

鹿児島県枕崎周辺地域の粘土鉱物，特に混合層鉱物について

著者	河野 元治，富田 克利，山本 温彦，大庭 昇
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要．地学・生物学
巻	19
ページ	45-66
別言語のタイトル	Clay Minerals, Especially on Interstratified Minerals, in and around the Makurazaki Area, Kagoshima Prefecture, Japan
URL	http://hdl.handle.net/10232/00003923

鹿児島県枕崎周辺地域の粘土鉱物, 特に混合層鉱物について

河野 元治*・富田 克利**・山本 温彦**・大庭 昇**

(1986年6月17日受理)

Clay Minerals, Especially on Interstratified Minerals,
in and around the Makurazaki Area, Kagoshima Prefecture, Japan

Motoharu KAWANO*, Katsutoshi TOMITA**, Masahiko YAMAMOTO**
and Noboru ŌBA**

Abstract

In the Makurazaki area, andesites of Miocene age are widely distributed, and these rocks are subjected to propylitization and silicification by hydrothermal solutions. The hydrothermal solutions caused the silicification have produced many alteration zones. They can be divided into three kinds of zones, fairly silicified zones, argillized zones and propylite zones. Clay minerals in the alteration zones are kaolinite, interstratified minerals of mica/smectite, dioctahedral smectite, interstratified minerals of dioctahedral chlorite/smectite, trioctahedral chlorite, interstratified minerals of trioctahedral chlorite/smectite and trioctahedral smectite.

The probabilities of the existence of a mica layer in the interstratified minerals of mica/smectite are influenced by the pH of the hydrothermal solutions. The formation of interstratified minerals of trioctahedral chlorite/smectite was controlled mainly by temperature of the solutions. The formation mechanisms of interstratified minerals were made clear in this study. The interstratified minerals of mica/smectite were formed from mica by acid solutions, and the interstratified minerals of chlorite/smectite were formed from trioctahedral smectite under a condition of relatively high temperature.

I. はじめに

鹿児島県薩摩半島南西部の新第三系中には多くの塊状珪化岩体が分布しており、南薩型金銀鉱床として知られる含金銀珪化岩鉱床を形成している。現在、春日鉱山・岩戸鉱山・赤石鉱山が採掘を続けており、これらの鉱山については鉱床学的な側面から多くの報告がなされている(徳永, 1955 a,b; 斉藤・佐藤, 1978; 浦島・斉藤・佐藤, 1981)。しかし、その他の珪化帯についてはほとんど調べられていない。そこで筆者らは代表的な二つの珪化帯について粘土鉱物、特に混合層鉱物について研究を進めた。

* 大和証券株式会社 Daiwa Security Co. Ltd.

** 鹿児島大学理学部地学教室 Institute of Earth Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, Japan.

混合層鉱物については、その成因としては、成分層に無関係な物質から初生的に生成することもあるが、aggradation, または degradation の過程における中間生成物との考えが一般的であり、天然においてこれを裏づける産状が多数報告されている。しかし、それが aggradation によるものか、または degradation によるものかの判定は非常に困難であり、また混合層鉱物の規則、不規則構造が成因とどのような関係にあるのか詳しい報告はなされていない。以下この問題について野外から得られた結果を報告すると共に混合層鉱物の成因について考察を加える。

II. 地 質 概 説

枕崎市周辺地域には四万十層群を基盤とし、その上位に不整合関係で新第三紀中新世末期の活動とされる南薩層群が分布する。南薩層群は下位より栗ヶ野礫層・番屋山安山岩・国見岳前期安山岩の三つの累層に分類される。

栗ヶ野礫層は長瀬海岸及び番屋山南方一帯に分布し、四万十層群起源の砂岩、頁岩及び花崗斑岩からなる。番屋山安山岩は長瀬海岸一帯、番屋山一帯、枕崎市北東部の下園一帯及び赤崩海岸の一部に分布し、主に角閃石安山岩質凝灰角礫岩からなり、番屋山北西部の一部に角閃石含有両輝石安山岩及び両輝石安山岩が分布する。国見岳前期安山岩は枕崎市北東部一帯及び南西部の海岸に帯状に分布する。岩相は、両輝石安山岩質凝灰角礫岩及び両輝石安山岩を主として、峯尾峠一帯には角閃石安山岩質凝灰角礫岩が分布する。

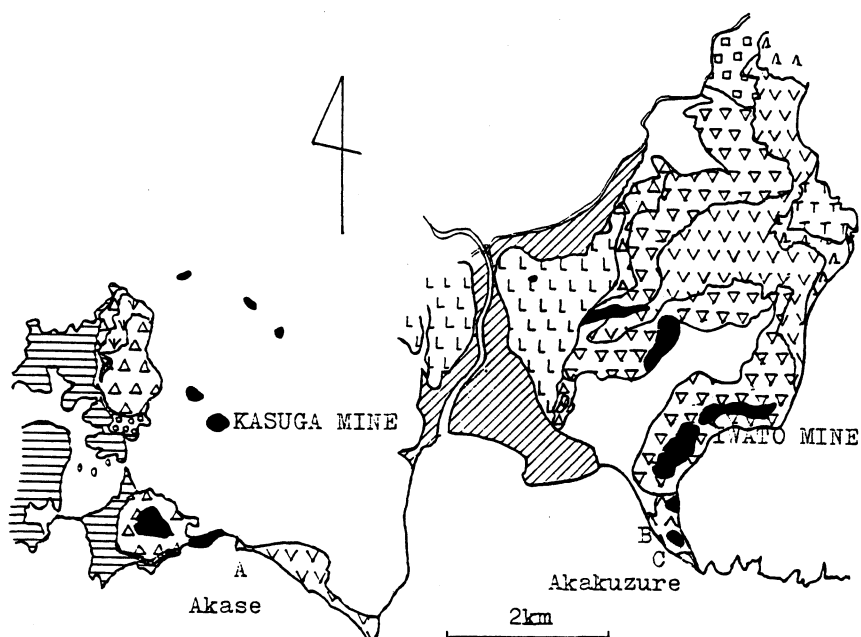
南薩層群は広域的なプロピライト化作用のため、特に下部の番屋山安山岩においては tri-型緑泥石、雲母/スメクタイト混合層鉱物及び di-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物が一般的に共生して認められる。また上部の国見岳前期安山岩にはこれらの粘土鉱物はほとんど認められず、tri-型スメクタイトのみが一般的に認められる(河野, 1985)。また局所的な珪化作用による珪化岩体が多数分布しており、珪化に伴う熱水の影響によりその周縁部に変質帯を形成している。これらの南薩層群を不整合に覆い新第三紀鮮新世の活動とされる角閃石安山岩質凝灰角礫岩及び同質溶岩からなる南薩中期火山岩類が、国見岳山頂部及び峯尾峠の一部に分布する。さらに阿多火砕流堆積物及び入戸火砕流堆積物が広く覆い、枕崎市東方及び知覧町一帯には幸屋火砕流堆積物及び開聞岳火山灰層が分布する。

III. 変 質 作 用

枕崎市一帯に分布する多くの珪化帯のうち最も露頭条件の良好な赤瀬海岸及び赤崩海岸の二つの珪化帯において赤瀬海岸から一ヶ所(A)、赤崩海岸から二ヶ所(B, C)の露頭を選び、そこから採取した試料についてX線粉末回折法により変質鉱物の同定を行なった。第1図に露頭の位置を示す。

III-1. 赤瀬海岸の変質作用

赤瀬海岸は枕崎市西部の春日鉱山南方に位置し、その西方に分布する珪化帯に伴う変質帯が認められる。岩相は肉眼により珪化帯、弱珪化帯、粘土化帯、プロピライト化帯に分類される。珪化帯からプロピライト化帯まで、計26個の試料を採取し、粘土鉱物の固定を行なった。第1表に変質鉱物の同定結果を示す。


















-  Alluvial deposits
-  pumice-tuffbreccia
-  welded tuff
-  hornblende andesite
-  hornblende andesitic tuffbreccia C
-  two pyroxene andesite C
-  hornblende andesitic tuffbreccia B
-  two pyroxene andesitic tuffbreccia
-  two pyroxene andesite B
-  two pyroxene andesite A
-  hornblende-bearing two pyroxene andesite
-  hornblende andesitic tuffbreccia A
-  conglomerate
-  sandstone and shale
-  silicified rock

Fig. 1. Lithologic map of the Makurazaki area and sampling location.

Table 1. Alteration zones and mineral assemblages

sample No.	Ka	MS	dS	dCS	tC	tCS	tS	Qz	Py	Gy	Pl	Alteration Zones
1								++				Silicified zone
2	++							++				Fairly silicified zone
3								++				Silicified zone
4	+							++				Fairly silicified zone
5	++	+	-					++				Fairly silicified zone
6	++	+	-					++				Fairly silicified zone
7	++	+	+					++				Fairly silicified zone
8	+	+	++					++				White argillized zone
9	-	-	++					+				White argillized zone
10	-		++	+	-			+				White argillized zone
11	-		++	+	-			+	-			White argillized zone
12	-		++	++	-			+				White argillized zone
13	-		++	+	-			+				White argillized zone
14			++	+	-			+		+		Blue argillized zone
15			++	-	+			+	+	+		Blue argillized zone
16			++	-	-			+	++			Blue argillized zone
17			++	-	-			+	++			Blue argillized zone
18			++	-	-			+	+			Blue argillized zone
19			++		-			+	-			Blue argillized zone
20			+					+	-		-	Propylite zone B
21			+					+			-	Propylite zone B
22			+					+			+	Propylite zone B
23					+	++		+	+		+	Propylite zone C
24							-	+	-		+	Propylite zone C
25					+	+	+	+	+		+	Propylite zone C
26					+	+	+	+	+		+	Propylite zone C

Ka:kaolinite, MS:interstratified mineral of mica/smectite, dS:di-octahedral smectite, dCS:interstratified mineral of di-octahedral chlorite/smectite, tC:trioctahedral chlorite, tCS:interstratified mineral of trioctahedral chlorite/smectite, tS:trioctahedral smectite, Qz:quartz, Py:pyrite, Gy:gypsum, Pl:plagioclase, ++:abundant, +:common, -:rare.

1. 変質帯の概略

a) 珪化帯：珪化帯は変質帯の中心部を占め、東西方向に約800mの大きさを有する。灰白色から茶褐色を呈する堅硬緻密な岩相を示し、構成鉱物は微細な石英の集合体より成り粘土鉱物は認められない。

b) 弱珪化帯：弱珪化帯は珪化帯の外側に発達し幅10mを有する。岩相は白色・灰白色・茶褐色・赤紫色など変化に富んだ色調を呈し、非常にもろくハンマーで容易に碎ける。また原岩の組織を残しており、礫が溶脱されて生じた空洞を多く伴い、一部空洞をカオリナイトが満たしているところもある。粘土鉱物は大部分がカオリナイトより成り、雲母/スメクタイト混合層鉱物及び粘土化帯との境界付近ではdi-型スメクタイトが認められる。

c) 粘土化帯：粘土化帯は弱珪化帯の外側に発達し幅20mを有する。この変質帯は内側から白色粘土化帯・青色粘土化帯に分類される。粘土化の程度は高く、手で容易にくずせる程軟弱である。また原岩の組織を残すものが多く、特に斜長石斑晶は白色粘土化し明瞭にその組織を残している。粘土鉱物はdi-型スメクタイト、及び少量のdi-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物、tri-型緑泥石より成り、その他白色粘土化帯では少量のカオリナイトが認められ、青色粘土化帯では黄鉄鉱及び一部に石膏が認められる。

d) プロピライト化帯：プロピライト化帯は粘土化帯の外側に発達し幅10m以上に達する。この変質帯は鏡下観察により変質の程度によりプロピライト化帯B、プロピライト化帯Cに分類される。プロピライト化帯Bは有色鉱物の大部分が粘土鉱物に変化しているが、プロピライト化帯Cは一部斜方輝石の粘土化を除き未変質のものが多く、粘土鉱物はプロピライト化帯Bではdi-型スメクタイトのみから成り、プロピライト化帯Cではtri-型緑泥石、tri-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物、tri-型スメクタイトが認められ、di-型粘土鉱物は認められない。

2. 雲母/スメクタイト混合層鉱物

雲母/スメクタイト混合層鉱物は、カオリナイト及びdi-型スメクタイトと共に弱珪化帯から粘土化帯において認められる。すべての雲母/スメクタイト混合層鉱物は長周期反射の認められる規則型であり、エチレングリコール処理により膨潤し、9.2Å付近に(003)のピークが現れる。また700℃で30分の加熱処理により長周期反射は消え、10Å付近にピークが現れる。珪化帯に近い方から粘土化帯の方へ採取したNo.4からNo.8の試料の未処理状態でのX線粉末回折パターンを第2図に示す。

No.5からNo.8の雲母/スメクタイト混合層鉱物の(001)反射は珪化帯から離れるに従いしだいに高角へシフトし、(002)反射は低角へシフトする。そのX線粉末回折データを第2表に示す。これらの混合層鉱物についてTomita and Takahashi (1985)の図表を用いて混合層鉱物の雲母層及びスメクタイト層の存在確率、さらにそれぞれの層の継ながらる確率を求めた値を第3表に示す。これらの値をSato(1965)のダイアグラムにプロットした結果を第3図に示す。No.5の試料では $P(M)$ (雲母層の存在確率)=0.668、 $P(S)$ (スメクタイト層の存在確率)=0.332を示すが、しだいに雲母層存在確率は減少、スメクタイト層の存在確率は増加傾向を示し、No.8の試料では $P(M)$ =0.448、 $P(S)$ =0.552を示す。

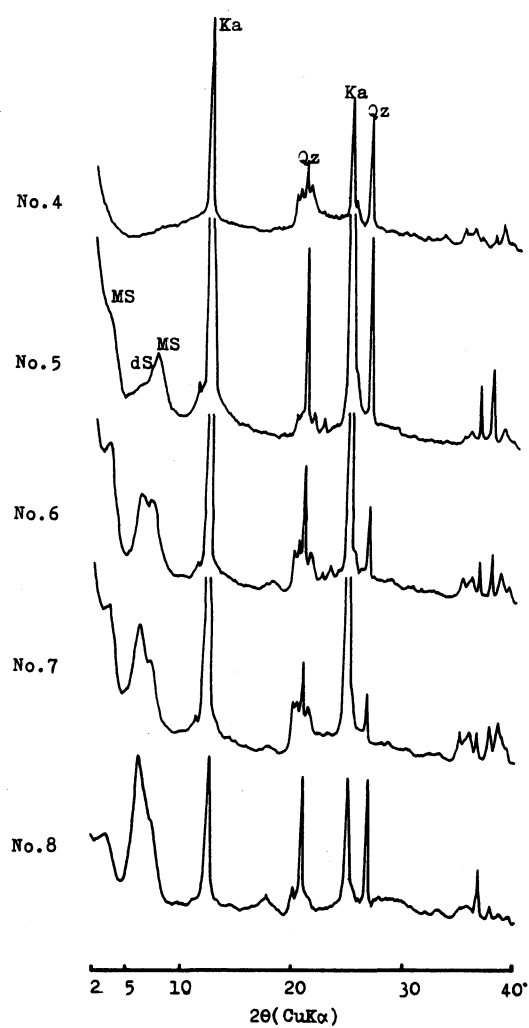


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of the specimens No.4~No.8.

Table 2. X-ray powder diffraction data for the specimens

Sample No.	d(001) (Å)	d(002) (Å)
5	29.45	12.28
6	28.50	12.72
7	27.61	13.00
8	26.77	13.19

Table 3. Interstratifications of the interstratified minerals

Sample No.	P(M)	P(S)	P(MM)	P(MS)	P(SM)	P(SS)
5	0.668	0.332	0.548	0.452	0.911	0.089
6	0.568	0.432	0.425	0.575	0.755	0.245
7	0.501	0.499	0.335	0.665	0.667	0.333
8	0.448	0.522	0.255	0.745	0.604	0.396

P(M):probability of existence of mica layer.
P(S):probability of existence of smectite layer.
P(MM):probability that a mica layer succeeds a mica layer given that the first layer is mica layer. P(MS), P(SM) and P(SS) are similarly defined.

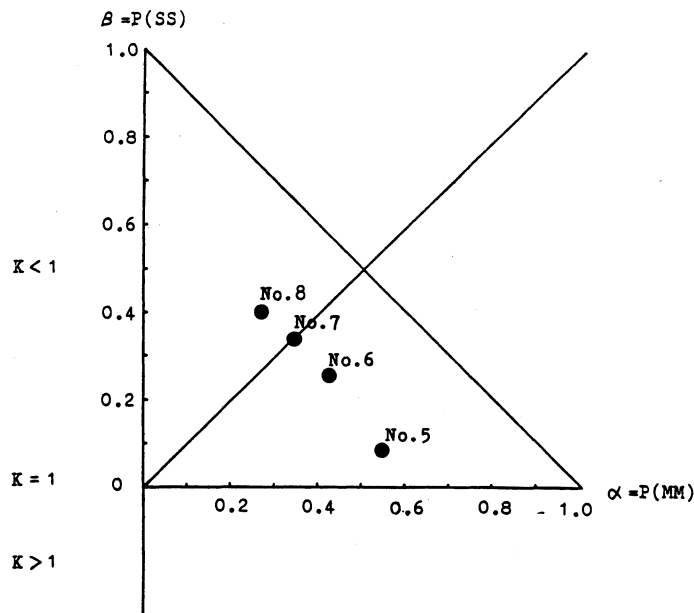


Fig. 3. Plots of interstratifications of the specimens on the Sato's diagram (1965), where $K = P(M)/P(S)$.

3. 試料の pH 値

各試料の pH の測定は、鉄乳鉢で細かく砕いた試料10 g をビーカーに取り、蒸留水10 cc を加えて良く攪はんした後に pH 試験紙にて測定した。第 4 表に赤瀬海岸で採取した全試料の pH 値を示した。pH 値は粘土化帯で最も低く強酸性を示し、珪化帯及びプロピライト化帯では弱酸性を示す。第 5 図に No.3 から No.11 の試料の pH 値をプロットした結果を示す。この図と混合層鉱物中の雲母層の存在確率を示した第 4 図を比較すると良く似た傾向を示すことがわかる。強酸性のもとでは雲母層の存在確率は小さく、弱酸性のもとでは雲母層の存在確率は大きくなっている。

Table 4. The pH values of the samples

Sample No.	pH	Sample No.	pH
1	5.8	14	2.2
2	5.8	15	1.8
3	5.8	16	2.6
4	4.0	17	5.5
5	3.1	18	6.0
6	2.8	19	6.0
7	2.6	20	1.2
8	2.4	21	2.0
9	2.0	22	2.8
10	1.4	23	4.0
11	1.2	24	2.8
12	2.4	25	4.0
13	2.2	26	6.8

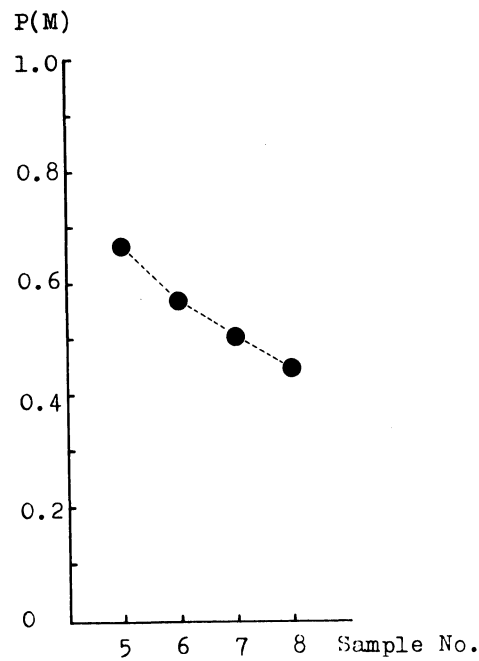


Fig. 4. Existing probabilities of mica layer of the interstratified minerals.

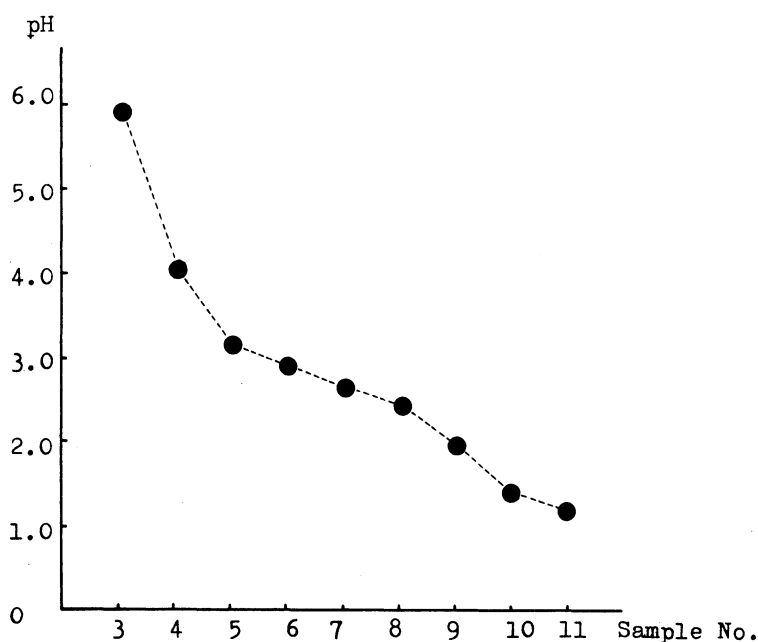


Fig. 5. The pH values of the samples.

Ⅲ-2. 赤崩鼻海岸の変質作用

赤崩鼻海岸は枕崎市街地の東部の岩戸山南方に位置し，海岸部に分布する珪化帯に伴う変質帯が認められる。この海岸では第1図に示すようにB及びCの二ヶ所の露頭を選び粘土鉱物の同定を行なった。

Ⅲ-2-A. 露頭Bについて

露頭Bの岩相は肉眼により粘土化帯，プロピライト化帯に分類され，粘土化帯からプロピライト化帯まで，計15個の試料を採取しX線粉末回折法によって粘土鉱物の同定を行なった。第5表に変質鉱物の同定結果を示す。

1. 変質帯の概略

a) 粘土化帯：粘土化帯は白色から黄灰色を呈し，手で容易にくずせる程軟弱である。粘土鉱物は雲母/スメクタイト混合層鉱物及びdi-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物が認められる。

b) プロピライト化帯：プロピライト化帯は粘土化帯の外側に分布し幅100m以上に達する。この変質帯は鏡下による変質の程度によりプロピライト化帯A，プロピライト化帯B，プロピライト化帯Cに分類される。

プロピライト化帯Aは粘土化帯に接してその外側に分布し，幅は1mから5mを有する。青灰色から暗青色を呈し，粘土鉱物は雲母/スメクタイト混合層鉱物及びdi-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物が認められる。鏡下では斑晶及び石基の大部分が粘土鉱物に変化している。

プロピライト化帯Bはプロピライト化帯Aの外側に分布し幅20mを有する。青灰色を呈し，黄鉄鉱が顕著に認められ，ややもろい岩質である。粘土鉱物は雲母/スメクタイト混合層鉱物 di-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物及びdi-型スメクタイトが認められ，一部にカオリナイト，

Table 5. Alteration zones and mineral assemblages

Sample No.	Ka	MS	dCS	dS	tC	tCS	tS	Qz	Py	Ca	Gy	Pl	Alteration zones
1	++	-						++			+		White argillized zone
2	++	+						++					White argillized zone
3	++	+						++					Propylite zone A
4	++	+	-					++	-				Propylite zone B
5	+	+	+	+				++	+				Propylite zone B
6	+	-	+	+				++	+				Propylite zone B
7	+	+	+	++				++	+				Propylite zone B
8	-	-	+					++	+			-	Propylite zone B
9	-	+	-	+				++	+			-	Propylite zone B
10	-	+	-	-				++	+	+		-	Propylite zone B
11					+	-	+	+				+	Propylite zone C
12					-	-	++	+				+	Propylite zone C
13					-	-	++	+				+	Propylite zone C
14					-	-	++	+				+	Propylite zone C
15					-	-	++	+				+	Propylite zone C

Ka:kaolinite, MS:interstratified mineral of mica/smectite, dCS:interstratified mineral of dioctahedral chlorite/smectite, dS:dioctahedral smectite, tC:trioctahedral chlorite, tCS:interstratified mineral of trioctahedral chlorite/smectite, tS:trioctahedral smectite, Qz:quartz, Py:pyrite, Ca:calcite, Gy:gypsum, Pl:plagioclase, ++:abundant, +:common, -:rare.

プロピライト化帯Cとの境界付近ではtri-型緑泥石が認められる。鏡下では有色鉱物の大部分が粘土鉱物に変化しているが石基の粘土化の程度は低い。

プロピライト化帯Cは一部斜方輝石の粘土化を除き未変質のものが多い。粘土鉱物はプロピライト化帯Bではdi-型スメクタイトのみから成り、プロピライト化帯Cはプロピライト化帯Bの外側に分布し幅70m以上を有する。粘土鉱物はtri-型緑泥石、tri-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物、tri-型スメクタイトが認められ、di-型粘土鉱物は認められない。鏡下では斜方輝石の大部分、単斜輝石及び斜長石の一部が粘土鉱物に変化している。

2. 雲母/スメクタイト混合層鉱物

雲母/スメクタイト混合層鉱物はdi-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物及びdi-型スメクタイトと共に粘土化帯からプロピライト化帯Bにおいて認められ、その存在量は減少傾向を示す。第6図にNo.1の試料の種々処理したX線粉末回折パターンを示す。No.1の試料に含まれる雲母/スメクタイト混合層鉱物は長周期反射の認められる規則型で、d(001)の値は26.98Å、d(002)の値は12.45Åを示す。エチレングリコール処理によりd(001)は28.97Åに膨潤した。また、700℃、1時間の加熱処理では長周期反射は消え、10.16Åに縮む。

No.1からNo.10の試料に含まれる雲母/スメクタイト混合層鉱物のX線粉末回折データを第

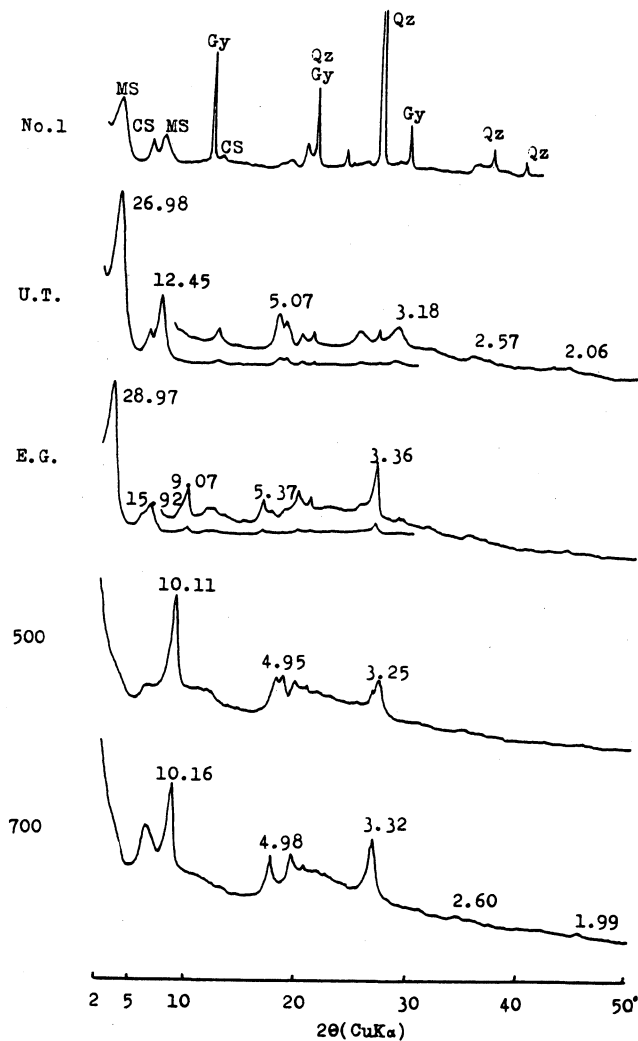


Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of the specimen No.1 after various treatments. U. T. : untreated sample. E. G. : treated with ethylene glycol. 500: heated to 500°C for 1hr. 700 : heated to 700°C for 1hr.

6表に示す。No.1 から No.9 に向かって $d(001)$ の値はしだいに大きくなり， $d(002)$ の値は小さくなる傾向を示す。また Tomita and Takahashi (1985) の図表を用いて混合層鉱物中の雲母層及びスメクタイト層の存在確率，およびそれらの継がる確率を求めた値を第7表に示した。これらの値を Sato (1965) のダイアグラムにプロットした結果を第7図に示し，雲母層の存在確率のみを第8図に示した。No.1 の試料では $P(M)=0.604$ ， $P(S)=0.396$ を示すが，しだいに雲母層の存在確率は増加，スメクタイト層の存在確率は減少傾向を示し，No.9 の試料では $P(M)=0.893$ ， $P(S)=0.107$ を示す。

3. 試料の pH 値

pH 値の測定は，鉄乳鉢で細かく砕いた試料10g をビーカーに取り，蒸留水10cc を加えて良く攪はんした後に pH 試験紙にて測定した。第8表に全試料の pH 値を示した。pH 値は No.1 から

Table 6. X-ray powder diffraction data for the specimens

Sample No.	d(001) (Å)	d(002) (Å)	d(008) (Å)
1	27.0	12.45	3.19
2	29.45	12.38	3.23
3	29.45	12.41	3.21
4	27.4	12.23	3.21
5	30.2	11.56	
6	30.5	11.63	
7		12.19	3.31
8		10.92	3.30
9		10.65	3.31
10		11.49	3.27

Table 7. Interstratifications of the interstratified minerals of mica/smectite

Sample No.	P(M)	P(S)	P(MM)	P(MS)	P(SM)	P(SS)
1	0.604	0.396	0.372	0.628	0.957	0.043
2	0.659	0.341	0.537	0.463	0.896	0.104
3	0.645	0.355	0.522	0.478	0.867	0.133
4	0.682	0.381	0.545	0.455	0.975	0.025
5	0.784	0.216	0.724	0.276	1.000	0.000
6	0.784	0.216	0.724	0.276	1.000	0.000
7	0.880	0.120	0.865	0.135	1.000	0.000
8	0.885	0.115	0.870	0.130	1.000	0.000
9	0.893	0.107	0.880	0.120	1.000	0.000
10	0.838	0.162	0.806	0.194	1.000	0.000

P(M):probability of existence of mica layer.

P(S):probability of existence of smectite layer.

P(MM):probability that a mica layer succeeds a mica layer given that the first layer is mica layer. P(MS), P(SM) and P(SS) are similarly defined.

No.15 に向かって増加傾向を示し、強酸性から弱アルカリ性へと変化する。No.4, No.5, No.6 の試料では酸性が強くなるがこれはカオリナイトを生ずるような局所的な酸性熱水の影響があったものと思われる。第9図に No.1 から No.9 の試料の pH 値をプロットした結果を示す。この図と混合層鉱物中の雲母層の存在確率を示した第8図を比較すると良く似た傾向を示すことがわかる。強酸性のもとでは雲母層の存在確率はスメクタイト層の存在確率とほぼ等しく規則型を示すが、中性に近づくほど雲母層の存在確率は大きくなり不規則型へと変化する。

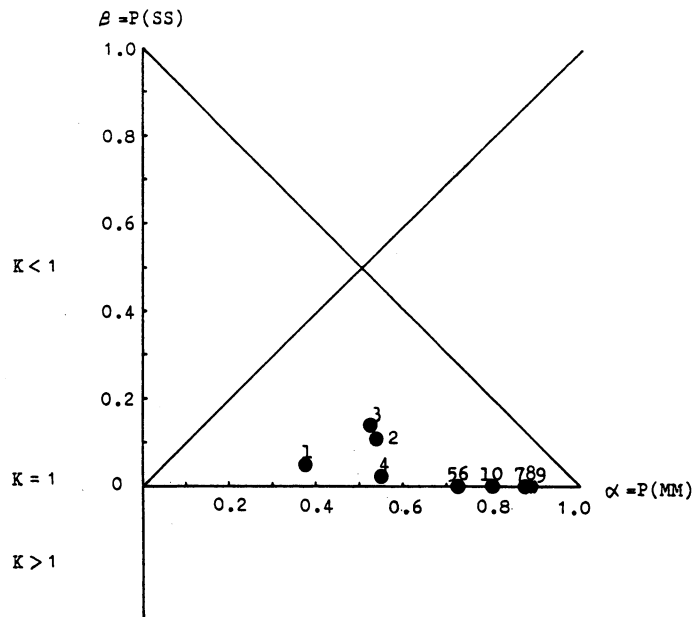


Fig. 7. Plots of interstratifications of the specimens on the Sato's diagram (1965), where $K = P(M)/P(S)$.

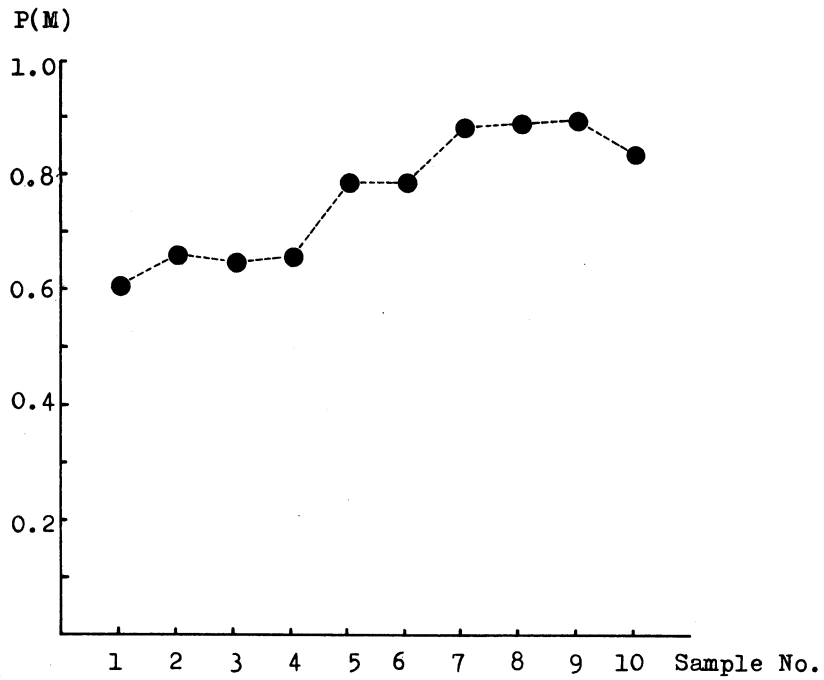


Fig. 8. Existing probabilities of mica layer of the interstratified minerals.

Table 8. The pH values of the samples

Sample No.	pH	Sample No.	pH
1	1.2	9	2.8
2	1.6	10	7.5
3	1.8	11	7.0
4	1.2	12	7.0
5	1.2	13	7.6
6	1.6	14	7.4
7	2.8	15	7.6
8	2.7		

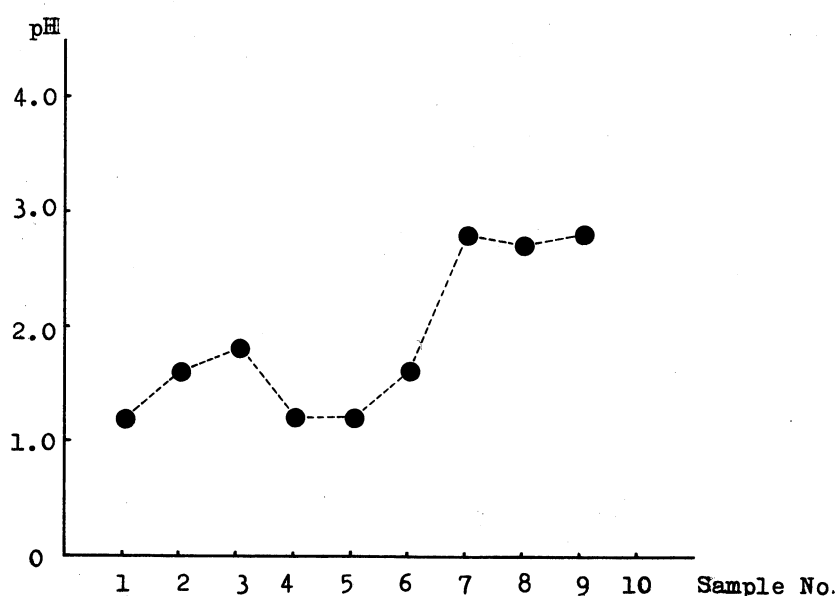


Fig. 9. The pH values of the samples.

Ⅲ-2-B. 露頭Cについて

露頭Cはプロピライト化帯のみから成り、変質の程度によりプロピライト化帯B、プロピライト化帯Cに分類される。プロピライト化帯Bからプロピライト化帯Cまで、計6個の試料を採取し、X線粉末回折法によって粘土鉱物の同定を行った。第9表に変質鉱物の同定結果を示す。

1. 変質帯の概略

プロピライト化帯Bは青灰色から暗青色を呈し、ややもろくハンマーで容易に碎ける。粘土鉱物はdi-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物及び少量の雲母/スメクタイト混合層鉱物が認められる。鏡下では有色鉱物はすべて粘土鉱物に変化しており、斜長石も変質しているものが多い。

Table 9. Alteration zones and mineral assemblages

Sample No.	MS	dCS	dS	tCS	tC	tS	Qz	Py	Ca	Pl	Alteration zones
1	-	+					+	-		+	Propylite zone B
2	-	++					+	-	+	+	Propylite zone B
3			+	++			+	-	-	+	Propylite zone C
4			+	++	+		+		-	+	Propylite zone C
5				++	+	++	+			+	Propylite zone C
6				++	-	+	+	-	-	+	Propylite zone C

MS:interstratified mineral of mica/smectite, dCS:interstratified mineral of dioctahedral chlorite/smectite, dS:dioctahedral smectite, tC:trioctahedral chlorite, tS:trioctahedral smectite, Qz:quartz, Py:pyrite, Ca:calcite, Pl:plagioclase, ++:abundant, +:common, -:rare.

プロピライト化帯Cは暗灰色から黒色を呈し、堅硬緻密である。粘土鉱物はtri-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物、tri-型緑泥石、tri-型スメクタイト及びNo.3, No.4の試料においてdi-型スメクタイトが認められる。鏡下では有色鉱物として斜方輝石、単斜輝石が認められるが斜方輝石は粘土鉱物に変化しているものが多い。

2. 緑泥石/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はNo.1及びNo.2の試料にdi-型、No.3からNo.6の試料にtri-型が認められる。di-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物は不規則型雲母/スメクタイト混合層鉱物と共に認められ、tri-型の粘土鉱物との共生は認められない。第10図に露頭Cで採取した試料の未処理のX線粉末回折パターンを示した。この図ではNo.1及びNo.2の試料に含まれるdi-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物は長周期反射の認められない不規則型であるが、No.3からNo.6の試料に含まれるtri-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物は長周期反射の認められる規則型で、ピークの位置はしだいに高角へシフトしていき1:1の規則型に近づくのがわかる。また第11図にエチレングリコール処理後のX線粉末回折パターンを示し、そのX線粉末回折データを第10表に示した。No.5の試料のd(002)についてはtri-型スメクタイトとピークが重複して読めないため記していない。これらのデータをもとにTomita and Takahashi (1985)の図表を用いて混合層鉱物中の緑泥石層及びスメクタイト層の存在確率、およびそれらの継がる確率を求めた値を第11表に示す。これらの値をSato (1965)のダイアグラムにプロットした結果を第12図に示し、緑泥石層の存在確率のみを第13図に示した。これらの図から明らかなように、珪化帯から離れるに従って混合層鉱物中の緑泥石層の存在確率は減少傾向を示し、スメクタイト層の存在確率は増加傾向を示す。

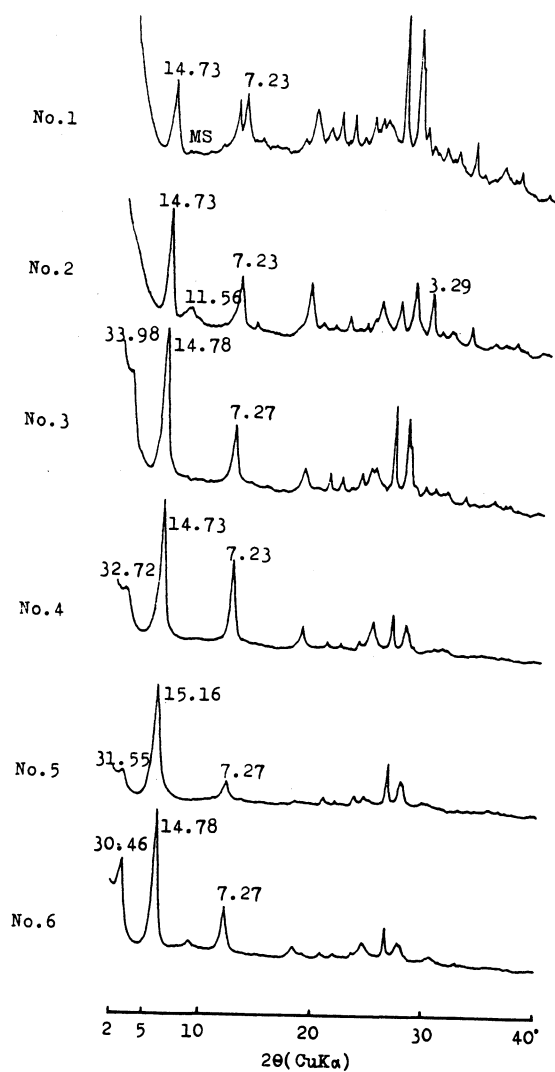


Fig. 10. X-ray powder diffraction patterns of the specimens No.1~No.6.

Table 10. X-ray powder diffraction data for the specimens after treatment with ethylene glycol

Sample No.	$d(001)$ (Å)	$d(002)$ (Å)	$d(004)$ (Å)
1		15.24	7.31
2		15.24	7.31
3	34.7	15.37	7.38
4	34.0	15.50	7.50
5	34.0		7.63
6	32.7	15.78	7.69

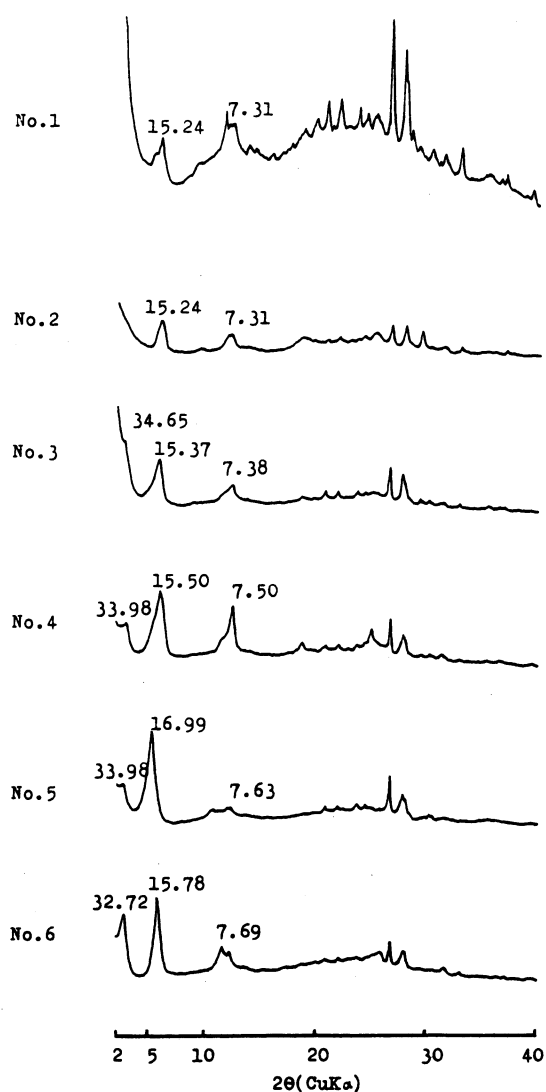


Fig. 11. X-ray powder diffraction patterns of the specimens No.1~No.6 after treatment with ethylene glycol.

Table 11. Interstratifications of the interstratified minerals of chlorite/smectite

Sample No.	P(C)	P(S)	P(CC)	P(CS)	P(SC)	P(SS)
1	0.753	0.247	0.710	0.290	0.883	0.117
2	0.753	0.247	0.710	0.290	0.883	0.117
3	0.608	0.392	0.355	0.645	1.000	0.000
4	0.557	0.443	0.245	0.755	0.950	0.050
6	0.448	0.552	0.036	0.964	0.782	0.218

P(C):probability of existence of chlorite layer.
P(S):probability of existence of smectite layer.
P(CC):probability that a chlorite layer succeeds a chlorite layer given that the first layer is chlorite. P(CS), P(SC) and P(SS) are similarly defined.

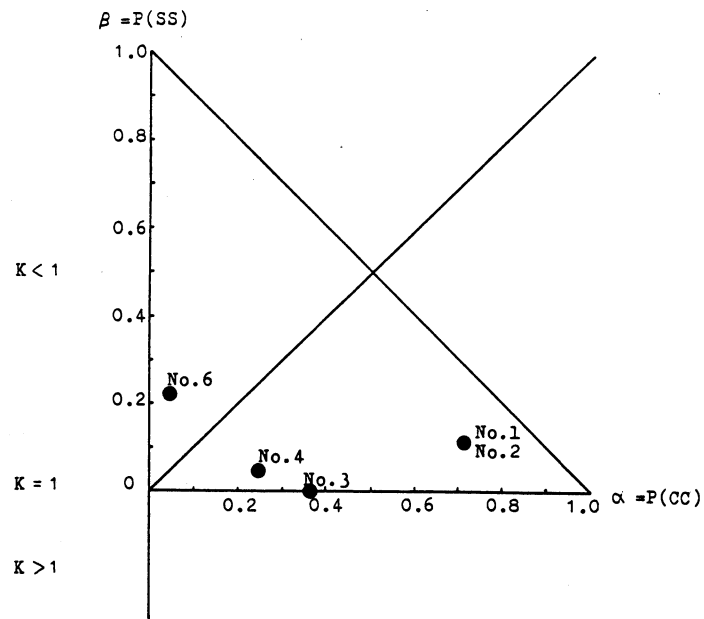


Fig. 12. Plots of interstratifications of the specimens on the Sato's diagram (1965), where $K = P(C)/P(S)$.

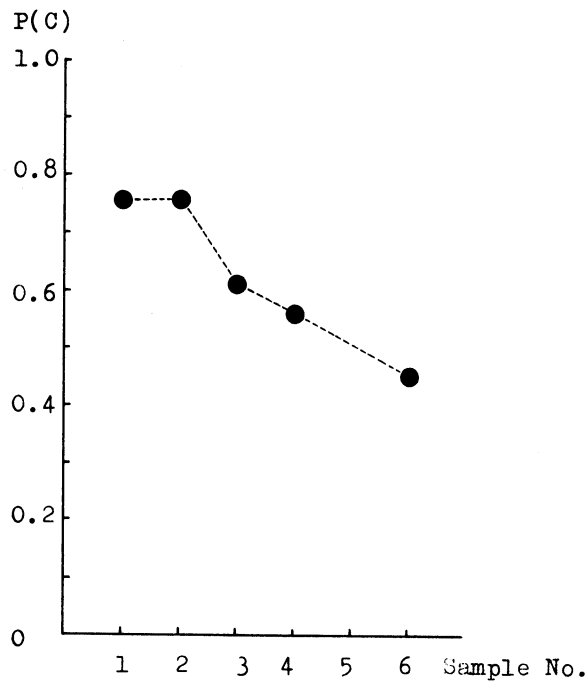


Fig. 13. Existing probabilities of chlorite layer of the interstratified minerals.

3. 試料の pH 値

pH 値の測定は，赤瀬海岸や露頭 B で採取した試料について行った方法と同じ方法で行い，第12表に全試料の pH 値を示した。pH 値は No.1 から No.6 に向けてわずかに増加傾向を示し，弱酸性から弱アルカリ性へと変化する。第14図にその値をプロットした結果を示す。この図と混合層鉱物中の緑泥石層の存在確率を示した第13図を比較すると，わずかに逆の傾向を示すが両者の間に大きな関係はないと思われる。

Table 12. The pH values of the samples

Sample No.	pH
1	5.8
2	6.6
3	6.8
4	6.4
5	7.2
6	7.2

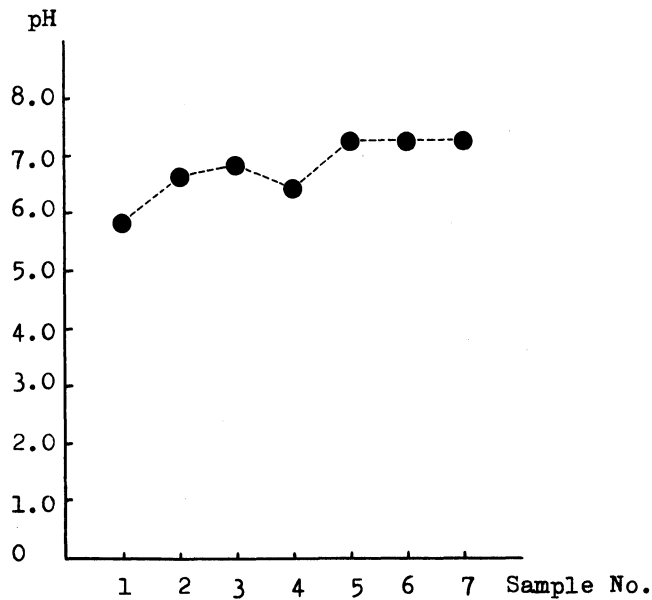


Fig.14. The pH values of the samples.

IV. 考 察

枕崎市周辺地域に分布する珪化帯周縁部の変質帯は内部から弱珪化帯, 粘土化帯, プロピライト化帯に分類され, 粘土鉱物は内部から di-型の粘土鉱物であるカオリナイト, 雲母/スメクタイト混合層鉱物, di-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物及び di-型スメクタイトの順序に現われ, その外側に tri-型緑泥石, tri-緑泥石/スメクタイト混合層鉱物, tri-型スメクタイトが現われる。以上の di-型粘土鉱物グループと tri-型粘土鉱物グループはそれぞれのグループ内では共生関係にあるが, di-型と tri-型の共生はその境界部分でわずかに認められるが他での共生はほとんど認められない。

混合層鉱物は堆積岩層, 熱水変質帯, 風化帯に広く認めることができる。またその産状については長沢 (1973) に総合的な報告がなされており, しばしば成分層のそれぞれを主とする変質帯の中間漸移帯に産することが指摘されている。また混合層鉱物の成因については成分層以外の鉱物からの直接的生成 (Koizumi and Roy, 1959; Iiyama and Roy, 1963) を除き, 一般に成分層の一つから出発して混合層鉱物ができると考えられている。この場合 aggradation (Eberl, 1978a, b; Eberl and Hower, 1976; Eberl and Hower, 1977; Foscolos and Kodama, 1974; Frank-Kamenetskijら, 1971, 1972; Inoue, 1983; 松田, 1979; Roberson and Lahann, 1981; Weaver and Beck, 1971; Whitney, 1976) または degradation (Hoda and Hood, 1972; Tomita, 1974, 1977, 1978, 1979b; 富田, 1979a; Tomita and Dozono, 1972; 富田・金岡, 1984; Tomita and Sudo, 1968a, b, 1971; Ueda and Sudo, 1966; 上田, 1966) の過程が考えられるが, 産状だけからそれを判別するのは容易でない。したがってその内在的性質によって変化の方向を決定する必要がある。河野 (1985) はグリーンタフ地帯に産する混合層鉱物について, 各成分層の存在確率を変質程度の異なる共生鉱物別に求めることにより変化の方向を決定した。

本地域では, 珪化帯周縁部に発達する変質帯において雲母/スメクタイト混合層鉱物は主に珪化帯に近い弱珪化帯から粘土化帯に産し, 混合層鉱物中の雲母層とスメクタイト層の存在確率は pH 値に大きく影響される。pH 値の低い強酸性領域では雲母層とスメクタイト層の存在確率はほぼ等しくなり規則型を示すが, 中性に近づくほど雲母層の層の存在確率はしだいに大きくなり不規則型へと連続的に変化する。合成実験において, Tomita and Sudo (1968a, b), 富田 (1979a, 1985) は雲母を加熱後酸処理することにより規則型混合層鉱物を合成しており, 層構造に何らかのひずみを与えた後に酸処理することにより K^+ が容易に溶脱され混合層鉱物に変化することを実証している。したがって本地域の雲母/スメクタイト混合層鉱物の成因としては, 雲母が酸性溶液の影響で di-型スメクタイトに変化する過程で雲母/スメクタイト混合層鉱物ができたものと考えられる。

緑泥石/スメクタイト混合層鉱物は主にプロピライト化帯に産し, 珪化帯から離れるにしたがい混合層鉱物中の緑泥石層の存在確率は減少し, スメクタイト層の存在確率は増加する。また緑泥石層とスメクタイト層の存在確率は pH 値にはそれほど影響されないため, 温度による影響が大きかったものと考えられる。したがって tri-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物の成因は tri-型スメクタイトが温度の上昇により tri-型緑泥石に変化する過程で tri-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物ができたと考えられ, di-型緑泥石/スメクタイト混合層鉱物も同様に di-型スメクタイトから変化したものと考えられる。また tri-型と di-型の違いはその産状から tri-型が低温, 中性から弱アルカリ性領域のもとで, di-型が高温, 酸性領域のもとで生成されると考えられる。

V. 謝 辞

この研究を進めるにあたって，当地学教室の諸先生方には多方面にわたり御指導頂いたことを厚く御礼申し上げます。また岩石鉱物学研究室の皆様にはいろいろ御討議，御助言頂いたことを御礼申し上げます。

VI. 参 考 文 献

- Eberl, D. (1978a) : The reaction of montmorillonite to mixed-layer clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1-7.
- Eberl, D. (1978b) : Reaction series of dioctahedral smectite. *Clays and Clay Minerals*, **26**, 327-340. Pergamon Press.
- Eberl, D. and Hower, J. (1976) : Kinetics of illite formation. *Geol. Soc. Am. Bull.* **87**, 1326-1330.
- Eberl, D. and Hower, J. (1977) : The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays and Clay minerals*, **25**, 215-227. Pergamon Press.
- Eberl, D., Whitney, G. and Khoury, H. (1978) : Hydrothermal reactivity of smectite. *Am. Mineral.* **63**, 401-409.
- Foscolos, A. E. and Kodama, H. (1974) : Diagenesis of clay minerals from lower Cretaceous shales of northeastern British Columbia. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 319-335. Pergamon Press.
- Frank-Kamenetskij, V. A., Kotov, N. V., Goilo, E. A. and Klotchokova, G. N. (1971) : Structural transformations of some clay minerals under pressure in hydrothermal conditions. *Miner. Soc. Japan Spec. Pap. I, Proc. IMA-IAGOD Meetings' 70*, IMA Vol., Tokyo, 88-97.
- Frank-Kamenetskij, V. A., Kotov, N. V., Goilo, E. A. and Klotchokova, G. N. (1972) : Some aspects of structural transformations of clay minerals under hydrothermal conditions. *Proc. Int. Clay Conf., 1972, Serratoso, J. M. ed., Madrid, Spain*, 303-312.
- Hoda, S. N. and Hood, W. C. (1972) : Laboratory alteration of trioctahedral micas. *Clays and Clay Minerals*, **20**, 343-358. Pergamon Press.
- Iiyama, J. T. and Roy, R. (1963) : Controlled synthesis of heteropolytypic (mixed-layer) clay minerals. *Clays and Clay minerals*, **10**, 4-22, Pergamon Press.
- Inoue, A. (1983) : Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. *Clays and Clay Minerals*, **31**, 81-91.
- 河野元治 (1985) : 鹿児島県枕崎周辺地域の地質及び熱水変質鉱物について。鹿児島大学理学部地学教室卒論。
- Koizumi, M. and Roy, R. (1959) : Synthetic montmorillonoids with variable exchange capacity. *Am. Mineral.* **44**, 788-805.
- 松田敏彦 (1979) : 規則混合層鉱物の水熱合成。鉱物学雑誌，**14**，特別号，58-69。
- 長沢敬之助 (1973) : 混合層鉱物の産状。粘土科学，**13**，15-22。
- Roberson, H. E. and Lahann, R. W. (1981) : Smectite to illite conversion : effects of solution chemistry. *Clays and Clay Minerals*, **29**, 129-135.
- 斉藤正夫・佐藤英太郎 (1978) : 岩戸金山の最近の探鉱について。鉱山地質，**28**，191-202。
- Sato, M. (1965) : Structure of interstratified (mixed-layer) minerals. *Nature*, **208**, 70-71.
- 徳永正之 (1955) : 鹿児島県枕崎地方春日鉱山・赤石鉱山の地質鉱床。鉱山地質，**4**，205-212。
- 徳永正之 (1955) : 鹿児島県春日鉱山にみられる熱水変質について。鉱山地質，**5**，1-8。
- Tomita, K. (1974) : Similarities of rehydration and rehydroxylation properties of rectorite and 2M clay mica. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 79-85. Pergamon Press.
- Tomita, K. (1977) : Experimental transformation of 2M sericite into a rectorite-type mixed-layer mineral by treatment with various salts. *Clays and Clay Minerals*, **25**, 302-308. Pergamon Press.
- Tomita, K. (1978) : Experimental transformation of 2M sericite into a rectorite-type mixed-layer mineral by treatment with various salts. II. Experiments using a magnetic stirrer and a centrifuge. *Clays and Clay Minerals*, **26**, 209-216. Pergamon Press.
- 富田克利 (1979a) : 雲母/モンモリロナイト規則型混合層鉱物の合成とその生成機構。鉱物学雑誌，**14**，特別号，104-128。
- Tomita, K. (1979b) : Experimental formation of a regular mixed-layer mineral of mica and montmorillo-

- nite from 2M sericite by treatment with solution containing sodium cobaltinitrite. *J. Japan. Assoc. Minera. Pet. Econ. Geol.*, Vol. 74, 443-449.
- 富田克利 (1985) : 混合層鉱物の合成. 粘土科学, 25, 79-88.
- Tomita, K. and Dozono, M. (1972) : Formation of an interstratified mineral by extraction of potassium from mica with sodium tetraphenylboron. *Clays and Clay Minerals*, 20, 225-231. Pergamon Press.
- Tomita, K. and Dozono, M. (1973) : An expansible mineral having high rehydration ability. *Clays and Clay Minerals*, 21, 185-190. Pergamon Press.
- Tomita, K. and Sudo, T. (1968a) : Conversion of mica into an interstratified mineral. *Rept. Faculty of Sci., Kagoshima Univ.*, No.1, 89-119.
- Tomita, K. and Sudo, T. (1968b) : Interstratified structure formed from a preheated mica by acid treatments. *Nature*, Vol. 217, No.5133, 1043-1044.
- Tomita, K. and Sudo, T. (1971) : Transformation of sericite into an interstratified mineral. *Clays and Clay Minerals*, 19, 263-270. Pergamon Press.
- Tomita, K. and Takahashi, (1985) : Curves for the quantification of mica/smectite and chlorite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals*, 33, 379-390.
- 富田克利・金岡繁人 (1984) : 陽イオン交換によるウンモからのウンモ/スメクタイト型混合層鉱物の合成. 鉱物学雑誌, 16, 275-282.
- 上田智 (1966) : フロゴパイトからの混合層鉱物の合成について. 地球科学, 82, 31-36.
- Ueda, S. and Sudo, T. (1966) : Synthesis of an interstratified mineral from mica. *Nature*, 211, 1393-1394.
- 浦島幸世・斉藤正夫・佐藤英太郎 (1981) : 岩戸金鉱山. 鉱山地質, 特別号, 10, 1-14.
- Weaver, C. E. and Beck, K. C. (1971) : Clay water diagenesis during burial : how mud becomes gneiss. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 134, 1-78.
- Whitney, G. (1976) : Hydrothermal alteration of di- and trioctahedral smectites to mixed-layer clays. *Abstracts of 13th Clay Miner. Soc. (25th Clay Mineral Conf.), Oregon State Univ., Corvallis*, 19.