

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	福井 宏和
論文題目	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		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>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。しかし、同一の母材が差別風化して、異なる二次鉱物が生成する理由は、十分には解明されていない。本研究では、水文学および鉱物化学的観点から、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。</p> <p>研究対象とした北海道厚真町では、完新世の安山岩質テフラが、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。ここでは特に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。母材は樽前火山を給源とし、9000年前に堆積した粗粒軽石 (Ta-d2) である。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浅部では、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) 酸化物および非晶質の二次鉱物が豊富に産生していた。還元的な灰色部はTa-d2層の底部でのみ観察され、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。これらの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部 (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。</p> <p>この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。間隙水中のケイ素とアルミニウムの濃度は、Ta-d2層のどの風化ゾーンにおいても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<math>Fe^{2+}</math>は<math>Al^{3+}</math>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<math>Fe^{3+}</math>に変化するものと推定された。同型置換により帯電したアルミノケイ酸シートは水和陽イオンを吸着すると想定されるが、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ときには層間に水分子が取り残されるといふ過程が考えうる。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</p>			

和陽イオンの吸脱着が起こるといふ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。間氷期の土壌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、鉄の段階的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。

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。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。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。

(論文審査の結果の要旨)

本研究は、亜寒帯気候環境下での完新世の軽石質テフラの差別風化によって、特徴的な産状を呈するハロイサイトの高含有層が生成するメカニズムを明らかにしたものである。多面的なアプローチで状況証拠を集め、火炎状の構造を持つハロイサイトバンドが、酸化還元フロントに相当する場に形成されていること、そしてハロイサイトの核形成において、鉄の状態変化を伴う段階的触媒作用が機能している蓋然性が高いことを見出した。母材と二次鉱物のそれぞれを対象に、鉄の価数と結合状態をメスbauer分光分析によって明らかにし、還元環境下で、二価の鉄が、アルミニウムを同形置換することでハロイサイトの八面体シートの内部に取り込まれたのち、三価へと変化しているという実態を初めて描像したことは特筆に値する。また、鉄の価数変化に伴うアルミノケイ酸塩シートの表面電荷の発生と消失が、主としてカルシウムのような水和陽イオンの吸着と離脱を引き起こし、受動的に層間水がもたらされるという高含鉄ハロイサイトの生成機構を新しく提案していることも高く評価できる。これにより、ハロイサイトの生成において、鉄の供給様態が律速となりうる可能性を示し、速度論にも新たな展望が開けた。さらに本研究は、風化環境が還元的な状態から酸化的なものへと遷移する場において、鋭敏比が高く、脆弱な特質をもつハロイサイトの高含有層が形成されやすいことを示唆しており、斜面ハザードの評価に資する知見を与える成果ともなっている。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降