

# 兵庫県一宮町崩壊地の水質と粘土鉱物

吉岡 龍馬・高谷 精二

## RESEARCHES ON CHEMICAL COMPOSITION OF NATURAL WATERS AND CLAY MINERALS IN THE LANDSLIDE AREA, ICHINOMIYA, HYOGO PREFECTURE

By Ryuma YOSHIOKA and Seiji TAKAYA

### Synopsis

A large scale landslide occurred at Ichinomiya, Hyogo Prefecture, 13th September, 1976. Water and clay mineral samples of both the sliding and unsliding part of the landslide area were collected to estimate whether rock forming silicates are weathered or not. The authors examined the relationships between the chemical species contents of the waters and the clay minerals. The results were as follows.

- (1) The concentration of sodium, calcium and bicarbonate ions and soluble silica in the natural waters of the sliding part show higher than those of the unsliding part.
- (2) The calculated dissolved carbon dioxide gas of sliding part is  $10^{-4.1 \sim 2.4}$  atmosphere.
- (3) Most of chloride and sulfate ions in the waters of both parts are supplied through precipitation and dry fallout.
- (4) The waters are in equilibrium with kaolinite and montmorillonite.
- (5) Most of the interlayer clays in the welded tuff consist of montmorillonite and the dominant species of clay minerals in the weathered granodiorite are kaolinite and illite.

### 1. はじめに

昭和51年9月の台風17号による集中豪雨は、西日本各地に多大の災害をもたらした。兵庫県一宮町福知部落でも同年9月13日大規模な地すべり性崩壊が発生し、幅600m、深さ10m以上の崩土でこの地域の中心地が完全に埋没し、さらに揖保川をせき止めた(Fig. 1)。その土砂総量は約100万m<sup>3</sup>で、被災状況は行方不明3名、軽傷者3名、家屋157棟、耕地・林地約15ha、県道約600m、町道約800m、橋梁約90mであった<sup>1)</sup>。このような被災状況の下で、人的被害が比較的少なくすんだことは幸であった。

この崩壊発生後、各研究機関や行政官庁により各種の調査・研究が実施され、その成果は数多く報告されているが、現在のところ、湧水の水質や粘土鉱物に関する調査報告は、筆者の一人、吉岡<sup>2)</sup>の水質の調査報告があるのみで、水質と粘土鉱物との関連性に力点を置いた報告書は皆無のようであるので、以下簡単に報告する。

### 2. 地質の概要

本崩壊地をふくむ周辺の地質はFig. 2のようになっている<sup>1)</sup>。これによれば断層系は6つにわけられ、三福断層(Ft-1~5)、抜山断層(Ft-6)とされている。Ft-1~6のうち、露頭で確認できるものはFt-5のみで、その他は推定断層である。

崩壊地の岩石の中で、最大の面積を占めるのは花崗閃綠岩で、その主な造岩鉱物は角閃石、黒雲母、石英、長石類により構成されている。この花崗閃綠岩は露頭は少ないが、Ft-5を境界にして生野層群の安山岩質

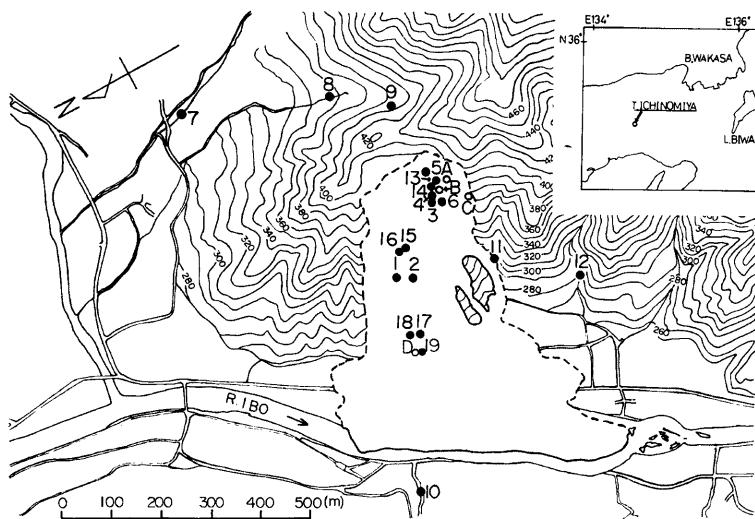


Fig. 1. Map showing sample localities in the Ichinomiya landslide area. ●: waters and ○: Rock & clay.

+	Granodiorite
VV	Welded Tuff
—	Slate
—	Metam.Diorite

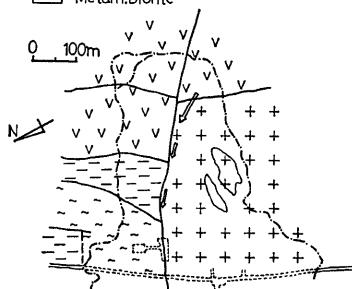


Fig. 2. Geological map.

水は排出水、No. 5 は湧水、No. 4 と No. 13~19 は崩壊地表面を流れていた水である。

天然水中の  $\text{HCO}_3^-$  濃度は風化の 1 つの指標となりえるので、Figs. 3, 4 に  $\text{HCO}_3^-$  濃度とその他の各種成分濃度との関係を示した。降水の化学成分濃度の程度である No. 15 の水を除くと、崩壊地内の水の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$  の濃度は崩壊地外の水のそれらに比べて高いことがわかる。

全地点の  $\text{Cl}^-$  濃度は 1.8~4.2mg/l で、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は No. 1 の 5.7mg/l, No. 18 の 11.4mg/l の 2 点を除く

凝灰岩(以下凝灰岩と略記)と接する。この凝灰岩は崩壊地の南ブロックの頭部にあたり大露頭を形成している。中央部は Ft-6 によって切られているが、舞鶴層群の粘板岩が分布し、崩壊地の北西ブロックを夜久野変閃緑岩がしめている。

### 3. 水 質

採水は Fig. 1 に示す地点で、昭和51年12月8日および52年10月15日の2回にわたり実施した。52年の採水は復旧工事が進み、崩壊後の地形は大幅に変化し、そのために51年に採水した地点と同じ地点での採水は、崩壊地外の溪流水を除いて全く不可能であった。

現場で pH, 水温を測定し、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Soluble  $\text{SiO}_2$  は実験室で分析した。

分析結果は Table 1 に示す。試料 No. 1, 2, 3, 6 の

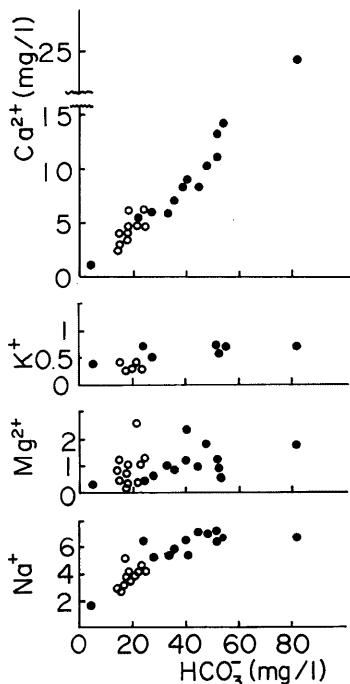


Fig. 3. Bicarbonate content plotted against sodium, magnesium, potassium and calcium contents (●: sliding part and ○: unsliding part).

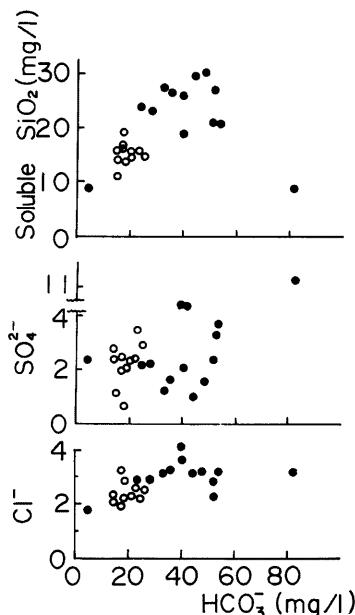


Fig. 4. Bicarbonate content plotted against chloride, sulfate and soluble silica contents (●: sliding part and ○: unsliding part).

と、0.7~3.5mg/lと低濃度であることから、本地域の天然水中の $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ の供給源は降水・降下物と考えてさしつかえない。

No. 15 の水の化学成分濃度がこのように低い理由としては、まず降水による希釈が考えられるが、採水時とか前日には降水ではなく、採水時の 7 日前に日雨量として 11mm, 11 日前に 10mm, 12 日前に 23.5mm あつたことから降水により直接希釈されたものとは思われない。なお降水資料は安富町での本研究所微小地震部門により測定されたものである。 $\text{SiO}_2$  濃度が 8.6mg/l と通常の花崗岩地域の天然水に比較して低いことと、また石英の溶解度が 5mg/l 程度であることを考え合わせると、No. 15 の水は有色鉱物を主体とする岩体の中を通過してきたものではなく、砂岩を主体とした岩体の中を通ってきたものと推定される。したがってこの水は採水地点こそ崩壊地内にあったが、その他の崩壊地内の水とは起源が異なるものと考えられる。

本地域の降水の化学成分濃度は測定されていないが、前述のように、No. 15 の水の化学組成は降水のそれとほぼ同じと考えてさしつかえないので、No. 15 の各成分濃度に対する $\text{Cl}^-$ 濃度比を各地点の $\text{Cl}^-$ 濃度にかけ、その値を実際の分析値から差し引いて、岩石・土壤などから溶出してくる正味の $\text{Na}^+$ と $\text{Ca}^{2+}$ を算出し、それを図示したのが、Fig. 5 である。崩壊地内の水は崩壊地外の水に比較してその変動幅が大きい。このことは崩壊地内では、岩石と水との反応が活発に起っていることを意味している。またこのようにして算出した $\text{SO}_4^{2-}$ は 22 例中 19 例までは負になり、 $\text{K}^+$ は 12 例中 11 例まで負または零となった。これは降水・降

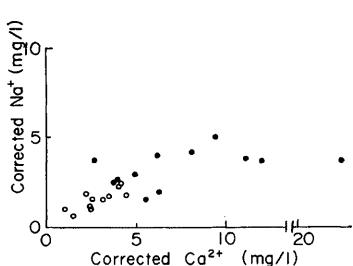


Fig. 5. Corrected calcium content plotted against corrected sodium content (● : sliding part and ○ : unsliding part).

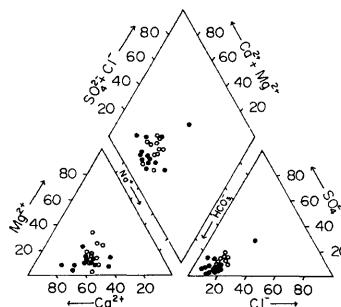


Fig. 6. Key diagram used to represent relative percentage of milligram equivalents of major dissolved ionic constituents (● : sliding part and ○ : unsliding part).

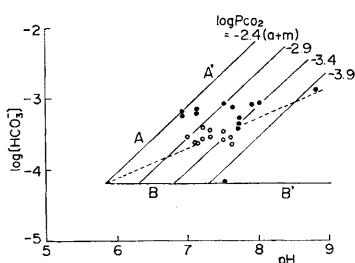


Fig. 7. pH-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Pco<sub>2</sub> diagram; Pco<sub>2</sub> lines were calculated by using pH and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> content (● : sliding part and ○ : unsliding part).

この図から本地域の崩壊地内の水中のCO<sub>2</sub>分圧（以下Pco<sub>2</sub>と書く）は10<sup>-4.1</sup>～10<sup>-2.4</sup>atmの広い範囲に分布しているが、崩壊地外では10<sup>-3.7</sup>～10<sup>-2.9</sup>atmで比較的狭い範囲にあることがわかる。これは前述の補正したCa<sup>2+</sup>とNa<sup>+</sup>濃度の分布状況とよく一致する。このことはとりもなおさず本地域の風化現象にCO<sub>2</sub>が大きく寄与していることを意味する。

崩壊地内での天然水が表流水であるか湧水であるかは流下域が崩壊土砂などを被っているために形態的にこれらの区別ができないことがしばしばあるが、Fig. 7を使用することにより化学的に可能であることがわかる。この図中の∠領域内に分布する水は理論的には湧水で、∠内に分布する水は表流水である。崩壊地内の水はNo. 15を除くとすべての地点の水は湧水領域内に分布している。採水時に形態的にみて表流水と分類していたNo. 4, No. 13～19の水も、化学的には湧水と考えられることから、これらの水は崩壊地外から流入してきたものではなく崩壊地内から湧出しているものと推定される。

さらに、Fig. 7から岩石などと反応する以前の地下水中のHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度、pH、Pco<sub>2</sub>などの推定も可能である。図中の線AA' と BB' の交点の値が岩石と反応する以前の本地域の地下水のHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、pHの値であり、線AA' はPco<sub>2</sub>の値である。つまり本地域では最初、pH5.8, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.0mg/l, Pco<sub>2</sub> 10<sup>-2.4</sup>atmの水が岩石な

下物起源のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が地下に浸透中還元され、だんだん減少していき、K<sup>+</sup>の減少は粘土鉱物に固定されるためと考えられる。

Fig. 6に本地域の天然水の水質区分図を示す。この図からNo. 15を除くと、典型的な淡水型(Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型)の水であることがわかる。

本地域での岩石と水との反応で溶出してくる陽イオンに対する陰イオンとしてはHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が卓越していることが、Table 1またはFig. 6からわかる。そこでHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の源となるCO<sub>2</sub>が水中にどれだけ含まれているかを検討したのがFig. 7である<sup>3)</sup>。この図中の二酸化炭素の等分圧線はCO<sub>2</sub>の水和平衡定数とH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の解離平衡定数から求めたものである。

Table 1. Chemical composition of natural waters in the Ichinomiya area.

Station No.	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Soluble SiO <sub>2</sub> (mg/l)	pH	Water temp. (°C)	Date collected	Sliding Part	Drainage	Remarks
1	5.4	—	2.4	8.8	3.7	40.4	5.7	19.2	6.9	7.0	1976.12.8	"	"	
2	6.5	—	1.2	8.3	4.2	39.8	2.1	26.3	7.1	9.0		"	"	
3	7.0	—	1.0	8.3	3.2	44.2	1.1	29.8	7.1	11.2		"	"	
4	5.5	—	5.9	3.2	33.3	1.3	27.4	7.7	7.8					
5	6.0	—	0.9	7.1	3.3	35.7	1.7	26.8	6.9	12.0				Surface stream
6	7.2	—	1.8	10.2	3.2	47.8	1.6	30.3	7.6	12.0				Spring
13	5.3	0.5	0.6	5.8	2.9	27.5	2.2	23.3	7.7	12.8	1977.10.15			Drainage
14	6.5	0.7	0.5	4.6	3.0	23.9	2.3	24.0	7.7	13.1				Surface stream
15	1.7	0.4	0.3	1.2	1.8	4.1	2.3	8.6	7.5	14.0				"
16	7.2	0.7	1.2	10.9	2.3	51.7	2.4	27.1	7.5	14.2				"
17	6.5	0.6	1.0	13.0	2.9	52.1	3.3	21.0	7.9	14.3				"
18	6.7	0.7	1.8	24.5	3.2	82.0	11.4	8.7	8.8	18.3				"
19	6.7	0.7	0.6	14.0	3.2	53.7	3.7	20.6	8.0	17.2				"
7	4.0	—	2.6	4.8	2.6	21.8	2.4	15.4	7.3	7.5	1976.12.8			Unloading Part
"	3.9	0.4	0.5	5.0	2.3	21.3	2.3	14.9	7.5	14.0	1977.10.15			Torrent
8	3.0	—	0.9	2.4	2.1	14.4	1.0	14.2	7.1	9.0	1976.12.8			"
"	3.6	0.3	0.7	4.0	2.2	17.6	2.0	16.2	7.6	15.5	1977.10.15			"
9	3.8	—	0.4	3.6	2.1	17.6	0.7	19.2	7.3	10.2	1976.12.8			"
10	2.9	—	1.2	3.0	2.4	14.4	2.4	11.2	7.1	7.0				"
"	3.0	0.4	0.5	3.8	2.1	14.4	2.8	16.0	7.6	14.6	1977.10.15			"
11	4.0	—	1.0	4.5	3.3	17.2	2.0	14.2	7.2	6.8	1976.12.8			"
"	5.1	0.3	0.2	6.0	2.9	17.8	2.5	16.7	7.0	14.1	1977.10.15			"
12	4.3	—	1.3	6.1	2.6	24.1	2.9	15.0	7.2	6.0	1976.12.8			"
"	4.5	0.3	1.1	5.5	2.3	22.4	3.5	15.8	7.5	13.1	1977.10.15			"

どと反応しながら、また一部は降水・降下物の影響を受けながら、Table 1 に示すような化学組成を有する水に変わっていった。

Figs. 8, 9 には本地域の水がどんな粘土鉱物と平衡になっているかを推定するために、各種鉱物間の熱力学的安定領域図を示す<sup>4,5)</sup>。この図から本崩壊地内の粘土鉱物としてカオリンとモンモリロナイトとの共存が推定される。実際にこの両鉱物が存在していることが X 線回折から確認された。その詳細は次の章で述べる。

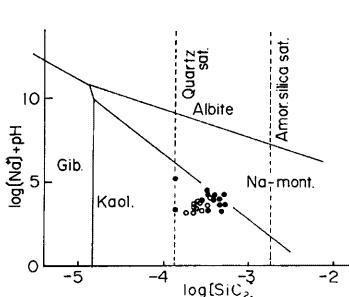


Fig. 8. Stability relations of albite, Na-montmorillonite, kaolinite and gibbsite as functions of  $Na^+$ ,  $H^+$ , and  $SiO_2$  (at 25°C and 1 atm.). (●: sliding part and ○: unsliding part).

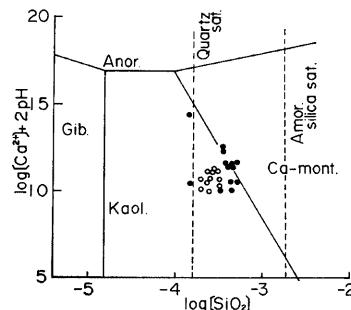


Fig. 9. Stability relations of anorthite, Ca-montmorillonite, kaolinite and gibbsite as functions of  $Ca^{2+}$ ,  $H^+$  and  $SiO_2$  (at 25°C and 1 atm.). (●: sliding part and ○: unsliding part).

#### 4. 粘 土 鉱 物

試料は Fig. 1 に示すような本崩壊地内の地点 (A~D) より表層採取した。試料 A, B は凝灰岩中にみられる断層からえたもので、灰白色を呈する断層粘土とその上部、下部を構成する凝灰岩である (Fig. 10)。この断層は滑落崖の南側直下にあり、Ft-5 の北端に近い S.L. 340m 地点にあたる。C 点は Ft-5 の南端で花崗閃緑岩と凝灰岩の境界付近である。Ft-5 は一本の断層ではなく複数の断層を有し、断層粘土はいずれも灰紫～紫色で独特な色を呈していた。この試料は粘土を分散させるため、懸濁状態にすると絹糸状の光沢がみられ、雲母鉱物を含有していることがわかる。試料 D は地すべり地内を流れる小渓流の渓床堆積物であり、黄褐色を呈し粘土フラクションは比較的少なかった。

X 線回折に供するため、試料は次のような処理をした：粉末法によるものはメノー乳鉢で粉碎した後、100 メッシュのふるいにかけ粒径を調整した。14 Å 鉱物を有する断層粘土は蒸留水で分散させた後、8 時間放置、懸濁部分 (10cm) を遠心分離し粘土フラクションとした。分離した粘土を Mg 飽和粘土と K 飽和粘土にし、前者についてはエチレンギリコール処理（以下 EG と略記）を行ひ、後者は電気炉で 1 時間加熱処理 (300°C, 500~550°C) を行った。

また X 線回折の測定機器および条件は次のとおりである：島津製作所 VD-1A 型；対陰極 Cu, フィルター Ni；管球電圧 30KV；管電流 10mA, フルスケール 1, 2. Kc.p.s (各試料の X 線反射強度に応じて変更)；時定数 4Sec；チャートスピード 2°/min。

Fig. 10 は A, B 地点の X 線回折結果である。いずれも粉末法によるものであるが、粘土の存在を示す 14 Å の回折線は断層中の粘土（層間粘土）と風化岩にあるが、未風化岩中にはみられない。

この 14 Å 鉱物中の鉱物種をきめるため、粘土を分離し定位方法で回折を行ったものが Fig. 11 である。これによれば 14.01 Å は EG 処理により 16.60 Å に膨張するが、一部 14.01 Å にもピークは残る。K 処理で

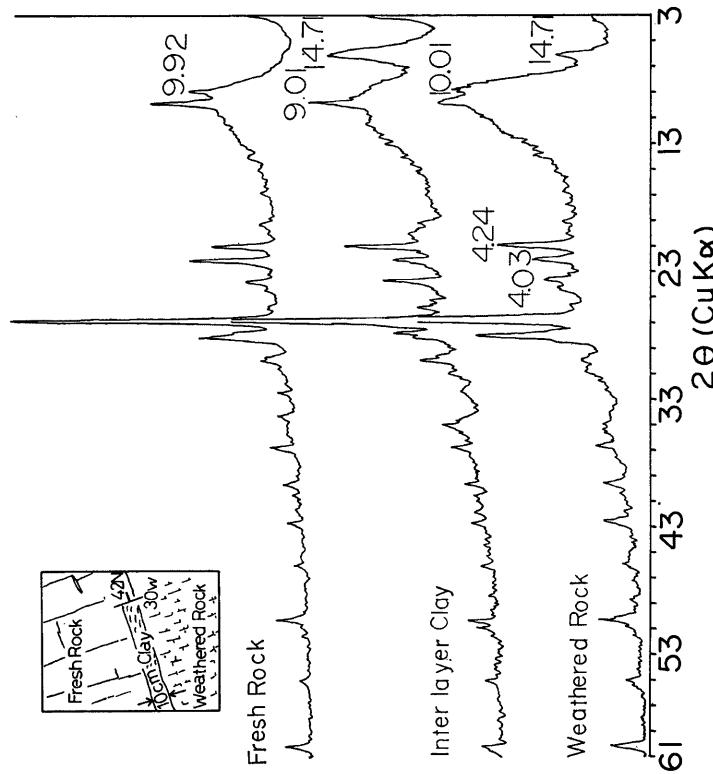


Fig. 10. X-ray diffraction pattern (powder method).

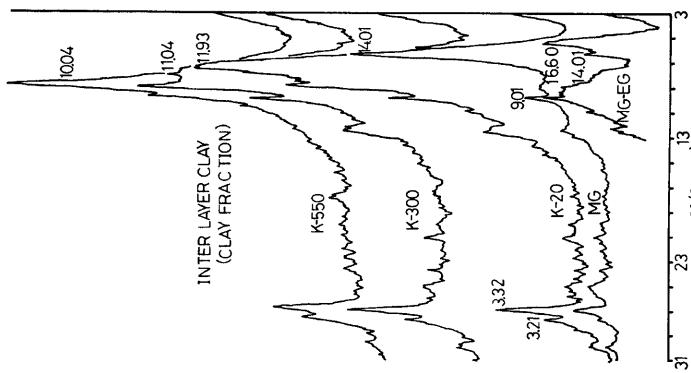


Fig. 11. X-ray diffraction pattern (orientation method).

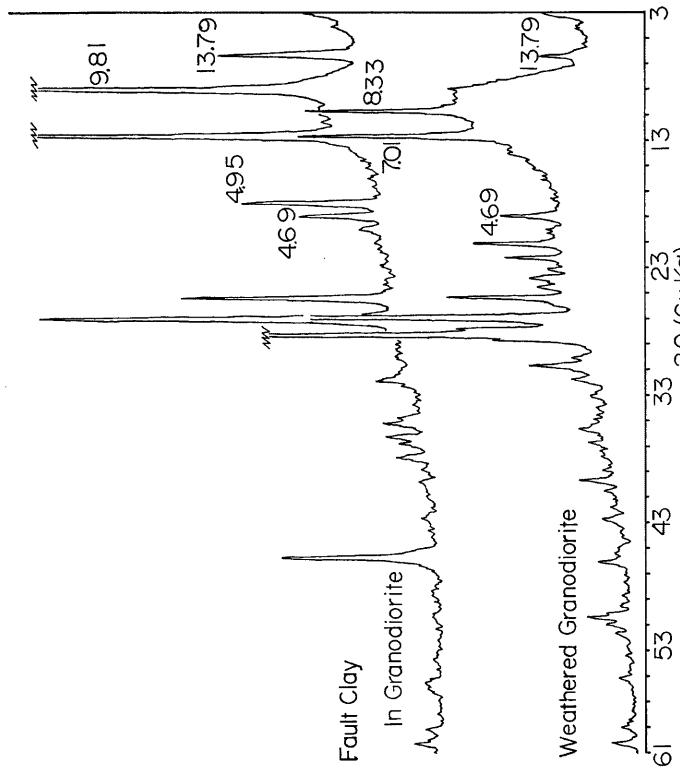


Fig. 12. X-ray diffraction pattern (powder method).

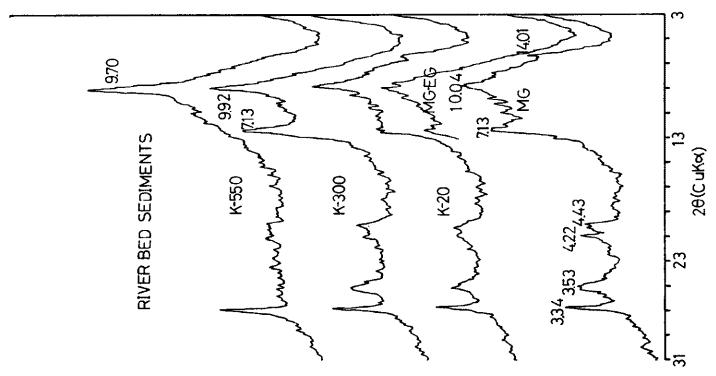


Fig. 13. X-ray diffraction pattern (orientation method).

は  $11.93\text{\AA}$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $11.04\text{\AA}$  ( $300^\circ\text{C}$ ),  $10.04\text{\AA}$  ( $500^\circ\text{C}$ ) となり, モンモリロナイトが存在するものであろうと考えられる。 $14.01\text{\AA}$  についてはクロサイトまたはバーミュキュライトの存在が考えられるが,  $4.7\text{\AA}$  にピークがなく決定しがたい。 $7\text{\AA}$ ,  $3.5\text{\AA}$  は  $500^\circ\text{C}$  加熱処理により消滅することからカオリン鉱物であろう。

いずれの試料にも,  $9.01\text{\AA}$  または  $9.02\text{\AA}$  を示すピークがみられるが, これは凝灰岩の節理と充填する白色鉱物のものである。この節理は肉眼ではほとんど開口部がみられず, ハンマーの打撃により割れることからむしろヘキ開に近いものである。白色鉱物の結晶状態はゼオライト様であるが, 塩酸につけて発泡しないことからパイライトと考えられる。一次鉱物については, 粘土および風化凝灰岩のいずれも含有量の多少はあるが,  $4.22\text{\AA}$ ,  $4.00\text{\AA}$ ,  $3.75\text{\AA}$ ,  $3.33\text{\AA}$  のピークをもつ石英, 長石(曹長石)類を有することから, 同一源岩であることが推定できる。

Fig. 12 は, C 点の断層粘土とその下部をしめる風化花崗閃緑岩(以下, 風化岩と略記)である。共通するピークは, 粘土鉱物の存在を示す  $13.79\text{\AA}$ ,  $7.01\text{\AA}$ ,  $4.69\text{\AA}$ ,  $3.50\text{\AA}$  などがあり,  $13.79\text{\AA}$  は定方位法によれば EG 処理により,  $16.60\text{\AA}$  に膨張するモンモリロナイトと一部バーミュキュライトも含んでいる。断層粘土と風化岩の顕著な違いは, 断層粘土には  $9.81\text{\AA}$  のイライト( $\text{Mg}$ 飽和粘土で  $10\text{\AA}$  反射を有する粘土のうち, ハロイサイト以外のものを全てイライトとした)が存在するが, 風化岩にはないことである。またこの風化岩には,  $8.33\text{\AA}$  の角閃石が存在するが断層粘土には全くみられない。カオリナイトは両者ともみられるが, その含有量は断層粘土の方がはるかに多い。風化岩には一次鉱物として角閃石の他, 石英, 長石類のピークはあるが断層粘土にはみられない。一般的に, 石英は風化に対する抵抗性が大きく, 粘土化が進行しても全くなくなるようなどとは考えられず, 断層粘土の生成機構についても興味ある点であろう。断層粘土中の粘土鉱物種は, イライト, カオリナイト, バーミュキュライト, モンモリロナイトで, 定性的にはこの順で含有量が減少する。また風化岩中の粘土は, カオリナイト, バーミュキュライトである。

Fig. 13 は, D 地点の溪床堆積物である。X 線回折は定方位法によった。 $14.01\text{\AA}$  の小ピークは, EG 処理により消滅するが, K 処理( $20^\circ\text{C}$ )では  $14.01\text{\AA}$  ピークを有し,  $11.6\text{\AA}$  付近に小さな肩をつくっている。さらに加熱処理により,  $9.70\text{\AA}$  ピークが増強することから少量のモンモリロナイトと, バーミュキュライトを含有するものと考えられる。この図中の比較的明瞭なピークは,  $10.04\text{\AA}$ ,  $7.13\text{\AA}$  である。これらのピークはいずれも EG 処理によるシフトしないことから,  $10.04\text{\AA}$  はイライトと考えられるが, イライトの 2 次ピークである  $5\text{\AA}$  にピークが存在せず, イライトとは決定しがたい。 $7.13\text{\AA}$ ,  $3.53\text{\AA}$  は  $500^\circ\text{C}$  加熱処理により消滅することからカオリナイトであろう。

溪床堆積物を採取した溪流水は, 地すべり発生後生じた滑落崖下より, 地下水を起源として崩土上を流下している。堆積物中の粘土鉱物は, いずれも明瞭なピークが存在せず, 筆者らの経験によれば, 山地表層土の風化土に酷似することから, 表層風化土の堆積物であると考えられる。

## 5. ま と め

3, 4 章で本崩壊地内外の水質の差異と, 粘土鉱物の同定結果をのべた。崩壊地内では, 岩石と  $\text{Pco}_2$   $10^{-2.4}\text{ atm}$ ,  $\text{pH } 5.8$  を有する水との反応がより強く起り, 崩壊地外にくらべより多くの  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$  を溶出していることから, 崩壊地内の方が風化が一段と進行していると推測される。例外として崩壊地内の No. 15 の水の化学成分濃度は,  $\text{pH}$ ,  $\text{SiO}_2$  を除いて通常の降水の化学成分濃度と同程度であることから, 他の崩壊地内外の水とはことなり, 有色鉱物を岩体とする地質ではなく, 硅質に富んだ岩体中(粘板岩)を通過してきたものと推定して, まず間違ひなかろう。このことは, 水質から逆に水が通ってきた地質環境の推定を也可能にするものであろう。

崩壊地内の水は, 鉱物の熱力学的安定領域図ではカオリンとモンモリロナイトの両安定域内にプロットされることから, 崩壊地内ではモンモリロナイト, カオリンの両鉱物が存在することが推定された。このことは, X 線回折により風化凝灰岩, 花崗閃緑岩の両岩体中の断層粘土より, モンモリロナイト, カオリナイト, イライトなどの粘土鉱物が検出され証明された。またモンモリロナイトは両岩体の断層粘土にみられたが,

カオリナイト、イライトは存在しないことより、崩壊地内の水でカオリンの安定領域内に入る水は、大部分花崗閃緑岩中を通り、モンモリロナイトの安定領域内に入る水は、凝灰岩、花崗閃緑岩の両岩体を通ってきたものと考えられる。

以上のように、水質と粘土鉱物の生成は密接な関連を有している。したがって、今後このようなデータの蓄積により、より深く風化現象の解明がなされることが期待される。

### 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益な御助言をいただいた本研究所奥田節夫教授に厚くお礼申し上げます。

### 参 考 文 献

- 1) 日本応用地質学会関西支部：兵庫県播磨地域の地質特性と山地災害、1977, pp. 54-136.
- 2) 吉岡龍馬：昭和51年9月台風17号による災害の調査研究総合報告書、1977, pp. 105-108.
- 3) 吉岡龍馬・金井忠一：地すべり地地下水の炭酸ガス分圧について、京都大学防災研究所年報、第18号B、1975, pp. 271-282.
- 4) Yoshioka, R.: Estimation of amounts of weathered products through chemical composition of waters in the Kamenose landslide area. Bull. Disaster Prevention Res. Inst., Kyoto Univ., Vol. 25, No. 223, 1975, pp. 1-15.
- 5) Tardy, Y.: Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs, Chem. Geol., Vol. 7, 1971, pp. 253-271.