

鹿児島県大口市芳ヶ野の10Aハロイサイトについて

著者	山下 好幸, 富田 克利, 大庭 昇, 山本 温彦
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 地学・生物学
巻	10
ページ	1-16
別言語のタイトル	On 10A Halloysites ion Hogano Area, Okuchi City, Kagoshima Prefecture
URL	http://hdl.handle.net/10232/00000471

鹿児島県大口市芳ヶ野の 10Å ハロイサイトについて

山下 好幸*・富田 克利*・大庭 昇*・山本 温彦*

(1977年9月13日受理)

On 10Å Halloysites in Hogano Area, Okuchi City,
Kagoshima Prefecture

Yoshiyuki YAMASHITA*, Katsutoshi TOMITA*, Noboru ŌBA*
and Masahiko YAMAMOTO*

Abstract

Rhyolite distributed in Hogano area is altered, and 10Å halloysites are formed. The mineralogical properties of the 10Å halloysites are studied, and the formation of the 10Å halloysites is discussed.

I. ま え が き

鹿児島県大口市芳ヶ野には比較的広い範囲にわたって大口白土と呼ばれる粘土鉱床が分布し、今までの大口白土に関する研究は岩井ら (1960), 藤井 (1962) によって報告されている。筆者らは今回、本地域を調査するにあたって、どうして流紋岩のみが広く 10Å ハロイサイトに変質しており、また 10Å ハロイサイトのみが生成しているのかを研究した。ここに大口白土粘土鉱床中の 10Å ハロイサイトの鉱物学的性質と生成について報告する。

II. 地 質 概 要

本地域は山本 (1960) の「肥薩火山区」に属し、新第三紀から第四紀の噴出による火山岩類からなっている。大口白土粘土鉱床を胚胎するのは山野流紋岩 (山本, 1960) と呼ばれる黒雲母一斜長流紋岩で、主として、熔岩と凝灰角礫岩からなっている。最上部には直径 2~5mm 程度の多量の球顆を含有する部分がある。岩石は肉眼的に灰白色、多孔質で流理構造が発達している。構成鉱物は斜長石、黒雲母、石英、クリストバライト、トリディマイト、アノソクレーズ、オルソクレーズである。この流紋岩を被うように、周縁部に大口白土粘土鉱床が分布していて、その粘土化した部分の上部に比較的シャープな境界をもって、赤褐色の塩基性凝灰岩が堆積している。Fig.1 に採集地点を示した地質図を提示しておく。(周辺は全部、流紋岩からなる。)

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

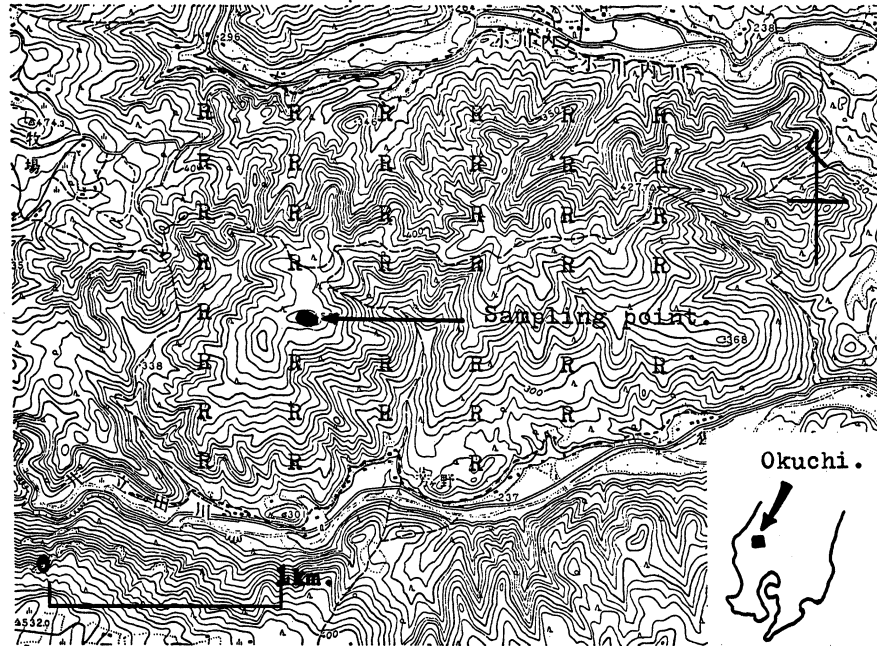


Fig. 1. Map showing the sampling locality.
R: Rhyolite

III. 産 状

この粘土鉱床は大口市芳ヶ野の採掘場において見られ、その他やや北方の五女木、小川内付近においても採掘されているが、今回、サンプリングに行った時には掘りつくされてしまっていたので、芳ヶ野の採掘場においてサンプリングをした。サンプリングの場所は Fig. 2 に示してある。採掘場における露頭はかなり大きなもので、長さが約 40m、高さが約 12m である。Fig. 2 のスケッチ図の中央より少し左の所に原岩である流紋岩がある。この原岩は灰白色で顕著に流理構造を示し、石英粗面岩質で、直径 3~5mm 程度の黒曜石を多量に含む。粘土化している部分も多い。最左部には黒曜石の巨礫を含む角礫岩が存在し、その基質もかなり粘土化している。そして、原岩である流紋岩を取囲むように白色~乳白色の変質部（粘土）が広く分布している。原岩との境界は不規則で、漸移的である。この変質部は強く粘土化作用をうけていて、ほとんど粘土からなるといっても過言でない。Fig. 2 の右上部には赤褐色の塩基性凝灰

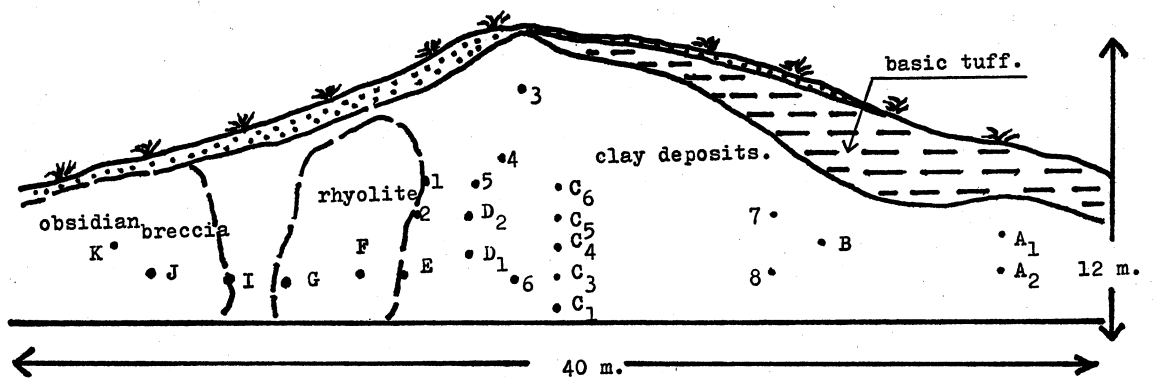


Fig. 2. Sketch map showing the sampling points.

岩があり、安山岩の礫を含んでいることもある。この塩基性凝灰岩と変質部との境界は比較的シャープである。この露頭では見られないが、すぐ裏側にいくとこの塩基性凝灰岩が成層しているのが見られる。その他の粘土鉱床が見られる部分は多数、散点的に存在するが、一般にこの塩基性凝灰岩が粘土鉱床の上位にのってくるようである。

サンプリングは原岩である流紋岩の部分 2 個と黒曜石の巨礫を含む角礫岩の部分の基質 3 個、原岩と変質部との境界付近を 3 個、変質部の所は横に原岩からある一定間隔をもって数ヶ所と縦に約 1m の間隔をもって数ヶ所、計 24 個採取した。また、塩基性凝灰岩の部分も 1 個採取した。筆者らはそのうち No. 1~No. 8 と E (計 9 個) について分析及び解析を行った。

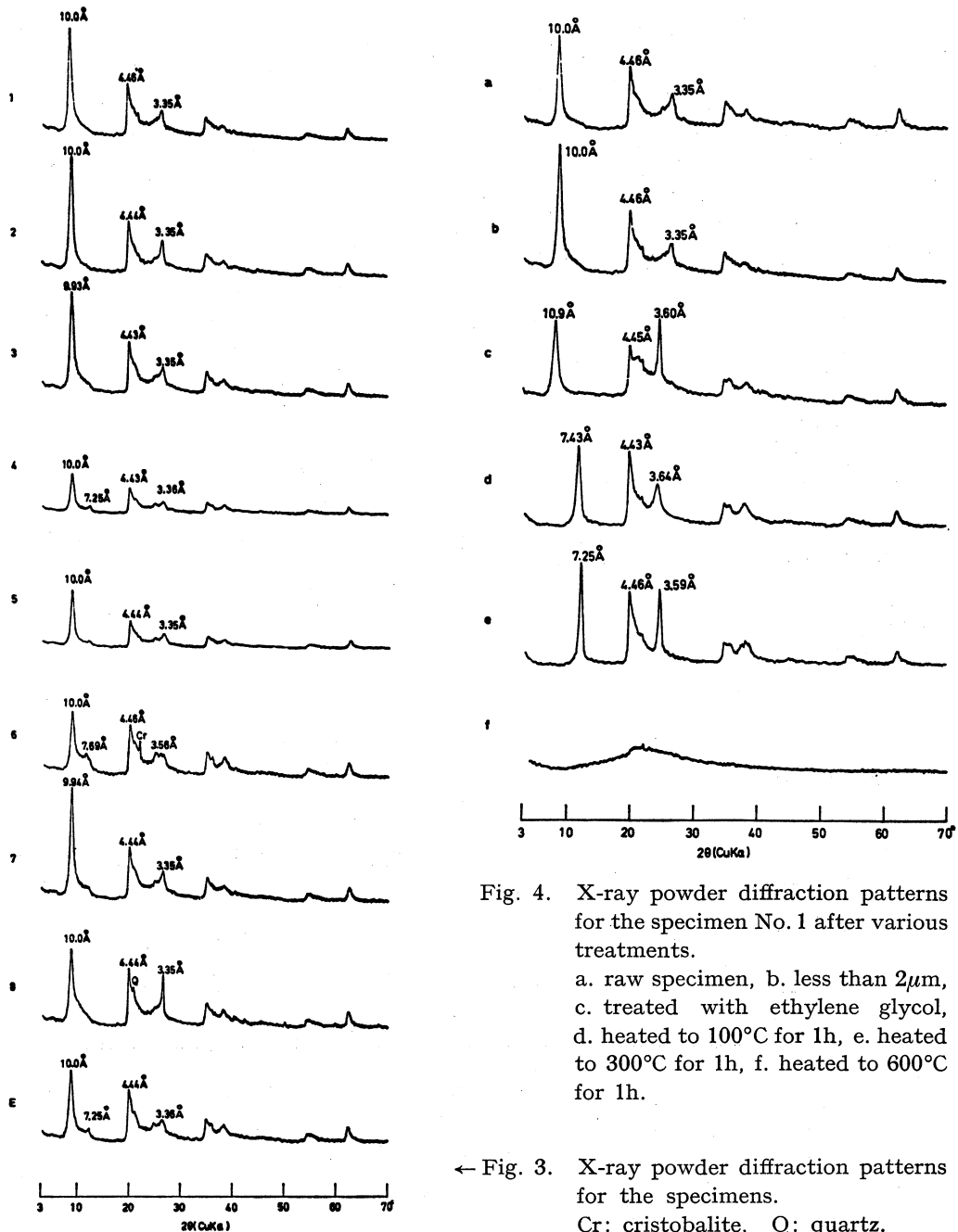


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns for the specimen No. 1 after various treatments.

a. raw specimen, b. less than $2\mu\text{m}$, c. treated with ethylene glycol, d. heated to 100°C for 1h, e. heated to 300°C for 1h, f. heated to 600°C for 1h.

← Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns for the specimens.

Cr: cristobalite, Q: quartz.

IV. 試料調整

ほとんど粘土からなるが、いろいろな不純物が含まれているので、水ひをして 2μ 以下の試料をとり出した。 2μ 以下の試料は風乾し、X線粉末回折法、示差熱分析、化学分析をおこなった。X線粉末回折法は 2μ 以下の試料をガラス板にはりつけて、風乾させたものを用いた。

Table 1. X-ray powder diffraction data for the specimen No. 1 after various treatments.

hkl	a		b		c		d		e		f	
	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
001	10.0	100	10.0	100	10.9	100	7.43	100	7.25	100	-	-
020	4.46	58	4.46	43	4.45	59	4.43	86	4.46	68	-	-
003	3.35	26	3.35	21	3.60	81	3.64	35	3.59	63	-	-
20 $\bar{1}$	2.57	20	2.57	16	2.57	18	2.56	21	2.56	16	-	-
20 $\bar{2}$	2.35	10	2.35	5	2.33	11	2.35	16	2.35	14	-	-
24 $\bar{1}$	1.68	15	1.68	6	1.68	9	1.68	10	1.68	8	-	-
060	1.48	20	1.48	12	1.49	17	1.49	17	1.48	11	-	-

a. raw specimen.

b. specimen dried in air.

c. treated with ethylene glycol.

d. heated to 100°C for 1h.

e. heated to 300°C for 1h.

f. heated to 600°C for 1h.

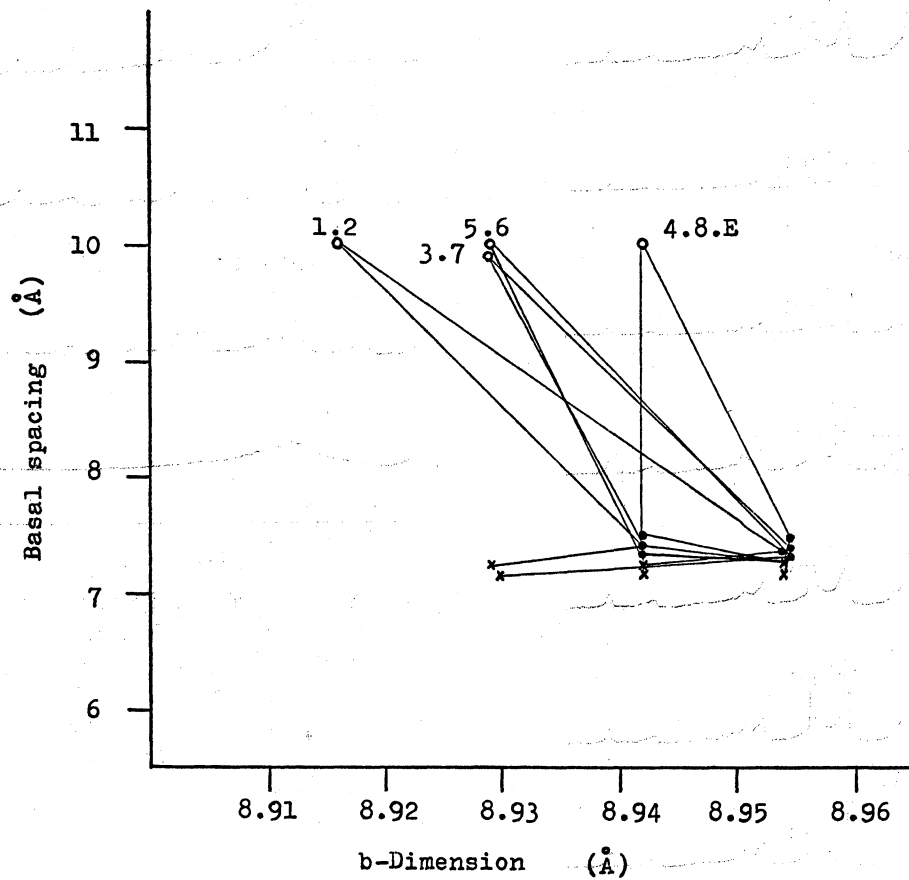


Fig. 5. The relation between b-dimension and basal spacing for the specimens. Open circle: untreated specimens, Solid circle: specimens heated to 100°C for 1h, Cross mark: specimens heated to 300°C for 1h.

V. X 線 分 析

水ひした各試料の X 線粉末回折曲線を Fig. 3 に示した。どの試料にも 10 Å 付近と 4.43~4.46 Å 付近と 3.35 Å 付近に強いピークが見られる。Fig. 4 に試料 No. 1 の種々の処理をした X 線粉末回折曲線を示してある。原土についても同様のピークが見られ、かなり粘土化していることがわかる。2 μ 以下の未処理試料を エチレングリコール処理すると、4.43~4.46 Å と 3.35 Å のピークはそれほど変化しないが、10 Å 付近のピークは著しく変化して、11 Å 付近に移動する。そして、その試料を 100°C、300°C で加熱処理すると、11 Å のピークは約 7 Å に移動してしまふ。更に加熱すると 600°C で完全に破壊する。この試料は 10 Å ハロイサイトであることがわかる。他の試料もエチレングリコール処理、加熱処理で同様な性質を示した。No. 1 の試料の X 線粉末回折データを Table 1 に示した。Fig. 5 に X 線粉末回折法によってえた b-dimension と basal spacing との関係図を示した。b-dimension は試料をアルミ板につめて、(060) の正確な d 値を読み取り、計算したものである。白丸印は風乾した未処理試料のもので、黒丸印は 100°C で 1 時間の加熱処理をしたもの、×印は 300°C で 1 時間の加熱処理をしたものである。この図から、b-dimension の値の範囲は 8.916~8.955 Å である。一般に、10 Å ハロイサイトの b-dimension は 8.88~8.93 Å 程度であり、この値と比べるとかなり大きな b-dimension をもっていることがわかる。Nagasawa (1969) は、より安定な層間水をもつハロイサイトはより小さな b-dimension をもち、tubular と spherical な形のハロイサイトは spherical な形だけのハロイサイトより、小さな b-dimension をもっていると述べている。つまり、より小さな b-dimension をもつハロイサイトは層間水が安定であり、tubular な形を呈する傾向が強いことを示している。したがって、大口白土の 10 Å ハロイサイトはかなり大きな b-dimension をもっているので、層間水は不安定であり、spherical な形のものからなると考えられる。このことは、Minato ら (1969) が、大口の 10 Å ハロイサイトは tubular type のものより、低圧低温の状態で結晶した rounded (spherical) type のものであろうと述べていることと一致する。また、筆者らによって研究された同じ 10 Å ハロイサイトの中でも試料 No. 1, No. 2 は他の試料に比べて比較的、b-dimension が小さい。これは 10 Å のピーク以外に 7.25 Å や 7.69 Å 付近に小さなピークが存在することと大きな関係があると考えられる。7.25 Å 付近のピークは 7 Å ハロイサイトのピークであると考えられる。Fig. 3 と Fig. 5 を比較してみると、他の試料に比べて比較的小さな b-dimension をもつ試料 No. 1 と No. 2 については、10 Å の強いピークだけで

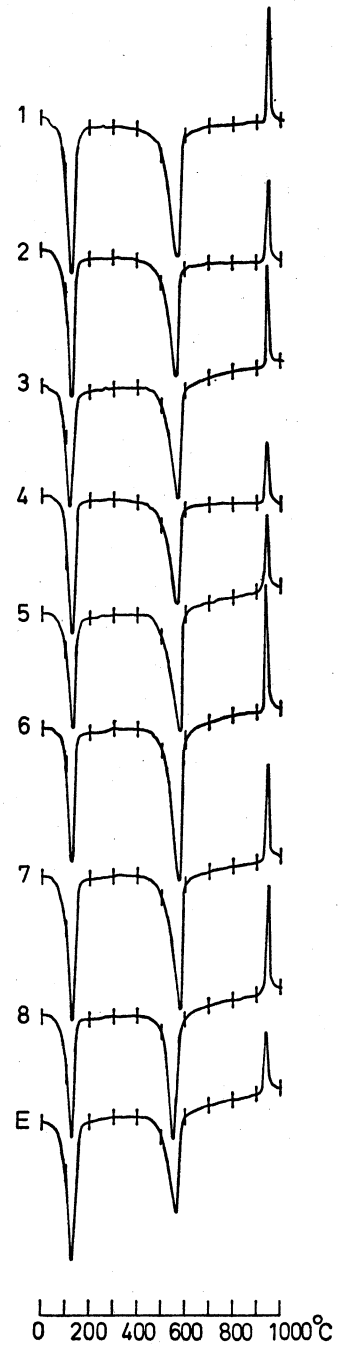


Fig. 6. Differential thermal analysis curves for the specimens.

7Å 付近のピークは見られず、その他の試料にのみ 7Å 付近のピークが見られる。これは、No. 1, No. 2 以外のものは比較的大きな b-dimension をもっているのので、No. 1, No. 2 の試料のものより層間水が不安定であり、そのために X 線粉末回折曲線上に 7.69Å 付近の小さなピークが見られるのであろうと考えられる。つまり、7.69Å 付近のピークは 10Å ハロイサイトの層間水が不安定であり、一部脱水によって収縮したためによるピークであらうと結論づけられる。以上のことから、大口白土粘土鉱床を構成している粘土鉱物は 10Å ハロイサイトであり、稀にごく少量の 7Å ハロイサイトを含んでいる。その他少量のクリストバライトが No. 4, No. 6 の試料に認められる。

VI. 示差熱分析

示差熱分析に使用した試料は水ひで集めた 2μ 以下の試料である。実験は毎分 10°C の昇温速度でおこなった。得られた示差熱分析曲線を Fig. 6 に示してある。また、示差熱分析の結果を表にして Table 2 に示してある。これらの曲線では $121^{\circ}\text{C}\sim 128^{\circ}\text{C}$ 付近と $566^{\circ}\text{C}\sim 578^{\circ}\text{C}$ 付近に強い吸熱ピークがみられ、 $938^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 付近に鋭い発熱ピークがみられる。これらのピークは 10Å ハロイサイトのピークであり、その他に著しいピークがみられないことから、10Å ハロイサイト以外にはほとんど他の鉱物が含まれていないことがわかる。所々に極めて小さな吸熱ピークがみられるものもあるが、これはごく少量の不純物が混っているためである。 $121^{\circ}\text{C}\sim 128^{\circ}\text{C}$ 付近の吸熱ピークは表面吸着水の気化および層間水 (H_2O) の脱水による吸熱反応であり、 $566^{\circ}\text{C}\sim 578^{\circ}\text{C}$ 付近の吸熱ピークは構造水 (OH) の脱水による吸熱反応である。また、 $938^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 付近の発熱ピークはムライト、或は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の形成による発熱反応である。Fig. 7 に構造水の脱水による吸熱反応のピークの傾斜比と発熱ピークの半分の高さの所の幅 (Sharpness を示す。) との関係を示した。これによると、大口白土の試料の大部分は傾斜比が 3.7 に近い所に集まる。一般に、カオリナイトの傾斜比は 0.78~2.39 程度であり、試料中一番小さい傾斜比を示す No. 8 でさえも 3.17 であって、かなり大きな値をもっている。また、発熱ピークの幅は $10^{\circ}\text{C}\sim 22^{\circ}\text{C}$ の範囲内でかなりシャープである。(他の鉱物が含まれる場合は、ブロードになる傾向がある。) 以上の事から、大口白土粘土鉱床にはカオリナイトや他の

Table 2. Differential thermal analysis data.

No.	Peak temperature			Slope ratio	Area ratio (a/b)
	N ₁ (a)	N ₂ (b)	X		
1	128°C	570°C	947°C	3.46	0.59
2	126°C	568°C	950°C	3.65	0.57
3	123°C	569°C	940°C	3.69	0.60
4	128°C	566°C	943°C	3.71	0.69
5	128°C	576°C	944°C	3.75	0.66
6	128°C	578°C	938°C	3.77	0.51
7	128°C	575°C	943°C	3.72	0.66
8	121°C	571°C	950°C	3.17	0.72
E	126°C	568°C	941°C	3.75	1.00
Average	126°C	571°C	944°C	3.63	0.67

N₁: the dehydration peak of absorbed and interlayer water.

N₂: the dehydroxylation peak of structure water.

X: the exothermic peak.

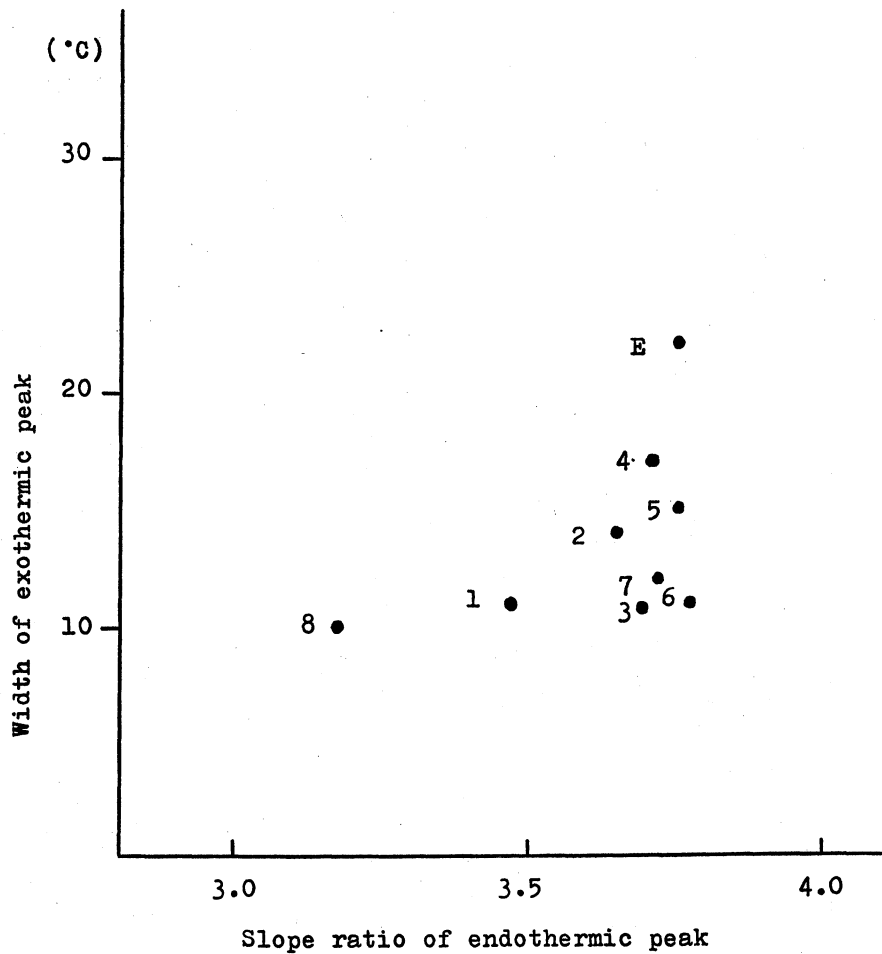


Fig. 7. The relation between slope ratio of the dehydroxylation peak and width of the exothermic peak at its half height.

粘土鉱物が全く含まれていなくて、ハロイサイトのみからなることがわかる。したがって、X線粉末回折曲線上にみられる 7.25 Å 付近の小さなピークは極めて少量の 7 Å ハロイサイトであり、7.69 Å 付近のピークは 10 Å ハロイサイトの層間水が一部脱水されて、破壊されたものであり、すべて 10 Å ハロイサイトからなることがこれらの関係図からもわかる。

VII. 化学分析

2μ以下の試料 No. 1, No. 3, No. 6, No. 8, E の計 5 個について、イオン交換樹脂とキレート滴定法によって分析し、K₂O と Na₂O は FPF-2 型日立炎光光度計を、TiO₂ と P₂O₅ と MnO は日立 EPW-4 型光電光度計を使用して測定を行った。その分析値を Table 3 に示す。少量の不純物（石英・クリストバライト）が含まれていることもあって、その分析値がそのまま 10 Å ハロイサイトの分析値であるとは言えないが、これらの不純物は極めて少量であり、それほど化学組成に影響を与えないと思えないので、X線粉末回折曲線で石英やクリストバライトのピークを示さない No. 1, No. 3, E の 3 個について構造式をたてた。この構造式を次に示す。

No. 1

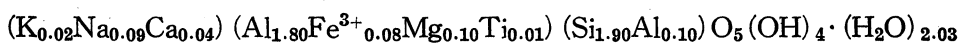
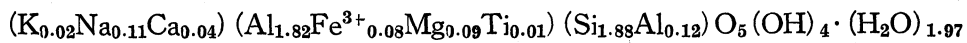


Table 3. Chemical composition of some samples.

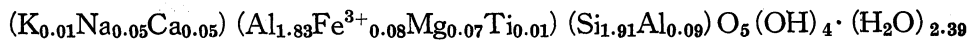
	a	b	c	d	e
SiO ₂	37.52 %	37.78 %	37.46 %	38.90 %	37.66 %
TiO ₂	0.27	0.23	0.20	0.19	0.18
Al ₂ O ₃	31.75	33.01	31.92	33.63	32.75
Fe ₂ O ₃) FeO)	2.04	2.14	2.20	2.41	2.14
MnO	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02
MgO	1.43	1.15	0.86	0.66	1.11
CaO	0.76	0.75	1.02	0.66	0.66
Na ₂ O	0.98	1.10	0.52	0.55	0.64
K ₂ O	0.32	0.34	0.20	0.26	0.34
H ₂ O(+)	13.34	13.52	13.10	13.78	13.12
H ₂ O(-)	10.50	10.38	12.70	9.26	11.70
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03
Total	99.96 %	100.39 %	100.24 %	100.35 %	100.35 %
$\frac{(\text{SiO}_2)}{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ mole ratio	2.01	1.94	1.99	1.96	1.95

a. specimen No. 1. b. specimen No. 3. c. specimen E.
d. specimen No. 6. e. specimen No. 8.

No. 3



E



VIII. pH 測定

原土を少量磁性ルツボに取り、少量の蒸留水で湿めして、pH 試験紙で pH 測定をおこなった。野外と実験室内とにおいては、pH 値が少し異なるので、この pH 値がそのまま原土の値と考えることは疑問があるが、その pH 値を Table 4 に示す。

Table 4. pH value of raw specimens.

	1	2	3	4	5	6	7	8	E
pH	5.6	5.2	5.4	5.4	5.2	5.4	5.2	5.4	5.4

IX. 加熱変化

1000°C 以上の加熱実験を試みた。1000°C と 1120°C で加熱したものとバーナーで灼熱したものの X 線粉末回折曲線を Fig. 8 に示す。また、d 値と指数、鉱物名について Table 5 に示してある。示差熱分析曲線上に現われる発熱ピーク (平均 944°C) は、一般にムライトの形成のための発熱反応によるものだと言われている。Richardson は、ハロイサイトは通常 1100°C 以下では、ムライトに変化しないとまた、Insley らはカオリナイト→ γ -Al₂O₃→ムライトという形成過程を主張している (Mackenzie *et al.*, 1957)。そこで、筆者らは大口白土を構成してい

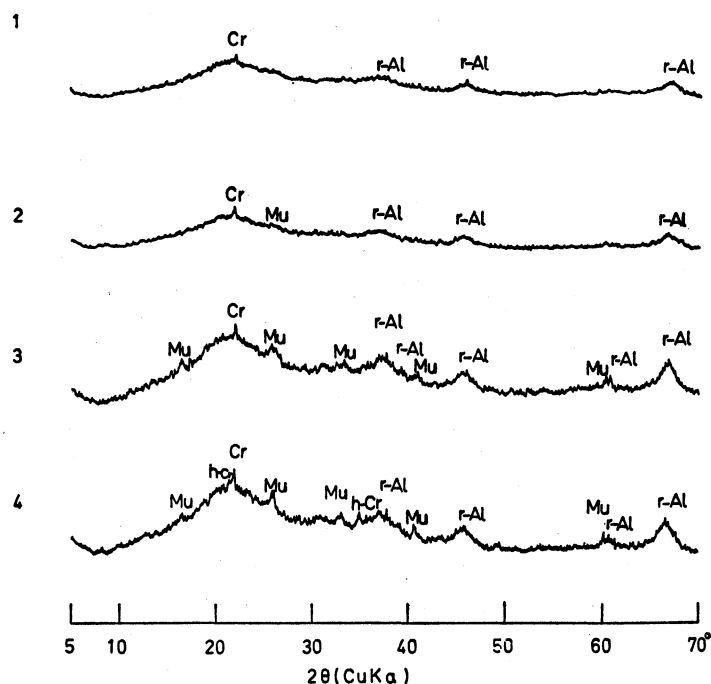


Fig. 8. X-ray powder diffraction patterns for the specimen No. 1 after various heating.

1. heated to 1000°C for 30 min.
2. heated to 1000°C for 1 h.
3. heated to 1120°C for 1 h.
4. ignited for 1 h.

Cr: cristobalite, γ -Al: γ - Al_2O_3 , Mu: mullite, h-Cr: high-cristobalite.

る 10 Å ハロイサイトについて簡単ではあるが、加熱実験をおこない、それについて考察をした。各温度における X 線粉末回折曲線からえた結果をそれぞれの温度についてまとめると以下のようになる。

1) 1000°C で 30 分間加熱処理。

弱い γ - Al_2O_3 の (400), (440) のピークが見られる程度であり、いわゆるメタカオリンの状態であると考えられる。

2) 1000°C で 1 時間加熱処理。

1000°C で 30 分間加熱処理した試料より、やや γ - Al_2O_3 のピークが鋭くなってきているが、依然とメタカオリンの状態である。3.4 Å 付近にムライトらしき弱いピークがみられるが、はっきりとしたことはわからない。

3) 1120°C で 1 時間加熱処理。

γ - Al_2O_3 の (440), (400) のピークの外に (311), (222), (511) のピークも見られるようになり、ますます鋭くなってきている。その他、はっきりとしたムライトのピークが見られるようになってきた。(ムライトの出現)

4) バーナーで 1 時間灼熱。(推定温度: 1120°C 以上～)

この温度においても、まだ γ - Al_2O_3 のピークが存在し、ムライトの 3.4 Å 付近の二重線が鋭くはっきりとしたものになり、また、High-cristobalite の (111), (220) のピークも見

Table 5. X-ray powder diffraction data for the specimen No. 1 after heating at various temperatures.

1. Heated to 1000°C for 30 minutes.		
Mineral	d (Å)	hkl
cristobalite	4.05	101
γ -Al ₂ O ₃	2.39	311
γ -Al ₂ O ₃	1.977	400
γ -Al ₂ O ₃	1.395	440
2. Heated to 1000°C for 1 hour.		
Mineral	d (Å)	hkl
cristobalite	4.05	101
mullite (?)	3.45	120
γ -Al ₂ O ₃	2.39	311
γ -Al ₂ O ₃	1.977	400
γ -Al ₂ O ₃	1.395	440
3. Heated to 1120°C for 1 hour.		
Mineral	d (Å)	hkl
mullite	5.40	110
cristobalite	4.05	101
mullite	3.45	120
mullite	3.40	210
mullite	2.69	220
γ -Al ₂ O ₃	2.39	311
γ -Al ₂ O ₃	2.29	222
mullite	2.206	121
γ -Al ₂ O ₃	1.98	400
mullite	1.53	331
γ -Al ₂ O ₃	1.52	511
γ -Al ₂ O ₃	1.40	440
4. Ignited for 1 hour.		
Mineral	d (Å)	hkl
mullite	5.40	110
high-cristobalite	4.15	111
cristobalite	4.05	101
mullite	3.43	120
mullite	3.40	210
mullite	2.69	220
high-cristobalite	2.56	220
γ -Al ₂ O ₃	2.39	311
γ -Al ₂ O ₃	2.29	222
mullite	2.21	121
γ -Al ₂ O ₃	1.977	400
mullite	1.53	331
γ -Al ₂ O ₃	1.52	511
γ -Al ₂ O ₃	1.40	440

られる。

これらの実験と前述の 600°C の加熱処理から次の3つのことが言える。

(1) 10 Å ハロイサイトは 1000°C 加熱では、ムライトができない。(しかし、さらに時間をかければできるかもしれない。) (2) 10 Å ハロイサイトは 600°C で完全に破壊して、メタカオリンの状態になり、1000°C 近くで γ -Al₂O₃ が形成され、1120°C でムライトが形成される。(3) 1120°C 以上では γ -Al₂O₃ とムライトが共存し、High-cristobalite も出現する。ムライトはピークの強度から推定して、かなり多量に存在すると考えられる。

Zvanut らは、Missouri Halloysite は 950°C で加熱した後に、ムライトが γ -Al₂O₃ と同時に出現し、1100°C で γ -Al₂O₃ が消えはじめると述べている (Mackenzie *et al.*, 1957) が、この大口白土の 10 Å ハロイサイトは 1120°C 以上でも γ -Al₂O₃ が存在し、消えるようなことはなく、かえって量的に増加する傾向にあるようである。以上の実験から、次のような形成過程が推定される。

10 Å halloysite. → (600°C) break.

Table 6. Chemical analyses of host rock.

	1.	2.
SiO ₂	75.20 %	71.28 %
TiO ₂	0.25	0.10
Al ₂ O ₃	12.94	13.20
Fe ₂ O ₃	1.26	0.83
FeO	0.30	0.75
MnO	0.02	0.03
MgO	0.21	0.37
CaO	0.34	0.89
Na ₂ O	2.31	4.17
K ₂ O	5.41	4.26
H ₂ O(+)	1.24	2.56
H ₂ O(-)	0.83	1.64
P ₂ O ₅	0.03	0.02
Total	99.64 %	100.10 %

1. rhyolite. (Yamamoto, 1960)

2. rhyolite. (Fukuyama, 1977)

→ (900~1000°C) γ - Al_2O_3 . → (1120°C 前後) γ - Al_2O_3 + Mullite. → (1120°C 以上) γ - Al_2O_3 + Mullite + High-cristobalite. 大口白土を構成する 10 Å ハロイサイトは 1100°C 以上においても γ - Al_2O_3 とムライトとが共存し、ともに増加する傾向がある。 γ - Al_2O_3 はムライトが形成される前の 1 つの段階であって、それ以後、ムライトが形成されて共存する段階になっていくものであろうと考えられる。しかしながら、どのようにして γ - Al_2O_3 やムライトが再結晶されるかという構造的な変化は、この実験だけではわからない。以上のことをまとめると、示差熱分析曲線上に示される 938°C~950°C 付近の発熱ピークは、大口白土の 10 Å ハロイサイトの場合には、メタカオリンの再結晶と γ - Al_2O_3 の形成による発熱反応であって、ムライトの形成による反応ではないと考えられる。

X. 考 察

2 μ 以下の試料の化学分析値は、原土の分析値ではないが、極度に粘土化しているので、原土の化学分析値に近いという前提のもとで原岩と 2 μ 以下の試料の分析値との比較をし、化学的変化の考察をおこなった。Table 6 に山本 (1960) と福山 (1977) の原岩 (流紋岩) の分析値

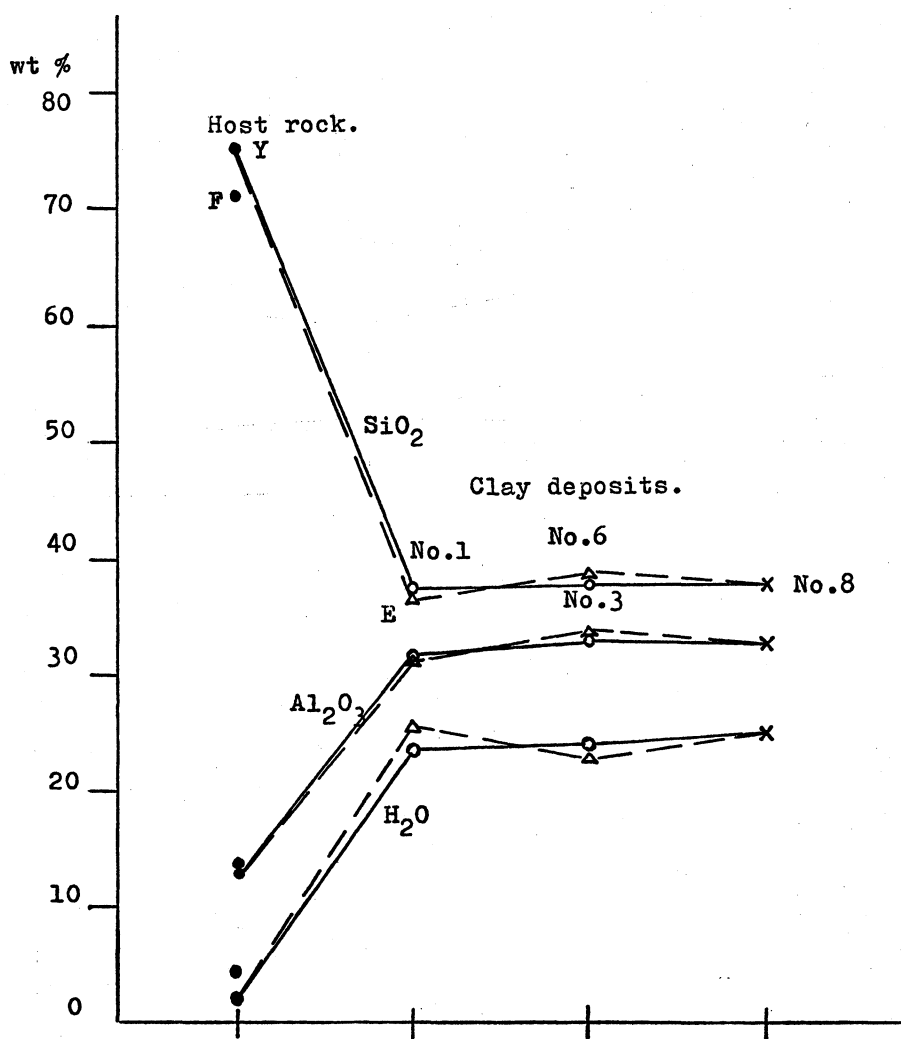


Fig. 9. Chemical variation diagram.

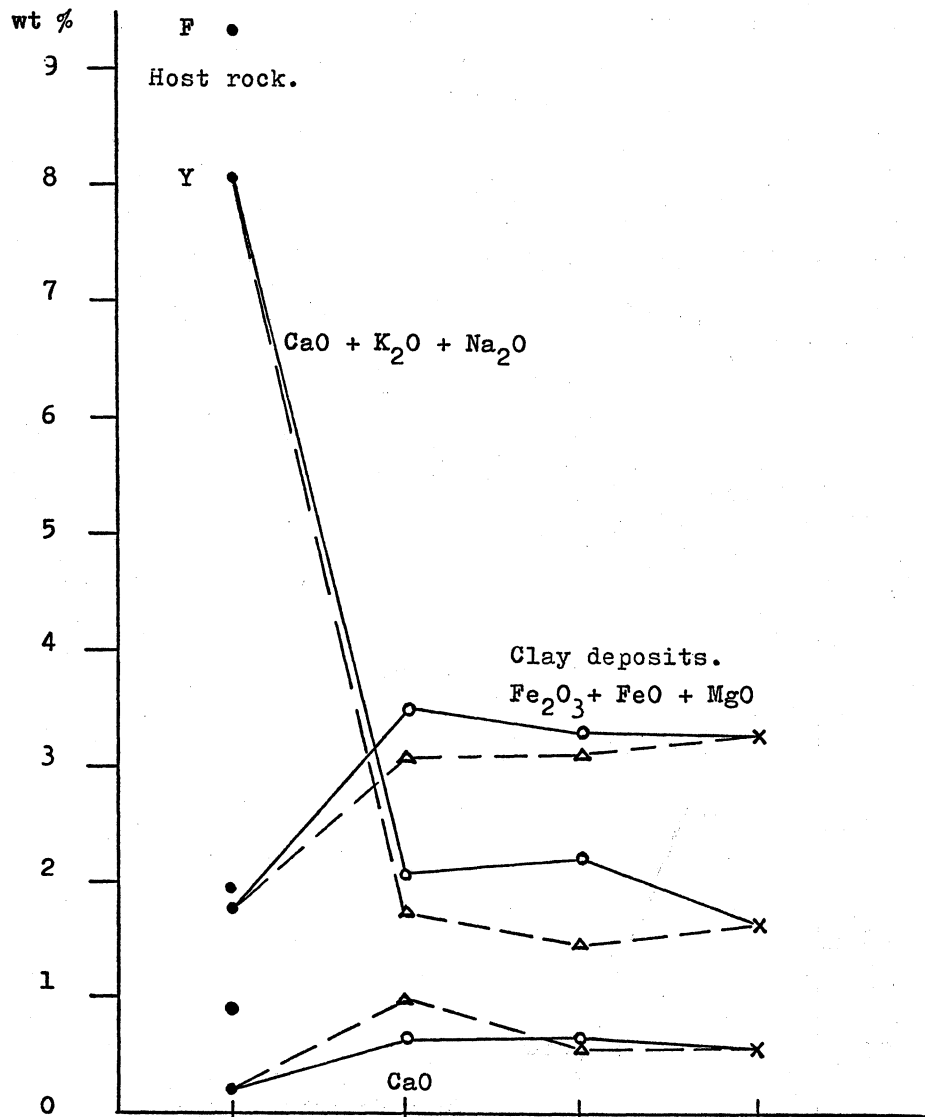
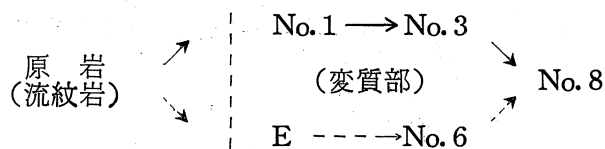


Fig. 10. Chemical variation diagram.

を示してある。Fig. 9 と Fig. 10 には変化図を示してあり、縦軸に重量％、横軸には原岩から遠ざかる、ある一定の距離をもって採集した地点を示している。(Fig. 2 の露頭スケッチ図中の採集地点を参照。) 原岩, No. 1, No. 3, No. 6, No. 8, E の関係は下のようになっている。



TiO₂, MnO, P₂O₅ に関しては変化がなかったので除外した。この変化図から、原岩と変質生成物とを比較すると、SiO₂, K₂O, Na₂O が急激に減少し、Al₂O₃, Fe₂O₃+FeO+MgO, CaO, H₂O が増加する傾向にあり、とくに Al₂O₃ と H₂O の増加が著しい。しかし、変質生成物だけをみると、原岩から距離的に離れるにつれての変化はほとんどない。以上のことから次のことがわかる。

(1) 原岩から激しい脱ケイ酸作用と脱アルカリ作用が働いた。(2) 上述の作用に伴って, Al^{3+} , H^+ の濃集がおこった。(3) SiO_2 と Al_2O_3 , H_2O とはともに補償的關係にある。(4) SiO_2 と Al_2O_3 の mole ratio の激しい減少。これらの作用の中で Al^{3+} , H^+ の濃集は 10 Å ハロイサイトの形成に充分であったと考えられる。

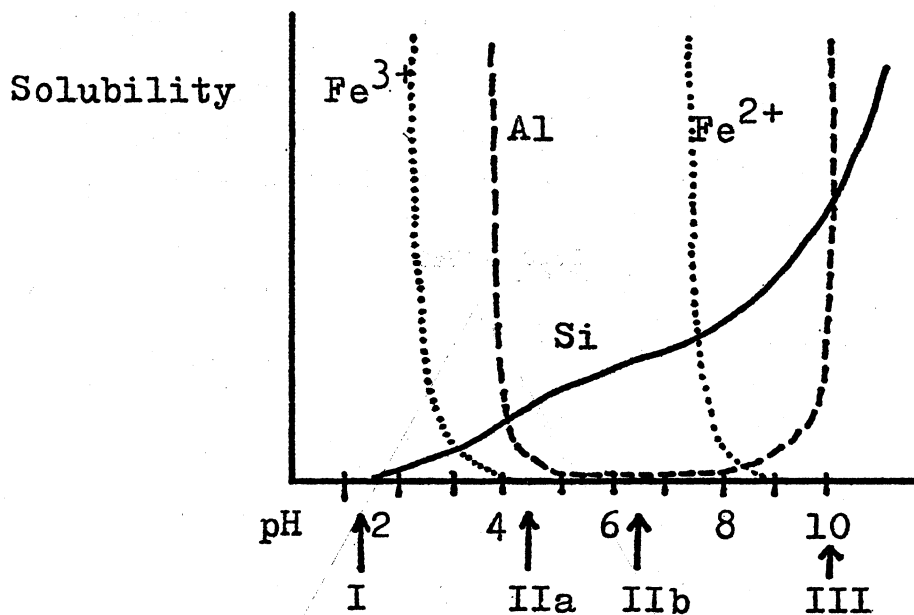


Fig. 11. The solubility curves of ions. (after Yamada *et al.*, 1969)

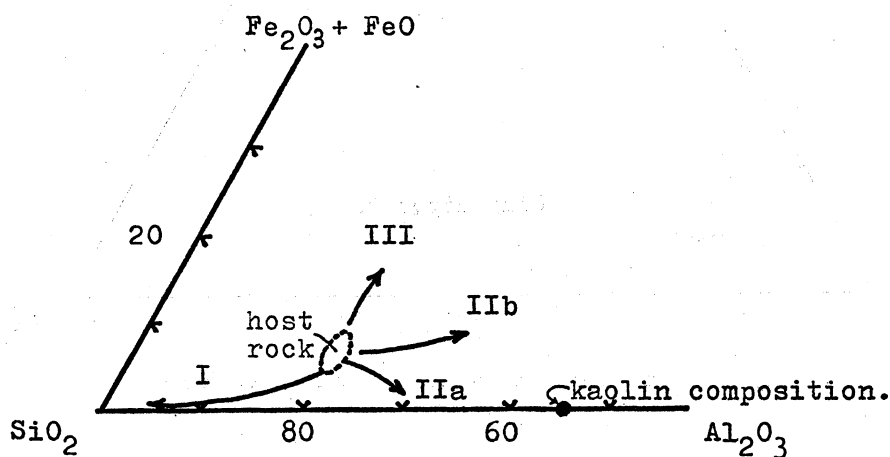


Fig. 12. The alteration process under the following conditions.
I: strongly acidic, IIa: weakly acidic, IIb: neutral, III: alkaline. (after Yamada *et al.*, 1969)

大口白土粘土鉱床の生成環境について, Yamada ら (1969) は多数の試料をつかって, pH 値と Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Si^{4+} の溶解度との関係から導いた結果にもとづいて考察をおこなった。Fig. 11 と Fig. 12 は Yamada ら (1969) によるイオンの溶解度曲線と各環境下における変質過程を示す図である。つまり, 強酸性の環境 (I に相当) 下では Si^{4+} はほとんど溶解せず, Al^{3+} ,

Fe^{3+} , Fe^{2+} はかなり溶解し, そのため Al^{3+} と Fe のイオンは原岩から取り出されて, 残った岩石中に Si^{4+} が濃集するので三角図上において SiO_2 の頂点の方向へ向う。弱酸性の環境 (IIa に相当) 下では Fe のイオンと Si^{4+} はいくぶん溶解するが, Al^{3+} は全く溶解しないので, 残った岩石中に Al^{3+} が濃集し, 三角図上において Kaolin composition の方向へ向う。中性の環境 (IIb に相当) 下では Al^{3+} と Fe のイオンはあまり溶解せず, Si^{4+} がかなり溶解するので, 残った岩石中には Al^{3+} が濃集し, SiO_2 の頂点から遠ざかる。アルカリ性の環境 (III に相当) 下では Si^{4+} はかなり溶解し, Al^{3+} もいくぶん溶解する。しかし, Fe のイオンは全く溶解しないので, 残った岩石中に Fe イオンが濃集して, $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ の頂点の方向へ向うということを示してある。Fig. 13 は大口白土の原岩の分析値 (Table 6) と変質生成物の分析値 (Table 3) とを Yamada ら (1969) の $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三角図上にプロットしたものである。

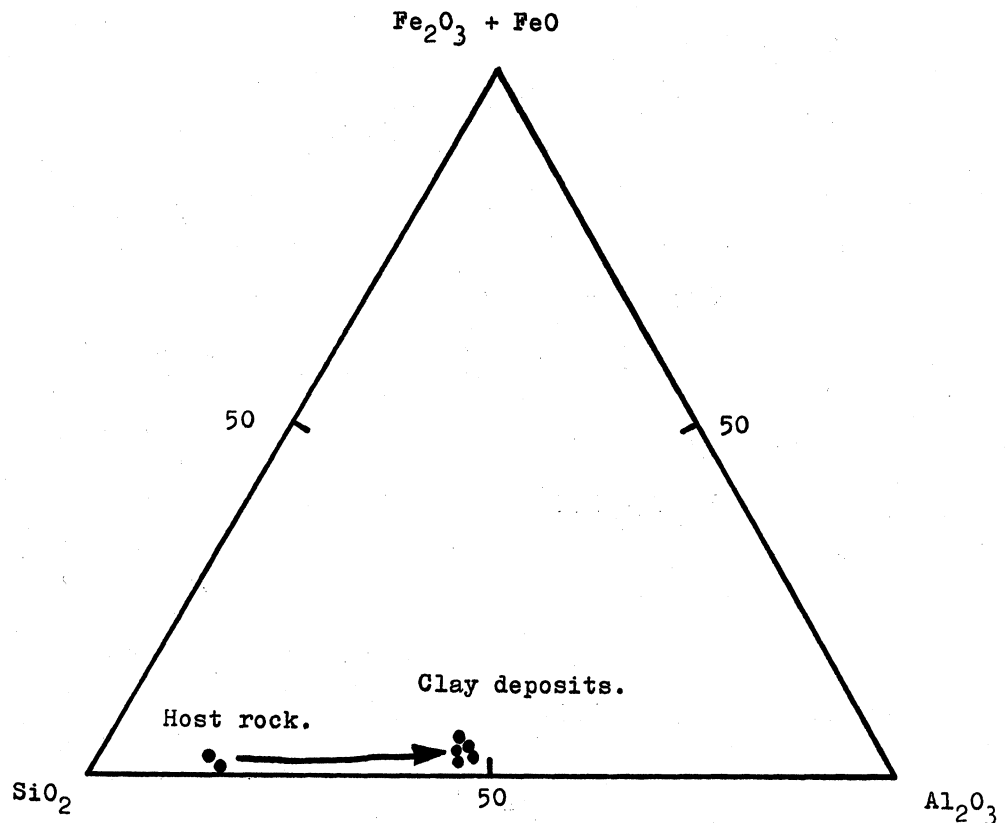


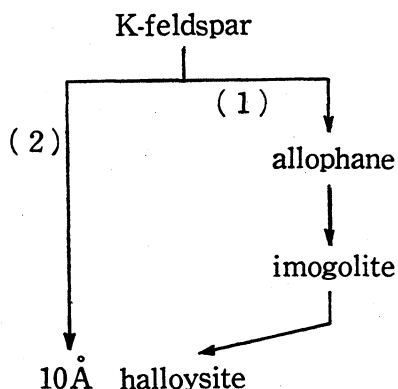
Fig. 13. The alteration process of Okuchi clay deposits.

この図から, 大口白土粘土鉱床が形成された環境は弱酸性~中性 (とくに中性に近い) 付近 (Fig. 11, 12 の IIb に相当する。) の変質作用によるものと考えられ, 推定される pH 値は 5~7 程度であり, 筆者らが測定した値 (Table 4) とかなり一致する。

粘土鉱床の成因については, 筆者らが今回調査, 研究して得られた下記の事柄, すなわち, (1) 大口白土粘土鉱床は流紋岩 (原岩) の周縁部のみに胚胎していて, その他の部分には存在しない。採集地点における原岩は部分的に粘土化していて, 変質部との境界は不規則で漸移的である。(2) 変質部の上部にくる塩基性凝灰岩には変質して粘土化した部分はなく, 変質部との境界は比較的シャープである。(3) 採集地点の露頭では見られないが, そのすぐ裏側の露頭

ではこの塩基性凝灰岩は成層している。(4) 原岩の割目にそって熱水が入りこんだような所が全く見られない。(5) 変質地域がかなり広範囲に分布している。(このことは地下ボーリング調査でも明らかであり、また五女木、小川内付近においても採掘されている。) (6) 大口白土粘土鉱床は 10 Å ハロイサイトからなり、稀にごく少量の 7 Å ハロイサイトとクリストバライトを伴っていて、他の異質の粘土鉱物は全く含まれていない。(7) この粘土鉱床は珪化帯を伴っていない。という 7 つの事柄から、この大口白土粘土鉱床の成因としては 2 つの仮説が考えられる。1 つは熱水変質作用によって形成されたもので、熱水変質の末端部の弱変質部であると考えられ、もっと下部にはより強く熱水変質を受けた部分があると考えられる。もう 1 つは化学的風化作用によって形成されたものと考えられる。いままでの研究ではどちらとも決定しかねる。化学的風化作用によってできたと考え、流紋岩だけがどうして選択的に風化作用を受けて、粘土鉱床を形成したかについて筆者らは次のように考える。上部にくる塩基性凝灰岩が成層していること(しかし、採集地点においては不明であり、すぐ裏側でその露頭がみられる。)から、おそらく流紋岩が流出した後、その周辺に湖が存在し、その中において化学的風化作用が働いたために他の火山岩に対して、選択的に粘土鉱床を生成するに至ったものと考えられる。また、流紋岩の流出は鮮新世初期の頃のものであり、流紋岩の流出直後に風化作用が働いたとすれば、その当時まだ他の火山岩類の噴出がなかったため、そのために選択的に形成されたものかもしれない。しかし、このような考えを立証するに十分な証拠がないので、あくまでも筆者らの推定にすぎない。また、鹿兒島県に広く分布するシラスの風化生成物には 10 Å ハロイサイトが非常に多い(富田・大西, 1976) という事実も風化説の推定の根拠となると思われる。

もう 1 つの重要なことは、原岩中のどの鉱物が化学的風化作用を受けて、10 Å ハロイサイトと少量の 7 Å ハロイサイトに変ったかという問題である。このことに関して、Parham (1969) はほとんど自然の状態に近い環境(湿潤温暖、多雨、水はけ良好、温度 77°C~78°C、pH 6.5 の中性に近い環境)を Soxhlet extraction 装置中に作り、人工的風化作用によって 10 Å ハロイサイトの生成実験を行なった。この実験によって、斜長石からはハロイサイトができず、ペーサイトが形成され、K-feldspar から tubular な形をしている 10 Å ハロイサイトらしきものが形成されたということが報告されている。K-feldspar から 10 Å ハロイサイトが形成される場合、下記の機構が考えられる。



一般に、K-feldspar から 10 Å ハロイサイトになる中間段階にアロフェン、イモゴライトが存在すると考えられている。(つまり、(1) の経路をとる。) しかしながら、今回の調査、研究

の結果、中間段階の鉱物が認められなかったので、大口白土粘土鉱床は K-feldspar から (2) の経路をとり、直接的に 10\AA ハロイサイトへ発展したと考えられる。つまり、前に述べたように原岩から激しい脱ケイ酸作用と脱アルカリ作用が働き、 H^+ 、 Al^{3+} の濃集がおこっていることから考えて、原岩（流紋岩）中のアルカリ長石（とくにカリ長石；オルソクレースとアノソクレース）が風化作用によって変質して、 10\AA ハロイサイトになったものと推定される。

XI. 参 考 文 献

- 藤井紀之 (1962): 大口白土について。地調月報, **13**, 37-44.
- 福山俊夫 (1977): 熊本県鬼岳東部の地質—大口白土について—。鹿児島大学理学部地学教室卒論。
- 岩井津一・黒田泰弘 (1960): 本邦産カオリン粘土の焼成に関する研究。粘土科学の進歩 (2), 粘土研究会, 技報堂, 8-16.
- MACKENZIE, R.C. (Editor) (1957): The differential thermal investigation of clays. Mineralogical society, London, 98-139.
- MINATO, H. and UTADA, M. (1969): Mode of occurrence and mineralogy of halloysite from I-ki, Japan. *Proc. Internat'l Clay Conf.*, **1**, 393-402.
- NAGASAWA, K. (1969): Kaolin minerals in Cenozoic sediment of central Japan. *Proc. Internat'l Clay Conf.*, **1**, 15-30.
- PARHAM, W.E. (1969): Formation of halloysite from feldspar; Low temperature, artificial weathering versus natural weathering. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 13-22.
- 富田克利・大西一臣 (1976): シラス中の粘土鉱物 “特にシラス崖くずれ予知の見地から”。粘土科学, **16**, 56-62.
- YAMADA, H., IWAI, S. and OSSAKA, J. (1969): The alteration of rocks in Japan. *Proc. Internat'l Clay Conf.*, **1**, 359-368.
- 山本 敬 (1960): 肥薩火山区の火山地質学的並びに岩石学的研究。九工大研究報告, 1-87.