凝灰岩表面での塩類集積現象に見られる アルノーゲンの産状および生成過程 —埼玉県吉見丘陵を例として—

堀口隆士*・中田正隆*・鹿園直建**・本間久英*

Occurrence and Formation Process of Alunogen and Salt Accumulation
on the Surface of Tuff in Yoshimi Hills, Saitama Prefecture, Japan

Takahito HORIGUCHI*, Masataka NAKATA*, Naotatsu SHIKAZONO** and Hisahide HONMA*

Abstract: On the wall of a tunnel dug in sandy tuff of Fukuda formation of Neogene system southwest of Yoshimi hill in Yoshimi Town, Hiki County of Saitama Prefecture, sulfate minerals have crystallized on the surface due to weathering of rocks. Amount of crystallization changes considerably between dry and wet periods, and distribution and mineral species also vary.

Minerals confirmed with results of XRD as surface crystals are mostly alunogen, jarosite and gypsum, accompanied with halotrichite, epsomite, thenardite, tamarugite, and sodium alum as well.

Crystallization of these minerals, particularly of alunogen, on the weathering process of rocks indicates that this weathering is advancing in strongly acidic environment compared with that of ordinary weathering. Alunogen is a mineral that is originally formed in concern with water vaporization in a strongly acidic environment as a secondary mineral mainly of volcanic sublimate, sinter and sulfide deposit. At this site of study, alunogen crystallizes at ordinary temperature by covering rock surface in skinny shell, and in paragenesis with jarosite. It is regarded by observing formation process of the crystallization and its distribution that alunogen crystallized with action of water strongly acidified by the formation of jarosite and oxidation of pyrite and H_2S .

1. はじめに

岩石の風化過程における二次鉱物の生成は、現在の地球表層環境での水-岩石反応による元素の移動、濃集の結果であり、二次鉱物の生成が環境中での元素の挙動をコントロールするとして注目されている^{1)~3)}。そのため、二次鉱物の生成過程を観察し記載することは、地球表層における物質循環を知る上での基礎となる。

本研究では二次鉱物の一例として、埼玉県吉見町に分布する凝灰岩の風化過程で生成する表面析出物を扱う。表面析出物は気象条件等により表面から剥離して消失し、再び生成することを繰り返している。このような過程で生成する表面析出物は、岩石表面の風化を促進し破

壊につながると考えられる。そのため、風化への対策という観点から住宅基礎における研究^{4), 5)}、磨崖仏などの文化財における研究^{6)~8)}がなされてきた。いずれの事例においても、水-岩石反応によって堆積岩に含まれる黄鉄鉱が酸化、溶解した結果生じた硫酸や天水起源の硫酸が岩石などと反応し、その表面にCa, Na, Mgなどの硫酸塩鉱物であるセッコウ、テナルダイトおよびエプソマイトが生成したと考えられている。また、本調査地域の北600m地点において、千葉ほか⁹⁾は、凝灰岩の表面析出物としてセッコウ、テナルダイトおよびエプソマイトを記載している。

これらの研究により記載された析出物と本調査地域で見られた析出物を比較してみると鉱物種に違いが見られた。本調査地域でもセッコウ、テナルダイトおよびエプソマイトが析出物として確認されたが、そのほかに一般には溶出されにくい元素であるAlの硫酸塩鉱物であるアルノーゲンが多く産出した。また、表面析出物が見られる岩石表面からしみ出す水のpHは2前後と、一般的な風化過程でみられる値よりかなり低く、ここで進行している風化過程の解明が地球表層でのAlの挙動を知る上で

1999年12月25日受理

* 東京学芸大学地学教室

Department of Astronomy and Earth Science, Tokyo
Gakugei University, Nukui-kitamachi, Koganei, Tokyo
184-0015, Japan

** 慶應義塾大学理工学部

Faculty of Science and Engineering, Keio University,
Hiyoshi, Yokohama 223-8522, Japan

Fig. 1 Locality and geological map of the investigation area. (quote from a map by a digital map "Utsunomiya", 1/25000 in scale published by the Geographical Survey Institute. Geological map was based on Matumaru and Hayashi : 1980)

重要であると考えた。

本研究は岩石表面に生成する表面析出物，特にアルノーゲンの生成過程を明らかにすることを目的に，産状の観察・記載を中心に，成因について若干の考察を行う。

2. 観察および測定方法

調査地域は埼玉県のほぼ中央，比企郡吉見町の吉見丘陵である(Fig. 1)。吉見丘陵は東西約 2.5km，南北約 3 km，海拔高度50～80mで，松丸・林¹⁰⁾によると丘陵中央部には角閃岩，超塩基性岩および結晶片岩などの変成岩類が分布し，北東部には新第三系小園層の砂岩，礫岩，泥岩および凝灰岩が分布，南西部には新第三系福田層の凝灰岩，泥岩，砂岩が分布している。北東部，南西部の新第三系は変成岩類とは断層で接し，さらに，これらを第四系物見山礫層が不整合に覆っている(Fig. 1)。

調査は丘陵南西端，新第三系福田層の凝灰岩の岩体に，第二次大戦中に地下軍需工場として使用されたトンネル

で行った(Fig. 1, Fig. 2a)。トンネルは，国指定の史跡「吉見百穴」と呼ばれる古墳時代の横穴墓群付近に掘られたもので，掘削から約50年が経過し，トンネルの壁面は凝灰岩が露出している。なお，本研究では，トンネル内の通路について入口に向かって北側から左，中央，右とし，南北方向の通路は手前を第一，奥を第2通路とした(Fig. 3)。

2.1 表面析出物

表面析出物の種類，分布，析出量の変化を明らかにするために1991年4月から1999年1月までの間，10回現地を調査した。試料は，トンネル内で析出量の多い部分を中心に肉眼で産状や色の異なる部分を一つの単位にして，分布，産状の観察，採取を行った。採取後の試料は粉末X線回折法(以下XRD)により鉱物同定を行った。析出物の分布面積から肉眼で求めた析出量は，気象条件等により大きく変化し，析出量と気象条件の関係を調べるために，析出量が多い時期と少ない時期を選びトンネル内外の数ヶ所で相対湿度を測定した。また，一部の硫酸

Fig. 2 The external appearance of the tunnel and occurrence of sulfates. a: appearance of the tunnel. b: occurrence of alunogen. c: same spot of b. alunogen disappeared. d: alunogen crystallized on jarosite. e: occurrence of jarosite(assembled crystals like peel with gypsum). f: occurrence of jarosite. g: occurrence of gypsum. h: occurrence of halotrichite. i: occurrence of tamarugite.

塩鉱物試料について硫黄同位体比を測定した。

2.2 トンネルを構成する岩石

表面析出物の生成環境を調べるため、トンネル壁面の岩石について、その構成鉱物、全岩化学組成、表面pH、水可溶性成分について調査を行った。なお、試料はトンネル付近が史跡に指定されているため、トンネルの状態が変化しない程度の少量の採取や自然に崩落

した岩片を用いた。

岩石を構成する鉱物、岩石中の粘土鉱物についてXRDにより同定した。全岩化学組成は、試料を粉碎後、ガラスビード法により均質化し蛍光X線分析法により分析した。岩石表面のpHは、pH試験紙により岩石表面に滲み出した水を測定した。岩石からの水可溶性成分は、試料約2gを200mlメスフラスコを用いて蒸留水中で超音波浸出し、

Fig. 3 A sketch lithofacies, sampling point and distribution of pH on the face of wall rocks. Symbols: ■, measured on 27/10/1993 (surface water); ○, measured on 23/01/1994; ◆, measured on 03/06/1996; ⊙, measured on 12/01/1999. map of investigated tunnel.

固液を遠心分離後、液相中の元素を比色法(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , SiO_2), 滴定法(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , CO_2), 原子吸光光度法(Na^+ , K^+)を用いて測定した。

3. 観察および測定結果

3.1 表面析出物

採取した表面析出物をXRDにより分析した結果をFig. 4, Table 1に示す。分析の結果、調査期間全体を通じ8種類の硫酸塩鉱物が表面析出物として確認された。確認された鉱物をTable 2に示す。また、硫酸塩鉱物以外の二次鉱物ではゲーサイト($\alpha\text{-FeOOH}$)が確認された。

大まかな傾向として、ジャロサイト($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (ただしMは一価の陽イオン。以下、本論文で

Table 1 X-ray powder data for alunogen and tamarugite Crystallized on the wall of the tunnel.

Table 1-1

alunogen JCPDSNo.26-1010			alunogen crystallized on the wall of tunnel	
d Å	I/I1	hkl	d Å	I/I1
13.5	55	020	13.5	41
7.35	21	100	7.41	4
7.17	22	$\bar{1}10$	7.20	5
7.04	21	110	7.08	5
6.73	3	040	6.74	6
6.55	10	$\bar{1}20$	6.58	3
6.37	3	120	6.39	2
6.01	8	001	6.03	3
5.790	2	$\bar{1}30$	5.824	2
5.601	2	130	5.626	2
5.049	2	$\bar{1}40$	5.082	2
4.918	7	$\bar{1}11$	4.929	3
4.884	7	140	4.908	3
4.704	4	$\bar{1}21$	4.706	2
4.643	2	$\bar{1}2\bar{1}$	4.672	2
4.489	100	060	4.489	100
4.390	80	$\bar{1}31$	4.405	24
4.329	75	$\bar{1}11$	4.333	41
4.275	8	150	4.283	8
4.187	10	$\bar{1}21$	4.160	4
4.133	11	121	4.149	4
4.042	4	$\bar{1}41$	4.051	4
3.969	80	$\bar{1}31$	3.987	15
3.897	50	131	3.914	13
3.675	45	200	3.690	10
3.627	11	210	3.630	6
3.601	12	06 $\bar{1}$	3.601	9
3.579	15	220	3.581	4
3.515	7	220	3.531	4
3.456	19	$\bar{1}70$	3.461	14
3.432	8	$\bar{1}51$	3.437	5
3.361	19	230, 170	3.366	14
3.336	14	20 $\bar{1}$	3.338	4
3.298	4	21 $\bar{1}$	3.307	3
3.155	4	$\bar{2}31$	3.162	3
3.102	14	23 $\bar{1}$	3.104	9
3.070	10	$\bar{1}71$	3.074	10
3.022	35	$\bar{2}41, 180$	3.023	18
3.001	30	002	3.013	11
2.990	9	250, 090	3.007	7
2.966	14	201	2.976	15
2.956	20	2 $\bar{1}1, 241$	2.968	14
2.945	6	211	2.961	4
2.914	13	10 $\bar{2}, 221$	2.925	5
2.854	10	$\bar{1}22$	2.881	3
2.842	15	122, 032	2.845	4
2.801	3	190, 25 $\bar{1}$	2.812	4
2.780	6	$\bar{1}32$	2.803	4
2.764	4	132, 18 $\bar{1}$	2.781	3
2.684	3	241, 142	3.688	4
2.627	15	25 $\bar{1}$	2.632	4

Table 1-1(cont.)

d Å	I/I1	hkl	d Å	I/I1
2.601	1	122	2.603	2
2.556	3	271		
2.539	4	191, 132	2.540	3
2.525	2	280	2.531	3
2.499	20	1.10.0, 062	2.501	9
2.488	25	062	2.495	11
2.458	7	142, 0.10.1	2.460	6
2.442	9	280, 261	2.448	7
2.412	2	232		
2.402	2	281	2.405	3
2.379	4	271, 311	2.399	3
2.366	7	311	2.383	3
2.358	6	290, 321	2.362	4
2.333	4	172, 321	2.354	4
2.320	8	242, 331	2.324	3
2.283	3	331, 290	2.290	3
2.261	4	350	2.272	7
2.170	2	172, 301+		
2.158	2	262, 311		
2.123	2	2.10.1		
2.113	2	232, 092		
2.098	3	0.12.1, 370		
2.076	4	361, 291		
2.067	2	2.11.0, 242+		
2.034	6	351, 302		
2.024	4	312		
2.014	6	1.12.1, 380		

ジャロサイトという場合は、明ばん石グループの仲間という意味である)が網目状に分布する岩石の表面には析出物が見られ、析出量は入り口付近ほど多く、奥に行くに従い減少する。また、岩石表面を地衣類が被っている部分には析出物は見られず、そのような場所でも地衣類のはがれた部分には析出物が見られた。ジャロサイトを除く表面析出物の析出量は季節により変化し、乾燥した時期と湿潤な時期とでは量だけでなく、分布、析出する鉱物の種類も異なっていた。析出物が大量に存在していたトンネル中央入口から奥にかけての析出物の種類、分布、気象条件をFig. 5に示す。また、最も乾燥した時期の析出鉱物の分布として1998年2月1日のトンネル全体の析出物分布をFig. 6に示す。

乾燥期である1992年10月に最も多く見られた析出物はアルノーゲン($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$)、次いでセッコウ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)で他の鉱物は限られた部分に少量分布するのみであった。析出物は、一見岩石表面に吹き付け処理を施したかのように一面に分布する。湿潤期である1993年7月には、アルノーゲンは壁面から剥離、落下し入口付近に堆積しているのみで、全体の析出量も減少しセッコウ以外の析出物は見られなかった。ジャロサイト

Table 1-2

tamarugite JCPDSNo.19-1186			tamarugite crystallized on the wall of tunnel	
d Å	I/I1	hkl	d Å	I/I1
12.5	16	020	12.7	6
7.03	6	110	7.09	6
6.34	2	120	6.37	3
5.53	8	130	5.53	6
4.92	6	031	4.93	14
4.56	4	121	4.58	6
4.42	4	111	4.48	14
4.37	4	041	4.39	12
4.22	100	121	4.23	100
4.21	80	060	4.21	84
4.16	12	150	4.17	19
3.96	30	131	3.97	35
3.86	2	141	3.89	5
3.65	60	160	3.65	53
3.36	4	151	3.35	6
3.27	4	201	3.27	8
3.17	10	240	3.18	12
3.16	12	221	3.17	15
3.15	20	080	3.16	15
3.04	6	002	3.03	8
2.949	2	022	2.959	6
2.899	25	180, 241+	2.899	25
2.876	6	112	2.857	6
2.823	2	112	2.826	7
2.766	6	260	2.774	5
2.739	4	132	2.742	8
2.733	4	042		
2.711	8	112	2.711	10
2.604	6	052	2.608	7
2.582	6	261, 181	2.579	9
2.544	8	091	2.549	9
2.521	4	0.10.0	2.516	6
2.509	2	152	2.508	5
2.462	10	062	2.464	13
2.350	2	232	2.395	5
2.333	4	0.10.1	2.336	8
2.329	6	311	2.329	6
2.300	6	321	2.303	9
2.281	4	242	2.275	5
2.269	4	281	2.264	5
2.228	4	290	2.229	7
2.189	8	1.11.0	2.189	11
2.116	4	262	2.123	5
2.102	6	0.12.0	2.101	6
2.060	2	182, 092	2.063	4
2.045	4	361	2.046	6
2.025	2	003, 272	2.024	5
1.969	2	033, 322+	1.971	3
1.904	4	1.10.2	1.905	8
1.876	2	2.11.1	1.875	5
1.831	2	0.11.2	1.829	6
1.702	4	1.12.2	1.701	6
1.679	2	460	1.676	5

Table 2 Minerals on the wall of a tunnel identified by XRD and amount of sulfates in dry and wet season. Symbols◎: large quantities; ○, medium quantities; △, small quantity

Name	Formula	Symbol	amount of sulfates on the wall	
			dry season	wet season
alunogen	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	A	◎	×
tamarugite	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	T	△	×
sodium alum	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	S	△	×
halotrichite	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	H	○	×
thenardite	Na_2SO_4	Th	△	×
epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	E	△	×
gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	G	○	△
jarosite group	$\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (M = univalent positive ion)	J	◎	◎

は乾燥期、湿潤期を問わず様に分布していた。表面析出物は色、結晶集合形態、岩石表面への付着の仕方などに鉱物の違いによる特徴が見られた。鉱物ごとに形態、分布などをまとめると次のようになる。

アルノーゲンは灰白色、灰色、淡黄色で、岩石表面に付着する長さ0.5～1mm程度の結晶が球状に集合したもの、厚さ1～2mmの中が空洞の皮殻をつくり、岩石表面から浮き上がったもの(Fig. 2b)が観察された。アルノーゲンは主に中央と左のトンネルの入り口付近に分布するが、析出量は気象条件により大きく変化し乾燥期には多量に析出する。乾燥が続くと通常全く析出物が見られない右トンネル奥にもアルノーゲンが見られた。アルノーゲンの結晶集合は析出し始めは柔らかく、手でふれると水分が多い感触で、乾燥が続くとより強く固結する。アルノーゲンは湿潤期になると壁面との接触部分が溶解し、壁面から剥離、あるいは自重で落下、堆積する。堆積したアルノーゲンは、床や空気中の水分により溶解し消失してしまう(Fig. 2c)。新たな結晶は次の乾燥期になって現れる。

アルノーゲンはジャロサイトと常に共生関係にあり、析出開始時にはジャロサイト表面から結晶成長が開始されるものが観察された(Fig. 2d)。ジャロサイト表面から成長したアルノーゲンのなかには、網目状のジャロサイトに沿ってジャロサイトの色である黄色く着色したものも観察された。アルノーゲンはハロトリカイト($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$)やソーダミョウバン($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)とも共生し、肉眼で純粋なアルノーゲンとして採取したものの中にもXRDで分析すると、それらの鉱物が混入していた。

ジャロサイトはトンネル全体に広く分布する。色は淡黄色から黄色、黄褐色で、緻密な粉状結晶が集合し厚さ1～2mmの皮殻をつくり岩石表面から浮き上がったもの(Fig. 2e)、岩石中に二次的に生成したと思われる黄

色粉状結晶が集合し幅数mm～5mmの網目状に岩石中、岩石の割れ目を充填したもの(Fig. 2f)が観察された。ジャロサイトの分布は季節による変動がほとんど見られず、乾燥期も湿潤期も同様に析出していた。皮殻をつくり岩石表面から浮き上がったジャロサイトにはセッコウが共生していた。

セッコウは灰白色、灰色、淡黄色で、長さ0.5～1mmの結晶が緻密な球状集合を形成し岩石表面に直接付着したもの(Fig. 2g)、白色粉状結晶が集合し岩石表面に直接付着したものが観察された。乾燥期にはトンネルの入り口付近には分布せず、比較的奥に入ったところに分布していた(Fig. 5)。乾燥した時期ほど析出量は増加し、中央と右トンネルを結ぶ第一通路中程では、3mm程度の長さに成長した針状結晶も観察された。

ハロトリカイトは白色で、細粒結晶が緻密な球状集合を形成し、岩石表面にかさぶた状に付着していた(Fig. 2h)。ハロトリカイトは乾燥期にのみ見られ、トンネル入り口付近ではアルノーゲンに伴い少量分布した。入り口付近に比べ第一通路に比較的多く分布し、中央と右トンネルを結ぶ第一通路では、限られた範囲で一面に分布していた。また、少量のエプソマイトと共生するものも見られた。

タマルガイト($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)は白色で、長さ3～5mmの結晶が緻密に集合し、乾燥期にのみ綿状に岩石表面に直接付着していた(Fig. 2i)。入り口付近から第一通路にかけて所々分布し、壁面全体を覆うような分布は見られなかった。湿潤期には消失し基本的には次の乾燥期に再び析出するが、1998年2月にはタマルガイトが確認された場所に、タマルガイトに代わりそれより水和する水が6つ多いソーダミョウバンが分布していた。

エプソマイト($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)は白色半透明で、乾燥期の第一通路においてハロトリカイトやソーダミョウ

Fig. 4-1 X-ray powder diffraction patterns of deposits on the wall of tunnel and JCPDS charts. Symbols A: alunogen, G: gypsum, H: halotrichite, Th: thenardite.

Fig. 4-2 X-ray powder diffraction patterns of deposits on the wall of tunnel and JCPDS charts. Symbols J: jarosite, E: epsomite, T: tamarugite, S: sodium alum.

Fig. 5 Distribution of sulfates(except jarosite) on the wall of a tunnel and weather condition of a tunnel. Symbols A: alunogen, G: gypsum, T: tamarugite

バンと共生し、少量分布した。中央と右トンネルを結ぶ第一通路右よりでは、2 Cm程度の長さで成長した毛状結晶集合も観察された。

テナルダイト(Na_2SO_4)は白色綿状の結晶集合で、乾燥期に少量が右トンネルの入り口付近の床面にのみ分布していた。

以上のように表面析出物は鉱物種ごとにある程度分布域が決まっており、乾燥・湿潤に対応して生成・消失を繰り返している。また、肉眼による観察において表面析出物は淡黄色から黄褐色の細脈(ジャロサイト)、または、赤褐色の細脈(ゲーサイト)が見られる壁面にのみ生成していた。

また、表面析出物のうちアルノーゲンとセッコウについて硫黄安定同位体比($\delta^{34}\text{S}$)を測定した。その結果をTable 3に示す。アルノーゲンとセッコウの $\delta^{34}\text{S}$ は+24~+41‰と非常に大きな値である。また、アルノーゲンとセッコウの $\delta^{34}\text{S}$ は明らかに異なり、アルノーゲンに比べセッコウは十数‰大きい値である。

3.2 トンネルを構成する岩石

トンネル内の岩相は一様ではなく、粒度、構成鉱物などに違いが見られた。左、中央のトンネルは中粒凝灰岩で出入り口付近では黒色のスコリアを含むが、奥に向か

Table 3 $\delta^{34}\text{S}$ of sulfates. No. 1 and No. 5 sampling on 06/04/1991. No. 2 sampling on 06/10/1992. No. 3 and No. 6 sampling on 01/02/1998.

No.	mineral	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰)
1	alunogen	23.8
2	alunogen	34.0
3	alunogen	28.2
4	gypsum	40.5
5	gypsum	41.1

って次第に粒径が細くなりスコリアも見られなくなる。右のトンネルを構成する岩石は粗粒で1cm大のスコリアを含む。このスコリアを採取し観察したところ、角閃石などのマフィック鉱物を含む岩片であった。右のトンネルも奥に向かって次第に粒径が細くなり、第2通路付近からは、左や中央のトンネルの入り口付近を構成する岩石と同様の岩石が見られた(Fig. 3)。

スコリアを含む凝灰岩を構成する鉱物は、主に、石英、長石で、その他に火山ガラスやジャロサイトも含まれていた。また、主にトンネル奥に分布する細粒の凝灰岩はスコリアを含まず、火山ガラスを主体とし、少量の石英や長石を含んでおり、粘土鉱物としてス멕タイトを含んでいた。右トンネルの入り口付近には、方解石を主

Table 4 Rock forming minerals determined by XRD. Symbols ⊙: primary; ○, secondary; △, exist; c, calcite; j, jarosite; a, albite or anorthite; sm, smectite.

sample No. mineral name	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
quartz	○	△	○	○	○	○	⊙	○	○	⊙	○	○	⊙	○
anorthite	-	⊙	⊙	⊙	△	⊙	⊙	○	⊙	△	○	△	△	○
albite	-	△	△	△	△	△	△	△	△	○	△	⊙	△	⊙
jarosite group	-	-	-	△	-	-	△	-	△	△	-	△	△	△
gypsum	○	-	△	-	-	-	-	-	△	-	-	-	-	-
calcite	⊙	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
volcanic glass	-	-	-	-	⊙	-	-	⊙	-	△	⊙	-	△	-
clay size minerals	j	a	j	sm	j	j,a	sm	j,a	j	sm	-	-	-	-

Table 5 Chemical analyses of rocks.

sample No.	1	2	5	7	8	10	11	12	13	14
SiO ₂	34.10	70.66	77.30	71.93	77.72	71.78	77.76	72.38	74.51	69.16
TiO ₂	0.22	0.40	0.20	0.36	0.18	0.39	0.20	0.40	0.30	0.37
Al ₂ O ₃	7.51	14.37	12.70	15.39	11.99	15.79	12.38	13.78	12.81	14.64
Fe ₂ O ₃	2.84	5.70	2.76	3.74	2.51	3.50	2.82	4.39	3.33	4.28
MnO	0.12	0.05	0.07	0.17	0.06	0.14	0.09	0.18	0.06	0.15
MgO	3.04	0.18	0.41	0.57	0.42	0.424	0.46	0.82	0.73	0.84
CaO	51.00	2.34	1.35	2.41	1.55	1.981	1.16	1.97	1.66	3.71
Na ₂ O	0.76	2.77	2.17	3.39	2.04	3.182	2.21	3.05	2.52	3.56
K ₂ O	0.74	2.05	2.97	2.30	2.84	2.48	2.91	2.17	2.59	1.96
P ₂ O ₅	0.27	0.09	0.02	0.06	0.01	0.03	0.02	0.06	0.04	0.05
Total	100.59	98.61	99.93	100.31	99.31	99.70	100.00	99.20	98.55	98.70

体とした岩石が確認された(Table 4).

分析したすべての岩石試料に肉眼で、あるいはXRDによる分析においても黄鉄鉱は認められなかった。しかし、大山ほか¹¹⁾が本調査地域と同一岩体で北側に隣接するトンネルにおいて、坑壁を利用した凝灰岩の風化特性の解明を目的とした研究を行った。その結果、表面からの水平ボーリングにより、表面から数十cm内部の黄鉄鉱が酸化溶解し、硫酸の生成と硫酸による鉱物の溶解が生じていることが明らかにされた。このことから、本調査地域においても同様に、表面から数十cm内部には黄鉄鉱が存在し、同様のプロセスで硫酸の生成と硫酸による鉱物の溶解が生じていることが予想される。

全岩化学組成はNo. 1の試料を除きSiO₂69~78wt%で、スコリアを含む岩石と火山ガラスを主体とする岩石ではその値が若干異なり、ガラス主体の岩石の方がSiO₂含量が高く、Al₂O₃含量は低くなっていた(Table 5)。

水可溶成分は析出物が見られた岩石では多く、pHは4台。析出物が見られなかった岩石では溶存成分が少なく、特にSO₄²⁻についてはNo. 1の試料を除き0(mg/l)であった。pHは5.3~7.1と高く、析出物の見られた部分と見られなかった部分とでは大きく異なっていた。また、トンネル奥からの表流水の溶存成分は、特にSiO₂: 72.9,

Cl⁻: 25.6(mg/l)と岩石からの溶出量に比べ高く、Alは0(mg/l)であった(Table 6)。

岩石表面は岩石中からにじみ出す水で湿っていた。特に左、中央のトンネル入り口付近は水分が多く、湿潤期、乾燥期の初期にはpH試験紙が貼り付く程度であった。乾燥が続くと岩石表面も乾燥し、手で湿り気を感じないほどになっていた。トンネル奥は湿潤期、乾燥期を通じ空気中の水分は多く湿度は高いが(Fig. 5)、入り口付近に比べ岩石表面は常に乾燥していた。

岩石表面でのpHは、表面析出物の産状や地衣類などの植生、岩石自体の色などの異なる部分について測定したが、乾燥期には水分が少なく測定できない場合があった。ジャロサイトが存在し表面析出物が見られる部分でpHは低く、pH1~3、粉状のセッコウ以外には析出物が見られない部分ではpH4~5、右のトンネル奥からの表面流水はpH6~7であった。この流水は乾燥期には見られず、床面がやや湿っている程度だった。そのときの床面のpHは2で、表面流水に比べ、酸性度が強かった(Fig. 3)。

4. 考察

本調査地域の特徴は、表面析出物としてジャロサイトが析出し、また、ジャロサイトに伴って様々な硫酸

Table 6 Chemical analyses of water reacted to rock pieces.

sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	surface water
Na ⁺	2.8	10.5	1.7	2.9	3.9	1.9	122.2	8.2	12.1	2.0	15.0	6.54.2	0.4	19.9		
K ⁺	17.0	21.0	20.8	14.4	17.1	19.2	39.7	11.2	14.3	51.1	15.0	58.2	21.3	20.4	7.4	4.4
Ca ²⁺	28.7	unknown	23.6	unknown	7.1	1.4	10.8	5.5	18.6	unknown	1.6	3.2	15.6	30.6	1.2	55.2
Mg ²⁺	4.1	12.4	5.2	8.0	6.5	2.1	53.2	3.3	43.0	34.8	2.8	60.8	39.2	30.6	0.4	16.8
Mn ²⁺	0.0	0.2	0.3	1.0	0.2	0.2	2.4	0.0	3.1	1.8	0.1	3.9	0.3	2.3	0.0	0.0
Fe ²⁺	0.00	0.03	0.01	0.22	0.00	0.00	0.13	0.14	0.09	0.18	0.03	0.25	0.02	0.11	0.13	0.07
Fe ³⁺	0.02	0.04	0.01	0.42	0.01	0.00	0.08	0.04	0.00	0.06	0.09	0.57	0.00	0.00	0.10	0.07
Al ³⁺	0.08	3.00	3.10	29.00	0.10	1.00	13.50	0.09	11.50	19.50	0.00	14.50	5.00	8.00	0.02	0.00
Cl ⁻	1.1	12.0	2.8	0.8	9.1	0.7	0.6	2.0	0.9	4.4	0.6	0.6	1.6	0.4	0.0	25.6
NO ₃ ⁻	0.3	0.6	0.9	0.5	4.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.4	0.8	0.5	0.8	0.9	5.5
SO ₄ ²⁻	32	58	60	200	0	21	175	0	165	41	0	71	115	140	0	30
HCO ₃ ⁻	19.1	92.6	76.8	272.6	50.2	67.9	201.0	38.0	175.5	253.2	55.7	232.1	121.7	155.6	54.6	33.3
SiO ₂	1.5	0.5	0.2	0.3	0.4	0.4	0.0	0.5	0.2	0.7	0.4	0.2	0.5	0.1	0.0	72.9
pH	7.1	4.6	4.9	4.4	5.3	5.0	4.6	6.2	4.8	4.6	6.0	4.1	4.8	4.8	6.2	7.6
amount of sulfate on × 12/01/99		◎	△	△	×	◎	◎	×	◎	◎	×	◎	◎	×	×	

塩鉱物が析出していることである。なかでも、Alの硫酸塩鉱物であるアルノージェンについては、堆積岩の風化過程での生成環境や産状を記載し議論した事例が少ない。そこで、これまでに報告されているアルノージェンの生成過程と本調査地域での産状を比較し、本地域でのアルノージェンの生成過程について考察してみる。

Nordstrom¹⁾は、天然水中でのAlの挙動についてまとめ、アルノージェンなどのAl硫酸塩鉱物の存在が、水質環境中のAl濃度に大きな影響を与えることを示した。また、アルノージェンの安定領域が一般的な天然水のpH-硫酸イオン活動度の領域に入らないことから、アルノージェンは強酸性環境下での水分蒸発の結果、岩石表面析出物としてのみ生成する事を示した。Nordstrom¹⁾はアルノージェンの産状について、温泉作用、金属鉱床の二次帯にみられることを示している。

一方、アルノージェンの産状については、以下のような報告がある。(1)硫黄泉地帯において硫化水素、炭酸ガスなどを含む蒸気が、安山岩やその分解によって生じた粘土へ作用した結果、メランテライト(Feの硫酸塩)やハロトリカイトと共に粘土表面に生成する¹²⁾。(2)酸性噴気孔からのガスや強酸性温泉水が周囲の岩石と反応し、ハロトリカイトやセッコウと共に噴気孔、源泉付近の地表面に生成する¹³⁾。(3)火山・温泉地帯の安山岩質岩石に、その未風化部分に含まれる黄鉄鉱の酸化により生じた硫酸や火山起源の硫酸と岩石の反応により、ハロトリカイトと共に岩石表面に生成する¹⁴⁾。いずれの場合でもアルノージェンは、火山や温泉地帯の強酸性水と岩石が反応し、Fe、Alを溶存した硫酸酸性水が蒸発することにより表面析出物として生成している。

吉見丘陵では、丘陵北東部の凝灰岩中に、CuやAg、Auなどを産出した吉見鉱山での硫化鉱物の鉱化作用が見られ、その北西の「ほんぼん山」では凝灰岩の山体に珪化作用が見られる。また、丘陵中央部の変成岩中においても、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱などの硫化物の濃集部がみられ、この地域にかつて熱水活動があったことを示唆している(Fig. 1)。しかし、本調査地域を含む丘陵南西部には、熱水活動の痕跡や現在活動中の火山や強酸性温泉は存在せず、調査地域のトンネル内部から流出する水のpHは6～7と、この地域に地下水として強酸性水がもたらされている可能性は低い。

また、千葉ほか⁹⁾は丘陵南西部、本調査地域の北方600m地点に産出する酸性凝灰岩の構成物質の記載を目的に調査を行った。その記載によると、酸性凝灰岩は肉眼では苦鉄質鉱物や岩片は全く認められず、乾燥期には露頭表面は白色粉末状のセッコウ、エブソマイトおよびテナルダイトの硫酸塩鉱物で覆われ白色を呈する。また、千葉ほか⁹⁾は硫酸塩鉱物を生成した硫酸の起源としては、硫酸ミストを含む天水を考えている。千葉ほか⁹⁾が記載した酸性凝灰岩は本調査地域のトンネル奥に分布するスコリアを含まない岩石に類似するが、アルノージェンやジャロサイトは記載されておらず、また、アルノージェンが生成するような強酸性環境も報告されていない。

一方、本調査地域の南200m地点の、多量にスコリアを含む粗粒凝灰岩に掘られたトンネルからは、乾燥期の岩石表面にエブソマイトが生成していた。この地点の岩石は、トンネル内で最も粗粒な右入り口付近の岩石と類似し、岩石の割れ目に沿ってゲーサイト脈が生成していた。ここでもアルノージェンやジャロサイトは認められず。

硫酸塩鉱物の生成から考えると硫酸酸性環境ではあるが、アルノーゲンが生成するような強酸性環境ではない。

以上のように、本調査地域を含む吉見丘陵南西部において乾燥期に表面析出物が見られる地域を比較したが、アルノーゲンの分布は中央、左トンネルの入り口付近など、中粒の凝灰岩中にジャロサイト脈が発達し、岩石表面pHが1～3の強酸性環境の部分に限られていた(Fig. 3, Fig. 6)。アルノーゲンが分布する岩石の表面は、乾燥期において岩石表面が湿る程度に水分が含まれており、トンネル内部や右トンネルの入り口付近に比べ水分が多かった。また、アルノーゲンはジャロサイトと共生関係にあるが、他の硫酸塩鉱物は、ジャロサイトとの共生が見られない場合にも生成していた。

また、アルノーゲンが析出しているトンネル入り口付近でも、トンネルに隣接する百穴の壁面には析出物がほとんど見られなかった。岩体に多数存在する百穴はどれも、トンネルに比べ奥行きが数m程度と短く開口部も狭い。さらに、百穴の壁面は乾燥しており、このことから、岩体に開けられたトンネルは、岩石中を移動する水の出口として働いているものと考えられる。つまり、本地域ではトンネルを掘削したことにより、表面析出物が生成されるような風化が開始されたものと考えられる。

一方、堆積岩の風化過程における酸性環境の形成については、黄鉄鉱や硫化水素の酸化にともなう硫酸の生成で説明される^{3), 15)}。石坂¹⁵⁾は、岩石の風化により酸性水溶液を生成する、いわゆる「酸性泥岩」の分布や化学的特徴を調査した。泥岩と水とを反応させ、反応後の水のpHを測定した結果、pHは3.2～6.7であった。さらにその岩石に過酸化水素水を反応させ、岩石中の黄鉄鉱などの硫化物を強制的に酸化させた後のpHを測定した。それによると、水との反応では弱酸性であった試料も、硫化物を強制的に酸化させた後ではpH2前後という強酸性を示した。また、関・酒井⁷⁾は表面析出物が形成された凝灰岩と蒸留水や雨水などとの反応実験を行った。反応後の水のpHは蒸留水との反応が最も低く、pH約3.5であった。

このように、岩石中の黄鉄鉱などの硫化物が酸化溶解し硫酸が生じると酸性環境が形成される。本研究でもトンネル内で採取した岩石試料と蒸留水とを反応させた後の水について溶存成分等を測定したところ、蒸留水は硫酸酸性水に変化し、そのpHは表面析出物が生成していた部分の岩石の場合で低く、pH4程度であった(Table 6)。ここで測定されたpHは岩石と水との反応後の水のpHで、岩石表面pHと直接は比較できない。しかし、アルノーゲンが産出する部分の岩石表面pHが1～3とい

Fig. 6 Sulphates crystallized area on the wall of a tunnel. Observed on 01/02/1998.

う値であることは、岩石中を通過した水は岩石表面部分でさらに強酸性化したものであると考えた。

本研究では岩石表面での強酸性環境の形成は、次の2つのプロセスからなると考えた。1つは岩石中で生じた硫酸酸性水が、岩石表面での水分蒸発にともない表面へ移動・濃縮されるものである。岩石表面での濃縮により、どの程度pHが低下するのか定量的に検討してはいないが、調査地域の岩石(Fig. 3: No. 8, No. 10など)と蒸留水を用いて予察的に行った実験によると、岩石を浸した水と岩石表面のpHを比較すると岩石表面のpHは水に比べ1～2低い値であった。また、単純に硫酸酸性水を蒸発した場合を考えると、蒸発後の硫酸酸性水の濃度は、蒸発前に比べて蒸発後の水溶液が1/rとなったとすると、H⁺濃度はr倍となるはずである。この場合、周りの岩石と水溶液が反応すると、pHは上昇するが、急激かつ蒸発量がかなり多ければ、pHは蒸発により低くなるであろう。

強酸性環境形成のもう一つのプロセスは、岩石中を移動する水からのジャロサイトの生成である。硫化鉱

物の酸化に続いて起こるジャロサイトの生成は、以下の反応により、Feの加水分解により生じる水素イオンが系のpHを低下させ強酸性環境を作り出す^{2), 3)}。

(ただし、M⁺は一価の陽イオンを示す)

ジャロサイトは水には不溶性鉱物で、本調査地域では岩石中に網目状に生成している(Fig. 2f)。産状から、ジャロサイトは岩石に生じたクラック(水の通路)を通過した水から沈殿したものと考えられる。本調査地域においてアルノーゲンは常にジャロサイトと共生して存在し(Fig. 2b, c)、また、肉眼による観察において、アルノーゲンはジャロサイト表面から生成し始めることなどから(Fig. 2d)、アルノーゲンの生成には黄鉄鉱、硫化水素の酸化によって生じた硫酸酸性水が岩石中を移動し、その水からジャロサイトが生成したことにより強酸性化した水が関与していると考えた。また、トンネル内でジャロサイトが生成する岩石には特徴があり、岩相との相関が見られた。すなわち、ジャロサイトはトンネル内の岩石のうち、入り口付近か奥かには関わらず中粒～細粒でスコリアを含む岩石中のみ生成しており、粗粒な岩石や細粒でスコリアを含まない岩石中には生成していない。それは、最も乾燥する時期の析出物の分布域とほぼ一致している(Fig. 3, Fig. 6)。

また、析出物の分布、岩石表面の酸性度の変化は、季節による気候の変化、それに伴う岩体への水の供給量が変化することにより影響されていると考えられる。その顕著な例として、右トンネル奥でのアルノーゲンの生成があげられる。右トンネル奥では春から夏にかけて床に流水が見られる場合がある。1992年10月と1993年10月に測定した流水のpHはいずれも7付近で中性だった。そのとき壁面にはジャロサイト以外の析出物は見られず、その後乾燥が続く流水が消え、最も乾燥した時期になるとアルノーゲンが生成する。この過程では表流水のような中性に近い水の供給により、岩体内部で生じた硫酸は希釈され蒸発開始後しばらくは岩石表面での強酸性化は進行せず、乾燥期に入り水の供給が減少した後、徐々に岩石表面の乾燥が進行し酸性度が強くなり鉱物の析出が見られるものと考えられる。

アルノーゲンやセッコウの硫黄の起源としては岩石中の硫黄、黄鉄鉱、硫酸塩が考えやすいが、今のところ岩石中の硫黄同位体データが得られていないので、はっきりとは断言できない。降水の同位体データと比較すると、日本の降水の $\delta^{34}S$ は1960～70年代のもので-5～+20‰の範囲で¹⁶⁾、本研究により得られた硫酸塩鉱物の硫黄同位体組成(Table 3)より低く、降水起源の硫酸

が直接硫酸塩鉱物の生成に関与したとは考えにくい。

岩石表面に生じた硫酸塩鉱物の硫黄起源を考察した研究としては佐々木・神山¹⁷⁾のものがある。佐々木・神山¹⁷⁾は、栃木県大谷町付近に分布する大谷石に析出した硫酸塩鉱物(ミラビライト、セッコウ)や岩石中の黄鉄鉱、地下水および地表水の $\delta^{34}S$ を測定した。結果は硫酸塩鉱物の $\delta^{34}S$ ：-20.2～-16.4‰、黄鉄鉱：-34.7～-25.0‰、地下水：-19.5～+7.6‰、地表水：+4.5‰であった。佐々木・神山¹⁷⁾は硫酸塩鉱物と硫化物の $\delta^{34}S$ がほぼ等しいことから、硫酸塩鉱物は岩石中に微量に存在する黄鉄鉱などの硫化物の酸化により生じた SO_4^{2-} からつくられ、硫化物の $\delta^{34}S$ が海水起源の SO_4^{2-} の値に比べ小さいことから、硫化物中の硫黄は母岩の凝灰岩層堆積時に海水硫酸塩のバクテリア還元によって供給されたのであると考えた。

次に、本研究により得られた硫酸塩鉱物の硫黄同位体組成から、アルノーゲンやセッコウの生成過程を考察してみる。セッコウの $\delta^{34}S$ は平均+41‰でかなり大きい値を示した。これについては、海水の $\delta^{34}S$ ($\approx$ +20‰)から、低い $\delta^{34}S$ を持つ硫化水素が閉鎖系でとられ、硫酸イオンの還元がかなり進み、溶液中の $\delta^{34}S$ が大きくなった SO_4^{2-} からの寄与が考えられる。一方、アルノーゲンの $\delta^{34}S$ は、セッコウの値よりかなり低く、平均+29‰である。これは、黄鉄鉱や硫化水素が、これくらいの $\delta^{34}S$ 値(+29‰)を持っているならば、これらの酸化により生じた SO_4^{2-} からの寄与の可能性はある。この酸化反応では、黄鉄鉱と SO_4^{2-} の $\delta^{34}S$ の同位体分別はほとんどおこらず、この反応により、硫酸酸性水が生じる。しかし、この黄鉄鉱や硫化水素の $\delta^{34}S$ 値がこのような値であるのかが今のところはっきりしていないので、今後データを得る必要がある。この+29‰という $\delta^{34}S$ 値は、海水の値より大きいので、この場合も、低い $\delta^{34}S$ 値を持つ硫化水素がとられるプロセスが働いたことが考えられる。この大きい $\delta^{34}S$ 値は佐々木・神山¹⁷⁾の大谷石に析出した硫酸塩の $\delta^{34}S$ 値とは全く異なるので、異なる硫酸塩の生成プロセス、または、凝灰岩の異なる堆積環境を考える必要がある。この生成プロセスと堆積環境については今後の検討課題である。

5. まとめ

(1)埼玉県吉見丘陵南西部の凝灰岩に掘られたトンネル壁面に、風化過程で生成した表面析出物として、8種類の硫酸塩鉱物を確認した。それらは、アルノーゲン、セッコウ、ジャロサイト、ハロトリカイト、タマルガイト、ソーダミョウバン、エブソマイトおよびテナルダイトである。また、表面析出物の種類、分布、析出量は気

象条件により大きく変化し、乾燥期には増加し湿潤期には減少、あるいは消失する。

(2)岩石の風化過程で表面析出物として大量に析出するアルノーゲンの生成環境、産状を記載した。アルノーゲンの生成は、ジャロサイト脈が発達した中粒岩石のうち、乾燥期において岩石表面が湿る程度に水分を含む部分という限られた条件で行われる。

(3)アルノーゲンが存在する部分では、岩石表面が強酸性環境であった。岩石表面の強酸性環境の形成は、黄鉄鉱、硫化水素の酸化による強酸性硫酸酸性水の生成、岩石表面での水分蒸発にともなう硫酸酸性水の濃縮、岩石中を移動する水からのジャロサイトの生成によると考えた。

謝辞：本研究開始時に、現地調査を快く許可して下さった吉見町役場、都市計画課、公園係の方々に感謝いたします。また、小坂丈予教授(玉川大学)からはアルノーゲンに関する一連の文献を、神山宣彦博士(労働省産業医学総合研究所)からは硫酸塩鉱物の硫黄同位体組成に関する文献を、大山隆弘氏(電力中央研究所)、朽津信明氏(東京国立文化財研究所)からは吉見の凝灰岩の風化と硫酸塩鉱物・黄鉄鉱に関する文献をお送りしていただいた。また、匿名の査読者の方々からは論文を改善する上で非常に建設的なコメントを頂いた。これらの方々へ深く感謝いたします。

文 献

- 1) Nordstrom, D. K. (1982) : The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters : some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298K. *Geochem. Cosmochem. Acta* **43**, 681-692.
- 2) 笹木圭子(1997) : *Thiobacillus ferrooxidans* の介在により生成したジャロサイト群の形態的特徴. *鉱物学雑誌*, **26**, 47-50.
- 3) 笹木圭子(1998) : 黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究. *鉱物学雑誌*, **27**, 93-103.
- 4) 高谷精二(1983) : 東石崩壊の発生した地域に見られる塩類集積現象について. *土と基礎*, **33**, 101-104.
- 5) 落合英俊・松下博通・林 重徳(1986) : 硫酸イオンを含む地盤における住宅基礎. *土と基礎*, **34**, 45-50.
- 6) 関陽太郎・平野富雄・渡辺邦夫(1987) : 福島県小高町葉師堂石仏群の劣化と水・岩石相互作用. *岩石鉱物鉱床学会誌*, **82**, 269-279.
- 7) 関陽太郎・酒井均(1987) : 千葉県館山市船形磨岩仏十一面観音像の劣化と水・岩石相互作用. *岩石鉱物鉱床学会誌*, **82**, 230-238.
- 8) 朽津信明(1992) : 博物館明治村で観察された蒸発岩. *岩石鉱物鉱床学会誌*, **87**, 388-391.
- 9) 千葉とき子・斉藤靖二・松原聡(1975) : 埼玉県吉見丘陵の酸性凝灰岩. *Bull. Natn. Sci. Mus., Ser. C(Geol)*, **1**, 111-117.
- 10) 松丸国照・林 明(1980) : 関東山地東縁の新第三系の層序. *地質学雑誌*, **86**, 4, 225-242.
- 11) 大山隆弘・佐々木和裕・千木良雅弘(1999) : 素掘りトンネル坑壁の堆積性軟岩の風化(その2) -凝灰岩の風化速度と微生物の影響-. *電力中央研究所研究報告*, **U98046**, 1-23.
- 12) 菅沼市蔵(1929) : 日本の温泉地帯に産する数種の鉱物の成分及び成因について. *地質学雑誌*, **35**, 412-423.
- 13) 南 英一・小坂知子・小坂丈予(1966) : 本邦2, 3の火山, 温泉におけるHalotrichite, Alunogen鉱物の生成と母岩の変朽現象について. *温泉科学*, **17**, 28-35.
- 14) Hayes, C. W. (1907) : The Gila River alumdeposits. *U. S. Geol. Survey Bull.* **315**, 215-224.
- 15) 石坂信之(1993) : 酸性泥岩の化学的特徴について. *神奈川県温泉地学研究所報告*, **24**, 2, 1-26.
- 16) 酒井 均・松久幸敬(1996) : 安定同位体地球化学. 403pp., 東京大学出版会.
- 17) 佐々木昭・神山宣彦 : イオウ同位体比よりみた大谷石中のミラビル石の成因. *地質調査所月報*, **27**, 445-449.