

カオリン鉱物の生成と変化に関する研究：
とくにカオリナイトとハロイサイトの産状と鉱物学
的性質との関係について

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 長沢, 敬之助 メールアドレス: 所属: |
| URL | https://doi.org/10.14945/00000201 |

カオリン鉱物の生成と変化に関する研究

—とくにカオリナイトとハロイサイトの
産状と鉱物学的性質との関係について—

長 沢 敬 之 助*

A Study on the Formation and Transformation of Kaolin Minerals

— Relationships between Mode of Occurrence
and Mineralogical Properties of Kaolinite and Halloysite —

Keinosuke NAGASAWA*

Kaolinite and halloysite are widely distributed clay minerals of both hydrothermal and supergene origins. Many samples of both the minerals with various occurrences were examined by means of X-ray diffraction, electron microscopy, infrared absorption, and differential thermal analysis. Halloysite can be divided into two. Halloysite A with the shape of long tubes is formed by weathering of feldspar and sand matrix, while halloysite B with the shape of balls, scrolls, or short tubes is formed by alteration of pyroclastics. Besides the variation in structural disorder of kaolinite, which is well known, a variation in structural disorder of halloysite was revealed to exist by using variations in stability of the interlayer water and in absorbance ratio of $3700\text{ cm}^{-1}/3620\text{ cm}^{-1}$ infrared absorption bands. Halloysite becomes more ordered with increasing age and eventually changes into kaolinite. The rate of this change is higher for halloysite A than for halloysite B.

1. まえがき

カオリン鉱物にはナクライト, ディッカイト, カオリナイト, ハロイサイト**の4種があるが, そのうち人工的に合成されるのはカオリナイトのみであって, これが常温および熱水条件下で安定であると考えられるにも拘らず, 天然には4つの鉱物とも産出し, とくに後2者は産出が広い。そこでこれら

の鉱物の天然における産状と鉱物学的性質の詳細な検討からその生成条件を解明することが重要である。

ナクライト, ディッカイトはおもに熱水成であるが, なぜカオリナイトでなくてこれらができただかということはなかなか困難な問題であり, 産出が比較的限られることもあって, 未だ解明されていない。それに対し, カオリナイトとハロイサイトは熱水成のものから風化・堆積成のものまであって産出が広

1978年2月25日受理

* 静岡大学理学部地球科学教室 Geosci. Inst., Fac. Sci., Shizuoka University, Shizuoka

** ハロイサイトの命名についてはいろいろの議論がある(長沢, 1977b)が, ここでは層間水をもった 10Å 相をハロイサイトとよび, 層間水のないものをメタハロイサイトとよぶことにする。

く、それに応じて鉱物学的性質の変動も著しく、産状と鉱物学的性質の関係の究明がその生成条件の解明に役立つと思われる。本論文ではこのような問題に関する筆者の研究を総括したい。

なお、本論文は昭和51, 52年度において筆者を代表者とする課題「カオリン鉱物の生成と変化に関する研究」に対し交付された科学研究費を用いて行った研究の結果に、それ以前の資料を加えてまとめたものであって、同研究費を交付された当局に謝意を表す。またここには一々名を記さないが、試料採取や実験にあたって協力された方々に感謝する。

2. 産 状

a. カオリナイト：カオリナイトは熱水鉱物として重要なものの1つである。熱水成のカオリナイトにはつぎのような産状のものがある。

1) 新しい火山活動に伴うもの。例 宇久須 (Iwao, 1962 ; 宇野・武司, 1977), 板谷 (富樫, 1977), 松川などの地熱地帯 (Sumi, 1968), 蔵王などの硫黄鉱床 (Mukaiyama, 1959 ; Takeuchi et al., 1966)。

2) 蠟石鉱床ないし熱水成カオリン鉱床。例 平木 (田中ら, 1963), 江原 (上野, 1964), 大峠 (種村・堀内, 1958)。

3) 陶石鉱床。例 天草 (富樫, 1974)。

4) 金属鉱床の変質帯。例 関白 (種村, 1954)・春日 (徳永, 1955)などの金鉱床, 赤谷 (Imai, 1960), 三川 (Nagasawa, 1961), 花岡・上北などの黒鉄鉱床 (Sudo et al., 1958 ; Shirozu, 1974), 大和水銀 (田久保ら, 1954)。

5) 金属鉱床の脈石鉱物として。例 鴻之舞 (浦島, 1953), 三川 (Nagasawa, 1953)。

1) および2)4)の一部ではカオリナイトは一方で明パン石と石英あるいはクリストバライトと密な共生を示し、他方でセリサイトあるいはスメクタイトと伴う。3)4)でもセリサイトとの共生がみられ、また4)5)での菱鉄鉱との共生も注目される。

一方カオリナイトは風化生成物としても重要であり、各地の各種母材の上に発達する現世の土壌の主要構成鉱物をなしており (松井, 1959 ; Aomine, 1969), また名古屋周辺の堆積成粘土鉱床の基盤をなす鮮新世の風化殻 (清水, 1972 a ; 長沢・国枝

1970) や岩手粘土鉱山にみられる漸新世の風化殻 (Iijima, 1972) にも多く産する。堆積物中でもカオリナイトは広く産する (Oinuma and Kobayashi, 1966 ; 青木ら, 1975 ; Aoyagi et al., 1976)。海成の場合は比較的少量であるが、湖成、瀕海成堆積物には多産し、名古屋周辺の木節粘土・蛙目粘土 (清水, 1972 a ; Fujii, 1968 ; 長沢・国枝, 1970) や筑豊 (児玉ら, 1963)・常盤 (Nagasawa et al., 1969)・岩手 (藤井, 1970 ; Iijima, 1972) などの下盤粘土が鉱床として重要である。

b. ハロイサイト：ハロイサイトは熱水変質によってしばしば生成し、上信 (湊・加藤, 1961)・沓岐 (藤井, 1961 ; Minato and Utada, 1969)・大村 (Nagasawa et al., 1969)・大口 (藤井, 1962 ; Minato, 1975)などの鉱床をつくっている。珪酸塩鉱物以外の鉱物はあまり伴わない。

ハロイサイトのもっとも重要な産状は風化作用によるものである。通常の岩石の風化物としては、表層土 (A, B層)にも多少含まれることがあるが、いわゆるC層の saprolite 中に特徴的に産し、とくに花崗岩の saprolite 中に長石の風化物として多くみられる (清水, 1972 b ; 中川ら, 1972), また地表よりやや深いところの砂のマトリクスの粘土の変質物として産する (長沢, 1966)。これは循環する地下水の作用によるものと考えられ、一種の風化作用とも、またいわゆる epidiagenesis (Fairbridge, 1967)ともいえるものであろう。一方ハロイサイトはわが国に多い火山灰・軽石の風化物として多く産する。いわゆる関東ロームなどの風成の火山灰・軽石が降下後風化によってアロフェンを経てハロイサイト化していることはすでに多くの研究によってよく知られたところである (土屋・倉林, 1958 ; 倉林・土屋, 1959 ; 菅野, 1959 ; 増井・庄子, 1969)。また水成の軽石がその後の変動により陸化し風化を受けた場合には、表層ではアロフェンに、やや深部の循環する地下水の作用を受けるところではハロイサイトに変質している (ハロイサイト化についてはたとえば長沢・軽部 (1975), アロフェン化については別途発表予定)。

c. カオリナイトとハロイサイトの生成条件の違い：熱水成のカオリナイトとハロイサイトの生成条件の違いは解決の困難な問題である。新しい火山活

動に伴う変質帯の中に両鉱物が産出することがあることは向山(1954)によって蔵王鉱山の例が報告され、また湊(1977)によってメキシコの San José de Ranchos の鉱床の例が注意された。これらの例ではカオリナイト帯がハロイサイト帯より内側にあり、したがって、より高い酸性度の下でできたと考えられる。しかし筆者(長沢, 1977a)が論じているように、カオリナイトがいつでもハロイサイトより強い酸性の下でできたとは考えられない。なぜハロイサイトができたかというこの解決には酸性度以外の因子を考慮に入れることが必要であろう。

風化作用によるカオリナイトとハロイサイトの生成条件の違いについては筆者(長沢, 1977a)が論じているように3つの関係が認められる。

1) 表層土壌を構成するカオリン鉱物がカオリナイトであるのに対し、もっと深所の saprolite 中であるのはハロイサイトである。

2) ハロイサイトは長石の風化によりできやすく、カオリナイトは雲母の風化によりできやすい。

3) ハロイサイトは時間の経過とともにカオリナイトに変化するようである。

さらに堆積物中にはハロイサイトが少ないことから、運搬・堆積ないし early diagenesis の過程でハロイサイトからカオリナイトへの変化が起こっているのではないかと考えられる。

3. X線回折

a. 底面反射: ある種のハロイサイトが通常の実験室の条件でも一部脱水してしまうことが知られたので、X線回折によってハロイサイトとカオリナイトを区別するためには試料を乾かさないう注意することが必要である。そのほかイライトの混在する場合の両者の判別のことなどを併せ考え、カオリン鉱物の判定のためにつきの実験方法を用いた。

1) 乾かさないうにして保存してあった試料を蒸留水中に懸濁させ、2ミクロン以下の粒子を沈降法で採取し、遠沈で集める。

2) 遠沈した2ミクロン以下の部分を再び蒸留水中に分散し、スポイトでガラス板2枚に塗る。

3) 1枚のガラス板をMg(NO₃)₂飽和溶液を入れたデシケーター中に保ち、湿度56%の条件の下で乾燥させる。

4) 乾燥後、その方位試料をX線回折計に装着し、 $2\theta = 23^\circ \sim 2^\circ$ (CuK α)の範囲を記録する。乾燥した日には回折計の試料の近くに小さな器に入れた水を置き、乾燥を防ぐ。

5) 終わった試料を定温乾燥器で60°Cに1時間保ち脱水させ、再びX線回折計で $2\theta = 15^\circ \sim 2^\circ$ (CuK α)の範囲を記録する。

6) もう1枚のガラス板を蒸留水を入れたデシケーター中で湿度100%に保ち乾燥させる。勿論乾燥が非常におそいから、あらかじめ外で余分な水をなるべく乾かしてからデシケーターに入れる。

7) 余分な水がなくなり生乾きの状態になったら、手早くX線回折計に装着し、 $2\theta = 15^\circ \sim 2^\circ$ (CuK α)の範囲を記録する。試料には、内側にフォームラバーを張って濡らせたガラス製の覆い(X線の通路だけ切ってあけてある)をかぶせ、乾燥を防ぐ。

8) 終わった試料に直ちにエチレングリコールの噴霧を吹きかけ、再び $2\theta = 15^\circ \sim 2^\circ$ (CuK α)の範囲の回折を記録する。

結局、湿度56%で乾燥、湿度100%で半乾燥、60°Cで1時間乾燥、エチレングリコール処理の4つの条件で底面反射を記録するわけである。筆者が別の論文(長沢, 1978)で論じているように、湿度100%で半乾燥した試料で7Åに反射を示すものはカオリナイト、10Åに反射を示すものはハロイサイトとしてよい。イライトが含まれていればこれも10Åに反射を示すが、ハロイサイトは60°C乾燥で7.5Å、エチレングリコール処理で11Åに動くので、これでイライトと区別される。

以上の方法で実験した中部地方の堆積物中に産するカオリン鉱物のX線回折図形を図1に示す。図には温度56%乾燥と湿度100%半乾燥の方位試料の底面反射部分の回折図形をそれぞれAおよびBとして示してある。

この図からもわかるように、同じハロイサイトでも湿度56%で乾燥したときの底面反射の状況は試料により異なっている。層間水がぬげにくく湿度56%で乾燥しても10Åにしか反射を示さないものから、層間水がぬげやすく湿度56%で乾燥すると7Åから10Åにかけて連続的な反射を示すようになるものまである。この層間水の安定さを示す指標として湿度56%で乾燥した方位試料の回折図形に対し

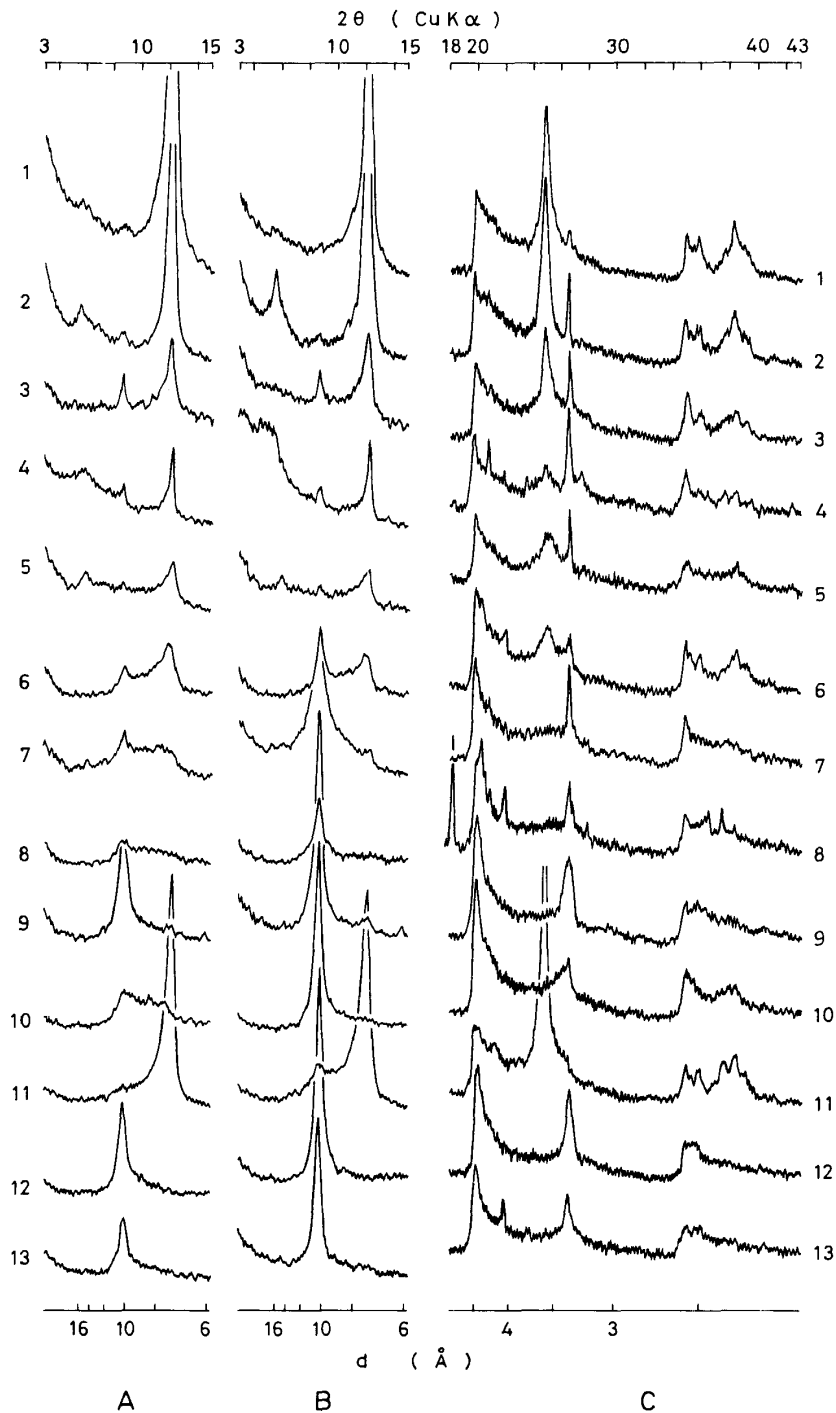


図1 中部地方の新生代堆積物中のカオリン鉱物のX線回折図形
 A—湿度56%で乾燥の方位試料, B—湿度100%で半乾燥の方位試料, C—粉末試料. 1—Hara 3, 岐阜県恵那郡山岡町原曾根鉱山, 蛙目粘土; 2—Shidare 1, 愛知県豊田市枝下日本埴堀御船鉱山, 木節粘土; 3—Naegi 38, 岐阜県中津川市八幡明智鉱業採掘所, 木節粘土; 4—Morowa 1 D, 愛知県愛知郡東郷町諸輪, 矢田川層シルト; 5—Anjo 42 B, 愛知県安城市和泉, 更新統粘土; 6—Morowa 1 E, 愛知県愛知郡東郷町諸輪, 矢田川層砂; 7—Noma K 5, 愛知県知多郡美浜町上野間, 野間層砂; 8—Noma 3 A, 愛知県知多郡美浜町奥田, 野間層砂; 9—Naegi 37, 岐阜県中津川市八幡明智鉱業採掘所, 軽石変質物; 10—Naegi 60, 岐阜県中津川市瀬戸共立苗木鉱山, 軽石変質物; 11—Naegi 60 K B, Naegi 60中の kaolinite book, 黒雲母変質物; 12—Ina 5, 長野県伊那市美篤, 河岸段丘上の軽石の変質物; 13—Ina 1, 長野県伊那市美篤, 河岸段丘上の軽石の変質物. 11以外はすべて沈降法によって集めた2ミクロン以下の部分を供試した。

表1 種々の産状のハロイサイトの鉱物学的性質

| 試料番号 | 産状 | X線回折 | | | | 形態 | 赤外線吸収スペクトル | |
|--------------|-----|-------------|------------------|----------------------|-----------------------|-----|--------------------------------------|--|
| | | 110℃, 2時間乾燥 | | 湿度56%における | 湿度100%における | | 風乾試料の $\frac{A_{3700}}{A_{3620}}$ | 110℃乾燥 試料の $\frac{A_{3700}}{A_{3620}}$ |
| | | 底面間隔 | 格子定数 <i>b</i> | 10Åピークの高さ 底面反射の面積 | 7Åピークの高さ 10Åピークの高さ | | | |
| Chitose 1 | II | 7.43 | 8.941 | 0.47 | | B | 0.649 | 0.798 |
| Daigaku 2AF1 | III | | | | 0.24 | | | |
| Daigaku 2AF2 | III | 7.31 | 8.919 | | 0.13 | | | |
| Daigaku 5BF | III | | | | 0.25 | L | | |
| Daigaku 7F | III | | | | 1.04 | TP | | |
| Futto 2D | II | | | | | S | 0.823 | 0.930 |
| Iki 1 | I | 7.38 | 8.941 | 0.38 | | B | 1.043 | 1.110 |
| Imaichi | II | 7.39 | 8.912 | 1.23 | | B | 0.543 | 0.725 |
| Ina 1 | II | 7.37 | 8.911 | 0.77 | | BT | 0.658 | 0.893 |
| Ina 4 | II | 7.37 | 8.918 | 0.83 | | BT | 0.619 | 0.840 |
| Ina 5 | II | 7.41 | 8.922 | 0.85 | | B | 0.774 | 0.902 |
| Kakino 1 | III | | | | | | 1.098 | 1.088 |
| Kakino 1F | III | 7.34 | 8.921 | | 0.17 | L | | |
| Kakino S2F | III | | | | 0.24 | LP | | |
| Kakino S7F | III | | | | 0.22 | | | |
| Kakino S14F | III | | | | 1.10 | LP | | |
| Kakino S18F | III | | | | 0.24 | L | | |
| Komaki 116A | II | 7.43 | 8.942 | 0.35 | | S | 1.041 | 1.208 |
| Komaki 118B | II | 7.45 | 8.920 | 0.57 | | S | 0.979 | 1.128 |
| Morowa 1A | II | 7.33 | 8.929 | | 0.25 | SBP | 1.189 | 1.235 |
| Morowa 1E | IV | 7.33 | 8.928 | | 0.59 | L | 1.170 | 1.221 |
| Morowa 3A | II | | | | 0.61 | | | |
| Morowa 3B | II | 7.31 | 8.931 | | 0.72 | SBP | | |
| Morowa 4 | II | 7.37 | 8.944 | 0.66 | | BT | 0.975 | 1.137 |
| Morowa 6 | II | 7.35 | 8.921 | 0.48 | | B | 1.119 | 1.212 |
| Mure 1 | I | 7.39 | 8.923 | 0.46 | | BT | 0.781 | 0.891 |
| Naegi 37 | II | 7.40 | 8.899 | 0.69 | | BT | 0.826 | 1.008 |
| Naegi 41 | II | 7.28 | 8.932 | | 3.62 | SBP | 1.275 | 1.350 |
| Naegi 44 | II | 7.18 | 8.928 | | 1.23 | | 1.407 | 1.422 |
| Naegi 47 | III | 7.35 | 8.927 | | 0.50 | L | 1.372 | 1.471 |
| Naegi 49 | II | 7.34 | 8.922 | | 0.31 | SBP | 1.328 | 1.440 |
| Naegi 50 | II | 7.36 | 8.913 | 0.52 | | BT | | |
| Naegi 53 | II | 7.41 | 8.933 | 0.46 | | BT | 1.063 | 1.228 |
| Naegi 60 | II | 7.41 | 8.925 | 0.30 | | B | 1.155 | 1.262 |
| Naegi 61 | II | | | | 0.09 | B | 1.065 | 1.233 |
| Naegi 62 | II | 7.36 | 8.932 | 0.19 | | B | 1.288 | 1.377 |
| Naegi 63 | II | 7.29 | 8.929 | | 0.18 | SBP | 1.450 | 1.435 |
| Naegi 64 | II | 7.34 | 8.907 | 0.55 | | S | 0.843 | 1.092 |
| Naegi 66 | III | 7.36 | 8.921 | | 0.22 | LP | 1.007 | 1.129 |
| Naegi 67 | III | 7.38 | 8.920 | 0.35 | | L | 1.058 | 1.279 |
| Naegi 69 | II | 7.38 | 8.915 | 0.20 | | BT | 1.263 | 1.500 |
| Naegi 70F | III | | | | 0.70 | LP | | |
| Naegi 72 | II | 7.38 | 8.908 | 0.50 | | BT | 0.767 | 1.050 |
| Noma 3A' | IV | 7.41 | 8.910 | 0.36 | | TP | 0.705 | 0.815 |
| Noma K5 | IV | 7.32 | 8.926 | 0.24 | | TP | 0.689 | 0.802 |

| | | | | | | | | |
|--------------|---|------|-------|------|------|-----|-------|-------|
| Okazaki 1C | Ⅲ | 7.42 | 8.914 | 0.67 | | L | 0.978 | 1.070 |
| Okazaki A5 | Ⅲ | | | | 0.09 | LP | | |
| Okazaki A7 | Ⅲ | | | | 0.15 | LP | | |
| Okazaki B0 | Ⅲ | | | | 0.18 | | | |
| Okazaki B1 | Ⅲ | | | 0.69 | | LP | | |
| Okazaki B2 | Ⅲ | | | | 0.26 | | | |
| Okazaki B3 | Ⅲ | 7.41 | 8.929 | | 0.15 | LP | | |
| Okutsu 1 | I | 7.34 | 8.929 | 0.26 | | LP | 1.085 | 1.104 |
| Ono 1 | Ⅲ | | | 0.58 | | LP | | |
| Ono 2 | Ⅲ | 7.40 | 8.921 | 0.80 | | LP | | |
| Otaki 1 | I | 7.33 | 8.929 | 0.47 | | B | 1.360 | 1.418 |
| Otaki 2 | I | 7.36 | 8.924 | | 0.68 | TP | 1.004 | 1.110 |
| Tajimi 3 | Ⅲ | | | | 0.72 | LP | | |
| Tajimi 10 | Ⅱ | | | 0.50 | | BT | | |
| Tajimi 12 | Ⅱ | 7.28 | 8.930 | | 0.72 | SBP | 1.418 | 1.512 |
| Tajimi 13 | Ⅱ | 7.33 | 8.926 | | 0.41 | SBP | 1.113 | 1.243 |
| Tajimi 15 | Ⅱ | 7.38 | 8.935 | | 0.58 | SBP | 1.271 | 1.384 |
| Tajimi 18 | Ⅱ | 7.36 | 8.929 | | 0.27 | SBP | 1.109 | 1.163 |
| Tsubashi 1F2 | Ⅲ | | | | 0.56 | L | | |
| Yame 9 | Ⅱ | 7.37 | 8.919 | 0.78 | | B | 0.682 | 0.969 |

* 産状と形態の記号は図4の説明参照

(10 Åのピークの高さ)/(底面反射の面積)の比を求め、産状や他の性質とともに表1に示した。試料によっては湿度100%半乾燥でも7 Åと10 Åの両方に反射を示し、カオリナイトとハロイサイトの混合物と考えられるものがある。かかるものでは、代りに湿度100%半乾燥の方角試料の回折図形について(7 Åのピークの高さ)/(10 Åのピークの高さ)の比を求めて示した。

b. 非底面反射: よく知られているように、非底面反射は積層の規則正しさの程度を表わしている。一般に熱水成のカオリナイトは堆積成のカオリナイトよりも規則正しい積層をもつことが多い。熱水成のカオリナイトの回折図形の例を図2に、風化・堆積成のカオリナイトの回折図形の例を図1Cに示す。熱水成の三川鉱山のカオリナイトは $1\bar{1}1$ と $1\bar{1}\bar{1}$ が分離し、三斜晶系の格子をもっていることが示されるが、他は多かれ少なかれ不規則な積層をもっている。それに対しハロイサイトは普通非常に不規則な積層をもち、図1Cのように2次元反射を示している。Chukhrov and Zvyagin (1966)の示したように、カオリナイトとハロイサイトは $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ (CuK α)領域の非底面反射に差があり、積層の違いを表わしている。しかしハロイサイトは普通不規則な積層をもっているため、この領域では2次元反

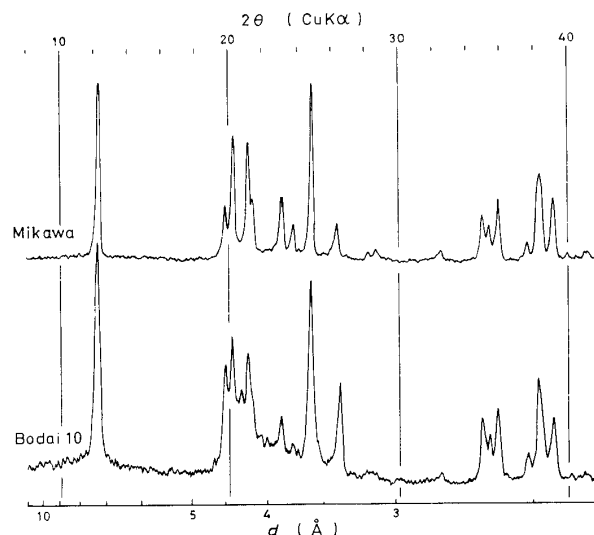


図2 熱水成カオリナイトのX線回折図形 Mikawa—新潟県三川鉱山百丈鍾+20 m, 銅・鉛・亜鉛鉱脈をきる脈状をなすもの; Bodai 10—石川県小松市菩提, 流紋岩の変質したもの, Hinckley (1963)の crystallinity index は Mikawa が1.63, Bodai 10が0.98。

射となってしまふ。図3に積層の不規則なカオリナイトとハロイサイトのこの領域の回折図形を、バックグラウンドを低くするためシンチレーションカウンターで記録したものを示したが、積層の不規則なカオリナイトは弱いながらもカオリナイト特有の反

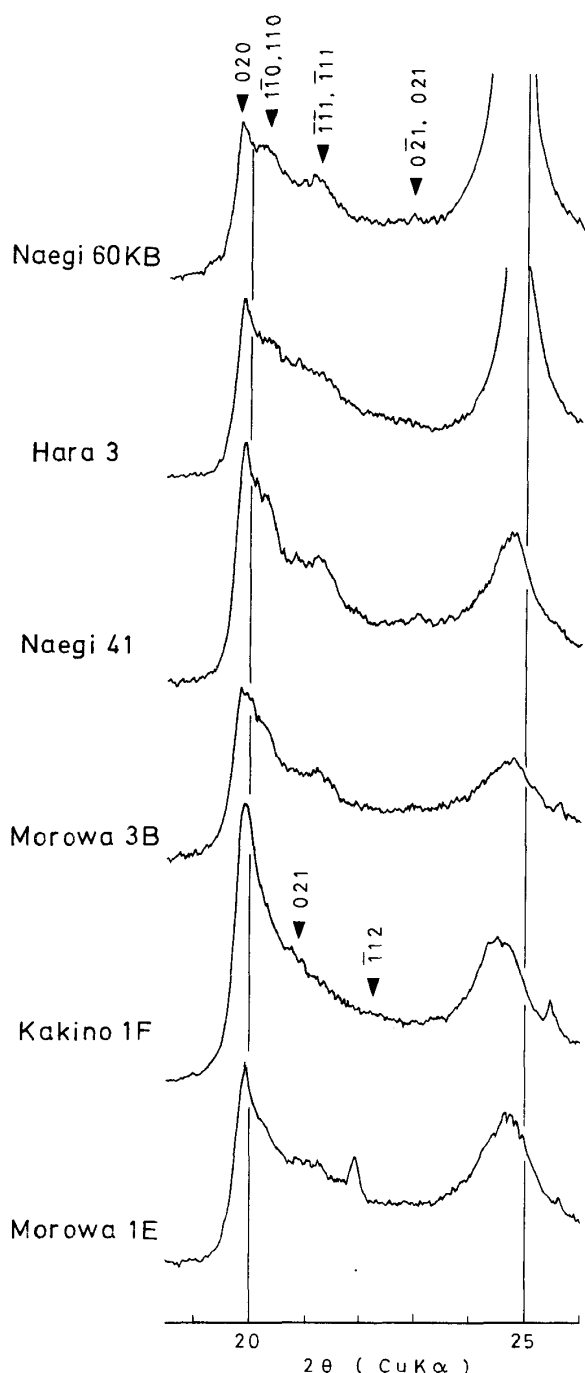


図3 積層の不規則なカオリナイトとハロイサイトの $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) 領域のX線回折図形

シンチレーションカウンターで記録。Naegi 60 KB, Hara 3 および Morowa 1 E は図1の11, 1および6と同一試料; Naegi 41—岐阜県中津川市瀬戸共立苗木鉱山, 軽石変質物; Morowa 3 B—愛知県愛知郡東郷町諸輪, 軽石の変質物; Kakino 1 F—岐阜県土岐市鶴里柿野鉱山, 花崗岩中の長石の風化物, いずれも 110°C で2時間乾燥したものを供試した。面指数は上がカオリナイト, 下がハロイサイトのもの (Chukhrov and Zvyagin, 1966による)。

射を示すが, ハロイサイトはほとんど特有の反射を示さない。

060反射から求めた格子定数 b は, カオリナイトでは 8.935 \AA とほぼ一定であるのに対し, ハロイサイトでは $8.88 \sim 8.93 \text{ \AA}$ と変動がある。これについては筆者 (Nagasawa, 1969) によって論じられたが, まだ十分に原因が解明されたとはいえない。

4. 電子顕微鏡および電子回折

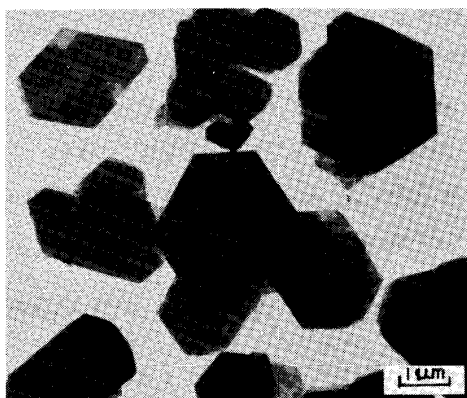
カオリナイト・ハロイサイトの電子顕微鏡写真を写真1~4に示す。カオリナイトは六角板状の形態を示し, 熱水成のものが概して粗粒であるのに対し, 風化・堆積成のものは細粒である。

ハロイサイトは種々の形態をもっていることで古くから多くの論議がなされてきた。筆者の調べた範囲でも長い管状, 短い管状, 球状, 巻物状などいろいろの形態がある。その形態と産状との関係を図4に示した。この図から明らかなように, 長石の風化によってできたハロイサイトや砂のマトリクスとして産するハロイサイトは長い管状をなすのに対し, 火山灰・軽石の変質物として産するハロイサイトは球状, 巻物状, 短い管状などをなし, 両者の間の対照が著しい。熱水成のハロイサイトは両方のタイプの形態をとり得る。この形態と産状との関連は,

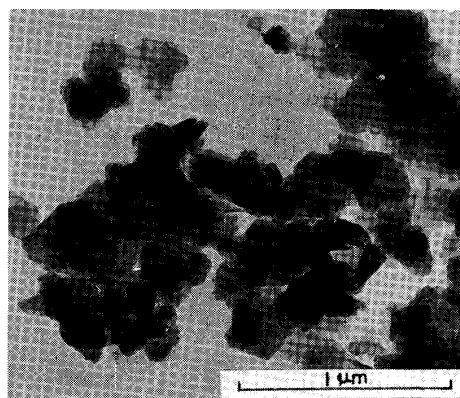
Nagasawa and Miyazaki (1976) ののべているように, 形態がそれぞれのハロイサイトのでき方によってきまることが示しているのであろう。アロフェンから球状のハロイサイトを経てそれから角の生えたように管状のハロイサイトができていくという, Sudo (1954) や倉林・土屋 (1960) の主張はある程度正しいかもしれないが, 管状のハロイサイトと球状のハロイサイトの間には生成環境に違いがあったとみるべきではなからうか。

筆者の調べたハロイサイト試料のうちかなりのものには, 多少の板状結晶を含むものが認められた。かかる試料は3でのべたX線回折の底面反射で100%半乾燥でも 7 \AA に反射を示し, また板状結晶がかなり多い場合には $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) 領域にカオリナイト特有の非底面反射を示す。これらの事実から板状結晶はカオリナイトと考えられる。

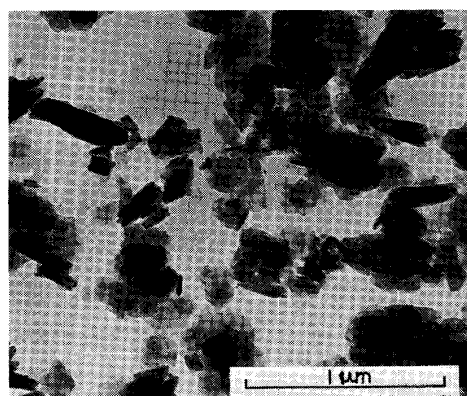
長い管状のハロイサイトが電子回折で2層周期の積層をもっていることを示す回折写真様の回折図形



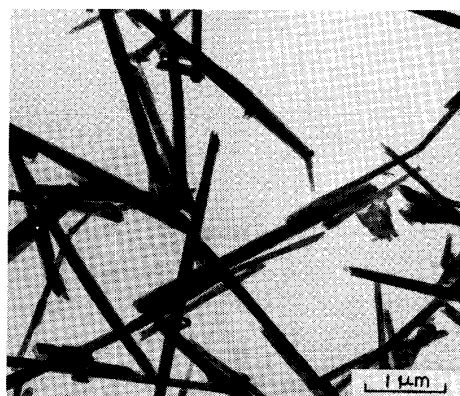
Mikawa



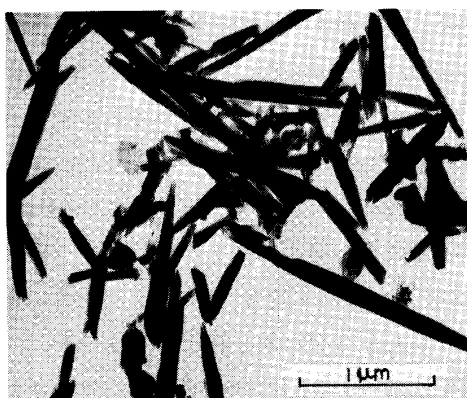
Hara 3



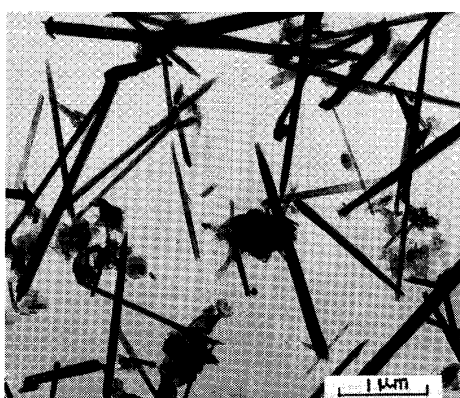
Naegi 38



Naegi 47



Okazaki 1C



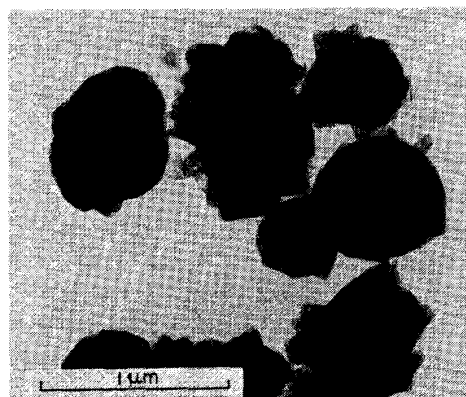
Morowa 1E

写真1 カオリナイト，ハロイサイトの電子顕微鏡写真

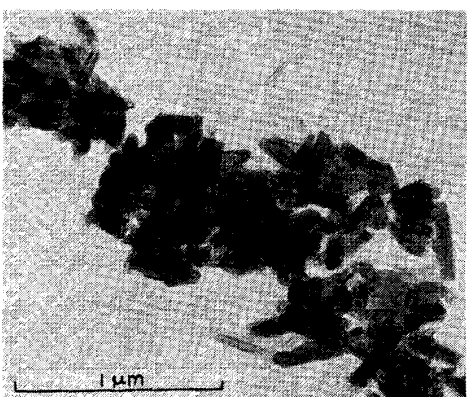
カオリナイトまたはカオリナイトを主としたもの：Mikawa—図2の説明参照；Hara 3, Naegi 38—図1の説明参照。ハロイサイトまたはハロイサイトを主としたもの：Naegi 47—岐阜県中津川市瀬戸苗木鉱業採掘所，風化花崗岩中の脈，形態L；Okazaki 1C—愛知県岡崎市真伝，長石の風化物，形態L；Morowa 1E—図1の説明参照，形態L。



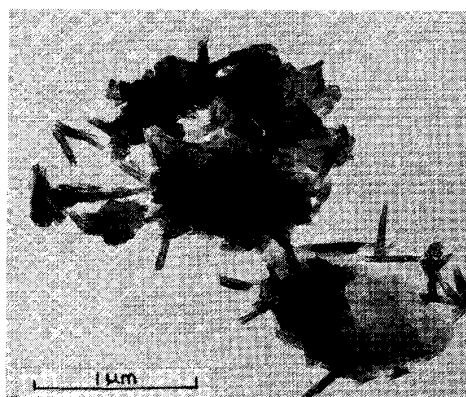
Naegi 66



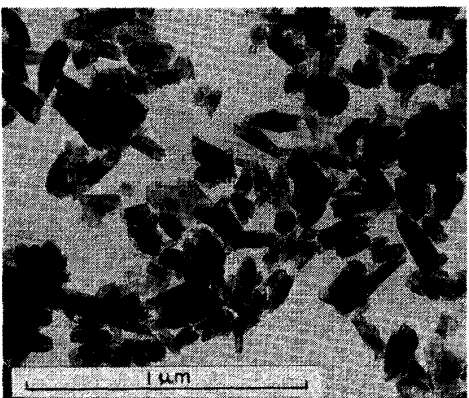
Otaki 1



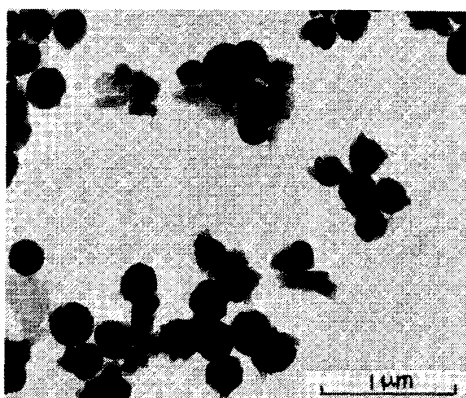
Noma 3A'



Noma K5



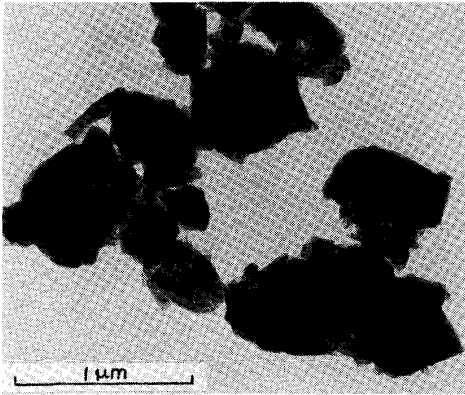
Otaki 2



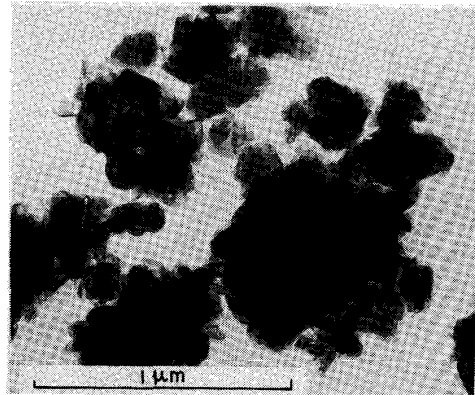
Ina 5

写真2 カオリナイト、ハロイサイトの電子顕微鏡写真(つづき)

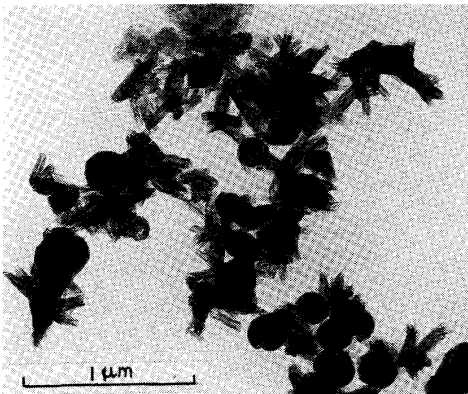
ハロイサイトまたはハロイサイトを主としたもの: Naegi 66—岐阜県中津川市瀬戸共立苗木鉾山, 長石の風化物, 形態LP; Otaki 2—長野県西筑摩郡王滝村田島, 熱水変質, 形態TP; Noma 3A', Noma K5—図1の説明参照, 形態TP; Otaki 1—長野県西筑摩郡王滝村田島, 熱水変質, 形態B; Ina 5—図1の説明参照, 形態B。



Naegi 60



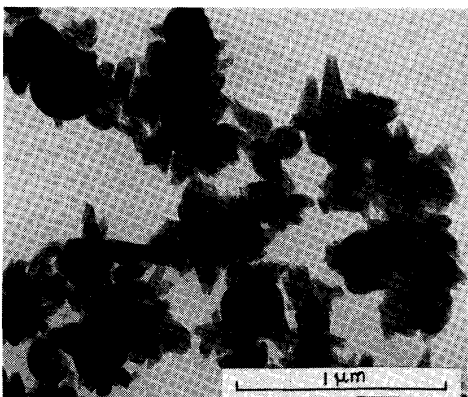
Chitose



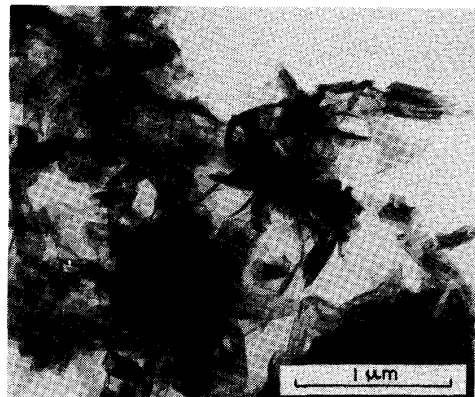
Ina 1



Naegi 37



Naegi 72



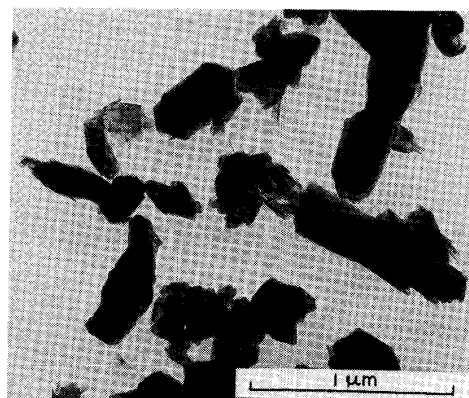
Futto 2D

写真3 カオリナイト，ハロイサイトの電子顕微鏡写真（つづき）

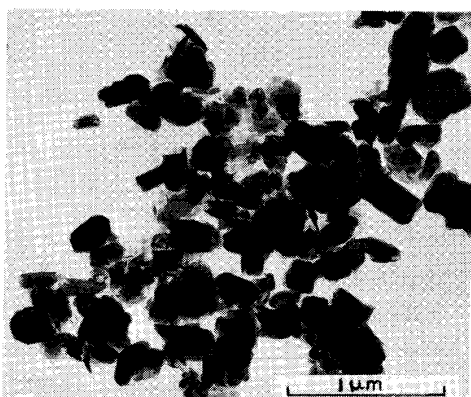
ハロイサイトまたはハロイサイトを主としたもの：Naegi 60—図1の説明参照，形態B；Chitose 1—神奈川県川崎市千年，軽石の変質物，形態B；Ina 1，Naegi 37—図1の説明参照，形態BT；Naegi 72—岐阜県中津川市八幡明智鉱業採掘所，軽石の変質物，形態BT；Futto 2D—愛知県知多郡美浜町布土，軽石の変質物，形態S（典型的でないが便宜上ここに入れた）。



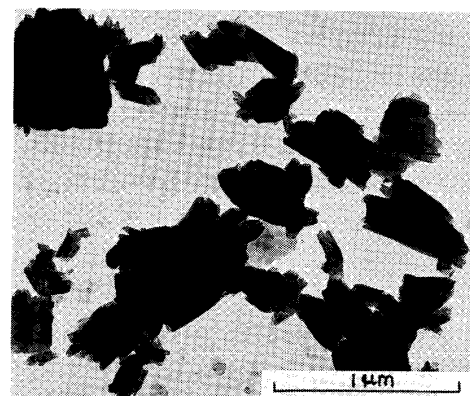
Komaki 116A



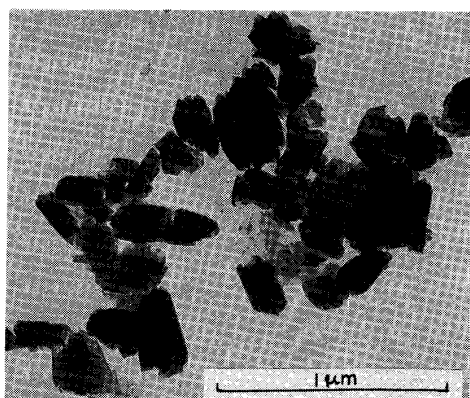
Komaki 118B



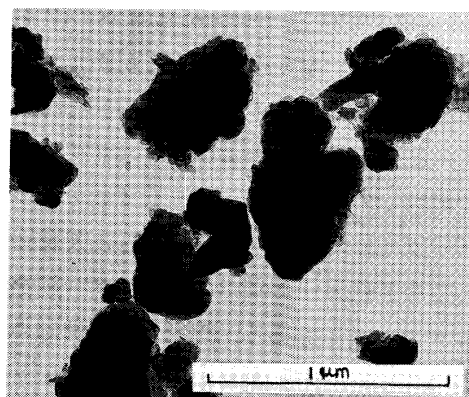
Naegi 63



Tajimi 12



Tajimi 15



Morowa 3B

写真4 カオリナイト，ハロイサイトの電子顕微鏡写真（つづき）

ハロイサイトまたはハロイサイトを主としたもの：Komaki 116 A—愛知県春日井市坂下，軽石の変質物，形態S；Komaki 118 B—愛知県小牧市大草，軽石の変質物，形態S；Naegi 63—岐阜県中津川市瀬戸苗木鉱業採掘所，軽石の変質物，形態SBP；Tajimi 12—岐阜県土岐市土岐口多土鉱山，凝灰岩の変質物，形態SBP；Tajimi 15—岐阜県土岐市土岐口山万神明鉱山，凝灰岩の変質物，形態SBP；Morowa 3 B—図3の説明参照，形態SBP。

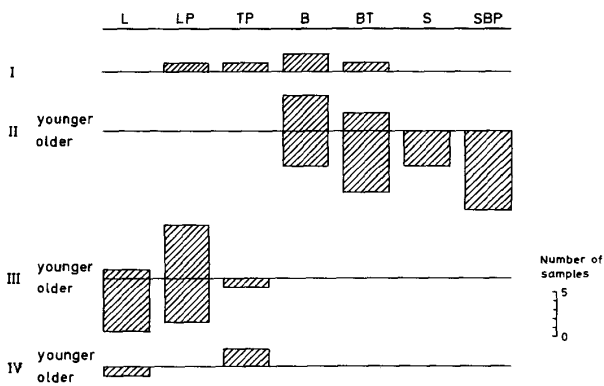


図4 ハロイサイトの形態と産状との関係を示す図
 L—長い管状；LP—長い管状および板状；
 TP—短い管状および板状；B—球状；BT—
 球状および短い管状；S—巻物状；SBP—
 巻物状，球状および板状。管状のものは長
 いものが1ミクロン以上ある場合長い管状，
 1ミクロンに達しない場合短い管状とした。
 I—熱水成，II—火山砕屑物の変質，III—花
 崗岩の風化，IV—砂のマトリクス。

を示すことは，はじめ Honjo et al. (1954) によって
 示され，筆者も数個の試料につき彼等の結論を確認
 する回折写真を撮影することができた。

5. 赤外線吸収

KBr 錠剤法で実験した赤外線吸収スペクトルを
 図5，図6に示す。図5は代表的なカオリナイトと
 して熱水成の三川鉱山産のカオリナイト，代表的な
 ハロイサイトの3試料，およびそのハロイサイトを
 110°Cで乾燥してつくったメタハロイサイトの赤外
 線吸収スペクトルであり，図6は図1にX線回折図
 形を示した中部地方の堆積物中のカオリン鉱物の赤
 外線吸収スペクトルである。規則正しい積層のカオ
 リナイトに比し，不規則な積層のカオリナイトや
 ハロイサイトでは吸収帯が幅広く分離が悪くなり，
 とくに 1100 cm⁻¹ 付近の様子の違いが注意されるが，
 それ以外にはあまり本質的な差はないように見える。

ガラス板に塗ったハロイサイト試料につきOH伸
 縮振動領域の吸収スペクトルを記録した。その例を
 図7に示す。ハロイサイトの場合，カオリナイトに
 みられる 3670 cm⁻¹ と 3650 cm⁻¹ の弱い吸収は認
 められず，3700 cm⁻¹ と 3620 cm⁻¹ の2つの吸収
 のみとなるが，この図で見られるようにこの2つの
 吸収の強度比には大きな変動がある。このことはす

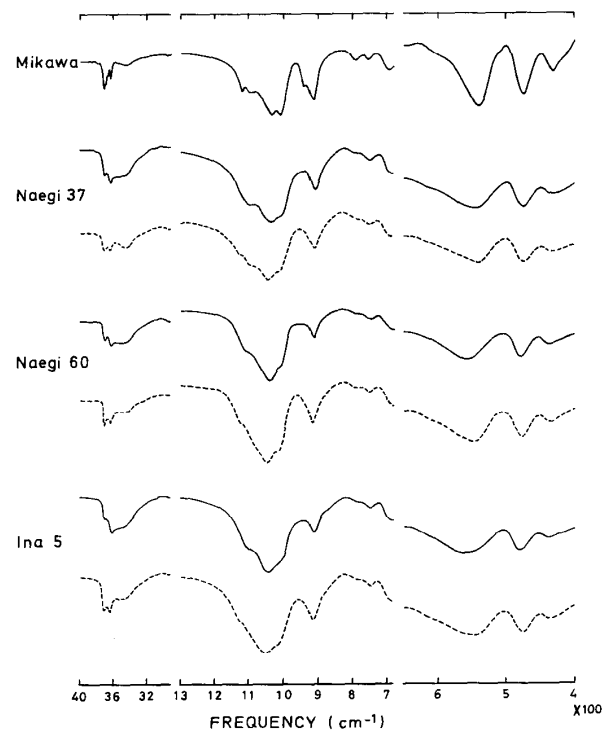


図5 代表的なカオリナイト，ハロイサイト，メタ
 ハロイサイトの赤外線吸収スペクトル
 KBr 錠剤法，Mikawa はカオリナイト（図2の
 説明参照）。Naegi 37, Naegi 60, Ina 5の実線
 はハロイサイト（図1の説明参照），破線はそれを
 110°Cで2時間乾燥させてつくったメタハロイサイト。

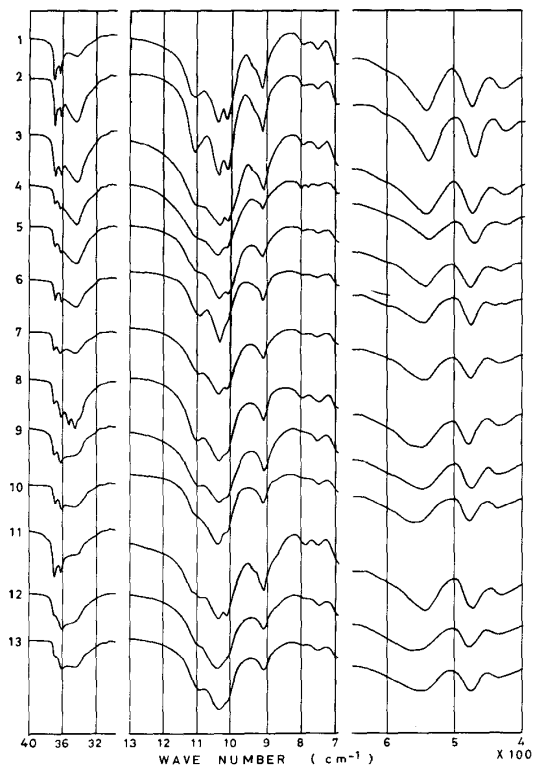


図6 中部地方の新生代堆積物中のカオリン鉱物の
 赤外線吸収スペクトル
 KBr 錠剤法。番号1～13は図1の1～13と同じ。

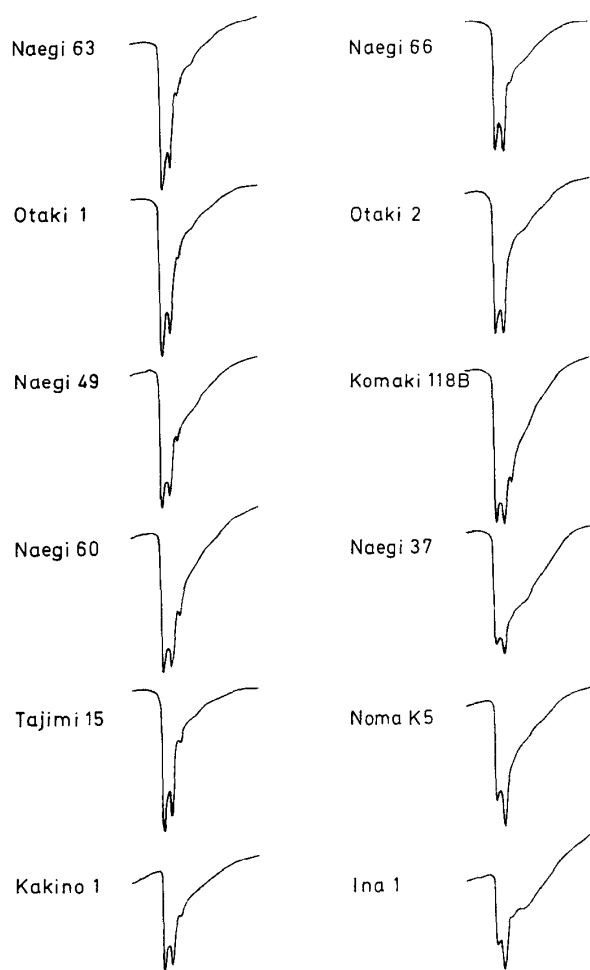


図7 ハロイサイトのOH伸縮振動領域の赤外線吸収スペクトル
ガラス板に塗った試料につき実験。3700 cm^{-1} (左のピーク)と3620 cm^{-1} (右のピーク)の吸収の強度比の変動を示す。Naegi 60, Naegi 37, Ina 1については図1の説明参照。Naegi 63, Otaki 1, Tajimi 15, Naegi 66, Otaki 2, Komaki 118 B, Noma K 5については写真1～4の説明参照。Naegi 49—岐阜県中津川市瀬戸共立苗木鉱山, 軽石の変質物。Kakino 1—図3の説明のKakino 1Fと同じ。

でに Chukhrov and Zvyagin (1966)や Bates (1971)によって指摘されたところであり, Chukhrov and Zvyagin (1966)ののべているように, 積層のより不規則なものが3700 cm^{-1} /3620 cm^{-1} の強度比が小さくなるものと思われる。わが国の各地で採取したハロイサイト試料につき両吸収の吸光度 A の比を求め, それを産状, X線の性質, 形態と対照した結果を表1に示す。

ハロイサイトが3550 cm^{-1} に小さい吸収を示すこ

とは Kodama and Oinuma (1963)により示され, 加藤・金岡 (1975)によりハロイサイトを特徴づけるものとされた。筆者の結果でも, 図7に示すようにこのことはほぼ正しいが, Otaki 2のようにほとんどこの吸収を示さないハロイサイトもある。いずれにしてもこの吸収は110 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥すると弱くなる。

6. 示差熱分析

中部地方の新生代の堆積物中のカオリン鉱物の示差熱分析曲線を図8に示す。500 $^{\circ}\text{C}$ ～600 $^{\circ}\text{C}$ の吸熱ピークの傾斜比について, また900 $^{\circ}\text{C}$ ～1000 $^{\circ}\text{C}$ の発熱ピークの温度と幅について変動があることは, すでに指摘されていることであるが, この試料についても認められる。Bramao et al. (1952)は吸熱ピークの傾斜比によってカオリナイトとハロイサイトの判別ができるといっているが, 筆者 (Nagasawa, 1969)のこの試料についての検討によれば, 両者の傾斜比の値の範囲は重複しており, 必ずしも判別には使えない。

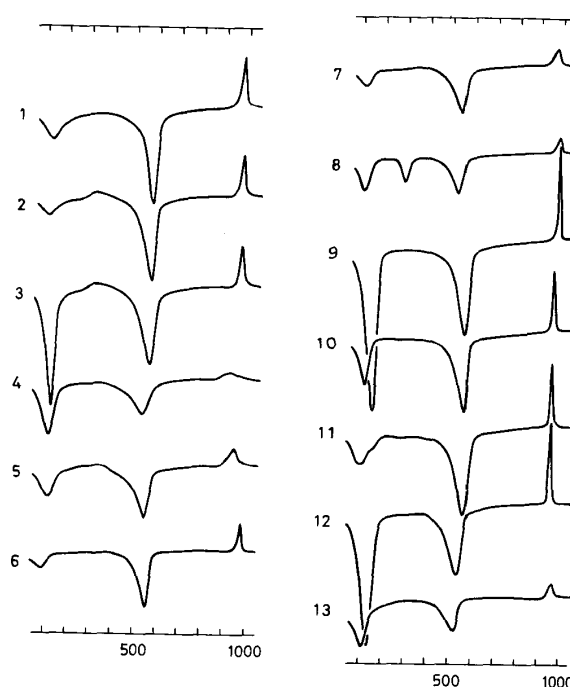


図8 中部地方の新生代堆積物中のカオリン鉱物の示差熱分析曲線
番号1～13は図1の1～13と同じ。

7. 産状と各種鉱物学的性質との関係

これまでのべてきたようにハロイサイトの層間水

の安定さ、形態、赤外線吸収における 3700 cm^{-1} と 3620 cm^{-1} の吸収の強度比の3つの鉱物学的性質に著しい変動が認められる。そのうち形態についてはすでにのべたとおり産状と密接な関係があり、A) 長石の風化や砂のマトリクスとして産する長い管状のハロイサイト、B) 火山砕屑物起源の球状、巻物状、短い管状のハロイサイトの2種に分けることができる。以下これをハロイサイトA、ハロイサイトBとよぶことにする。表1のデータの中から産状と層間水の安定さと赤外線吸収の $3700\text{ cm}^{-1}/3620\text{ cm}^{-1}$ の強度比の3者の関係を図9にプロットした。各産状に対し、風化の場合はその風化殻の生成時代、砂のマトリクスと火山砕屑物の変質の場合はその含まれている地層の時代により新・旧の2つに区分した。新は上部更新世と現世、旧はそれ以前を指して

いる。この図は、ハロイサイトAとハロイサイトBのそれぞれについて、新の方が旧より層間水が安定で $3700\text{ cm}^{-1}/3620\text{ cm}^{-1}$ の強度比が小さいという傾向があることを示している。おそらく時代の進行とともにハロイサイトの積層が規則正しくなっていくことを示しているのであろう*。しかしハロイサイトAとハロイサイトBとの間には、時代とともに層間水が不安定になり $3700\text{ cm}^{-1}/3620\text{ cm}^{-1}$ の強度比が大きくなっていく速さに違いがあり、ハロイサイトAの方がこの変化が速やかであるようにみえる。また旧のうちのかなりのものではX線回折の底面反射、非底面反射、形態からみてカオリナイトを含んでいることが知られる。かかるものは図10にみられるように $3700\text{ cm}^{-1}/3620\text{ cm}^{-1}$ の強度比が大きい。このことはハロイサイトが時代の進行とともにカオ

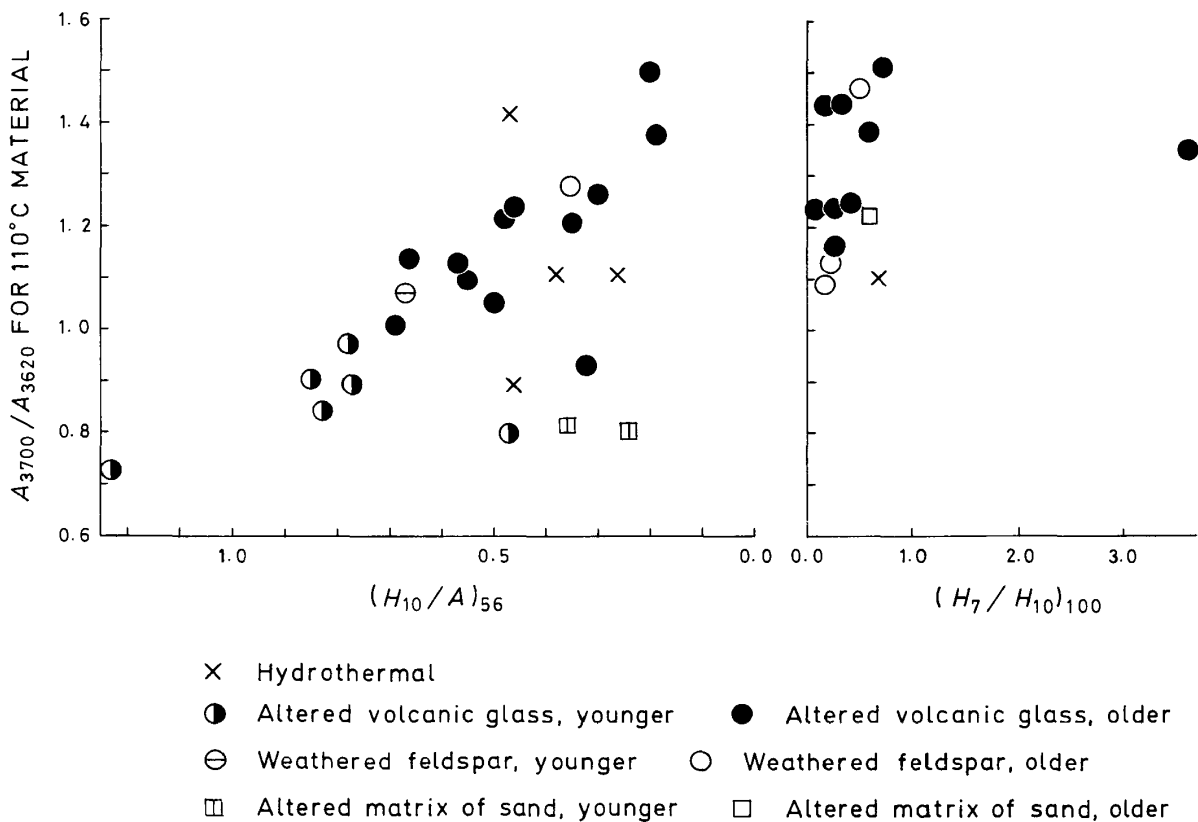


図9 種々の産状のハロイサイトの湿度56%乾燥試料のX線回折における 10 \AA のピークの高さ / (底面反射の面積) または湿度100%半乾燥試料のX線回折における 7 \AA と 10 \AA のピークの高さの比と赤外線吸収スペクトルにおける $3700\text{ cm}^{-1}/3620\text{ cm}^{-1}$ の吸光度の比の関係

* 勿論含まれている地層の時代と粘土化の時代とは同じとは限らないから、この議論は大ざっぱな傾向を示すにとどまる。

リナイトに変化することを示すものと思われ、その変化もハロイサイトAの方が速やかである。筆者（長沢，1977 a）が最近論じたように、ハロイサイトは

時代とともにカオリナイトに変化し、その中間にメタハロイサイトの段階を通ることはないと思われる。

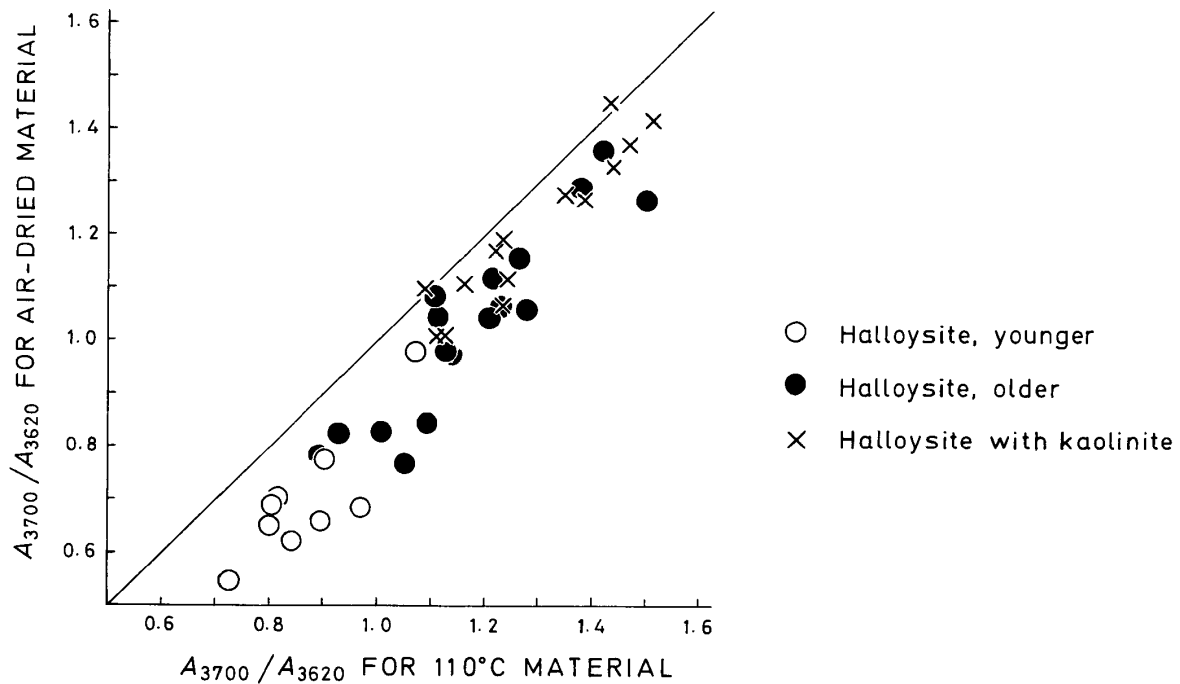


図10 ハロイサイトの赤外線吸収スペクトルにおける $3700\text{ cm}^{-1}/3620\text{ cm}^{-1}$ の吸光度の比とその時代およびカオリナイト含有の有無との関係

文 献

- 青木三郎，生沼 郁，小林和夫（1975）海底堆積物中の粘土鉱物の研究。須藤俊男教授退官記念論文集，161—166。
- AOMINE, S. (1969) Soil clay minerals, including allophane and imogolite. *The Clays of Japan*, Geol. Survey Japan, 167—182.
- AOYAGI, K., KOBAYASHI, N. and KAZAMA, T. (1976) Clay mineral facies in argillaceous rocks of Japan and their sedimentary petrological meanings. *Proc. Intern. Clay Conf. 1975*, 101—110.
- BATES, T.F. (1971) The koalin minerals. *The Electron-optical Investigation of Clays*, edited by J.A. Gard, Miner. Soc. London, 109—157.
- BRAMAO, L., CADY, J.G., HENRRICKS, S.B. and SWERDLOW, M. (1952) Criteria for the characterization of kaolinite, halloysite, and a related mineral in clays and soils. *Soil Sci.*, **73**, 273—287.
- CHUKHROV, F.V. and ZVYAGIN, B.B. (1966) Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species. *Proc. Intern. Clay Conf. 1966*, **1**, 11—25.
- FAIRBRIDGE, R.W. (1967) Phases of diagenesis and authigenesis. *Diagenesis in Sediments*, edited by G. Larsen and G.V. Chilingar, Elsevier, 19—89.
- 藤井紀之（1961）長崎県壱岐粘土について。地調月報，**12**，647—652。
- 藤井紀之（1962）大口白土について。地調月報，**13**，231—238。
- FUJII, N. (1968) Genesis of the fireclay deposits in Tajimi-Toki district, Gifu Prefecture, central Japan. *Geol. Survey Japan, Rept. No. 230*.
- 藤井紀之（1970）岩手鉱山産硬質粘土の成因について。地質雑，**76**，623—636。
- HINCKLEY, D.N. (1963) Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.*, **11**, 229—235.

- HONJO, G., KITAMURA, N. and MIHAMA, K. (1954) A study of clay minerals by means of single-crystal electron diffraction diagrams — The structure of tubular kaolin. *Clay Miner. Bull.*, **2**, 133–141.
- IJIMA, A. (1972) Latest Cretaceous – Early Tertiary lateritic profile in northern Kitakami Massif, Northeast Honshu, Japan. *Jour. Fac. Sci., Univ. Tokyo, Sec. II*, **18**, 325–370.
- IMAI, N. (1960) Genesis of the hematite deposits in the inner zone of northeastern Japan, with special reference to those of the Akatani and Sen-nin iron mines. *Jour. Fac. Sci., Niigata Univ., Ser. II*, **3**, 205–256.
- IWAO, S. (1962) Silica and alunite deposits of the Ugusu mine; A geochemical consideration on an extinct geothermal area in Japan. *Japan. Jour. Geol. Geogr.*, **33**, 131–144.
- 菅野一郎 (1959) 日本火山灰土および軽石類の粘土鉱物. 粘土科学の進歩(1), 213–233.
- 加藤悦三, 金岡繁人 (1975) OH領域の赤外スペクトルにもとづくカオリン鉱物の区別について考察. 第19回粘土科学討論講演要旨集, 13.
- KODAMA, H. and OINUMA, K. (1963) Identification of kaolin minerals in the presence of chlorite by X-ray diffraction and infra-red absorption spectra. *Clays Clay Miner.*, **11**, 236–249.
- 児玉 久・星野義昭・古里 功 (1963) 耐火レンガ原料としての筑豊粘土について. 粘土科学の進歩(4), 301–310.
- 倉林三郎・土屋竜雄 (1959) 関東ローム中の粘土鉱物について(2). 地質雑, **65**, 545–551.
- 倉林三郎・土屋竜雄 (1960) 関東ローム中の粘土鉱物について(3). 地質雑, **66**, 586–593.
- 増井淳一・庄子貞雄 (1969) 火山灰土壌中のカオリン鉱物について (第2報). ハロイサイトの産状. 土肥誌, **40**, 493–497.
- 松井 健 (1959) 日本の土壌粘土鉱物の2, 3の特質. 粘土科学の進歩(1), 244–259.
- 湊 秀雄・加藤敏郎 (1961) 火山作用, 温泉作用に伴う加水ハロイサイトの生成について (主として上信鉱山の状態). 粘土科学の進歩(3), 264–278.
- MINATO, H. and UTADA, M. (1969) Mode of occurrence and mineralogy of halloysite from Iki, Japan. *Proc. Intern. Clay Conf. 1969*, **1**, 393–402.
- MINATO, H. (1975) Mineralogy and mode of occurrence of spherical halloysite from Japan. *Contributions to Clay Mineralogy, Dedicated to Prof. T. Sudo on the Occasion of His Retirement*, 73–81.
- 湊 秀雄 (1977) 熱水作用によるカオリナイトとハロイサイトの生成環境の問題点について. 鉱物誌, **13**, 特別号, 197–206.
- 向山 広 (1954) 蔵王鉱山における硫黄鉱化作用と母岩の変質について. 鉱山地質, **4**, 195–204.
- MUKAIYAMA, H. (1959) Genesis of sulphur deposits in Japan. *Jour. Fac. Sci., Univ. Tokyo, Sec. II*, **11**, Supplement.
- NAGASAWA, K. (1953) Kaolinite from the Mikawa mine, Niigata Prefecture. *Jour. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **1**, 9–16.
- NAGASAWA, K. (1961) Mineralization at the Mikawa mine, northeastern Japan. *Jour. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **9**, 129–172.
- 長沢敬之助 (1966) 知多半島野間層における粘土鉱物の生成と変化. 粘土科学, **6**, 3–13.
- NAGASAWA, K. (1969) Kaolin minerals in Cenozoic sediments of central Japan. *Proc. Intern. Clay Conf. 1969*, **1**, 15–30.
- NAGASAWA, K., TAKESHI, H., FUJII, N. and HACHISUKA, E. (1969) Kaolin minerals. *The Clays of Japan*, Geol. Survey Japan, 17–70.
- 長沢敬之助・国枝勝利 (1970) 岐阜県苗木地域の粘土鉱床とそれに産するカオリン鉱物. 鉱山地質, **20**, 361–377.
- NAGASAWA, K. and MIYAZAKI, S. (1976) Mineralogical properties of halloysite as related to its genesis. *Proc. Intern. Clay Conf. 1975*, 257–265.
- 長沢敬之助 (1977a) カオリナイトとハロイサイトをめぐる2, 3の問題. 鉱物誌, **13**, 特別号, 3–16.
- 長沢敬之助 (1977b) 粘土鉱物における鉱物種の問題点. 鉱物誌, **13**, 115–120.
- 長沢敬之助 (1978) カオリナイトとハロイサイトの判別に関する2, 3の問題. 渡辺万次郎先生米寿記念論集 (印刷中).

- 中川善兵衛・小坂丈予・浦部和順・山田久夫(1972) 岩手県千厩地方における石英閃緑岩の風化について. 岩鉱, **67**, 283-290.
- OINUMA, K. and KOBAYASHI, K. (1966) Quantitative study of clay minerals in some recent marine sediments and sedimentary rocks from Japan. *Clays Clay Miner.*, **14**, 209-219.
- 清水 洋 (1972a) 名古屋県周辺の鮮新世粘土鉱床のカオリン鉱物について. 粘土科学, **12**, 11-22.
- 清水 洋 (1972b) 風化および続成過程におけるカオリン鉱物の変化. 粘土科学, **12**, 63-73.
- SHIROZU, H. (1974) Clay minerals in altered wall rocks of the Kuroko-type deposits. *Geology of Kuroko Deposits, Mining Geol. Spec. Issue*, **6**, 303-310.
- SUDO, T. (1954) Clay mineralogical aspects of the alteration of volcanic glass in Japan. *Clay Miner. Bull.*, **2**, 96-106.
- SUDO, T., HAYASHI, H. and YOKOKURA, H. (1958) Mineral associations in ore deposits. *Clay Miner. Bull.*, **3**, 258-263.
- SUMI, K. (1968) Hydrothermal rock alteration of the Matsukawa geothermal area, northeast Japan. *Geol. Survey Japan, Rept. No.* 225.
- TAKEUCHI, T., TAKAHASHI, I. and ABE, H. (1966) Wall-rock alteration and genesis of sulphur and iron sulphide deposits in northern Japan. *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, Ser. III, **9**, 381-483.
- 田久保実太郎・鶴飼保郎・横井俊雄 (1954) 大和水銀鉱床の熱水変質作用について. 鉱山地質, **4**, 94-101.
- 田中 稔・谷波正三・大谷 力 (1963) 平木カオリンの鉱床と鉱物組成の研究. 平木カオリンの基礎的研究 (第1報). 窯協誌, **71**, 187-195.
- 種村光郎 (1954) 栃木県日耐河内・巴および関白カオリン鉱山カオリン鉱床調査報告. 地調月報, **5**, 647-656.
- 種村光郎・堀内恵彦 (1958) 山形県大峠粘土について. 地調月報, **9**, 247-261.
- 富樫幸雄 (1974) 熊本県天草陶石鉱床における変質作用. 地調月報, **25**, 491-508.
- 富樫幸雄 (1977) 山形県板谷カオリン鉱床第1鉱体における熱水変質作用の重複. 鉱山地質, **27**, 263-276.
- 徳永正之 (1955) 鹿児島県春日鉱山に見られる熱水変質について. 鉱山地質, **5**, 1-8.
- 土屋竜雄・倉林三郎 (1958) 関東ローム中の粘土鉱物について(1). 地質雑, **64**, 605-615.
- 上野三義 (1964) 兵庫県北部地域の2, 3のカオリン質ろう石鉱床について. 地調月報, **15**, 235-250.
- 宇野泰章・武司秀夫 (1977) 宇久須珪石鉱床における粘土鉱物の産状. 鉱物雑, **13**, 特別号, 207-216.
- 浦島幸世 (1953) 鴻之舞鉱山5号脈の鉱脈の構造と硫化鉄鉱の産状. 鉱山地質, **3**, 174-180.