

粗粒安山岩質テフラの風化におけるハロイサイトの生成機構：
鉄の酸化還元状態と地中水文過程がもたらす影響

福井宏和

1. 序論

地表近傍に存在する降下火砕物（テフラ）は、風化によって多様な二次鉱物を産し、局所的にハロイサイトを生成する場合があることが知られている。ハロイサイトが蓄積すると、電荷特性や水理性、力学的強度など地盤構成材料としての性質に変化が生じるため、その生成の条件と機構および過程に対する体系的な理解は、土壌学や農業土木学、地盤工学あるいは斜面災害科学的に重要である。ハロイサイトに関する既往研究では、電子顕微鏡を用いた微細構造の観察やそれと化学組成との関連など鉱物学的な議論が中心に行われてきた一方で、母材の変質から二次鉱物の生成にいたる一連の風化過程についてはいまだ体系的な理解にはいたっていない。特に、層間に水分子を含むハロイサイトの生成時には、水が存在していることが重要であるが、その供給形態や液相の化学組成など地中の水文化学特性との関係は明らかになっていない。また、同一の母材が差別風化して、ハロイサイトと、それ以外の二次鉱物が生成することも知られているが、その理由は十分には解明されていない。ハロイサイトはその構造中に鉄を含むことがしばしばあり、二価鉄がハロイサイトの生成に不可欠な不純物であるという指摘もなされているが、鉄は周囲の酸化還元状態によって容易にその価数が変化する元素であり、母材から溶脱した鉄が二次鉱物に取り込まれるプロセスなど、風化における鉄の機能と役割についていまだ不明な点が残っている。本研究は、地中の水文過程および酸化還元状態がテフラの風化に与える影響に着目し、母材が変質する過程を露頭スケールから粒子スケールで追跡することにより、二次鉱物の生成に与える環境条件の影響を解明することを目的とした。

2. 調査地概要

研究対象とした北海道厚真町では、完新世以降に樽前火山から噴出し降下堆積した安山岩質テフラが丘陵地斜面上にマントルベッティングしており、9000年前に堆積した粗粒軽石 (Ta-d2)は、ハロイサイトと鉄酸化物を伴ったアロフェンに差別風化している。2018年の北海道胆振東部地震では、主にこの Ta-d2 の底面で斜面崩壊が発生していた。ここでは特にそのハロイサイトに富む火炎状構造をもったハロイサイトバンドとその形成機構に着目して研究を行った。この地域では、細粒で難透水性の周氷河性ロームの上に、高透水性の腐植に富む土壌とテフラが数メートルの厚さで互層を成している。Ta-d2 層の中でも赤褐色または黄褐色に風化変質している BP (Brownish pumice) ゾーンでは、母材のケイ素とアルミニウムの溶脱が進んでおり、酸素分圧の高い酸化的条件下において、鉄(水)酸化鉄および非晶質の二次鉱物が豊富に産生していた。Ta-d2 層の底部でのみ観察される還元的な灰色を呈する GP (Greyish pumice) ゾーンでは、軽石粒子は著しい元素溶脱を免れ、固相には二価鉄が多く残存し、液相には溶存鉄が豊富に含まれていた。これら酸化的なゾーンと還元的なゾーンの間には、不規則な形状をした細粒で白色の、鉄に富むハロイサイトからなる帯状の強風化している WP (Whitish pumice) バンド (または、ハロイサイトバンド) が、数十センチメートルの厚みをもって発達していた。

3. 方法

2018年の地震により発生した崩壊斜面の側方崖に、高さ2 m、幅3 mの垂直な観察断面を設けた。Ta-d2層位中の二次鉱物の産状の三次元的構造を調べるために、断面に向かってさらに奥に掘削し、立体的に変化するハロイサイトバンドの形状をとらえた。Ta-dの上面を基準として、そこから鉛直方向に4本の測線を設け、5~10 cm間隔で攪乱、不攪乱試料のサンプリングを行った。異なる風化ゾーンの境界（GP-WP境界、およびWP-BP境界）で変質途中の軽石粒子を採取した。また、土壤空気を採取し酸素と二酸化炭素濃度を測定した。

採取した試料を用いて物理化学特性、および鉱物性に関する分析を行った。分光測色計を用いて、輝度、赤色度、黄色度を測定し、酸化的風化の程度を推定した。XRD分析によって鉱物の同定を行い、ジチオナイトおよびシュウ酸を用いて選択溶解することより、鉄（水）酸化物とアロフェンなどの非晶質鉱物の定量を行った。XRF分析により固相の化学組成を求めた。不攪乱コア試料を遠心分離することによって間隙水を採取し、液相のSi、Al、Feの濃度をICP-OESによって測定した。メスbauer分光分析によって、異なる風化ゾーンの固相における鉄の化学的状態を調べた。また、ピンホールメスbauerによって、軽石粒子内の鉄の状態変化を観察した。

水理試験により土層の水理特性を調べ、1年にわたって野外水文観測を行うことにより季節によって異なる水文特性を調査した。不攪乱コア試料を用いて飽和透水試験とpF試験を行い、異なる風化ゾーンの透水性と保水性について調べた。試料を採取した断面のすぐ横の露頭で水文観測を行った。地表から最深部の周氷河性ロームまで鉛直方向に3本の測線を設け、土壤水分センサーとテンシオメーターを埋設し、体積含水率と間隙水圧を測定した。また、地表近くの土層には温度計を埋設し、地温を測定することにより、凍結深度や凍結した土壌が融解するタイミングを調べた。

4. 結果

Ta-d2層の風化の三次元的な産状を調べた結果、ハロイサイトバンドは上に凸の円錐状や斑点状に分布していたが、その発現深度はTa-d2層の上部から10~20 cmのところにとどまっていた。GPゾーンの軽石はもっとも粗粒で、BPゾーンでは粒径の大きな粒子の割合がわずかに減少していた。WPバンドでは、シルト以下の割合が急激に増加し細粒化していた。土壤空気中の酸素濃度は、融雪期（冬季）にはTa-d底部に相当する地表からの深度2 mまで大気と同レベルであった。夏季には、Ta-d層中の酸素濃度は数パーセント減少していたが、二酸化炭素濃度は数パーセント増加していた。色彩値を測定した結果、BPゾーンの浅部において赤色度、黄色度が最も高く、BPゾーン底部、WPバンド、GPゾーンの順に減少し、輝度はWPバンドで最も高かった。

水理特性は、異なる風化ゾーンの粒度組成を反映していた。GPゾーンの透水性は最も高く、保水性は最も低かった。BPゾーンでは、赤褐色に風化した浅部でわずかに透水性が下がっていたが、深部ではGPゾーンのそれとほとんど同じ値を示していた。保水性は、GPゾーンのそれに比べわずかに上昇していた。細粒化したWPバンドの透水性は、他の風化ゾーンに比べてはるかに小さく、保水性も最も高かった。水文観測によって、年間を通じた地中の水分状態が明らかになった。融雪期には短期間のうちに大量にもたらされた水が土層を湿らせる。しかし、春から夏、秋にかけて土層の乾燥が進むという結果が得られた。季節ごとに細かく見ていくと、特に融雪期に見られた

体積含水率の変化は、測線ごとに増加の傾向が異なることがわかった。同一深度で比較したときに、ある測線では含水率の上昇が急激であったのに対して、別の測線ではそれが緩やかであった。また、同一の測線で深度方向に値の変化を比べたとき、含水率の上昇が浅部ほど急激であるが、深部ほど緩やかであった。

XRD プロファイルから、1 nm ピークをもつハロイサイトは WP バンドに豊富に存在し、BP ゾーンには全く見られなかった。しかし、GP ゾーンにはわずかに存在した。ギブサイトやカオリナイトはどこにも見られなかった。ジチオナイトおよびシュウ酸を用いて選択抽出した Fe は BP ゾーンに多く、浅部から深部にかけて減少した。その傾向は、シュウ酸抽出した Si、Al についても同様であった。

XRF 分析により固相の化学組成を調べた結果、BP ゾーンと WP バンドにおいて、Si と Ca が著しく溶脱していた。Ti を不動と仮定して算出した Ti 規格値によると、どの風化ゾーンにおいても Fe は溶脱も凝集もしておらず、ほとんど動いていないことがわかった。Si の溶脱の程度は深部より浅部で大きく、地表から浸透してきた水との反応が激しく起こっていることを反映していた。しかし、WP バンドの直上に位置する BP ゾーンでは、Si の溶脱が純粋な BP ゾーンに比べて進んでいなかった。Ca は一般的に風化によって溶脱を受けやすい元素の一つであるが、風化の進んだ WP ゾーンには一定の値で残存していた。

土壌間隙水の化学分析の結果から、どの風化ゾーンにおいてもハロイサイトの生成に必要とされる 10 ppm 以上の Si が存在していることが確かめられた。また、ケイ酸とアルミの活動度を計算して作成した相図からも、風化ゾーンによって異なる二次鉱物組成になる理由は認められず、XRD パターンでハロイサイトが全く見つからなかった BP ゾーンにおいても、ハロイサイトが安定して存在できる状態にあることがわかった。Fe は、BP ゾーンと WP バンドの液相には存在がほとんど確認できなかったが、GP ゾーンでは確かに存在していた。

メスバウアー分光分析の結果、GP ゾーンに豊富に存在する二価鉄が、BP ゾーンと WP バンドでは酸化され減少していることがわかった。また、浅部ほど酸化が進んでいた。WP バンドの粘土画分では、二価鉄がすべて三価に変化していた。同じ三価の鉄でも、四極子分裂 (QS) の値は、BP ゾーンで大きくなり、WP バンドで小さい値を示した。ピンホールメスバウアー分析により、軽石粒子中心部の灰色部で GP ゾーンと同量の二価鉄を含み、外側の白色被膜に向かって二価鉄が減少していた。WP-BP 境界の粒子では白色被膜の鉄は、WP バンドの粘土画分と同様、すべて三価に変化していた。QS は、粒子を採取した位置によって、中心部から外側にかけての変化の様子が異なった。GP-WP 境界では、外側の白色被膜に向かって WP バンドの QS 値に近づく一方で、WP-BP 境界の粒子では、粒子の中心よりわずかに外側にできた赤色バンドにおいて QS 値が BP ゾーンの値にまで増加したあと、外側の白色被膜に向かって減少していく傾向が見られた。

5. 考察

ハロイサイトバンドは、地中の酸化還元フロントに相当する深さに形成されており、Si と (Al + Fe) のモル比はほぼ 1:1 で、少量のカルシウムが残存していた。Ta-d2 層のどの風化ゾーンにおいても間隙水中のケイ素とアルミニウムの濃度はハロイサイトが安定して存在できる熱力学的条件を満たしているにもかかわらず、ゾーン毎に二次鉱物の組成が異なっていることから、これ以外の要

因として、酸化還元状態の変動による鉄の状態変化がテフラの差別風化を制約し、ハロイサイトの急速な局所的集積をもたらしていることが示唆された。

メスバウアー分析により、母材の軽石には二価鉄が多く含まれ、風化環境が酸化的であれば鉄(水)酸化物が生成する一方で、還元的であれば、液相中に遊離した Fe^{2+} は Al^{3+} を置換してアルミニウム八面体に取り込まれてアルミノケイ酸塩シートを構成したのち、その構造中で Fe^{3+} に変化したものと推定された。同型置換により帯電したアルミノケイ酸塩シートは水和陽イオンを吸着するものと想定されるが、二価鉄の酸化による電荷の消失に伴って陽イオンが層間から排出される時には層間に水分子が取り残されるという過程が考えうる。本研究では、粘土鉱物の構造中に取り込まれた二価の鉄が酸化されることで電荷が失われ、水和陽イオンの吸脱着が起こるといった段階的作用によって水分子が層間へと受動的に挿入され、結果的にハロイサイトの核形成に至るといふ、鉄の触媒機能に関する新しい仮説を提案し、多くの状況証拠によってその蓋然性が高いことを示した。

一方、こうした産状をもつハロイサイトバンドは、この地域では完新世初頭のテフラ層に特有のものとして観察されており、間氷期における気候・植生条件の帰結としてその理由が説明されることが、露頭スケールでの炭素およびアルミニウムの分布形態から示唆された。間氷期の土壤層に豊富に存在する腐植物質は溶存有機物の供給源となっており、母材から溶出してきたアルミニウムなどの金属イオンと錯体を形成しうる。液相中の有機金属複合体は水の透過と共に下方に運ばれ、アルミノケイ酸塩シートの生産材料となりうるが、その輸送および変態の実相解明は今後の課題として残された。

ハロイサイトバンドが形成されている露頭において、鉛直方向に複数の測線を設け、センサーを層位ごとに稠密に埋設して水文観測を行い、地中水の振る舞いを明らかにした。夏から冬にかけては土壌-テフラ互層の全体で乾燥が進んだが、春先の雨による融雪と凍土の融解で短期間に大量の水が供給されると、浸透水が均等に分配されないために、不規則な形態で浸潤前線が降下することがわかった。地中における水の透過にゆらぎが生じると、同一の軽石層においても、水-岩石反応の結果としての母材からの元素溶脱や二次生成鉱物の組成に差異が生じるものと考えられる。Ta-d2 層浅部の間隙水が頻繁に交換しうる場所では、酸化的環境での風化に伴い、鉄(水)酸化物の沈殿が生じていた。一方、Ta-d2 層深部では、水の供給が乏しく間隙水が滞留しやすくなる結果、化学的または生物学的な酸素の消費とともに固液相が還元的な状態となり、上述した鉄の触媒作用によるハロイサイトの生成が進んだと考えられる。したがって、ハロイサイトバンドの形成位置や不規則な火炎状の形態は、酸素の供給を担う水の浸透・透過における浸潤前線の到達深度の時空間不均一性に由来するものと解される。

6. 結論

北海道厚真町で 9000 年前に堆積した粗粒安山岩質テフラ(Ta-d2)の差別風化について鉱物化学的な分析と、水理水文学的な検討を行った結果、地中の酸化還元フロントに相当する深さにハロイサイトに富む、火炎状構造をもった粘土バンドが形成されていたことがわかった。それよりも浅部では酸化的風化により BP ゾーンが形成される一方で、深部では還元的な GP ゾーンが形成されていた。この酸化還元状態の相違によって異なる鉄の化学種(二価鉄と三価鉄)の挙動が、これらの対

照的な風化生成物の差別的産状を制御している。BPゾーンでは、高酸素濃度条件下での持続的な水の浸透により、SiとAlが溶脱するとともに、鉄(水)酸化物とアロフェン様の非晶質二次鉱物が析出するという特徴があった。WPバンドでは、火山ガラスの溶解とともに鉄が溶出すると、還元的な条件下で八面体シート中の Al^{3+} が Fe^{2+} に置換され、わずかではあるが一定量のCaを含む鉄に富むハロイサイトに変化した。したがって、ハロイサイトの核生成における鉄の触媒機能は、2段階で進行すると推察された。まず、同型置換によって負のシート電荷が生じ、水和陽イオンが帯電したシートの表面に引き寄せられる。次に、構造中の鉄の価数変化によってシート電荷が消失するため陽イオンが脱着し、1:1型の層間に水分子が受動的に挿入される。局所的な粘土の集積に伴う透水性の低下と保水性の増加は、酸素供給の遮蔽と還元的条件の維持の間のフィードバックシステムを駆動し、不規則な形状のハロイサイトバンドの発達をもたらす。

水文データからは、地中水の降下浸透フラックスが測線間で異なるために、浸潤前線にむらが生じることが明らかとなった。この水文過程の不均一性が、水岩石反応の時間や酸化的または還元的反応といった反応の性質に影響を与えるため、同一の母材でも深度や水平方向の位置によって、溶脱の程度や生成する二次鉱物が異なることがわかった。そして、WPバンドの火炎状の形態もまた、テフラー土壌互層からなる層構造によって規制された水文学的不連続性に由来するものであると結論づけられた。細粒な土層による毛管力によっていったん途中で滞留した地中水が、そのキャピラリーバリアを貫いて降下浸透する際、フィンガー様の地中水の流れが時空間的に不均一で確率的なゆらぎを伴って土層内に発生し、そのフィンガーの末端付近では地中水のフラックスが小さくなり、ハロイサイトの生成に十分な条件が成立したものと解釈できる。

本研究は、ハロイサイトがどのような場に生成しやすいのか、予測のための手掛かりを与えうるものとなった。ハロイサイトを多く含む地盤構成物は、高含水となる傾向にあり、鋭敏比が高いためにせん断変形に伴って流動化を起こしやすく、地震や豪雨を誘因とする斜面崩壊の原因物質になると考えられている。鉄に富むハロイサイトの高含有層は、地盤中の風化環境が酸化状態から還元状態へと遷移する場、すなわち鉄が二価と三価の両化学種を変遷する酸化還元フロント相当深度に形成される。テフラのように粒子間に空隙の多い堆積構造の場合、地中の酸素分圧は深部まで高くなることで地下深くに潜在的すべり面となるハロイサイト高含有層が生成し、結果として斜面崩壊予備物質が厚くなる可能性がある。本研究において得られた知見は、斜面崩壊の発生場予測における応用が期待される。