

鹿児島県指宿地域中部に分布する変質鉱物

著者	保利 珠美, 富田 克利, 白木 康一, 河野 元治
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 地学・生物学
巻	28
ページ	7-28
別言語のタイトル	Alteration Minerals Distributed in the Central Area of Ibusuki, Kagoshima Prefecture
URL	http://hdl.handle.net/10232/00009993

鹿児島県指宿地域中部に分布する変質鉱物

保利珠美¹⁾・富田克利¹⁾・白木康一¹⁾・河野元治²⁾

(1995年9月12日受理)

Alteration Minerals Distributed in the Central Area of Ibusuki, Kagoshima Prefecture

Tamami HORI¹⁾, Katsutoshi TOMITA¹⁾, Koichi SHIRAKI¹⁾ and Motoharu KAWANO²⁾

Abstract

Many hydrothermal alteration zones exist in the Ibusuki area, Kagoshima Prefecture. These zones were formed within Ata caldera at the south end of Kyushu. The original rocks of the studied area is usually andesites of Pleistocene.

Altered minerals such as cristobalite, tridymite, alunite, kaolinite, 10 Å-halloysite, 7 Å-halloysite, mixed-layer minerals, heulandite, gypsum and so on were observed in this area. The alteration products were examined by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and differential thermal analysis and could be divided into 4 zones; Zone I, Zone II, Zone III and Zone IV. The Zone I is characterized by alunite and kaolinite. Zone II is by kaolinite and smectite. Zone III is by smectite and 7 Å-halloysite. Zone IV is by 10 Å-halloysite.

Key Words: Alteration, Kaolinite, Smectite, 10 Å-halloysite, Alunite

I. はじめに

阿多カルデラは南九州に位置し、カルデラ内には多くの中央火口丘が認められる。この中央火口丘は更新世後期の安山岩質からデイサイト質の火山岩よりなり、完新世の鬼界カルデラ噴出物、池田噴出物とその上を覆っている。中央火口丘形成時に数カ所にわたりこれら安山岩質岩石が変質作用を受け、種々の粘土鉱物や他の変質鉱物が生成している。この地域の多くの場所では、現在も活発な噴気活動がみられ、岩石の変質が進行中で、粘土化が進行中である。

¹⁾ 鹿児島大学理学部地学教室 〒890 鹿児島市郡元1-21-35
Institute of Earth Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto,
Kagoshima 890, Japan

²⁾ 鹿児島大学農学部 〒890 鹿児島市郡元1-21-24
Department of Environmental Sciences and Technology, Faculty of Agriculture, Kagoshima
University, 1-21-24 Korimoto, Kagoshima, 890 Japan

今回、この地域に分布する変質鉱物について、変質帯の分布、変質鉱物の産状および変質鉱物の鉱物学的性質を検討した。

II. 地質概説

本地域は、鹿児島県薩摩半島南部に位置し、Matumoto (1943) による阿多カルデラのほぼ北西にあたる (Fig. 1)。阿多カルデラ内の構造線は、魚見岳南麓から鬼門平にいたり、さらに烏帽子岳東麓を経て開聞岳北麓をとおり、長崎鼻の北に延びている (太田, 1966)。空中写真から阿多カルデラ内には多くの中央円頂丘がみられるが、池田カルデラ・鰻池カルデラ・成川カル

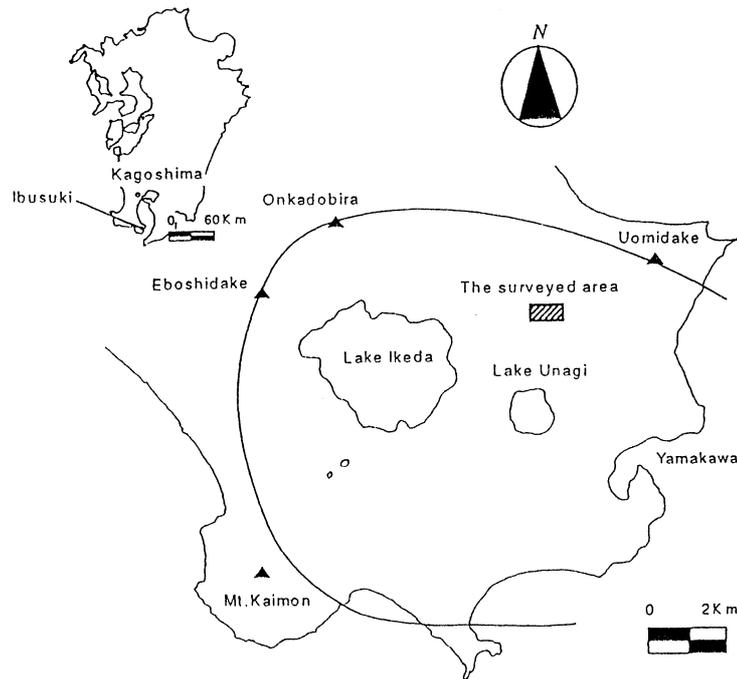


Fig. 1. The map of the surveyed area.

デラ・山川カルデラの形成の際に原地形の一部は破壊されている。調査地域の地質図を Fig. 2 に、総合模式柱状図を Fig. 3 に示した。本地域に見られる地層は、下層から更新世の指宿安山岩類、池底安山岩類、完新世の鬼界カルデラ噴出物、そして池田噴出物が層をなしている。更新世に堆積した指宿安山岩類と池底安山岩類は阿多カルデラ中央円頂丘群の活動により形成された。指宿安山岩類は両輝石安山岩で、池底安山岩類には流理構造が認められ、ややデイサイト質である。完新世に堆積した鬼界カルデラ噴出物は、本地域では下層から、鬼界幸屋軽石層・鬼界幸屋火砕流堆積物・鬼界アカホヤ火山灰層の非溶結の3層からなる。また、池田噴出物は、下層から池崎火山灰層・尾下降下スコリア層・池田降下軽石層・池田火砕流堆積物の4層からなる。宇井 (1967) は、池田降下軽石層・池田火砕流堆積物のアイソパックより池田噴出物の起源を池田湖西部と推定している。阿多カルデラ内には多くの構造線が走っている。これらの構造線は熱水の通路になっているため、この周辺に熱水変質を受けた鉱物が生成している。そのため熱水変質鉱物の分布から構造線の存在と位置を推定できる。現在も多くの場所で噴気活動がみられる。

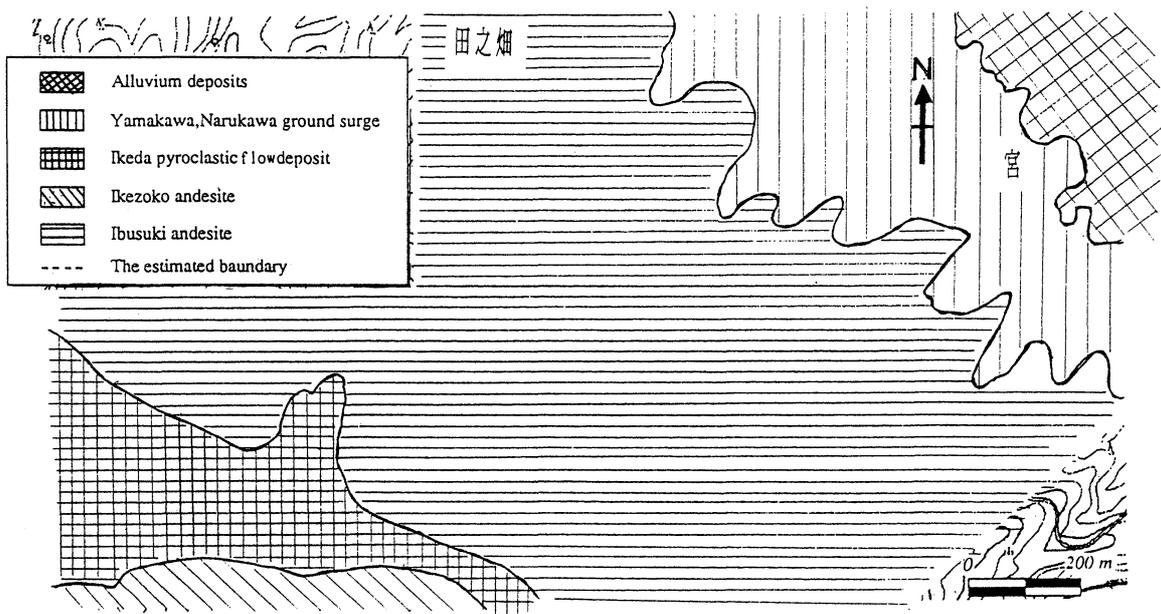


Fig. 2. Geological map of the surveyed area.

時代	地層名	柱状図	層厚 cm	岩相	備考	
第 四 世 紀	沖積層			レキ・砂・泥からなる。		
	山川・成川・グランドサージ堆積物			クロス・ラミナが発達し、ボム・サグ構造も見られる。		
	池田噴出物	池田火砕流堆積物		200±	灰白色の非溶結堆積物。フローユニットも認められる。	宇井 (1967)
		池田降下軽石堆積物		100~200	白色で発泡度はあまり良くない。稿状軽石を含む。	
		尾下スコリア堆積物		10~30	黒色のスコリアからなる。	
		池崎火山灰層		5~15	黄褐色火山灰層からなる。	
	鬼界カルデラ噴出物		15~?	発泡度の良い軽石を含む非溶結層。3枚の層からなる。	宇井 (1973)	
	更新世	池底安山岩			デイサイト質の安山岩からなる。	小林ら (1983)
揖宿安山岩				両輝石安山岩からなる。		

Fig. 3. Generalized stratigraphic sequence in the Ibusuki area.

Ⅲ. 試料および実験方法

試料採集地点を Fig. 4 に示した。採取した原岩は、指宿安山岩（両輝石安山岩）と池田火砕流堆積物であり、変質分帯をおこなったのは、主に指宿安山岩中に分布する変質鉱物についておこなった。サンプルは、露頭の表面10cmほどを取り除いて採取した。これらのサンプルについて、原土および水ひして得た $2\mu\text{m}$ 以下の粘土鉱物について、X線粉末回折（XRD）、示差熱分析（DTA）、走査電子顕微鏡観察をおこなった。粘土鉱物については、定方位試料を用いてXRDパターンを得た。X線回折は、理学電機製の回折装置を用い、実験は30kV、15mAでおこなった。示差熱分析は、毎分10℃の昇温速度で定験をおこなった。アルーナイトの格子定数を精密に求める実験は、理学電機ローターフレックス（Ru-200：CuK α ，モノクロメーター装着）を用い、出力条件：30kV・100mA、測定は 2θ ： $2^\circ\sim 80^\circ$ 、レートメーター：1000でおこなった。得られたデータは直接パーソナルコンピュータに読み込み、角度を補正した後、リートベルト解析によりアルーナイトの格子定数および結晶構造を決定した。リートベルト解析には、“RIE TAN”（Izumi, 1993）のプログラムを使用した。

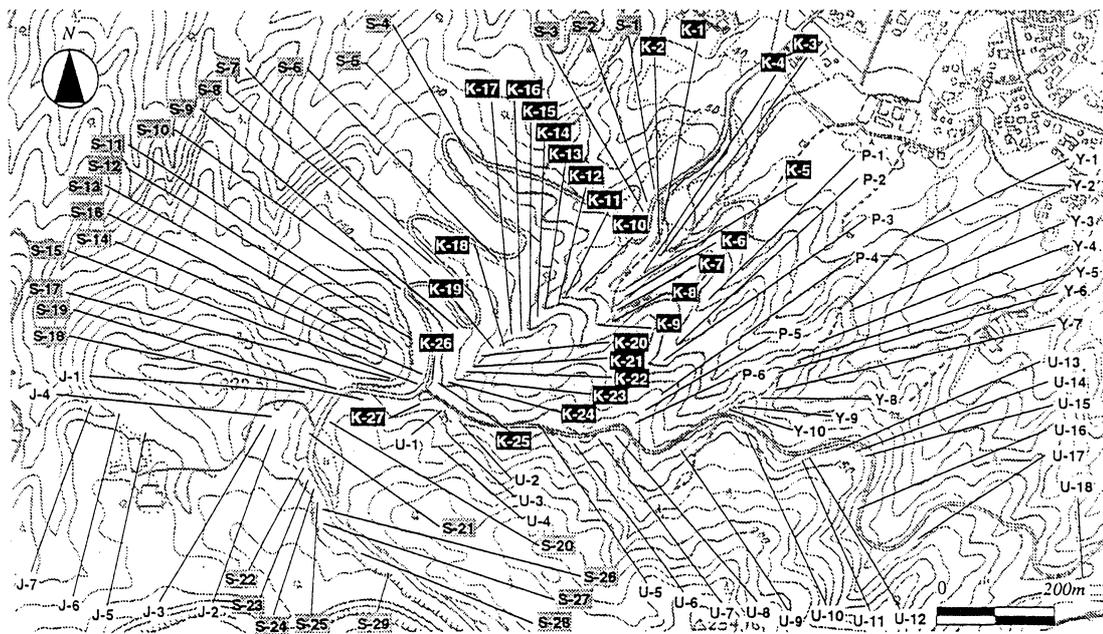


Fig. 4. Sampling points.

Ⅳ. 結 果

本調査地域から採取した試料に含まれる鉱物を同定した結果、認められた鉱物は、アルーナイト、カオリナイト、スメクタイト、 10\AA -ハロイサイト、 7\AA -ハロイサイト、混合層粘土鉱物（マイカ/スメクタイト、クロライト/スメクタイト）、石英、クリストバライト、トリデイマイト、黄鉄鉱、斜プチロル沸石、輝沸石、石膏、針鉄鉱、クロライトそれに雲母である。各試料に含まれる鉱物を Table 1（Table1a~Table1d）に示した。鉱物同定の結果、両輝石安山岩中の変質鉱物の違いによって大きく4つに変質分帯することができた。本地域で最も変質を強く受け

Table la. Mineral composition of samples.

Sample No.	Ka	Sm	7ÅH	10ÅH	Ch	Ch/Sm	M/Sm	Q	Cri	Tri	Op-CT	Al	Py	Heu	Gy	G
S-1			-	-					◎	○		△				
S-2									◎	○						
S-3																
S-4									◎							
S-5				-												
S-6				-					○	△						
S-7									◎	-						
S-8									◎	△			-			
S-9									◎	△						
S-10				◎				◎								
S-11									◎	△						
S-12				-					◎	-						-
S-13									◎	-						
S-14	○	○						◎					△	◎		
S-15	◎	-			-				○			-	△			
S-16				○												△
S-17	△	-							◎	-		△	-			
S-18		△	-	-					◎	△						
S-19		△		-	-			○	○	-						
S-20									◎	△						
S-21	◎							◎	◎	-		○				
S-22a	◎	◎						○				-	-			
S-22b	○	○						○				△	-			-
S-22c	◎											○				-
S-23a	○	○						○	-							
S-23b																◎
S-24	◎							○				◎				
S-25a	△	○							-				△			
S-25b	◎											△	-			
S-25c		◎	△													
S-25d	◎							△				△	-			-
S-26	◎															
S-27	○			-				○	◎	◎		-				
S-28			△	△					-	-						

Ka: kaolinite, Sm: smectite, 7 Å H: 7 Å halloysite, 10 Å H: 10 Å halloysite, Ch: chlorite, Ch/Sm: interstratified mineral of chlorite/smectite, M/Sm: Interstratified mineral of mica/smectite, Q: quartz, Cri: cristobalite, Tri: tridymite, Op-CT: opal-CT, Al: alunite, Py: pyrite, Heu: heulandite, Gy: gypsum, G: goethite

◎ : abundant, ○ : common, △ : rare, - : traceable

Table 1b. Mineral composition of samples.

Sample No.	Ka	Sm	7ÅH	10ÅH	Ch	Ch/Sm	M/Sm	Q	Cri	Tri	Op-CT	Al	Py	Heu	Gy	G
K-1a	◎	-						◎	○	○		△	-			
K-1b	◎	-						△	-							○
K-2	◎							◎	◎	-		○				
K-3									◎	○		◎				
K-4a	○							○	◎	-		△	-			
K-4b	○							○	◎			○	-			
K-5	◎							○	◎	-		△				
K-6	○							○	◎	-						
K-7	△							-			◎					
K-8	○								◎			○				
K-9a	○								△			○				
K-9b	○			△				-	◎	-			-			-
K-10		○							○	○						
K-11	◎								◎	○						
K-12	○							○	◎	○						
K-13	△	○						○	◎	○		○				
K-14	○							△	◎	-						
K-15								○	◎	-						
K-16	○								◎	-		△				
K-17	◎								◎	-		△				
K-18									◎	△						
K-19	○							◎	◎	-						
K-20	○							○	◎	-			△			
K-21	○							△	◎	△						
K-22	◎							△	◎	-						
K-23		△							◎	△						
K-24	○								◎	-		◎				
K-25	○	△						○	◎	-		○				
K-26	△	◎														
K-27	◎							○	△			△	-			

Ka: kaolinite, Sm: smectite, 7 Å H: 7 Å halloysite, 10 Å H: 10 Å halloysite, Ch: chlorite, Ch/Sm: interstratified mineral of chlorite/smectite, M/Sm: Interstratified mineral of mica/smectite, Q: quartz, Cri: cristobalite, Tri: tridymite, Op-CT: opal-CT, Al: alunite, Py: pyrite, Heu: heulandite, Gy: gypsum, G: goethite

◎ : abundant, ○ : common, △ : rare, - : traceable

Table 1c. Mineral composition of samples.

Sample No.	Ka	Sm	7 Å H	10 Å H	Ch	Ch/Sm	M/Sm	Q	Cri	Tri	Op-CT	Al	Py	Heu	Gy	G
P-1		○	△	○					◎	○						
P-2		○	△						◎	△						
P-3	△			△				○	-	-						
P-4		-		△					◎	△						
P-5		○												○		
P-6		△		△				△								
Y-1				△		-		○								
Y-2				△				◎								
Y-3				◎		-										
Y-4				△				△	△	△						
Y-5		○							△							
Y-6		○						◎	○	-						
Y-7		○	△	△				△								
Y-8		○														
Y-9				-			△									
Y-10		◎						-	○							
J-1		△						○								
J-2	◎	-			-			◎				△				
J-3	△							○	△	△		○	△		△	
J-4	◎							○								
J-5		-		-				◎								
J-6			○	○				○	-							
J-7															△	○

Ka: kaolinite, Sm: smectite, 7 Å H: 7 Å halloysite, 10 Å H: 10 Å halloysite, Ch: chlorite, Ch/Sm: interstratified mineral of chlorite/smectite, M/Sm: Interstratified mineral of mica/smectite, Q: quartz, Cri: cristobalite, Tri: tridymite, Op-CT: opal-CT, Al: alunite, Py: pyrite, Heu: heulandite, Gy: gypsum, G: goethite

◎ : abundant, ○ : common, △ : rare, - : traceable

Table 1d. Mineral composition of samples.

Sample No.	Ka	Sm	7 Å H	10 Å H	Ch	Ch/Sm	M/Sm	Q	Cri	Tri	Op-CT	Al	Py	Heu	Gy	G
U-1a	◎	◎						○	◎				—			
U-1b	○	◎							◎	—			—			
U-2	◎								◎	○		○				
U-3		○								△		○			—	
U-4	△							△	◎			○				
U-5	◎							△			○					
U-6	◎	—						○	◎	—		○				
U-7	—	△							◎	◎						
U-8a		◎														△
U-8b		◎														△
U-9a	△	△		△					△			—				
U-9b	○	—		△		—		△	◎			△				
U-10		○							◎							
U-11									◎	○						
U-12																
U-13			△	△				△	△			△				
U-14		◎	—					△	△	△						
U-15		◎		△												
U-16		○							◎	△						
U-17		△		△				△	△	—						
U-18	—	—						○	◎	—		△				

Ka: kaolinite, Sm: smectite, 7 Å H: 7 Å halloysite, 10 Å H: 10 Å halloysite, Ch: chlorite, Ch/Sm: interstratified mineral of chlorite/smectite, M/Sm: Interstratified mineral of mica/smectite, Q: quartz, Cri: cristobalite, Tri: tridymite, Op-CT: opal-CT, Al: alunite, Py: pyrite, Heu: heulandite, Gy: gypsum, G: goethite

◎ : abundant, ○ : common, △ : rare, — : traceable

たと考えられるアルーナイトーカオリナイト帯を Zone I とし、これより弱い変質を受けた変質帯をカオリナイトースメクタイト帯とし、それを Zone II とした。これより弱い変質作用を受けたスメクタイトー7 Å-ハロイサイト帯を Zone III とし、一番弱い変質作用を受けた10 Å-ハロイサイト帯を Zone IV と区分できた。Zone IV の外側は、非変質部へと続く。これら分帯分布は、ほぼ北東-南西に列をなす。各 Zone の構成鉱物を Fig. 5 に示し、分帯の分布図を Fig. 6 に示した。以下、本地域に産する変質鉱物の鉱物学的性質を述べる。

	I	II	III	IV
Alunite	—————			
Kaolinite	—————	—————		
Smectite		—————		
7 Å Halloysite			—————	
10 Å Halloysite			
Quartz	—————	—————	—————	—————
Cristobalite	—————	—————	—————	—————
Tridymite		
Pyrite			
Gypsum			

Fig. 5. Mineral composition in altered zones.

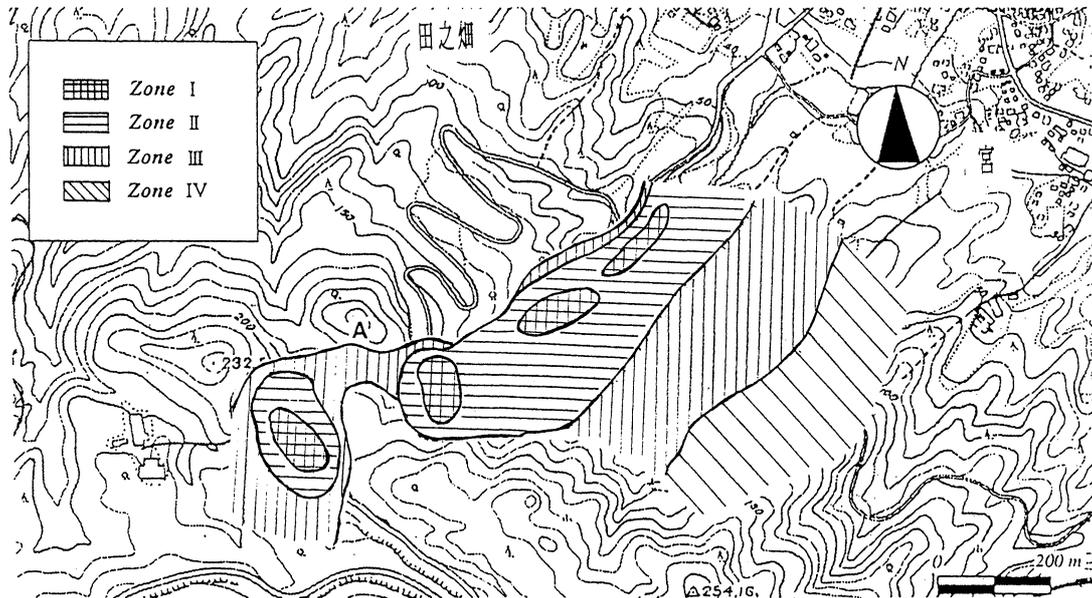


Fig. 6. Distribution map of Zone I, Zone II, Zone III and Zone IV.

1. アルーナイト

この鉱物は、アルーナイト-カオリナイト帯に産し、特に変質の強い所にみられる。本地域から K24, K25, K3, K8, S24, K9a の 6 試料を採取し、これらの試料について研究した。アルーナイトはナトロアルーナイトと固溶体をつくる。K/Na 比は、生成温度と関係がある。生成温度が高くなるにつれてアルーナイト結晶の K/Na 比は減少することが知られている (Stoffregen and Cygan, 1990)。今回採取した試料には、不純物が含まれているので、化学分析を行なって K/Na 比を求めることは不可能であったので、リートベルト法で C 軸の値を精密に測定し、C 軸の値から K/Na 比を求めた。リートベルト法のプログラムとしては、“RIETAN” (Izumi, 1993) を用いた。アルーナイトの結晶の座標位置の出発の値は Table 2 に示した。得られた各試料の格子定数、各元素の結合距離と結合角、各元素の座標位置の結果を Table 3 から Table 8 に示した。得られたデータを Tomita *et al* (1982) の c (Å), a (Å) - K/Na の図にプロットし、

Table 2. Atomic coordinates of alunite

	X	Y	Z
K	0.0	0.0	0.0
Al	0.1667	-0.1667	-0.1667
S	0.0	0.0	0.3112
O1	0.0	0.0	0.3898
O2	0.2119	-2.1188	-6.1839
OH	0.1220	-1.2201	0.1411

Table 3. Crystallographic data for the sample K24

Refined Cell Constant Crystal system ; hexagonal					
	a	c	α	γ	V (\AA^3)
	6.978	17.256	90.000	120.000	727.755
st.dv.	0.001	0.002	-	-	
K content calculated from the Eq. ; $X_k = (\text{Co}-16.73)/0.57$					
				Max.	Min.
	Xk =	0.923		0.927	0.920

Selected Bond Lengths and Angles (\AA)

K site		Length	St.dv.
K-O(2)	X6	2.77	0.01
K-O(3)	X6	2.85	0.02
Mean		2.81	
Al site		Length	St.dv.
Al-O(2)	X2	1.89	0.03
Al-O(3)	X2	1.86	0.01
Al-O(3) $^\circ$	X2	1.86	0.01
Mean		1.87	
S site		Length	St.dv.
S-O(1)		1.35	0.04
S-O(2)	X3	1.62	0.02
Mean		1.56	

Occupancy, X, Y, AND, Z IN Alunite

	Occupancy	X	Y	Z
K	0.831	0.000	0.000	0.000
st.dv.	0.031	-	-	-
AL	0.863	0.167	-0.167	-0.167
st.dv.	0.031	-	-	-
S	0.876	0.000	0.000	0.312
st.dv.	0.029	-	-	0.001
O1	1.000	0.000	0.000	0.390
st.dv.	-	-	-	0.002
O2	1.000	0.212	-0.212	-0.062
st.dv.	-	0.002	-	0.002
O3	1.000	0.122	-0.122	0.141
st.dv.	-	0.001	-	0.001

Table 4. Crystallographic data for the sample K25

Refined Cell Constant Crystal system ; hexagonal					
	a	c	α	γ	V (\AA^3)
	6.966	17.226	90.000	120.000	723.81
st.dv.	0.002	0.004	-	-	
K content calculated from the Eq. ; $X_k = (\text{Co}-16.73)/0.57$					
				Max.	Min.
	Xk =	0.869		0.876	0.863

Selected Bond Lengths and Angles (\AA)

K site		Length	St.dv.
K-O(2)	X6	2.80	0.01
K-O(3)	X6	2.68	0.01
Mean		2.74	
Al site		Length	st.dv.
Al-O(2)	X2	2.12	0.05
Al-O(3)	X2	1.86	0.02
Al-O(3) $^\circ$	X2	1.86	0.02
Mean		1.95	
S site		Length	st.dv.
S-O(1)		1.48	0.07
S-O(2)	X3	1.47	0.04
Mean		1.47	

Occupancy, X, Y, AND, Z IN Alunlte

	Occupancy	X	Y	Z
K	0.999	0.000	0.000	0.000
st.dv.	0.076	-	-	-
AL	1.395	0.167	-0.167	-0.167
st.dv.	0.089	-	-	-
S	1.048	0.000	0.000	0.318
st.dv.	0.084	-	-	0.002
O1	1.000	0.000	0.000	0.404
st.dv.	-	-	-	0.004
O2	1.000	0.221	-0.221	-0.050
st.dv.	-	0.004	-	0.003
O3	1.000	0.113	-0.113	0.134
st.dv.	-	0.002	-	0.003

Table 5. Crystallographic data for the sample K3

Refined Cell Constant Crystal system ; hexagonal					
	a	c	α	γ	V (\AA^3)
	6.977	17.128	90.000	120.000	722.083
st.dv.	0.002	0.003	-	-	
K content calculated from the Eq. ; $X_k = (\text{Co}-16.73)/0.57$					
				Max.	Min.
	Xk =	0.699		0.704	0.694

Selected Bond Lengths and Angles (\AA)

K site		Length	St.dv.
K-O(2)	X6	2.82	0.03
K-O(3)	X6	2.75	0.04
Mean		2.79	
Al site		Length	st.dv.
Al-O(2)	X2	1.83	0.05
Al-O(3)	X2	1.89	0.01
Al-O(3) $^\circ$	X2	1.89	0.01
Mean		1.87	
S site		Length	st.dv.
S-O(1)		1.33	0.06
S-O(3)	X3	1.62	0.03
Mean		1.55	

Occupancy, X, Y, AND, Z IN Alunlte

	Occupancy	X	Y	Z
K	0.747	0.000	0.000	0.000
st.dv.	0.057	-	-	-
AL	1.084	0.167	-0.167	-0.167
st.dv.	0.053	-	-	-
S	0.883	0.000	0.000	0.313
st.dv.	0.525	-	-	0.017
O1	1.000	0.000	0.000	0.390
st.dv.	-	-	-	0.004
O2	1.000	0.215	-0.215	-0.065
st.dv.	-	0.003	-	0.003
O3	1.000	0.123	-0.123	0.135
st.dv.	-	0.002	-	0.002

Table 6. Crystallographic data for the sample K8

Refined Cell Constant Crystal system ; hexagonal					
	a	c	α	γ	V (\AA^3)
	6.982	16.899	90.000	120.000	713.426
st.dv.	0.002	0.006	-	-	
K content calculated from the Eq. ; $X_k = (\text{Co}-16.73)/0.57$					
	Xk =	0.296		Max.	Min.
				0.306	0.286

Selected Bond Lengths and Angles (\AA)

K site		Length	St.dv.
K-O(2)	X6	3.03	0.03
K-O(3)	X6	2.75	0.04
Mean		2.89	
Al site		Length	st.dv.
Al-O(2)	X2	1.9379	0.05
Al-O(3)	X2	1.93	0.01
Al-O(3)	X2	1.93	0.02
Mean		1.93	
S site		Length	st.dv.
S-O(1)		1.29	0.08
S-O(2)	X3	1.38	0.05
Mean		1.36	

Occupancy, X, Y, AND, Z IN Alunlte

	Occupancy	X	Y	Z
K	0.856	0.000	0.000	0.000
st.dv.	0.048	-	-	-
AL	1.059	0.167	-0.167	-0.167
st.dv.	0.068	-	-	-
S	0.776	0.000	0.000	0.311
st.dv.	0.712	-	-	0.003
O1	1.000	0.000	0.000	0.388
st.dv.	-	-	-	0.005
O2	1.000	0.235	-0.235	-0.063
st.dv.	-	0.003	-	0.003
O3	1.000	0.131	-0.131	0.133
st.dv.	-	0.003	-	0.003

Table 7. Crystallographic data for the sample S24

Refined Cell Constant Crystal system ; hexagonal					
	a	c	α	γ	V (\AA^3)
	6.974	16.801	90.000	120.000	707.714
st.dv.	0.002	0.006	-	-	
K content calculated from the Eq. ; $X_k = (\text{Co}-16.73)/0.57$					
	Xk=	0.124		Max.	Min.
				0.134	0.114

Selected Bond Lengths and Angles (\AA)

K site		Length	St.dv.
K-O(2)	X6	2.95	0.02
K-O(3)	X6	2.70	0.03
Mean		2.82	
Al site		Length	st.dv.
Al-O(2)	X2	1.93	0.05
Al-O(3)	X2	1.86	0.01
Al-O(3) $^\circ$	X2	1.86	0.01
Mean		1.88	
S site		Length	st.dv.
S-O(1)		1.44	0.07
S-O(2)	X3	1.48	0.04
Mean		1.47	

Occupancy, X, Y, AND, Z IN Alunlte

	Occupancy	X	Y	Z
K	0.810	0.000	0.000	0.000
st.dv.	0.046	-	-	-
AL	1.044	0.167	-0.167	-0.167
st.dv.	0.041	-	-	-
S	0.808	0.000	0.000	0.320
st.dv.	0.042	-	-	0.002
O1	1.000	0.000	0.000	0.405
st.dv.	-	-	-	0.003
O2	1.000	0.228	-0.228	-0.063
st.dv.	-	0.002	-	0.003
O3	1.000	0.117	-0.117	0.138
st.dv.	-	0.002	-	0.002

Table 8. Crystallographic data for the sample K9a

Refined Cell Constant Crystal system ; hexagonal					
	a	c	α	γ	V (\AA^3)
	6.977	16.782	90.000	120.000	707.544
st.dv.	0.001	0.002	-	-	
K content calculated from the Eq. ; $X_k = (\text{Co}-16.73)/0.57$					
				Max.	Min.
	Xk =	0.091		0.094	0.087

Selected Bond Lengths and Angles (\AA)

K site		Length	St.dv.
K-O(2)	X6	2.82	0.01
K-O(3)	X6	2.81	0.01
Mean		2.82	
Al site		Length	st.dv.
Al-O(2)	X2	1.86	0.02
Al-O(3)	X2	1.86	0.00
Al-O(3) $^\circ$	X2	1.86	0.01
Mean		1.86	
S site		Length	st.dv.
S-O(1)		1.46	0.03
S-O(2)	X3	1.56	0.01
Mean		1.53	

Occupancy, X, Y, AND, Z IN Alunlte

	Occupancy	X	Y	Z
K	0.683	0.000	0.000	0.000
st.dv.	0.254	-	-	-
AL	0.966	0.167	-0.167	-0.167
st.dv.	0.025	-	-	-
S	0.884	0.000	0.000	0.312
st.dv.	0.028	-	-	0.001
O1	1.000	0.000	0.000	0.399
st.dv.	-	-	-	0.002
O2	1.000	0.217	-0.217	0.062
st.dv.	-	0.001	-	0.001
O3	1.000	0.124	-0.124	0.141
st.dv.	-	0.001	-	0.001

K/Na 比を求めた。Tomita *et al* (1982) の図から C と K モル分率 (X_K) の関係式

$$X_K = (C - 16.73) / 0.57$$

が得られたので、得られた結果を横軸に X_K をとり、Fig. 7 に示した。

各試料の X_K の値は、K24=0.923, K25=0.87, K3=0.698, K8=0.296, S24=0.125, K9a=0.091 と求められた。K24, K25, K3 はアルーナイト ($K > Na$) で、K8, S24, K9a はナトロアルーナイト ($Na > K$) であることがわかった。これら 6 個の試料は、同じ原岩ではないが、K24, K25, K3 の原岩は安山岩で、K8, S24, K9a は池田火砕流堆積物であるので、同一原岩中でのアルーナイトの生成温度の比較は可能である。K3 の方が K24 より生成温度が高かったと考えられる。

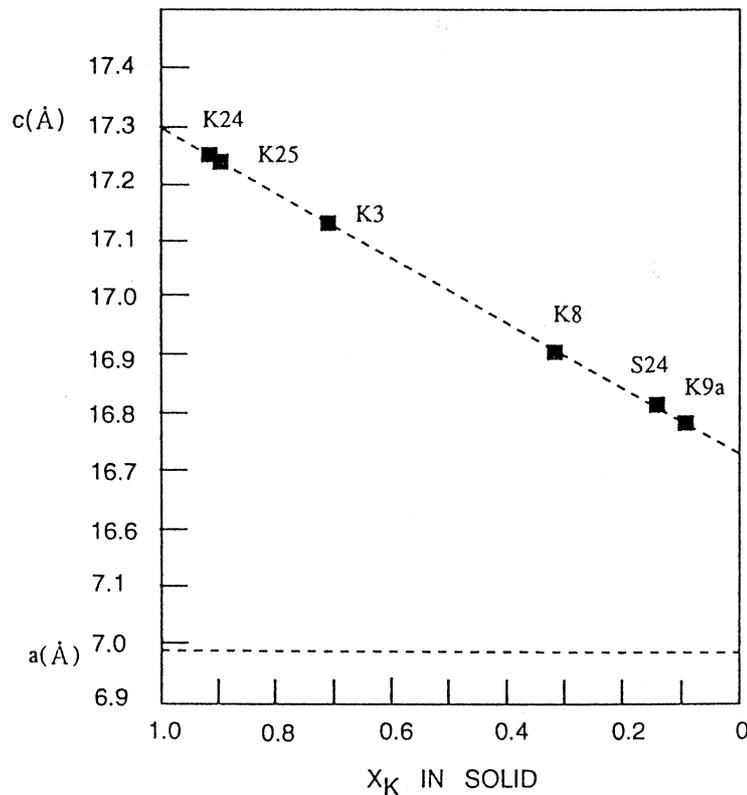


Fig. 7. Relationship between c (Å) and X_K for alunites.

2. カオリナイト

Zone II のうちの Zone I に近い場所から採取した試料 (J-4), Zone II のうち Zone III に近い場所から採取した試料 (U-6) と、Zone III と Zone IV の境界付近から採取した試料 (U-9) の 3 つの試料について検討した。これらの試料の XRD パターンを Fig. 8 に示した。これらの試料の Hinckley index は、J-4 が 0.810, U-6 が 0.612, U-9 が 0.333 であった。結晶度の高い方から順に J-4 → U-6 → U-9 であることがわかる。

これらの試料の DTA 曲線を Fig. 9 に示した。500°C と 600°C の間にみられるカオリナイトの構造水の脱水による吸熱ピークは、やはり結晶度の高い方が高い温度を示している。また、900°C と 1000°C の間にみられる発熱ピークの温度は結晶度の高い方が高い。J-4 の SEM 写真を Fig. 10A に示した。

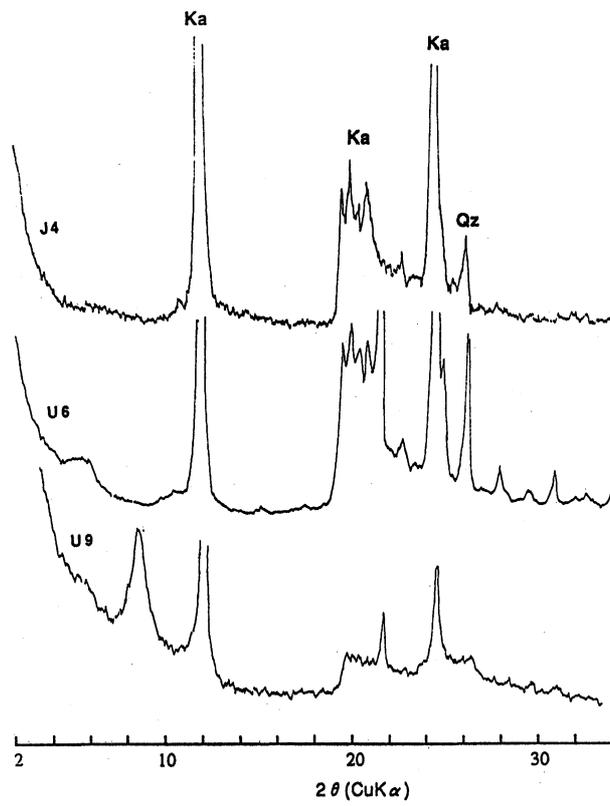


Fig. 8. XRD patterns for samples J4, U6 and U9.

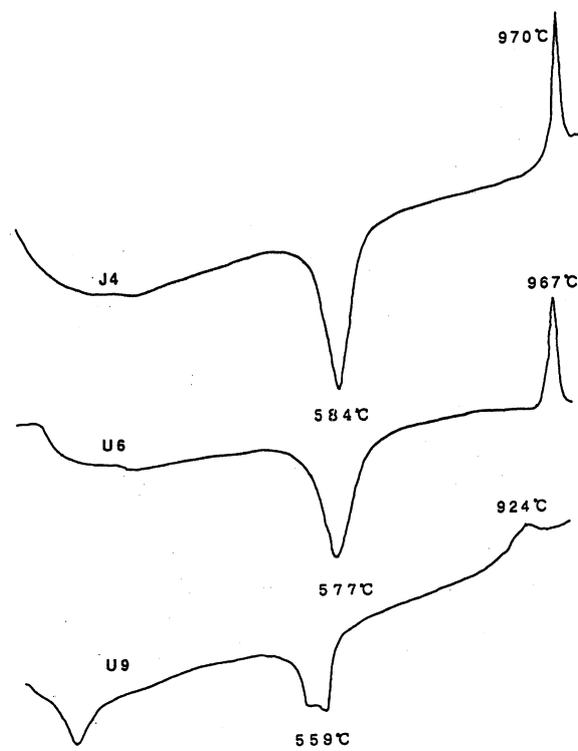


Fig. 9. DTA curves for samples J4, U6 and U9.

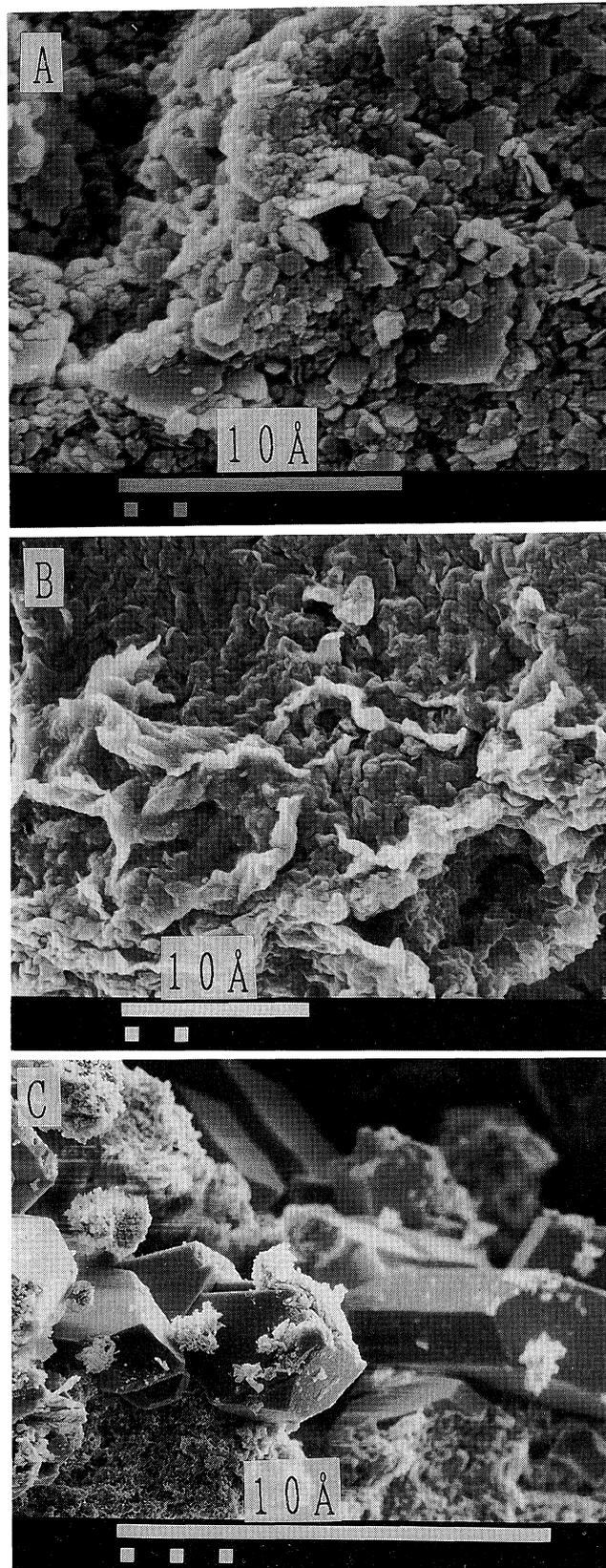


Fig. 10. SEM photographs of kaolinite (A), smectite (B) and heulandite (C)

3. スメクタイト

スメクタイトは主に Zone III に多く産する。ほとんどのスメクタイト試料は、層間に水分子を2層有するもので、その XRD パターンの $d(001)$ の値は、 15\AA と 16\AA の値を示す。代表的な試料の XRD パターンを Fig. 11 に示した。いずれの試料もエチレングリコール処理で $d(001)$ の反射は約 17\AA に移動した。500°C、1時間の加熱で、約10に縮んだ。U-8a の試料の SEM 写真を Fig. 10B に示した。

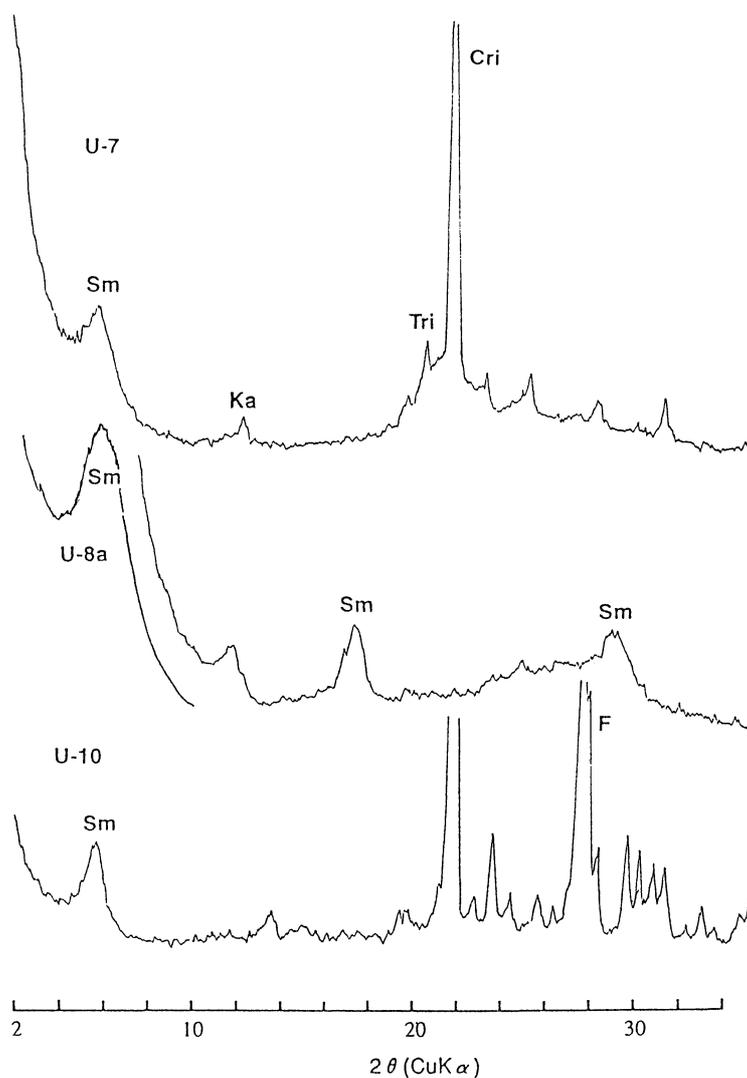


Fig. 11. XRD patterns for some smectite samples.
Sm: smectite, Ka: kaolinite, Tri: tridymite, Cri: cristobalite, F: feldspar.

4. 10\AA -ハロイサイト

Zone IV中にみられ、代表的な試料の XRD パターンでは $d(001)$ は 10\AA を示し、エチレングリコール処理で、このピークは 11\AA に移動した。SEM 観察では球状のものが多い。

5. 輝沸石

現在活動している噴気孔入口から採取した沸石試料 S-14 について、検討した結果、輝沸石であることがわかった。この試料の XRD パターンを Fig. 12 に示したが、この試料にはスメクタイト、カオリナイトと石英が含まれている。原土の XRD パターンからは斜プチロル沸石と区別することが困難なので、加熱処理を行なった。輝沸石は 200–300°C の加熱で、B 相と呼ばれる相に変化するが、斜プチロル沸石は 700°C まで安定に保たれる (Mumpton, 1960; Alietti, 1972; Boles 1972)。Alietti (1972) によれば、輝沸石タイプ 1 は、無処理相 (A 相: $d(020) = 8.9 \text{ \AA}$) は 400°C の加熱で B 相 ($d(020) = 8.3 \text{ \AA}$) に変化し、550°C より低い温度で非晶質化するもので、輝沸石タイプ 2 は、400°C の加熱で A 相と B 相の両相が認められ、A 相の一部が 550°C より高い温度まで残存する。試料 S-14 は輝沸石タイプ 2 である。この輝沸石の SEM 写真を Fig. 10C に示した。

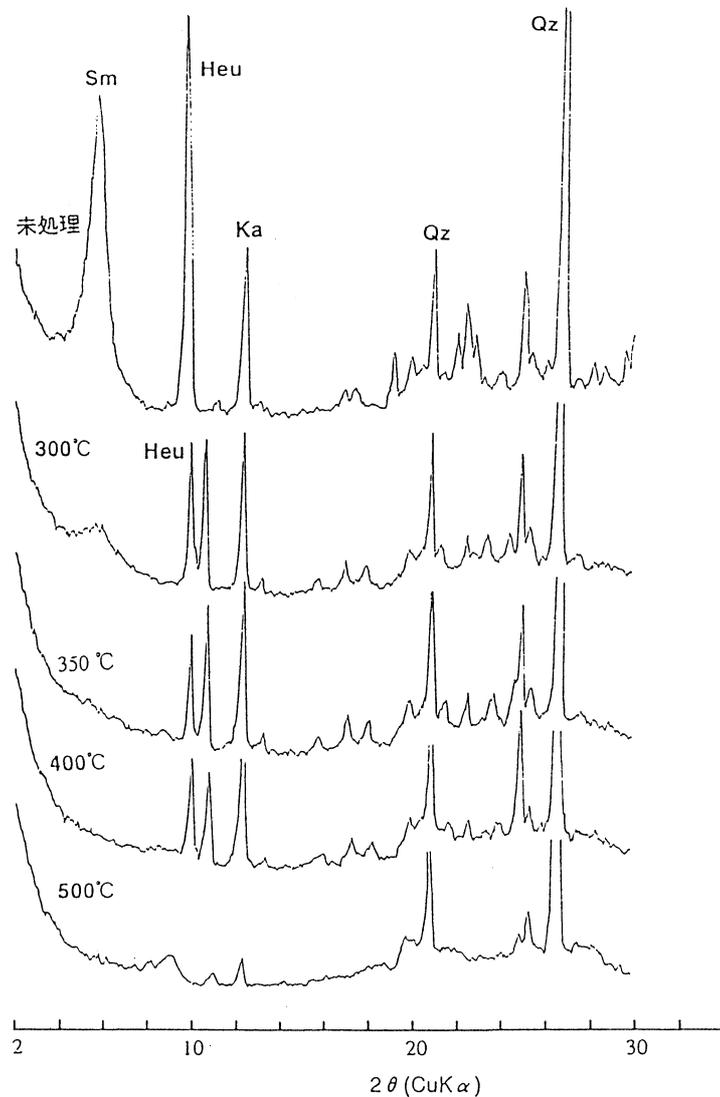


Fig. 12. XRD patterns for heulandite sample after heating at various temperatures.

6. 混合層粘土鉱物

本地域では、クロライト／スメクタイト混合層鉱物、マイカ／スメクタイト混合層鉱物、バーミキュライト／スメクタイト混合層鉱物が認められたが、クロライト／スメクタイト混合層鉱物以外は少量しか含まれていないので、混合層鉱物の構造を調べることはできなかった。クロライト／スメクタイト混合層鉱物の試料 Y-1 について、Tomita and Takahashi (1985) の図を用いてクロライト層とスメクタイト層の存在確率、およびこれらの層の継続確率を求めた。その結果、この試料は、 P_c (クロライト層の存在確率) = 0.5, P_s (スメクタイト層の存在確率) = 0.5, P_{cc} (クロライト層-クロライト層とつながる継続確率) = 0.03, P_{cs} (クロライト層-スメクタイト層とつながる継続確率) = 0.97, P_{sc} (スメクタイト層-クロライト層とつながる継続確率) = 0.97, P_{ss} (スメクタイト層-スメクタイト層とつながる継続確率) = 0.03であることがわかった。

V. 考 察

本地域は阿多カルデラ内に位置し (Matumoto, 1943), 阿多カルデラには多くの構造線が走っている。この構造線にそって上昇した熱水によって、阿多カルデラ中央火口丘群の溶岩類 (指宿安山岩, 池底安山岩) が変質を受けている。この溶岩類の上部にある完新世の鬼界カルデラ噴出物や池田噴出物はほとんど変質を受けていない。一部変質を受けているのは、現在も数カ所で噴気活動がみられる周辺のみである。このことからこれら溶岩類の変質は、阿多カルデラ中央火口丘群の活動に起因する熱水変質と考えられる。

本地域の変質鉱物の分布をみると、含まれる変質鉱物の共生関係から4つに分帯できた。それらは、Zone I (アルーナイト-カオリナイト帯), Zone II (カオリナイト-スメクタイト帯), Zone III (スメクタイト-7 Åハロイサイト帯), Zone IV (10 Åハロイサイト帯) の4つで、Zone I にはアルーナイトが多く産し、共生鉱物としてカオリナイトが含まれる。この Zone は酸性の熱水溶液による変質作用を受けたと考えられる。Zone II にはアルーナイトは認められず、カオリナイトが多く認められ、共生鉱物としてスメクタイトがみられる。Zone II の外側に Zone III (スメクタイト-7 Åハロイサイト帯) が認められる。この Zone III の外側に極めて弱い熱水変質作用および風化作用を受けて生成した10 Åハロイサイトがみられる。河野・富田 (1993, 1994a, 1994b) によると、出発物質が同じ場合、水熱反応により生成する変質鉱物は溶液の pH と反応温度に大きく影響されることがわかっている。黒曜石を出発物質に用いた彼等の200℃での実験では、溶液に0.01Nの硫酸溶液を用いた場合、最初アルーナイトが主に生成し、次にカオリナイトが、0.001Nの硫酸溶液を用いた場合、最初にカオリナイトが生成し、次にスメクタイトが生成した。この実験では、最初低い pH が反応が進むにしたがって pH の上昇がみられ、アルーナイト、カオリナイト、スメクタイトと生成物の変化がみられたが、この pH の上昇は、 H_2SO_4 の解離により生じた SO_4^{2-} と黒曜石中のアルカリイオンとの反応によるとしている。本地域でも、アルーナイトは酸性溶液との反応で、カオリナイトは弱酸性溶液との反応で、スメクタイトは中性または弱アルカリ性溶液との反応で生成したと考えられ、河野・富田 (1994a) の実験結果とよく一致する。

本地域にはアルーナイトが産するが、不純物が含まれるので、アルーナイトそのものの化学分析を行なうのは困難であったので、リートベルト法で格子定数を精密に測定し、Tomita et al (1982) の図を用いてアルーナイトの K/Na 比を推定した。その結果、原岩が安山岩である

K24, K25, K3はかなりKを多く含み, 原岩が池田火砕流堆積物であるK8, S24, K9aはNaを多く含むことがわかった。これは原岩の違いによるものであると考えられる。Stoffregen and Cygan (1990)によつて, 生成温度が高くなるとアルーナイトの結晶へのK分配率は減少することが報告されている。本地域に産するK24とK3を比較した場合, K3の方が生成温度が高いと推定されるが, この理由として珪化作用などが影響していることが考えられる。

VI. 謝 辞

本研究を進めるにあたって, ご助言を賜わった鹿児島大学理学部地学教室の山本温彦氏に感謝いたします。

文 献

- Alietti, A., 1972. Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. *Amer. Miner.*, **57**, 1437-1451.
- Boles, J. R., 1972. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. *Amer. Miner.*, **57**, 1463-1493.
- Izumi, F., 1993. Chapter 13: in *The Rietveld Method*: Oxford University Press, Oxford.
- 河野元治・富田克利, 1993. 低温水熱反応による黒曜石からの粘土鉱物の生成(その1) - Al イオン添加の影響 - . *粘土科学*, **33**, 59-71.
- 河野元治・富田克利, 1994a. 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) - 硫酸溶液中での粘土鉱物の生成 - . *粘土科学*, **33**, 48-58.
- 河野元治・富田克利, 1994b. 低温水熱反応による黒曜石からの粘土鉱物の生成(その3) - 純水閉鎖系100℃での反応 - . *粘土科学*, **33**, 80-88.
- 小林哲夫・山本英司・成尾英仁, 1983. 南薩地域(坊之津・指宿)の地質. 日本地質学会第90年学術大会巡検案内書, 81-93.
- Matumoto, T., 1943. The four gigantic caldera volcanoes of Kyushu. *Jap. Jour. Geol. Geogr.*, **19**, 1-57.
- Mumpton, F. A., 1960. Clinoptilolite redefined. *Amer. Miner.*, **45**, 351-369.
- 成尾英仁・小林哲夫, 1980. 池田カルデラの火山活動史. *火山*, 第2集. 25. 306.
- 太田良平, 1966. 鹿児島県指宿地方地質調査報告. *地質調査書月報*, **2**, 74-84.
- Stoffregen, R. E. and Cygan, G. L., 1990. An experimental study of Na-Kexchange between alunite and aqueous sulfate solution. *Amer. Miner.*, **75**, 209-220.
- Tomita, K., Oba, N., Yamamoto, M., Istidjab, M., Badruddin, M., Sadjiman, Djuwandi, A., Paelin, M., Sudradjat, A., and Suhandi, T., 1982. The occurrence of natroalunite at Anak Krakatau, Indonesia. *Rep. Fac. Sci. Kagoshima Univ.*, **No.25**, 1-18.
- Tomita, K. and Takahashi, H., 1985. Curves for the quantification of mica/smectite and chlorite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals*, **33**, 379-390.
- 宇井忠英, 1967. 鹿児島県指宿地方の地質. *地質雑*, **73**, 477-490.