



原 著

火山ガラス-酸性泉系相互作用に関する実験的研究

小林祥一^{1)*}, 水口まりや¹⁾, 一安采子¹⁾, 北岡豪一¹⁾, 猶原 順²⁾

(平成 30 年 4 月 21 日受付, 平成 30 年 6 月 18 日受理)

Experimental Study on Interaction between Volcanic Glass—Acidic Spring Water

Shoichi KOBAYASHI^{1)*}, Mariya MIZUGUCHI¹⁾, Ayako ICHIYASU¹⁾,
Koichi KITAOKA¹⁾ and Jun NAOHARA²⁾

Abstract

In order to appreciate the effect of interaction between volcanic glass and acidic hot spring water, artificial chemical weathering of obsidian from the Wada-toge pass has been simulated chemically and mineralogically using an improved Soxhlet extraction apparatus with HCl, HNO₃ and H₂SO₄ solutions at pH 2 and 4, CO₂ saturated water, and distilled water at 50°C for a different period of time up to 2 years.

The SEM images of weathered obsidian surface showed dissolution traces like etch-pit formed on the surface. (Mg + Fe)/(Si + Al) and (Na + Ca + K)/(Al + Si) molar ratios for altered obsidian surface decreased with the increasing duration. Halloysite, and interstratified mica clay mineral/smectite and interstratified chlorite/smectite were observed as altered products by pH 2 HCl and pH 4 HNO₃, respectively. In chemistry of the leached sample solutions by reaction with acidic solutions, Mg, Ti, Fe, Zn, Cu and Sr were easy to dissolve, but Si, Na, K, Zr, Rb and Y were not so. From the comparison of the amount of each element in the obsidian with the amount of each leached element in the sample solution, it was shown that elements except Al, Na, K, Ca, Mn, Rb and Zr are selectively dissolved. That is, even amorphous obsidian showed no stoichiometric dissolution due to the difference in bonding strength with the oxygen of the vitrifiable element in the volcanic glass. The REE except La and Eu showed a tendency to be stoichiometrically dissolved when the pH of the acid solutions was 2 lower than 4. K among the LILE classified as incompatible elements which are likely to move due to alteration are hard to move, but Ti of the HFSE element tends to move easily.

Key words : volcanic glass, acidic spring, carbonated spring, hydrothermal alteration, artificial weathering

¹⁾ 岡山理科大学理学部 〒700-0005 岡山市北区理大町 1-1. ¹⁾ Faculty of Science, Okayama University of science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan. *Corresponding author : E-mail kobayashi@das.ous.ac.jp, TEL & FAX : 086-256-9704.

²⁾ 岡山理科大学工学部 〒700-0005 岡山市北区理大町 1-1. ²⁾ Faculty of Engineering, Okayama University of science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan.

要 旨

酸性泉と火山ガラスとの相互作用について、開放形に改良したソックスレー抽出器を用い、pH 2 および 4 の塩酸、硝酸、硫酸、および CO₂ 飽和水、蒸留水を用いて、50°C で約 2 年間、長野県和田峠産黒曜岩を対象に人工風化実験を行い、反応後の試料溶液および岩石表面の化学的検討、二次鉱物の検討を行った。3 種酸溶液および CO₂ 飽和水との反応で黒曜岩表面には、溶脱による窪みや不規則な割れ目がみられた。変質した岩石表面の (Mg+Fe)/(Si+Al) および (Na+K+Ca)/(Si+Al) のモル比は、実験日数の増加に伴って減少した。岩石表面の二次鉱物として pH 2 塩酸溶液でハロイサイトが、pH 4 硝酸溶液で雲母粘土鉱物/スメクタイトおよび緑泥石/スメクタイトの各混合層鉱物が認められた。溶脱した各元素量と新鮮な黒曜岩中の各元素量との関係は、pH 2 および 4 の 3 種酸溶液で Mg, Ti, Fe, Zn, Cu, Sr は溶脱しやすく、Si, Na, K, Zr, Rb, Y は溶脱しにくいことを示した。岩石中の全元素量に対する各元素量と、溶脱した全元素量に対する各元素量との関係は Al, Na, K, Ca, Mn, Rb, Zr 以外は選択的溶脱を、また REE は La, Eu 以外は強酸で化学量論的溶脱の傾向を示した。風化変質作用で移動しやすいとされる不適合元素 LILE の K は溶脱しにくく、逆に移動しにくいとされる HFSE の Ti は溶脱しやすい結果が得られた。

キーワード：火山ガラス、酸性泉、炭酸泉、熱水変質、人工風化実験

1. はじめに

地熱地帯では、岩石鉱物が常に熱水による変質作用を受けている。火山性の熱水は、マグマ活動に伴って火山岩が生成したのち、マグマに発する熱と揮発性の物質（二酸化炭素、硫化水素、塩酸など）が地下水に混合することによって形成され、強い酸性を伴う場合が多い。また、地熱地帯の周辺には炭酸性の熱水も生成される。酸性熱水は、岩石に中和されて食塩型などの中性熱水になる。火山周辺にはこのような種々の熱水が形成され、それらが相互に混ざる、あるいは地下水と混ざり、さまざまな泉質の温泉水が形成される。一方、火山岩の石基部分や、凝灰岩や火山灰は火山ガラスが主な構成物質であることから、火山ガラスと温泉水の反応が温泉水の泉質に影響を与えていると考えられる。

これまで、岩石と温泉水との相互作用に関係した研究は広く行われている。例えば、木川田他 (2000) は酸性泉として知られる草津湯畑で玄武岩、安山岩の半人工変質実験を行い、岩石の化学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に対応し、岩石の変質進行過程は構成鉱物の物理化学的安定性に支配されることを明らかにしている。また真田他 (2008) は別府温泉の種々の温泉中および別府地域の母岩である安山岩中の希土類元素を分析し、H-SO₄ 型の強酸泉では母岩と同じ REE パターンを示すことや Na-Cl 型と H-SO₄ 型の水熱混合実験からアルナイトの析出を認め、この鉱物が LREE を取り込むことなど、これらは熱水の流動過程での化学的考察をする上で有用な指標であることを明らかにしている。一方、岩石鉱物と酸性溶液との実験的研究も行われており、例えば野上他 (1994) によって、解放系で高圧でのガラス質玄武岩質安山岩と強酸性溶液との反応では曹長石、灰長石成分の溶解が先に進み、正長石、輝石成分の溶解は緩慢であることが示されている。また Kobayashi *et al.* (2016) は、地表付近の環境に近い条件下で、50°C、pH 4 硫酸、硝酸、塩酸および蒸留水と斜長石との相互作用に関する溶出実験を 600 日間行い、斜長石からの溶脱のメカニズム、溶脱元素が温泉水に与える影響について示している。以上のように、鉱物結晶および岩石の風化変質に関する研究は報告されているが、地表に近い環境下での酸性熱水溶液による火山ガラスの長期間にわたる風化変質に関する実験的研究はほとんどみられない。

産業技術総合研究所地質調査総合センター (2005) によると、日本の温泉は弱アルカリからアルカリ泉が多く、これらは水温 25~30°C の比較的低温の温泉であることが示されている。一方、火

山に関係する温泉は高温で酸性ないし弱酸性泉であるとされている。従って、酸性の温泉水と火山ガラスとの反応は高温で行われていることから反応性が高く、温泉水への影響が大きいことが考えられる。

そこで今回、大部分が非晶質の火山ガラスからなる黒曜岩を対象に、高温泉 (>42°C) とされる50°Cの酸性溶液による人工風化実験を行うことにした。本研究で用いた人工酸性泉は pH 2 と pH 4 の HCl, HNO₃, H₂SO₄ で、これらの溶液との反応で黒曜岩からの溶脱元素が温泉の泉質に与える影響、岩石表面の化学組成の変化、および二次鉱物の生成について、また pH との関係についても併せて検討した。さらに二酸化炭素を飽和させた蒸留水 (二酸化炭素飽和水)、蒸留水を用いた実験を行い、二酸化炭素が泉質および黒曜岩の風化変質に与える影響についても同時に検討したので、これらの結果を報告する。

2. 試料および実験方法

実験には長野県和田峠産黒曜岩を用いた。黒曜岩は火成活動に伴って溶岩や火山放出物中に産する。長野県和田峠は黒曜岩の代表的な産地の一つである。斑晶として微量の石英や斜長石を含むが、ほとんどが火山ガラスからなることから本研究では試料として用いた。蛍光 X 線分析 (XRF) による黒曜岩の全岩分析値を Table 1 に示す。人工風化実験に用いた岩石試料は、観察条件を一定にするためにダイヤモンドブレードで板状に切断後、片面をダイヤモンドペーストで研磨し、これを5mm×5mm×5mmに切断した。その後、岩片を超音波洗浄器で洗浄し準備した。

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。人工風化実験に用いた装置は、ソックスレー抽出器の下部のフラスコおよびヒーターを取り除き開放系に改良したものである。従って、溶液と岩石試料とが反応した試料溶液は、下部に置いた容器に流れ落ちるが、この溶液は抽出部には戻らない。本研究では、上部から滴下した溶液が一定量抽出部に溜まるとサイフォンの原理により流れ落ちる仕組みを利用し、常に岩石と溶液が反応しているのではなく、抽出部に溶液があるときだけ反応する、すなわち間欠泉のように岩石と溶液が接する状態と湿潤な状態が繰り返されるような環境が再現できると考え、この装置を用いた。人工温泉水として pH 2 および pH 4 に調整した HCl, HNO₃, H₂SO₄ 溶液、および二酸化炭素飽和水 (pH 5.17, 50°C)、参照用に蒸留水を準備した。人工温泉水の種類ごとに準備した改良したソックスレー抽出器の抽出部に、それぞれ約 50 個 (約 30 g) の岩石片をセットした。試料は風化実験の最中に細粒化し、抽出部の出口をふさがないようにテフロン製の円筒濾紙に入れた。各溶液は装置上部から 150 mL/day で滴下した。滴下の間、抽出部では岩石との反応が続き、およそ 25 mL 貯まると装置下部に置いた容器に流れ落ちる。従って、流れ落ちる平均時間間隔は 6 回/日で約 4 時間である。なお、二酸化炭素飽和水はこの図の右に示すように蒸留水を満たしたタンク内に二酸化炭素ガスをバブリングさせたものを用いた。また温度条件を一定にするため、抽出部はリボンヒーターで 50°C に保った。岩石と反応し流れ落ちた試料溶液は、最初の 1 ヶ月間は 3, 6, 9, …と 3 日ごとに、その後 300 日までは約 1 ヶ月ごとに、それ以後は約 3 ヶ月ごとに採取した。試料溶

Table 1 Chemical composition of obsidian from Wada-toge pass, Nagano

	wt%		ppm		ppm
SiO ₂	75.89	V	5	Sn	5
Al ₂ O ₃	12.63	Cr	20	Ba	40
Fe ₂ O ₃	0.81	Co	38	La	21
MnO	0.09	Ni	20	Ce	47
MgO	0.02	Cu	10	Sm	5
CaO	0.56	Zn	30	Eu	0.2
Na ₂ O	3.78	Ga	18	Gd	4.5
K ₂ O	4.80	Rb	256	Tb	0.8
TiO ₂	0.09	Sr	13	Yb	4
Total	98.67	Y	35	Hf	3.8
		Zr	88	Ta	1.8
		Nb	12		

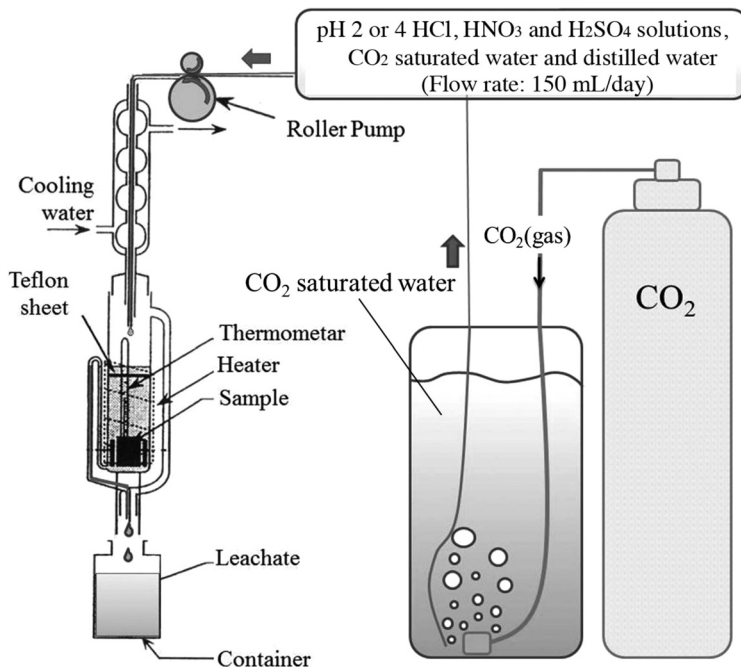


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus.

液は ICP-MS で、主要元素として Si, Al, Ti, Mg, Fe, Mn, Ca, Na, K, 微量元素として V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Hf, Ta の計 32 元素の分析を行った。岩石試料はおよそ 100 日ごとに取り出し、試料表面を実体顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、電子線微小部分分析装置 (EPMA) で定量分析を行った。二次鉱物については X 線回折装置 (XRD) をもちいて同定を行った。実験期間は pH 2 で行った実験は 661 日間、pH 4 で行った実験は 674 日間である。

3. 実験結果

3.1. 岩石片からの元素の溶脱

溶脱イオンと実験期間との関係について、主要イオンについては Fig. 2 に、微量元素については Fig. 3 に示す。Kobayashi *et al.* (2016) に従い、(溶脱した各元素量)/(黒曜岩中の各元素量) のモル比で示した。溶脱量が多い Mg と Ti はそれぞれ 1/5 倍して示した。実験初期では溶脱量が多く、経過日数の増加に伴って徐々に減少していく傾向がみられる。3 種酸溶液による実験では、主要元素では Mg, Ti, Fe の溶脱が顕著であり、Si, Na, K は溶脱しにくい。一方、微量元素では Cu, Zn, Sr の溶脱が顕著であり、Zr, Rb, Y は溶脱しにくい結果が得られた。CO₂ 飽和水では 3 種酸溶液と同様に主要元素は Mg, Ti, Fe の溶脱が顕著であり、Si, Na, K は溶脱しにくい傾向を示した。微量元素では Zn の溶脱が突出して多く見られ、Rb, Y, Gd は溶脱しにくいことが分かった。蒸留水では主要元素では Mg は溶脱しやすく、Si, Al は溶脱しにくく、微量元素では Zn, Sr が溶脱しやすく、Y, Yb, Tb は溶脱しにくい結果となった。

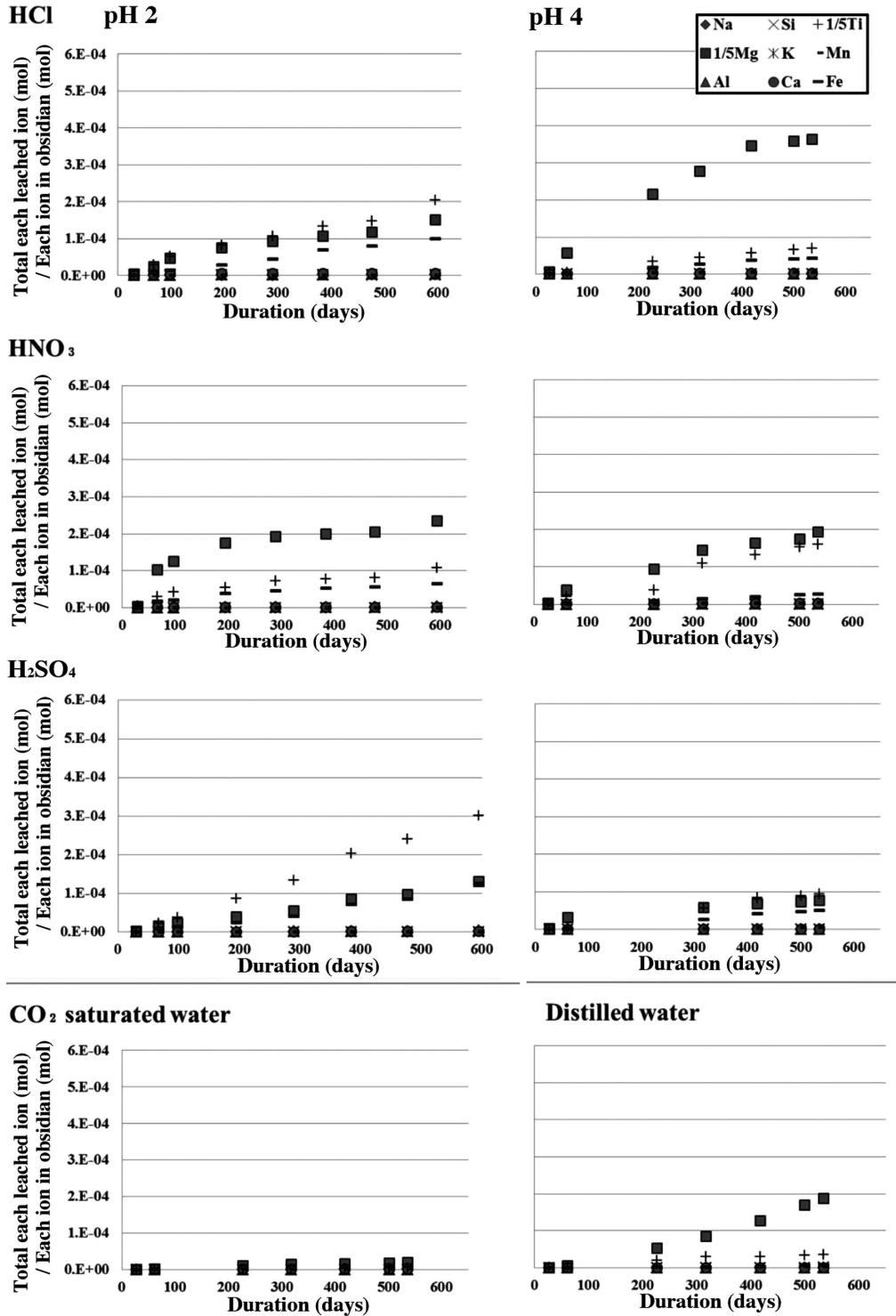


Fig. 2 Molar ratios of each major element in leached solutions of pH 2 and pH 4 HCl, HNO₃ and H₂SO₄ solutions, CO₂ saturated water and distilled water to each element in obsidian versus duration time.

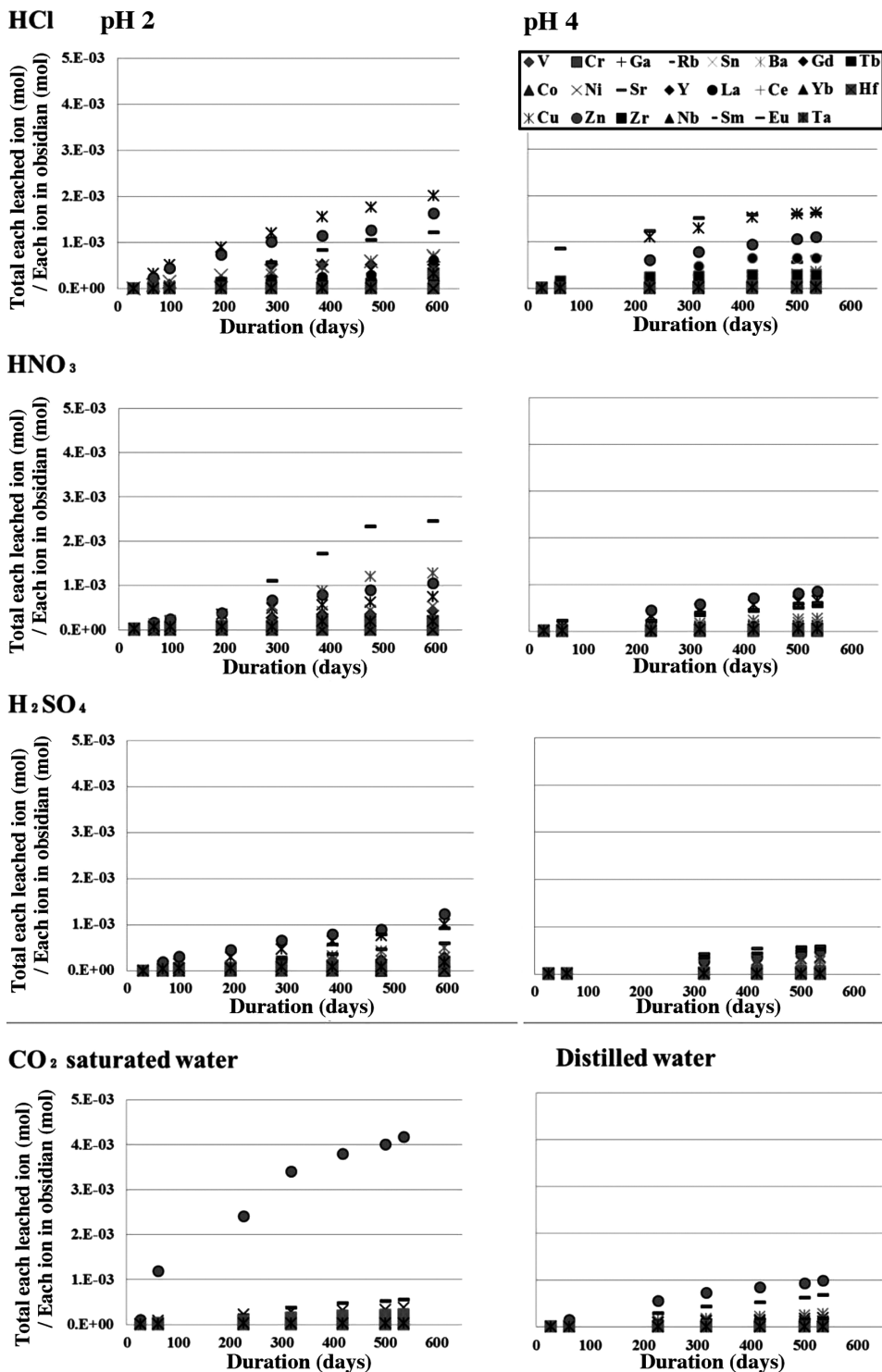


Fig. 3 Molar ratios of each minor element in leached solutions of pH 2 and pH 4 HCl, HNO₃ and H₂SO₄ solutions, CO₂ saturated water and distilled water to each element in obsidian versus duration time.

3. 2. 岩石試料表面の変化

pH 2 の 3 種酸溶液による実験の 661 日後, pH 4 の 3 種酸溶液および CO₂ 飽和水および蒸留水による実験の 674 日後の岩石試料表面を実体顕微鏡で観察を行った. 未処理と比較すると pH 2, 4 の 3 種酸溶液との反応によって表面が部分的に白く変化していた. Fig. 4 に各溶液による反応後の岩石試料表面, および未処理の岩石片表面の SEM による観察結果を示す. 未処理の岩石片と比較すると経過日数の増加に伴って溶脱が進み, 不規則な割れ目やエッチピットがみられた. とくに硫酸処理での変質が顕著であった.

EPMA で岩石試料表面の分析を行い, 実験期間の増加に伴う (Mg+Fe)/(Si+Al) および (Na+K+Ca)/(Si+Al) のモル比の変化を pH 2 および 4 について, それぞれ Fig. 5 および 6 に示した. どちらの比も経過日数に伴って減少する傾向がみられた. この結果, Mg や Fe は溶脱が顕著であることを示しており, その結果相対的に Si, Al が増加していると考えられる. この結果は Fig. 2 に示した溶脱元素の挙動と一致している.

3. 3. 二次生成物

岩石試料表面を XRD で分析した結果, 岩石表面には変質によって生成した微量の二次生成物が認められた. 得られた X 線回折パターンを Fig. 7 に示した. 人工風化実験によって, 1.05 nm, 1.28 nm に粘土鉱物による新たな回折線が認められ, 二次生成物として粘土鉱物の存在が示唆されたことから, エチレングリコール処理, 300℃あるいは 500℃加熱処理を行い, 粘土鉱物種の同定を行った. pH 2 塩酸溶液を用いた実験で認められた 1.05 nm の回折線は, エチレングリコール処理で 1.10 nm に変化し, 300℃加熱で 0.72 nm に移動したことからハロイサイトと同定した. 0.90 nm 付近に

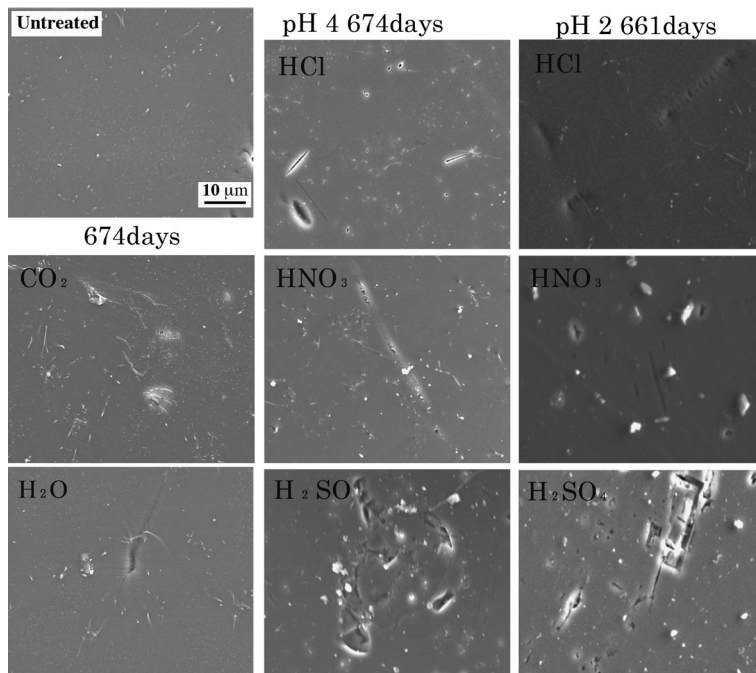


Fig. 4 SEM images of the obsidian surface after 661 days with pH 2 and 674 days with pH 4 by HCl, HNO₃ and H₂SO₄ solutions, and after 674 days using CO₂ saturated water and distilled water.

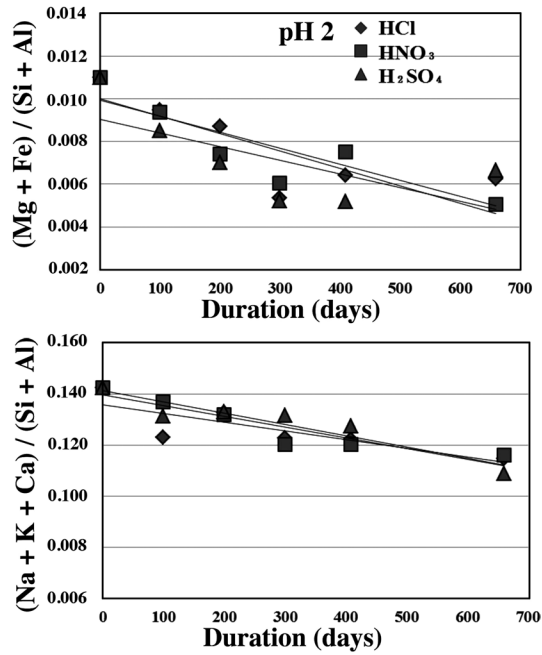


Fig. 5 Changes of chemistry on the obsidian surface during artificial chemical weathering by pH 2 HCl, HNO₃ and H₂SO₄ solutions.

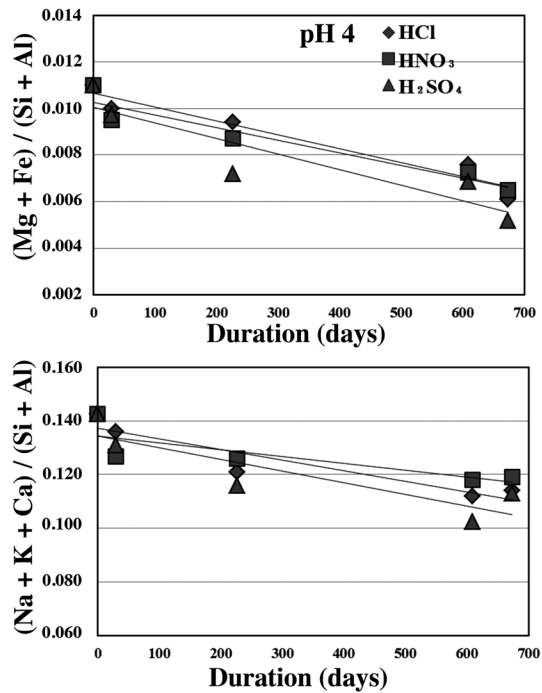


Fig. 6 Changes of chemistry on the obsidian surface during artificial chemical weathering by pH 4 HCl, HNO₃ and H₂SO₄ solutions.

もピークがみられたが同定できなかった. pH 4 硝酸溶液では 1.28 nm のピークがエチレングリコール処理で 1.51, 1.24 nm の 2つのピークに分かれ, 500°C 加熱で 1.02 nm に移動したため雲母粘土鉱物-スメクタイト混合層鉱物の生成が, また 500°C 加熱で 1.32 nm にピークが見られたため, 緑泥石-スメクタイト混合層鉱物の生成が認められた. このほか蒸留水では雲母粘土鉱物の可能性を示す回折線を認めたが, 微量なため同定はできなかった. なお, 天然の黒曜岩表面には変質生成物として,

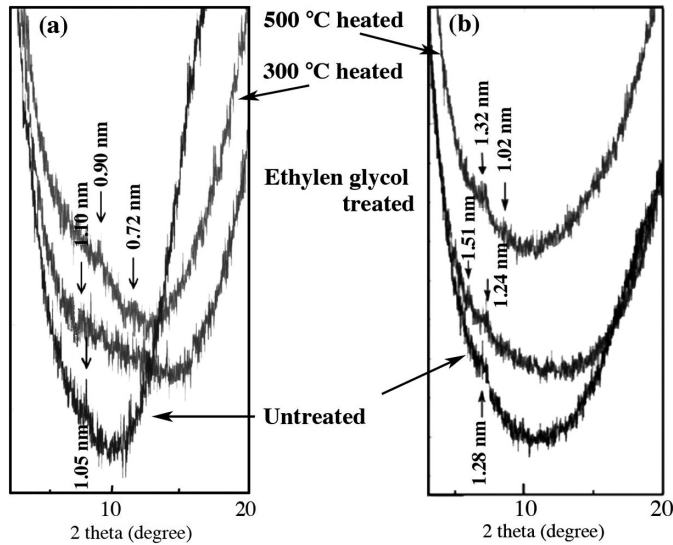


Fig. 7 XRD patterns after various treatments of artificial weathered products from obsidian surface. (a) pH 2 HCl after 583 days, (b) pH 4 HNO₃ after 674 days.

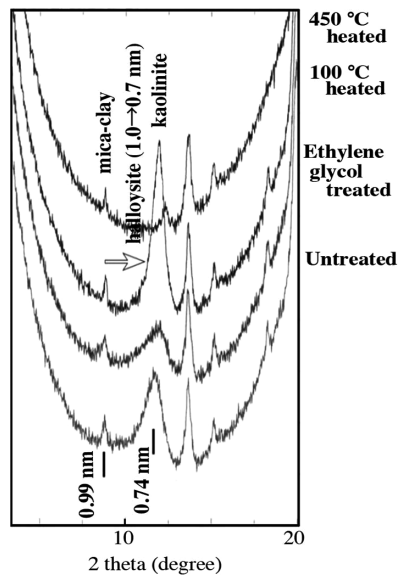


Fig. 8 XRD patterns after various treatments of the weathered products of obsidian surface under the natural environment.

100°C加熱で 1 nm から 0.7 nm に移動した回折線からハロイサイト (図中矢印) を, さらにカオリナイト, 雲母粘土鉱物を確認した (Fig. 8). ハロイサイト, 雲母粘土鉱物は今回の人工風化実験でも生成が認められている.

4. 考 察

岩石中の鉱物あるいは鉱物のみを対象とした, 酸性溶液による風化変質作用に伴う溶脱に関する研究では, 溶脱のメカニズムはその対象とした鉱物の結晶構造に依存することが述べられている (例えば, Kobayashi *et al.*, 2005 & 2016). しかし, 明確な結晶構造を持たない火山ガラスの溶脱については研究例が少ないことから, 今回得られた結果を用いて, まず黒曜岩中の元素の含有量と元素の溶脱のしやすさとの比較をするため, 図の横軸に黒曜岩中の全元素量に対する個々の元素量のモル比, 縦軸に溶脱した全元素量に対する個々の元素量のモル比をそれぞれとり, pH 2 と 4 の

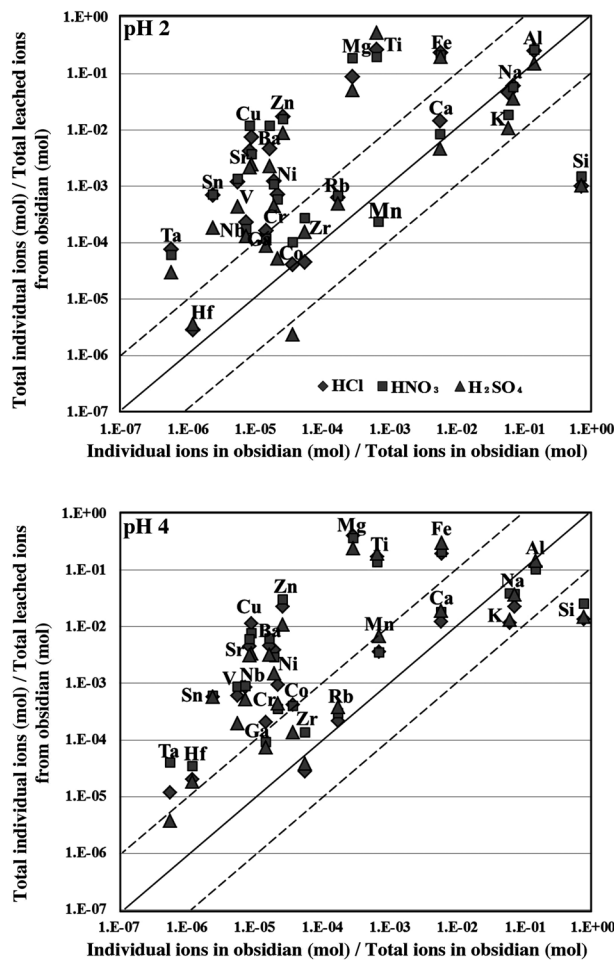


Fig. 9 Relationship between the molar ratio of each element in obsidian and the molar ratio of each element in total leached ions by pH 2 and pH 4 HCl, HNO₃ and H₂SO₄ solutions after 583 days and 674 days, respectively.

3種酸溶液については Fig. 9 に, 二酸化炭素飽和水および蒸留水に関しては Fig. 10 に示した. 黒曜岩および溶脱元素の各モル比が 1:1 になる関係を図中に実線で示し, その比の誤差を破線で示している. ここでいう誤差は ICP-MS による測定で得られたばらつきを示す. これら線よりも上にプロットされている元素ほど溶脱しやすく, 下にあるほど溶脱しにくいことを示し, この破線内の元素は化学量論的に溶けていることを示す. pH 2 と 4 を比較すると, 共に Al, Na, K, Ca, Mn, Rb, Zr などが化学量論的に溶脱しているが, これら以外の元素は選択的溶脱をしている. Al, Ti, Ta は pH 2 の方が溶けやすく, Si, Mg, Mn, Co, Hf などは pH 4 の方が溶脱しやすい傾向がみられる. 二酸化炭素飽和水および蒸留水も 3種酸溶液と同じ傾向を示すが, 二酸化炭素飽和水による Zn, 蒸留水による Mg は溶脱しやすいことを示している. 二酸化炭素飽和水および蒸留水を比較すると, Mg, K 以外は二酸化炭素飽和水の方が溶脱しやすいことを示している.

当初, 鉱物のように結晶構造をもたないガラスからの元素の溶脱のしやすさは, 元素種によらず黒曜岩中の化学組成比によるものではないかと考えていたが, 今回の結果は各元素により溶脱の仕方が異なり, 多種類の元素が選択的に溶け出しているという結果が得られた. そこで, ガラスを構成する元素の性質と基本的な構造について検討した. ガラスは非晶質で, 不規則な網目構造をなしているとされ, 柳沢 (1990) は, ガラス構成元素の電荷, 電気陰性度, イオン半径, 配位数などをもとに酸素との結合強度を示し, 網目状の骨格をなす網目形成 (Network Former) 元素, その隙間の部分を占める網目修飾 (Network Modifier) 元素, およびこれらの間の性質を持つ中間 (Intermediate) 元素に分けている. 網目形成元素は網目状の骨格をなす元素で, 酸素との結合強度が比較的強いとされ, 網目修飾元素はその間の隙間の部分を構成する元素で酸素との結合が弱く, 中間元素はこれらの中間的な性質を持つとしている. Fig. 9 および 10 の 1:1 関係線より上部には, 網目修飾元素である Mg, Zn, Cu, Sn, Sr など, 下側には網目形成元素の Si がプロットされ, これらはガラス中の元素の性質を反映している. しかし, 網目形成元素である V は上部に, Zr および二酸化炭素飽和水と蒸留水を除く Al は, 1:1 の線上付近にプロットされ, K, Na, Ca は網目修飾元素であるが,

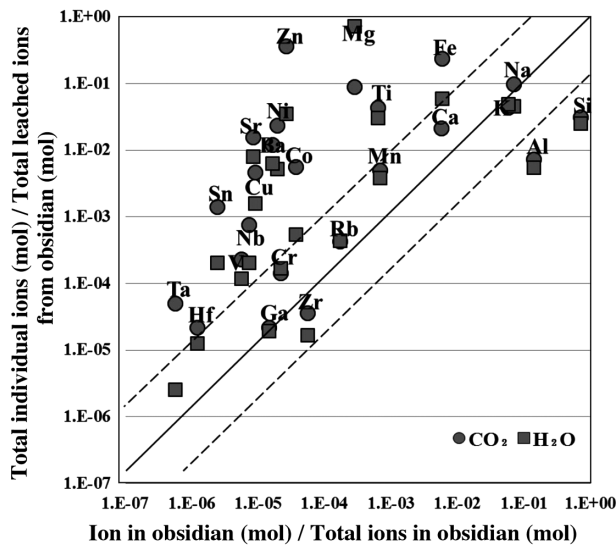


Fig. 10 Relationship between the molar ratio of each element in obsidian and the molar ratio of each element in total leached ions by CO₂ saturated water and distilled water after 674 days.

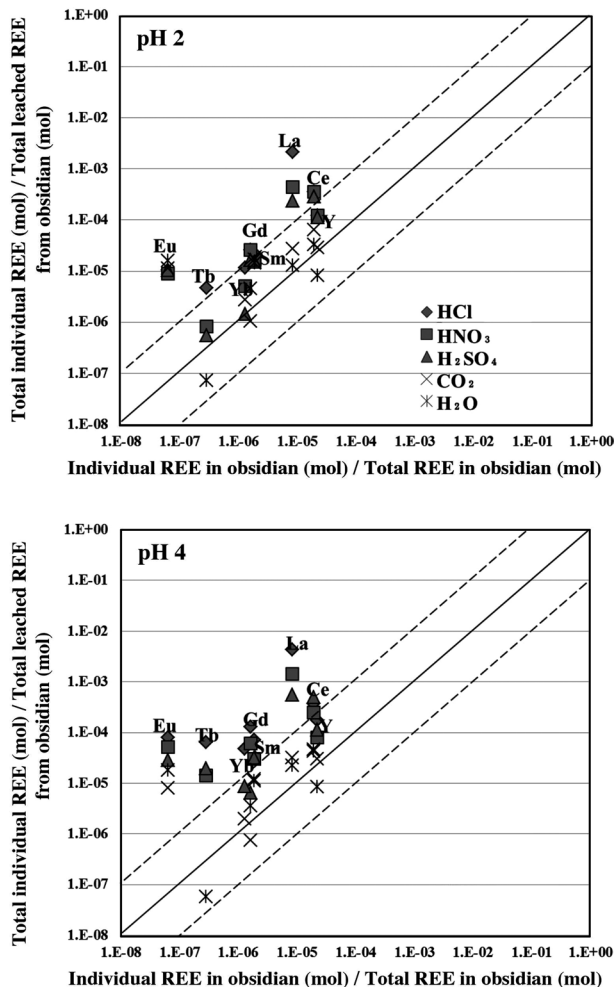


Fig. 11 Relationship between the each REE molar ratio in obsidian and the each REE molar ratio in total leached REE by 5 kinds of artificial spring waters.

1:1の線上付近に位置している。以上のことから、溶脱のメカニズムはガラスの網目構造を構成する元素の結合の強さだけでは説明することが難しいことがわかる。K, Na, Caのような陽イオンの一部は、粘土鉱物の生成に使われていることも考えられる。

真田他 (2008) は火山ガラスを相当量含む安山岩が分布する地域では、pHが低い温泉水との反応によって、希土類元素が化学量論的に溶脱することを示している。そこで、希土類元素の溶脱について検討するために、3種酸溶液それぞれについて、pH 2と4の比較をおこなった (Fig. 11)。なお図には、二酸化炭素飽和水および蒸留水の結果も併せて示した。いずれの酸溶液でも、Y, CeはpHによってほとんど変化しないが、他の元素はpH 4に比べpH 2の方が化学量論的溶脱に近づくことがわかった。しかしpH 2でもLa, Euは溶脱しやすく、選択的溶脱を示している。

マグマの急冷に伴って取り込まれた火山ガラス中の不適合元素について酸性溶液との反応による溶脱の挙動を検討するために、pH 2および4のそれぞれについて、横軸に不適合元素を、縦軸に溶脱量および黒曜岩の不適合元素の分析値をコンドライトで規格化した値を Fig. 12 に示した。不適

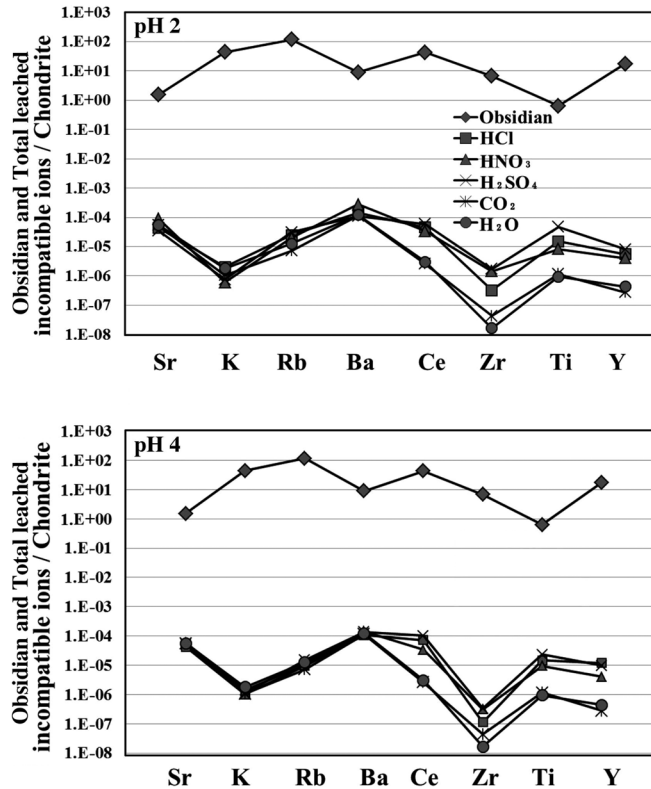


Fig. 12 Spider diagram of incompatible elements normalized by chondrite for the obsidian and total leached ions by 5 kinds of artificial spring waters.

合元素は分配係数（鉱物中の元素含有量/マグマ中の元素含有量）が1より小さいもので、イオン半径が大きいこと、あるいはイオンの価数が大きいことが原因とされている。pH 2および4を比較すると基本的には同様のパターンを示している。岩石中の不適合元素と溶脱した不適合元素を比較すると、ZrについてはpH 4よりも2の方が3種酸溶液により顕著に溶脱していることを示している。本来変質によって移動しやすいとされる不適合元素のLILE (Large-ion lithophile elements) に分類されるSr, K, Rb, BaのうちKの値は小さく、変質作用によって溶脱しにくいことを示している。これは柳沢(1990)によると、火山ガラスのようにアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有している場合、Kだけでなく他の同族元素と複雑に結合し、熱力学的に安定になると解釈されており、今回の結果はこれを支持している。次に二次的作用で移動しにくいとされる不適合元素のHFSE (High field-strength elements) であるCe, Zr, Ti, Yについてみると、特にTiは酸性条件下では溶脱しにくいとされている元素であるが、火山ガラス中では移動しやすいことを今回の実験では示している。一方、TiはpHが低くなれば可溶化するとの報告があり（一國, 1992）、今回の火山ガラスを対象とした実験では、硫酸溶液による実験に関してはpH 4よりもpH 2の方が溶脱する傾向を示した。3種酸溶液によってLILE元素には違いがみられないが、HFSE元素では3種酸溶液の種類によって違いがみられ、黒曜岩の化学組成と比べ、Zr, Ti, Yには負の関係がみられ、ガラス中の不適合元素も選択的な溶脱を示した。

5. ま と め

長野県和田峠産黒曜岩を用い、人工温泉水として pH 2 および pH 4 の 3 種酸溶液および CO₂ 飽和水、蒸留水による人工風化実験で以下の結果を得た。

5.1. 溶脱元素について

- 1) pH 2 および 4 の 3 種酸溶液によって、程度は異なるが Mg, Ti, Fe, Cu, Zn, Sr が溶脱しやすく、Si, Na, K, Zr, Rb, Y は溶脱しにくいことが分かった。
- 2) CO₂ 飽和水では他の溶液と比べて、Zn の溶脱が顕著であったが、3 種酸溶液に比べると穏やかな反応を示した。蒸留水では Mg, Zn, Sr が溶脱しやすい結果を示した。
- 3) 網目形成元素の V はむしろ溶脱しやすく、網目修飾元素の K, Na, Ca は溶脱しにくい傾向を示し、ガラスの網目構造を構成する元素の酸素との結合の強さだけでは溶脱のしやすさの説明は難しい。
- 4) 希土類元素では、Eu, La 以外は pH 4 に比べ pH 2 の方が化学量論的に近い溶脱を示した。一方、Y, Ce と pH との関係は認められなかった。
- 5) 不適合元素は変質によって移動するとされる LILE 元素のうち K は溶脱しにくく、溶脱しにくいとされる HFSE 元素 Ti は溶脱しやすいことを示した。

5.2. 岩石表面の変化について

- 1) 岩石表面は経過日数に伴って変質が進み、エッチピット様の窪みが見られた。
- 2) 岩石表面の $(Na+K+Ca)/(Si+Al)$ および $(Mg+Fe)/(Si+Al)$ モル比は実験期間の増加に伴って減少する傾向を示した。
- 3) 二次鉱物として、pH 2 塩酸による実験ではハロイサイト、pH 4 硝酸溶液では雲母粘土鉱物/スメクタイト混合層鉱物、緑泥石/スメクタイト混合層鉱物の生成が認められた。

今回の非晶質の火山ガラスからなる黒曜岩を対象とした風化変質実験の結果は、温泉水の化学的性質についての研究、あるいは火山ガラスを含む岩石表面の化学組成の変化および元素の移動による二次鉱物についての研究をする上での基礎的データとなることが期待される。

第 70 回日本温泉科学学会大会 (2017 年 9 月 7 日) にて発表。

謝 辞

岡山理科大学理学部杉山裕子准教授には溶液中のイオンの挙動について、また金田博彰東京大学名誉教授には有益なご助言をいただきました。また、2 名の査読者および編集委員長大塚吉則教授には懇切丁寧なご指導を賜りました。以上の方々に感謝の意を表します。

引用文献

- 一國雅巳 (1992) : 風化過程における元素の移動度. 粘土科学, **32** (1), 3-7.
- 木川田喜一, 井上敦子, 小坂知子, 大井隆夫, 小坂丈予 (2000) : 草津湯畑で行われた岩石変質実験の結果とその解釈. 温泉科学, **49**, 186-196.
- Kobayashi, S., Sakamoto, T. and Yamaguchi, K. (2005) : Artificial Chemical Weathering of Gabbro under Earth Surface Conditions—The Influence of Acid Rain on Rocks and Minerals (part 4)—. Clay Sci., **12**, 367-377.

Kobayashi, S., Baba, Y., Kanayama, A., Naohara, J., Sakamoto, T. and Kitaoka, K. (2016) : Artificial Chemical Weathering of Plagioclase by Acidic Hydrothermal Solutions. —The Effect on Chemical Composition of Hot Spring Water—. J. Hot Spring Sci., **66**, 89-106.

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**, 209-216.

真田哲也, 高松信樹, 山崎 一, 網田和宏, 大沢信二 (2008) : 泉質の異なる温泉水の混合における希土類元素の挙動 —別府温泉の酸性食塩泉—. 温泉科学, **58**, 81-98.

産業技術総合研究所 (2005) : 日本温泉・鉱泉分布図及び一覧 (第2版) CD-ROM 版, 産業技術総合研究所地質調査総合センター発行, つくば.

柳沢文孝 (1990) : ガラスと水の反応について. 鉱山地質, **40** (5), 353-362.