

原 著

岩石の酸性変質過程における造岩鉱物の溶脱挙動

東京工業大学草津白根火山観測所*1, 東京工業大学理学部化学科*2, 岡山県立岡山城東高等学校*3, 玉川大学農学部*4

野上健治*1, 吉田稔*2, 星加康昭*3, 小坂丈子*4

(平成6年9月13日受付, 平成6年10月12日受理)

Leaching Behaviours of Rock-Forming Minerals through Rock Alteration under Acidic Conditions

Kenji NOGAMI*1, Minoru YOSHIDA*2,
Yasuaki HOSHIKA*3 and Joyo OSSAKA*4

*1 Kusatsu-Shirane Volcano Observatory, Tokyo Institute of Technology
*2 Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology
*3 Okayama Joto Senior High School
*4 Faculty of Agriculture, Tamagawa University

Abstract

In fumarolic and hydrothermal areas, rocks react with acid solutions. Rocks altered under acidic conditions become gradually enriched in SiO₂ as a result of the leaching of the other components, and finally change into SiO₂·nH₂O, i.e. opaline silica. Relative leachability of rock forming components reflects resistivity of minerals in volcanic rocks against acidic alteration.

Leached amounts of Na, K, Ca, Mg, Fe and Al in the experiment of rock-acid solution interaction were assigned to seven representative minerals: albite, anorthite, orthoclase, enstatite, hedenbergite, diopside and ferrosilite. Albite and anorthite were leached more quickly than the other minerals. Amounts of those components in the residual rock in each fraction were also assigned to the seven minerals and opal. The proportion of opal increased as the alteration progressed and it was over 50% at the end of the experiment. Although the rock sample used in the experiment was glassy, the leaching behaviours of these minerals in the glassy rock agree with those in crystalline rock.

1. 緒 言

日本各地の火山噴気・温泉地帯では、既存の岩石が火山ガスや強酸性の温泉水と反応してできた変質残留物や、それに伴って生成した二次鉱物、あるいは温泉沈殿物や火山昇華物が分布し、火山荒廃地帯を形成している。火山ガスや温泉水による岩石の酸性変質作用に関する研究はこれ

までにも数多く行われており、酸性変質作用を受けた岩石はNa, Ca, Mg, Fe, Al, K等の各成分が溶脱し、最終的にはほとんど $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の組成の蛋白石に変化することが明らかにされている^{1, 2)}。

天然における岩石の酸性変質現象は、過去から現在までに行われてきた変質作用の累積結果である。従って変質生成物のみ見ても酸性変質の原因や過程、その他の条件についてこれを完全に把握することはできない。そこで化学組成や鉱物組成、組織の明らかになっている岩石と、化学成分や温度等が既知の強酸性の温泉水や火山ガスを反応させて酸性変質現象を再現する半人工実験がこれまでに秋田県玉川温泉や箱根大涌谷などで行われている^{3~5)}。その一方で、実験室で規定される条件下での酸性溶液と岩石との反応における岩石中の各成分の溶脱過程の研究^{6~8)}や、酸性溶液と鉱物との反応における速度論的研究など^{9~12)}も数多く行われている。本研究では、高温・強酸性下での岩石の溶脱実験で得られた溶脱成分の特徴から造岩鉱物の酸性変質の相対的な難易について考察を行い、半人工実験の結果や天然における鉱物の変質状態と比較する。

2. 岩石の酸性変質作用に伴う各成分の溶脱過程

湊ら³⁾は、秋田県玉川温泉において複輝石安山岩を高温度・強酸性の温泉水に約3ヶ月間浸して変質させ、その化学組成及び鉱物組成の変化について検討を行っている。変質した岩石はその色彩と状態変化から外部から内部に向かってA~Dの4つの変化帯に区分されている。これらの化学組成は SiO_2 を基準とした場合に、 Al_2O_3 , CaO , Na_2O は著しく減少し、 FeO , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , MnO は幾分減少しているのに対して、 H_2O , TiO_2 は増加している。また顕微鏡による各帯の構成鉱物の観察結果では、A帯の大部分は蛋白石により構成されているのに対して、B帯では斜長石と石基とは著しく蛋白石化作用をうけているが、輝石類の鉱物は未変質である。またC帯は鏡下では明らかな変質状況は認められないが、若干の変化が生じている可能性がある。D帯は全く変質作用をうけていない新鮮な岩石であることが示されている。これらの結果から、高温・強酸性の温泉水による酸性変質作用では斜長石類が最も早く蛋白石化し、それに続いて石基中の微結晶とガラス質部分が蛋白石化することが示されている。

また、草津白根山南西部に位置する万座空噴で採取された酸性変質岩石中の斜長石斑晶についてEPMAによる線分析を行い、未変質部と変質部の組成を比較した結果を図1に示した。未変質部ではNa, Ca, Alの存在が極めて明瞭に現れているが、変質部ではNa, Caは非常に少なく、Kの存在は明瞭に現れている。

野上・吉田⁸⁾は160℃で強酸性溶液とガラス質岩石を流動系で反応させる実験を行い、岩石中のNa, K, Ca, Mg, Fe, Al及びSiの7成分の溶脱過程について検討している。その中で定義した、7成分間の相対的な溶脱の難易を示す溶脱指数の時間変化を図2に示した。その結果では、Na, Ca, Alの3成分の溶脱指数は1よりも大きく、これらの成分は相対的に急速に溶脱するのに対して、K, Mg, Fe, Siの4成分の溶脱指数は1よりも小さく、これらは緩慢に溶脱することが示されている。更にSiは常に最も溶脱しにくい成分ではなく、K, Mg, Feよりも溶脱しやすい場合もあるが、反応時間が十分に長ければ、天然に見られる現象と同じように、Siだけが残留岩石中に相対的に濃縮されることが示されている。この実験で用いた岩石は1986年の伊豆大島噴火に伴って外輪山外側から噴出したガラス質玄武岩質安山岩(LC-1; 表1)で、斑晶量は2%以下であるにもかかわらず、各成分の溶脱過程は複輝石安山岩を用いた湊ら³⁾の実験で得られた酸性変質作用に伴う残留岩石の化学組成の変化や、酸性変質作用を受けた斜長石の元素分布とはほぼ一致している。

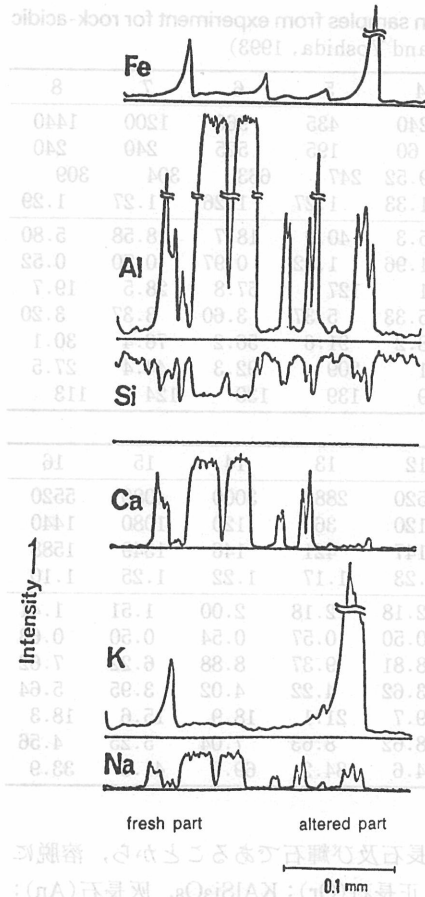


Fig. 1 Line profile with EPMA of altered part and non-altered part in plagioclase which was a phenocryst in the rock altered under acidic conditions
EPMA: JOEL 733 Voltage: 15kV
PCD current: 2×10^{-8} A Beam: $20 \mu\text{m}$

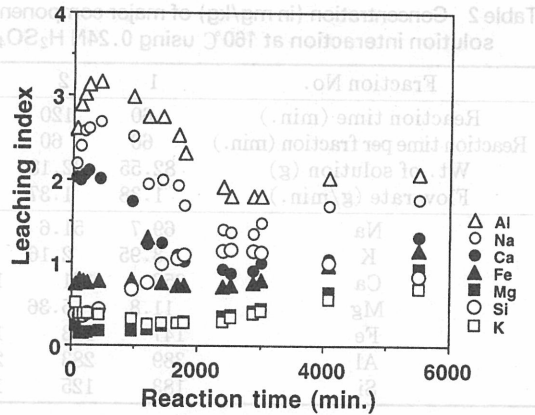


Fig. 2 Leaching indices of Na, K, Ca, Mg, Fe, Al and Si, which indicate relative ease of leaching for the seven components, plotted against reaction time (Nogami and Yoshida, 1993)

Table 1 Composition (wt. %) of 45-74 μm fraction of sample used as starting material and LC-1 lava from Izu-Oshima (Nogami and Yoshida, 1993)

	starting material	LC-1*
SiO ₂	54.64	54.15
TiO ₂	1.26	1.24
Al ₂ O ₃	14.43	14.56
FeO**	13.20	14.09
CaO	9.08	9.02
MaO	4.15	4.07
MnO	0.22	0.20
Na ₂ O	2.21	2.05
K ₂ O	0.48	0.47
P ₂ O ₅	0.10	0.10
Total	99.77	99.95

Analyses by X-Ray Fluorescence

*: Data from Fujii et al. (1988)

** : Total iron as FeO

3. 溶脱成分と溶脱標準鉱物

造岩鉱物間で酸性変質作用に対する耐性に差があることから、酸性溶液と反応して岩石から溶出した成分と、岩石中の鉱物との間に密接な関係があると考えられ、鉱物単位での溶脱実験が行われている⁹⁾¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾。しかし、火山岩の場合にはガラス質の部分が多く、鉱物単位での溶解実験の結果を加え合わせるだけでは各成分の溶脱過程を明らかにすることは困難である。

表2に示した野上・吉田⁹⁾の実験結果から、各フラクションにおけるNa, K, Ca, Mg, Fe, Alの6成分の溶脱量について成分間の相関を求めた(図3)。Na, K, CaはAlと強い相関があるが、Mg, FeはAlと相関がないことが明らかであり、ガラス質の部分にも長石や輝石の様な鉱物に相当する構造単位が存在し、それらから各成分が溶脱している可能性がうかがわれる。岩石の化学組成と鉱物組成の間の関係を示すのにNORM分類によって化学組成を標準鉱物に換算することが

Table 2 Concentration (in mg/kg) of major components in solution samples from experiment for rock-acidic solution interaction at 160°C using 0.24N H₂SO₄ (Nogami and Yoshida, 1993)

Fraction No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Reaction time (min.)	60	120	180	240	435	960	1200	1440
Reaction time per fraction (min.)	60	60	60	60	195	525	240	240
Wt. of solution (g)	82.55	82.18	80.48	79.52	247	663	304	309
Flow rate (g/min.)	1.38	1.37	1.34	1.33	1.27	1.26	1.27	1.29
Na	69.7	51.6	50.0	45.3	40.9	18.7	8.58	5.80
K	3.95	2.16	2.08	1.96	1.82	0.97	0.70	0.52
Ca	256	171	161	151	127	57.8	28.5	19.7
Mg	11.8	5.36	5.32	5.33	5.37	3.60	3.37	3.20
Fe	147	113	105	98.2	91.6	56.2	76.4	30.1
Al	389	283	263	241	209	92.3	44.4	27.5
Si	183	125	126	129	139	130	124	113

Fraction No.	9	10	11	12	13	14	15	16
Reaction time (min.)	1680	1800	2400	2520	2880	3000	4080	5520
Reaction time per fraction (min.)	240	120	600	120	360	120	1080	1440
Wt. of solution (g)	295	151	751	147	421	146	1349	1588
Flow rate (g/min.)	1.23	1.26	1.25	1.23	1.17	1.22	1.25	1.10
Na	5.22	4.16	2.44	2.18	2.18	2.00	1.51	1.41
K	0.56	0.52	0.41	0.50	0.57	0.54	0.50	0.63
Ca	17.2	15.0	9.80	8.81	9.37	8.88	6.22	7.62
Mg	3.65	3.93	3.41	3.62	4.22	4.02	3.95	5.64
Fe	29.6	27.8	20.0	19.7	21.1	18.9	15.6	18.3
Al	22.8	18.2	10.5	8.62	8.63	7.04	5.25	4.56
Si	118	117	88.1	84.6	84.2	69.9	41.3	33.9

ある。この概念を利用して、火山岩の代表的造岩鉱物は斜長石及び輝石であることから、溶脱に関与する標準鉱物として長石族の曹長石(Ab): NaAlSi₃O₈, 正長石(Or): KAlSi₃O₈, 灰長石(An): CaAl₂Si₂O₈の3端成分鉱物, 輝石族の透輝石(Di): CaMgSi₂O₆, 灰鉄輝石(Hb): CaFeSi₂O₆, 頑火輝石(En): MgSiO₃, 鉄珪石(Fs): FeSiO₃の4端成分鉱物の合計7鉱物に相当する構造単位から各成分が溶脱したと仮定して, NORM計算に準じてSi以外の6成分の溶脱量を鉱物単位で割り振った。ここで, Siの一部は他の6成分と同様に溶脱するが, 大部分は岩石中に残留するものと考えられるため, この計算から除いている(APPENDIX)。

フラクション毎に7鉱物のモル%を求め, それらの時間変化を図4に示した。この計算によると, 反応開始直後にはAb: 25.5%, An: 47.7%であるのに対して, Di: 5.3%, Hb: 1.0%, En: 3.1%, Fs: 16.8%となっており, 長石族鉱物のうち曹長石成分と灰長石成分の溶解が急速に起こっている。反応時間の経過に伴って曹長石成分と灰長石成分の割合は減少の一途をたどるのに対して, 正長石成分, 透輝石成分, 灰鉄輝石成分, 頑火輝石成分の割合は相対的に増加の一途をたどる。鉄珪石成分の割合は反応開始から約2,000分までは上昇しているが, それ以降はほぼ一定となる。また反応開始から1,000分を経過したところで鉄珪石成分の割合が, また約2,400分を経過したところで頑火輝石成分の割合が曹長石成分と灰長石成分の割合よりも高くなる。透輝石成分及び灰鉄輝石成分の割合は実験終了時にはこれらの割合とほぼ等しくなっているが, 正長石成分の割合は終始, 曹長石成分と灰長石成分の割合よりも低くなっている。各成分の溶脱率は, 反応開始から約1,000分が経過した時にはNa, Alが約70%, Caが約53%であり, 約2,400分経過した時にはNa, Alが約80%, Caが約65%である(図5)。これは岩石中に存在している曹長石成分と灰長石成分が相当変質した後で正長石成分と輝石成分からの溶脱が起こることを示しているものと推定される。

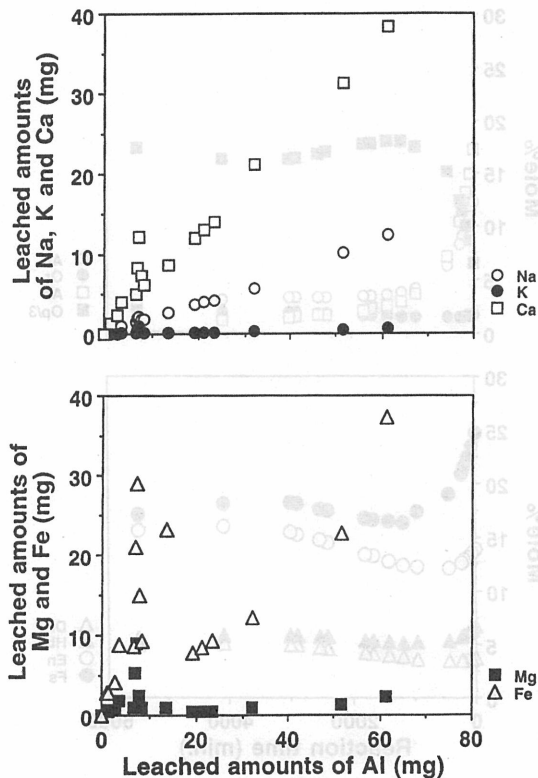


Fig. 3 Relationship among the leached amounts of Na, K, Ca, Mg, Fe and Al. Leached amounts of Na, K, Ca, Mg and Fe plotted against leached amounts of Al

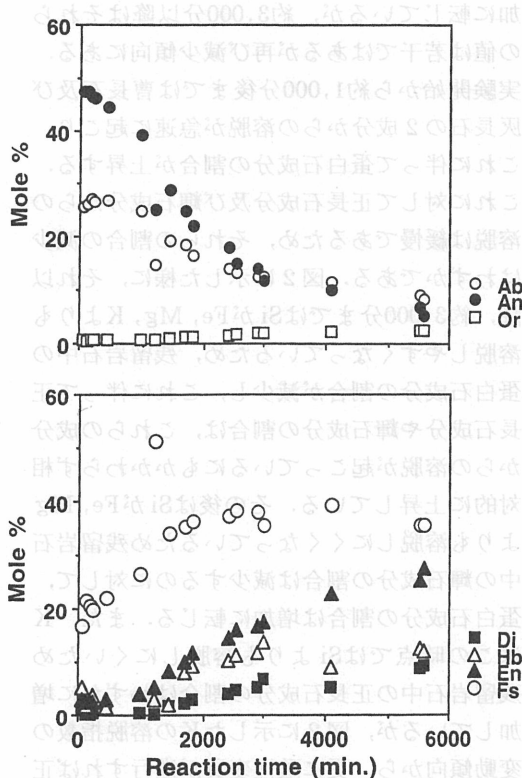


Fig. 4 Proportions of seven standard minerals (in mole %) in the solutions plotted against reaction time

各成分の溶脱に伴って刻々と変化している残留岩石の化学組成を7溶脱標準鉱物に変質によって生成する蛋白石 (Op): $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を加えた8鉱物に換算し、残留岩石の鉱物組成変化を求めた(図6)。残留岩石中の曹長石成分と灰長石成分の割合は反応時間の経過と共に急速に低下し、実験終了時のこれらの成分の割合はそれぞれ2.5%, 0.5%であり、曹長石成分は原岩中の約20%, 灰長石成分は約3%にまで減少している。これらに対して正長石成分の割合は実験開始から約1,000分が経過するまでは急速に上昇している。その後は減少傾向となるが、約3,000分以降は降はずかに増加に転じている。蛋白石成分の割合は実験終了時には50%を超えており、8成分中で最も高くなる。4種類の輝石成分の割合はほとんど同じ変化を示し、実験開始から約1,000分後までは減少している。その後は増

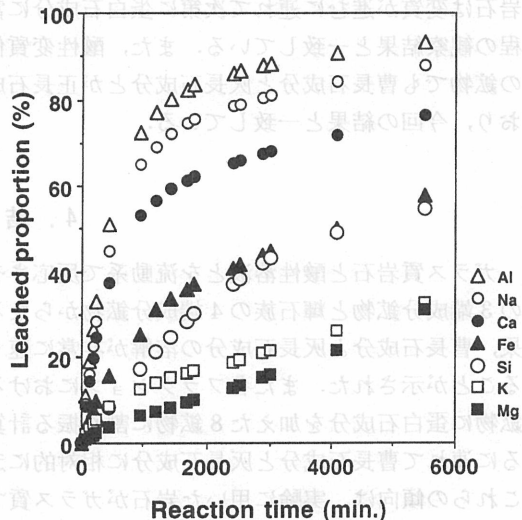


Fig. 5 Change in leached proportions of Na, K, Ca, Mg, Fe, Al and Si vs. reaction time, resulting from leaching of these components from rock under acidic conditions (Nogami and Yoshida, 1993)

加に転じているが、約3,000分以降はそれらの値は若干ではあるが再び減少傾向にある。実験開始から約1,000分後までは曹長石及び灰長石の2成分からの溶脱が急速に起こり、これに伴って蛋白石成分の割合が上昇する。これに対して正長石成分及び輝石成分からの溶脱は緩慢であるため、それらの割合の減少はわずかである。図2に示した様に、それ以降、約3,000分まではSiがFe, Mg, Kよりも溶脱しやすくなっているため、残留岩石中の蛋白石成分の割合が減少し、これに伴って正長石成分や輝石成分の割合は、これらの成分からの溶脱が起こっているにもかかわらず相対的に上昇している。その後はSiがFe, Mgよりも溶脱しにくくなっているため残留岩石中の輝石成分の割合は減少するのに対して、蛋白石成分の割合は増加に転じる。また、Kはこの時点ではSiよりも溶脱しにくいため残留岩石中の正長石成分の割合はわずかに増加しているが、図2に示したKの溶脱指数の変動傾向から、更に酸性変質が進行すれば正長石成分の割合も減少するものと考えられる。

今回の計算結果から得られた、斜長石の変質がかなり進行した後に輝石が変質し、残留岩石は変質が進むに連れて次第に蛋白石成分に富む変質過程は、天然における岩石の酸性変質過程の観察結果と一致している。また、酸性変質作用を受けた斜長石中の元素分布は、同じ長石族の鉱物でも曹長石成分と灰長石成分とが正長石成分よりも速く変質作用を受けることが判明しており、今回の結果と一致している。

4. 結 論

ガラス質岩石と酸性溶液とを流動系で反応させた実験結果を用いて、溶脱した各成分を長石族の3端成分鉱物と輝石族の4端成分鉱物からなる溶脱標準鉱物に割り振る計算を行った。その結果、曹長石成分と灰長石成分の溶解が非常に速く進み、正長石成分と輝石成分の溶解は緩慢であることが示された。また各フラクションにおける残留岩石に対してもその化学成分をこれらの7鉱物に蛋白石成分を加えた8鉱物に割り振る計算を行った。その結果、残留岩石は変質が進行するに連れて曹長石成分と灰長石成分に相対的に乏しくなり、蛋白石成分に富むことが示された。これらの傾向は、実験に用いた岩石がガラス質であるにも拘わらず、温泉水等によって酸性変質作用を受けた岩石の鏡下観察や化学分析の結果、並びにEPMA分析によって示された酸性変質後の斜長石中の元素分布と一致している。

これらの結果は、ガラス質岩石中の各成分の存在状態は無秩序な状態ではなく、すでに長石の様なnetwork silicate状の構造や、輝石の様なchain silicate状の構造が存在していることを示唆

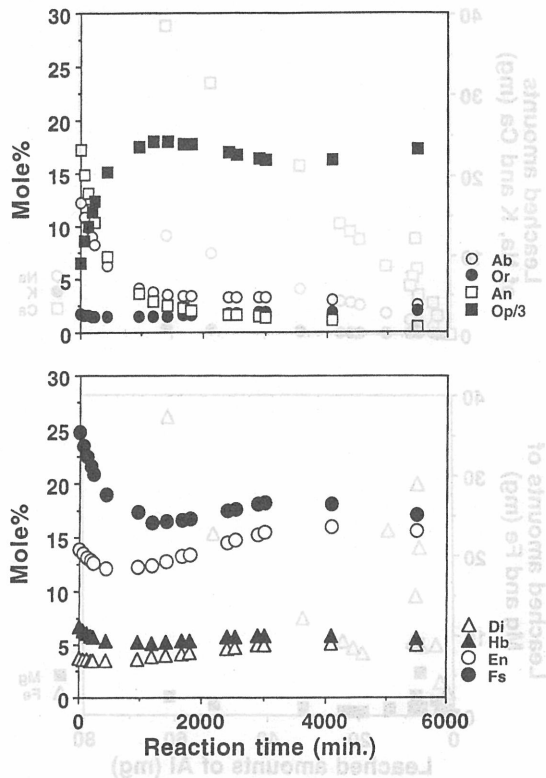


Fig. 6 Change in proportions of seven standard minerals plus opal (in mole%) in the residual rock vs. reaction time

しているものと考えられる。

appendix : 6成分の溶脱量を標準鉱物に割り振る計算方法

- (1) それぞれのフラクションにおける各成分の溶脱量からそれらのモル数を求める。
- (2) Naのsource mineralは曹長石(Ab)だけであるからこれと等モルのAlがAbから溶脱したことになる。従って(1)で求めたAlのモル数からNaのモル数を差し引き、次の計算(3)へ進む。
- (3) Kのsource mineralは正長石(Or)だけである。従って、これと等モルのAlがOrから溶脱したことになる。(2)で残ったAlのモル数からKのモル数を差し引き、次の計算(4)へ進む。
- (4) Caのsource mineralは灰長石(An)と透輝石(Di)と灰鉄輝石(Hb)であり、(3)で残ったAlのsource mineralはAnだけである。従って残っているAlの半分のモル数のCaがAnから溶脱したことになる。(1)で求めたCaのモル数から(3)で残ったAlの半分のモル数を差し引き、残ったCaのsource mineralはDiとHbである。
- (5) Mgのsource mineralはDi、頑火輝石(En)であり、Feのsource mineralはHbと鉄珪石(Fs)である。ここでDiとHbの比は(1)で求めたMgとFeの比に等しいと仮定すると、DiとHbから溶脱したMgとFeとのモル数の合計は(4)で残ったCaのモル数に等しいことから、溶脱したDi及びHbのモル数を求めることができる。
- (6) (5)で残ったMg, Feのsource mineralはそれぞれEn, Fsである。

文 献

- 1) 南 英一, 小坂丈予(1966): 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質現象について. 温泉科学, 17, p.28-35
- 2) 小坂丈予(1968): 火山温泉地域における岩石の変質現象について. 地熱, 17, p.65-79
- 3) 湊 秀雄, 長島弘三, 南 英一(1959): 玉川温泉湯川に浸した岩石の化学的及び鉱物学的変化(その一毒水取入口付近の安山岩). 玉川温泉の総合研究第6集, p.3-7
- 4) 岩崎岩次, 吉池雄蔵, 吉田征子, 大森禎子(1976): 玉川温泉における岩石と温泉水との連続反応による温泉水の濃度変化. 温泉科学, 27, p.1-16
- 5) 小坂丈予(1981): 火山温泉作用による岩石の変質と建造物の被害対策. 近藤連一先生追悼論文集, p.165-183
- 6) Kamiya, H. (1960): Leaching of andesite in acid media. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, p.1731-1736
- 7) 千葉 茂(1962): 希硫酸による安山岩成分の溶出. 福島大学学芸学部理科報告, 11, p.19-29
- 8) 野上健治, 吉田 稔(1993): 岩石の酸性変質にもなう主要成分の溶脱過程. 日本化学会誌, 3, p.251-258
- 9) Sanemasa, I., Yoshida, M. and Ozawa, T. (1972): The dissolution of olivine in aqueous solutions of inorganic acids. Bull. Chem. Soc. Japan, 45, p.1741-1746
- 10) Sanemasa, I. and Katsura, T. (1973): The dissolution of CaMg (SiO₃)₂ in acid solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 46, p.3416-3422
- 11) Brady, P. and Walther, J.V. (1989): Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, p.2823-2830
- 12) Hellmann, R., Eggleston, C.M., Hochella JR, M.F. and Crerar, D.A. (1990): The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions.

- Geochim. Cosmochim. Acta, 54, p.1267-1281
- 13) Muir, I. J. and Nesbitt, H. W. (1992): Controls on differential leaching of calcium and aluminum from labradorite in dilute electrolyte solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 56, p.3979-3985
- 14) Walther, J. V. and Woodland, A. B. (1993): Experimental determination and interpretation of the solubility of the assemblage microcline, muscovite and quartz in supercritical H₂O. Geochim. Cosmochim. Acta, 57, p.2431-2437
- (1) Kのsource mineralは正長石(Or)だけである。(2) Kのsource mineralは正長石(Or)と角閃石(An)と輝石(Hf)と石英(Qz)の混合物である。(3) Kのsource mineralは正長石(Or)と角閃石(An)と輝石(Hf)と石英(Qz)の混合物である。(4) Caのsource mineralは正長石(Or)と角閃石(An)と輝石(Hf)と石英(Qz)の混合物である。(5) Mgのsource mineralはDi, 輝石(Hf)と角閃石(An)と輝石(Hf)と石英(Qz)の混合物である。(6) Feのsource mineralはDi, 輝石(Hf)と角閃石(An)と輝石(Hf)と石英(Qz)の混合物である。

文 献

1) 南英一, 小坂文子(1966): 本報2, 3の火山温泉地域におけるHalotrichite, Alunogen類の生成と母岩の変質現象について. 温泉科学, 17, p.28-35

2) 小坂文子(1968): 火山温泉地域における岩石の変質現象について. 地熱, 17, p.65-79

3) 藤秀雄, 長島辰三, 南英一(1959): 玉川温泉樹川に侵した岩石の化学的及び鉱物学的変質. 地質学雑誌, 35, p.3-7

4) 岩崎岩次, 吉田健蔵, 吉田征子, 大森清子(1976): 玉川温泉における岩石と温泉水の関係. 温泉科学, 27, p.1-16

5) 小坂文子(1981): 火山温泉作用による岩石の変質と連環物の被害対策. 近畿連一帯地質学論文集, p.165-183

6) Kamiya, H. (1960): Leaching of andesite in acid media. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, p.1731-1736

7) 千葉茂(1962): 希硫酸による安山岩成分の溶出. 福島大学理学部理科報告, 11, p.19-29

8) 野上健治, 吉田 稔(1993): 岩石の酸性変質にともなう主要成分の溶出過程. 日本化学会誌, 3, p.251-258

9) Sanemasa, I., Yoshida, M. and Ozawa, T. (1972): The dissolution of olivine in aqueous solutions of inorganic acids. Bull. Chem. Soc. Japan, 45, p.1741-1746

10) Sanemasa, I. and Katsura, T. (1973): The dissolution of CaMg(SiO₃)₂ in acid solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 46, p.3416-3422

11) Brady, P. and Walther, J. V. (1989): Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, p.2823-2830

12) Hellmann, R., Eggleston, C. M., Hochella Jr., M. P. and Crerar, D. A. (1990): The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions.