

## 草津湯畑で行われた岩石変質実験の結果とその解釈

<sup>1</sup>上智大学理工学部化学科、<sup>2</sup>玉川大学学術研究所

木川田喜一<sup>1</sup>, 井上敦子<sup>1</sup>, 小坂知子<sup>1</sup>, 大井隆夫<sup>1</sup>, 小坂丈子<sup>2</sup>

<sup>1</sup>〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1、<sup>2</sup>〒194-8610 東京都町田市玉川学園 6-1-1

(平成 11 年 12 月 16 日受付、平成 12 年 2 月 16 日受理)

## Rock alteration by Kusatsu-Yubatake hot spring water

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University,

<sup>2</sup>Research Institute, Tamagawa University,

Yoshikazu KIKAWADA<sup>1</sup>, Atsuko INOUE<sup>1</sup>, Tomoko OSSAKA<sup>1</sup>,

Takao OI<sup>1</sup> and Joyo OSSAKA<sup>2</sup>

### Abstract

In a volcanic area, a large amount of geothermal fluid reacts with rocks and soils on the ground surface or subsurface, which lead to the formation of a wide volcanic alteration area. The rock/soil alteration caused by their interaction with acidic geothermal fluids is a very important factor which may produce natural disasters such as landslides and mud flows in volcanic areas. The mechanism of rock alteration by acidic hot spring water is examined by experiments setup in the field.

In the alteration experiments, pieces of volcanic rocks whose chemical compositions and textures had been examined for 10 years in Kusatsu-Yubatake hot spring water near the water vent for 10 years. Chemical and X-ray analyses showed that the degrees of leaching of major elements from the original unaltered rocks were well correlated with the degrees of decomposition of major rock-forming minerals. The process of rock alteration was controlled by chemical and physical stability of the rock-forming minerals in given environments.

The EPMA line profiles for major elements on the cross-section of altered andesitic rock showed a stepwise change in chemical composition between core and fringe parts. This meant that the rock alteration caused by penetration of hot spring water did not advance continuously, but stepwise from the surface of the rock to the inside.

キーワード：岩石変質，地熱流体，火山地域，変質実験，温泉水

Key words: rock alteration, geothermal fluids, volcanic area, alteration experiment, hot spring water.

### 1. はじめに

日本列島は火山列島であり、現在も活動を続ける火山周辺地域では火山性地熱流体が活発に活動している。火山性地熱流体の一部は火山ガスとして地表に放出され、一部は熱水としてその流路における岩石から成分を溶脱させながら温泉水として地表に湧出する。これら地熱流体はその周辺の地盤に大きな変質作用を与え、いわゆる火山荒廃地帯を形成する。例えば、火山ガス噴気地帯においては、

酸性の火山ガスと天水の作用により周囲の岩石が著しく変質し、白色化した変質地帯が形成される。また、温泉水の場合、火山ガスによる場合ほど外観上は明瞭ではないが、その湧出経路における岩石・土壌の変質に加え、湧出後の温泉水の流下・浸透に伴う周辺土壌の変質が広範囲に生じ、大規模な変質地帯が形成される。地熱流体による周辺地質に対する変質作用は、地盤強度の低下を招き、地滑りや崩落等を引き起こす原因のひとつとなる。特に温泉水による変質地帯の場合、その周辺が住民の日常の生活圏となっている場合も多く、地滑りや崩落が発生した場合、被害が人家に及ぶことも考えられる。したがって、温泉水による岩石・土壌変質に関する知見は、火山周辺地域における防災に大きく役立てることができる。

一方、天然において見られる変質現象は、岩石・土壌がこれまでに受けてきた様々な変質作用の積み重ねの結果であり、その産物である変質岩石から過去を遡り、その岩石がこれまでに受けてきた変質作用のひとつひとつを明らかにすることはきわめて困難である。このため、これまでに多くの研究者が実験室、あるいは天然環境下で人工的に変質現象を再現し、実験的に岩石変質機構を解明することを試みている。実験室で行われる人工変質実験は、反応媒体と岩石との反応条件を厳密に制御できるため、変質作用に関する基礎的研究にきわめて有用であり、酸性変質に関しては、これまでに Kamiya *et al.* (1960), Sanemasa *et al.* (1972), 河野ほか(1994), 野上ほか(1994), Nogami *et al.* (1995) などの研究が報告されている。また、実際の温泉水や火山ガスなどに既知の岩石を設置することによって行う天然環境下での半人工変質実験は、天然環境下における変質現象を逐次観察できることから、実際の天然変質現象を理解する上で必要な現実に即した情報を得ることができ、これまでに湊ほか(1959), 今井ほか(1964), 小坂(1968), 岩崎ほか(1976)などの研究成果が報告されている。本研究も、天然環境下において岩石の半人工変質実験を行い、その結果を用いて岩石の酸性変質の詳細を明らかにしようとするものである。

## 2. 実験操作

火山温泉地帯における岩石の酸性変質現象を明らかにすることを目的として、群馬県草津白根火山地域の代表的酸性源泉である草津湯畑において半人工変質実験を行った。草津湯畑源泉は白根山山頂から東方へ約6 km、標高約1,200 mに位置する強酸性温泉である。草津湯畑周辺には、湯川に沿って延長約450 m、幅約200 mの範囲に十数カ所の源泉が存在し、草津温泉源泉群を形成している。草津湯畑源泉はこの中で最も湧出量の多い源泉であり、その湧出量は季節によって変動し、3,500~5,600 dm<sup>3</sup>/min程度である。草津温泉源泉群の近年の湧出状況、水質の変化については小坂ほか(1998)によって報告されている。

### 2. 1 草津湯畑における半人工変質実験

半人工変質実験は、草津湯畑源泉の湧出口付近に未変質の安山岩ならびに玄武岩をそれぞれ一辺約3 cmの立方体に切り出したものを、1984年10月5日から1994年6月18日のほぼ10年間にわたり浸漬することによって行われた。一般に岩石の人工変質実験においては、変質速度を速めるために粒状、あるいは粉末状の岩石試料が用いられることが多い。しかしながら、実際の変質機構においては岩石の組織構造が重要な役割を果たしていることは間違いなく、粉碎された岩石試料を用いた実験では、この組織構造の影響をとらえることはできなくなってしまう。そこで本研究は、粉碎試料の使用は避け、立方体に加工した塊状岩石試料を用い、10年間の長期にわたる実験期間で実施された。

実験に用いた岩石試料は、安山岩試料が群馬県草津白根火山の殺生溶岩(かんらん石紫蘇輝石普通輝石安山岩: 宇都ほか, 1983), 玄武岩試料が東京都伊豆大島三原山の1950~1951年溶岩(普通輝石古銅輝石玄武岩: 一色, 1984)である。実験期間終了後、湯畑より引き上げた岩石試料を実験室に持ち

帰り、各種分析に供した。実験後の岩石試料は実験開始前より角が取れて一回り小さくなり、一辺が2~2.5 cm程度になっていた。

実験を開始した1984年および、実験を終了した1994年における草津湯畑温泉水の化学組成等をTable 1に示した。Table 1より、実験期間中、草津湯畑源泉のpHは、おおよそ1.9から2.0であったとことがわかる。また、実験期間である10年間に、明らかな水温の低下と、溶存成分のなかのナトリウムイオンとカリウムイオンの増加が認められたが、このアルカリ金属イオン濃度の上昇は、白根山山頂から東方へ約3.5 km、標高約1,350 mに位置する万代鉱源泉の温泉水が、湯畑の湧出経路において混入している影響と考えられる(小坂ほか, 1998)。

## 2. 2 分析

実験期間終了後、実験室に持ち帰った岩石試料につき、まず試料を切断して切断面の目視観察を行った。この結果、玄武岩試料においては、中心部(コア)と外縁部(フリンジ)とで明らかな色調の違いが認められ、灰白色の外縁部と黒灰色の内部との間にきわめて明瞭な境界が確認されたが、安山岩試料においてはそのような明瞭な境界は認められず、全体的に灰白色を呈し、脆く、崩れやすくなっていた。そこで玄武岩試料については、その境界の内側および外側と、境界付近の三部分に、安山岩試料については中心部、外縁部とその中間の三部分に分け、それぞれについて粉末X線回折による鉱物種の同定と化学分析を実施した。すなわち、ケイ素に関しては湿式化学分析法による重量法、ナトリウム、カリウムについてはフッ化水素酸分解後に蛍光光度法、その他の元素については同様にフッ化水素酸分解後にICP発光分光分析法を用いて定量を行った。また、変質した安山岩試料ならびに玄武岩試料をダイヤモンドカッターにより二等分し、この切断面を測定面とするEPMA測定用の薄片試料を作製した。この試料を日本電子(株)製電子プローブマイクロアナライザー(JEOL SUPER PROBE 733)を用いて、試料中央部から外縁部にかけての直線上をビーム径30  $\mu$ mで0.5 mmごとに定量分析した。

Table 1. Relevant information on the Kusatsu-Yubatake hot spring water and contents of major dissolved components in mg/dm<sup>3</sup>.

Sampling date	1984/7/29	1994/7/25
Water Temp. (°C)	61.3	55.6
pH	1.89	1.98
Eh/mV	301	252
Content (mg/dm <sup>3</sup> )		
Na <sup>+</sup>	36.0	59.7
K <sup>+</sup>	10.5	23.1
Ca <sup>2+</sup>	73.1	68.4
Mg <sup>2+</sup>	34.0	29.6
Fe <sup>2+</sup>	16.2	15.1
Fe <sup>3+</sup>	0	0
$\Sigma$ Fe	16.4	15.4
Al <sup>3+</sup>	52.4	46.5
Mn <sup>2+</sup>	1.1	1.6
Cl <sup>-</sup>	294	336
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	838	839
Si	96.7	88.8

### 3. 粉末X線回折と組成分析結果の解釈

各変質岩石試料の粉末X線回折結果をFig. 1に、組成分析の結果を未変質の原岩の化学組成とあわせてTable 2に示す。

Table 2. The contents of the major elements as oxides (weight %) in the original and altered rocks.

Component	Andesitic rock				Basaltic rock			
	Original rock	altered rock			Original rock	altered rock		
		Core	Middle	Fringe		Core	Middle	Fringe
SiO <sub>2</sub>	61.49	71.03	82.70	81.40	52.99	55.62	79.18	80.53
TiO <sub>2</sub>	0.82	0.71	0.92	0.99	1.47	1.31	3.11	3.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.09	11.33	6.01	6.43	15.50	13.05	8.49	7.60
Σ FeO	6.17	4.58	2.54	2.60	13.09	12.76	2.68	2.32
MnO	0.09	0.12	0.07	0.07	0.11	0.23	0.05	0.04
MgO	3.00	3.18	1.89	1.89	4.72	4.62	0.51	0.34
CaO	6.05	3.46	0.59	0.53	9.91	8.57	2.02	1.79
Na <sub>2</sub> O	3.39	2.36	1.11	1.12	1.74	1.96	1.08	0.87
K <sub>2</sub> O	1.76	2.33	2.77	3.16	0.34	0.44	0.91	0.88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.09	0.04	0.04	0.13	0.10	0.16	0.16
SO <sub>3</sub>	-	0.82	1.37	1.76	-	1.35	1.80	2.31
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
lg. loss	0.70	3.10	5.79	5.61	0.47	1.40	9.48	10.50

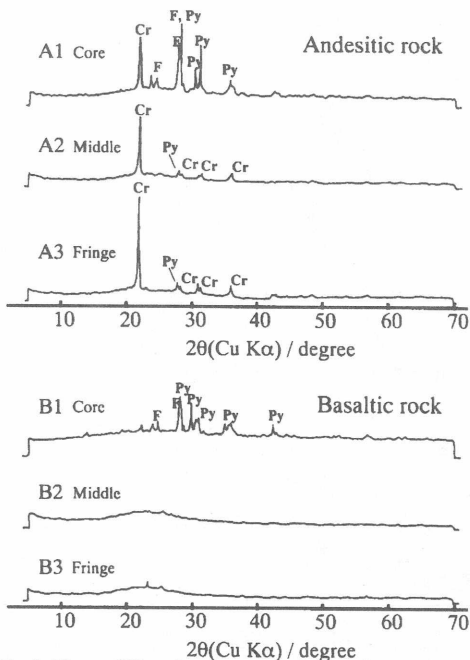


Fig 1. X-ray diffraction patterns of altered rocks in the experiments. A1, A2 and A3 denote core, middle and fringe parts of the andesitic rock, respectively. B1, B2 and B3 represent core, middle and fringe parts of the basaltic rock, respectively. Cr = Cristbalite; F = Feldspar; Py = Pyroxene.

#### 3. 1 変質に伴う造岩鉱物の分解

Fig. 1の粉末X線回折による回折スペクトルを見ると、安山岩試料、玄武岩試料ともに試料中央部に比較して外縁部の変質が大きく進行していることがわかる。安山岩試料の中心部(Fig. 1-A1)では長石、輝石の回折ピークが明瞭に見られるのに対し、外縁部(Fig. 1-A3)においては、クリストバル石のピークとごく微少な輝石のピークのみが観察される。また玄武岩試料の場合、安山岩試料の場合と同様、中心部(Fig. 1-B1)において長石及び輝石の回折ピークが認められたものが、外縁部(Fig. 1-B3)においては全く回折ピークが観察されなくなり、新たにSiO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oで表される蛋白石のハローバンドが認められた。何れの場合も、変質の進行に伴い岩石組織構造の破壊が進み、長石、輝石等の構成鉱物が分解したことを示している。なお、何れの岩石試料においても、中間部の回折パターン(Fig. 1-A2, B2)は外縁部(Fig. 1-A3, B3)ときわめて類似していた。

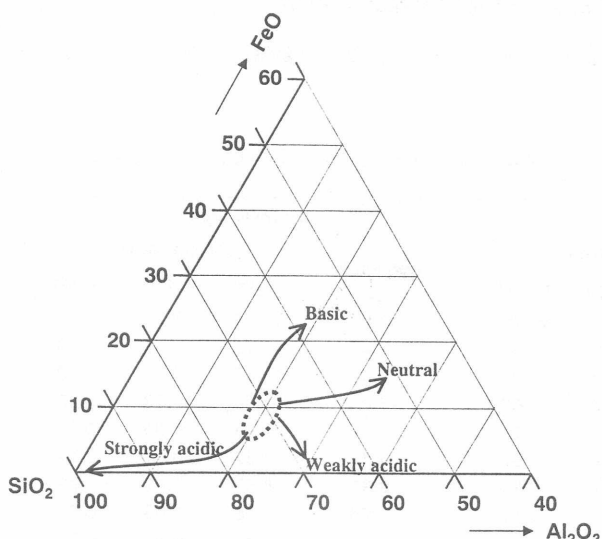


Fig. 2. The directions of changes in chemical composition in  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$  ternary plots of rocks altered under different environments. (Ossaka, 1995)

イ素、チタン、カリウム含有量の増加が観察される。ここで観察されたケイ素、チタン、カリウム含有量の増加は、これらの成分が酸性温泉水によって溶脱されにくいことを示しており、また、本実験の場合、変質残留物に新たな成分元素が付加されるとは考えにくいことから、これらの成分増加は他の成分の溶脱、減少に伴った相対的な見かけ上の増加であると考えられる。

### 3. 3 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$ 三成分図における成分変化の傾向

岩石の変質に伴う変質残留物の化学組成については、酸性変質においては $\text{SiO}_2$ が、中性においては $\text{Al}_2\text{O}_3$ が、アルカリ性においては $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (含む $\text{FeO}$ )がそれぞれ相対的に濃縮することが知られており(小坂, 1995),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ を端成分とする三成分図上においてその組成変化の傾向の違いから明瞭に区別することができる(Fig. 2). そこで本研究における組成分析結果(Table 2)を $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$ の三成分図上にプロットしたものをFig. 3に示す。これより、本研究における変質実験岩石試料は、安山岩試料、玄武岩試料ともにそれぞれの原岩試料のプロット位置から $\text{SiO}_2$ が濃縮する方向への変化を示し、一般的な酸性変質の傾向と一致していることがわかる。また、草津湯畑源泉

### 3. 2 変質に伴う化学組成の変化

Table 2の組成分析結果を見ると、原岩試料と変質実験試料との比較から、安山岩試料の場合、変質実験試料中央部においてもかなり変質が進行していることがわかるのに対し、玄武岩試料の場合には化学組成の大きな差異は認められず、試料内部はそれほど変質を受けていないことがわかる。一方、安山岩試料、玄武岩試料ともに、中央部と外縁部とでは化学組成が明らかに異なり、その変質進行度に差が認められる。ただし、何れの場合も外縁部と中間部との間には明らかな差異は認められず、X線粉末回折の結果と整合的である。化学組成の変化の傾向としては、変質の進行に伴い、アルミニウム、鉄、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム含有量の大幅な減少と、ケ

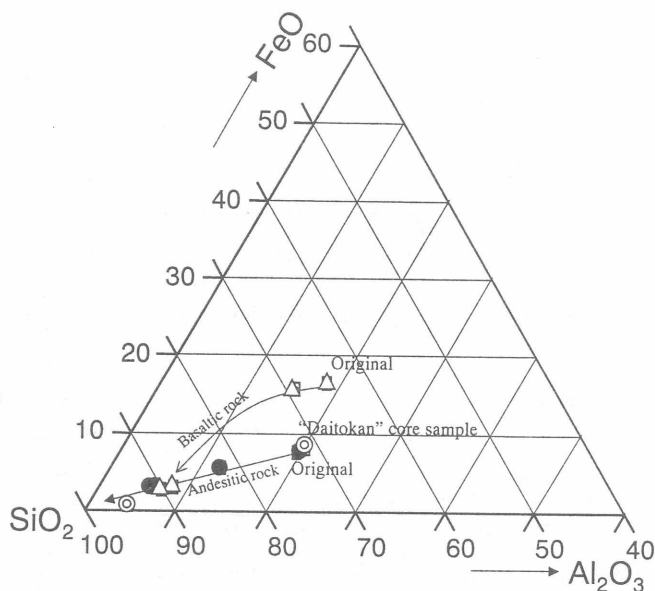


Fig. 3. The  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$  ternary plots of rock samples in the present experiments and in nature. ● andesitic rock, △ basaltic rock, ○ Daitokan sample.

の東100 mに位置する、ホテル大東館の工事現場から1965年に採取された天然変質岩石試料(西の河原凝灰角礫岩:宇都ほか, 1983)の分析値を、同じくFig. 3の三成分図上にプロットした。本岩石試料は草津湯畑源泉と同等の酸性温泉水により変質を受けたと考えられる変朽部と、未変質の原岩部からなっている。変朽部と原岩部との境界は明瞭であり、それぞれのX線粉末回折と組成分析の結果をTables 3, 4に示した。Table 4に見られるとおり、大東館岩石試料原岩部の化学組成は半人工変質実験で用いた安山岩試料(殺生溶岩)とほぼ同等である。大東館変質岩石試料の変朽部はFig. 3上において安山岩変質実験が示す変化の方向を延長した先にプロットされ、今回の半人工変質実験の結果は天然における変質現象と調和的である。

### 3. 4 各元素の実質的溶脱・残留量の見積りとその変化傾向における差異

先に述べたように、変質岩石試料そのものの化学組成は、変質作用による可溶性成分の溶脱に起因する難溶性成分の相対的濃縮をも含んだ結果として示され、実質上の

成分元素の溶脱・残留量をそこから直接的に計り知ることはできない。そこで、岩石の主構成元素であって、酸性環境下においてもっとも溶脱しにくい成分のひとつであるSiO<sub>2</sub>が、変質実験の全過程を通して全く溶脱しなかった(すなわち、原岩と同量のSiO<sub>2</sub>を変質後も保持する)ものと仮定し、その他の成分をSiO<sub>2</sub>を基準に再計算することによって、実質的な各成分元素の溶脱・残留量を見積もった。この計算によって得られた変質実験岩石試料のSiO<sub>2</sub>を基準に換算した化学組成をTable 5に示す。次に、この値を用い、基準としたケイ素、ならびに含有量の小さいマンガン、リンを除いた7元素について、変質実験岩石試料の原岩に対する残留率を求め、その変化の様子をFigs. 4a, bに示した。

Figs. 4a, bを見ると、チタン、カリウムの2元素とその他の元素とでは、安山岩試料、玄武岩試料ともに残留率の変化方向が異なっており、チタン、カリウムは明らかに残留傾向を、その他の元素は溶脱傾向を示している。チタンの耐酸性の強さは良く知られているが、ここではカリウムがチタンよりもさらに強い残留傾向を示す結果となった。カリウムはナトリウム、およびカルシウムの一部とともに岩石中で長石族の鉱物を構成していると考えられるが、このカリウムの残留傾向は、ナトリウムやカルシウムが示す大きな溶脱傾向とは対照的である。これは同じ長石族の鉱物であっても、正長石と曹長石、灰長石とでは酸に対する反応性が大きく異なることを示しており、野上ほか(1994)によるガラス質流紋岩の酸性変質実験における長石成分の溶脱順と一致する。次に、溶脱傾向にある元素同士を比較すると、外縁部におけるアルミニウム、ナトリウム、カルシウムの各元素の残留率は、安山岩試料と玄武岩試料とで最終的にはほぼ同じ値をとっており、これらの元素から構成される斜長石の溶脱程度がほぼ等しいことを示唆している。一方、鉄とマグネシウムの溶脱率は安山岩試料と玄武

Table 3. Minerals identified by X-ray diffractometry for the Daitokan rock sample.

Mineral	Core	Fringe
Cristobalite	+++	+++
Tridymite	++	++
Feldspar	++	none
Pyroxene	+	none

"\*Relative intensities of peaks assigned to each mineral are shown by the number of "+" marks."

Table 4. The contents of the major elements as oxides (weight %) in the Daitokan rock samples.

Component	Core	Fringe
SiO <sub>2</sub>	59.94	90.88
TiO <sub>2</sub>	0.83	3.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.38	4.66
Σ FeO	6.43	0.37
MnO	0.12	0.00
MgO	3.53	0.02
CaO	7.08	0.10
Na <sub>2</sub> O	2.90	0.19
K <sub>2</sub> O	1.69	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.05
TOTAL	100.00	100.00

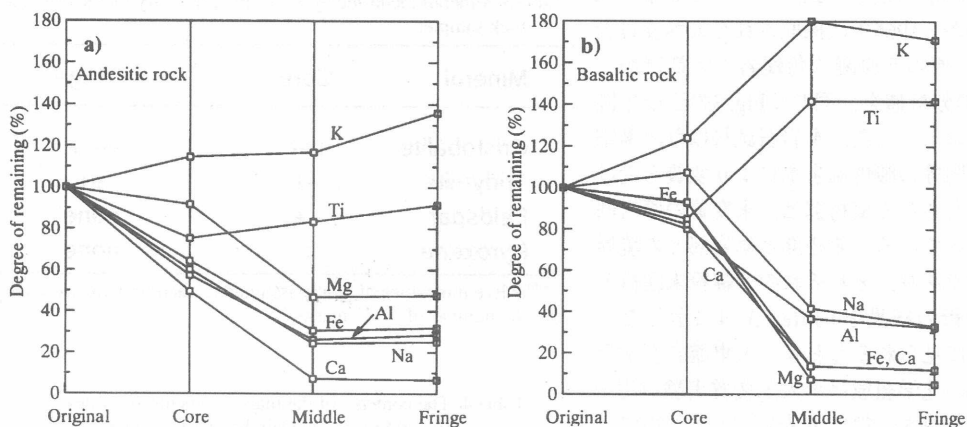


Fig. 4. Degrees of remaining (%) of seven elements (a) in the andesitic rock sample and (b) in the basaltic rock sample.

Table 5. The contents of the major elements as oxides (weight %) in the original and altered rocks. For the calculation of altered rocks,  $\text{SiO}_2$  is assumed to be constant during the experiments.

Component	Andesitic rock				Basaltic rock			
	Original rock	altered rock			Original rock	altered rock		
		Core	Middle	Fringe		Core	Middle	Fringe
$\text{SiO}_2$	61.49	61.49	61.49	61.49	52.99	52.99	52.99	52.99
$\text{TiO}_2$	0.82	0.62	0.68	0.75	1.47	1.25	2.08	2.08
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17.09	9.80	4.47	4.86	15.50	12.43	5.68	5.00
$\Sigma \text{FeO}$	6.17	3.97	1.89	1.96	13.09	12.16	1.79	1.53
$\text{MnO}$	0.09	0.10	0.05	0.06	0.11	0.22	0.03	0.03
$\text{MgO}$	3.00	2.75	1.40	1.42	4.72	4.40	0.34	0.22
$\text{CaO}$	6.05	3.00	0.44	0.40	9.91	8.16	1.35	1.18
$\text{Na}_2\text{O}$	3.39	2.04	0.82	0.85	1.74	1.87	0.72	0.57
$\text{K}_2\text{O}$	1.76	2.02	2.06	2.39	0.34	0.42	0.61	0.58
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.14	0.08	0.03	0.03	0.13	0.09	0.11	0.10
$\text{SO}_3$	-	0.71	1.02	1.33	-	1.28	1.20	1.52
TOTAL	100.00	86.56	74.36	75.54	100.00	95.27	66.92	65.80

岩試料とで異っており、これらの元素から構成される輝石類の溶脱程度が異なることを示している。鉄、マグネシウムともに玄武岩の方が低い残留率を示し、安山岩試料に比較して輝石類の分解・溶脱がより進行していると考えられる。このような安山岩試料と玄武岩試料との違いは、安山岩と玄武岩との違いにではなく、鉱物組成と組織の違いに起因していると考えられる。

#### 4. EPMAによりとらえた元素の溶脱挙動

岩石試料の変質は試料外縁部から始まり、徐々に内部へと進行していく。そこで、岩石試料内部への変質進行の様子をより詳細にとらえるため、変質実験試料の切断面を用意し、試料中央部から外縁部にかけての電子線マイクロアナライザー(EPMA)による分析を実施した。

##### 4. 1 点分析により得られた化学組成と元素同士の相関性

EPMAによる分析結果をFigs. 5a, bに示す。Fig.5aに示される安山岩の定量結果を見てみると、明らかに中央部から外縁部までSiO<sub>2</sub>以外の成分がほとんど溶脱されていることがわかる。位置AはSiO<sub>2</sub>が特異的に少なく、また、TiO<sub>2</sub>がきわめて高濃度で、かつFeOも比較的高濃度に存在していることから、この位置にはチタン鉄鉱が存在しているものと考えられる。点Cならびに点Lは、それぞれ、鉄-マグネシウム-ケイ素、鉄-マグネシウム-カルシウム-ケイ素から成る輝石の存在を示している。全般的に鉄とマグネシウムの存在割合の動きは良い一致を示しており、輝石の存在量に対応していると考えられる。また、点Lより中央部側ではアルミニウム、カルシウム、ナトリウム、カリウムの4元素、外縁部側ではアルミニウム、ナトリウム、カリウムの3元素の存在割合が連動しており、こちらは長石の存在量に対応しているものと考えられる。

Fig. 5bの玄武岩の場合も、鉄とマグネシウム、およびアルミニウム、カルシウム、ナトリウムの存在量の動きが連動しており、それぞれ輝石成分と長石成分の存在量に対応していると考えられる。

EPMAによる点分析の結果を総合すると、各成分元素の動きは輝石と長石の二つの主要鉱物の存在量に対応していると考えられる。この二つの鉱物は、粉末X線回折の結果によれば、変質実験試料中央部には明瞭な回折ピークの存在が認められるものの、試料中間部および外縁部においては、安山岩試料に輝石のピークがごく僅かに認められるだけであり、変質進行部にはほとんどその存在を認めることができない。しかしながらEPMAによって得られた定量分析結果は、試料外縁部においても輝石、あるいは長石を構成する元素グループごとに強い相関性を示しており、変質の進行により岩石の組織構造が破壊されてもなお、各鉱物の構成元素ごとに強く影響しあって挙動をとみにしていることを示している。すなわち、変質により岩石組織の分解が進行しても、いくらかの鉱物的構造は保持され続けているものと考えられる。

##### 4. 2 変質の岩石内部への進行と変質境界面の

安山岩試料について、先にEPMAによる点分析を実施したのと同じ直線上を、同じくEPMAにより線分析することにより、主要9元素について、試料中央部から外縁部にかけてのラインプロファイルを得た。得られた

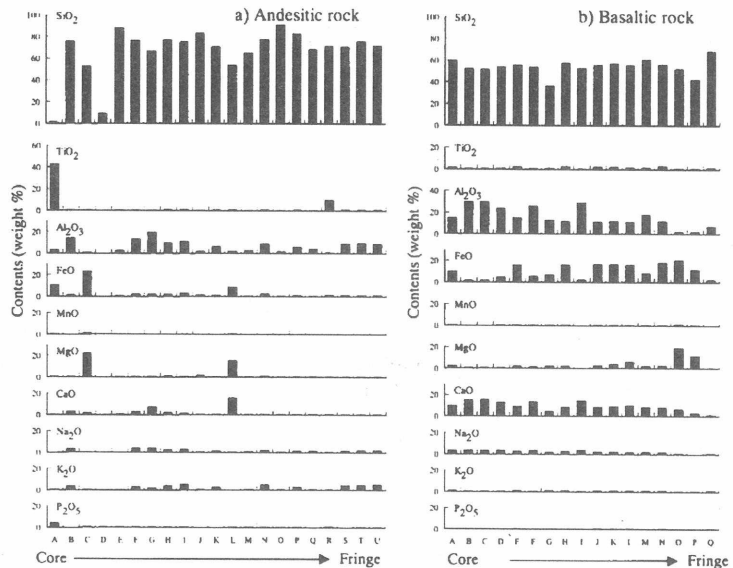


Fig.5. The chemical compositions determined by EPMA analysis (a) for the altered andesitic rock and (b) for the altered basaltic rock. EPMA: JOEL 733, voltage: 15 kV, PCD current: 2x10<sup>-8</sup>, beam: 30 μm. Data reduction was based upon the method of Bence and Albee(1968) and the alpha factors of Nakamura and Kushiro(1970).



結果をFig. 6に示す。

ラインプロファイルには、試料中央部から外縁部にかけての各元素の存在量の変化が強度の変化として示される。Fig. 6には先の点分析と同様、輝石と長石の化学組成に対応する元素の挙動にそれぞれ相関性が認められ、鉄、マグネシウムの2元素と、アルミニウム、ナトリウム、カリウムの3元素のプロファイルパターンはそれぞれ一致する。また、カルシウムは輝石にも長石にも含まれ、全般的にはアルミニウム、ナトリウム等と同じような挙動をとりながらも、いくつかの鋭いピークの位置は鉄、マグネシウムのものにも一致し、両鉱物を合わせたような動きを見せている。

Fig. 6を見ると、各成分の溶脱は試料中心部から外縁部に向かって徐々に進むのではなく、ある特定の位置で急激に進行することがわかる。例えば、アルミニウム、ナトリウムの強度レベルは、Fig. 6中に示した①の位置で小さい段差を生じ、その両側ではそれぞれ異なる強度レベルで一定となっている。同じくカルシウムにおいても①の位置を境に試料外縁部側では突如として強度がベースライン近くまで減少してしまっている。これはアルミニウム、カルシウム、ナトリウムからなる斜長石の分解・溶脱程度が、①の位置で不連続である

ことを示しており、試料外縁部から内部へ向かっての変質の進行は連続的ではなく段階的に進行し、ある変質段階から異なる段階への遷移に伴う、化学組成の不連続面が存在することを示唆している。ここでの不連続面は、試料切断面の目視観察の際に玄武岩試料に認められた、異なる色調の境界に相当するものと思われる。このような境界面は、小坂(1973)による秋田県玉川温泉における半人工変質実験においても観察されている。この不連続面の生成原因は、おそらくは岩石試料内部に浸透した温泉水のpHの上昇であると考えられる。岩石試料に接した酸性温泉水は、岩石試料外縁部よりゆっくりと試料内部へと浸透するが、その浸透過程における岩石成分との反応により中和作用を受け、そのpHは徐々に高くなる。それぞれの鉱物には分解・溶脱に至るための水素イオン濃度にしきい値が存在するため、浸透する温泉水がその値を超えない限りそれより内部の鉱物には酸性変質作用が及ばず、これを境にその両側における変質傾向が異なったものになると考えられる。

一方、輝石成分の存在を示す鉄とマグネシウムの場合、Fig. 6中の②位置付近より中央部側では相当量の存在が確認されるが、これより外縁部側ではかなり溶脱が進行していることがわかる。したがって、②位置付近に輝石の変質境界面が存在しており、この位置は斜長石の変質境界面である①位置よりも外縁部側に位置していることから、輝石の酸性温泉水に対する抵抗力は斜長石よりも強いと考えられる。

#### 4. 3 長石成分の残留と明礬石の生成

Fig. 6における境界面①の両側でのアルミニウム、カルシウム、ナトリウム、カリウムの強度レベルの差は、組成分析の結果から示された各元素の残留率(Figs. 4a, b)の大小関係と一致しており、カルシ

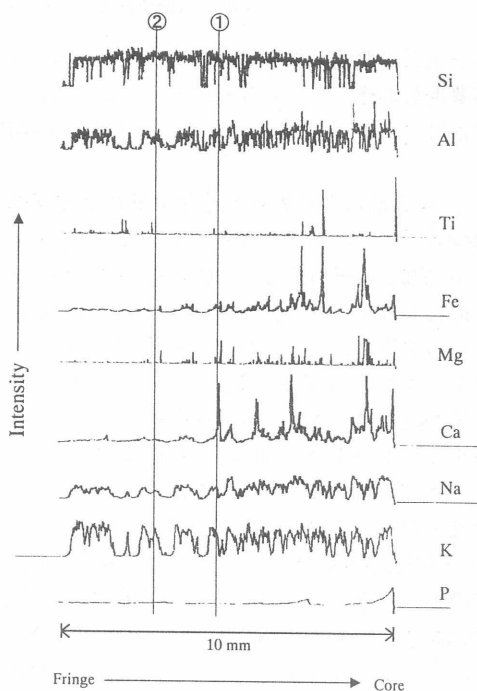


Fig. 6. The EPMA line profiles of nine elements for the altered andesitic rock. EPMA: JOEL 733, voltage: 15 kV, PCD current:  $2 \times 10^{-8}$ , beam:  $30 \mu\text{m}$ .

ウムが変質境界面の外側でかなり大きく溶脱するのに対し、アルミニウムとナトリウムは比較的残留し、カリウムに至っては全く強度レベルの低下が認められない。このように元素ごとに挙動が異なる一方で、位置Aより外縁部側におけるアルミニウム、ナトリウム、カリウムのプロファイルはきわめて類似しており、これらの元素が変質後も共存していることを示している。このことは、試料外縁部にアルカリ長石が相当量残留していると思なすことも可能であるが、粉末X線回折における長石の回折ピークは外縁部では消滅している。したがって、変質作用によるアルカリ長石類の分解と同時に、その構成元素が新たな化学的安定状態をとり、これが変質岩石中に残留していると考えの方がもっともらしいと思われる。今井ほか(1964)は、安山岩質岩石を酸性温泉水あるいは酸性噴気孔ガス中で変質させ、鏡下において明礬石が孔隙や割れ目に沿って生成していることを報告しているが、この際、粉末X線回折では明礬石の回折ピークは認められていない。明礬石は硫酸、あるいは硫黄の関与する変質環境下ではごく普通に見いだされる二次鉱物である。したがって、本研究における変質試料においても明礬石が生成している可能性は十分に考えられる。明礬石は $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ で示され、カリウムの一部はナトリウムで置き換えられることから、明礬石の生成が安山岩試料外縁部におけるアルミニウム、ナトリウム、カリウムの残留に寄与している可能性が高い。小坂(1961)は、火山ガス噴気孔周辺における火山灰層の変朽現象において、明礬石の生成が一般には易溶性と考えられるナトリウム、カリウムの溶脱を妨げていることを指摘している。

## 5. まとめ

強酸性温泉水である草津湯畑源泉において、安山岩質岩石および玄武岩質岩石を用いることにより10年間にわたる半人工変質実験を実施した。この結果、酸性温泉水による変質に伴う岩石の組成変化は、造岩鉱物である長石族鉱物および輝石族鉱物の鉱物組成変化に対応しており、岩石の変質進行過程は、構成鉱物の化学的・物理的安定性に支配されることが確認された。また、粉末X線回折ならびにEPMA分析の結果により、分解した鉱物の構成元素は、溶脱すると同時に一部は再び二次鉱物、あるいはそれに準ずる化学的安定状態を形成し、変質岩石中になお固定、残留することが示唆された。

さらに、変質岩石試料の外縁部から内部にかけての化学組成の変化は連続的ではなく、化学組成が不連続となる変質境界面の存在が確認された。この境界面は、岩石試料内部への浸透に伴って中和の進む温泉水が、ある鉱物を分解させるに足る酸性度を保持し得る最前端部であると理解できる。

## 6. 謝辞

本研究を行うにあたり、東京工業大学草津白根火山観測所の大場武助教授には、ICP発光分光分析装置の利用に際し多くの便宜を図っていただいた。また、岡山大学の柴田次夫教授にはEPMAの利用に際し多くの便宜を図っていただいた。ここに深く感謝いたします。

## 文献

- 一色直記(1984)：大島地域の地質，地域地質研究報告(5万分の1地質図幅)，地質調査所  
今井直哉，大塚良平，堤貞夫(1964)：硫黄孔ガスおよび温泉水による安山岩質岩石の変質について，早稲田大学理工学研究所報告第26輯，42-51。  
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(1)，1-16。  
宇都浩三，早川由紀夫，荒牧重雄，小坂丈予(1983)：草津白根火山地質図，地質調査所

- 小坂丈予(1961):焼岳火山の噴気孔周辺における変朽現象について, 火山, 第2集, 5(3), 145-153.
- 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, 65-79.
- 小坂丈予(1973):強酸性条件下における岩石の変質と水質, 施工技術, 6(7), 45-51
- 小坂丈予(1995):岩石の変質と温泉の化学成分, 温泉科学, 45(3), 159-167.
- 小坂丈予, 小坂知子, 平林順一, 大井隆夫, 大場武, 野上健治, 木川田喜一, 飛田典子(1998):万代  
鉾温泉の湧出に伴う草津湯畑源泉群の水質変化について, 温泉科学, 47(4), 166-178.
- 河野元治, 富田克利(1994):低温水熱反応による黒曜石からの粘土鉱物の生成(その2), 粘土科学,  
34(1), 48-58.
- 野上健治, 吉田稔, 星加康昭, 小坂丈予(1994):岩石の酸性変質過程における造岩鉱物の溶脱挙動,  
温泉科学, 44(4), 209-216.
- 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, 玉川温泉  
の総合研究第6集, 3-7.
- Bence, A.E. and Albee, A.L. (1968):Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and  
oxides. *J. Geol.*, 76, 382-403.
- Kamiya, H. (1960):Leaching of Andesite in Acidic Media. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33, 1731-1736.
- Nakamura, Y. and Kushiro, I. (1970):Compositional relations of coexisting orthopyroxene, pigeonite and augite  
in a tholeiitic andesite from Hakone volcano. *Cont. Min. Petrol.*, 26, 265-275.
- Nogami, K. and Yoshida, M. (1995):Leaching rate of rock-forming components through acidic alteration. *J.  
Volcanol. Geotherm. Res.*, 65, 41-49.
- Sanemasa, I., Yoshida, M. and Ozawa, T. (1972):The Dissolution of Olivine in Aqueous Solutions of Inorganic  
Acids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 1741-1746.