

本邦 2, 3 の火山, 温泉地域における Halotrichite, Alunogen 鉱物の生成と母岩の 変朽現象について*

上智大学・理工学部・化学教室 南 英一・小坂知子
東京工業大学・地質鉱物学教室 小坂 丈予

(昭和41年9月10日受理)

The Acid Alteration and the Formation of Halotrichite and Alunogen at the
Volcanoes and the Hot Springs in Japan

Eiiti MINAMI, Tomoko OSSAKA

(Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University)

and

Joyo OSSAKA

(Mineralogical and Geological Laboratory, Tokyo Institute of Technology)

When the rocks are attacked by fumaroles and hot springwaters, they alter. Some of their components dissolve from them and form secondary minerals. In the case of alterations under acidic conditions, halotrichite $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ and alunogen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16.5\text{H}_2\text{O}$ are formed. As a result of this alteration, the mother rocks change into opal ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). In this paper, we discuss the change of the chemical composition of the mother rocks in the process of this alteration, and the relation between the kinds of secondary minerals and their mineral composition.

§ 1. ま え が き

本邦各地の火山噴気孔地域や温泉源泉地帯においては、既存の岩石が噴気孔ガスや温泉の作用をうけてできた変朽残留物や、またそれにともなって生ずる二次生成鉱物、あるいは火山ガスから由来する昇華鉱物、温泉水から析出する沈澱鉱物などが分布し、いわゆる火山温泉荒地を形成している。これらの諸現象のうち、岩石の変朽に関する研究はこれまでも種々行なわれてきているが、その結果は複雑多岐にわたっており、一概に律しえない状態である。これは変朽の原因には種々のものがあり、しかもそのいくつかが複合されている場合も多く、また一般には変化の結果しか見られないためその変朽に関与した過去の環境が不明確であるので、その変化の条件、過程、機構などの考察をより一層困難にしているのである。そこで筆者らはこれらの複雑な変朽現象を単純化していくつかの基本型にわけ、また少しでも環境条件の明らかかな場合をえらんでくわしく観察し、それらの変化過程をできるだけ組織立てて究明しようとしてきた。今回はそれら一連の研究のうち強酸性の火山温泉作用による変朽について考察し

* 日本温泉学会第13回(昭和35年, 諏訪) 第15回(昭和37年, 三朝) 第16回(昭和38年, 湯瀬) 第17回(昭和39年, 白浜) 第19回(昭和41年, 別府) 各大会において講演したものの一部をとりまとめたものである。

た。

§ 2. 酸性条件下での岩石変朽の状況

酸性噴気孔あるいは強酸性泉の湧出源泉付近では, 周囲の岩石が噴気孔ガスや温泉水の接触や浸透により変朽され, SiO_2 の多い白色または灰白色ないしは淡褐色の Opal 質の岩石に変化している。またこれにともなうこの地域一帯の地表面には白色繊維状の, Halotrichite $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, 白色鱗片状の Alunogen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16.5 \text{H}_2\text{O}$, 針状の Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの硫酸塩鉱物が生成しているのがしばしば見うけられる。これらのうち Halotrichite, Alunogen などは水に可溶性であるので, 降雨, 流水などによって容易に流去してしまうが, その後も引続きこれら鉱物の生成, 溶解がくりかえされ, 同時に母岩の組成変化も進んでいくのである。本報告ではこれら岩石変朽地域における二次生成鉱物のうち Halotrichite と Alunogen の両鉱物の生成と, 母岩の残留物である変朽物質の組成変化との関係について考察した。

§ 3. Halotrichite, Alunogen 鉱物の特徴

これらの火山温泉地域に特有な二次生成鉱物である Halotrichite, Alunogen の両鉱物についてはこれまで種々報告されており, 本邦産のものについては菅沼市蔵¹⁾²⁾, 吉本文平³⁾, 白井俊明⁴⁾⁵⁾, 野口喜三雄⁶⁾ などにより記載されているが, ここには最近の筆者ら⁷⁾の研究にもとづいてその諸性質中とくに組成に関する部分を引用する。それによれば本邦各地の Halotrichite および Alunogen の化学組成は第1表に示す通りである。その Fe/Al の比が種々の組成範囲にわたっており, その両端成分である Halotrichite と Alunogen はそれぞれ $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16.5 \text{H}_2\text{O}$ で示される組成を有しており, その両者の中間の組成のものも多数存在する。しかしそれら中間組成のものについての X線廻折法ならびに顕微鏡による同定の結果によれば, それらのものはいずれも両端成分鉱物の機械的混合物にすぎず, この両者が固溶相をつくることはなかった。またほとんどの産地においてこの両鉱物が

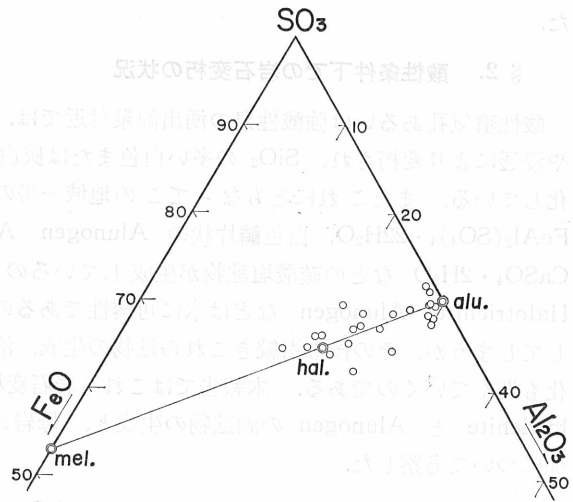
第1表 本邦主要産地の Halotrichite, Alunogen の化学成分⁷⁾

	草津 1	焼岳 3	箱根 B	玉川 A	焼岳 1	焼岳 4	那須 1	別府 B	焼岳 2
不溶残渣	0.26	0.15	0.24	0.46	1.12	0.82	0.95	1.30	0.53
H ₂ O	46.64	45.70	44.80	55.24	46.40	43.70	44.48	46.28	44.78
SO ₃	36.04	36.80	36.57	29.84	34.94	36.14	35.88	33.03	34.43
Al ₂ O ₃	14.84	16.31	13.69	10.30	11.55	12.74	12.14	11.23	9.01
Fe ₂ O ₃	0.33	1.42	0.21	1.89	1.67	2.76	0.37	1.75	1.56
FeO	0.35	0.03	2.79	2.49	2.89	4.02	5.31	5.75	8.44
MgO	—	—	—	—	0.82	0.14	—	0.34	1.12
CaO	—	0.29	—	0.11	0.29	0.16	—	0.14	0.31
Na ₂ O	0.24	0.22	0.66	0.04	0.37	0.18	0.13	0.08	0.53
K ₂ O	0.09	0.00	0.03	0.03	0.16	0.12	0.05	0.03	0.01
	98.79	100.92	98.99	100.40	100.21	100.78	99.31	99.93	100.72
*[Fe]/[Al]	0.06/2	0.11/2	0.31/2	0.58/2	0.54/2	0.73/2	0.66/2	0.93/2	1.55/2

* [Fe]/[Al] は全鉄とアルミニウムの原子比を示す。

共生し、しかもその混合物の化学組成の範囲は Fe を含まない Alunogen から、Fe/Al が 1/2 の Halotrichite の組成までの間にかぎられており、これより Fe の多い、すなわち Halotrichite に Melanterite $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を混入した組成のものは、これらの産状における系列には存在しないことが解った。このことは第 1 表に示す値ばかりでなく上述の諸報告における本邦各地の資料もあわせて図示した第 1 図の Al_2O_3 -FeO- SO_3 三成分図によっても明らかに示されている。

以上の Halotrichite, Alunogen についての諸事実は、いづれも後述の岩石の変朽にともなう成分変化との関連において説明されることになる。



第 1 図 Halotrichite, Alunogen の化学組成の SO_3 - Al_2O_3 -FeO 三成分図
alu: Alunogen, hal: Halotrichite, mel: Melanterite

§ 4. 岩石の酸性変朽による組成変化

酸性噴気温泉地帯における岩石の変朽現象については色々の報告があるが、今回は主として筆者らがこれまでに行った群馬県草津、秋田県玉川、大分県別府など本邦の主要な強酸性泉における変朽の状況について略述する。

草津温泉は第 2 表に示したように⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ 強酸性泉であり、その源泉付近において採取した過去の変朽生成物と思われる白色珪化岩と、その中間生成物とみられる灰白色変質岩とを分析し、¹¹⁾この付近の原岩の組成¹²⁾と比較して第 3 表にかかげた。

また筆者らは同じく第 2 表に示したような強酸性の玉川温泉¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾大噴源泉付近の湯川に約 6 年間浸漬しておいた安山岩について、その強度に侵蝕をうけて白色化した表面層と、中間層の灰白色部分、内部の未変質部分の 3 部にわけて化学分析を行なった結果を第 4 表に示した。¹⁶⁾

さらに別府温泉源泉地域の一つである明礬地区における湯花製造の過程において、第 5 表に示すような噴気孔¹⁷⁾の上にしきつめた原料の青粘土から、まず Halotrichite を生じ、さらに製造が進むにつれてこれに少しづつ Alunogen を混じ、ついには Alunogen のみを生ずるようになる。筆者らはこれら二次鉱物生成の各段階における母岩の組成をしらべたがこれは第 6 表¹⁸⁾のごとくであった。

第 2 表 草津・玉川温泉の水質

	草津温泉 (湯畑) ⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾	玉川温泉 (大噴) ¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾
水温 °C	58.5 ~ 66.9	96.0 ~ 98.0
pH	1.45 ~ 1.68	1.2 ~ 1.3
Cl mg/l	570 ~ 880	2180 ~ 2637
SO ₄ mg/l	1621 ~ 3215	905 ~ 1142

以上の諸結果と、これまでに報告されている他の強酸性下での岩石変朽の状況もあわせて総合的に検討すると、いづれも類似の傾向を示している。すなわちどの場合でも共通していえることは、この変朽条件下では母岩の成分中まづ SiO₂, TiO₂ の

第3表 草津温泉における原岩と変質岩石との化学組成 11)

	K-1	K-2	K-3
SiO ₂	57.27	70.07	93.95
Al ₂ O ₃	16.05	14.34	2.38
Fe ₂ O ₃	3.02	1.36	0.56
FeO	4.63	—	—
MgO	4.22	0.49	0.25
CaO	7.14	0.51	0.59
Na ₂ O	2.74	—	—
K ₂ O	1.41	—	—
H ₂ O ⁺	1.19	9.46	2.06
H ₂ O ⁻	0.83	2.03	0.45
TiO ₂	0.68	0.89	—
	99.50	99.15	100.24

K-1 原岩, P₂O₅ 0.17%, MnO 0.15% を含む (田中専三郎分析)¹²⁾

K-2 灰白色変質岩

K-3 白色変質岩

第4表 玉川温泉湯川に浸した安山岩の組成変化 16)

	T-1	T-2	T-3
SiO ₂	56.30	80.08	82.64
Al ₂ O ₃	19.43	3.84	2.19
Fe ₂ O ₃	4.28	2.81	0.28
FeO	4.16	0.61	tr
MgO	2.17	0.68	none
CaO	8.34	0.67	0.08
Na ₂ O	2.83	0.43	0.29
K ₂ O	0.54	0.16	0.02
H ₂ O ⁺	0.36	5.09	6.01
H ₂ O ⁻	0.27	4.79	6.27
TiO ₂	1.06	1.22	1.56
MnO	0.10	0.02	nohe
	99.84	100.40	99.34

T-1 中心部 (灰黒色)

T-2 中間層 (灰白色)

T-3 最外部 (白色)

§ 5. 変朽により生ずる二次鉱物と母岩との関係

強酸性下における岩石の変朽において, 原岩が前項のような各成分の溶脱と, SiO₂ の残留濃縮が行なわれることは, 他の研究者らによっても指摘されたことはあるが, 岩石の諸成分の溶脱は後にも述べるように決して任意無秩序に行なわれるものではない. そこで筆者らは一つの試みとして, これらの組成変化を三成分変化図を用い, また変朽の過程において関与する各

第5表 別府明礬温泉
噴気孔ガスの組成 17)

温 度	88° C
H ₂ S	12.5%
CO ₂	86.3
R (N ₂ etc)	1.2

1959年10月29日測定
(小沢竹二郎分析)

2成分は残留し, それ以外の Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O などの各成分はいずれも分解溶脱するため, SiO₂ や TiO₂ は見掛上増加の形を示している. また H₂O は外部より付加されて一旦は増加するが, SiO₂ の濃縮にともなって終りには多少減少する機会が多い. このようにして変朽残留物は最後には SiO₂ · nH₂O を主成分とする Opal 質岩石に変化する.

このことは第2図に一例として示した玉川温泉における変朽実験の際の変朽各部分の粉末X線測定結果ともよく一致している. すなわち最初原岩の安山岩に認められた Feldspar, Pyroxine などは分解して徐々に減少し, 残留物には SiO₂ が濃縮し, 遂には SiO₂ ゲル, Cristobalite, Tridymite を主成分とする Opal 質岩石のみになることがみとめられた.

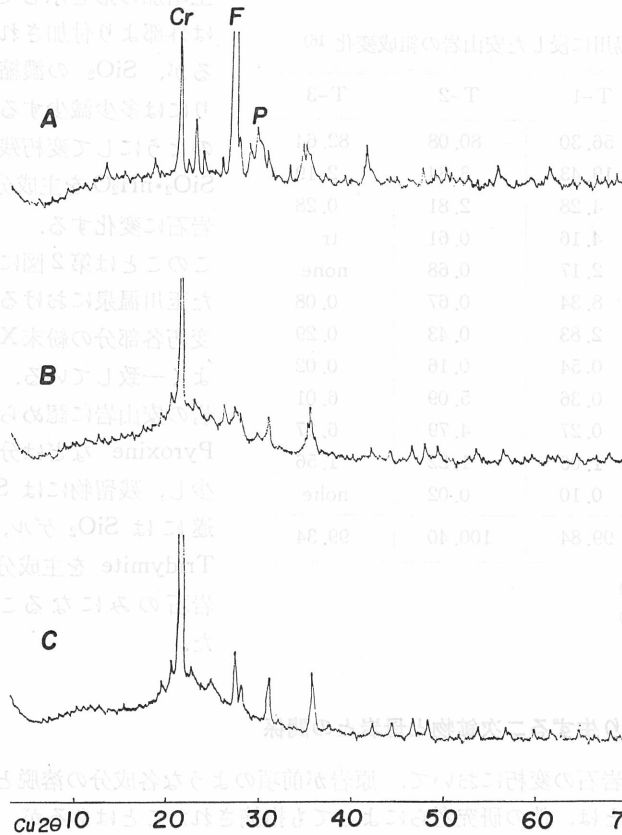
端成分鉱物の化学組成を基準において考察し、すこしでも組織立った説明を行なうようつとめた。

すなわち酸性条件下での岩石の変朽で、原岩より最終生成物たる Opal 質岩石にいたる各段階における化学成分を、前項の分析結果および他の2,3の報告¹⁵⁾¹⁹⁾²⁰⁾のものもあわせて SiO₂-Al₂O₃-FeO の3成分図に図示したのが第3図(b)である。これによると原岩がこのような条件で変朽をうけた場合、まっすぐに最終生成物である Opal (SiO₂) の方向にむかうのではなく、その変化曲線は三成分図の SiO₂-Al₂O₃ 辺よりにわずかに弯曲している。これについ

第6表 別府明礬地区の湯花製造原土の化学変化²¹⁾

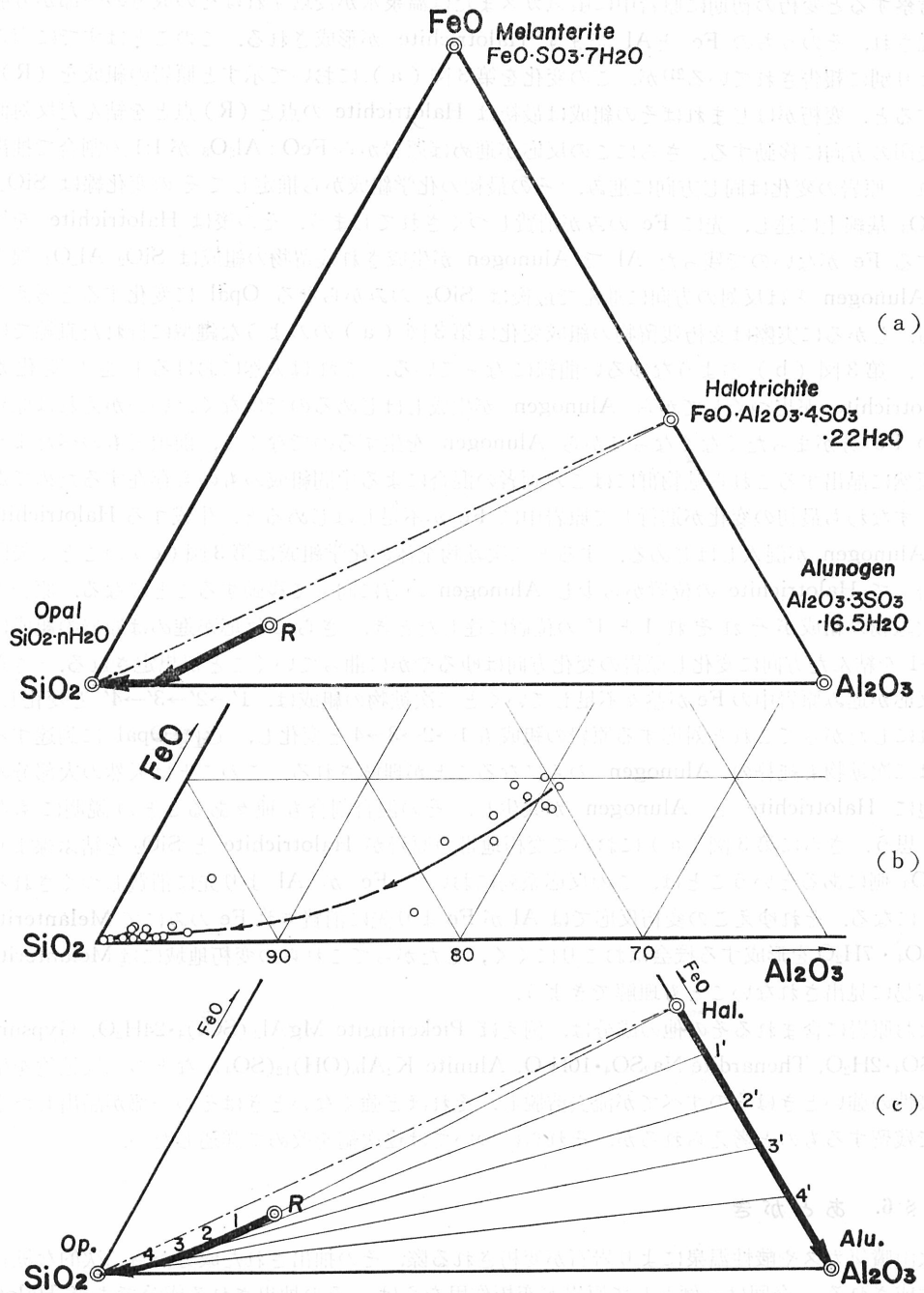
	B-1	B-2	B-3
SiO ₂	57.24	52.12	70.51
Al ₂ O ₃	16.67	11.58	11.84
Fe ₂ O ₃	9.94	5.82	2.55
MgO	tr	tr	0.63
CaO	none	tr	tr
Na ₂ O	0.10	0.15	0.25
K ₂ O	0.08	0.34	1.02
H ₂ O ⁺	13.37	20.99	8.13
H ₂ O ⁻	1.23	8.34	3.59
TiO ₂	0.81	0.60	0.99
	99.44	99.94	99.51

- B-1 灰青色原土 (Halotrichite のみを生ずる)
- B-2 灰白色原土 (Halotrichite のほか Alunogen も生じる)
- B-3 白色原土 (Halotrichite はほとんどなく、Alunogen のみ生じ、しかもその生成速度が衰えるので廃棄するもの)



第2図 玉川温泉湯川に浸漬した岩石の粉末X線回折像

A : 中心部, B : 中間層, C : 最外部



第3図 強酸性下の岩石変朽における SiO_2 - Al_2O_3 - FeO 三成分図

て考察すると変朽の初期に原岩中に噴気ガスまたは温泉水が浸透すればその成分の一部が分解溶脱され、そのうちの Fe と Al でまず Halotrichite が形成される。このことはすでに南らにより別に報告されている²¹⁾が、この変化を第3図(a)において示すと原岩の組成を(R)とすると、変朽がはじまればその組成は最初は Halotrichite の点と(R)点とを結んだ反対側の矢印の方向に移動する。さらにこの反応が進めば原岩から $\text{FeO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ が 1:1 の割合で抽出され、原岩の変化は同じ方向に進み、その最初の化学組成から推定してその変化線は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基線上に達し、先に Fe のみが消費しつくされてしまう。その後は Halotrichite を構成する Fe がないので残った Al で Alunogen が生成され残留物の組成は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 線上を Alunogen とは反対の方向に進んで最後は SiO_2 のみからなる Opal に変化すると考えられる。しかるに実際は変朽残留物の組成変化は第3図(a)のような鍵型に折れた直線ではなく、第3図(b)のようなゆるい曲線になっている。これは天然における上述の変化が Halotrichite が出つくしてから Alunogen が生成しはじめるのではなく、いいかえれば原岩中の Fe 分がまったくなくなってから Alunogen を生ずるのでなくて、前項でものべたように天然に晶出するこれら鉱物群にはこの両者の混合による中間組成のものも存在するためである。すなわち最初の変化が進行して原岩中に Fe が不足しはじめると、生成する Halotrichite に Alunogen が混入しはじめる。すると二次鉱物全体の化学組成は第3図(c)のごとく矢印に沿って Halotrichite の位置から少し Alunogen の方に向って移動することになる。原岩と二次鉱物の組成がそれぞれ 1 と 1' の位置に達したとき、さらに反応が進めば原岩の組成は $1' \rightarrow 1$ を結んだ方向に変化し原岩の変化方向はゆるやかに曲っていくことが想定される。さらに反応が進み原岩中の Fe が益々不足していくと二次鉱物の組成は、 $1' \rightarrow 2' \rightarrow 3' \rightarrow 4'$ と変化し、それにしたがってこれと対応する原岩の組成も $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ と変化し、遂に Opal に到達する頃は二次鉱物も純粋の Alunogen のみになることが理解される。このことは天然の大部分の産地に Halotrichite と Alunogen が共生し、その混合割合も種々あることの説明にもなると思う。さらに第3図(a)において変朽地帯の原岩が Halotrichite と SiO_2 を結ぶ線より Al_2O_3 側にあるということは、この反応系列において Fe が Al より先に消費しつくされることになる。それゆえこの変朽反応では Al が Fe より先に消費され Fe のみにて Melanterite $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を形成する機会はおこりにくく、したがってこれらの変朽地域には Melanterite が容易に見出されないことも理解できよう。

なお原岩に含まれるその他の成分は、例えば Pickeringite $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 、Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、Thenardite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、Alunite $\text{K}_2\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$ などの二次鉱物を生じ酸性の強いときはそのすべてが流去溶脱し、それほど強くないときはその一部が晶出したまままで残留するものと考えられるが、それらについては逐次稿を改めて詳述したい。

§ 6. あとがき

火山噴気ガスや酸性温泉水により岩石が変朽される際、その抽出された成分から二次的な鉱物が生成される。今回は一例として原岩が変朽作用をうけ、その抽出される成分でまず Halotrichite $\text{Fe Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ を生じついで Alunogen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16.5\text{H}_2\text{O}$ を混じり、終りには Alunogen のみを生じるようになり、母岩は $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のみよりなる Opal 質岩石になる変朽過程をとりあげた。この現象を $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 3成分図と、各関係鉱物の組成変化とによって説明し、またそれらの関係から Halotrichite, Alunogen 両鉱物がしばしば共

生し, しかもその混合割合が種々あること, またそこには Melanterite $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が共生しにくいことなども説明した。

本研究を行なうにあたって種々ご協力を賜わり, かつ有益なご助言をおよせ下さった東京工業大学地質鉱物学教室の岩井津一助教授に深く感謝申し上げる。

文 献

- 1) 菅沼市蔵: 東京物理学校雑誌 487 (1932) 1.
- 2) I. Sugauma: Bull. Chem. Soc. Jap. 3 (1928) 73.
- 3) 吉木文平・渡辺新六: 日本鉱物誌 (1947) 351.
- 4) Tsuya, H., Ichimura, T. and Shirai, T.: Bull. Earthq. Res. Inst. 27 (1949) 115.
- 5) Tsuya, H. and Shirai, T.: Bull. Earthq. Res. Inst. 27 (1949) 135.
- 6) 野口喜三雄・上野精一・一国雅巳・後藤達夫: 火山Ⅱ. 5 (1961) 163.
- 7) Minami, E. kaj Osaka, G.: Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs. (1963) 207.
- 8) Kuroda, K.: Uber das Thermatbad Kusatu (1945) 1.
- 9) Watanuki, K.: Science Paper Coll. General. Education, Univ. Tokyo 11 (1961) 205.
- 10) 南英一・野村昭之助・小坂知子・宮崎厚生・富田毅・小坂丈予: 第19回温泉科学会大会 (別府) にて講演 (1966).
- 11) 南英一・小坂丈予・福田知子: 第15回温泉科学会大会 (三朝) にて講演 (1962).
- 12) Tsuya H.: Bull. Earthq. Res. Inst. 12 (1934).
- 13) 野口喜三雄・上野精一: 玉川温泉研究会十周年誌 (1954) 136.
- 14) 岩崎岩次・桂敬・下島光・小沢竹二郎・吉田稔・鎌田政明: 玉川温泉の総合研究 5 (1955) 15.
- 15) 湊秀雄・長島弘三・南英一: 玉川温泉の総合研究 6 (1957) 3.
- 16) 南英一・小坂丈予・福田知子: 第16回温泉科学会大会 (湯瀬) にて講演 (1963).
- 17) Iwasaki, I., Ozawa, T., Yoshida, M., Katsura, T., Iwasaki, B., Kamada, M. and Hirayama, M.: Bull. Tokyo Inst. Tech. 47 (1962) 1.
- 18) 南英一・小坂知子・小坂丈予: 第19回温泉科学会大会 (別府) にて講演 (1966).
- 19) 岩崎岩次・平山光衛・小沢竹二郎・松谷みどり: 昭和35年度地球化学討論会演旨 (1960) 15.
- 20) 小坂丈予: 火山学会1963年度春季大会にて講演 (1963).
- 21) 南英一・小坂知子・小坂丈予: 第17回温泉科学会大会 (白浜) にて講演 (1964).