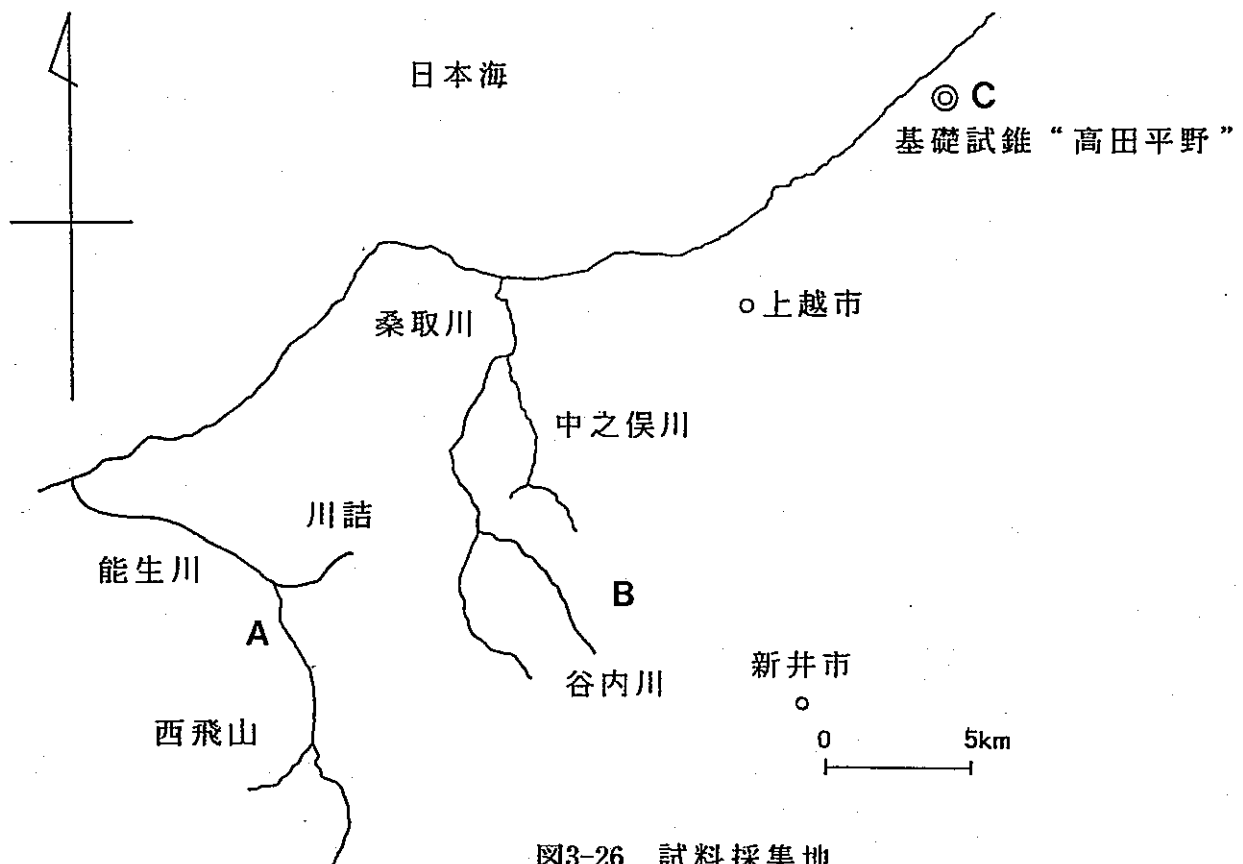
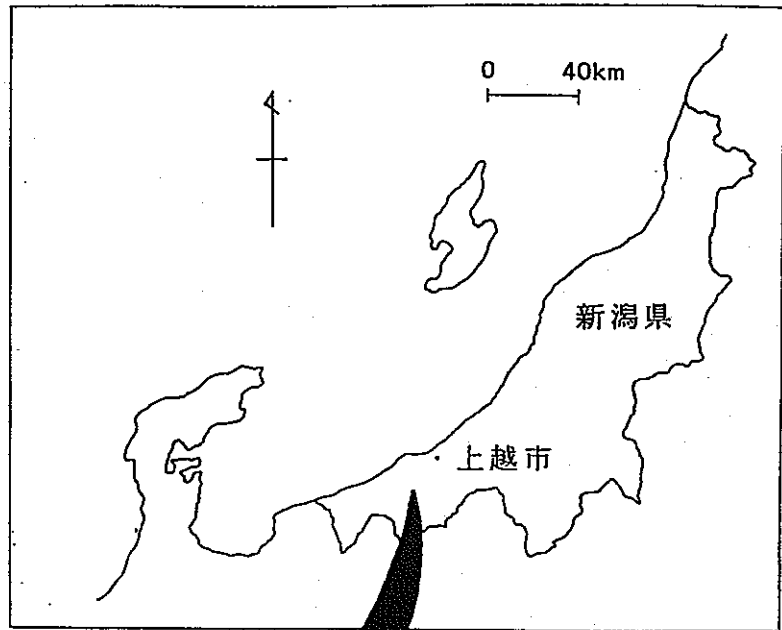


図3-26 試料採集地

川詰層
能生谷層上部
能生谷層下部
西飛山層

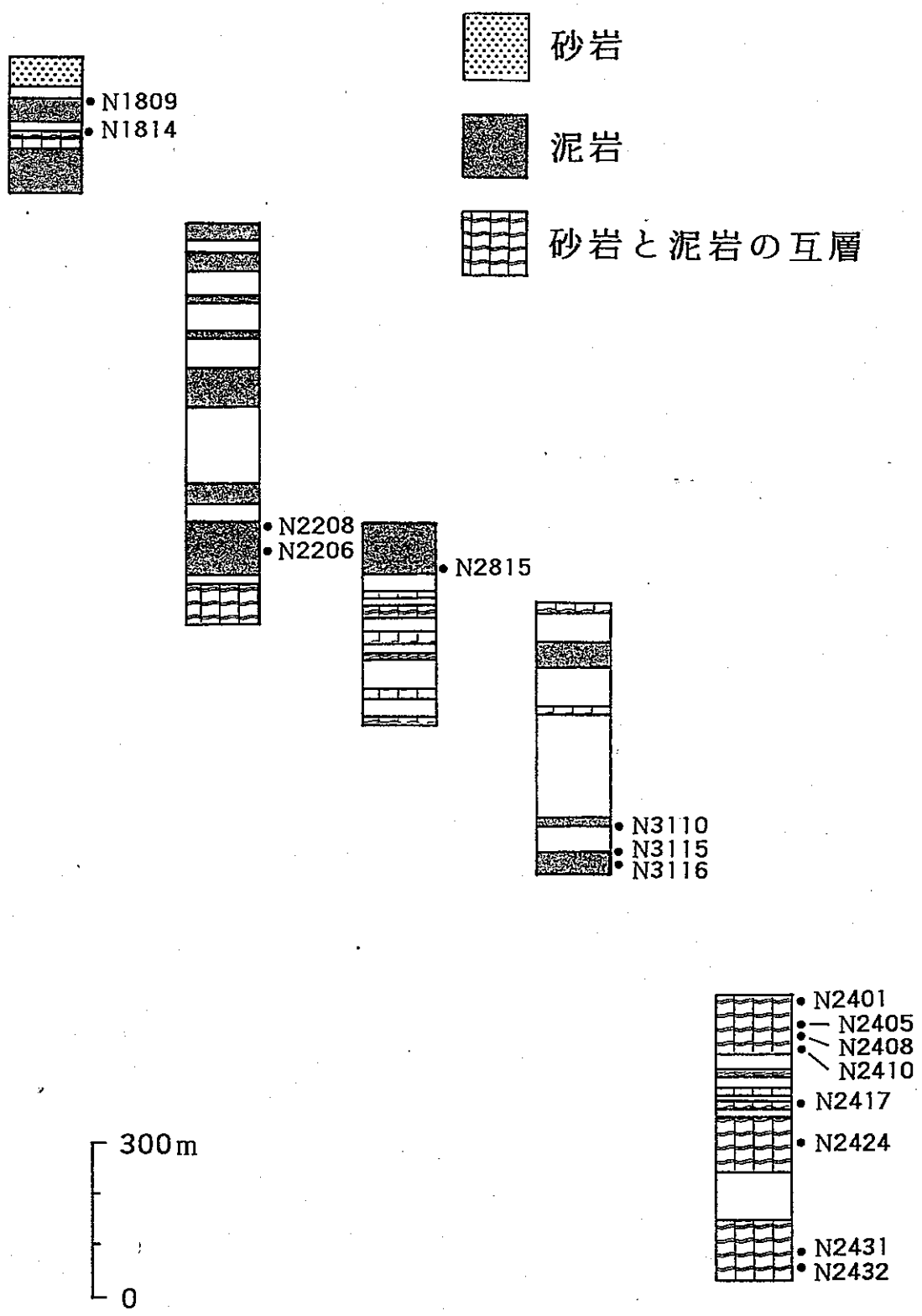


図3-27 地質柱状図（能生シリーズ）

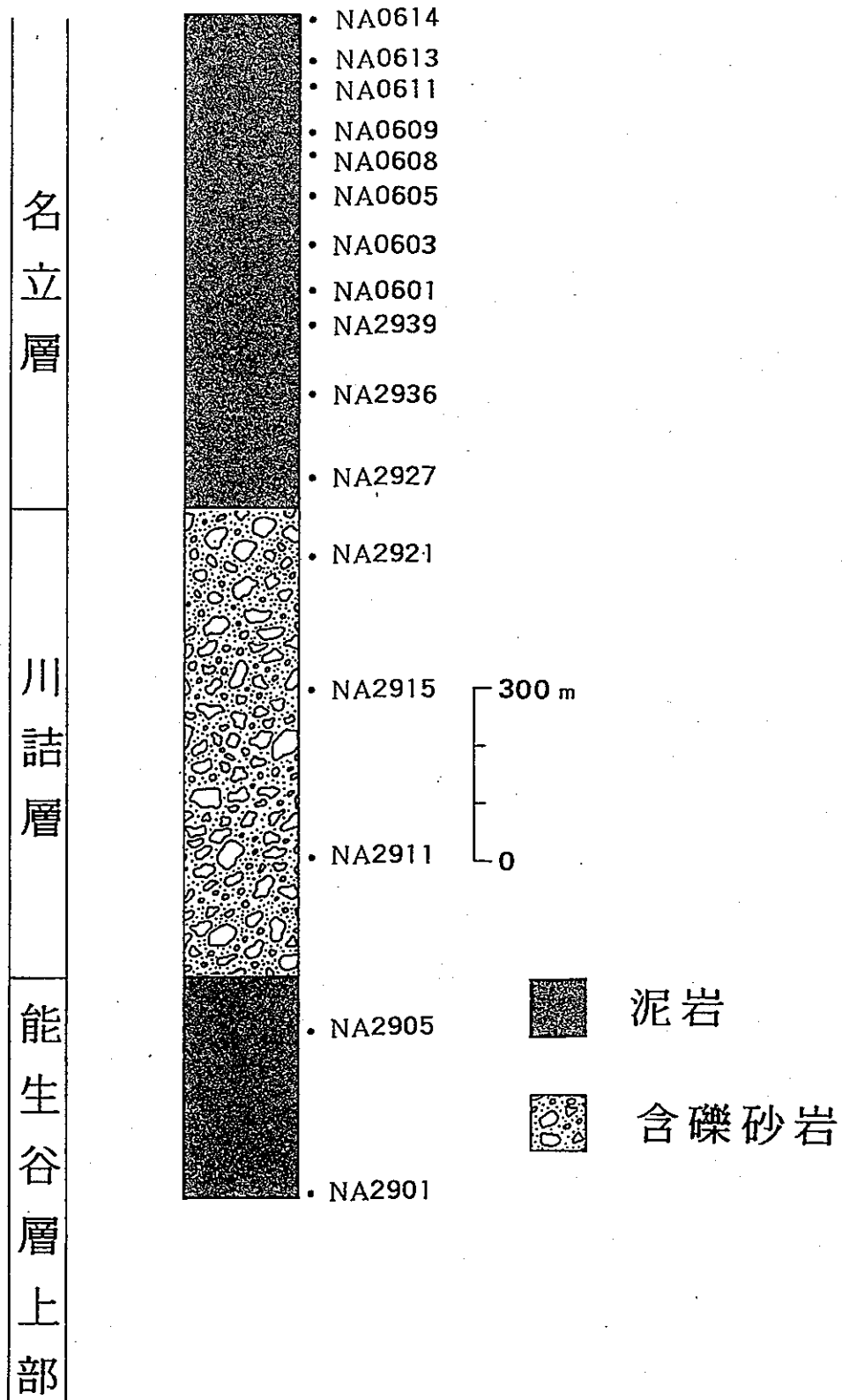


図3-28 地質柱状図（中之俣シリーズ）

深度 (km)

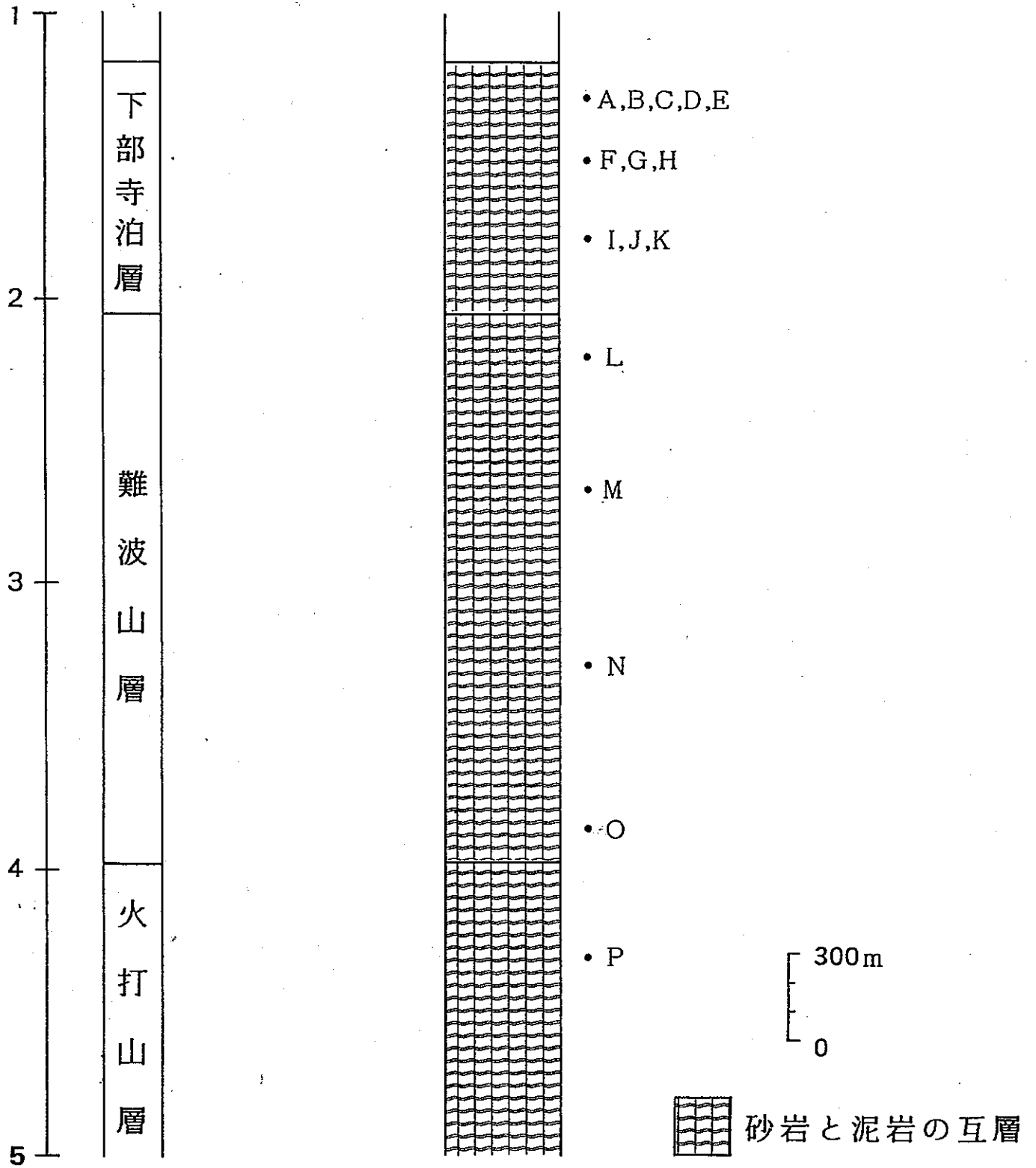


図3-29 地質柱状図 (高田平野シリーズ)

層からなる。能生谷層上部は、全体が黒色頁岩からなり、わずかに淡灰色細粒砂岩を挟有する。

川詰層は、全体として淡灰色凝灰質細粒砂岩が優勢な地層である。

名立層は、全体として淡灰色シルト岩からなる。

また、高田平野シリーズの各層序における特徴は次のように報告されている(石油公団報告書、1988MS)

下部寺泊層は、基礎試錐の深度1173～2046mの試料にあたる。深度1543mより上部では、オリーブ色を帯びた灰色の凝灰質細粒～中粒砂岩と暗緑灰色～暗褐色泥岩の互層を主とし、オリーブ色を帯びた灰色のシルト質泥岩、黄灰色泥質凝灰岩を挟む。また、深度1543mより下部では、淡灰色凝灰質の細粒～中粒砂岩と暗褐色泥岩の互層である。淡いオリーブ色を帯びた灰色の緻密な凝灰岩を挟在する。砂岩層は緑色鉱物(海緑石)を含有する。

難波山層は、基礎試錐の深度2046～3985mの試料にあたる。この層は、深度の増加に伴い、岩相が以下のように変化する。最上部は、淡灰色凝灰質で主に細粒～中粒の砂岩と暗褐色泥岩の互層である(2046～2677 m)。深度2677～3300mのユニットは、淡灰色凝灰質細粒の優勢な砂岩と暗褐色泥岩の互層を主とし、淡黄色ベントナイト質凝灰岩を挟在する。深度3300～3459mのユニットは、暗灰色凝灰質、石灰質細粒砂岩と暗灰色～灰黒色泥岩の互層を呈する。さらに深度が増加すると、黒褐色～敗黒色硬質泥岩の優勢なユニットで暗灰色石灰質細粒砂岩を挟在するようになり(3459～3660m)、最下部では暗灰色石灰質極細粒砂岩と黒褐色硬質泥岩の互層を示し、淡灰色珪質粗粒凝灰岩の薄層を挟在する。

火打山層は、基礎試錐の深度3985～5240.50mの試料にあたる。深度3985～4123mのユニットは、暗灰色石灰質極細粒(～シルト質)砂岩と灰黒色～黒色硬質泥岩の互層を示し、淡灰色珪質凝灰岩を挟在する。深度4123～4466mのユニットでは、上部(4123～4194m)および下部(4312～4408m)には緑灰色～暗緑灰色の粗粒玄武岩が併入しており、これらの粗粒玄武岩の間に挟まれる堆積岩の岩相は暗灰色石灰質細粒(～シルト質)砂岩と黒色硬質泥岩の互層を呈し、淡灰

色～淡褐色珪質凝灰岩を挟在する。深度4466～5240.50mのユニットは、暗灰色石灰質極細粒～細粒砂岩と灰黒色～黒色泥岩の有律互層からなる。本ユニットの下部(5073～5085m)には輝石玄武岩を挟在する。

これらの試料は能生川、谷内川、高田平野の広範囲にわたり、同程度にイライト化が進行していること、その変化曲線がS字形であることから、主に続成作用によって形成されたと考えられている(図3-30)。また、層準による特色は認められず、能生川、谷内川、高田平野のそれぞれの地域で採集された試料は、同じ傾向を示している。

本研究で扱った試料は、川詰層のものを除いて、すべて泥質の試料である。

3. 2. 2 Greene-Kelly test と応用

3. 2. 2. 1 グリセロール処理

各試料に対してグリセロールを溶媒として用いたGreene-Kelly testを行った。その結果、以下のような傾向が認められた。

(1) ほぼ100% Sの段階においては、地層の上部では四面体置換型スメクタイト層を示す反射($4.9^{\circ} 2\theta$ CuK α)が認められなかったが、地層の下部では認められた(図3-31)。

(2) 100% S～70% Sの段階において、イライト化の進行に伴い、四面体置換型スメクタイト層を示す反射が消滅する傾向が認められた(図3-32)。

(3) 70% S以降の段階においては、イライト化の進行に伴うX線回折パターンの変化は認められなかった。

そこで本研究では、四面体置換型スメクタイト層を示す反射の確認される100% S～70% Sの段階の試料を取り上げ、イライト化の進行に伴う成分層(イライト層、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層)の割合および混合層構造の変化を検討した。

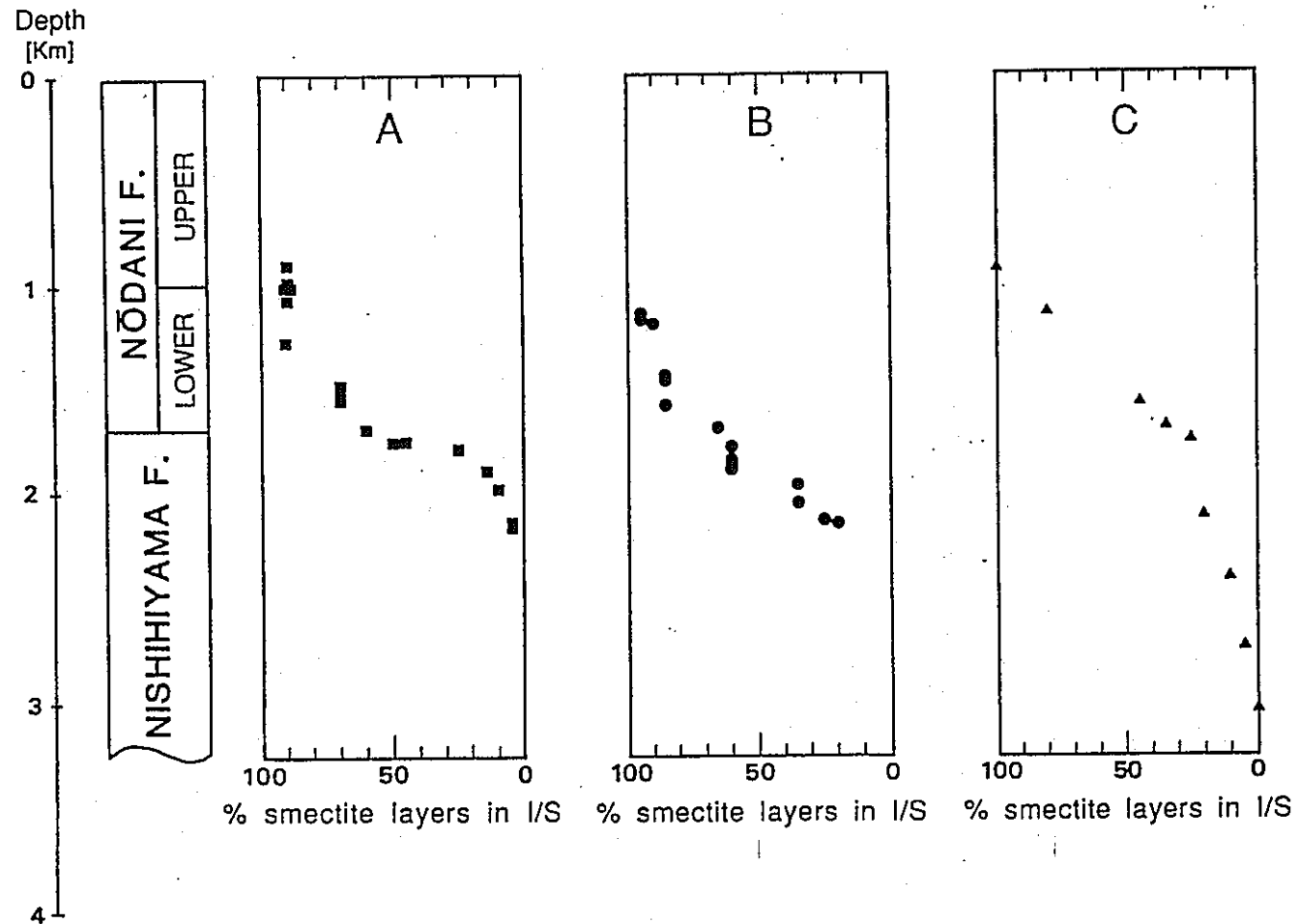


図3-30 埋没深度に伴うイライト／スメクタイト混合層鉱物中の
スメクタイト層の割合の変化

A : 能生川 B : 谷内川 C : 高田平野

(佐藤・渡辺, 1989による)

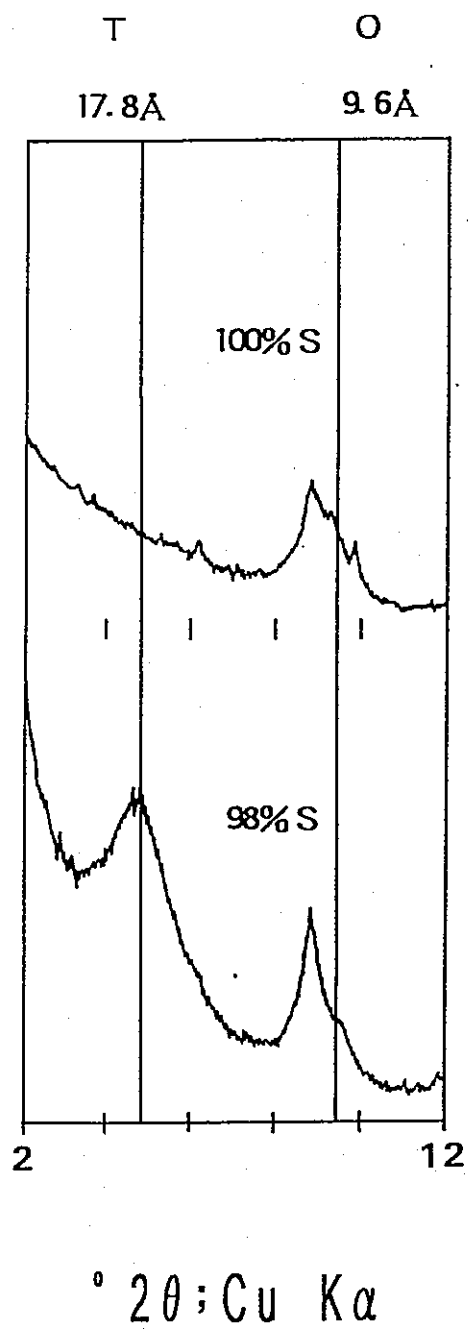


図3-31 グリセロールを溶媒として用いたGreene-Kelly test後の
X線回折パターン（100% S）

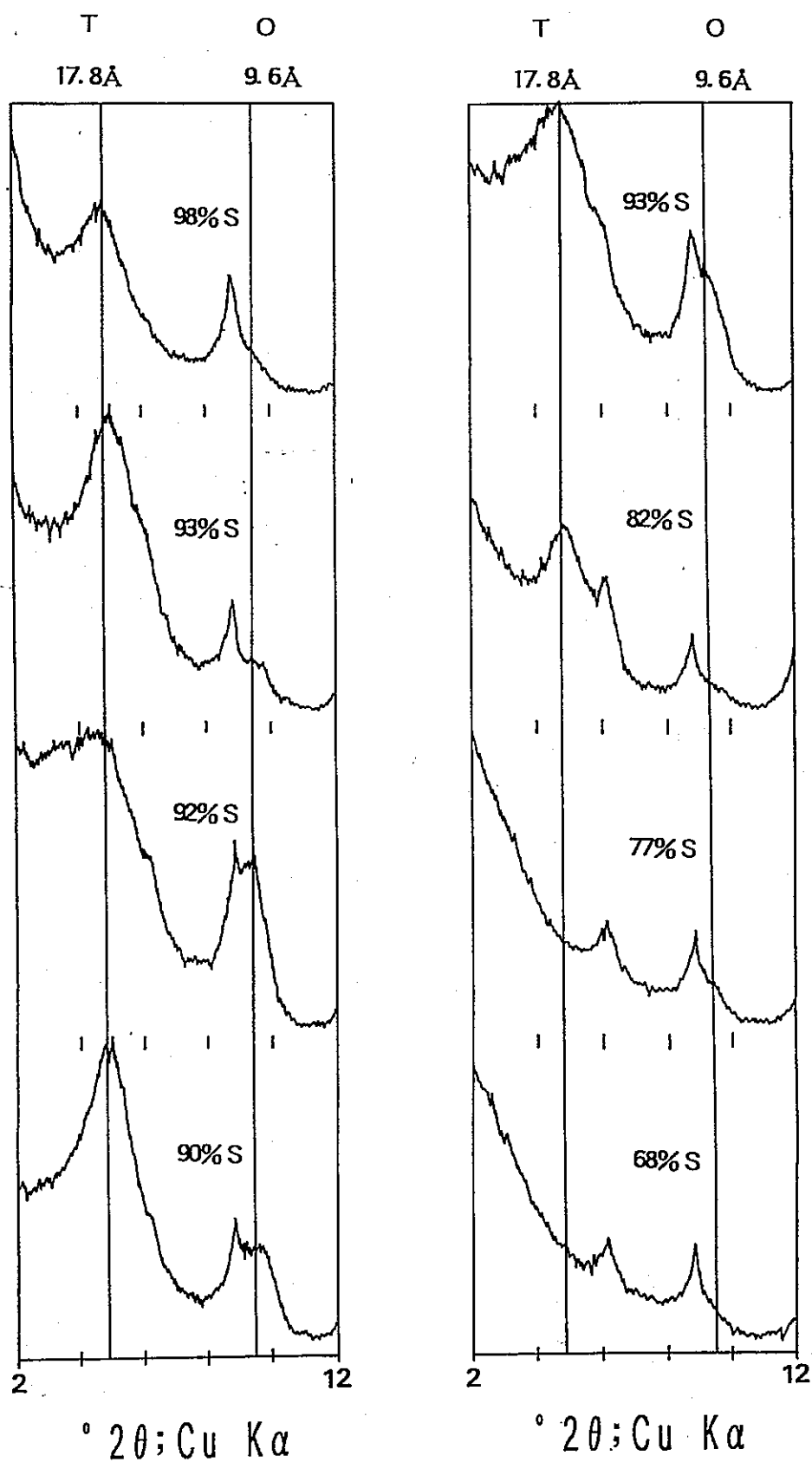


図3-32 グリセロールを溶媒として用いたGreene-Kelly test後のX線回折パターン (100% S ~ 70% S)

3. 2. 2. 2 混合層構造の変化

各試料の成分層（イライト層、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層）の割合および混合層構造を決定するために、各基本層の構造を図3-33のように設定し、様々な成分層の割合および混合層構造を仮定し、理論的回折線プロファイルの計算を行った。計算の方法は、Kakinoki and Komura(1952、1954)に従った。この理論的回折線プロファイルと実際のX線回折パターンとのパターンフィッティングを行った。

パターンフィッティングの例を図3-34に示す。パターンフィッティングの際には、実測試料のX線回折パターンとそれぞれのピークの位置、形、相対強度が最もよく一致する理論的回折線プロファイルを試行錯誤法により選択する。そして、実測の試料が、その選択した理論的回折線プロファイルの成分層の割合および混合層構造と同様の混合層構造をとっているとするものである。

まず、先行研究により明らかとなっていることをもとに、可能な混合層構造を検討した。先行研究により明らかとなっていることは次の3点である。

(1) スメクタイト層とイライト層がランダム型混合層構造をとっている。

四面体置換型スメクタイト層の部分が選択的にイライト化している。

(2) スメクタイトはイライト化する直前において、四面体置換型スメクタイト層と八面体置換型スメクタイト層がsegregation構造をとっている。

ここで、ランダム型混合層構造およびsegregation構造を以下のように定義する。

ランダム型混合層構造とは、図3-35に示すように、各成分層の積層に規則がない、つまり不規則に配列したものをいう。

これに対して、segregation構造とは、図3-35に示すように、各成分層がそれぞれ塊をなして積層しているものをいう。

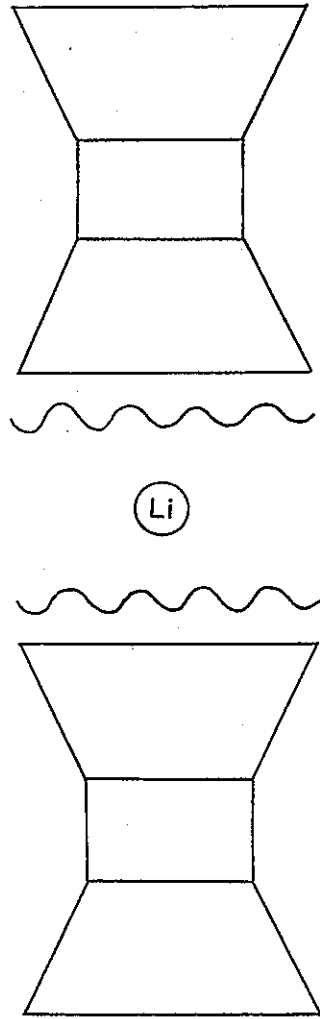
以上述べたことをもとに、可能な混合層構造を検討した結果、次の2通りの混合層構造を考えることができた。

四面体置換型スメクタイト層

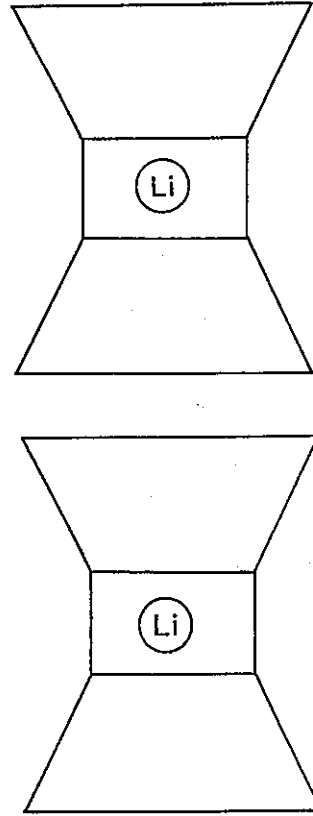
八面体置換型スメクタイト層

イライト層

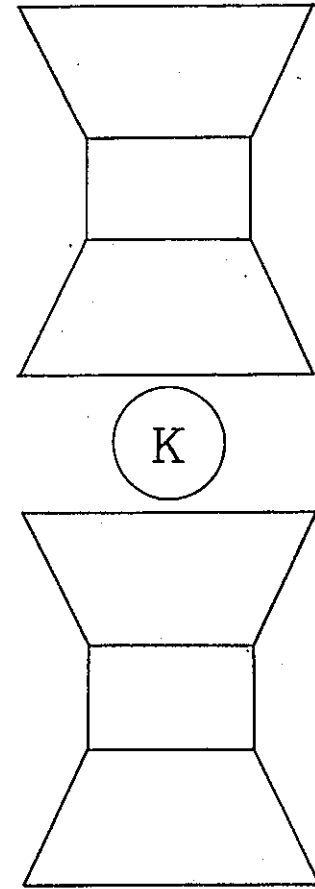
75



17.8 Å



9.6 Å



10.0 Å

図3-33 各成分層の基本構造

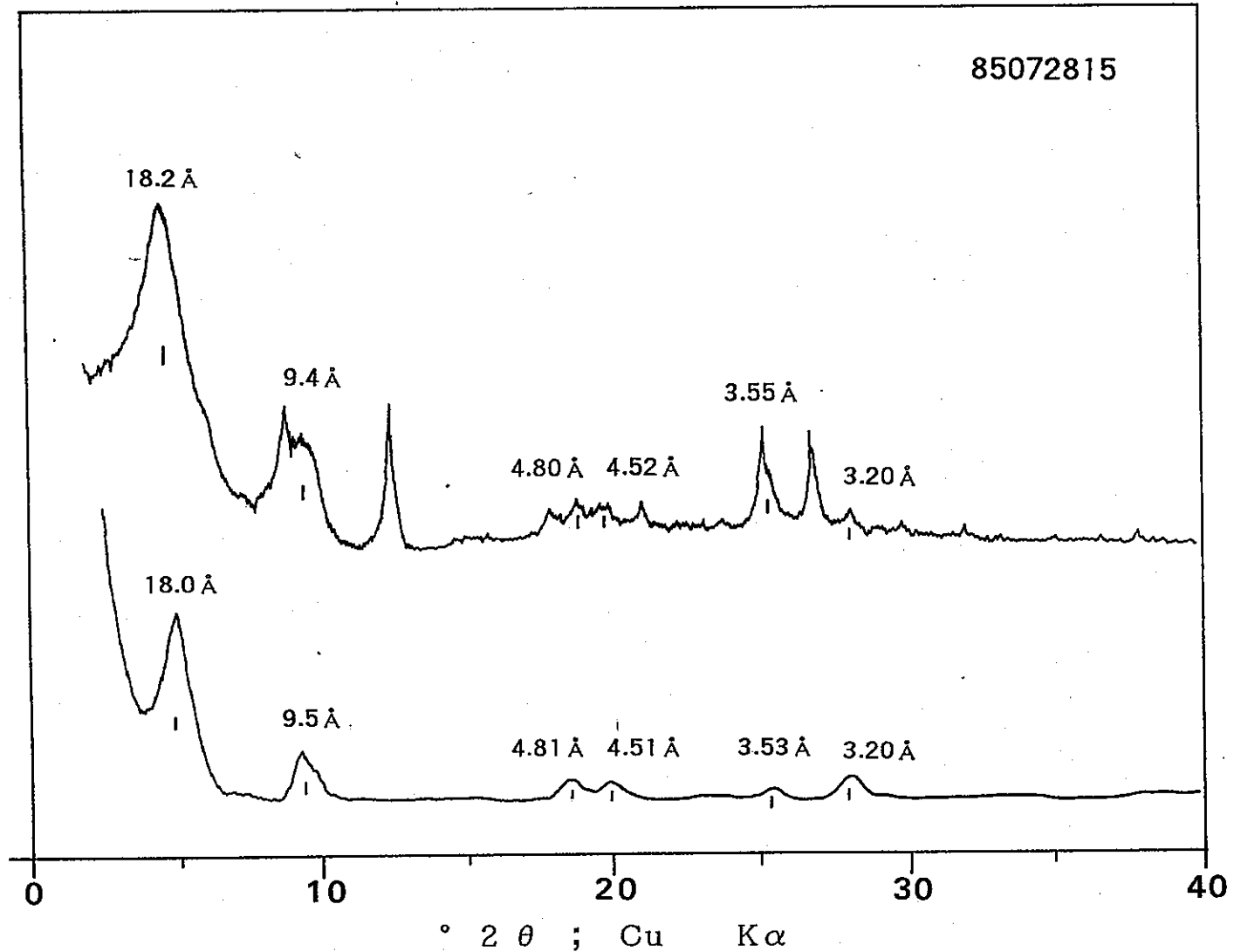
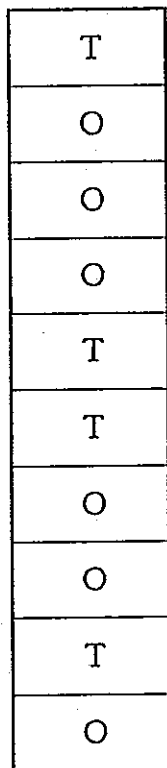


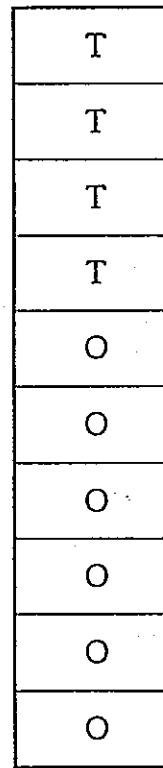
図3-34 パターンフィッティングの1例

上：実測試料のX線回折パターン

下：理論的回折線プロフィール



ランダム型混合層構造



segregation構造

図3-35 ランダム型混合層構造と segregation構造

A. イライト層と四面体置換型スメクタイト層がランダム型混合層構造をとり、八面体置換型スメクタイト層がsegregation構造をとっている。

B. イライト層、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層がすべてランダム型混合層構造をとっている。

このような2通りの混合層構造を仮定し、理論的回折線プロファイルの計算を行った。

i、t、oをそれぞれイライト層、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層とする。また、Wを各成分層の存在確率、Pを継続確率とすると、以下のような条件式が得られる。

$$W_i + W_t + W_o = 1$$

$$W_i = W_i \cdot P_{ii} + W_t \cdot P_{ti} + W_o \cdot P_{oi}$$

$$W_t = W_i \cdot P_{it} + W_t \cdot P_{tt} + W_o \cdot P_{ot}$$

$$W_o = W_i \cdot P_{io} + W_t \cdot P_{to} + W_o \cdot P_{oo}$$

これらの条件式より、A、Bそれぞれの混合層構造の継続確率は次のように計算される。

1. Aタイプの場合

$$P_{oo} = 1$$

$$P_{ii} = P_{to} = P_{oi} = P_{ot} = 0$$

$$P_{tt} = P_{it} = W_t / (W_i + W_t)$$

$$P_{ti} = P_{ii} = W_i / (W_i + W_t)$$

2. Bタイプの場合

$$P_{oi} = P_{ti} = P_{ii} = W_i$$

$$P_{ot} = P_{tt} = P_{it} = W_t$$

$$P_{oo} = P_{to} = P_{io} = W_o$$

それぞれの場合の各成分層の割合に対する継続確率を表3-6、3-7に示す。これらの値をもとにそれぞれ理論的回折線プロファイルの計算を行い、パターンフィッティングを行った結果、本研究で用いた試料はAタイプのものとよい一致を示し

表3-6 ランダム型混合層構造の場合の各成分層の割合に対する
 継続確率

Wi	Wt	Wo	Pii	Pit	Pio	Pti	Ptt	Pto	Poi	Pot	Poo
0.1	0.1	0.8	0.1	0.1	0.8	0.1	0.1	0.8	0.1	0.1	0.8
0.1	0.2	0.7	0.1	0.2	0.7	0.1	0.2	0.7	0.1	0.2	0.7
0.1	0.3	0.6	0.1	0.3	0.6	0.1	0.3	0.6	0.1	0.3	0.6
0.1	0.4	0.5	0.1	0.4	0.5	0.1	0.4	0.5	0.1	0.4	0.5
0.2	0.1	0.7	0.2	0.1	0.7	0.2	0.1	0.7	0.2	0.1	0.7
0.2	0.2	0.6	0.2	0.2	0.6	0.2	0.2	0.6	0.2	0.2	0.6
0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5
0.2	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4
0.3	0.1	0.6	0.3	0.1	0.6	0.3	0.1	0.6	0.3	0.1	0.6
0.3	0.2	0.5	0.3	0.2	0.5	0.3	0.2	0.5	0.3	0.2	0.5
0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4
0.4	0.1	0.5	0.4	0.1	0.5	0.4	0.1	0.5	0.4	0.1	0.5
0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	0.4
0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3
0.5	0.1	0.4	0.5	0.1	0.4	0.5	0.1	0.4	0.5	0.1	0.4
0.5	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3

表3-7 segregation構造の場合の各成分層の割合に対する

継続確率

Wi	Wt	Wo	Pii	Pit	Pio	Pti	Ptt	Pto	Poi	Pot	Poo
0.05	0.05	0.9	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0	0	1
0.05	0.1	0.85	0.333	0.667	0	0.333	0.667	0	0	0	1
0.05	0.15	0.8	0.25	0.75	0	0.25	0.75	0	0	0	1
0.05	0.2	0.75	0.2	0.8	0	0.2	0.8	0	0	0	1
0.05	0.25	0.7	0.167	0.833	0	0.167	0.833	0	0	0	1
0.05	0.3	0.65	0.142	0.857	0	0.142	0.857	0	0	0	1
0.05	0.35	0.6	0.125	0.875	0	0.125	0.875	0	0	0	1
0.05	0.4	0.55	0.111	0.889	0	0.111	0.889	0	0	0	1
0.05	0.45	0.5	0.1	0.9	0	0.1	0.9	0	0	0	1
0.05	0.5	0.45	0.091	0.909	0	0.091	0.909	0	0	0	1
0.1	0.05	0.85	0.667	0.333	0	0.667	0.333	0	0	0	1
0.1	0.1	0.8	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0	0	1
0.1	0.15	0.75	0.4	0.6	0	0.4	0.6	0	0	0	1
0.1	0.2	0.7	0.333	0.667	0	0.333	0.667	0	0	0	1
0.1	0.25	0.65	0.286	0.714	0	0.286	0.714	0	0	0	1
0.1	0.3	0.6	0.25	0.75	0	0.25	0.75	0	0	0	1
0.1	0.35	0.55	0.222	0.778	0	0.222	0.778	0	0	0	1
0.1	0.4	0.5	0.2	0.8	0	0.2	0.8	0	0	0	1
0.1	0.45	0.45	0.182	0.818	0	0.182	0.818	0	0	0	1
0.1	0.5	0.4	0.167	0.833	0	0.167	0.833	0	0	0	1
0.15	0.05	0.8	0.75	0.25	0	0.75	0.25	0	0	0	1
0.15	0.1	0.75	0.6	0.4	0	0.6	0.4	0	0	0	1
0.15	0.15	0.7	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0	0	1
0.15	0.2	0.65	0.429	0.571	0	0.429	0.571	0	0	0	1
0.15	0.25	0.6	0.375	0.625	0	0.375	0.625	0	0	0	1
0.15	0.3	0.55	0.333	0.667	0	0.333	0.667	0	0	0	1
0.15	0.35	0.5	0.3	0.7	0	0.3	0.7	0	0	0	1
0.15	0.4	0.45	0.273	0.723	0	0.273	0.723	0	0	0	1
0.15	0.45	0.4	0.25	0.75	0	0.25	0.75	0	0	0	1
0.2	0.05	0.75	0.8	0.2	0	0.8	0.2	0	0	0	1
0.2	0.1	0.7	0.667	0.333	0	0.667	0.333	0	0	0	1
0.2	0.15	0.65	0.571	0.429	0	0.571	0.429	0	0	0	1
0.2	0.2	0.6	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0	0	1
0.2	0.25	0.55	0.444	0.556	0	0.444	0.556	0	0	0	1
0.2	0.3	0.5	0.4	0.6	0	0.4	0.6	0	0	0	1
0.2	0.35	0.45	0.364	0.636	0	0.364	0.636	0	0	0	1
0.2	0.4	0.4	0.333	0.667	0	0.333	0.667	0	0	0	1
0.2	0.45	0.35	0.308	0.692	0	0.308	0.692	0	0	0	1

表3-7 (つづき)

Wi	Wt	Wo	Pii	Pit	Pio	Pti	Ptt	Pto	Poi	Pot	Poo
0.25	0.05	0.7	0.833	0.167	0	0.833	0.167	0	0	0	1
0.25	0.1	0.65	0.714	0.286	0	0.714	0.286	0	0	0	1
0.25	0.15	0.6	0.625	0.375	0	0.625	0.375	0	0	0	1
0.25	0.2	0.55	0.556	0.444	0	0.556	0.444	0	0	0	1
0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0	0	1
0.25	0.3	0.45	0.455	0.545	0	0.455	0.545	0	0	0	1
0.25	0.35	0.4	0.417	0.583	0	0.417	0.583	0	0	0	1
0.25	0.4	0.35	0.385	0.615	0	0.385	0.615	0	0	0	1
0.3	0.05	0.65	0.857	0.143	0	0.857	0.143	0	0	0	1
0.3	0.1	0.6	0.75	0.25	0	0.75	0.25	0	0	0	1
0.3	0.15	0.55	0.667	0.333	0	0.667	0.333	0	0	0	1
0.3	0.2	0.5	0.6	0.4	0	0.6	0.4	0	0	0	1
0.3	0.25	0.45	0.545	0.455	0	0.545	0.455	0	0	0	1
0.3	0.3	0.4	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0	0	1
0.3	0.35	0.35	0.462	0.538	0	0.462	0.538	0	0	0	1
0.3	0.4	0.3	0.429	0.571	0	0.429	0.571	0	0	0	1
0.35	0.05	0.6	0.875	0.125	0	0.875	0.125	0	0	0	1
0.35	0.1	0.55	0.778	0.222	0	0.778	0.222	0	0	0	1
0.35	0.15	0.5	0.7	0.3	0	0.7	0.3	0	0	0	1
0.35	0.2	0.45	0.636	0.364	0	0.636	0.364	0	0	0	1
0.35	0.25	0.4	0.583	0.417	0	0.583	0.417	0	0	0	1
0.35	0.3	0.35	0.538	0.462	0	0.538	0.462	0	0	0	1
0.35	0.35	0.3	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0	0	0	1
0.4	0.05	0.55	0.889	0.111	0	0.889	0.111	0	0	0	1
0.4	0.1	0.5	0.8	0.2	0	0.8	0.2	0	0	0	1
0.4	0.15	0.45	0.727	0.273	0	0.727	0.273	0	0	0	1
0.4	0.2	0.4	0.667	0.333	0	0.667	0.333	0	0	0	1
0.4	0.25	0.35	0.615	0.385	0	0.615	0.385	0	0	0	1
0.4	0.3	0.3	0.571	0.429	0	0.571	0.429	0	0	0	1
0.4	0.35	0.25	0.533	0.467	0	0.533	0.467	0	0	0	1
0.45	0.05	0.5	0.9	0.1	0	0.9	0.1	0	0	0	1
0.45	0.1	0.45	0.818	0.182	0	0.818	0.182	0	0	0	1
0.45	0.15	0.4	0.75	0.25	0	0.75	0.25	0	0	0	1
0.45	0.2	0.35	0.692	0.308	0	0.692	0.308	0	0	0	1
0.45	0.25	0.3	0.643	0.357	0	0.643	0.357	0	0	0	1
0.45	0.3	0.25	0.6	0.4	0	0.6	0.4	0	0	0	1
0.5	0.05	0.45	0.909	0.091	0	0.909	0.091	0	0	0	1
0.5	0.1	0.4	0.833	0.167	0	0.833	0.167	0	0	0	1
0.5	0.15	0.35	0.769	0.231	0	0.769	0.231	0	0	0	1
0.5	0.2	0.3	0.714	0.286	0	0.714	0.286	0	0	0	1
0.5	0.25	0.25	0.667	0.333	0	0.667	0.333	0	0	0	1
0.5	0.3	0.2	0.625	0.375	0	0.625	0.375	0	0	0	1

た。

この結果、100% S ~ 70% S の段階においては A タイプの混合層構造をとり、スメクタイトのイライト化に伴い、図3-36に示すような変化をしていることが明らかとなった。

3. 2. 2. 3 成分層の割合の変化

前項により明らかにされた混合層構造をもとに、スメクタイトのイライト化の初期段階における各成分層の割合に対するピークの位置をまとめたものを図3-37に示す。

これを利用し、スメクタイトのイライト化の初期段階における各成分層の割合の決定法を検討した結果、以下のような方法が有効であると考えられる。

- (1) 渡辺(1981)の方法により、混合層鉱物中のイライト層の割合を決定する。
- (2) 1により決定されたイライト層の割合をもとに、図3-37の中から使用する図を選択する。
- (3) ピークの位置、数を図にプロットし、おおよその四面体置換型スメクタイト層の割合を求める。
- (4) パターンフィッティングを行い、正確な成分層の割合を決定する。

その際、ピークの位置、相対強度が最もよく一致するものを選択する。

このような方法により求めた各試料の成分層の割合を表3-8に示す。表の点線より上部はイライト化する前、下部にいくに従いイライト化が進行する方向を表す。

この結果、イライト化する直前において、四面体置換型スメクタイト層の増加およびそれに伴う八面体置換型スメクタイト層の減少が認められた。

また、スメクタイトのイライト化に伴う成分層の割合の変化を図3-38に示す。試料の各点は、表3-8と対応する。その結果、イライト化の進行に伴う各成分層の変化は次の通りである。

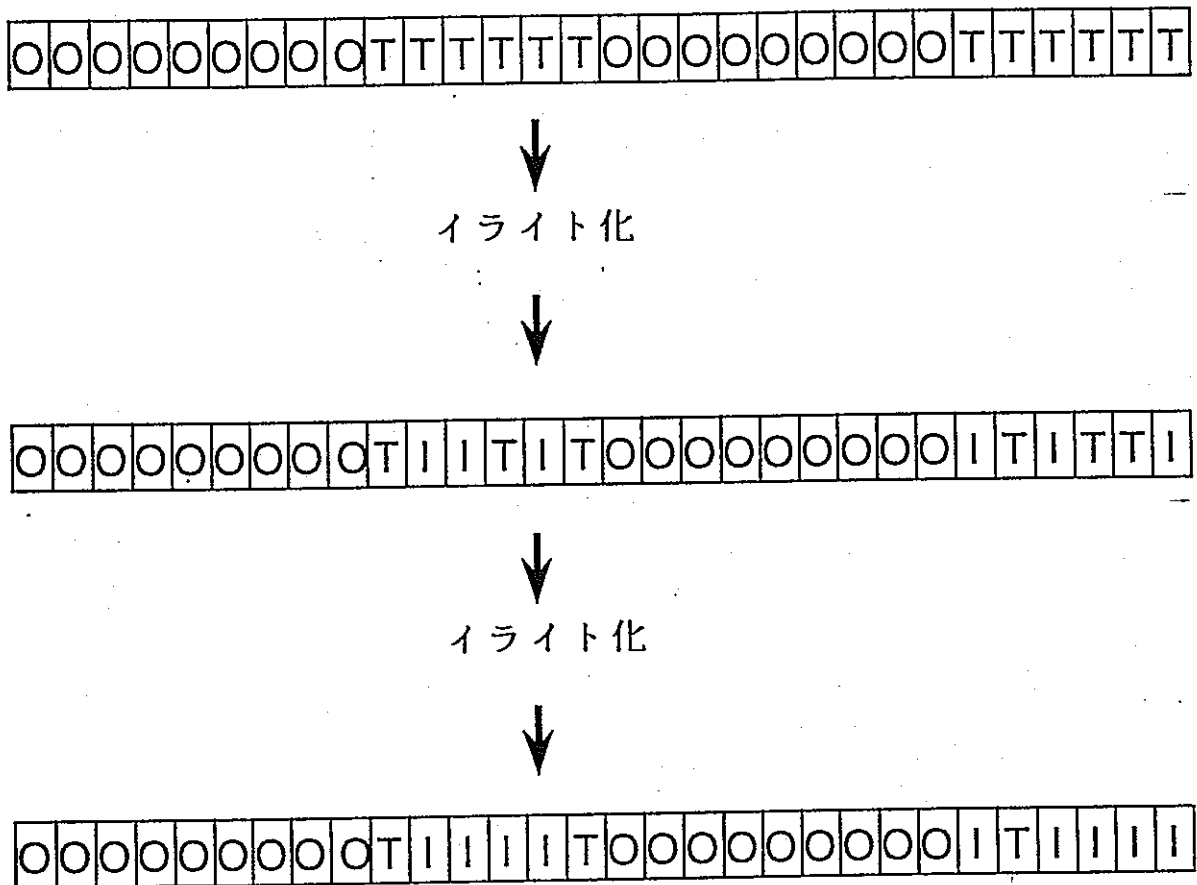


図3-36 イライト化に伴う混合層構造の変化
 I : イライト層 T : 四面体置換型スメクタイト層
 O : 八面体置換型スメクタイト層

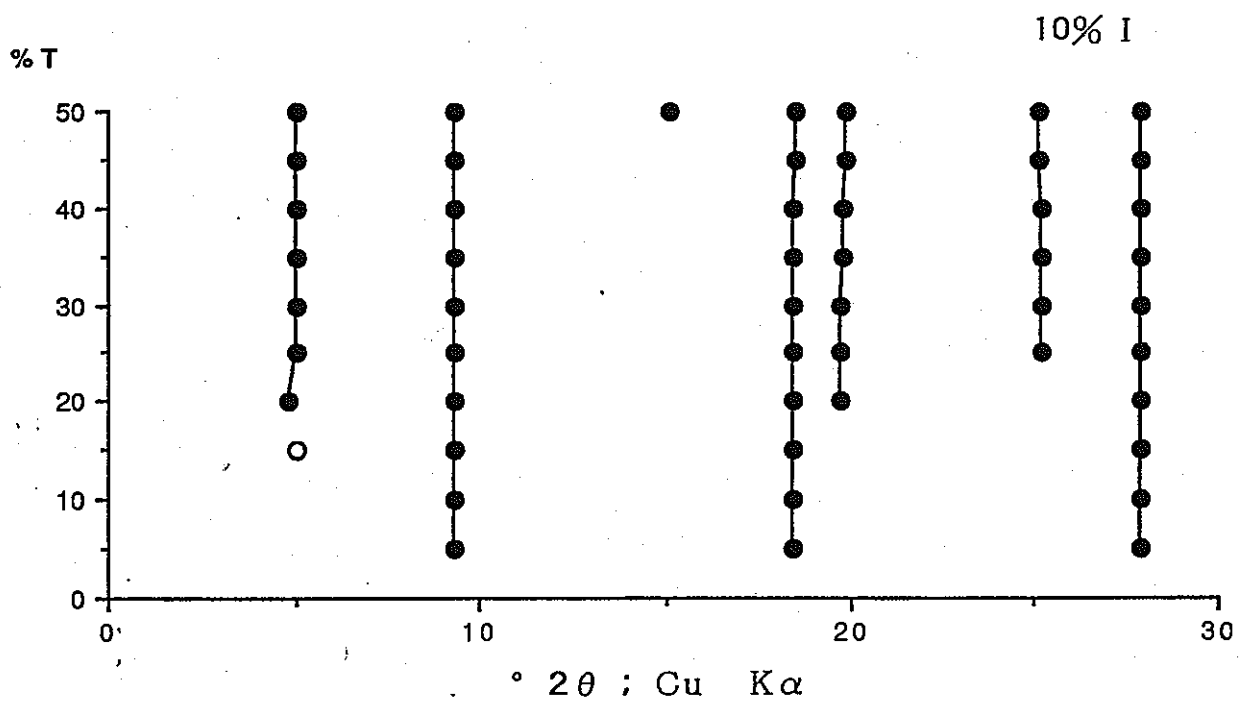
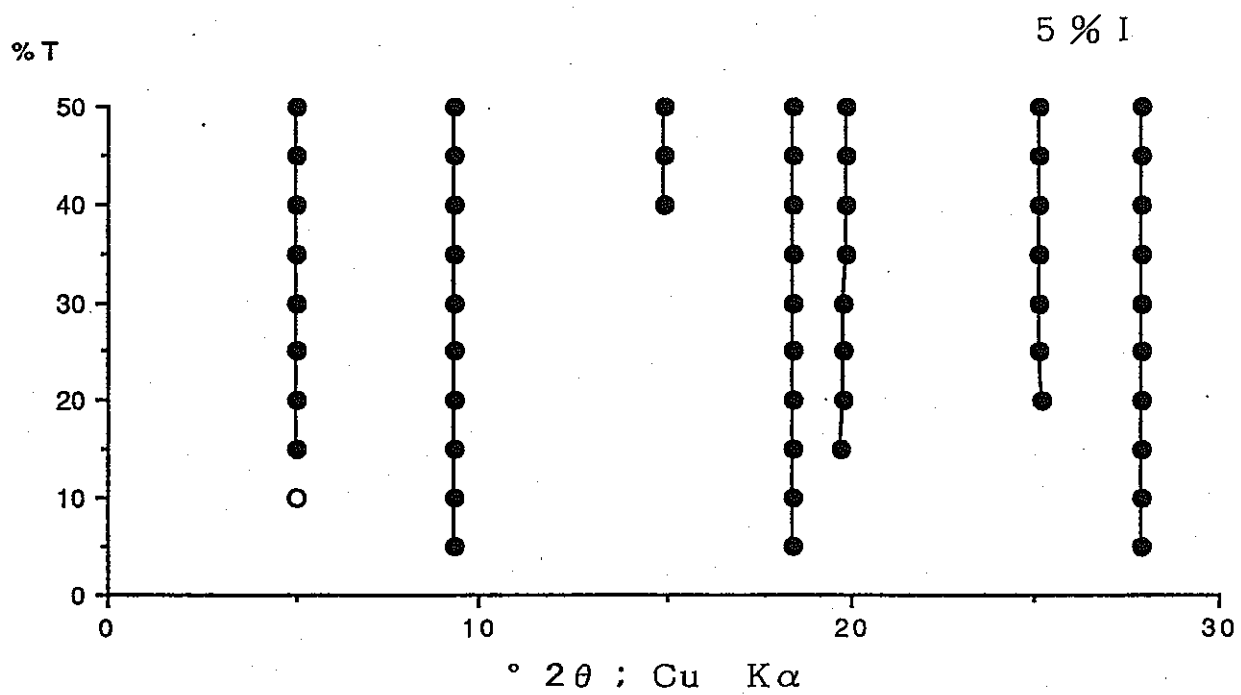


図3-37 様々な成分層の割合におけるピーク的位置

● 明瞭なピーク ○ 不明瞭なピーク

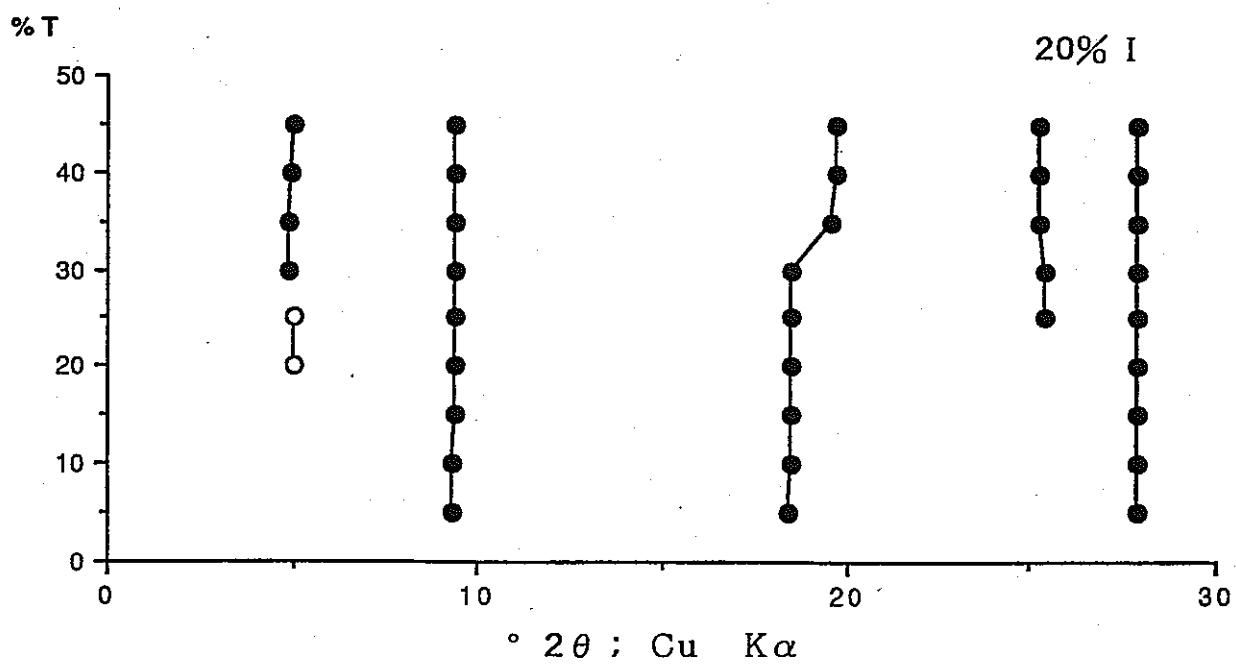
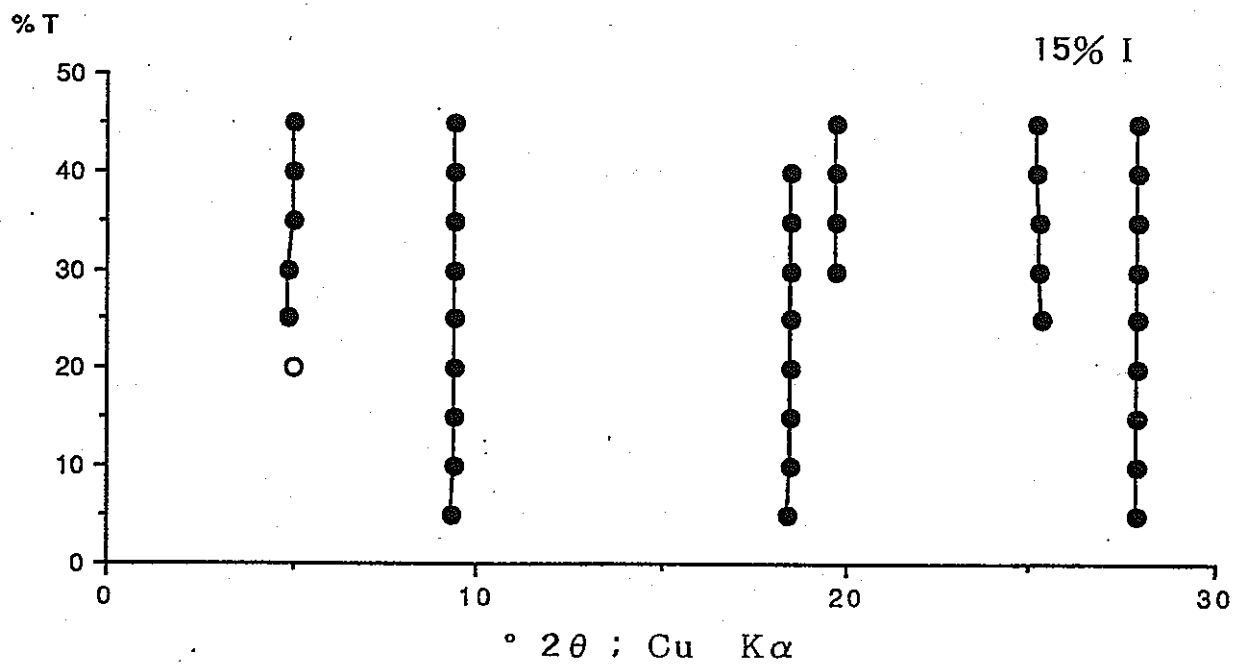


図3-37 (つづき)

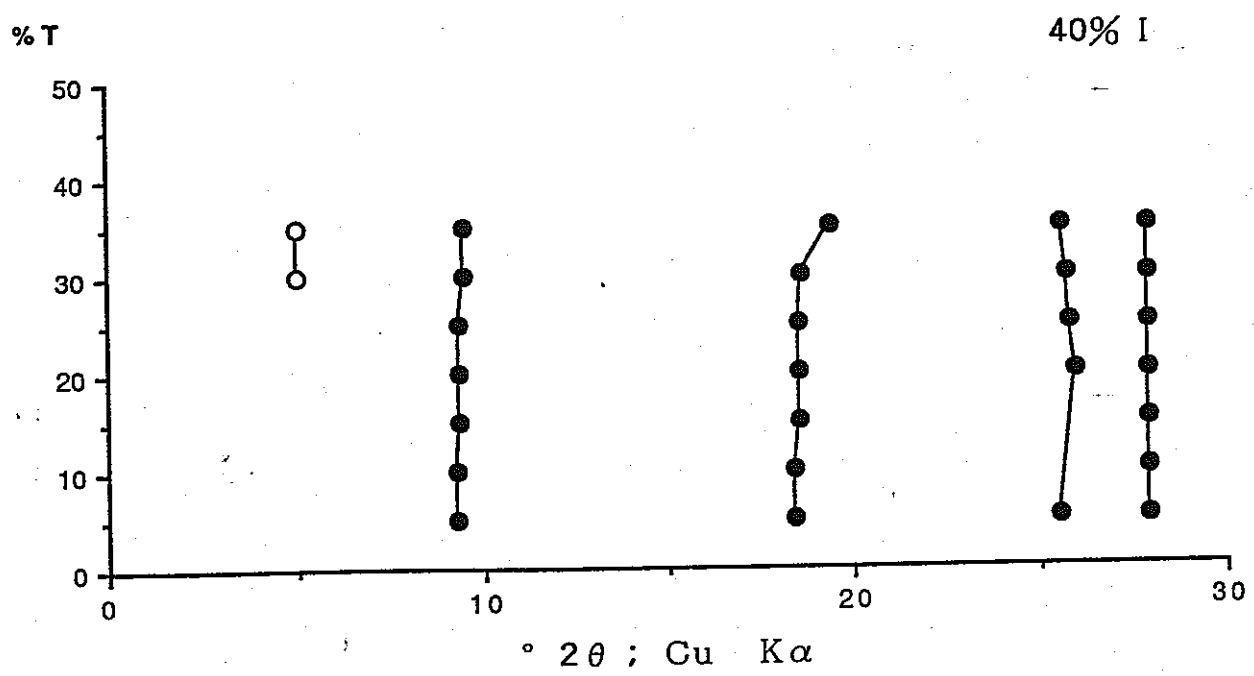
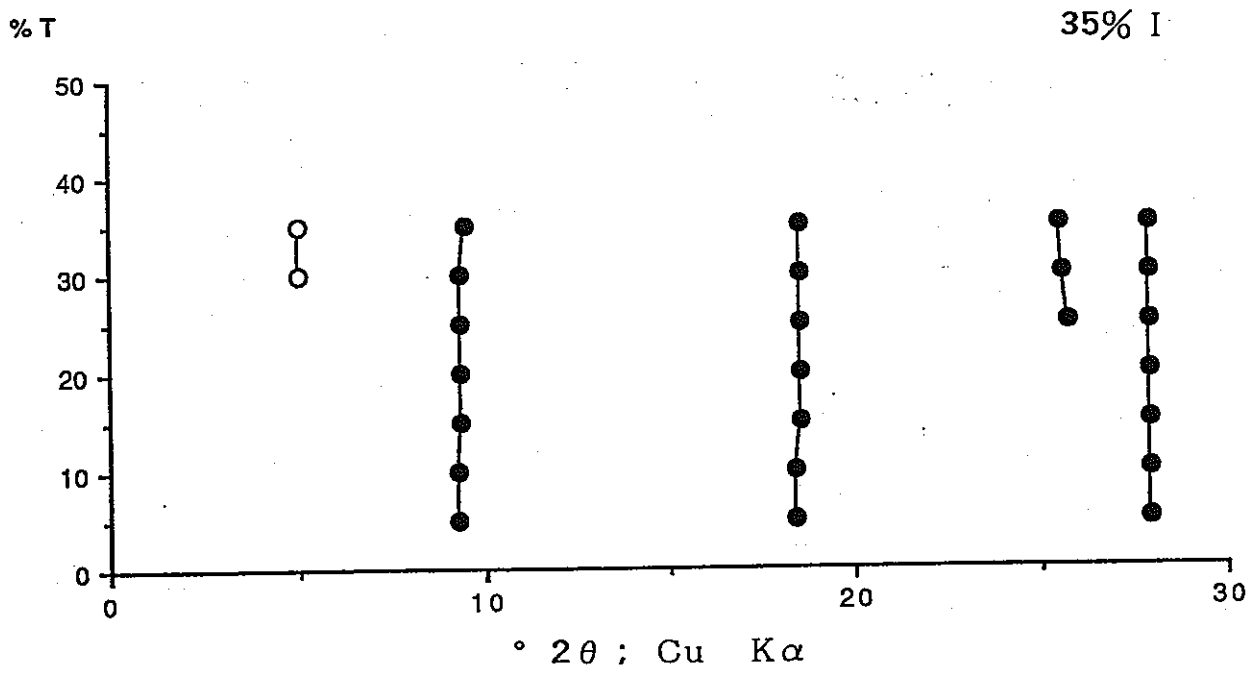


図3-37 (つづき)

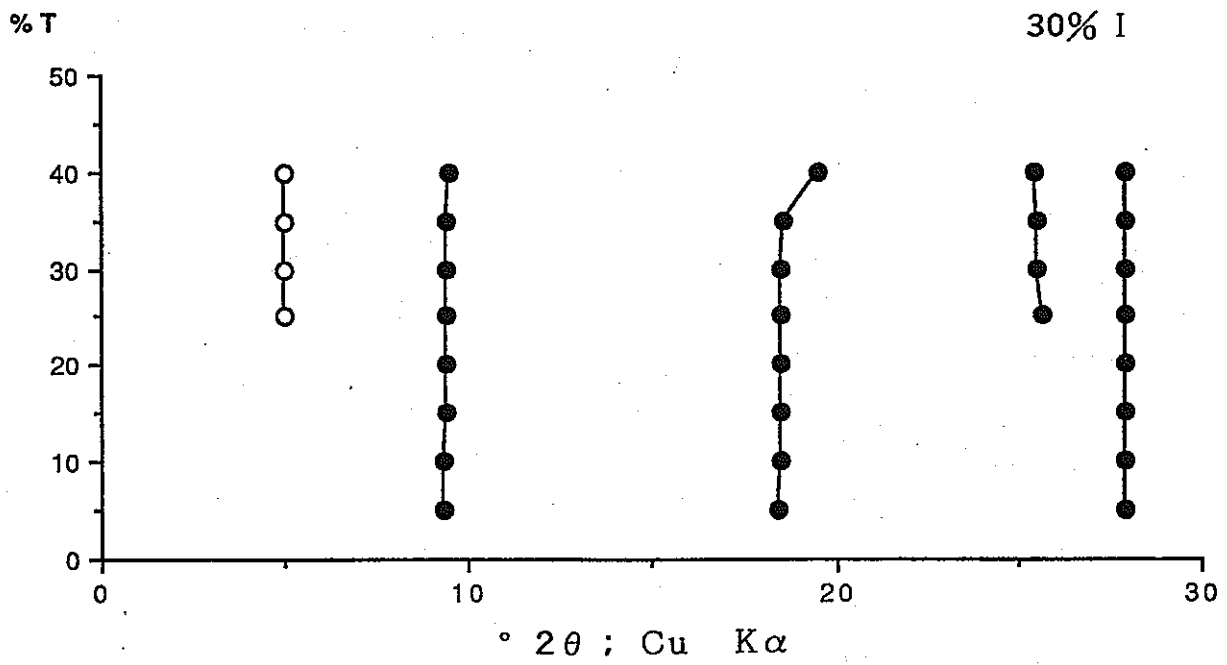
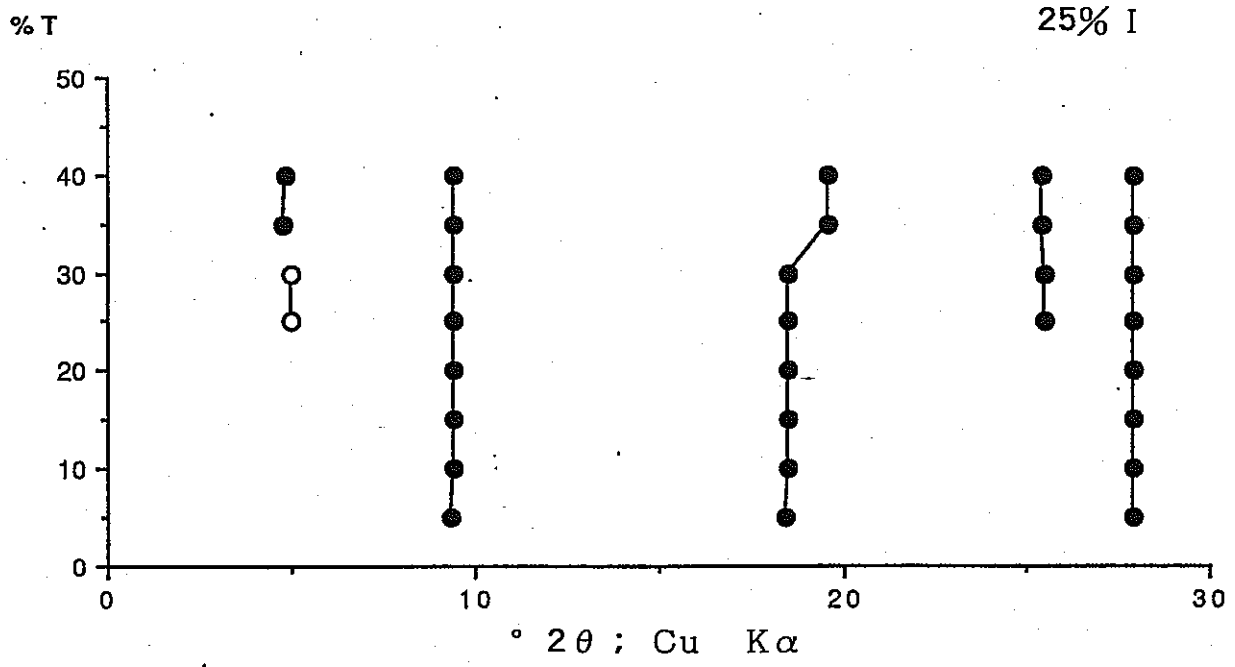


図3-37 (つづき)

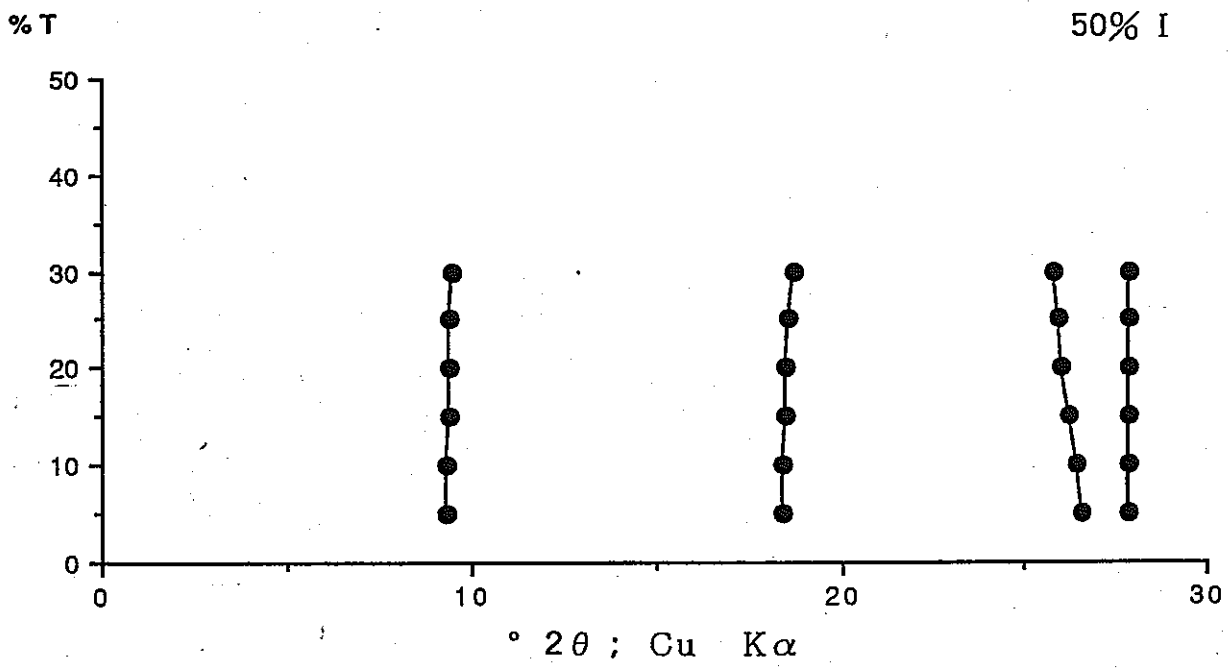
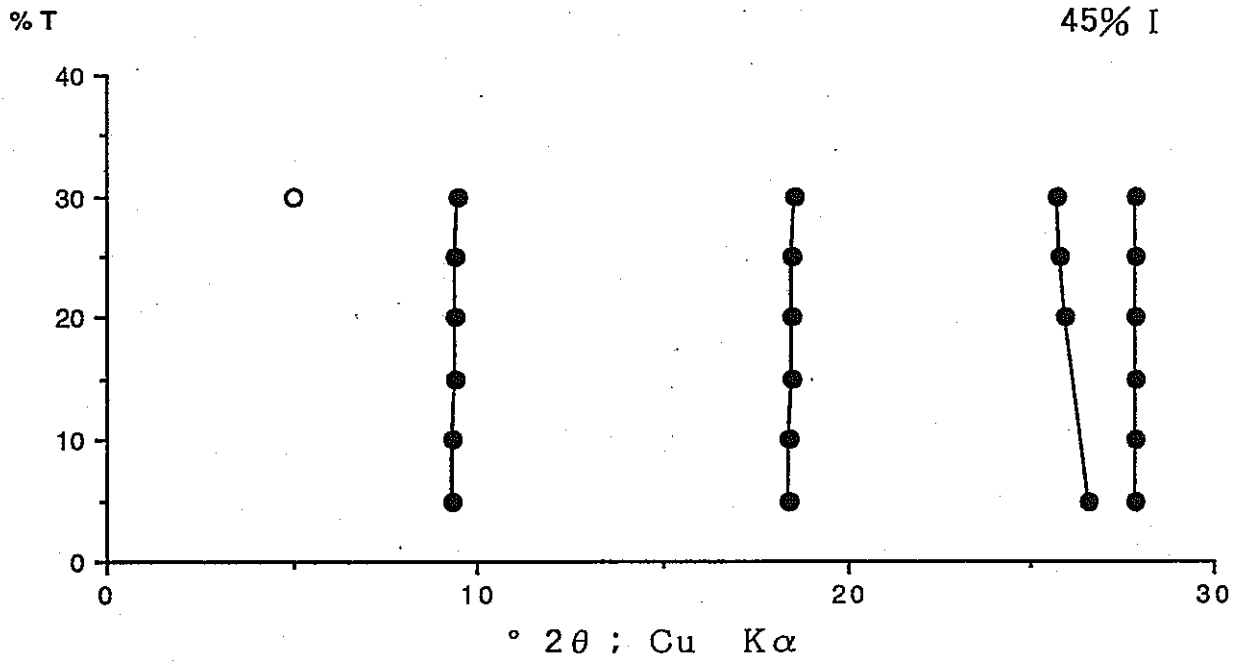


図3-37 (つづき)

表3-8 各試料の成分層の割合（溶媒：グリセロール）

Sample	I(%)	T(%)	O(%)
N1809	0	10	90
N1814	0	40	60
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
N2208	5	30	65
N2206	10	20	70
N2815	10	30	60
N3110	20	30	50
N3115	25	15	60
N3116	30	10	60

I : イライト層 T : 四面体置換型スメクタイト層

O : 八面体置換型スメクタイト層

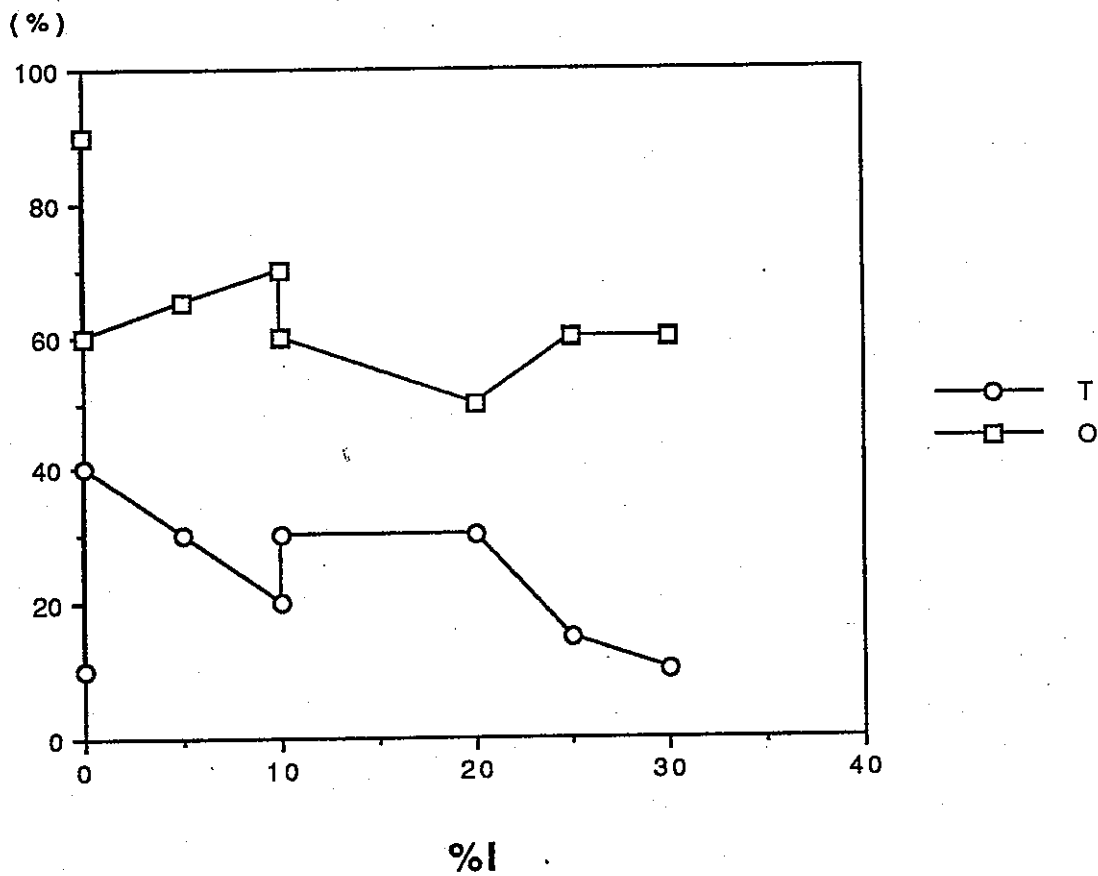


図3-38 イライト化に伴う各成分層の割合の変化（溶媒：グリセロール）

I：イライト層 T：四面体置換型スメクタイト層

O：八面体置換型スメクタイト層

- (1) イライト層の割合が増加する
- (2) 四面体置換型スメクタイト層の割合が減少する
- (3) 八面体置換型スメクタイト層の割合が一定である。

さらに、(1)の増加の割合と(2)の減少の割合が非常によく一致していることがわかった。

3. 2. 2. 4 エチレングリコール処理

従来のGreene-Kelly testとは、Li飽和処理試料に対して、12時間250℃加熱を行った後にグリセロール飽和(105℃6時間)を行い、これらの処理によって生じた底面間隔の差によって四面体置換型スメクタイト層と八面体置換型スメクタイト層を区別する方法である。しかし、この方法では、四面体置換型スメクタイト層の割合が少ない試料間の区別は不可能である。Sato(1992)は、水、グリセロール、エチレングリコールの各溶媒和について、スメクタイト層の層電荷の相違による層間での複合体形成の容易さを明らかにしたその結果、複合体形成の容易さは、水、グリセロール、エチレングリコールの順で高くなることを報告した(図3-39)。これは、各溶媒の極性の違いによるものであり、分極率の高いエチレングリコールが最も層間に侵入しやすいことを示している。そこで、本研究では、グリセロールの代わりにエチレングリコールを溶媒和として用いたGreene-Kelly testを行った。中之俣川流域の試料に対して、従来のGreene-Kelly testを行った結果を図3-40に示す。スメクタイト層の割合は、地層の上部から下部にかけて、100%から96%まで変化している。しかし、各試料とも四面体置換型スメクタイト層を示すピークは認められず、成分層の割合の変化の様子は確認できない。

これに対して、同様に中之俣川流域の試料に対して、エチレングリコールを溶媒和として用いたGreene-Kelly testを行った結果を図3-41に示す。この結果、各試料に四面体置換型スメクタイト層を示すピークが認められた。このことから、グリセロールに比べてエチレングリコールの方が層間に有機複合体を形成しやすいことが確かめられた。また、地層の上部から下部にかけて四面体置換型スメクタ

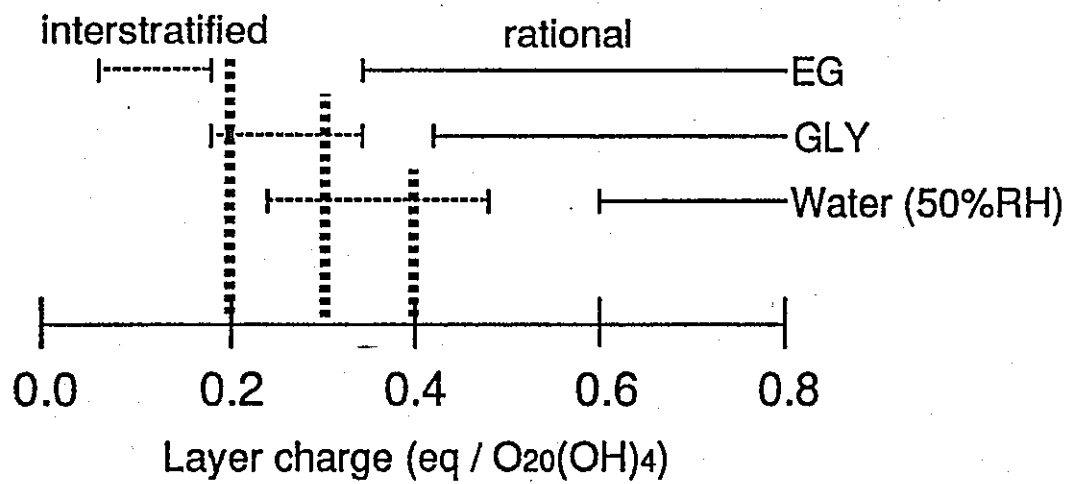
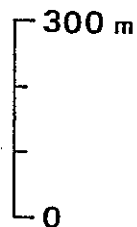
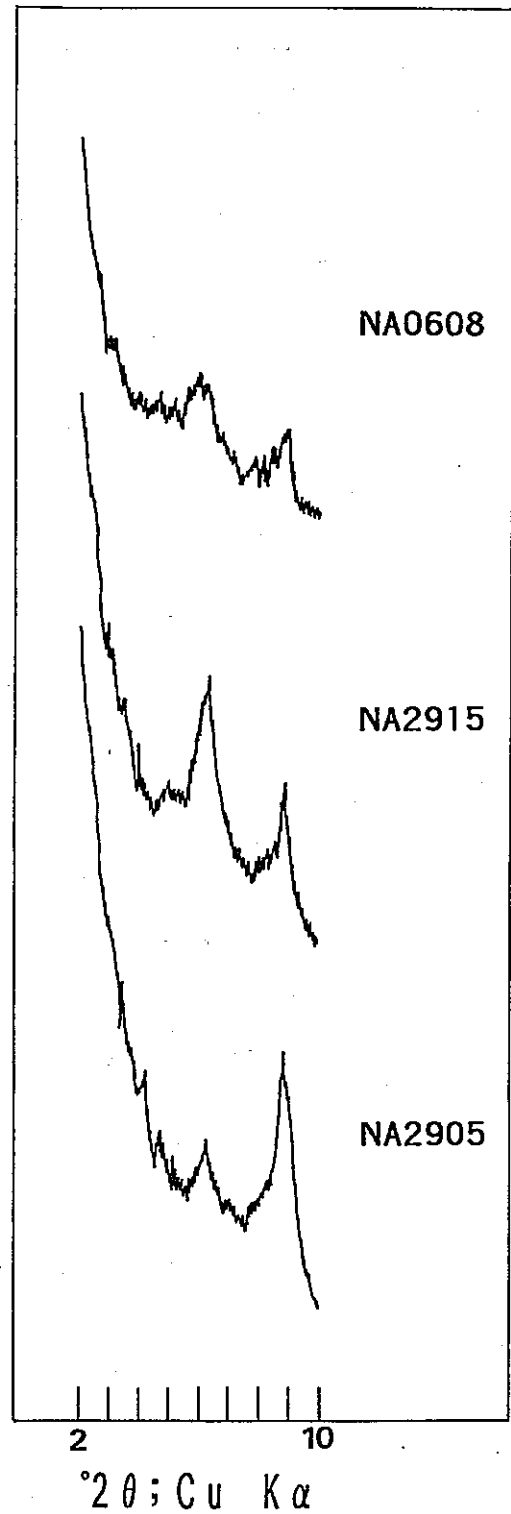
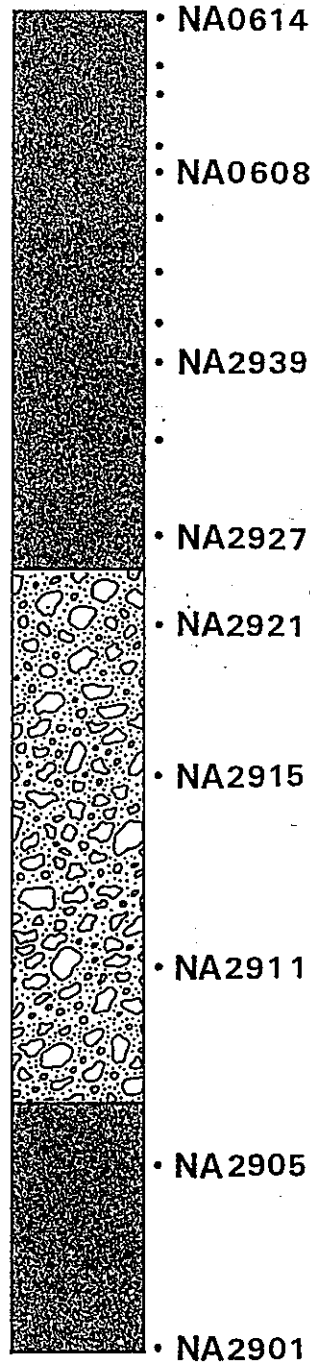


図3-39 各溶媒の層間における複合体形成可能な範囲
(Sato, 1992による)

名立層

川詰層

能生谷層上部



泥岩



含礫砂岩

図3-40 グリセロールを溶媒として用いたときの層準に伴うX線回折パターンの変化(中之俣川シリーズ)

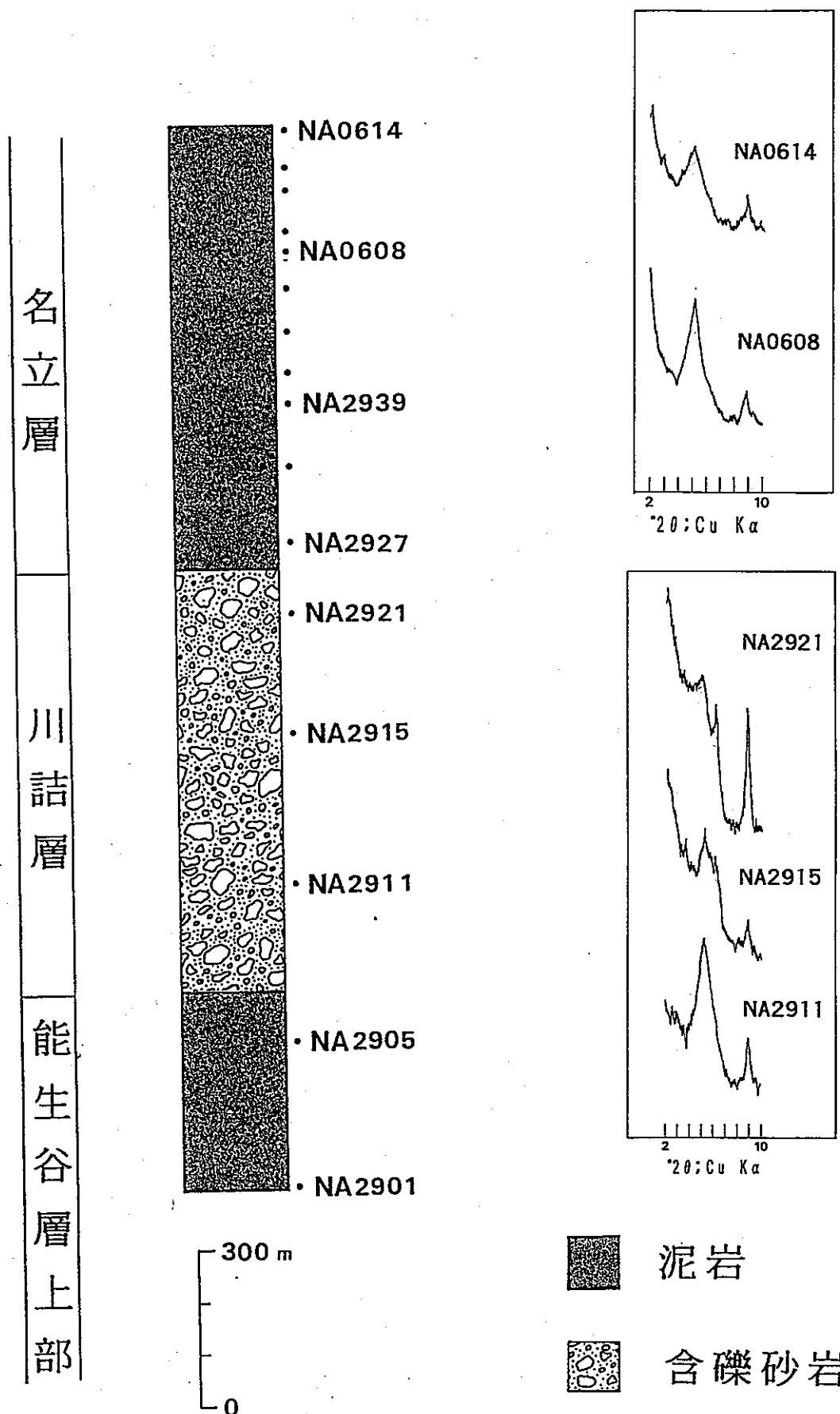


図3-41 エチレングリコールを溶媒として用いたときの層準に伴う X線回折パターンの変化(中之俣川シリーズ)

イト層を示すピークの強度が強くなる傾向が認められた。これは、従来の Greene-Kelly testでは変化の認められなかったイライト化の初期段階(100% S)においても、徐々に四面体置換型スメクタイト層の割合が増加していることを示している。

しかし、層準が名立層から川詰層に変化する部分において、下位の地層になるほど強くなっていたピークの強度が一旦弱くなり、再び下位の地層なるに従って強くなるという不連続な変化が認められた。この変化は、岩相が泥岩から砂岩に変化したために生じたものと考えられることができる。Howard(1981)、藤井(1991MS)、佐藤ら(1991)は、同程度の埋没深度を示す試料においても、泥岩と比較して砂岩の方がイライト化しにくいというデータを得た。これらの母岩の違いによるイライト化の進行程度の違いには、Kイオンの供給量の差が影響していると考えられている。砂岩のほうが泥岩に比べて孔隙率が大きく、Kの活性も大きいと思われる。それにも関わらず砂岩のほうがイライト化しにくいというのは、NaやCaなどの他のイオンとの競争があるため、層間に供給されるKイオンは少なくなると考えられる。本研究においても、川詰層は砂岩であるために、泥岩からなる名立層に比べてイライト化の進行が遅れ、不連続な変化が生じたと考えられる。

また、スメクタイト層の割合が95%以下の部分においても同様の実験を行った。その結果を図3-42に示す地層の上部から下部にかけて、徐々に四面体置換型スメクタイト層を示すピークの強度が弱くなる傾向が認められた。さらに下部の地層の部分については、スメクタイト層の割合が少ないため、全体的にピークの強度が弱くなっている。そこで、加熱直後のX線回折パターンとその後にエチレングリコール処理を行ったX線回折パターンを比較することにより、その変化を検討した。その結果を図3-43に示す。地層上部の試料においては、加熱直後では不明瞭であった四面体置換型スメクタイト層を示す 5° (2θ ; Cu K α)付近のピークが、エチレングリコール処理を行ったX線回折パターンでははっきりと確認された。これに対して、地層下部の試料においては、加熱直後のX線回折パターン

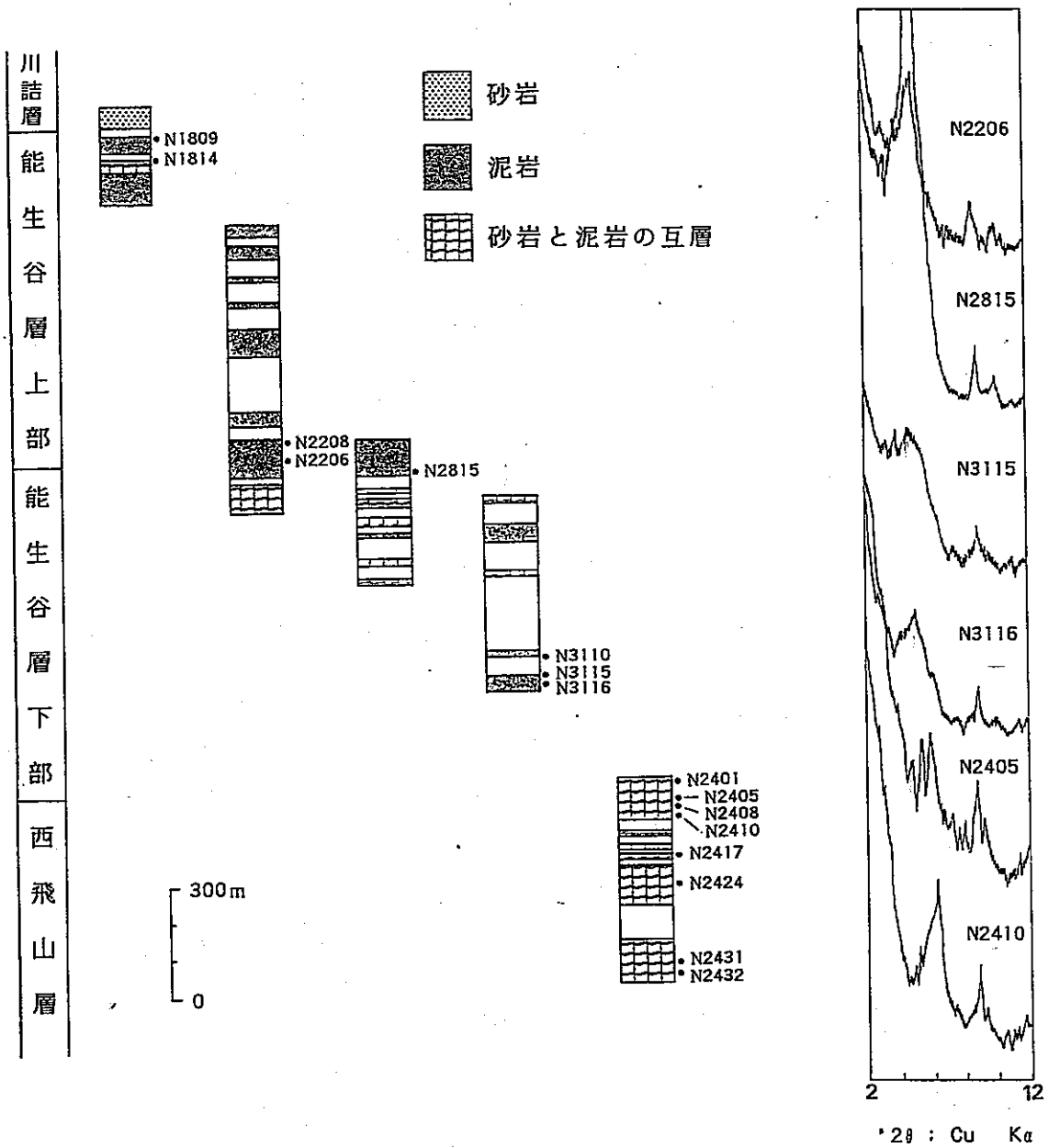


図3-42 エチレングリコールを溶媒として用いたときの層準に伴う X線回折パターンの変化（能生川シリーズ）

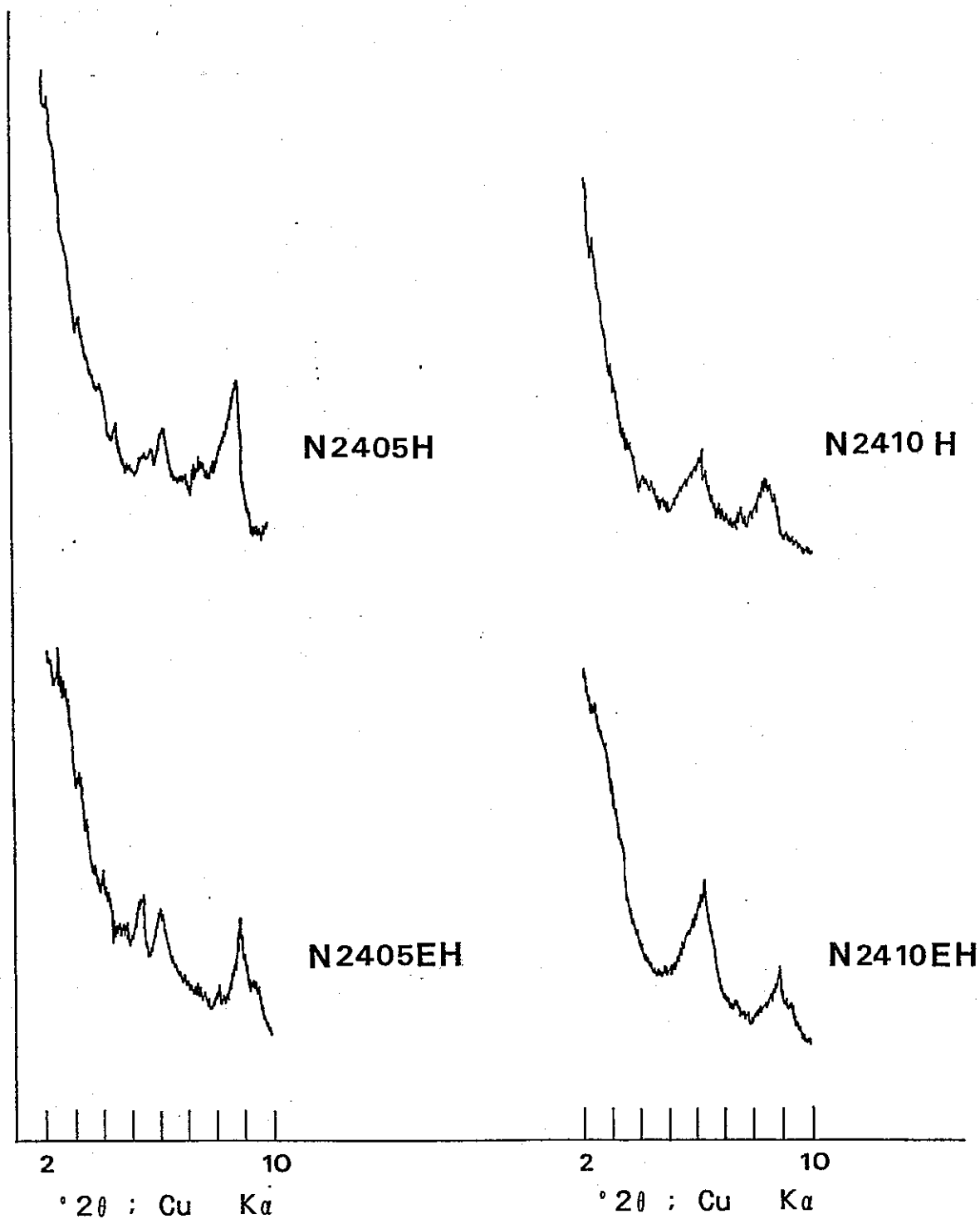


図3-43 加熱直後（上）とエチレングリコール処理後（下）の X線回折パターンの比較

とエチレングリコール処理を行ったX線回折パターンに差は認められなかった。このことから、スメクタイト層の割合が70%以下の段階においても、徐々に四面体置換型スメクタイト層の割合が減少していることがわかった。

溶媒としてグリセロールを用いたときと同様に、四面体置換型スメクタイト層を示すピークが認められる部分(100% S ~ 50% S)について、理論的回折線プロフィールとのパターンフィッティングを行うことにより、各成分層の割合の変化を検討した。理論的回折線プロフィールの計算に用いた基本層は、四面体置換型スメクタイト層(16.9 Å)、八面体置換型スメクタイト層(9.6 Å)、イライト層(10.0 Å)である。混合層構造については、グリセロールを溶媒として用いたときと同様である。

パターンフィッティング法により求めた各試料の成分層の割合、イライト化に伴う変化をそれぞれ表3-9、図3-44に示す。

その結果、イライト化に伴い、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層の割合がともに減少する傾向が認められた。

3. 2. 3 走査型電子顕微鏡観察

3. 2. 3. 1 イライト化に伴う形態変化

走査型電子顕微鏡観察は、スメクタイト-イライト変換メカニズムを明らかにする上で、形態学的データを得るために多くの研究者たちにより利用されてきた(Pollastro, 1985; Keller et al., 1986)。これらの研究により、スメクタイトのイライト化の前半段階ではコーンフレーク状、蜂の巣状およびフィラメント状の形態をとり、後半段階では板状の形態をとることが明らかとされている。

そこで本研究においても、イライト化に伴う形態変化を観察するために、全岩試料を用いて走査型電子顕微鏡観察を行った。その結果を写真3-1~3-10に示す。

100%~30% Sの段階においては、イライト化に伴う大きな形態変化は認められず、全てコーンフレーク状、蜂の巣状の形態が観察できた(写真3-1~3-8)。このことより、100%~30% Sの段階においては、溶解が起こっている可能性は

表3-9 各試料の成分層の割合（溶媒：エチレングリコール）

Sample	I(%)	T(%)	O(%)
N1809	0	30	70
N1814	0	40	60
N2206	10	50	40
N2815	10	40	50
N3116	30	40	30
N2401	50	25	25
N2405	50	30	20

I：イライト層 T：四面体置換型スメクタイト層

O：八面体置換型スメクタイト層

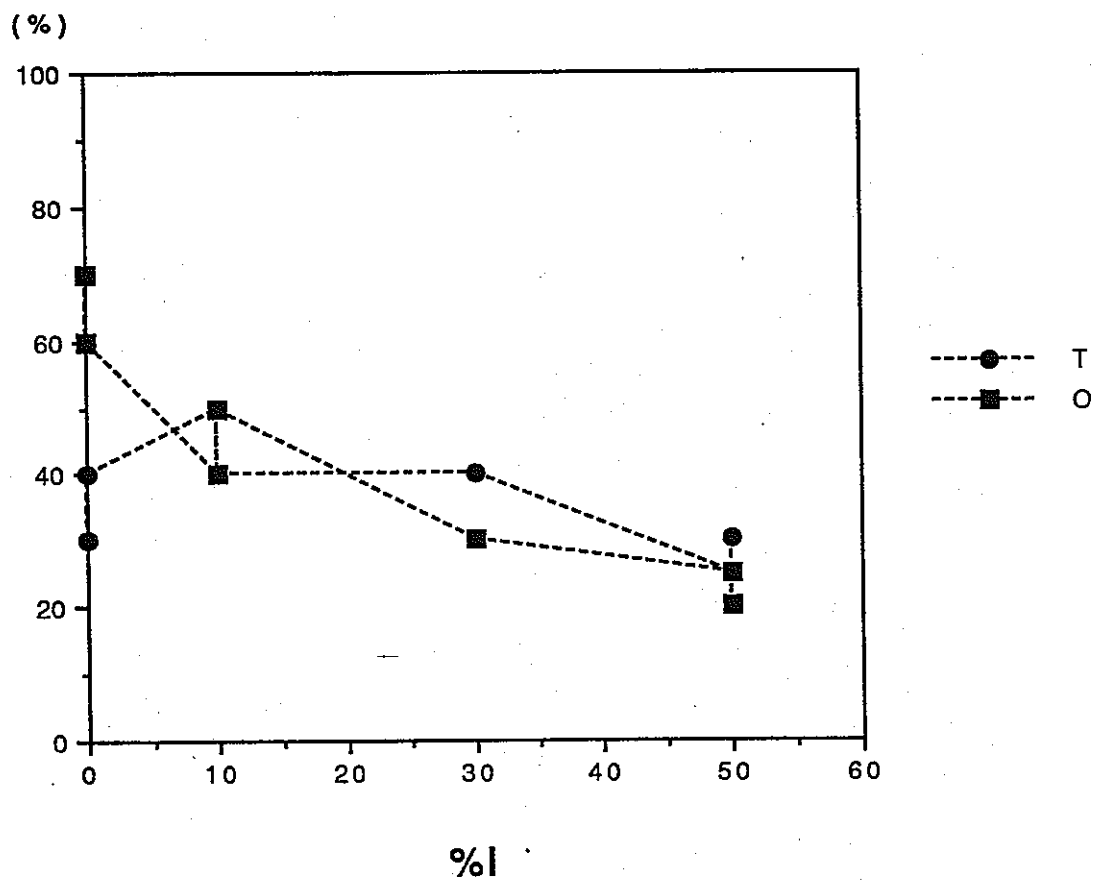


図3-44 イライト化に伴う各成分層の割合の変化（溶媒：エチレングリコール）

I：イライト層 T：四面体置換型スメクタイト層

O：八面体置換型スメクタイト層

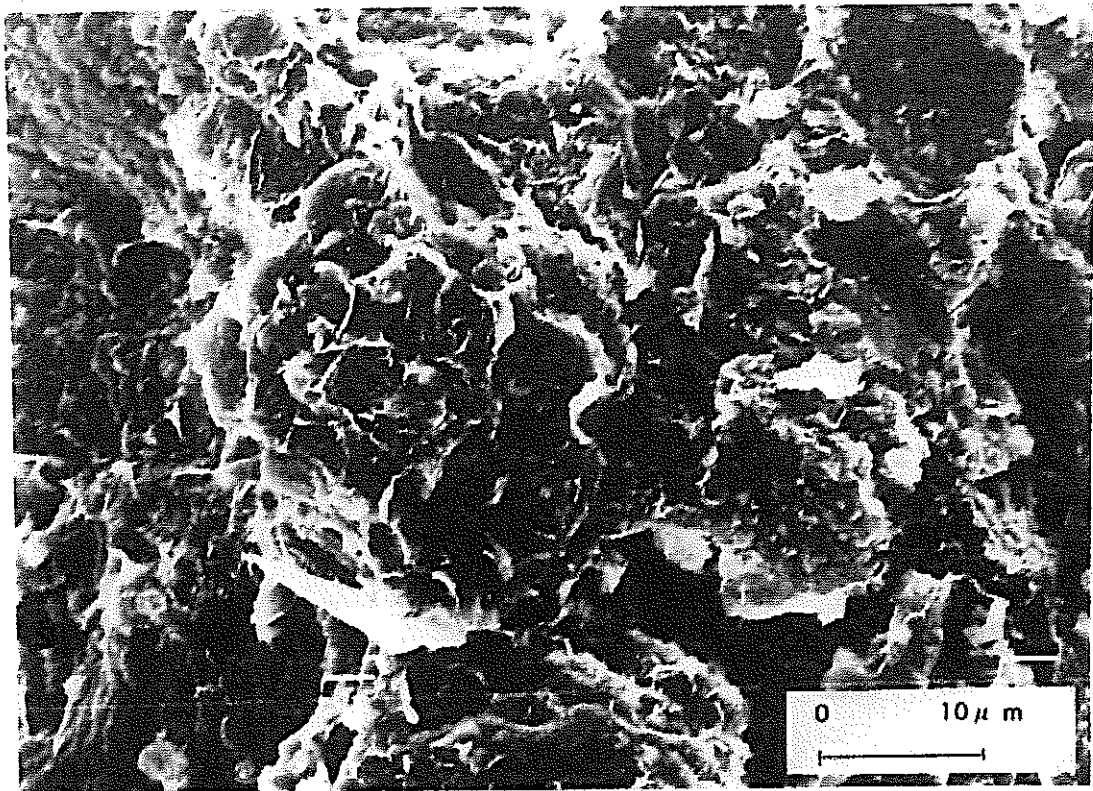


写真3-1 走査型電子顕微鏡による形態観察 (100%S)

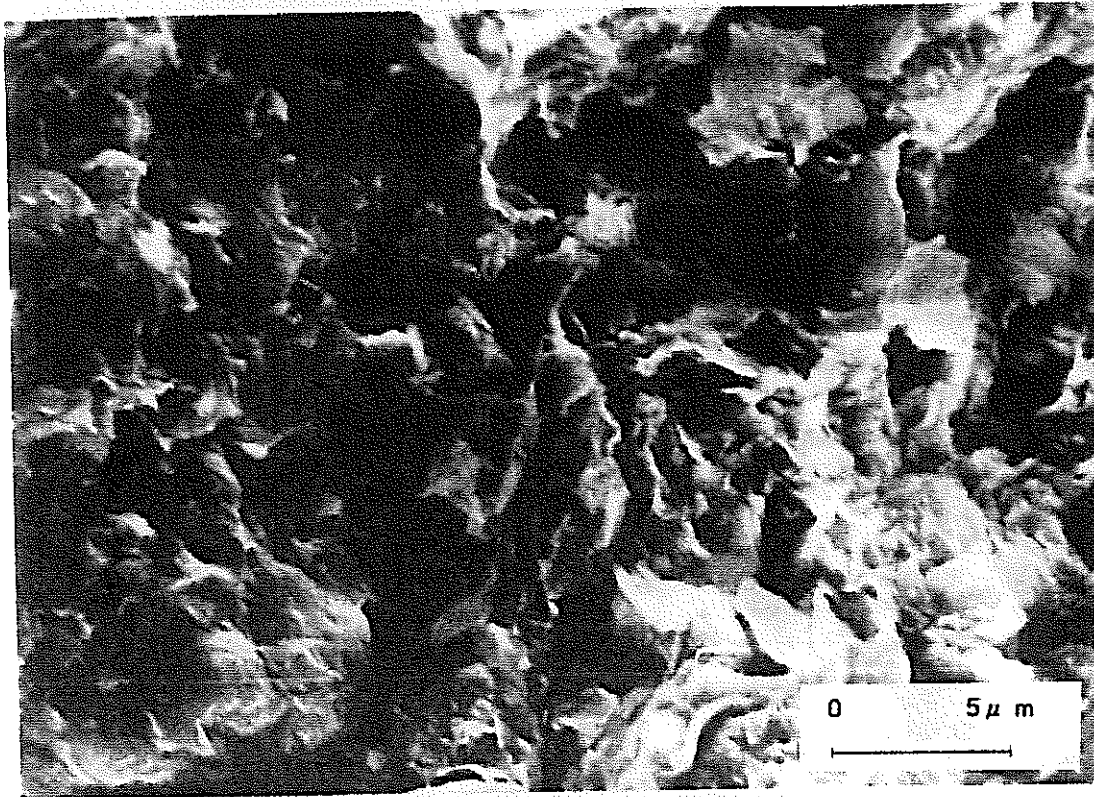


写真3-2 走査型電子顕微鏡による形態観察 (90%S)

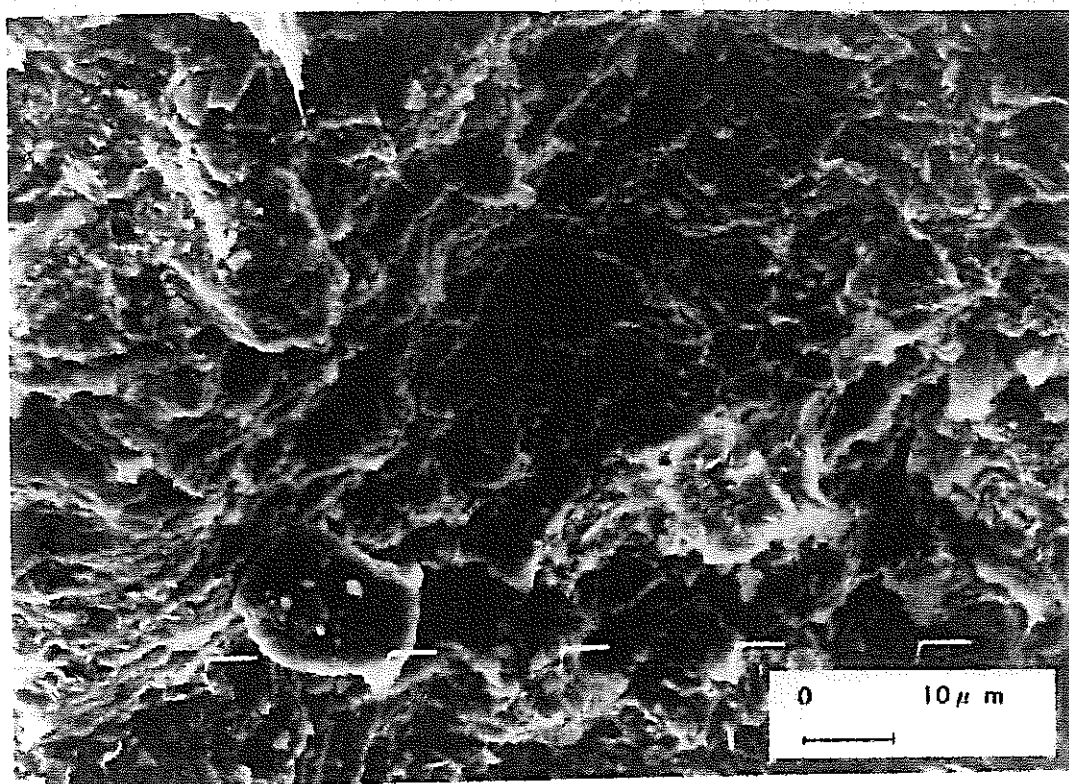


写真3-3 走査型電子顕微鏡による形態観察 (88%S)

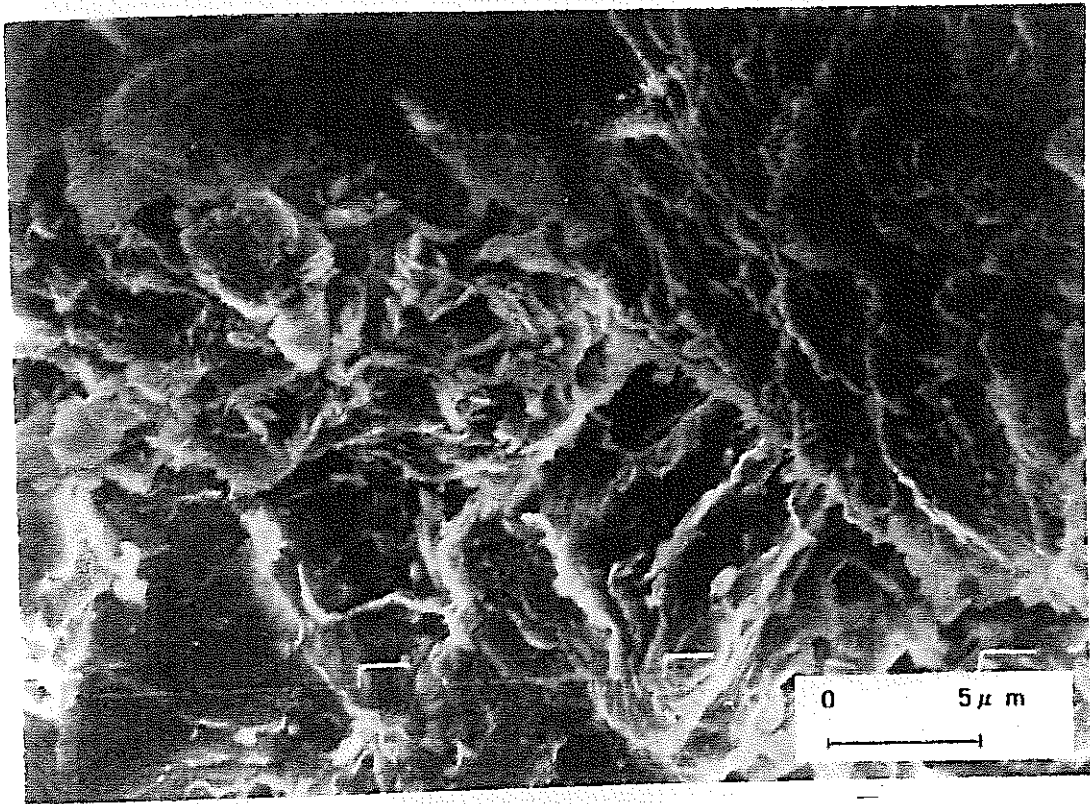


写真3-4 走査型電子顕微鏡による形態観察 (80%S)

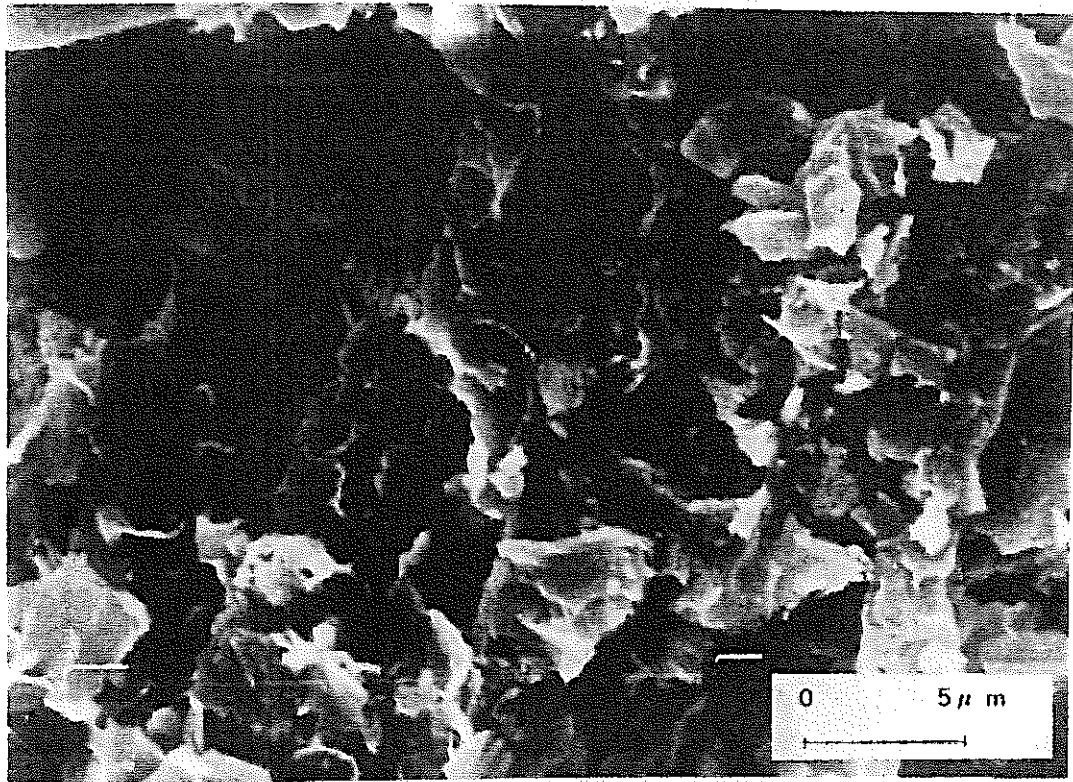


写真3-5 走査型電子顕微鏡による形態観察 (77%S)

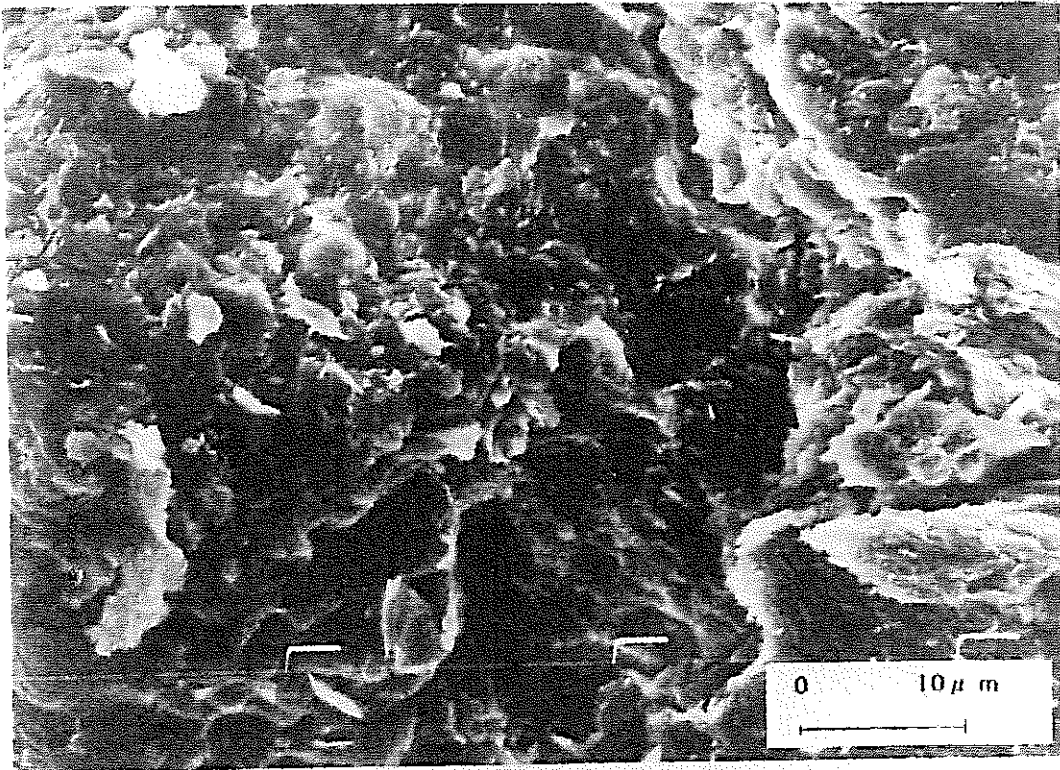


写真3-6 走査型電子顕微鏡による形態観察 (68%S)

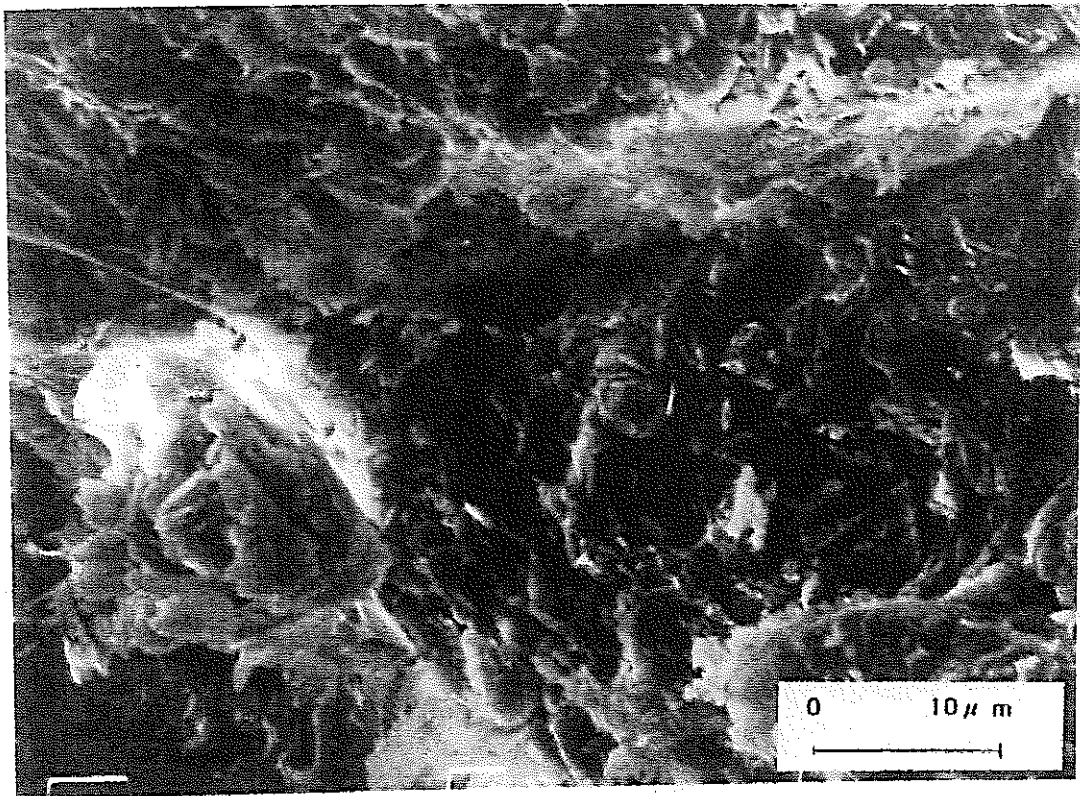


写真3-7 走査型電子顕微鏡による形態観察 (45%S)

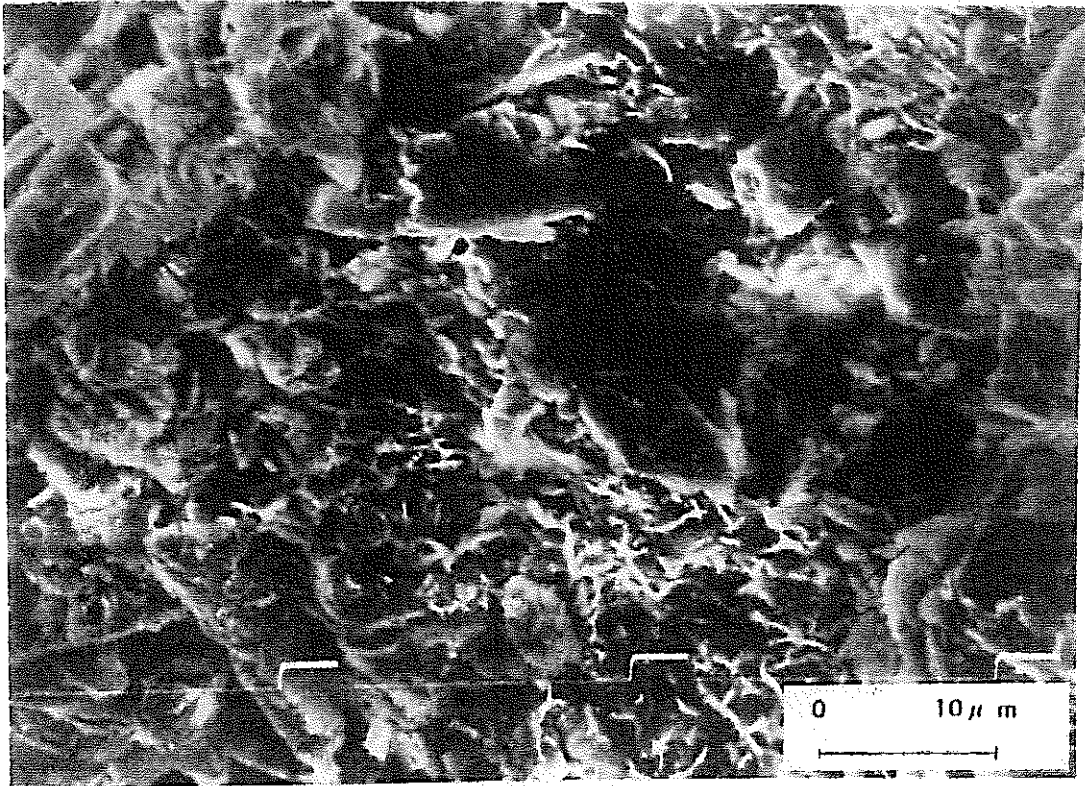


写真3-8 走査型電子顕微鏡による形態観察 (32%S)

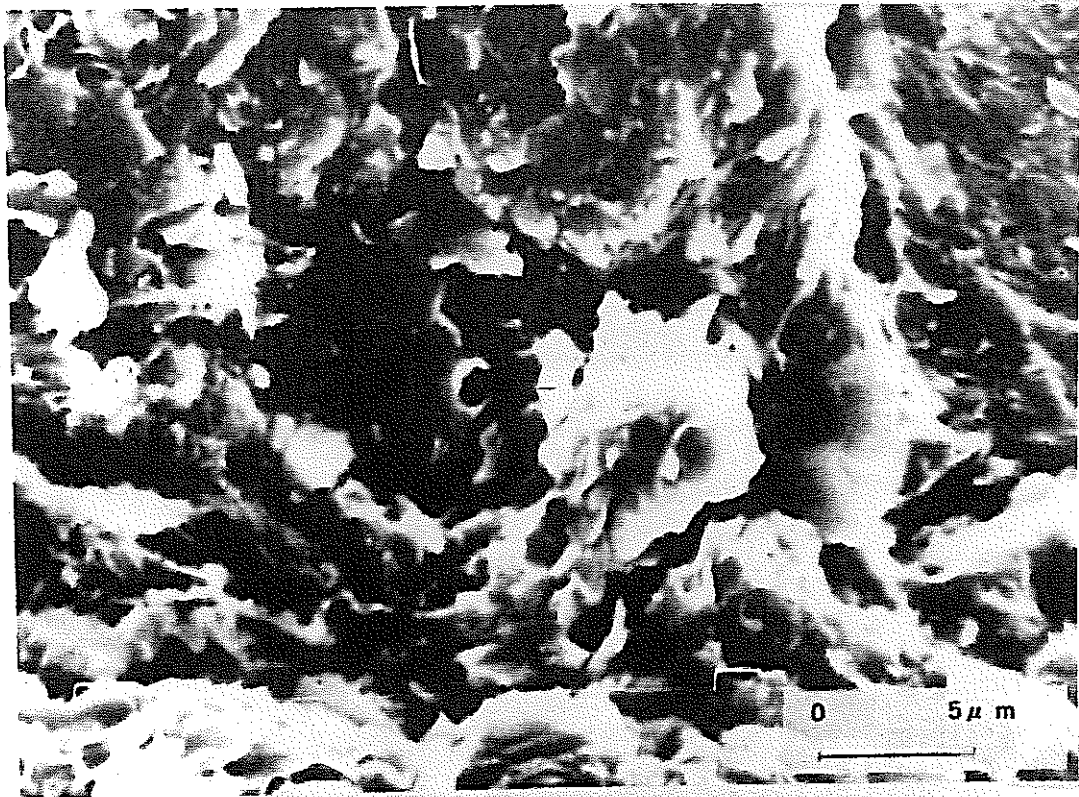


写真3-9 走査型電子顕微鏡による形態観察 (16%S)

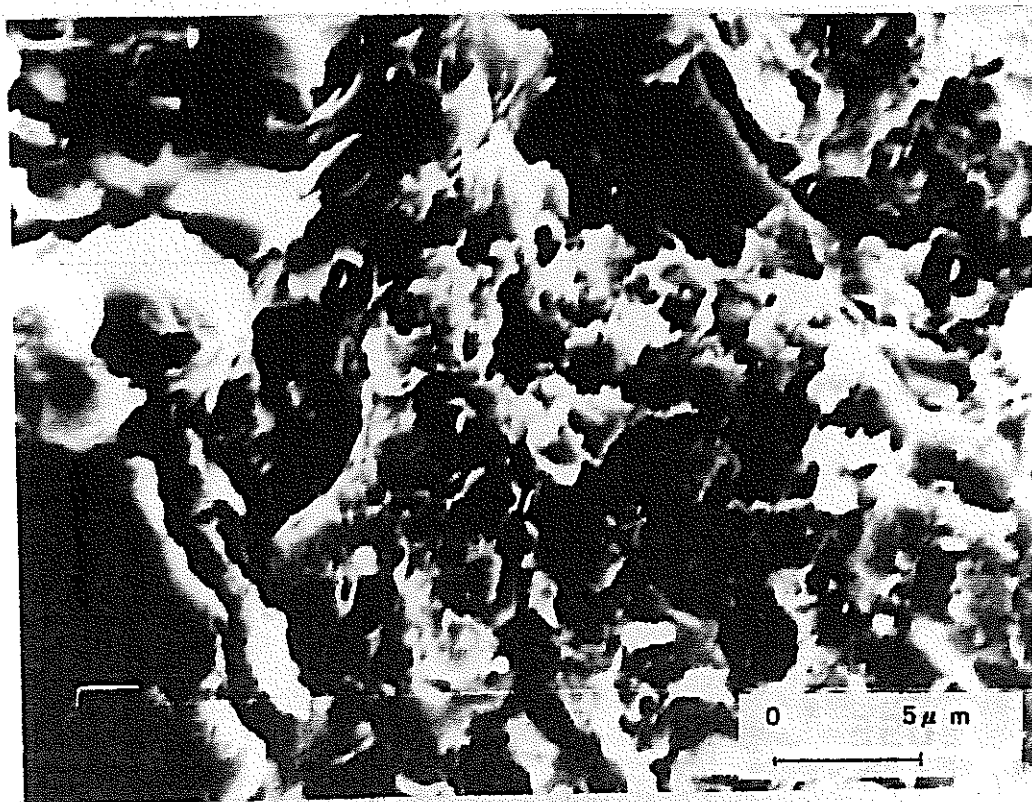


写真3-10 走査型電子顕微鏡による形態観察 (16%S)

少ない。

これに対して、15% S 以降の段階の試料においては、板状の形態が多く観察できた（写真3-9、3-10）。

このように100%～30% S の段階と15% S 以降の段階で大きく形態が変化しているという事実は、約30% S を境に溶解が起こったことを示す。

3. 2. 3. 2 イライト化に伴う突起物の長さの変化

前項に述べたように、100%～30% S の段階においては、イライト化に伴う大きな形態変化は確認されなかった。しかし、一枚一枚のフレークに着目して観察を行った結果、エッジの形態が変化していることが明らかとなった。

100% S の試料では、エッジがヒラヒラした形態が観察できた。しかし、95% S 以降の段階、つまりイライト化が進行し始めた段階では、エッジの部分に突起物が観察された。そこで、写真の中からほぼ真横から突起物が観察できる部分を選びだし、突起物の長さを測定したそして、イライト化に伴う長さの変化を検討した。

また、写真撮影時における焦点位置の違いによる影響を考え、焦点位置を変えて撮影を行い、測定値の比較を行った。その結果、ほぼ同じ測定値($\pm 0.01 \mu\text{m}$)を得たため、焦点位置の違いによる影響はないものとした。

各試料における突起物の長さの頻度分布を調べ、イライト化に伴う突起物の長さの最大頻度の変化を図3-45に示す。スメクタイトのイライト化の初期段階では $0.2 \mu\text{m}$ のものが最も多く観察されたのに対し、イライト化の進行に伴い最大頻度が大きくなり、 $0.5 \mu\text{m}$ のものが多く観察されるようになった。しかし、30% S 以降の試料については、 $0.3 \mu\text{m}$ のものが多く観察された。

また、各試料の累積曲線よりそれぞれの中央値を求め、イライト化に伴う変化を検討した。その結果、能生川シリーズ（図3-46上）、高田平野シリーズ（図3-46下）とも、100% S ～30% S の段階においては突起物の長さが長くなる、つまり突起物が成長する傾向が認められた。しかし、30% S 以降の段階においては、

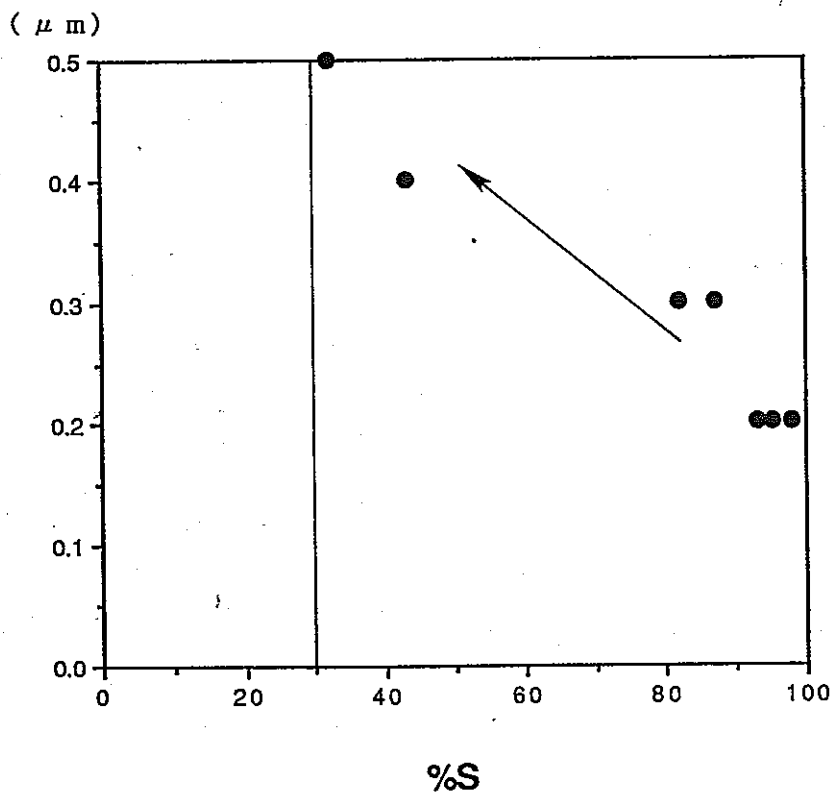
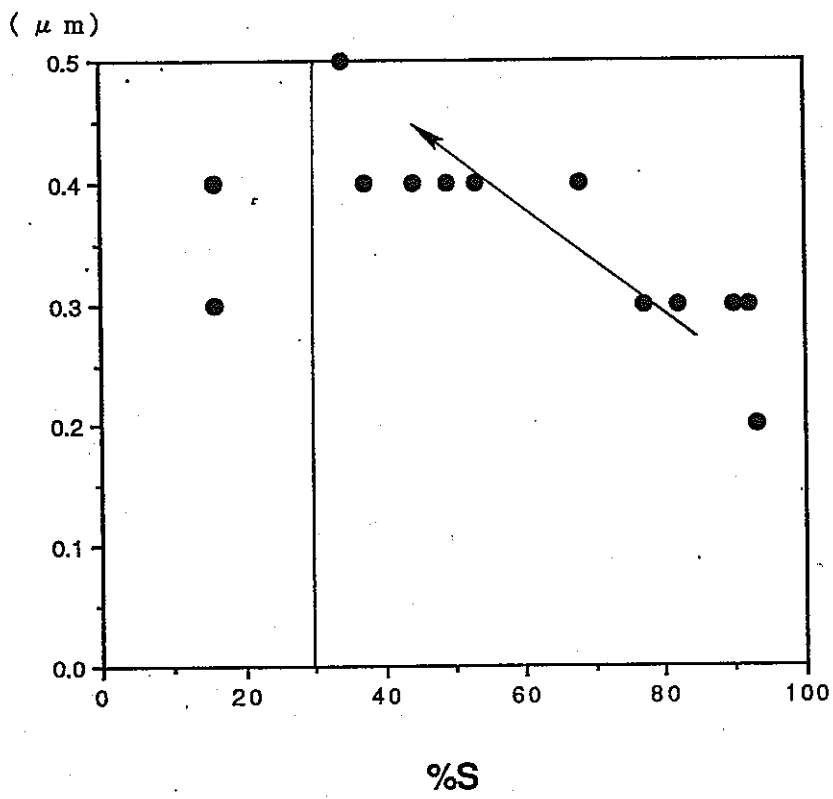


図3-45 イライト化に伴う突起物の長さの最大頻度値の変化
 上：能生川シリーズ 下：高田平野シリーズ

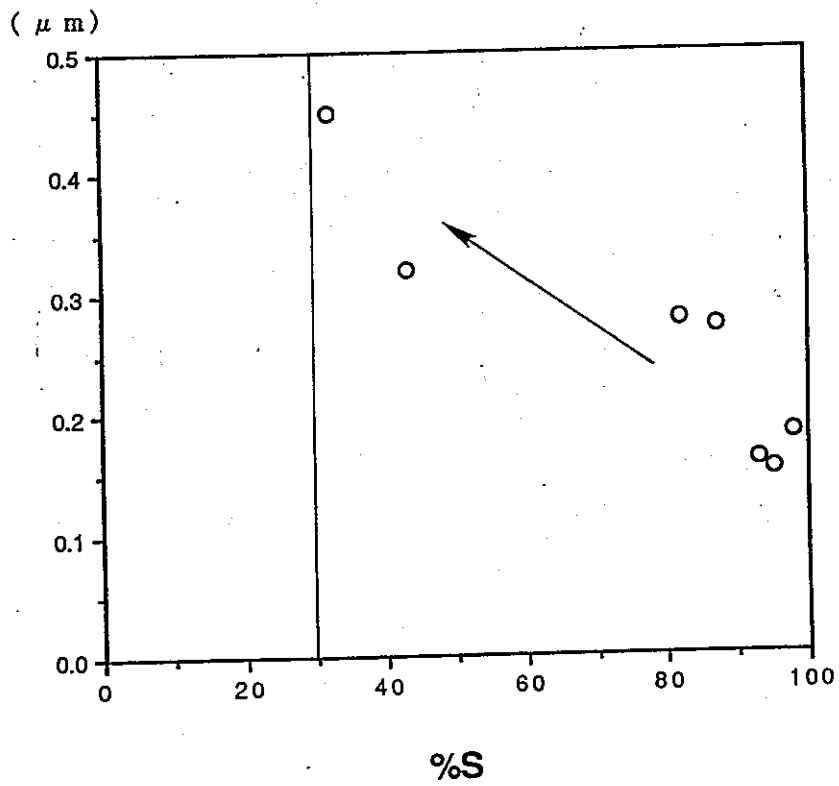
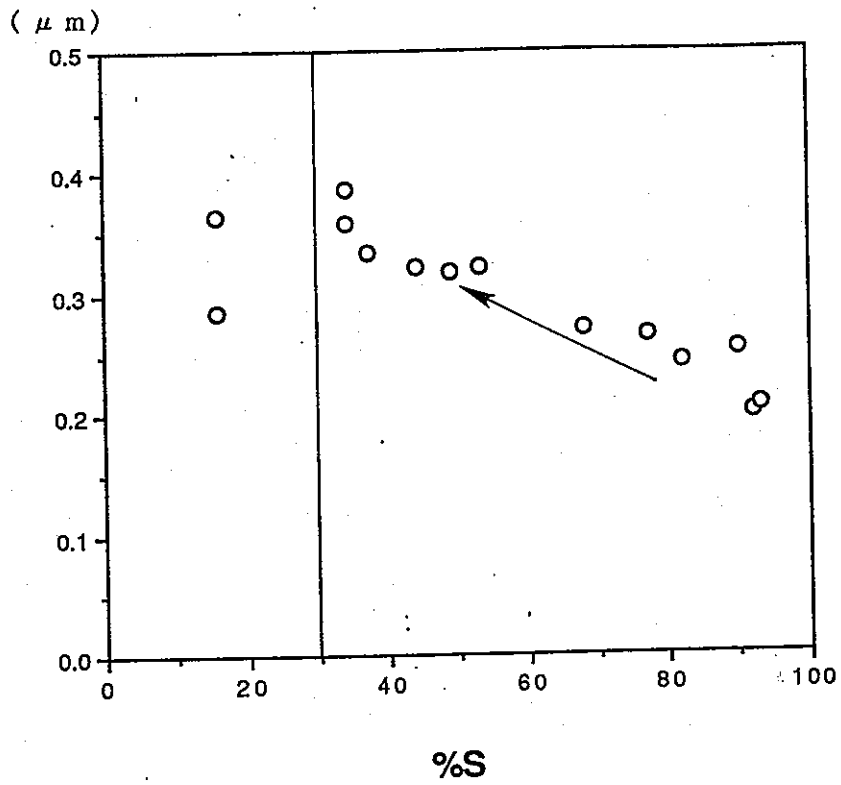


図3-46 イライト化に伴う突起物の長さの中央値の変化

上：能生川シリーズ 下：高田平野シリーズ

それ以前の段階とは不連続な変化が認められ、突起物の長さが小さくなることがわかった。

3. 2. 3. 3 イライト化に伴う粒径変化

前項に述べた粒子形態観察と同様の試料を用いて、イライト化に伴う粒径の変化を検討した。

粒径は、走査型電子顕微鏡写真上でそれぞれの粒子の外接楕円の長径と短径を測定し、その平均粒径を求めた。

各試料の粒径の頻度分布を検討し、各試料の累積曲線より中央値を求め、イライト化に伴う変化を検討した(図3-47)。その結果、スメクタイトのイライト化の初期段階においては $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ のものが多く観察された。しかし、イライト化が進行し、30% S程度の段階では $1.0\sim 1.5\mu\text{m}$ のものが多く観察された。これより、100% S \sim 30% Sの段階において、粒径が $\sim 0.5\mu\text{m}$ 増大していることが観察できた。

この観察に用いた試料は粘土部分($< 2\mu\text{m}$)であるため、平均粒径が $2\mu\text{m}$ より大きな粒子は観察されにくいと思われる。しかしながら、各試料の最大頻度値および中央値がイライト化に伴い $2\mu\text{m}$ 以下の部分で変化している。これより、100% S \sim 30% Sの段階における粒径の増大が支持できる。

しかし、30% S以降の段階においては、100% \sim 30% Sの段階とは不連続な変化が認められ、再び $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ のものが多く観察された。

3. 2. 3. 4 イライト化に伴う粒子扁平率の変化

本研究では、各段階におけるそれぞれの粒子の外接楕円の長径と短径を測定し、平均粒径を求めると同時に、それぞれの粒子の扁平率を求めた。

各試料の扁平率を検討した。扁平率は1.0の場合が円形を示し、大きくなるにつれ楕円形を示す。各試料の累積曲線より中央値を求めると図3-48のようになる。

これらの結果、100% S \sim 30% Sの段階における初期段階では扁平率1.5程度

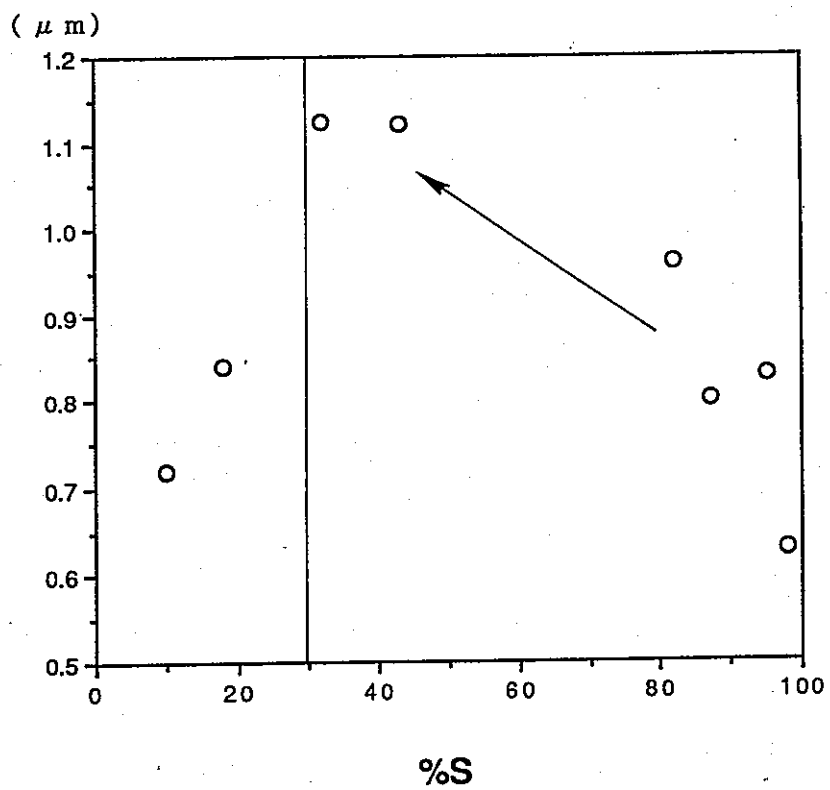
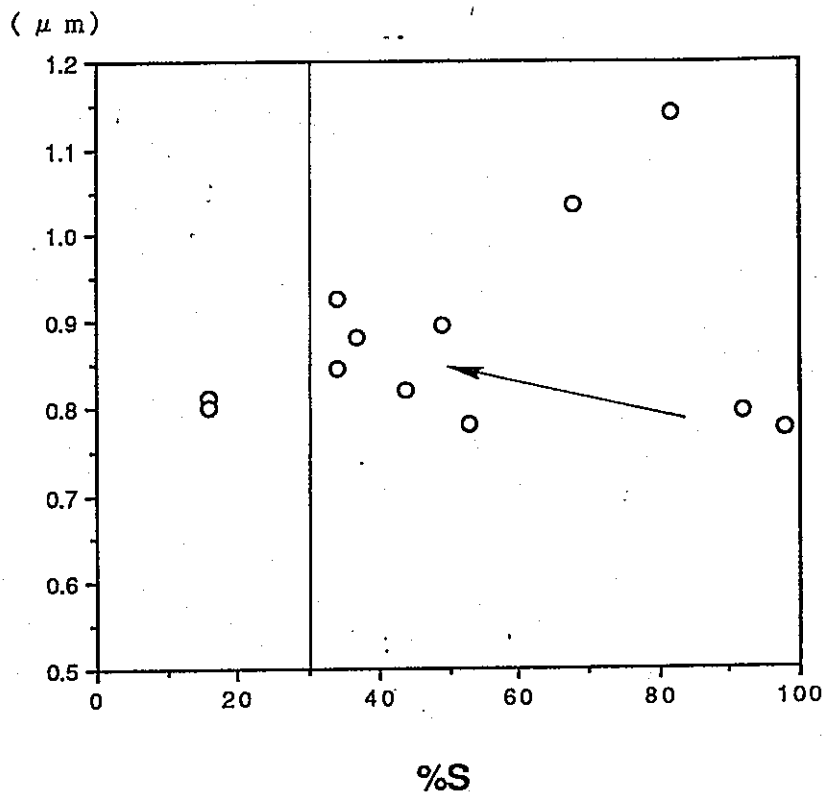


図3-47 イライト化に伴う平均粒径の中央値の変化
 上：能生川シリーズ 下：高田平野シリーズ

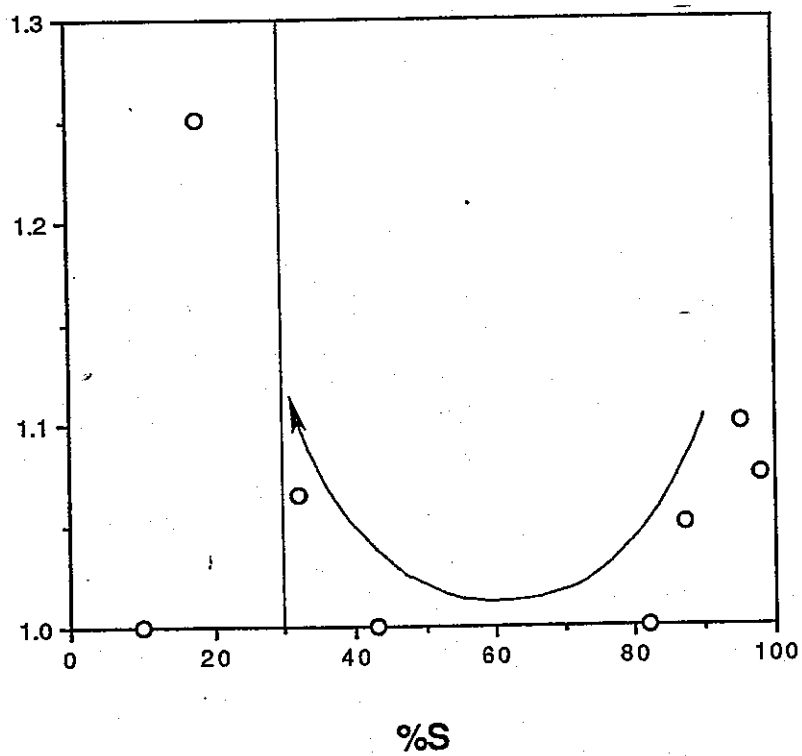
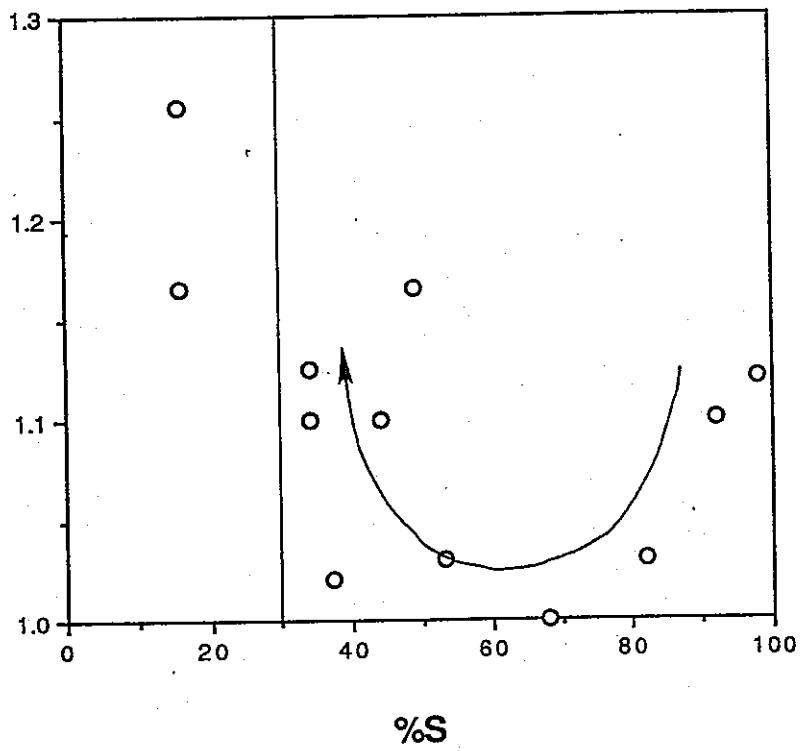


図3-48 イライト化に伴う扁平率の中央値の変化

上：能生川シリーズ 下：高田平野シリーズ

の楕円形のものが多く観察された。しかし、イライト化の進行に伴い、中央値が1.0に近づき、円形のものも多く観察された。

また、30% S 以降の段階では、さらに扁平率が大きくなる傾向が認められた。しかし、形態が楕円形ではなく、短冊状を示すため、100% S ~ 30% S の段階とは明らかに異なった反応を考えることができる。

3. 2. 4 変換プロセスの検討

佐藤ら(1990)、藤井(1991MS)、藤井・渡辺(1991)は、天然におけるスメクタイトからイライトへの変換過程で、スメクタイト層の結晶化学的な変化を直接的に評価することを目的に、Greene-Kelly testを行った。本研究においても、同様にGreene-Kelly testを行い、理論的回折線プロファイルとのパターンフィッティングを行うことにより、イライト化に伴う各成分層（イライト層、四面体置換型スメクタイト層、八面体置換型スメクタイト層）の割合の変化を検討した。

その結果、まずイライト化する直前において、四面体置換型スメクタイト層と八面体置換型スメクタイト層がsegregation構造をとるように変化することが明らかになった。その後、イライト化の進行に伴い四面体置換型スメクタイト層の割合が減少し、イライト層の割合が増加していること、さらに八面体置換型スメクタイト層の割合がほぼ一定であることが明らかとなった。さらに、イライト層の増加する割合と四面体置換型スメクタイト層の減少する割合がよく一致することから、結晶のc軸方向においては、四面体置換型スメクタイト層の部分がイライト層に置き換わる、つまり固相転移メカニズムによりイライト化が進行していると考えられる。

先行研究ではGreene-Kelly testの溶媒としてグリセロールを用いて実験を行っているが、本研究では、溶媒としてエチレングリコールを用いることにより、より詳細な検討を行うことができた。特に、グリセロールを溶媒として用いたときには差の生じなかったイライト化する前の段階と70% S 以降の段階において、エチレングリコールを溶媒として用いることによって、次のような傾向が認めら

れた。

(1) イライト化する前の段階で、四面体置換型スメクタイト層の割合が徐々に増加している。

(2) 70% S 以降の段階で、四面体置換型スメクタイト層の割合が徐々に減少している。

このように、四面体置換型スメクタイト層の部分が選択的にイライト化していくという事実は、イライト化する際のK固定に電荷位置が大きく影響することを示している。これは、K固定に電荷位置は影響しないとしたHovak and Novak(1975)の報告とは異なり、Wear and White(1951)によるK固定に影響する因子は電荷位置 > 層電荷であるという報告を支持するものである。

グリセロール (実験I) とエチレングリコール (実験II) を溶媒として用いたGreene-Kelly testを行ない、それぞれの場合について、理論的回折線プロフィールとのパターンフィッティング法により、各試料の成分層の割合を求めた。その結果、溶媒により変化の傾向に次のような差が認められた (図3-49)。

(1) 八面体置換型スメクタイト層の割合の変化は、実験Iではほぼ一定であったのに対して、実験IIでは減少する傾向が認められた。

(2) 四面体置換型スメクタイト層の割合の変化は、実験Iでは100% S で最大値をとりその後減少する傾向が認められたのに対して、実験IIでは90% S で最大値をとりその後減少する傾向が認められた。

この差は、グリセロールに比べてエチレングリコールのほうが電荷の小さな層においても層間に複合体を形成することができるために生じたと考える。

Sato(1992)の報告によると、グリセロールが複合体を形成しうる最小層電荷の値は約 $0.4\text{eq}/\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ であり、エチレングリコールの場合は約 $0.3\text{eq}/\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ である。ゆえに、グリセロールを溶媒として用いた場合の収縮層には層電荷が $0.3 \sim 0.4\text{eq}/\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ の値を示す四面体置換型スメクタイト層が含まれる。そのため、実際の八面体置換型スメクタイト層の割合を過剰評価していると考えられる。

.. これより、イライト化に伴う変化は以下のように考察される。

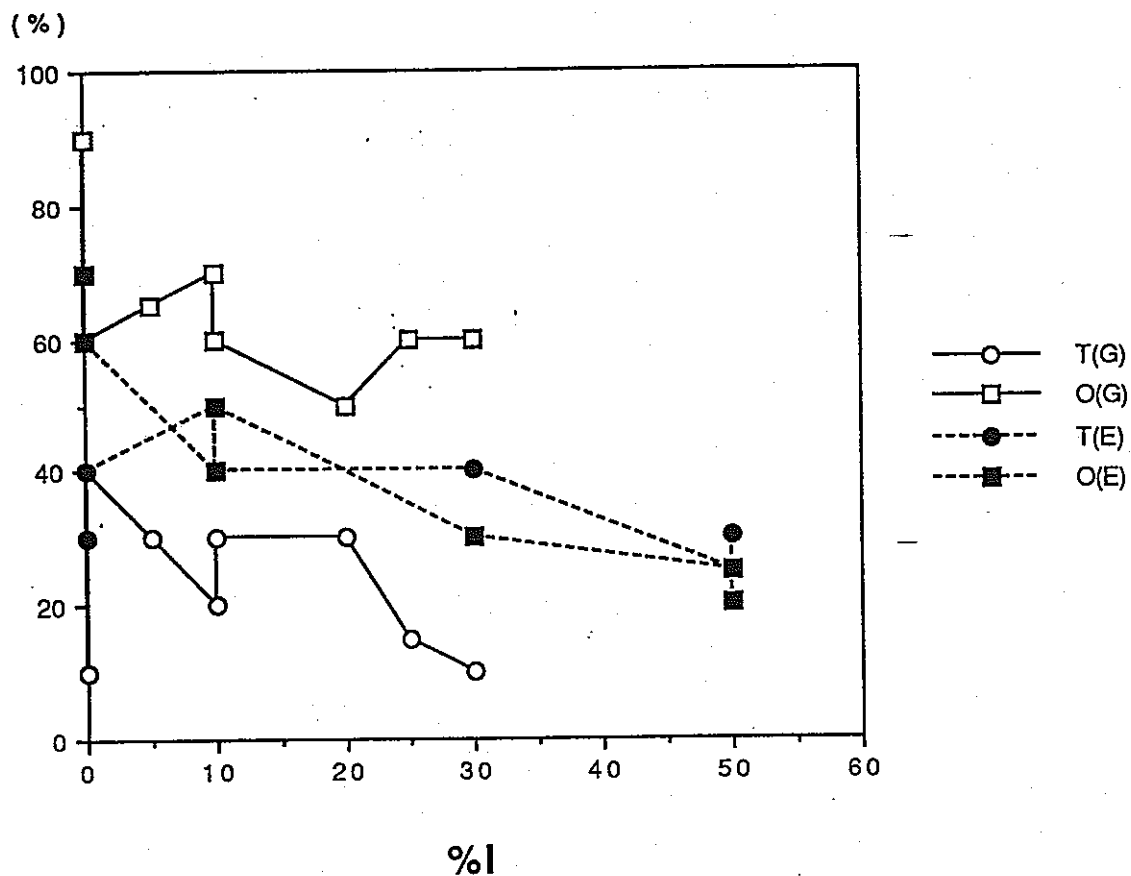


図3-49 イライト化に伴う各成分層の割合の変化

I : イライト層 T : 四面体置換型スメクタイト層

O : 八面体置換型スメクタイト層

E : エチレングリコール G : グリセロール

まず、イライト化する直前で八面体置換型スメクタイト層が四面体置換型スメクタイト層に変化する。そこで形成された層電荷 $0.42\text{eq}/\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 以上の四面体置換型スメクタイト層の部分が固相転移メカニズムにより選択的にイライト化する。

また、エチレングリコールを溶媒として用いた場合に、四面体置換型スメクタイト層の割合の最大値のピーク的位置がグリセロールを使用したときに比べてイライト化の進行した側にずれること、四面体置換型スメクタイト層の割合と八面体置換型スメクタイト層の割合が途中から逆転することから、八面体置換型スメクタイト層が徐々に四面体置換型スメクタイト層に変化している可能性が考えられる。

以上のことより、結晶のc軸方向におけるスメクタイトーイライト変換メカニズムを次のように考える。

まず、モンモリロナイト（八面体置換型スメクタイト）がイライト化しはじめる前の段階で、埋没深度の増加に伴い、徐々にsegregation構造を取るよう四面体置換型スメクタイト層を含むようになる。そして、イライト化が進行しはじめると、四面体置換型スメクタイト層の部分が選択的にイライト化する。また、八面体置換型スメクタイト層が徐々に四面体置換型スメクタイト層に変化していると考えられる。この際、segregation構造をとった八面体置換型スメクタイト層の端から四面体置換型スメクタイト層に変化すると思われる（図3-50）。このときの変換メカニズムは固相転移メカニズムである。

また、イライト化する直前において、深度の増加に伴い、八面体置換型スメクタイト層のみであったものが、八面体置換型スメクタイト層と四面体置換型スメクタイト層を合わせ持つようになるという事実は、Alの供給、つまりAl/Si比の増加を意味する。

Tazaki et al. (1989)は、固結した砂丘砂のセメント物質を取り上げ、そのAl/Si比が深度の増加に伴い増加していることを明らかにした。これは、八面体の形成あるいは四面体の電荷の増加を意味し、これらのものが粘土鉱物の先駆体であ

OOOOOTTTTTOOOOOOTTTTTOOOOOOTTTT



OOOOT' T' TTTTT' OOOOT' TTTTT' T' OOOT' TITI

図3-50 イライト化に伴う混合層構造の変化

O : 八面体置換型スメクタイト層

T : 四面体置換型スメクタイト層

T' : 0.3~0.4eq/O₂₀(OH)₄の四面体置換型スメクタイト層

ると考えられる。さらに、Tazaki et al.(1989)は、セメント作用の増大の要因はAl/Si比の増加であるとした。

スメクタイトがイライト/スメクタイト混合層鉱物を経て、イライトへと変化するという方向は、層間の結合力が強くなる方向である。イライト化する直前においてAl/Si比の増加が認められることは、スメクタイトがイライト化する以前においても、層間の結合力が強くなる傾向があることがわかった。しかしながら、Tazaki et al.(1989)による報告では、セメント物質のAl/Si比は2.2-2.0であるのに対して、実際のスメクタイトやイライト/スメクタイト混合層鉱物のAl/Si比は0.4-0.65程度であり、両者には大きな差が認められる。この差は、セメント物質の一部がスメクタイトになったためであると考えられるが、現在のところ明らかではない。

イライト/スメクタイト混合層鉱物のイライト化に伴う構造の変化に着目してみると、 $g = 0$ から1を経て、2まで変化している。固相転移メカニズムにおいては、スメクタイトがイライト化する際に50% S かつ $g = 1$ の段階を通過して $g = 2$ に変化することは不可能である。本研究において、約30% S を境として結晶形態および粒子形態の変化が認められると同時に、混合層構造が $g = 1$ から2へと変化している(図3-51)ことから、構造の再配列が起こったことが示唆される。

しかしながら、 $g = 0$ から1へ変化する際に、スメクタイト層の割合が50%ではなく約60%であることから、イライト層が数枚かたまる傾向があると思われる本研究においては、四面体置換型スメクタイト層の部分が選択的にイライト化ということが明らかとなった。イライト化する直前において、四面体置換型スメクタイト層と八面体置換型スメクタイト層がsegregation構造をとることは、約60% S の段階で構造が $g = 0$ から1へ変化する準備段階であると考えることができる。

また、全岩試料を用いて走査型電子顕微鏡観察を行った結果、100% S ~30% S の段階では大きな形態変化は認められなかったため、この段階におけるスメク

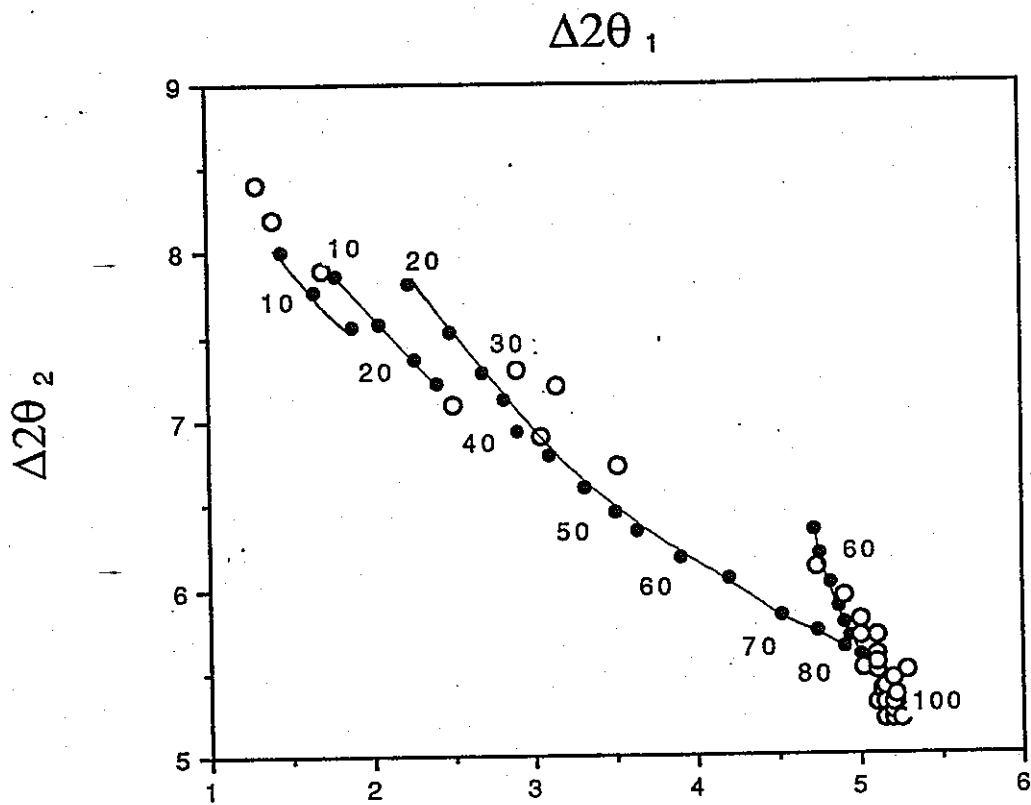


図3-51 各試料の混合層構造判定図（渡辺,1981）へのプロット

○各試料

タイトーイライト変換メカニズムは主に固相転移メカニズムであると考えられる。しかし、30% S 以降の段階においては、それ以前の段階とは形態が大きく異なることから、30% S を境に溶解が起こったと考えることができる。

100% S ~ 30% S の段階においても、大きな形態変化は認められないものの、フレークのエッジの形態が変化していることが明らかとなった。95% S 以降の段階から出現する突起物がイライト化の進行に伴い長くなっていることから、この段階ですでに結晶成長が起こっていることがわかった。しかし、30% S 以降の段階においては、それ以前の段階とは不連続な変化をする傾向が認められた。この変化は、30% S を境に溶解が起こったために生じたと考えられる。

この突起物の出現は、粘土部分を用いた走査型電子顕微鏡観察によっても確認することができた。100% S の試料の粒子形態を観察した結果、フレーク状のものが観察されたが、イライト化の進行に伴い、フレークに突起が認められるものが多く観察された。しかし、30% S 以降の段階では短冊状のものが多く観察され、このことから30% S を境に溶解が起こったことが示唆される。

さらにイライト化に伴う平均粒径の変化を検討した結果、イライト化に伴い平均粒径が増大する傾向が認められた。この結果は、全岩試料の走査型電子顕微鏡観察から得られた突起物が成長する傾向と一致する。また、a b 面方向の平均粒径の増大が観察されたことから、突起物の成長が a b 面方向のものであることが考えられる。しかし、やはりこの観察においても、30% S を境に不連続な変化が認められた。

イライト化に伴う粒子の扁平率の変化を検討した結果、イライト化の進行に伴い、楕円形から円形に変化し、再び楕円形に変化するという傾向が認められた。この変化を突起物の成長と合わせて考察すると図3-52に示すような変化を考えることができる。まず、突起物のない楕円形のフレークがあり、片側が母岩と接している。

そのフレークの開放された側に突起物が出現し、成長していくことによって、楕円形が円形に変化する。

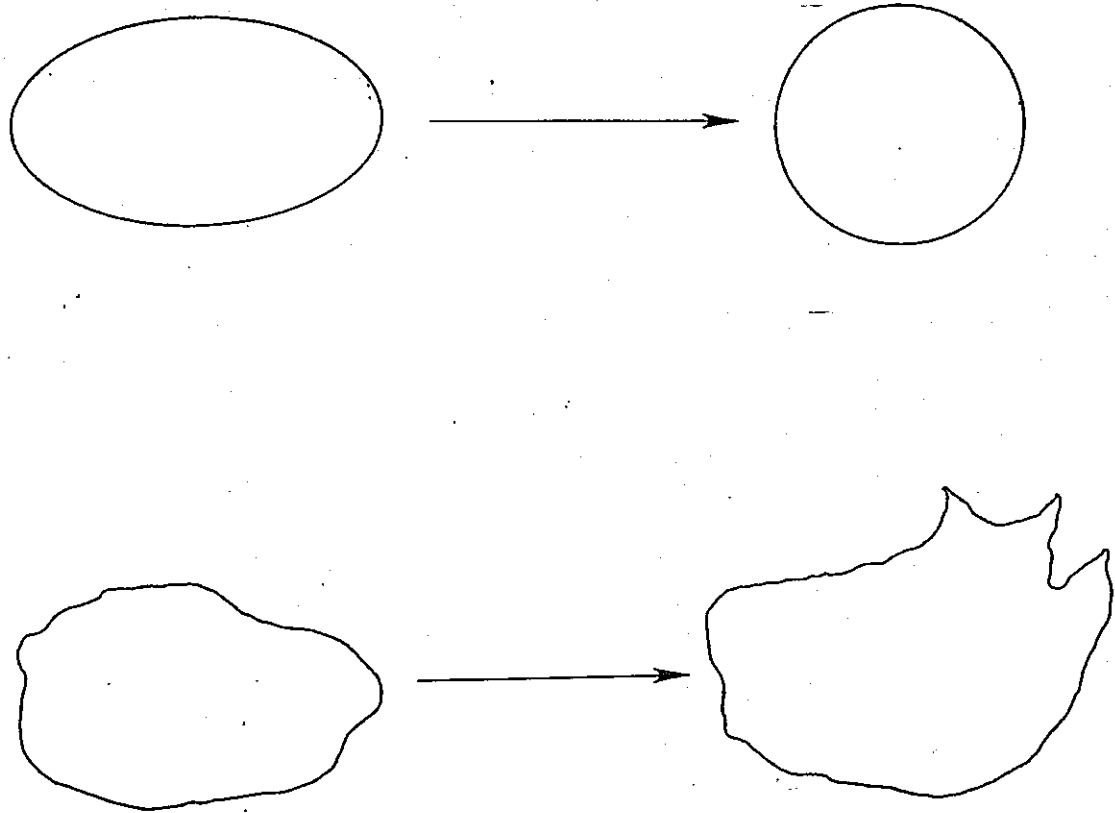


図3-52 イライト化に伴う粒子形態の変化の模式図

さらに突起物が成長することによって再び楕円形に変化する。

このような変化が母岩の表面で起こっていると考えられる。

以上の結果をまとめたものを図3-53に示す。

本研究により明らかとなったスメクタイト→イライト変換メカニズムは次のとおりである。

- (1) 結晶のc軸方向においては、固相転移メカニズムにより、四面体置換型スメクタイト層の部分が選択的にイライト化する。
- (2) 結晶のa b面方向においては、主に固相転移メカニズムによりイライト化が進行するが、一部結晶成長を伴う。
- (3) 30% Sを境に溶解が起こった。

また、本研究により明らかとなったメカニズムを、先行研究の中で最も有力とされている井上(1990)のメカニズムと比較した結果を図3-54に示す。本研究では、スメクタイト→イライト変換メカニズムを結晶のc軸方向とa b面方向にわけて検討を行った。その結果、基本的には井上(1990)の提唱するメカニズムと一致するが、より早い段階から結晶成長が起こっていることが明らかとなった。

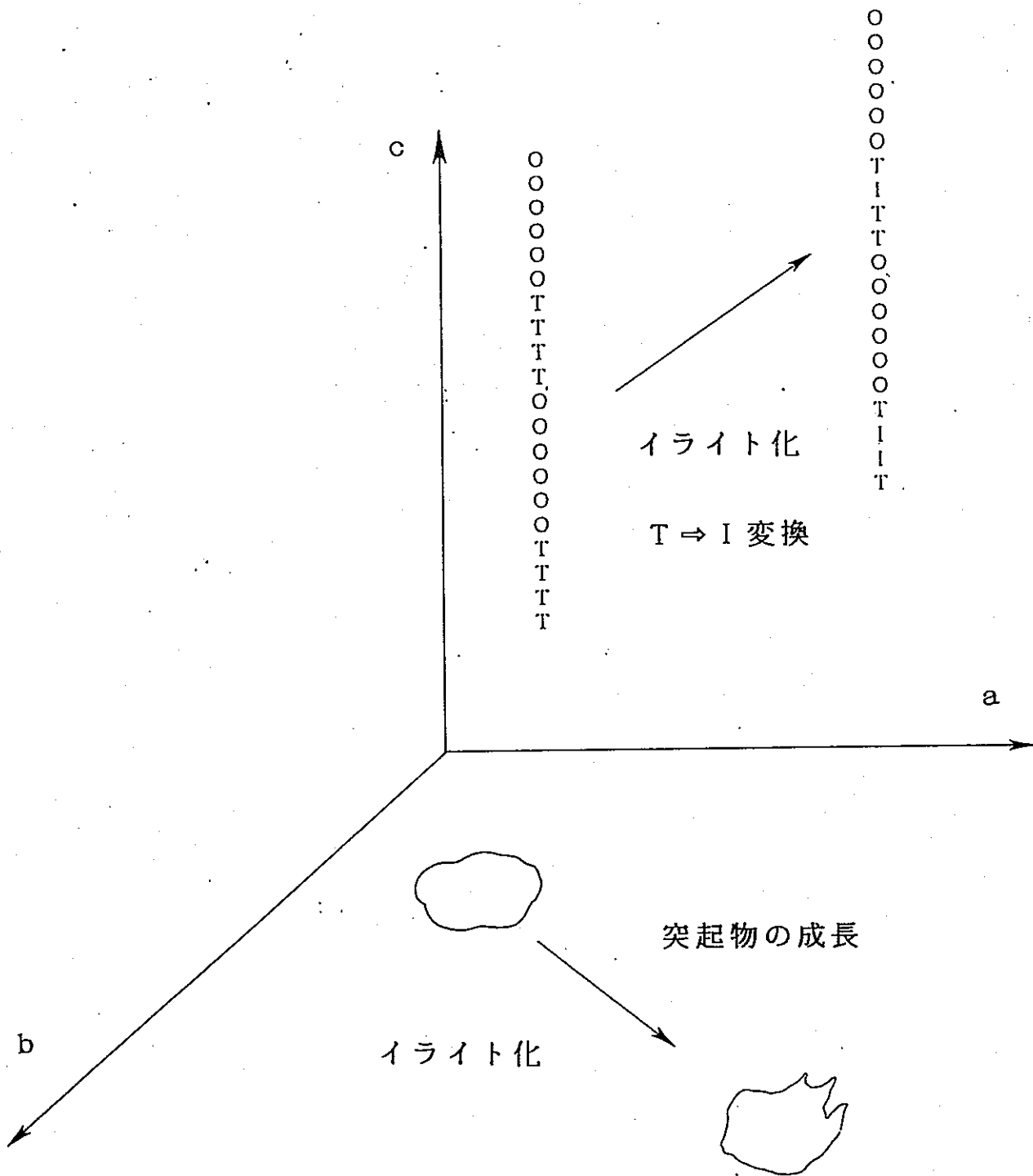


図3-53 軸別にみたイライト化に伴う変化

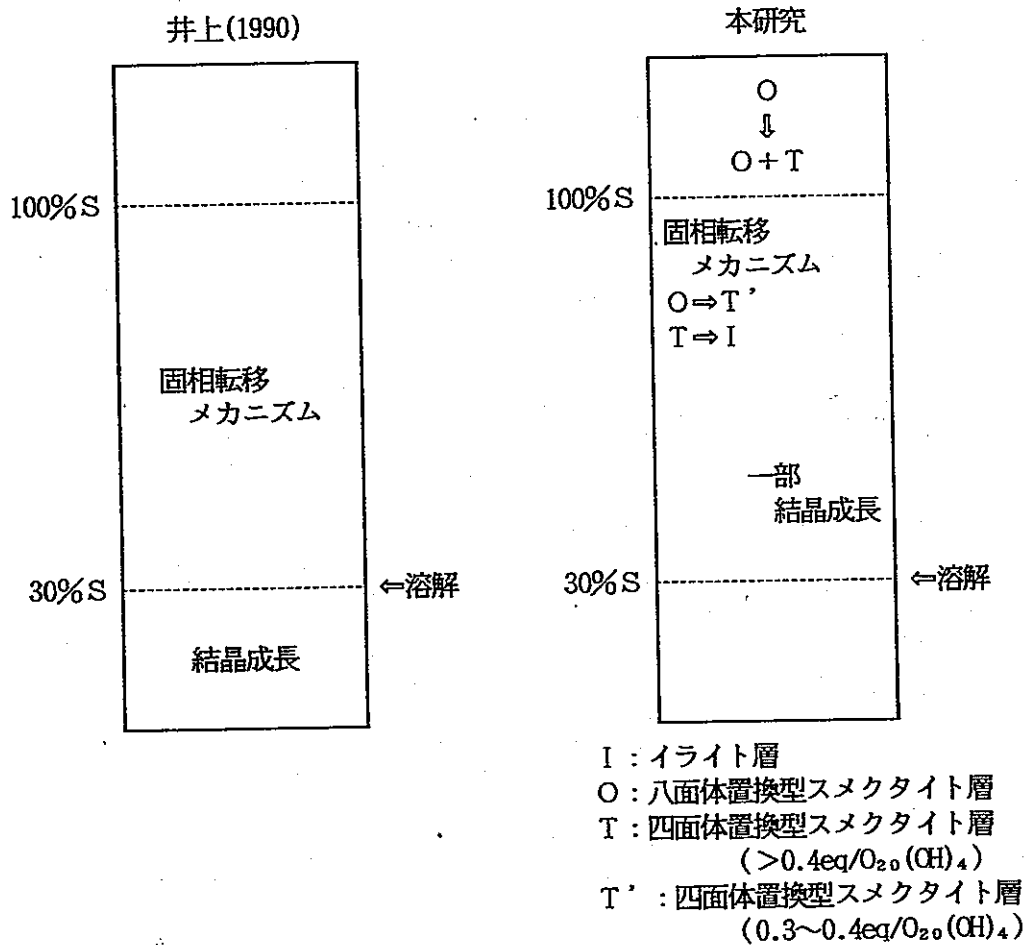


図3-54 スメクタイトーイライト変換メカニズムの比較

4 合成実験からのアプローチ

4. 1 はじめに

堆積岩の続成作用や熱水変質作用による温度増加にともない、スメクタイトからイライトに変化することが広く知られている。この変換反応は続成作用においては数千万年の時間を経てまた熱水変質作用も数千～数万年を経て行なわれるが、化学組成、温度などの因子が変換メカニズムに影響を与えている。そこでこれら温度、圧力や化学組成などの外的因子を制限できる熱水合成実験を行なった。

最近、イライト成分が5%以下のイライト化の初期生成条件で八面体置換型のモンモリロナイトから同じスメクタイトであるバイデライト組成が増加していることがわかっている(藤井1991)。そこで、今回のテスト・チューブ型熱水合成実験では AlCl_3 溶液を用いて酸性条件下で、四面体層におけるSi-Al置換を強制的に起こさせる実験を行なった。また低温 105°C では長期の実験をおこなった。さらにスメクタイトのイライト化にともなう因子として、温度やK濃度の他、pHが重要だと言われている。このため $\text{K}(\text{OH})$ を用いることにより、水溶液のK量およびAl量を一定とし、pH違いによるスメクタイトのイライト化の違いについて確かめる予察的実験も行なった。

4. 2 実験

4. 2. 1 試験概要

国産のベントナイト(山形県産)について、イライト化変質反応のAlおよびpHの効果を調べるため、下記のパラメータ試験を行なった。

試料：クニピヤF

試薬液：塩化カリウム液、水酸化カリウム、塩化アルミニウム液

Kを1000ppmに固定し、Alの量を1000ppm、100ppm、10ppm、0ppmと変化

させた。Alは AlCl_3 として用いたため、蒸留水に溶かすと酸性を呈する。このため水酸化カリウムを用いることによって、pHを変化させた。

試験圧力： 1 k b a r 飽和水蒸気圧およびほぼ1気圧

温度パラメータ試験

[K]: 1000ppmおよび0.5N [Al]:1000ppm、100ppm、10ppm、0ppm

液/固比： 1 ml/g 温度: 105~450℃

アルミニウム濃度パラメータ

温度： 105~450℃ 液/固比： 1 ml/g

[Al]:1000ppm、100ppm、10ppm、0ppm

4. 2. 2 試験手順

ベントナイトと試験液を液/固比 (1 ml/g) になるように秤量する

1 g を秤量し、AgおよびAuチューブに封入する

所定の期間、所定の温度で

圧力は水蒸気圧

静置

取り出し

X線回折用定方位試料の作成

X線回折像の測定

エチレングリコール処理

X線回折像の測定

4. 3 結果

4. 3. 1 1 k b a r

圧力を 1 k b a r に固定して 200~450℃ の温度範囲で熱水合成実験を行なった。その結果を表 4-1 に示す。また水溶液中の Al 濃度変化に伴うスメクタイトの温度に対する安定関係について図 4-1 に示す。反応に必要な時間は Inoue(1983) によるモンモリロナイトの K 固定実験において、10~20 日で K 固定値が一定になることから 30 日位を平衡に到達する実験時間とした。水溶液中の Al 濃度が 0ppm の時、350℃ まで分解が見られないが、1000ppm の時は 250℃ で分解しスメクタイト (S m) + トリデイマイト (T r) (または石英 (Q z)) となる。400℃ において、1000ppm の時はイライト / スメクタイト (I / S) + 石英 (Q z) + カオリナイト (K a) となる。しかしこの図 4-1 からは温度によるスメクタイトの安定領域は pH によるのか、K 濃度によるのかわからない。このため図 4-2 に示すように K 量と Al 量がそれぞれ 1000ppm になるよう固定し、pH を変化させる実験を行なった。250℃ で pH が変化しても、スメクタイト (S m) + トリデイマイト (T r) (または石英 (Q z)) となることから pH の影響より温度の影響が大きい事がわかる。図 4-1 の傾きは Al 濃度の影響がでていることを示す。

次に図 4-1 におけるスメクタイトの特徴について検討を行なう。合成スメクタイトをイライト / スメクタイト混合層の構造判定図 (渡辺 1981) よりイライト % を求めた。表 4-1 で示すように、K を 1000ppm、Al を 1000ppm、100ppm、10ppm、0ppm と変化させた水溶液を用いた 400℃ 以上で合成したスメクタイトは水溶液の pH が違ったとしても 45% S ~ 55% S (g=1) となる。400℃ 以下の温度で合成されたスメクタイトは 100% S から 95% S のスメクタイトとなり、イライト化がほとんど進んでいない事を示す。Al を 0ppm とした水溶液の 400℃ で合成したスメクタイト 21 のみは 70% S (g=0) となる。

表 4-1 1 kbar での熱水合成実験による生成物のスメクタイト%

番号	温度 (°C)	pH	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
水溶液のAlの量: 1000 ppm						
1	200	5	5.32	5.24	100	Sm (Mo)
2	300	5	5.24	5.38	100	Sm (Mo>>Be)、Tr
3	350	5	5.24	5.30	100	Sm (Mo>>Be)、Tr
4	400	5	5.34	6.78	50	I/S、Qz、Ka
23	300	5	5.20	5.34	100	Sm (Be>>Mo)、Qz
24	300	6	5.28	5.32	100	Sm (Mo>>Be)、Qz
59	250	6.2	5.28	5.36	100	Sm (Mo>>Be)、Qz
60	250	6.8	5.14	5.38	95	Sm (Mo>>Be)
25	300	7	5.22	5.38	100	Sm (Be>>Mo)
5	350	7	5.24	5.37	100	Sm、Qz
6	400	7	3.32	6.78	50	I/S、Qz、Ka
61	250	7.2	5.24	5.40	100	Sm、Qz (Mo>>Be)
水溶液のAlの量: 100 ppm						
7	200	6	5.24	5.34	100	Sm
8	250	6	5.34	5.36	100	Sm (Mo)
9	300	6	5.28	5.44	95	Sm (Mo)
10	350	6	5.24	5.42	95	Sm (Mo)、Tr
11	400	6	3.32	6.68	50	I/S、Qz
12	450	6	3.34	6.80	50	I/S、Qz
水溶液のAlの量: 10 ppm						
13	250	7	5.10	5.40	95	Sm
14	300	7	5.22	5.48	95	Sm (Be>>Mo)
15	350	7	5.26	5.34	100	Sm (Be>>Mo)、Tr
16	450	7	4.70	6.30	55	I/S、Qz
水溶液のAlの量: 0 ppm						
17	200	8	5.28	5.34	100	Sm
18	250	8	5.10	5.50	90	Sm
19	300	8	5.00	5.62	85	Sm (Mo)
20	350	8	5.25	5.40	95	Sm、Qz
21	400	8	4.94	5.82	70	I/S (Mo>>Be) Tr
22	450	8	3.20	6.80	45	I/S (Mo>>Be)、Ka、 Qz

Be: パイデライト、Ka: カオリナイト、I/S: イライト/スメクタイト混合層
 Mo: モンモリロナイト、Qz: 石英、Sm: スメクタイト、Tr: トリダイマイト

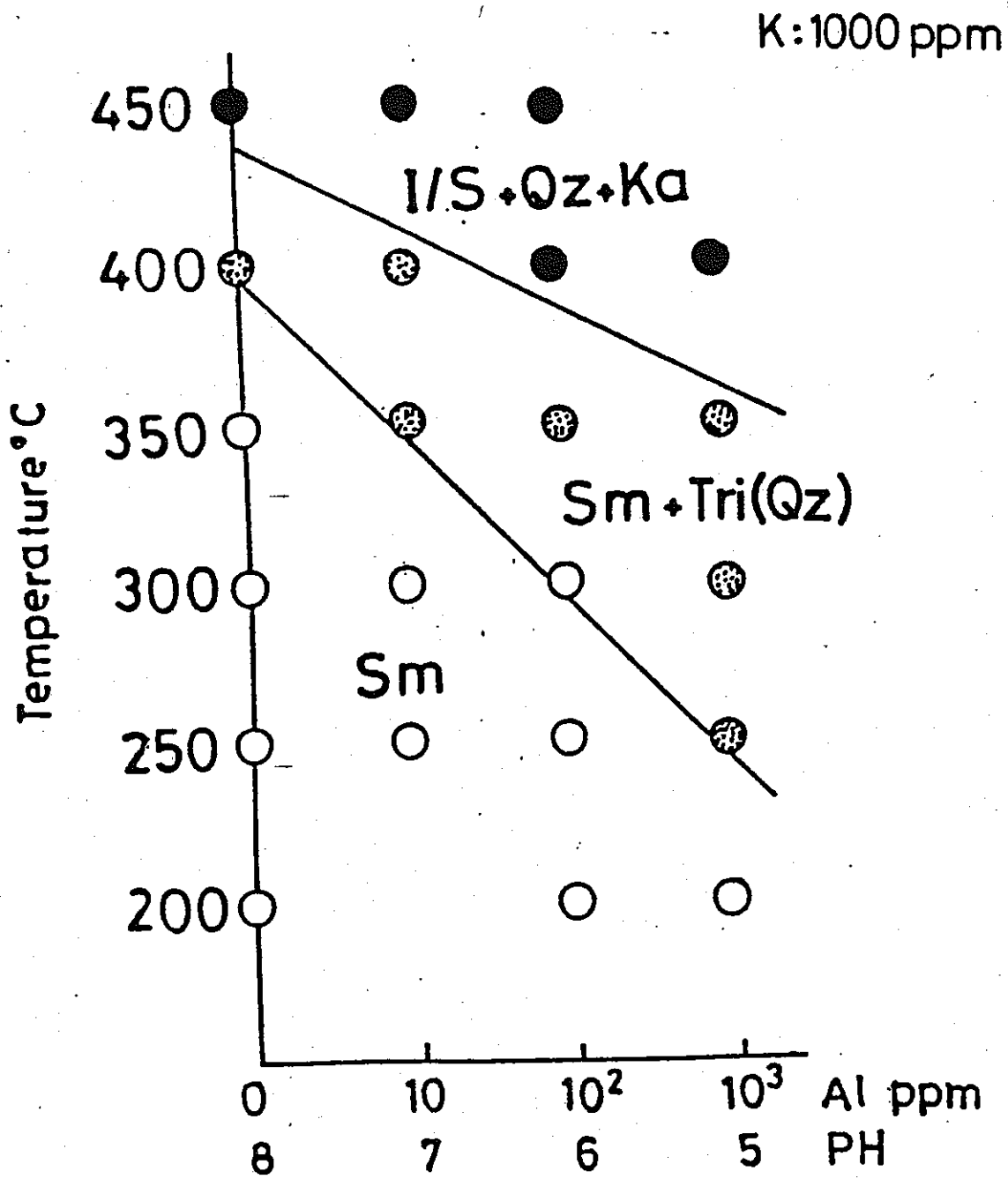


図4-1 温度と水溶液中のAl濃度の変化に対するクニピアFの相関係図

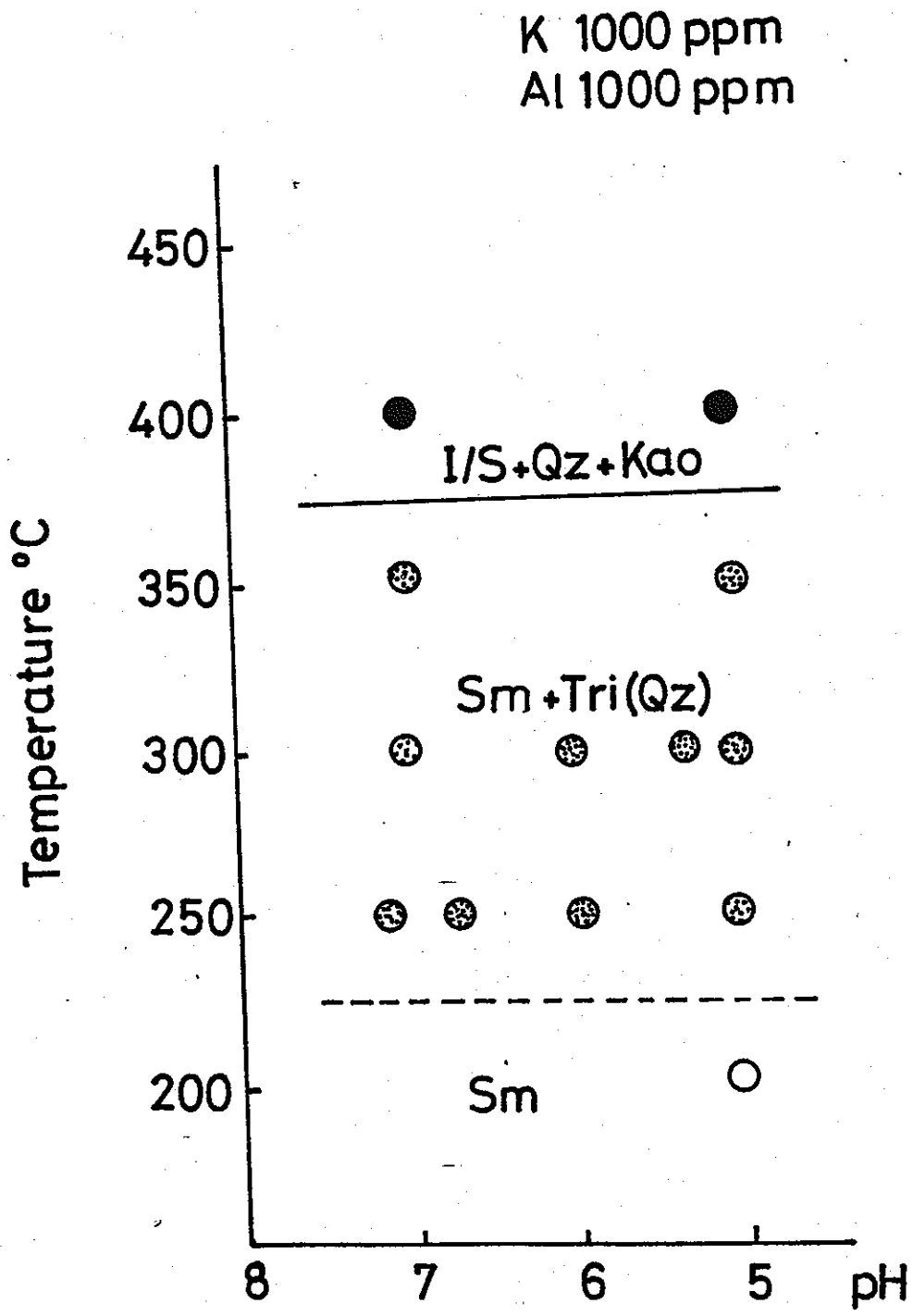


図4-2 K濃度1000ppm、Al濃度1000ppmにおける温度と水溶液のpHに対するクニピアFの相関係図

Kの濃度がイライト化にとって重要であると言う多くの報告がある(Eberland Hower 1977, Eberl 1978, Inoue 1983)。そこでKの濃度を0.5Nとし、Alをそれぞれ0ppm、10ppm、100ppm、1000ppmとした水溶液を用いた合成を行なった。それらの結果を表4-2へ、また合成スメクタイトをイライト/スメクタイト混合層の構造判定図より求めた価を同時に示す。200℃と温度が低いのににもかかわらず、合成スメクタイトは65%S(g=0)から70%Sとなる。Kが1000ppmで同じ温度では100%Sとイライト化は進んでいない。この事は多くの研究者が述べているようにイライト化にとってK濃度が高い事が重要である。表4-2に示すように合成スメクタイトは100%Sであり、300℃であってもK濃度を0とした時、イライト化が進まない事を示す。

350℃以下で合成した試料も構造内での置換が進んでいる事が考えられるので、八面体置換型のモンモリロナイトと四面体置換型のバイデライトを区別するため、Greene-Kelleyテストを行なった。Greene-Kelley法処理とは八面体に負電荷がある時、空位にイオン半径の小さなLiを250℃熱処理をする事により入れる事ができる。2八面体スメクタイトのモンモリロナイトは八面体に負電荷があり、バイデライトは四面体に負電荷がある。このためグリセロール処理をす

るとモンモリロナイトは9.5Åと膨潤する。Greene-Kelley処理法はLim and Jackson(1986)の方法を改良した丸山(1991)の方法を用いた。

Kの濃度を1000ppm、Alを0ppmとした水溶液から合成したスメクタイトの温度変化にともなうGreene-Kelley法処理のグリセロール飽和試料のXRプロフィールを図4-3に示す。400℃と450℃はブロードではあるが、17.6Åのピークが見られる。ほかのAl濃度では前回報告したように温度増加にともなう17.6Åが顕著にみられる。この事は温度増加にともない四面体置換型が増加する事を示す。次に極性の高いより層間に侵入しやすいエチレングリコールを溶媒和として用いたGreene-Kelleyテストを行なった。図4-4にその結果を示す。300℃、350℃で17.7Åが顕著に見られる。400℃以上では27Åのイライト

表 4-2 1 kbar での熱水合成実験による成生物のスメクタイト%

番号	温度 (°C)	pH	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
水溶液のAlの量: 2000 ppm K: 0 ppm						
26	300	5	5.24	5.34	100	Sm、Qz
水溶液のAlの量: 1000 ppm K: 0.5N						
27	200	5	4.88	5.86	70	I/S (Mo ≫ Be)
62	250	5.2	4.44	6.42	50	I/S、Qz
水溶液のAlの量: 100 ppm K: 0.5N						
28	200	6	4.76	6.00	65	I/S (Mo ≫ Be)
63	250	6	3.58	6.76	50	I/S、Qz
水溶液のAlの量: 10 ppm K: 0.5N						
29	200	7	4.78	5.82	70	I/S (Mo ≫ Be) Qz
水溶液のAlの量: 0 ppm K: 0.5N						
30	-200	7.5	4.74	5.98	65	I/S (Mo ≫ Be) Qz
64	250	6.8	3.14	7.00	40	I/S、Qz

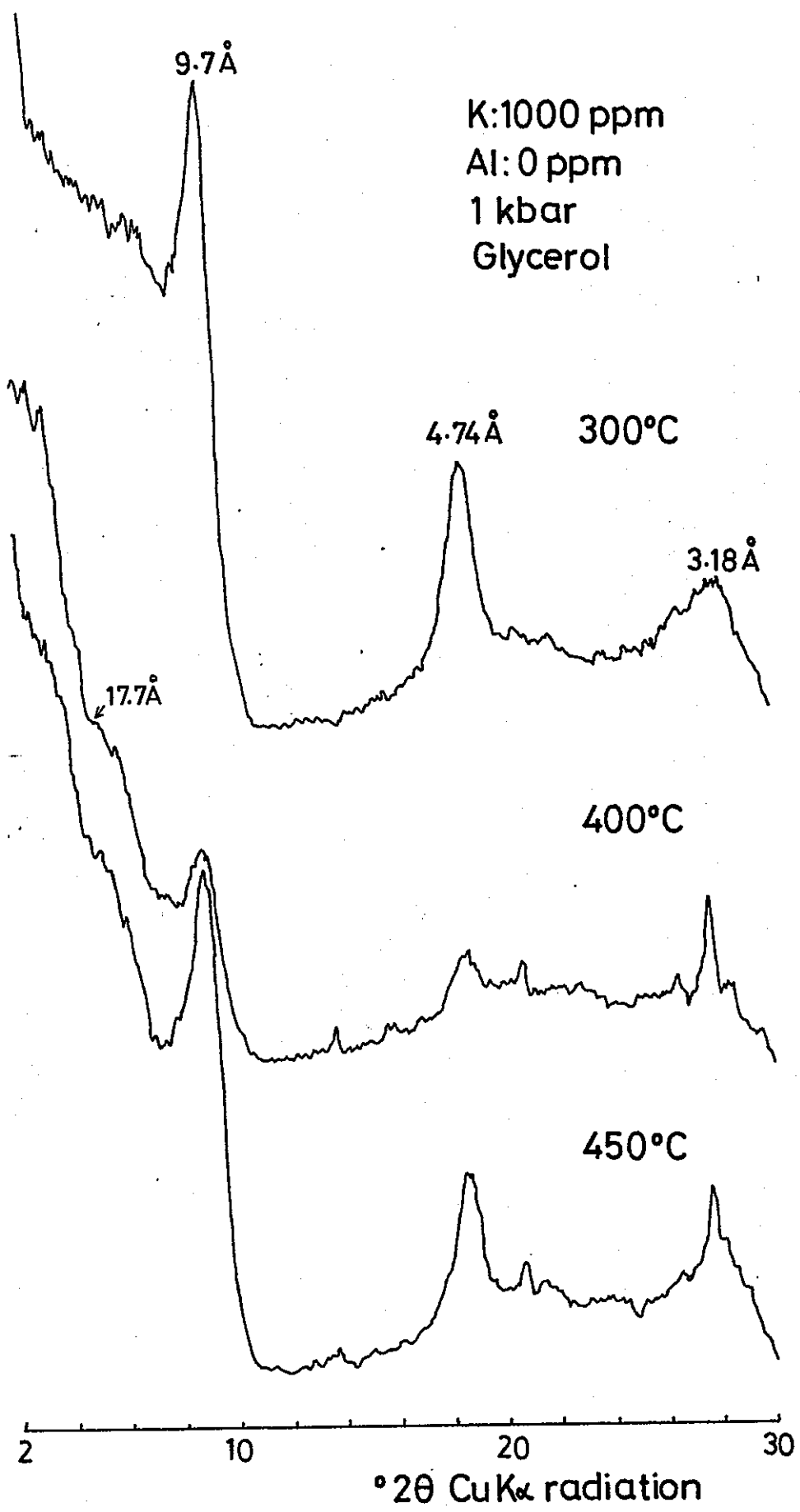


図4-3 K濃度1000ppm、0ppmのAl溶液を用いた1kbarにおける300°C、
 400°C、450°C条件下での合成スメクタイトのグリセロール処理した
 Greene-Kelly test 試料のXRDプロファイル

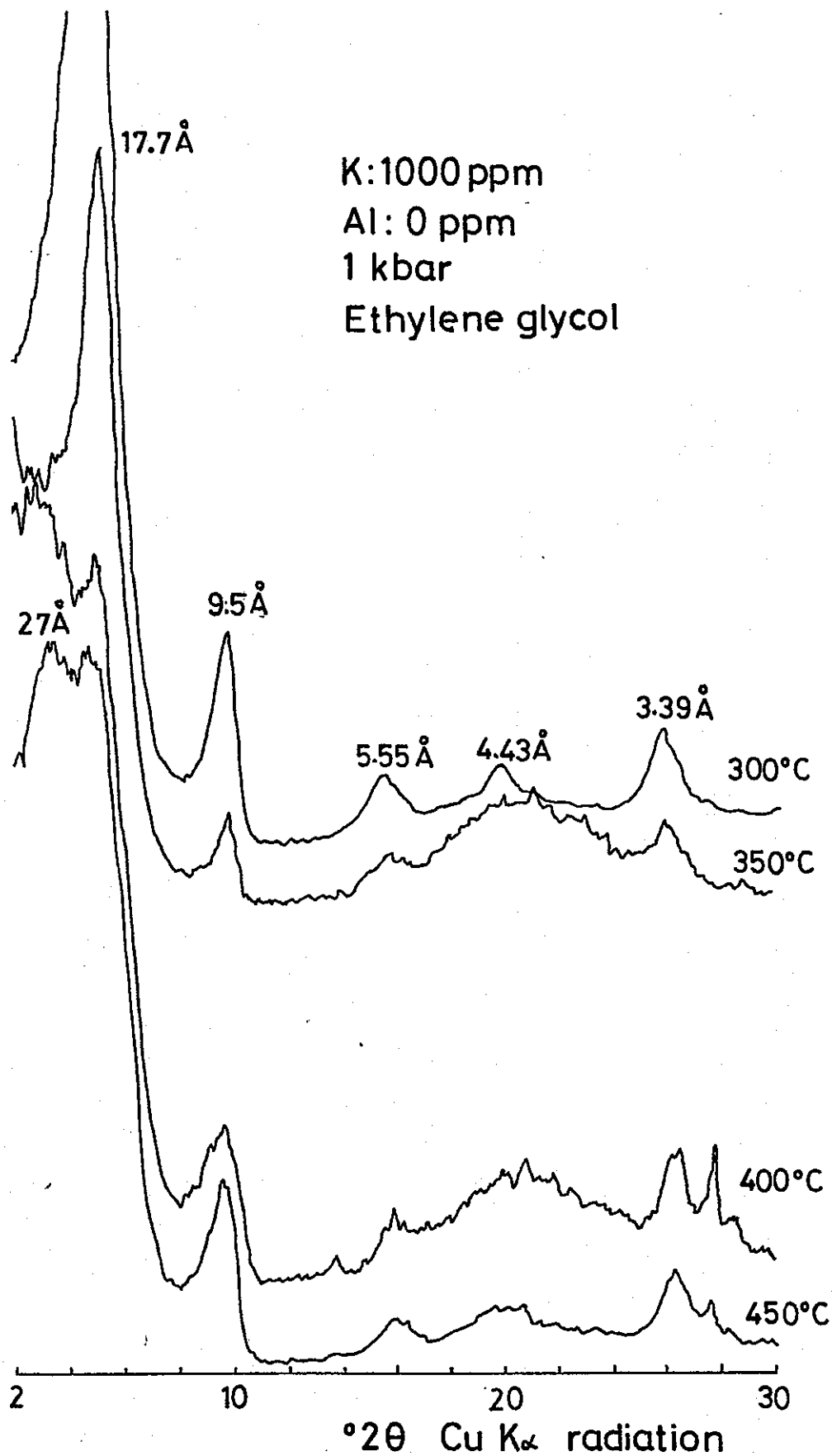


図4-4 K濃度1000ppm、0ppmのAl溶液を用いた1kbarにおける300°C、
 350°C、400°C、450°C条件下での合成スメクタイトのエチレングリ
 コール処理したGreene-Kelly test 試料のXRDプロファイル

(10Å) と四面体置換型(17.7Å) の混合層が見られる。

4. 3. 2 定圧

恒温乾燥器温度の中にカプセルを入れ、温度を105℃とした。液/固比=1ml/gの割合で入れ、圧力は105℃の水蒸気圧とカプセルの体積が平衡となる場所とした。このため圧力は不正確である。ほぼ1気圧にちかひであろう。実験後カプセルを開けるとガスの逃げる音がするが、水は存在しない。Agカプセルを使ったため、水素がカプセル外に逃げたと思われる。

これらの結果を表4-3に示す。また時間経過にともなう $\Delta 2\theta_2$ ($2\theta_{003} - 2\theta_{002}$) の変化を図4-5に示す。低圧では高圧に較べ、平衡に到達する時間は30日~60日とより長い時間を要すると言われている。955日でAlの量が0ppmの結果は86%S(g=0)となり、イライト化が進んでいるように見える。その他のAl濃度においても時間の経過にともないイライト化が進んでいるように見える。

955日でイライト化が最も遅にAlの量が10ppmのスメクタイトでも95%S(g=0)となり、イライト化が進んでいるように見える。

105℃で合成した試料も構造内での置換が進んでいる事が考えられるので、八面体置換型のモンモリロナイトと四面体置換型のバイデライトを区別するため、Greene-Kelleyテストを行なった。Kを1000ppm、Alを1000ppm、100ppm、10ppm、0ppmと変化させた水溶液から合成されたスメクタイトのGreene-Kelleyテストの結果を図4-6、図4-7、図4-8、図4-9に示す。いずれのAl濃度においても、時間経過にもかかわらず、八面体置換型のモンモリロナイトを示す9.7Åのみが見られる。イライト化が進んでいる事から構造内での置換が進んでいると考えられるので、次に極性の高いより層間に侵入しやすいエチレングリコールを溶媒和として用いたGreene-Kelleyテストを行なった。その結果を図4-10、図4-11、図4-12、図4-13に示す。Alの量が1000ppmの水溶液から合成されたスメクタイトは334日、577日では9.5

表 4-3 定圧・105℃における熱水合成実験による生成物

番号	時間 (日)	$\Delta 2\theta_1$	$\Delta 2\theta_2$	S%	合成物
水溶液のAlの量: 1000 ppm Kの量: 1000 ppm					
31	10	5.22	5.32	100	Sm
32	144	5.20	5.34	100	Sm
33	334	5.22	5.26	100	Sm (Mo)
34	484	5.22	5.32	100	Sm
35	577	5.26	5.32	100	Sm (Mo) (Qz)
51	789	5.36	5.38	95	Sm (Qz)
52	955	5.26	5.46	90	Sm (Mo) (Qz)
水溶液のAlの量: 1000 ppm Kの量: 100 ppm					
36	10	5.26	5.32	100	Sm, W
37	144	5.12	5.40	95	Sm
38	334	5.20	5.34	100	Sm (Mo)
39	484	5.10	5.40	95	Sm
40	577	5.12	5.46	90	Sm (Mo)
53	789	5.20	5.54	88	Sm
54	955	5.32	5.42	95	Sm (Mo) (Qz)
水溶液のAlの量: 1000 ppm Kの量: 10 ppm					
41	10	5.16	5.34	95	Sm, W
42	144	5.24	5.32	100	Sm
43	334	5.22	5.28	100	Sm (Mo)
44	484	5.24	5.32	100	Sm
45	577	5.24	5.30	100	Sm (Mo)
55	789	5.16	5.44	95	Sm
56	955	5.28	5.36	96	Sm (Mo)
水溶液のAlの量: 1000 ppm Kの量: 0 ppm					
46	10	5.14	5.34	95	Sm
47	144	5.20	5.40	95	Sm
48	334	5.26	5.32	100	Sm (Mo)
49	484	5.15	5.42	95	Sm
50	577	5.22	5.34	100	Sm (Mo)
57	789	5.26	5.44	95	Sm
58	955	5.18	5.56	86	Sm (Mo)

W: 水

$\Delta 2\theta_2$

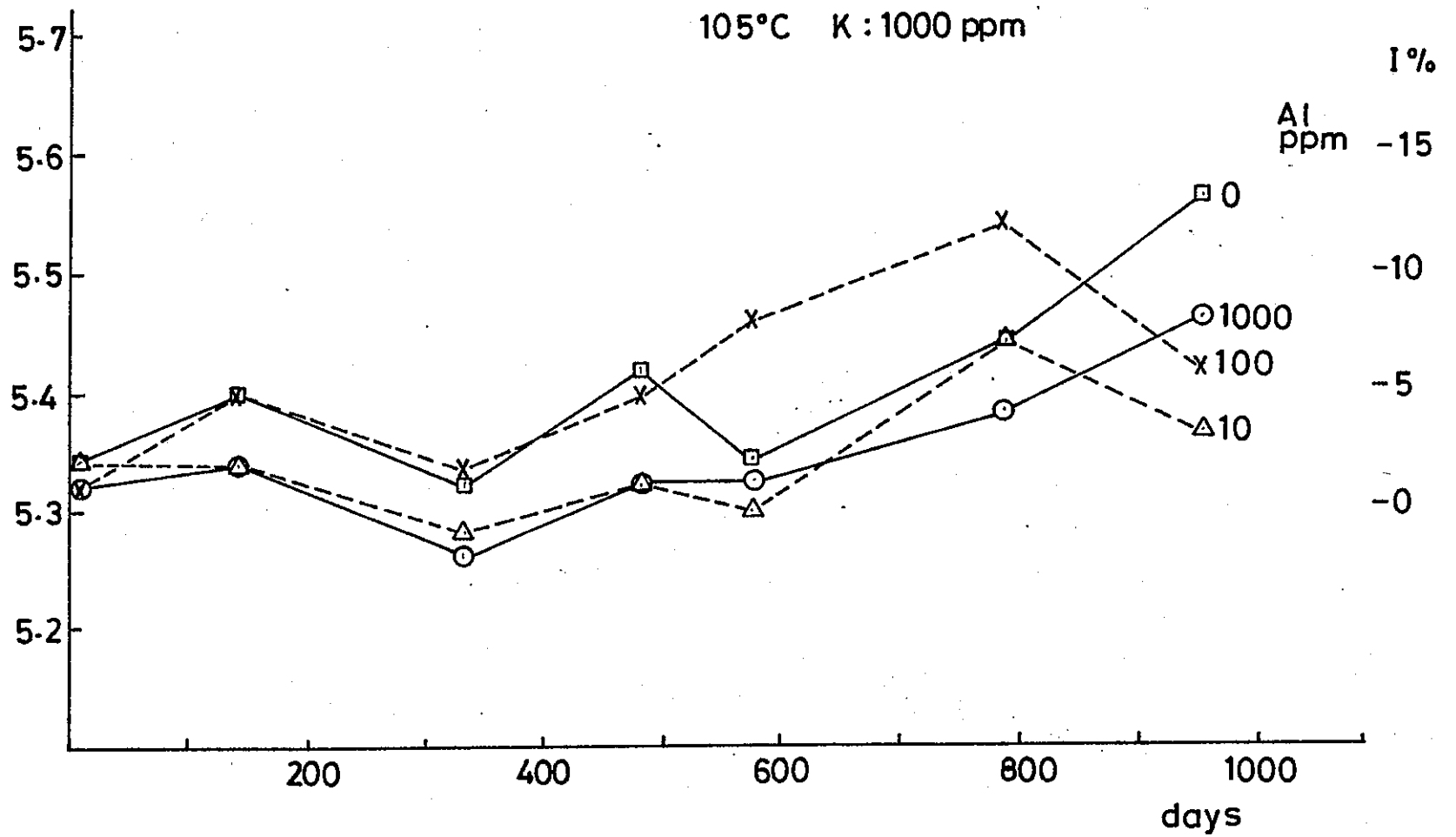


図4-5 105°C、数bar、K:1000ppmの条件下での時間の経過にともなう

$\Delta 2\theta_2$ の変化

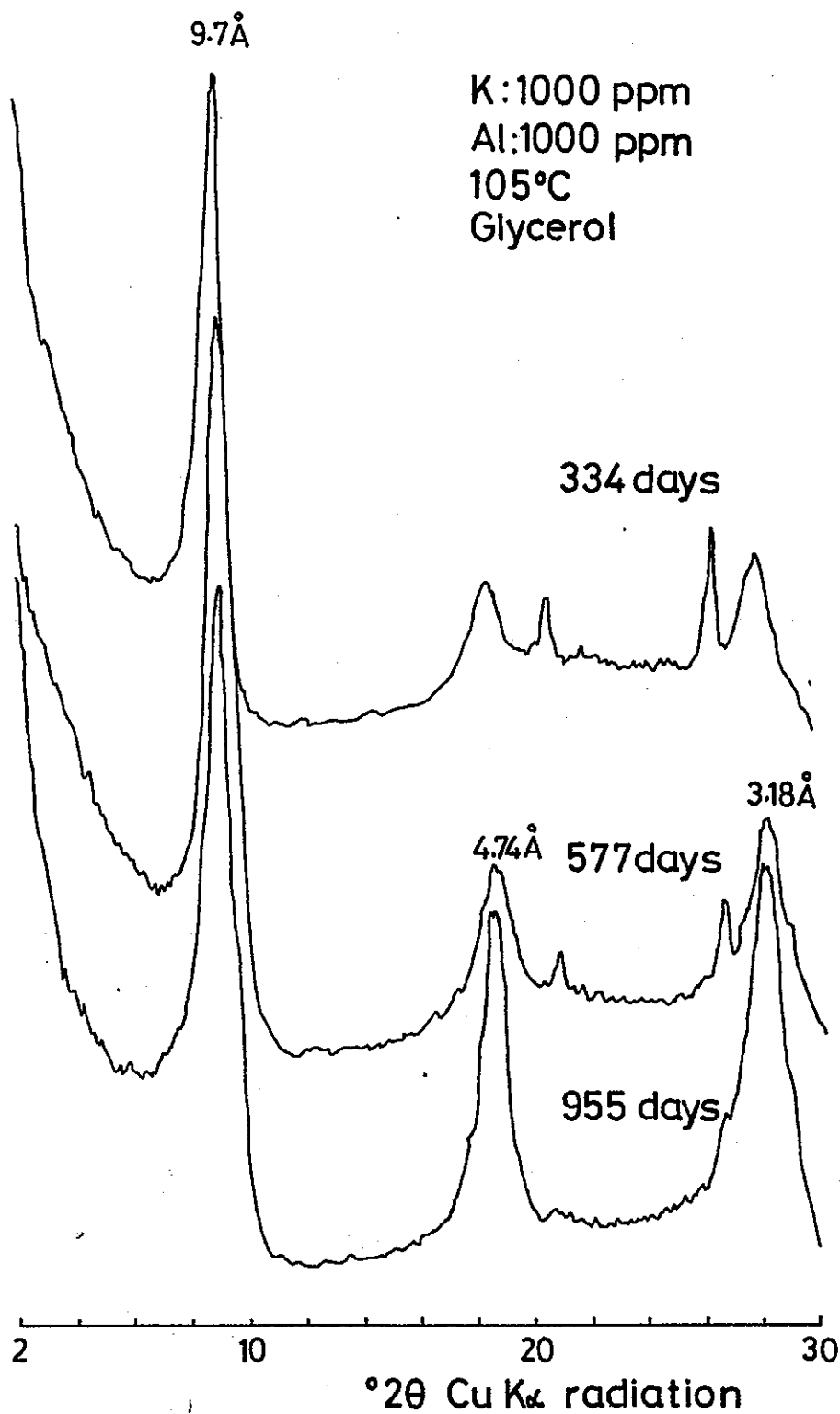


図4-6 K濃度1000ppm、Al濃度1000ppmの溶液を用いた105°C条件下での合成スメクタイトのグリセロール処理したGreene-Kelly test 試料のXRDプロファイル

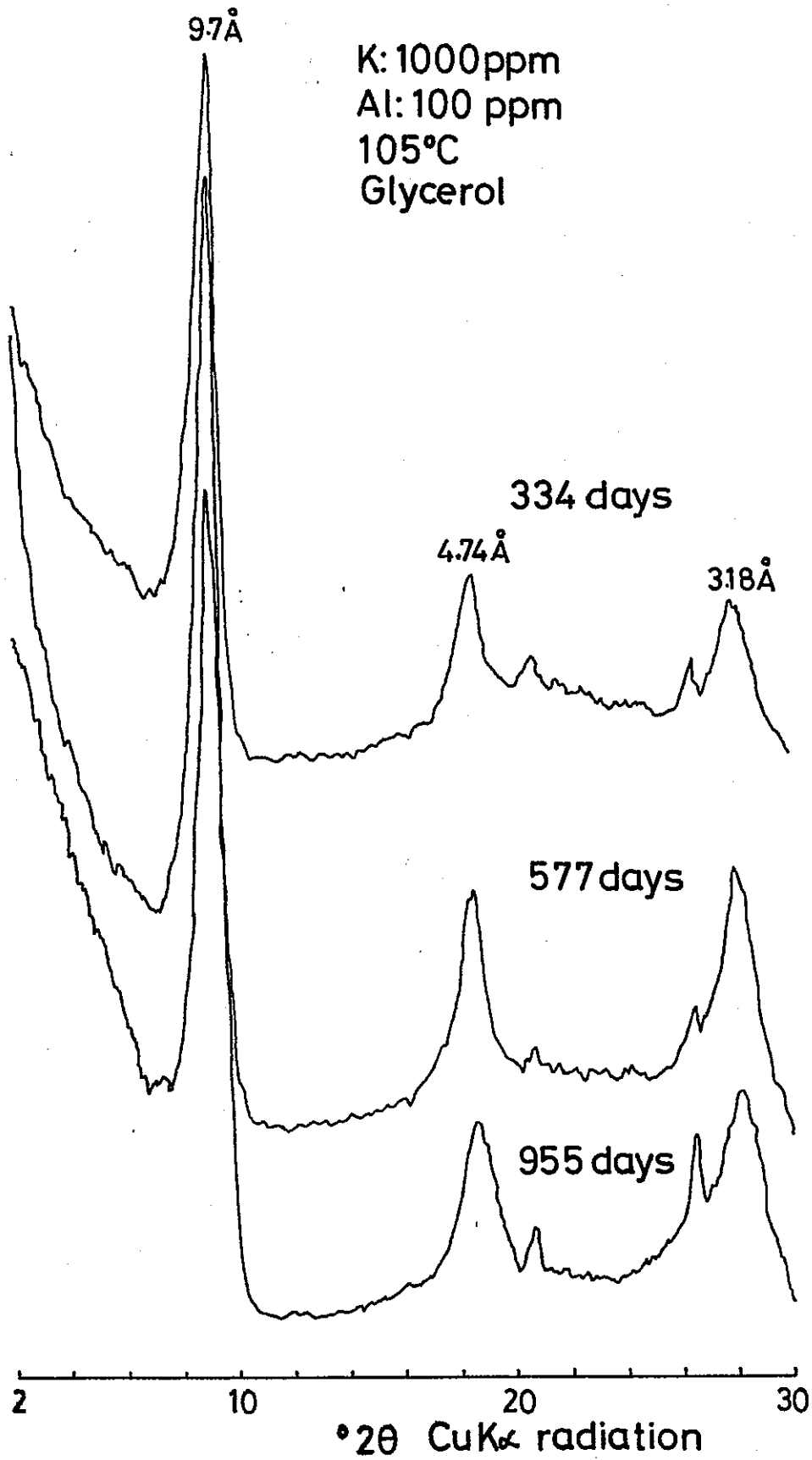


図4-7 K濃度1000ppm、Al濃度100ppmの溶液を用いた105°C条件下での合成スメクタイトのグリセロール処理したGreene-Kelly test 試料のXRDプロファイル

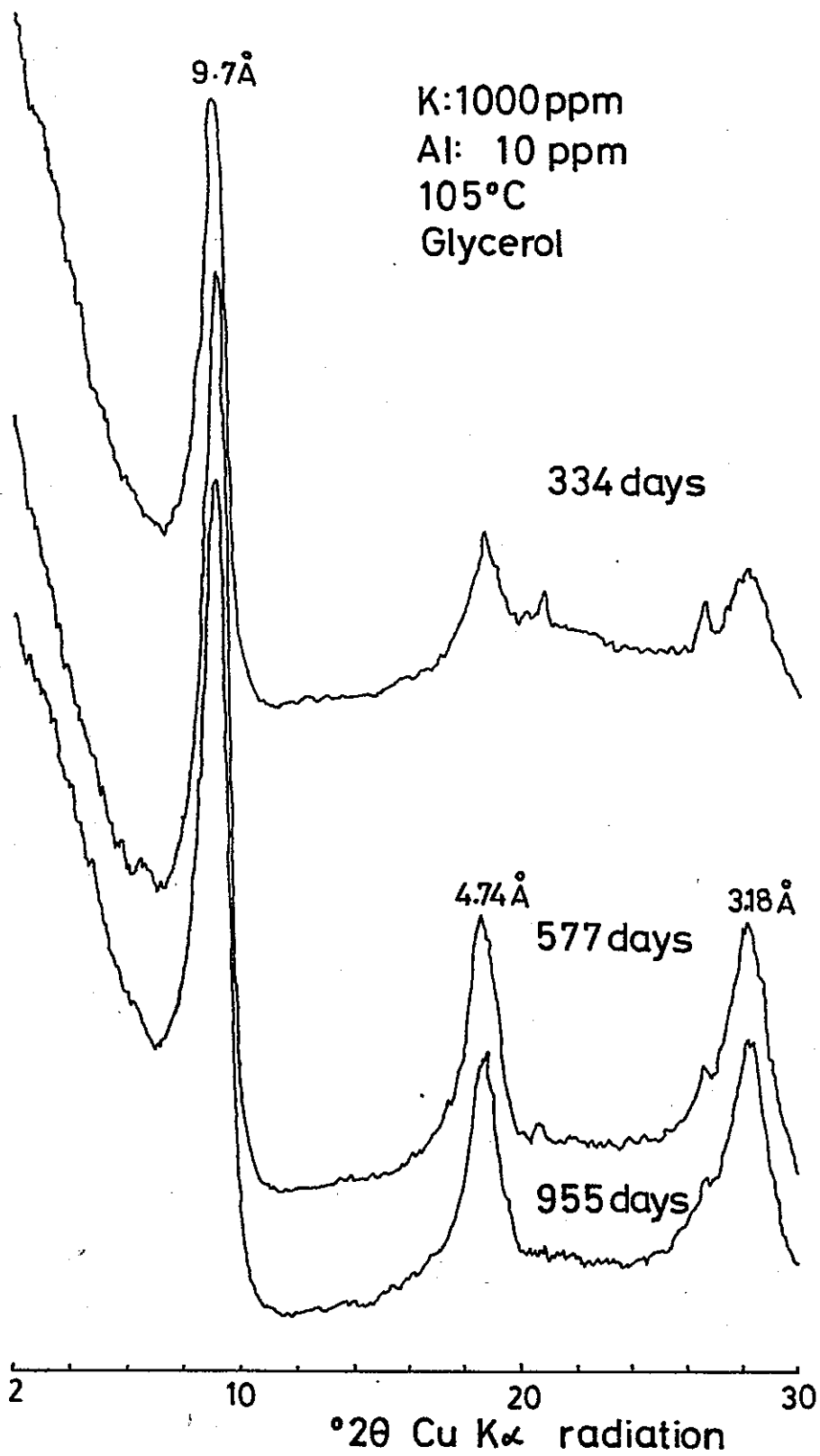


図4-8 K濃度1000ppm、Al濃度10ppmの溶液を用いた105°C条件下での合成スメクタイトのグリセロール処理したGreene-Kelly test 試料のXRDプロファイル

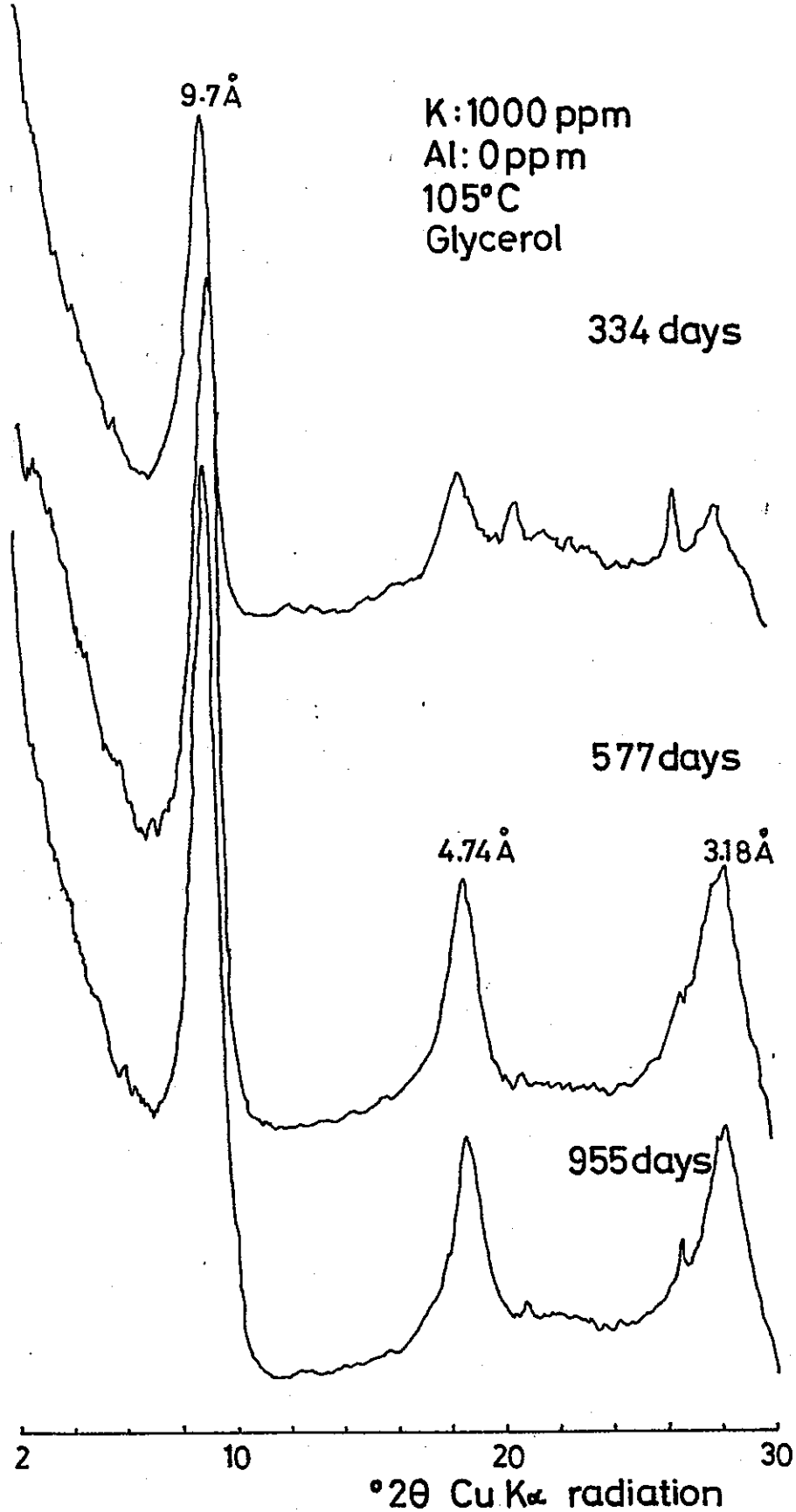


図4-9 K濃度1000ppm、Al濃度0ppmの溶液を用いた105°C条件下での合成スメクタイトのグリセロール処理したGreene-Kelly test 試料のXRDプロファイル

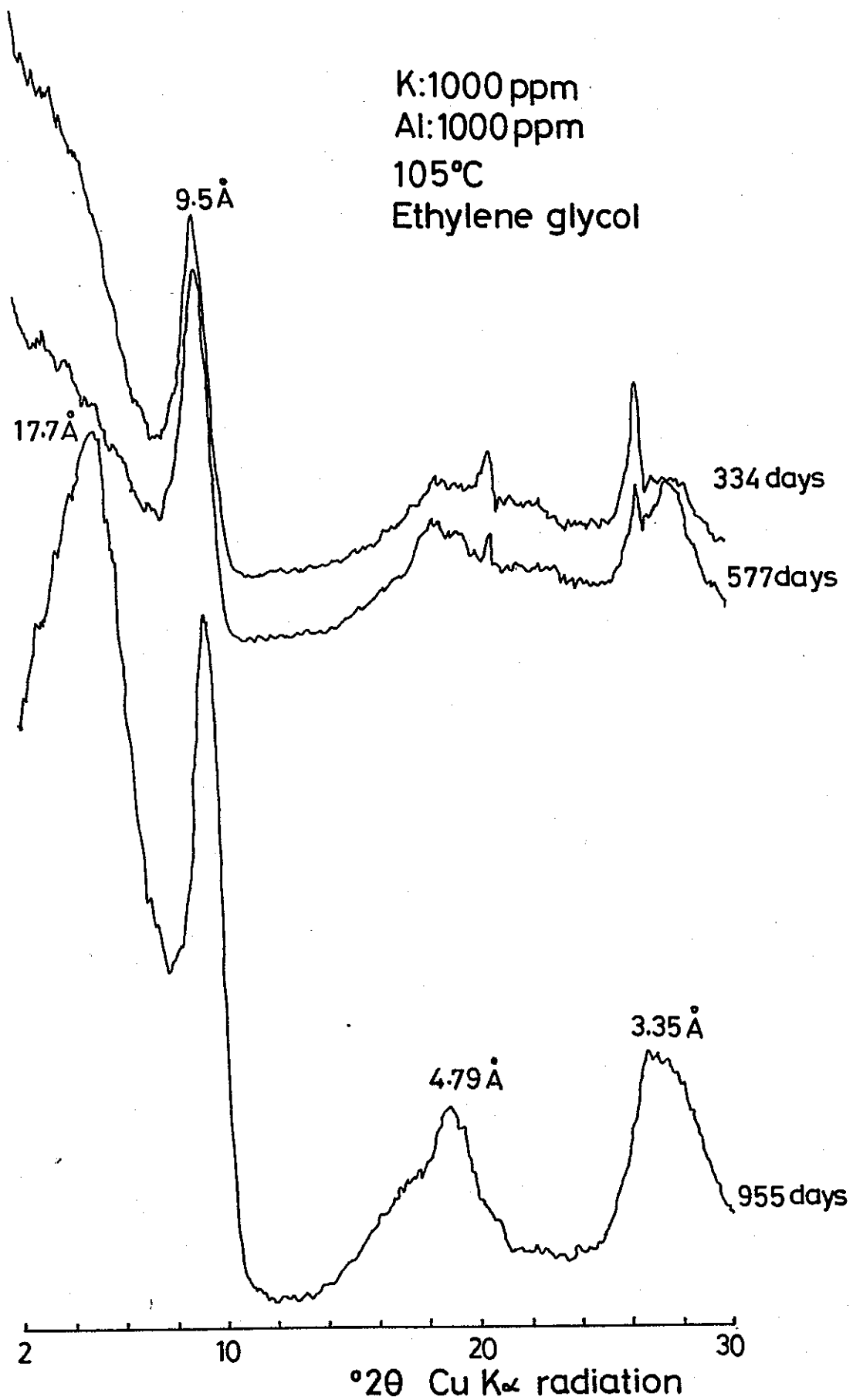


図4-10 K濃度1000ppm、Al濃度1000ppmの溶液を用いた105°C条件下での合成スメクタイトのエチレングリコール処理したGreene-Kelly test 試料のXRDプロファイル

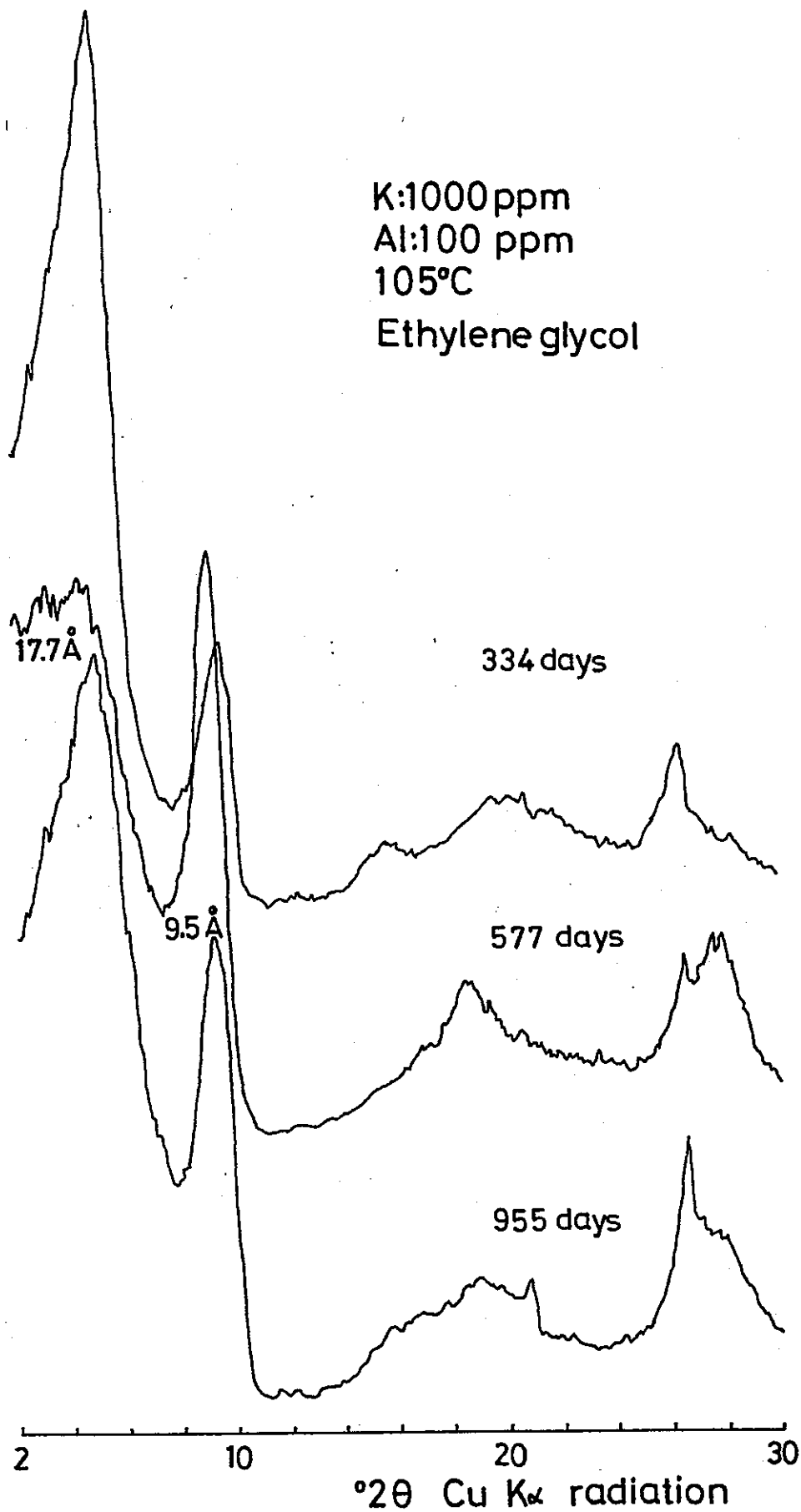


図4-11 K濃度1000ppm、Al濃度100ppmの溶液を用いた105°C条件下での合成スメクタイトのエチレングリコール処理したGreener-Kelly test 試料のXRDプロファイル

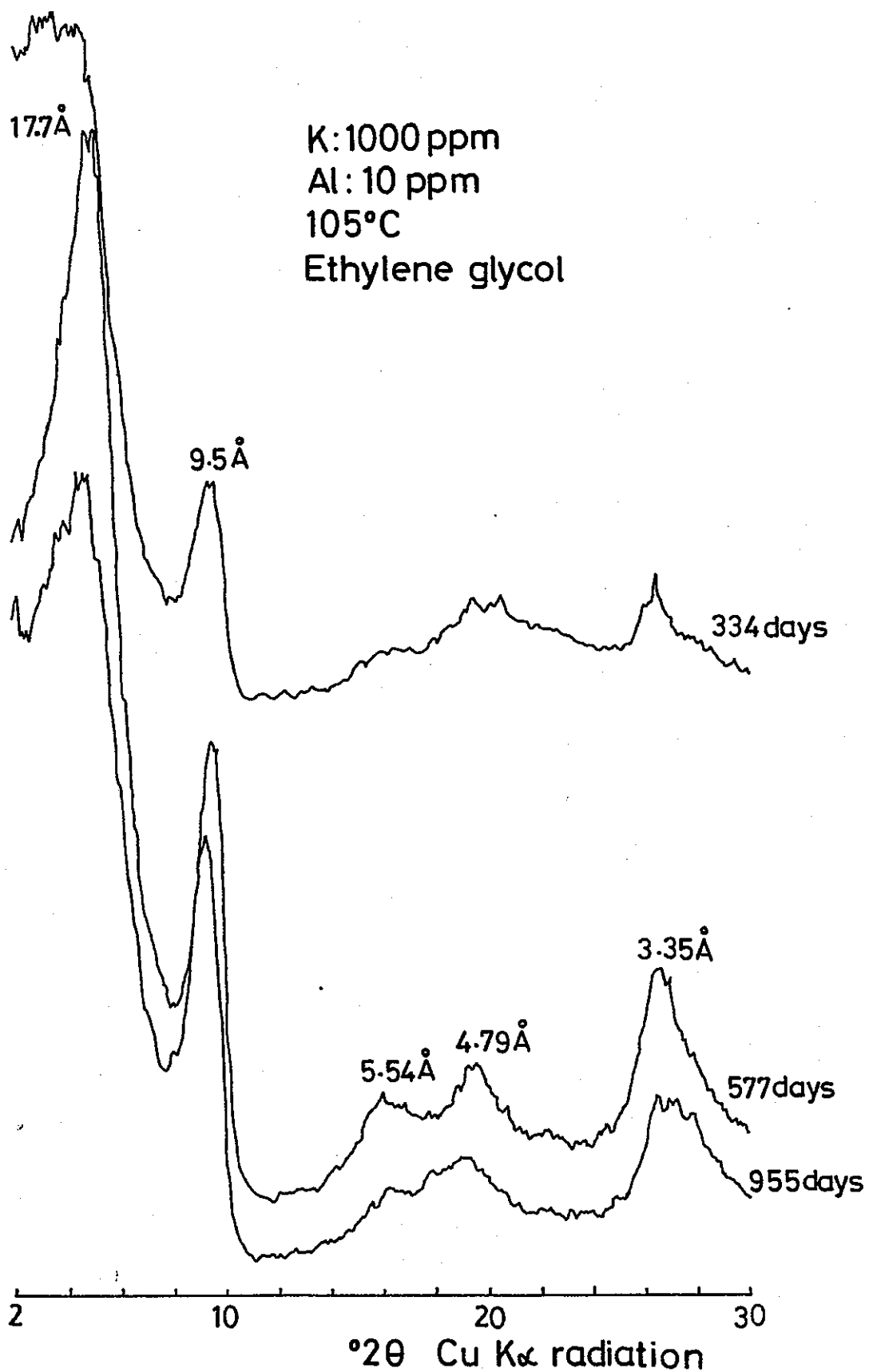


図4-12 K濃度1000ppm、Al濃度10ppmの溶液を用いた105°C条件下での合成スメクタイトのエチレングリコール処理したGreene-Kelly test 試料のXRDプロファイル

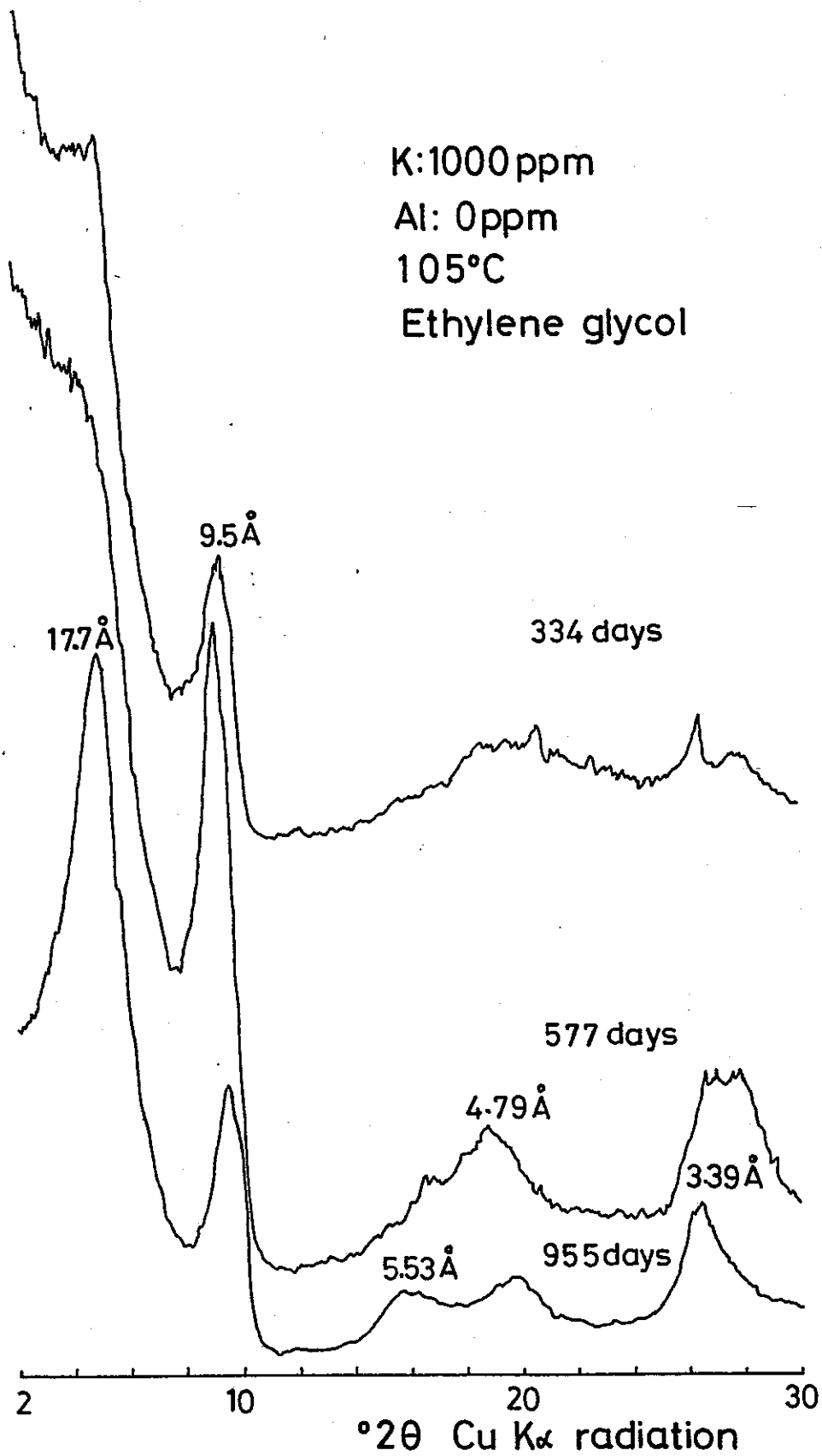


図4-13 K濃度1000ppm、Al濃度0ppmの溶液を用いた105°C条件下での合成スメクタイトのエチレングリコール処理したGreene-Kelly test 試料のXRDプロファイル

Åの八面体置換型のモンモリロナイトのみが見られる。955日では四面体置換型のバイデライトを示す17.7Åが見られる。Alの量が100ppmの水溶液から合成されたスメクタイトは334日と955日では四面体置換型のバイデライトを示す17.7Åが見られる。577日では八面体置換型のモンモリロナイト9.5Åのみが見られる。この結果は334日の実験において原因はわからないが、イライト化が進んだ事を示す。Alの量が10ppmの水溶液から合成されたスメクタイトは334日では八面体置換型のモンモリロナイトを示す9.5Åのみが見られる。577日と955日では四面体置換型のバイデライトを示す17.7Åが見られる。Alの量が0ppmの水溶液から合成されたスメクタイトは334日と577日では八面体置換型のモンモリロナイトを示す9.5Åのみが見られる。955日では四面体置換型のバイデライトを示す17.7Åが見られる。

Alの量が100ppmで、334日の合成されたスメクタイトを除いて、時間の経過とともに、八面体置換型のモンモリロナイトのみから四面体置換型のバイデライトの構造が増加している事がわかる。

4. 4 検討

前回報告したように温度増加にともない、1 k b a rで200°C以上の実験においてモンモリロナイトからバイデライトへ、さらにイライト化がおこることが確認された。また今回の実験結果は佐藤 他(1990)や藤井(1991)により報告された堆積岩の続成作用によるイライト/スメクタイト混合層鉱物への生成プロセスとよく一致する。またイライト/スメクタイト混合層鉱物への初期生成プロセスのイライト5%以下のバイデライト成分が増加して、その後イライト化が起こる事とよく一致している。

中沢 他(1990)はクニピヤFを使った400°C、1 k b a rの予察的実験で分解相として、バイデライトができる事を報告している。またかれらはモンモリロナイトーバイデライトの擬2成分系において温度増加にともないモンモリロナイトからバイデライトにに変化すると述べている。これらのことはモンモリ

ナイトの高温側にバイデライトの安定領域が存在することを示している。

前回の実験で図4-1に示すスメクタイトの分解がAlの量によるものか、pHによるものか明らかではなかったが、今回のAlの量を固定し、pHを変化させる実験により、pHの影響はほとんどなく温度の影響が大きいことがわかった。Srodon(1980)はスメクタイトからカオリナイト/スメクタイトやイライトへの実験でAlの量がK濃度やpHより重要だと述べている。試料にたいする $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の量を詳しく述べていないが0.2N以上加えられたものと思われる。この合成実験の温度は156℃でわれわれの実験より低温あるが水溶液中のAl量が多いとスメクタイトが低い温度で分解することがこの実験よりわかる。以上のことよりスメクタイトの温度にたいする分解はpHよりもAlの量が重要な影響を与える。また前回の報告で450℃において水溶液中のAl量が100ppm、10ppm、0ppmと減少するほどイライト化が進む事を報告した。図4-2で示すようにAl濃度を一定にした条件でpHを変えた実験においてスメクタイトの分解は温度増加にともない分解することがわかった。またイライト化は同じ温度ではほとんど変わらない事を示す。またpHが同じ時、Al濃度が低い方が高い温度まで安定である事を示している。Al濃度の高いとスメクタイトの分解が低い温度起こり、Siをはきだすことが考えられる。Al濃度増加にともない四面体層での $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ の置換が進む事を今回の実験は示している。

Eberl(1978)やInoue(1983)はK固定の実験でK濃度、温度やpHが増加するとイライト化が進むことを報告している。今回の実験では温度が増加するとイライト化が進むことを示しているが、pHはイライト化にとつて重要でないことを示している。

細江(1989)や渡辺 他(1990)は250℃、12時間加熱処理によりK固定状態が認められることを報告している。今回の定圧、105℃の実験ではK濃度が1000ppmでも時間の経過にともないイライト化が進む事を示す。しかもイライト化にともない四面体置換型のバイデライトの構造が増加する事を示している。

5. 引用文献

Altaner, S. P. (1989) Abst. for the 26th Annual meeting of Clay Minerals Soc. 1989, Sacramento, 13.

Aronson, J. L. and Hower, J. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 2. Radiogenic argon evidence: Geol. Soc. Amer. Bull., vol. 87, 738-744.

Boles, J. R. and Franks, S. G. (1979) Clay diagenesis in Wilcox sandstone of southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation: J. Sed. Petrol., vol. 49, 55-70.

Eberl, D. (1978a) Reaction series for dioctahedral smectites: Clays & Clay Minerals, vol. 26, 327-340.

Eberl, D. (1978b) The reaction of montmorillonite to mixed-layer clay: the effect of interlayer alkali and alkaline earth cations: Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 42, 17.

Eberl, D. and Hower, J. (1977) The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay: Clays & Clay Minerals, vol. 25, 215-227.

藤井 美香 (1991MS) イライト/スメクタイト混合層鉱物の初期生成プロセスの結晶化学的研究: 上越教育大学卒業論文 87

藤井 美香・渡辺 隆 (1991) スメクタイトーイライト変換過程におけるスメクタイト層の変化：日本鉱物学会講演要旨集 94

細江隆正(1989) 粘土のイオン交換 —スメクタイトの加熱処理に寄るカリウム固定— 上越教育大学修士論文手記 137p.

Greene-Kelly, R. (1953) Irreversible dehydration in montmorillonite : Clay Minerals Bull. , vol.2, 5256.

Hofman, U. and Klemen, R. (1950) Verlust der Austrauschfahigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung : Z. Anorg. Chem., vol.262, 9599.

Horvath, I. and Novak, I. (1975) Potassium fixization and the charge of the montmorillonite layer : Proc. Int. Clay Conf. 185-189

Howard, J.J. (1981) Lithium and potassium saturation of illite/smectite clays from interlaminated shales and sandstones : Clays & Clay Minerals , vol.29, 136-142.

Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M.E. and Perry, E.A. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment : 1. Mineralogical and chemical evidence : Geol. Soc. Amer. Bull. , vol.87, 725737.

井上 厚行(1986) 混合層粘土鉱物の生成と変化に関する研究の最近の動向：粘土科学 第26巻 第4号 247-262.

井上 厚行(1990) スメクタイトからのイライトの生成機構：鉱物学雑誌 第19巻
特別号 53-61.

井上 厚行(1991a) 続成作用におけるスメクタイトーイライト変換反応に影響を
及ぼす因子：粘土科学 第31巻 第1号 14-22.

井上 厚行(1991b) イライト/スメクタイト混合層 鉱物の研究：粘土科学 第31
巻 第2号 61-68.

Inoue, A. (1983) Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treat-
ment. *Clay Clay Mineral.* 31, 81-91.

Inoue, A., Kohyama, R. Kitagawa, R. and Watanabe, T. (1987) Chemical and
morphological evidence for the conversion of smectite to illite : *Clays & Clay
Minerals* , vol.35, 111-120.

Inoue, A., Velde, B, Meunier, A. and Touchard, G. (1988) Mechanism of illite
formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system :
Amer. Mineral. , vol.73, 1325-1334. .

Inoue, A. and Watanabe, T. (1989) Infrared spectra of interstratified
illite/smectite from hydrothermally altered tuffs (Shinzan, Japan) and
diagenetic bentonites (Kinnekulle, Sweden) : *Clay Science* , vol.7,
263-275.

Inoue, A., Watanabe, T., Kohyama, N. and Brusewitz, A.M. (1990)
Characterization of illitization of smectite in bentonite beds at
Kinnekulle, Sweden : *Clays & Clay Minerals*, vol.38, 241-249.

岩崎 孝志(1979) モンモリロナイトのX線底面反射と層間陽イオンの関係—特にCaおよびNaの分布について—: 鉱物学雑誌 第14巻 特別号 78-89.

Iwasaki, T. and Watanabe, T. (1988) Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectite and interstratified dioctahedral mica/smectites: *Clays & Clay Minerals*, Vol. 36, 73-82.

Kakinoki, J. and Komura, Y. (1952) Intensity of X-ray diffraction by a one-dimensionally disordered crystal. () General derivation in cases of the "Reichweite" $S=0$ and 1 : *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 7, 3035.

Kakinoki, J. and Komura, Y. (1954) Intensity of X-ray diffraction by a one-dimensionally disordered crystal. () General derivation in the case of the correlation range $S \geq 2$: *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 9, 169176.

Kamei, G., Yusa, Y., Yamagata, J., Inoue, K. (1991, a): Natural analogue studies of engineered barrier materials at PNC Tokai Japan—Their framework and recent activities—. Proceedings of The third international symposium on advanced nuclear energy research—Global environment and nuclear energy —, pp. 246~252

Kamei, G., Yusa, Y., Sasaki, N. (1991, b): Natural analogue study on the Long-term durability of bentonite — Time-temperature condition and water chemistry on illitization deposit Japan. —, Materials research society symposium proceedings. Vol. 257, pp. 505-512

Keller, W.D., Reynolds, R. C. and Inoue, A. (1986) Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy : Clays & Clay Minerals , vol. 34, 187-197.

Lahann, R. W. and Roberson, H. E. (1980) Dissolution of silica from montmorillonite : effect of solution chemistry : Geochim. Cosmochim. Acta , vol. 44, 1937-1943.

Lim, C. H. and Jackson, M. L. (1986) Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. Clays Clay Mineral. 34, 346-352.

丸山澄子(1991)スメクタイトの膨潤反応 -特に同形置換位置の影響について- 上越教育大学卒業論文手記 87p.

Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J. and Tait, J. M. (1985) The conversion of smectite to illite during diagenesis : evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones : Mineral. Mag. , vol. 49, 393-400.

中沢弘基・山田裕久・藤田武敏(1990)モンモリロナイトの高純度・高結晶度合成に関する研究。5-29、無機材料研究報告書第62号「モンモリロナイトに関する研究」

永井 浩 (1986MS) 新潟県上越市正善寺～中之俣付近の地質学的研究 : 上越教育大学卒業論文 92

西田 彰一・津田 禾粒・市村 隆三 (1966) フォッサマグナ最北部の新第三系 - いわゆる難波山層に関する研究 (その1) : 新潟大地鉞研究報告 1号, 1-14.

Pollastro, R.M. (1985) Mineralogical and morphological evidence for the formation of illite at the expense of illite/smectite : Clays & Clay Minerals , vol.33, 265-274.

Roberson, H.E. and Lahenn, R.W. (1981) Smectite to illite conversion rates : Effect of solution chemistry : Clays & Clay Minerals , vol.29, 129-135.

佐藤 努 (1987MS) 新潟県能生町能生川流域に分布する第三系の粘土鉱物学的研究 : 上越教育大学卒業論文 84

Sato, T. (1992MS) Crystallochemical study of expandable clay minerals - Relationship between expansion, dehydration, and rehydration and crystallochemical factors - : Doctor of thesis, Waseda Univ. 96

佐藤 努・藤井 美香・渡辺 隆・大塚 良平 (1990) スメクタイトのイライト化に伴う膨張層の変化 : 鉱物学雑誌 第19巻 特別号 17-22.

佐藤 努・磯部 博志・渡辺 隆 (1991) 第三紀頁岩・砂岩中におけるスメクタイト-イライト変換反応 : 粘土科学 第31巻 32-37.

佐藤 努・渡辺 隆 (1989) 新潟県能生町能生川流域における新第三紀堆積岩の続成変質 : 岩石鉱物鉱床学会誌 84, 260-269.

佐藤 努・藤井美香・渡辺 隆・大塚良平(1990) スメクタイトのイライト化に伴う膨張層の変化。鉱物学雑誌 第19巻 特別号 17-22.

石油公団報告書 (1988MS) 基礎試錐「高田平野」

Srodon, J. (1980) Synthesis of mixed-layer kaolinite/smectite. *Clays Clay Mineral.* 28, 419-424.

Tazaki, K., Kimura, S., Yoshimura, T., Akai, J. and Fyfe, W. S. (1989) Clay-organic complexes as a cementing agent in the Arahama sand dune, Japan: *Clays & Clay Minerals*, vol.37, 219-226.

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.

渡辺 隆・佐藤 努 (1988) X線回折用相対湿度制御装置の開発と応用：上越教育大学研究紀要 第7巻 37-47.

渡辺 隆・細江隆正・大場孝信(1990) スメクタイトの加熱処理によるK固定。
上越教育大学研究紀要 第9巻 47-55

Watanabe, T. and Sato, T. (1988) Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions: *Clay Science*, vol.7, 129-138.

Watanabe, T., Sawada, Y., Russell, J. D., McHardy, W. J., and Wilson, M. J.: (1992) The conversion of montmorillonite to interstratified halloysite smectite by weathering in the Omi acid clay deposit. *Clay Minerals*, Vol.27, pp.159-173

Wear, J. I. and White, J. L. (1951) Potassium fixation in clay minerals as

related to crystal structure : Soil Sci., vol.71, 114.

Whitney, G. and Northrop, H.R. (1988) Experimental investigation of the smectite to illite reaction : Dual reaction mechanism and oxygen-isotope systematics : Amer. Mineral., vol.73, 7790.