始良 Tn 火山灰の風化*

Weathering of Aira-Tn Ash*

喜寿佐由里**† 山本博文**
古澤 明***

Sayuri Kita**†,
Hirofumi Yamamoto**
and Akira Furusawa***

1998年5月25日受付.

1999年2月1日受理.

** 福井大学教育学部地学教室.
Geological Laboratory, Fukui University,
Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

† 現在: 福井県立道守高等学校.
Present address: Michimori Senior High
School, Wakasugi, Fukui 918-8575, Japan

*** 古澤地質調査事務所.
Furusawa Geological Survey, Tosaki-cho,
Okazaki, Aichi 444-0840, Japan

Abstract

Weathered acidic volcanic glass shows features such as pitted textures. These microstructures were considered to be related to chemical weathering, but little have been studied about their formation. In order to clarify this process, we analyzed the Aira-Tn Ash which was erupted about 25,000 years ago from the Aira Caldera in southern Kyushu, and covers almost the whole area of the Japanese Islands.

The glassy ash has been weathered under various subsurface environments, and many shallow, rounded pits are formed on the glass surfaces. The fresh glass, which is interbedded in clayey deep-sea sediments in the Sea of Japan, has no such pits but has smooth surface with elongated sharp holes like gashes. On the other hand, at Chigaki, Toyama Prefecture, we examined the ash interbedded in the terrace deposits, in which a successive change of the microstructure on the glass surface from well pitted to almost non-pitted was observed. Detailed analysis of this ash layer clarified that along with the progress of weathering, the size of the pits increases, the thickness of the glass decreases, and refractive index of the glass decreases.

Etching by HF solutions shows that the small holes on the fresh glass have extended gradually and changed into shallow rounded pits similar to those on the weathered glass surface. The refractive index of heavily etched glass decreases to the same value as that of the weathered glass.

From these observation, the volcanic glass in the Aira-Tn Ash is considered to be composed of the outer layer of 3 to 4 μm thick where the refractive index is high and inner layer whose refractive index is low. Weathering dissolves the volcanic glass and removes the outer layers. This process may form the shallow rounded pits on the surface and decrease the refractive index.

Key words: weathering, Aira-Tn Ash, volcanic glass, etch pit, refractive index, Toyama

はじめに

始良 Tn 火山灰は鹿児島(錦江)湾北部の始良カルデラを噴出源とし, 約 2.4~2.5 万年前(松本ほか, 1987; 池田ほか, 1995)に噴出した入戸火砕流の co-ignimbrite ash にあたる(町田・新井, 1976, 1992: 以下 AT と記す). AT は日本列島のほぼ全域を覆い, さらに日本海, 朝鮮半島, 東シナ海, 太平洋四国海盆まで達する, 日本の広域テフラ認定の先駆となった火山灰である(町田・新井, 1992). AT は輝石流紋岩質で, 組成が極めて均質な火山ガラスに富む火山灰であり, その同定の示標としては主に火山ガラスや斑晶斜方輝石の屈折率が用いられてきた. 特にバブルウォール型を主体とする

火山ガラスは供給源から遠方の火山灰中にも大量に含まれており, その屈折率は 1.498~1.501 (モード 1.499~1.500) の極めて狭い範囲を占めている(町田・新井, 1992).

AT は, 1) 極めて均質な火山灰であること, 2) 噴出年代が明らかであること, 3) 堆積後のさまざまな環境で風化作用を受けた試料の採取が可能なこと, 4) 風化をほとんど受けていない海底下の試料が得られていることから, 火山ガラスの風化過程を明らかにする上で, 適した試料であるといえる. 喜寿・山本(1996)は, 九州から新潟にかけての 46 地点(陸域試料 43 地点, 海域試料 3 地点: なお, 喜寿・山本(1996)の三尾川(No. 20)試料は, 後に AT でないことが明らかとなり, 除いた)の AT 火山ガラスの表面構造を走査型電子顕微鏡で観察し, 火山ガラスの表面構造と風化との関係を明ら

* 日本地質学会第 104 年学術大会(1997, 福岡)にて一部講演.

かにした。喜多・山本 (1996) によれば、深海底の粘土質堆積物中に挟まれている AT のように、風化をほとんど受けていないと考えられる火山ガラスの表面は滑らかで、長さ $1\sim 3\ \mu\text{m}$ ほどの細長く鋭利なキズのような凹み (以下“キズ”と呼ぶ) や径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の小さな窪みがわずかに認められるのみである。しかし陸域の試料では、ほとんどの火山ガラスの表面には、丸くて浅いディンプル状の窪みが認められる。特にローム層中に挟まれている AT のように、堆積後地表近くで風化を強く受け続けてきたと考えられる火山ガラスほど、多くのディンプル状の窪みが火山ガラス表面を覆うように発達している。そこで喜多・山本 (1996) は AT に含まれる火山ガラスの表面構造を“キズ”および径が $2\ \mu\text{m}$ 以下の小さなディンプル状の窪みで特徴づけられるものを A、径が数 μm 以下の多数のディンプル状の窪みが認められるものを B、ディンプル状の窪みがほぼ全面にわたって認められ、大きなものでは径が数 μm 以上あるものを C の 3 つに区分した。そして火山ガラスの表面構造は風化の進行とともに A から C へと変化していくとした。

このように火山ガラスの表面構造は風化の良い示標となると考えられる。しかし、その変化の過程は連続的にはとらえられておらず、表面構造の変化と火山ガラスの消失との関連もよく分かっていない。また層序対比においては、AT をはじめとする広域テフラの確度の高い同定が不可欠であるが、同定にあたっては岩石記載学的特徴を比較することが多く、風化による変質が問題となる。しかし、風化と火山ガラスの屈折率との関係など、その影響を議論している例はほとんどない。

そこで火山ガラスの風化過程を明らかにするために、富山県千垣の段丘堆積層中に挟まれている AT 層について、火山ガラスの表面構造の観察、厚さの計測、および屈折率の測定を行った。また喜多・山本 (1996) が火山ガラスの風化について検討した 45 地点の試料についても、火山ガラスの屈折率を測定した。さらに火山ガラスをフッ化水素酸水溶液に浸し、火山ガラスの表面構造の変化の観察、厚さの変化の計測、および屈折率の測定を行い、千垣での風化による火山ガラスの変化と比較した。その結果、火山ガラスの風化過程について新たな知見を得たので、ここに報告する。

火山ガラスの風化に伴う表面構造と屈折率の変化

富山県中新川郡立山町千垣 (Fig. 1) では、連続する AT 層で、風化の影響をほとんど受けていない部分からかなり風化した部分まで観察できる。そこでこの AT 層に含まれている火山ガラスの表面構造および厚さを観察、計測するとともに、屈折率を測定した。さらに各地から採取した AT に含まれている火山ガラスについても、屈折率を測定した。

1. 富山県立山町千垣の AT

千垣では、林道脇の露頭において、常願寺川沿いの河成段丘面である低位 1 面 (鮎野ほか, 1992) を構成する段丘堆積物の最上部に挟まれている AT を観察できる (町田, 1996; 町田・新井, 1992)。ここでは段丘を構成する礫, 砂, シルトがほぼ水平に重なっており, AT は中粒砂とシルトに挟まれ

Fig. 1. Map showing the locality of the Aira-Tn Ash at Chigaki, Toyama Prefecture, central Japan. Topographic map is part of 1/25,000 map sheets “Chigaki” and “Omi” published by Geographical Survey Institute.

ている (Fig. 2)。露頭南側では段丘堆積物上部が削割され、地形面は緩く南側に傾斜している。このため AT を覆う段丘堆積物の厚さは、露頭北側では約 2.5 m であるが、南側では 1 m 以下と薄くなっている。

露頭における観察では、AT は南側ほど赤味を帯び、粘土質になっている。この露頭において、喜多・山本 (1996) は AT を水平距離 $1\sim 1.5\ \text{m}$ の間隔で 8 点 (南側より CH 1~8; Fig. 2) 採取し、火山灰の粒度分析、火山ガラスの表面構造の観察、堆積物混濁液の pH 測定等を行った。その結果、粒度分析では南側ほど泥分が増加し、極細粒砂、細粒砂サイズの粒子が減少していること、堆積物混濁液の pH 値は地表近くほど低い値を示し、AT 層では北側の CH 7~8 は 7.3~7.9 であるのに対し、南側の CH 1~2 は 5.4~5.9 と酸性度が高くなっていること、また火山ガラスの表面には、南側のものほど多くのディンプル状の窪みが観察されること等が明らかになった。以上のことから、千垣では、AT は南側ほど風化が進んでいると考えられる。

以上の結果をふまえ、この露頭の AT 試料を用いて火山ガラスの表面構造の観察、窪みの直径と厚さの計測、および屈折率の測定を行った。ここでは AT 層は厚さ $0.2\sim 0.3\ \text{cm}$ で極細粒な下部層、厚さ $1.5\sim 3\ \text{cm}$ でやや粗粒な中部層、厚さ $1.5\sim 3\ \text{cm}$ で細粒な上部層に区分できる。観察、計測には、中部層の中央部分から採取した試料を超音波洗浄し、250 メッシュの篩を用いて泥分を取り除き、自然乾燥させた火山ガラスを、屈折率測定にはさらに 100 メッシュと 200 メッシュの篩を用いて粒度調整した火山ガラスを用いた。

火山ガラスの表面構造の観察、窪みの直径・火山ガラスの厚さの計測には走査型電子顕微鏡を用いた。表面構造の観察の結果、CH 1 では径が数 μm 以上のディンプル状の窪みが多数形成されており、喜多・山本 (1996) の C に、CH 2, 3 で

Fig. 2. Mode of occurrence of the Aira-Tn Ash layer (white arrow) in the terrace deposits at Chigaki. CH1 to CH8 indicate sample numbers.

Fig. 3. SEM pictures of the microstructure on the surface of the volcanic glass at Chigaki.

は径が数 μm 以上のディンプル状の窪みが認められるが、Bに同定できるガラス片とCに同定できるガラス片が半々の割合で含まれているためB~Cに、CH4~6では径が数 μm 以下のディンプル状の窪みが多数認められることからBに、CH7~8ではガラスの表面は平滑でディンプル状の窪みは少なく、所々に“キズ”が認められることからAに区分される (Fig. 3, Table 1). すなわち、火山ガラスの表面構造は南側にむかってAからCへと連続的に変化している。

窪みの直径の計測は、 $26 \times 20 \mu\text{m}$ の観察範囲の中から径の大きな窪み3つを選択し行った。窪みが楕円形の場合は短径を計測した。計測した火山ガラスは各試料とも33片である。

窪みの平均直径は、CH6~8では $1.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であるが、露頭南側ほど大きくなり、CH1~3では $2.4 \sim 2.8 \mu\text{m}$ となり、径が $4.0 \mu\text{m}$ 以上のものも多数認められた (Fig. 4, Table 1).

火山ガラスの厚さの計測は、平板状で厚さがほぼ一定な扁平型火山ガラス (古澤, 1990, 1995; 吉川, 1976) を選び出し、その断面を真上から観察することにより行った。計測数は各試料とも100片である。火山ガラスの厚さの平均値は南側ほど小さくなっており、表面構造がAに区分されるCH7~8では $13.8 \sim 14.1 \mu\text{m}$ 、BのCH4~6では $11.4 \sim 13.6 \mu\text{m}$ 、B~CのCH2~3では $8.6 \sim 9.0 \mu\text{m}$ 、CのCH1では $7.6 \mu\text{m}$ であり (Table 1)、CH1はCH8に比べ平均で $6.5 \mu\text{m}$ 薄くなっている。

Table 1. Type of microstructure on the glass surfaces, diameter of pits, thickness of the flat-shaped glass, and the refractive index of volcanic glass at Chigaki.

Sample number	Microstructure of glass surface	Diameter of pits (μ m)	Thickness of glass (μ m)	Refractive Index of glass			
				mean	min.	max.	range
CH1	C	2.6	7.6	1.4987	1.4959	1.5009	0.0050
CH2	B~C	2.8	8.6	1.4996	1.4981	1.5009	0.0028
CH3	B~C	2.4	9.0	1.4994	1.4980	1.5006	0.0026
CH4	B	1.9	11.4	1.4997	1.4988	1.5008	0.0020
CH5	B	1.6	12.4	1.5001	1.4988	1.5013	0.0025
CH6	B	1.2	13.6	1.5001	1.4993	1.5010	0.0017
CH7	A	1.1	13.8	1.5001	1.4987	1.5013	0.0026
CH8	A	1.2	14.1	1.5000	1.4967	1.5011	0.0044

Fig. 4. Frequency distribution of the diameter of the pits on the volcanic glass at Chigaki. Arrows indicate the mean diameter of pits.

Fig. 5. Frequency distribution of the thickness of the flat-shaped volcanic glass at Chigaki. Arrows indicate the mean thickness of glass.

る。また各試料の厚さの度数分布を見ると、分布はほぼ同じ幅を保ちながら、CH8 から CH1 へと徐々に小さい値をとるようになっている。最頻値は CH7, 8 の 10.0~11.9μm から CH5, 6 の 8.0~9.9μm, CH3, 4 の 6.0~7.9μm, CH2 の 4.0~5.9μm, さらには CH 1 の 2.0~3.9μm へと小さくなっている (Fig. 5)。なお厚さ 2μm 未満の火山ガラスについては、度数分布から判断すると、篩いによる泥分の洗い出しの際、その

多くが泥分として取り除かれてしまった可能性がある。特に CH1~3 では、多くのガラスが消失ないし取り除かれているものと推測される。すなわち、火山ガラスの厚さの減少量は、厚さの平均値の減少量である 6.5μm よりも大きく、最頻値の推移から判断すると 8μm 前後と推測される。
火山ガラスの屈折率は、温度変化型屈折率測定装置 “MAIOT” (Measuring Actual Immersion Oil Tempera-

Table 2. Type of microstructure on the glass surface, and the refractive index of volcanic glass at 45 points from Kyushu to Niigata, Japan. Sampling sites and divisions of the microstructure on the glass surfaces were described by Kita and Yamamoto (1996).

	Sample number and location	Microstructure of glass surface	Refractive Index of glass			
			mean	min.	max.	range
Deep sea sample	K-S	A	1.4998	1.4985	1.5006	0.0021
	315	A	1.5002	1.4987	1.5012	0.0024
	K-T	A	1.5000	1.4989	1.5011	0.0022
Subsurface sample	18 Yamatoshiraishi	A	1.4998	1.4983	1.5008	0.0025
	23 Noda 1	A	1.4999	1.4969	1.5023	0.0054
	24 Noda 2	A	1.5004	1.4992	1.5012	0.0020
	25 Noda 3	A	1.4999	1.4985	1.5010	0.0025
	26 Noda 4	A	1.5001	1.4989	1.5017	0.0028
	40 Myokozen	A	1.5002	1.4991	1.5009	0.0018
	43 Echizen-ono	A	1.5000	1.4986	1.5014	0.0028
	44 Tsuruga	A	1.4993	1.4977	1.5010	0.0034
	3 Chomonkyo	B	1.4996	1.4972	1.5014	0.0042
	4 Tokusanaka	B	1.4993	1.4977	1.5009	0.0032
	5 Akiuchinoumi	B	1.4993	1.4964	1.5007	0.0043
	6 Senjozan	B	1.4994	1.4977	1.5006	0.0029
	7 Sekiganejuku 1	B	1.4993	1.4972	1.5004	0.0031
	8 Sekiganejuku 2	B	1.4996	1.4973	1.5008	0.0034
	9 Hokiurayasu	B	1.4992	1.4965	1.5007	0.0042
	10 Taikyuji 1	B	1.4999	1.4987	1.5013	0.0026
	11 Taikyuji 2	B	1.4998	1.4987	1.5008	0.0021
	12 Hiruzen 1	B	1.5000	1.4983	1.5015	0.0031
	13 Hiruzen 2	B	1.4998	1.4980	1.5007	0.0027
	14 Hiruzen 3	B	1.4999	1.4985	1.5011	0.0027
	16 Sasayama	B	1.4993	1.4984	1.5005	0.0021
	21 Suzukatoge 1	B	1.4996	1.4983	1.5010	0.0027
	22 Suzukatoge 2	B	1.4996	1.4973	1.5007	0.0034
	27 Kozakai	B	1.4996	1.4980	1.5010	0.0031
	28 Hayase	B	1.4999	1.4985	1.5011	0.0026
	29 Ota 1	B	1.4996	1.4980	1.5009	0.0028
	31 Mikuni 1	B	1.4999	1.4974	1.5010	0.0036
	32 Mikuni 2	B	1.4997	1.4977	1.5014	0.0038
	33 Kitagata	B	1.5002	1.4985	1.5017	0.0032
	34 Fukumitsu	B	1.5001	1.4986	1.5011	0.0025
	35 Johana	B	1.5001	1.4986	1.5012	0.0026
	37 Omi	B	1.4998	1.4986	1.5010	0.0023
	38 Misayama	B	1.4996	1.4982	1.5009	0.0027
	39 Shinanokashiwara	B	1.4999	1.4983	1.5032	0.0050
	1 Tsuma 1	C	1.4984	1.4966	1.5010	0.0043
	2 Tsuma 2	C	1.4988	1.4962	1.5003	0.0041
	15 Tochimoto	C	1.4983	1.4946	1.5007	0.0061
	17 Amino	C	1.4988	1.4969	1.4999	0.0030
	19 Ogyoji	C	1.4986	1.4972	1.5007	0.0036
	30 Ota 2	C	1.4985	1.4972	1.5004	0.0032
	41 Akakura	C	1.4988	1.4965	1.5007	0.0042
	42 Takato	C	1.4992	1.4970	1.5019	0.0049

ture: 古澤, 1995) を用いて測定した。測定個数は各試料それぞれ火山ガラス 30 片である。なお、この方法による精度は、 1×10^{-4} ほどである (古澤, 1995)。火山ガラス屈折率の平均値は、表面構造が A に区分される CH 7~8 では 1.5000~1.5001, B の CH 4~6 では 1.4997~1.5001, B~C の CH 2, 3 では 1.4994~1.4996 であるが、C の CH 1 は 1.4987 と低くなっている (Table 1)。

2. 日本各地の AT 火山ガラスの屈折率

喜多・山本 (1996) で報告した千垣 (No. 36) を除く 45 地点 (陸域 42 地点, 海域 3 地点) の AT 試料についても、火山ガラスの屈折率を測定した。試料の調整および測定方法は千垣と同じである。なお 45 試料の内、火山ガラスの表面構造が

A に区分されるものは 11 試料, B は 26 試料, C は 8 試料である。

45 試料の火山ガラスの表面構造区分と屈折率測定結果を Table 2 に示す。測定した火山ガラス 30 片の屈折率の平均値は、表面構造が A に区分される試料では 1.4993~1.5004, B の試料では 1.4992~1.5002 とほぼ同じ値を示すが、C の試料では 1.4983~1.4992 と低くなっている。また屈折率のレンジは表面構造が A および B の試料ではほぼ 0.0020~0.0040 の範囲に入るが、C の試料では 0.0030~0.0061 とやや広がっている。なお、No. 23 および No. 39 地点の試料においては、屈折率の値がやや高い火山ガラスが極僅か認められ、他層準からの混入の可能性がある。

Fig. 6. SEM pictures showing the growth of pits from small holes on the fresh glass in HF solutions.

火山ガラスの酸による溶解と表面構造, 厚さ, 屈折率の変化

ATに含まれている火山ガラスをフッ化水素酸水溶液に浸し, その表面構造と厚さの時間的変化を調べ, 屈折率を測定した. 以下に実験方法およびその結果を示す.

1. 火山ガラスの厚さと表面構造の変化

用いた試料は, 山陰沖日本海(北緯 $36^{\circ}23.43'$, 東経 $134^{\circ}47.40'$, 水深1,157 m)の海底下326-329 cmにおいて, 粘土質堆積物に挟まれていたAT(K-T: 片山ほか, 1993; 町田, 1988)である. 超音波洗浄後, 250 メッシュの篩で泥分を取り除き, 自然乾燥させた火山ガラスをプラスチック製のホルダー上にエポキシ系接着剤で固定し, コーティングせずには走査型電子顕微鏡で表面構造を観察し, 窪みの径およびガラスの厚さを測定した. 観察後, 試料をホルダーに固定したまま, 10%のフッ化水素酸水溶液に1分間浸し, 火山ガラスを溶解させた. 溶解後, 同じ位置を同倍率で観察し, 窪みの径と火山ガラスの厚さを計測した. さらに1, 2, 4, 8分と浸し, その都度同じ位置を同倍率で観察し, 計測を行った. 計測は, 厚さでは5片, 窪みの径では4片-各5個ずつである. なお窪みが楕円形の場合は短径を計測した.

溶解により, 火山ガラスの厚さが減少するとともに, 多数のディンプル状の窪みが形成された(Figs. 6, 7). ディンプル状の窪みは, もともと火山ガラス表面にある“キズ”や径が $1\mu\text{m}$ 以下の小さな凹みが, 溶解とともに徐々に拡大し, やがて浅くて丸い窪みへと変化することにより形成された(Fig. 6). また窪みの直径の増加速度は, 溶解が進むにつれて徐々に小さくなっていった. 表面構造について見ると, 酸に浸す前の火山ガラスの表面構造はAに, 溶解時間の合計が1~4分の火山ガラスではBに, 8分以上ではCに区分された. ま

た8分以上の火山ガラス表面には, もともとある“キズ”や窪みから発達したディンプル状の窪みだけではなく, 一部に径が $1\mu\text{m}$ 以下の微小なうろこ状の窪みがガラス表面に出現した. このような微小な窪みは, 後述のCH8試料を溶解させた際にも認められ, 特に溶解時間が12分以上のものに多く認められた(Fig. 8).

一方, 火山ガラスの厚さは, 溶解により $0.5\sim0.7\mu\text{m}/\text{分}$ の割合で徐々に薄くなった. 溶解はディンプル状の窪みの部分だけではなく, 平滑な表面でも進んでおり(Fig. 6), 表面構造がCに区分される溶解時間8分の火山ガラスでは溶解前に比べ, 平均で $5.3\mu\text{m}$ 薄くなった.

なお, 塩酸, 硫酸, 硝酸等による溶解も同様に試みたが, 常温における数日の溶解実験ではその表面構造に変化は認められなかった.

2. 火山ガラスの屈折率の変化

試料としては, 表面構造がAに区分される千垣のCH8に含まれる火山ガラスを, 酸には10%のフッ化水素酸水溶液を用いた. 試料を8等分し, 浸す時間を2分から16分まで2分おきに設定した. 溶解後, 火山ガラスの表面構造の観察と屈折率の測定を行った. また溶解量を調べるために, 火山ガラスの厚さの減少量を, 海底試料(K-T)と同様の方法で, 浸す時間を2分に設定し, 合計で16分まで溶解させた. 計測した火山ガラスは30片である.

フッ化水素酸水溶液に浸した火山ガラスの表面構造区分, ガラスの厚さの減少量, ならびに屈折率をTable 3に示す. 溶解前の火山ガラスは, 表面に“キズ”および $1\mu\text{m}$ 以下の小さな凹みが所々に認められ, 表面構造はAに区分される. しかし浸す時間が長くなるに従い, 窪みは徐々に大きくなり, 溶解時間が2~6分の試料ではBに, 8分の試料ではB~Cに, 10分以降はCに区分された(Fig. 8, Table 3). また径が

Fig. 7. SEM pictures showing the decrease in the thickness of the glass in HF solutions.

Fig. 8. SEM pictures showing the change of the microstructure on the surface of the fresh volcanic glass in HF solutions.

Table 3. Microstructure on glass surface, amount of decrease in thickness of glass, and refractive index of glass etched by HF solutions.

Time (min.)	Microstructure of glass surface	Decrease in thickness of glass (μm)	Refractive Index of glass			
			mean	min.	max.	range
0	A	—	1.5000	1.4967	1.5011	0.0044
2	B	0.6	1.4994	1.4972	1.5010	0.0038
4	B	1.5	1.4995	1.4981	1.5006	0.0025
6	B	2.9	1.4996	1.4978	1.5005	0.0027
8	B~C	4.3	1.4994	1.4974	1.5004	0.0030
10	C	5.7	1.4991	1.4976	1.5003	0.0027
12	C	7.2	1.4984	1.4964	1.4997	0.0034
14	C	8.4	1.4985	1.4971	1.5002	0.0032
16	C	9.7	1.4985	1.4969	1.4998	0.0029

1 μm ほどの微小なうろこ状の窪みが8~10分の試料では所々に、12分以降の試料では多くのガラス片に認められた (Fig. 8). 屈折率の平均値は溶解前の CH8 では 1.5000, 溶解時間 2~8 分では 1.4995 前後であるが、10 分では 1.4991 とやや低くなり、12 分以降は 1.4984~1.4985 と、溶解前の値に比べて約 0.0014~0.0015 低くなった (Table 3). また火山ガラスの厚さは、表面構造が C に区分される溶解時間 10 分の試料では平均で 5.7 μm , 屈折率が低下した 12 分の試料では 7.2 μm 薄くなった (Table 3).

考 察

1. 火山ガラスの風化過程

富山県千垣では、風化の進行に伴い、AT に含まれている火山ガラスの表面にディンプル状の窪みが形成され、その径が大きくなっていくこと、火山ガラスの厚さが減少していくこと、および火山ガラスの屈折率が低下することが明らかとなった。

火山ガラスの表面の“キズ”は、ローム層中の AT のように風化の影響を強く受けた火山ガラス表面には全く見られず、深海底の粘土質堆積物中に挟まれた AT のように風化作用をほとんど受けていない火山ガラス表面には多数認められることから、噴出時に形成された表面構造といえる。“キズ”の形状としては、引き伸ばされた楕円形をしたものが多いことから、町田・新井 (1976) が指摘するように噴出時の微細な泡の跡と推定される。一方、ディンプル状の窪みは、海底下の火山ガラス表面にはほとんど認められず、風化の影響を強く受けたガラス表面により多く見られることから、風化に伴って形成されたものと考えられる。このような窪みは AT 以外の火山ガラスの表面にもしばしば認められており (例えば、Sheridan and Marshall, 1987; 吉川, 1976 など)、町田・新井 (1978)、町田ほか (1980) はこの窪みを風化によるエッチピットと記している。さらに千木良 (1988, 1995) は堆積性軟岩の風化過程の解析から、このディンプル状の窪みは、風化 (酸化) により生成された酸が火山ガラスを溶解することにより形成されるとしている。千垣においても堆積物混濁液の pH 値は、表面構造が A に区分される CH7~8 では 7.3~7.9 であるのに対し、C に区分される CH1 では 5.4 と酸性度が高くなっている (喜多・山本, 1996)。また火山ガラス

の厚さも CH8 から CH1 に向かって徐々に薄くなっている。すなわち、千垣における火山ガラスの変化も、ほとんど溶解されていない“キズ”のある火山ガラスが酸により溶解され、ディンプル状の窪みが形成されたと考えられる。そこで千垣で見られた風化に伴う火山ガラスの変化を、フッ化水素酸水溶液により火山ガラスを溶解させた時に現れる変化と比較した。

火山ガラスをフッ化水素酸水溶液により溶解させたところ、火山ガラスの表面構造、厚さ、および屈折率に千垣と同様の変化が認められた (Figs. 3, 8, Tables 1, 3)。火山ガラスの表面には溶解が進むにつれて、風化により形成されたものと同様のディンプル状の窪みが形成され、表面構造は A から B、さらには C へと変化した。また表面構造が A に区分される CH8 の火山ガラスを溶解させたところ、火山ガラスの厚さは、表面構造が C に変化する溶解時間 10 分の試料では平均で 5.7 μm , 屈折率の低下が認められた 12 分の試料では 7.2 μm と、千垣と同程度の厚さの変化が認められた。屈折率は溶解時間 12 分以降は 1.4984~1.4985 と同様に低い値となった。以上のように、火山ガラスの表面構造、厚さ、および屈折率の風化による変化と酸の溶解による変化は同様であり、火山ガラスは風化作用のうち、酸による溶解によってガラス表面にディンプル状の窪みが形成され、厚さが減少し、やがて消失すると考えられる。なお喜多・山本 (1996) は、酸化作用によっては、ディンプル状の窪みは形成されないことを示しており、酸による溶解が火山ガラスの風化の主要な過程といえる。

2. ディンプル状の窪みの形成過程

風化した火山ガラスの表面に見られるディンプル状の窪みは、酸による火山ガラスの溶解実験から、もともとあった“キズ”や小さな凹みが溶解により拡大し、次第に浅くて丸いディンプル状の窪みへと変化していること、またその直径はガラスの溶解量に比例して大きくなっているのではなく、溶解量が増すにつれて径の増加速度は低下していることが明らかとなった。

この窪みはガラスやポリカーボネートのフィッシュトラックをエッチングしてできるエッチピットにその形成過程が良く似ている。フィッシュトラックのエッチピットは最初、トラックに沿って溶解が進むため、針状をしているが、

Fig. 9. A model of etching of a cylindrical hole in a glass of initial depth of d_0 with radius of r_0 . As the glass etched heavier, the hole changes into a shallow, round pit.

やがてトラック周辺部の溶解も進み、その形は楕円形から真円に近づいていく（鶴田，1972；阪上，1973）。Fleischer et al. (1969) はガラスのフィッシュトラックをエッチングしてできるエッチビットの成長モデルを示し、計測されたビットの径がこの形成モデルから求められた径とよく一致することを示した。そこで、このモデルを参考に、未風化の“キズ”からディンプル状の窪みが形成されるモデル（Fig. 9）を作成し、火山ガラスに形成されたディンプル状の窪みと比較した。

ディンプル状の窪みは“キズ”等の凹みが拡大し、形成されていることから、その初期の形状を、深さ d_0 、半径 r_0 の円柱状の凹みとした。また溶解速度を V_g 、溶解時間を t とし、凹みの内部でも同じ速度で溶解が進むとした。このモデルのように火山ガラス表面から、また凹み内部から同じ速度（ V_g ）で溶解が進むとすると、“キズ”は溶解が進むにつれてその径が大きくなる。溶解量（ $V_g \cdot t$ ）が凹みの深さ（ d_0 ）より少ない場合、形成される窪みの半径 r は

$$r = r_0 + V_g \cdot t \quad (V_g \cdot t \leq d_0) \quad \dots\dots\dots (1)$$

となる。さらに溶解が進行し、溶解量ももとの凹みの深さ（ d_0 ）より多くなる場合、形成される窪みの半径は

$$r = r_0 + \sqrt{d_0(2V_g \cdot t - d_0)} \quad (V_g \cdot t > d_0) \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる（Fig. 9）。窪みの深さは d_0 で変化しない。すなわち、ガラスの表面に凹みが存在すれば、その凹みを中心に丸い窪みが発達し、やがて径に対して浅いディンプル状の窪みが形成されることになる。そしてこの窪みは、溶解量が初期の凹みの深さより少ない場合は、径の増加量は溶解量に比例するが、溶解量が凹みの深さより多くなると、径の増加速度は次第に小さくなる。また凹みが深いほど、形成される窪みの径の増加速度は大きくなる。

そこで、火山ガラスを酸で溶解し、計測した火山ガラスの厚さの減少量-ディンプル状の窪みの径の増加量を、上のモ

Fig. 10. Increase in diameter of pits versus decrease in thickness of the glass by HF solutions. The solid lines shows the calculated and the dotted lines are measured values in this study. By comparison of them, the initial pits assumed to be 0.1 to 0.5 micron meter in depth.

デルから d_0 をパラメーターとして求めた窪みの径の増加量曲線と比較した。その結果、計測値は凹みの深さを 0.1～0.5 μm としたときとの窪みの径の変化とはほぼ一致した（Fig. 10）。走査型電子顕微鏡では、“キズ”や小さな凹み内部の形状を観察することはできないが、この溶解モデルからすると、溶解に伴う径の変化を計測した凹みの深さは 0.1～0.5 μm と推定される。なお、海底試料（K-T）に含まれている火山ガラスを破断し、その破断面に現れた“キズ”の深さを予察的に計測したところ、幅が 3.5 μm の凹みでは 1.0 μm と深いものもみられたが、幅が 1 μm 前後と今回、径の変化を計測した凹みと同程度の“キズ”では、その深さは 0.1～0.4 μm であり、モデルから推定した深さにはほぼ一致した。また千垣の表面構造が B に区分される CH4 の火山ガラスも同様に破断し、ディンプル状の窪みの深さを計測したところ、約 0.8 μm の深さの窪みも見られたが、その多くは 0.2～0.5 μm であった。以上のように、溶解量-窪みの径の増加量、および“キズ”やディンプル状の窪みの深さは、上のモデルから推測される値によく一致する。すなわちに風化においては、ガラス表面から、さらには“キズ”の内部からも溶解が進み、火山ガラスの厚さが薄くなるとともに、“キズ”が拡大し、丸くて浅いディンプル状の窪みが形成されるものと考えられる。さらにこの溶解モデルを適用すると、風化した AT に含まれている火山ガラスの溶解量の推定が、ディンプル状の窪みの径と深さを計測し、初期の“キズ”の径を与えることにより可能となる。

一方、風化の進んだ火山ガラスや酸による溶解が進んだ火山ガラスに認められる微細なうろこ状の窪みは、もともと火山ガラスにある“キズ”から形成されたものとは考えられない。Homer and Crawford (1970) は、同様のうろこ状の窪みを、ハウケイ酸ガラスをフッ酸によって溶解した際に認め、ガラス表層付近に形成された microcrack から成長したと推定した。AT 火山ガラスでは、後述のように表層部と内

部では屈折率が異なっている。このため、表層部と内部の境界付近においては組成の不均質や微細なクラックなどの酸に対する溶解度の不均質な部分があり、これにより微細なうろこ状の窪みが形成された可能性がある。

3. 火山ガラスの風化と屈折率

AT に含まれている火山ガラスの屈折率は、風化（溶解）が進み、表面構造が C に区分されるようになると低下することが明らかになった (Tables 1, 2)。各地より採取した試料では、火山ガラスの溶解量は分からないが、火山ガラス表面には径が数 μm 以上のディンプル状の窪みが認められている。この窪みの初期の“キズ”の形状を、直径 $1.5\mu\text{m}$ 、深さ $0.5\mu\text{m}$ と仮定し、前述のモデルにあてはめると、火山ガラスの溶解量は直径 $5\mu\text{m}$ のディンプル状の窪みが形成されるまでに $3.3\mu\text{m}$ と求められる。千垣では、CH1 と CH8 の火山ガラスの厚さの比較から、屈折率の低い CH1 の溶解量はガラスの厚さの減少量の 2 分の 1、すなわち $3\sim 4\mu\text{m}$ と推定される。また CH8 の火山ガラスを酸により溶解させた場合では、屈折率が低くなった溶解時間 12 分では溶解量は $3.6\mu\text{m}$ である。以上のように、AT に含まれている火山ガラスは $3\sim 4\mu\text{m}$ 以上溶解されると屈折率が低下している。すなわち AT では、厚さ $3\sim 4\mu\text{m}$ の屈折率の高い表層部と屈折率の低い内部に分けられ、その屈折率は、各地から採取した火山ガラスや酸により溶解した火山ガラスの屈折率の平均値 (Tables 1, 2, 3) からすると、表層部では $1.4992\sim 1.5004$ であるが、内部は 1.4985 前後と低くなっているといえる。

Ross and Smith (1955) は、黒曜石は水和により屈折率が高くなることを明らかにし、Steen-McIntyre (1975) は、温暖な気候では軽石型火山ガラスの場合、水和は約 2 万年ではぼ完了すること、それより若い火山ガラスでは部分的な水和により、屈折率は大きくばらつくことを示した。山下・檀原 (1995) は、水和が完了していない火山ガラスでは、加水化を受けていないコア (non-hydrated core) を加水化層 (hydrated rim) が挟むサンドイッチ構造を形成しており、表層部では屈折率が高く、内部はやや低いという異なる 2 つの屈折率をもつとしている。AT の火山ガラスについては、町田・新井 (1976) は、薄く微小なガラス片からなるため、すでに水和作用が内部全体に及んでおり、屈折率は極めて狭い範囲を示すが、供給地から 200 km 以内の厚味のあるガラス片では、完全に内部まで水和が進行しておらず、屈折率が比較的低く、かつレンジが広いとしている。また山下・檀原 (1995) は鬼界アカホヤ火山灰 (K-Ah) や AT では水和は完了しておらず、K-Ah での水和層の厚さは $5\mu\text{m}$ としている。

今回の結果は、AT の火山ガラスの屈折率は、表層部に比べ、内部は屈折率が $0.001\sim 0.002$ 低いことを示している。この異なる屈折率の原因のひとつとしては、水和による影響が考えられる。AT の場合、九州や四国において、水和が内部まで進行していない AT 火山ガラスの屈折率のレンジは $1.495\sim 1.501$ 程度と今回の値に比べて明らかに低屈折率側に広がっており (町田・新井, 1976)、今回の AT 火山ガラスでは、内部まで水和しているといえる。表層部と内部での屈折率の違いは、水和によるとすると、水和の程度のわずかな

差を示していることになる。酸性～中性の火山ガラスでは水和作用の結果、 $\text{H}_2\text{O}(+)$ が数%程度含まれており、ガラスの屈折率を $0.0024\sim 0.0049/\text{H}_2\text{O}(+)$ % 高くしていると考えられている (Ross and Smith, 1955; 荒牧・原村, 1966)。今回の結果では、AT 火山ガラスの表層部と内部の屈折率の差は $0.001\sim 0.002$ 程度であり、この差が水和の程度の違いによるとすると、表層部は内部より $0.2\sim 0.8\%$ 多く $\text{H}_2\text{O}(+)$ を含んでいることになる。一方、Lipman (1965)、荒牧・原村 (1966)、Fisher and Schmincke (1984) は水和の際、 Na_2O や SiO_2 が差別的に失われるとしている。このような表層部と内部での組成の違いにより、屈折率が異なるとも考えられる。

以上のように、AT 火山ガラスでは、風化作用のうち、酸による溶解により、ディンプル状の窪みが形成されること、屈折率が高い表層部と低い内部に区分できること、火山ガラスの表面構造により、溶解の程度の推定ができることが明らかとなった。同様な現象が他の火山ガラスでも認められるとすれば、火山ガラスの表面構造の観察により、より厳密な屈折率の測定が可能となり、近似する屈折率をもつ火山ガラスの識別が可能になるものと思われる。今後、表層部と内部で屈折率が異なる原因を明らかにするために、また表面構造の変化の要因を明らかにするため、成分分析を含めて更なる研究が必要である。

ま と め

本研究では火山ガラスの風化過程を明らかにするために、AT に含まれている火山ガラスについて、その表面構造の観察、厚さの計測、および屈折率の測定を行った。さらに火山ガラスをフッ化水素酸水溶液により溶解させ、火山ガラスの表面構造の観察、厚さの計測、および屈折率の測定を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) AT 火山ガラスは風化により、火山ガラス表面にディンプル状の窪みが形成され、風化の進行とともに、その径も大きくなる。また火山ガラスの厚さも減少する。

(2) AT 火山ガラスをフッ化水素酸水溶液に浸し、溶解させたところ、風化と同様に厚さが減少するとともに、ディンプル状の窪みが形成され、表面構造は A から C へと変化した。

(3) ディンプル状の窪みは“キズ”や小さな凹みが徐々に拡大することにより形成された。

(4) ディンプル状の窪みは溶解がガラス表面ばかりでなく“キズ”の内部からも同様に進行することによって形成される。

(5) AT 火山ガラスの屈折率は、表面構造が A ないし B に区分される試料では、 $1.4992\sim 1.5004$ を示すのに対し、溶解が進み、表面構造が C に区分される試料では 1.4985 前後と低くなっている。

(6) AT 火山ガラスは表層部 $3\sim 4\mu\text{m}$ の屈折率が高い部分と、内部の屈折率が低い部分に分けられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、福井大学教育学部中島正志教授、藤井純子氏には古地磁気測定の際、採取した火山灰試料および関係資料を提供していただいた。地質調査所海洋地質部の池原 研氏には海域で採取した AT 試料を、(株)田中地質コンサルタントの城地琴博氏にはボーリングコア中に挟まれた AT 試料を提供していただいた。また福井大学教育学部服部 勇教授、福井県立丸岡高等学校中川登美雄教諭には本研究を進めるにあたり多くのご助言をいただいた。以上の方々に、深く御礼申し上げます。

文 献

- 荒牧重雄・原村 寛, 1966, 火山ガラスの加水に伴う Na_2O の溶脱. 地質雑, **72**, 69-73.
- 千木良雅弘, 1988, 砂岩の風化のメカニズム (その 2) —細粒砂岩の風化—. 電力中央研究所報告, U88040, 36 p.
- 千木良雅弘, 1995, 風化と崩壊—第 3 世代の応用地質. 近未来社, 名古屋, 204 p.
- Fisher, R.V. and Schmincke, H.-U., 1984, *Pyroclastic rocks*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 448 p.
- Fleischer, R.L., Price, P.B. and Woods, R.T., 1969, Nuclear-particle-track identification in inorganic solids. *Phys. Rev.*, **188**, 563-567.
- 古澤 明, 1990, 濃尾平野西南部地下における東海層群および海部累層・弥富累層の火山灰層とその対比. 地質雑, **96**, 883-901.
- 古澤 明, 1995, 火山ガラスの屈折率測定および形態分類とその統計的な解析に基づくテフラの識別. 地質雑, **101**, 123-133.
- Homer, P.N. and Crawford, B.J., 1970, The microstructure of etched glass surfaces. *Glass Technology*, **11**, 10-14.
- 池田晃子・奥野 充・中村俊夫・筒井正明・小林哲夫, 1995, 南九州, 始良カルデラ起源の大隈降下軽石と入戸火砕流中の炭化樹木の加速器質量分析法による ^{14}C 年代. 第四紀研究, **34**, 377-379.
- 粕野義夫・三浦 静・藤井昭二, 1992, 丘陵と平野のなり立ち—第四紀の北陸の変遷—. アーバンクボタ, no. 31, 20-37.
- 片山 肇・佐藤幹夫・池原 研, 1993, 経ヶ岬沖表層堆積図および同説明書. 海洋地質図, no. 38, 地質調査所, 49 p.
- 喜多佐由里・山本博文, 1996, 酸性火山灰の風化—始良 Tn 火山灰を

- 例として—. 福井大教育学紀要, II, no. 49, 75-98.
- Lipman, P.W., 1965, Chemical comparison of glassy and crystalline volcanic rocks. *Bull. Geol. Surv.*, 1201-D, 24 p.
- 町田 洋, 1988, 鳥取沖・若狭湾沖の海底コアに介在するテフラ (予報). 有田正史・盛谷智之編「西南日本周辺大陸棚の海底地質に関する研究」昭和 62 年度研究概要報告書—経ヶ岬沖・ゲンタツ瀬海域—, 地質調査所, 147-153.
- 町田 洋, 1996, 富山県常願寺川の河成段丘にのる大山倉吉および始良 Tn テフラ. 第四紀露頭集編集委員会編「第四紀露頭集—日本のテフラ」, 日本第四紀学会, 31.
- 町田 洋・新井房夫, 1976, 広域に分布する火山灰—始良 Tn 火山灰の発見とその意義—. 科学, **46**, 339-347.
- 町田 洋・新井房夫, 1978, 南九州鬼界カルデラから噴出した広域テフラ—アカホヤ火山灰. 第四紀研究, **17**, 143-163.
- 町田 洋・新井房夫, 1992, 火山灰アトラス [日本列島とその周辺]. 東京大学出版会, 東京, 276 p.
- 町田 洋・新井房夫・杉原重夫, 1980, 南関東と近畿の中部更新統の対比と編年—テフラによる一つの試み—. 第四紀研究, **19**, 233-261.
- 松本英二・前田保夫・竹村恵二・西田史朗, 1987, 始良 Tn 火山灰 (AT) の ^{14}C 年代. 第四紀研究, **26**, 79-83.
- Ross, C.S. and Smith, R.L., 1955, Water and other volatiles in volcanic glasses. *Amer. Mineral.*, **40**, 1071-1089.
- 阪上正信, 1973, 粒子トラックとその応用. 化学の領域選書 6, 南江堂, 東京, 198 p.
- Sheridan, M.F. and Marshall, J.R., 1987, Comparative charts for quantitative analysis of grain-textural elements on pyroclasts. In Marshall, J.R., ed., *Clastic particles, scanning electron microscopy and shape analysis of sedimentary and volcanic clasts*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 98-121.
- Steen-McIntyre, V., 1975, Hydration and superhydration of tephra glass—a potential tool for estimating age of Holocene and Pleistocene ash beds. In Sugate, R.P. and Cresswell, M.M., ed., *Quaternary studies*, The Royal Society of New Zealand, Wellington, 271-278.
- 鶴田降雄, 1972, 各種の核分裂片固体飛跡検出器による中性子線量測定. 日本原子力学会誌, **14**, 462-472.
- 山下 透・檀原 徹, 1995, 火山ガラスの hydration と superhydration—日本の広域テフラについて—. フィッション・トラックニュースレター, no. 8, 41-46.
- 吉川周作, 1976, 大阪層群の火山灰層について. 地質雑, **82**, 497-515.

(要 旨)

喜多佐由里・山本博文・古澤 明, 1999, 始良 Tn 火山灰の風化. 地質雑, **105**, 410-420. (Kita, S., Yamamoto, H. and Furusawa, A., 1999, Weathering of Aira-Tn Ash. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **105**, 410-420.)

富山県千垣の段丘堆積物中に挟まれている始良 Tn 火山灰について、火山ガラスの表面構造の観察、厚さの計測、および屈折率の測定を行った。さらにフッ化水素酸水溶液に浸した火山ガラスについても同様の観察、計測を行った。その結果、風化した火山ガラス表面に見られるディンプル状の窪みは、風化の影響をほとんど受けていない火山ガラス表面に見られる“キズ”や小さな窪みが、溶解に伴い徐々に拡大することによって形成されること、溶解の程度は窪みの計測から推定できること、火山ガラス表層部は内部より屈折率がやや高く、風化が進み、表層部が溶解により取り除かれると、屈折率が低下することが明らかとなった。