

高隈演習林の火山性土壌について

2. “シラス”風化層中の粘土鉱物

宮内 信文・品川 昭夫

Studies on the Volcanic Soils in Takakuma Experimental Forest

2. Clay Minerals in the Weathered “Shirasu” Bed

Nobufumi MIYAUCHI and Akio SHINAGAWA

(Laboratory of Soils)

I. 緒 言

“シラス”と呼ばれる第四紀更新世の火山噴出物である白色砂質堆積層〔軽石流（非熔結部）、降下軽石、これらの二次堆積層など〕は、南九州に広く分布し主に台地状地形を形成している。

このシラス層の上部には、更新世以降、現世に至る火山灰などの火山噴出物が堆積し、土壌化が進んで厚い黒色火山灰層となっている。そのため、土壌学の直接の対象となって来たのは、シラス台地上でも上部を被う黒色火山灰土壌層であって、シラスそのものについては、土壌母材として把える以外に土壌学からの研究は少なかった。

しかし、今後基盤整備などで大規模な農地造成が行なわれると、下層のシラスが表層に現われ、直接作物生育の場となることも考えられるので、耕地土壌としてのシラスの研究も重要になって来ると思われる。

シラスはまた、概して粗い粒子よりなっている。すなわちその厚い堆積層中では粘土化がほとんど進行していないと考えられ、粘土鉱物学的研究も少ないが、シラスの風化、風化産物の追求も土壌生成の観点から

興味深い。

このように edaphological, pedological 両面から、シラスは今後の研究課題であると言えよう。

第1報¹⁾で述べたように、高隈演習林の「杉品種の地域特性に関する研究」の試験圃場内には、試験点 No. 3 に代表される傾斜角 45° にも達する急傾斜地がある。この急傾斜地の土壌は、大正、安永等の桜島起源の火山噴出物およびそれに由来する土壌が流失し、他の試験点では表層下数 *m* に存在するシラスおよび主としてシラスから生成した匍行土が表層に出現している。このシラス風化層の一般理化学的性質は、試験地の他の土壌と異なった点が少なくなく、粘土含量も比較的多くて活性部分である無機膠質物の他の土壌との相違が示唆された。

前記のようなシラス研究課題面から、この試料は好適な一材料と思われたので、本試料につき、その粘土鉱物組成を明らかにし、シラス研究の一端を為そうと試みた。

II. 試 料

供試土壌として、試験地の試験点 No. 3 の第二層

Table 1. Description of 3-1 soil

Depth (cm)	Color		Gravel (%)	Fine soil (% on oven-dry basis)			
	wet	dry		Coarse sand	Fine sand	Silt	Clay
20>	10YR5/4	7.5YR7/4	4.20	31.6	23.1	18.3	26.9
pH		Exchange acidity, Y ₁	Hydrolytic acidity, Y ₁	Total C (%)	Total N (%)	CEC (me/100g)	P absorption coeff.
H ₂ O	KCl						
5.7	4.0	5.06	10.98	0.2	0.031	10.58	139

土壌（以下3-2と記す）を用いた。本土層は第1報¹⁾で詳述したように、風化作用、土壌生成作用を受けた再積性シラス表面が削割された後に、削割面にシラス、火山灰、火山砂礫ならびにこれより生成した土壌が堆積して、削割されなかったシラス土層とこの堆積層とで二層理をなし、両層理がA、B層に分化しつつあるものである。供試土壌である第二層は、現在では第一層と連続していないB層の性格を保っている。この試料の理化学性を第1報から抜萃してTable 1に示す。

また、この試料に対比すると思われる垂水市の堀切バス停付近に現われている自然断面のシラス層も平行して供試した。この層は表層下約10m以下の厚い堆積層で、上部には30数層に識別できる各時期の火山抛出物の風化土壌層があり、この地域の火山灰層位の一標準を示すものであろう。

これらの試料の風乾細土(2mm>)を実験に供した。

Ⅲ. 実験 法

1) 粒径分画

試料は国際法による粗砂(2-0.2mm)、細砂(0.2-0.02mm)、微砂(0.02-0.002mm)、粘土(0.002mm>)の4フラクションに分画した。すなわち、H₂O₂による有機物の酸化分解後、海上電機製超音波発生装置を用い、水—土壌粒子懸濁液を15分超音波処理(20KC, 100W)し、まず径0.2mmの篩で粗砂を分離、篩過懸濁液にはNaOHを加えてアルカリ域で単一粒子として分散させた。沈降法により粘土部分をサイフォンを用いてくりかえし採取、次いで微砂を採取、残りを細砂として実験に供した。

採取粘土部分の一部は、更に遠心分離法により粗粘土(coarse clay, 2-0.5 μ)、細粘土(fine clay, 0.5 μ >)に細別した。

2) 粘土鉱物の同定

(i) 脱鉄処理

各試料は、Na-citrate-bicarbonate-dithioniteを用いるMEHR and JACKSON法²⁾(以下脱鉄処理と記す)により、遊離非晶質鉄、アルミ酸化物を除去した後、(ii)以下の実験を行なった。

(ii) X線分析

粘土試料中の結晶性粘土鉱物種は、定方位試料のC軸方向の回折、すなわち $d_{(001)}$ 値およびその値の各処理による変動により同定した。

試料は通常の錯酸塩(pH 7.0)→アルコール洗浄

により、Mg-, K-のHomoionic Clayとして調製し、風乾試料、Mg-Glyderol, K-350°C, -550°C加熱試料のそれぞれを2 θ : 3~35°の間で回折分析を行なった。また、アルコール洗浄を行わない試料について“Intersalation”の様相を検討した。

微砂、細砂、粗砂フラクションについても脱鉄後、粉末法によりX線回折を行なった。

(iii) CEC-dValueの測定

脱鉄粘土試料につきAOMINE and JACKSON³⁾の測定法に従いCEC-dValueを求めた。すなわち、試料の2% Na₂CO₃(pH 10.5)処理後の陽イオン交換容量(CEC)から、N Na-acetate(pH 3.5)処理後のCEC値を減じてd-Valueを算出した。

(iv) 分別溶解分析

HASHIMOTO and JACKSON法⁴⁾に準じ、脱鉄粘土を0.5N NaOH溶液中で2.5分間煮沸し、処理前後の秤量値の差を求めた。

Ⅳ. 実験 結果

Fig. 1, 2に3-2および堀切試料のcoarse, fine clay fraction (Mg-clay)の定方位X線回折図をそれぞれ示す。

両試料とも、またそのcoarseおよびfine clay fractionともほぼ同一パターンを示し、約10Å、

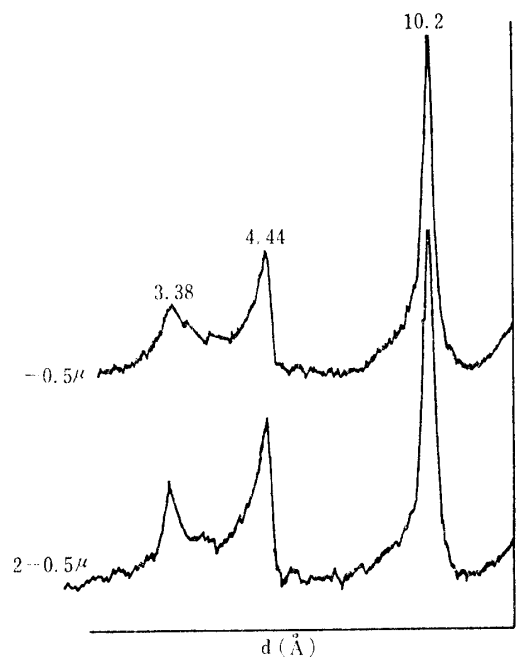


Fig. 1. X-ray diffraction-patterns for fine and coarse clay fractions (Mg-clay) of sample 3-2 in parallel orientation.

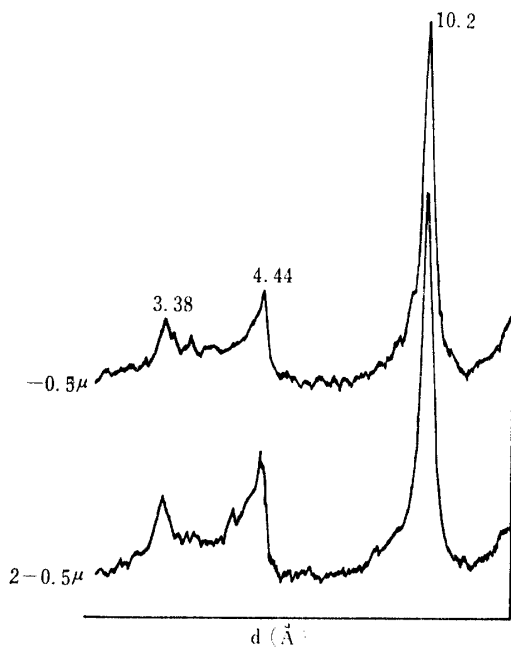


Fig. 2. X-ray diffraction-patterns for fine and coarse clay fractions (Mg-clay) of Horikiri sample in parallel orientation.

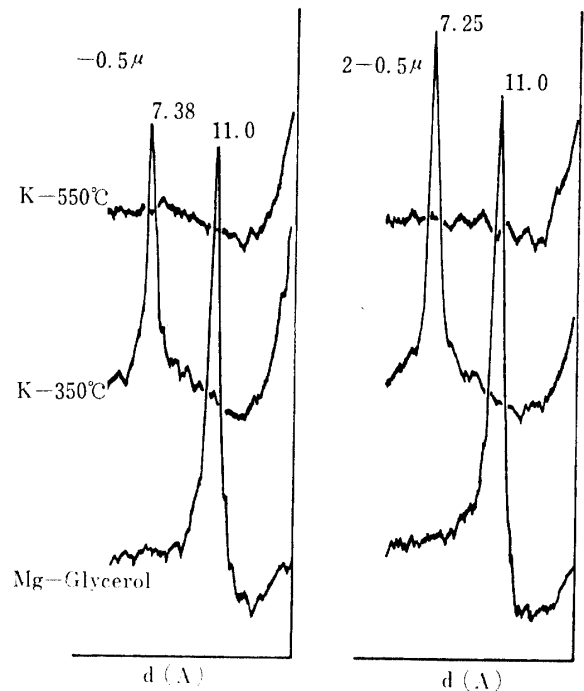


Fig. 3. X-ray diffraction-patterns for fine and coarse clay fractions in parallel orientation.

高角度側にブロードな肩を有する約 4.4 Å および 3.3 ~ 4 Å の三ピークを示す鉱物が、試料に共通に存在していることがわかる。粘土鉱物についての従来のデータから、約 4.4 Å のピークは層状鉱物の (020) など (hko) 反射であり、約 10 Å と 3.3~4 Å の両ピークが定方位試料で強調された $d_{(001)}$ シリーズの反射と考えられる。3.3 Å ピークを三次反射と考えれば、 $d_{(001)}=10\text{Å}$ 、すなわち層間間隔 10 Å を有する鉱物が試料中の主結晶性粘土鉱物と判定される。約 10 Å の層間間隔を有する粘土鉱物としては、2:1 型鉱物の Illite などの Mica 様鉱物、1:1 型鉱物で層間に水一分子層を保持する Halloysite が考えられるので、各処理を行なって鉱物種の識別を行なった結果が、Fig. 3 である。(図は 3-2 についてであるが、堀切試料についても同一結果が得られている。) これによると、風乾粘土で示される約 10 Å の層間間隔は、Glycerol 処理を行なうと約 11 Å に膨潤し、層間に Glycerol-分子層の入った複合体が生成されることを示す。350°C 加熱後は 10 Å → 7 Å に収縮するがこれは層間の水分子の離脱によるものであり、550°C 加熱後の回折線の消失は結晶構造の破壊を意味すると言えよう。これらの結果は、従来のデータから、風乾 Mg-clay で 10 Å の層間間隔を示す鉱物が Halloysite であることを指摘している。すなわち供

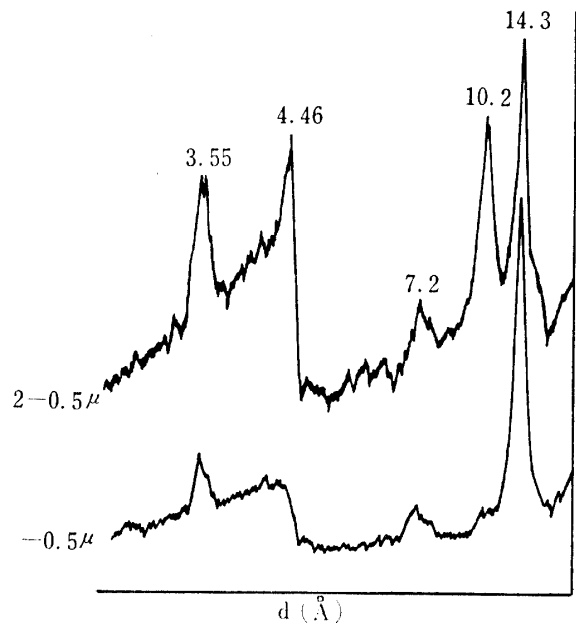


Fig. 4. X-ray diffraction-patterns for the fine and coarse clay fractions showing the effects of intersalation on 10Å peak.

試シラス風化物中の粘土部分は、結晶性鉱物としては主に Halloysite からなっていることが明らかとなった。

なおこの Halloysite は、K-clay の調製段階でア

Table 2. CEO and weight loss on 0.5 N NaOH treatment.

	Cation exchange capacity, me/100g			△-value (B-A)	Weight loss on 0.5N NaOH Treat. (%)
	2%Na ₂ CO ₃ (B)	pH3.5NaOAc (A)	B/A		
3-2	38.1	26.1	1.46	12.0	74.4
Horikiri	45.9	28.3	1.62	17.6	79.7

% on oven-dry deferrated material (-2μ)

ルコール洗浄を省くと 10 Å のピークが, fine clay では全部, coarse clay では一部が約 14 Å に移行し (Fig. 4, 堀切についても同様), 層間に K (CH₃COO) 分子を保持する Intersalation 現象⁵⁾⁶⁾を示した. 吉田 (私信) も, 比較的簡単に Intersalation を起こす Halloysite を岩手県の火山灰土壌で見出している. このように Halloysite の複合体生成に難易があるのか, それが本試料のように単に粒子の大小によるのかなど今後検討の予定である.

次に供試粘土中に X線分析で回折現象を示さない Allophane などの非晶質物が存在するか否かを知るために行なった CEC-ΔValue, 分別溶解の測定結果を Table 2 に示す. なお, この結果は脱鉄粘土について得られたものであるが, 脱鉄処理溶解物 (非晶質酸化鉄, アルミニウム膠質物) も原粘土中の 1~2% と少なかった.

CEC は, 一般に Allophane では非常に大きく, また Δ-Value もきわめて大きいとされている. たとえば AOMINE and JACKSON³⁾ は, 2, 3 の Allophane につき 2% Na₂CO₃ 処理後では約 150, pH 3.5 NaOAc 処理後では約 50, ΔValue 約 100 (いずれも me/100 g, 以下同じ) という値を得ており, Δ-Value を Allophane の定量に利用できるとしている. これにくらべると, 供試粘土の CEC はアルカリ, 酸処理後とも, かなり低い値を示していることがわかる. Δ-Value は 12.0~17.6 であるが, 処理 pH の違いによる CEO 値の変動は, その陰荷電が粒子表面の ≡SiOH ⇌ ≡SiO⁻ + H⁺ のような解離に基づくためとされており, Halloysite の陰荷電発現もそのような結晶破壊端に由来するので, Allophane にくらべると絶対値は小さくとも Halloysite もまたかなりな Δ-Value を示すことは当然であろう. 前記著者ら³⁾も Halloysite (Indianite) につき, 2% Na₂CO₃ 処理後で 30.2, pH 3.5 NaOAc 処理後で 12.3, Δ-Value 17.9, CEC_{pH10.5}/CEC_{pH3.5} 2.46 という値を示している. 従って, 3-2, 堀切試料で多少の CEC 値の違いがあっても, その粘土部分はほとんど

Allophane を含まず, Halloysite のみからなっていると考えても妥当と思われる. また 3-2 土壌のリン酸吸収係数が 139 と¹⁾ Allophane 質火山灰土壌に比較してきわめて小さいことも, この推定を裏づけると言えよう.

0.5 N NaOH による分別溶解処理は, Allophane の溶解に用いられる方法⁴⁾である. 表に示す結果では試料粘土の 80% 近くの溶解損失が起こっており, Allophane がきわめて少ないという推定に相反する. しかし, この処理でほとんど溶解される小粒子の Halloysite の存在も認められており, (吉田, 宮内, 未発表), 今後検討を重ねるにしても, 前記の推定の方がより適切のように思われる. なおアロフェンの存否については, さらに加熱脱水曲線などで研究の予定である.

以上のように, 供試シラス風化層中の粘土部分は, 粘土鉱物としてはほとんど Halloysite のみからなると推定した.

さらにこの Halloysite の風化生成に密接な関連が

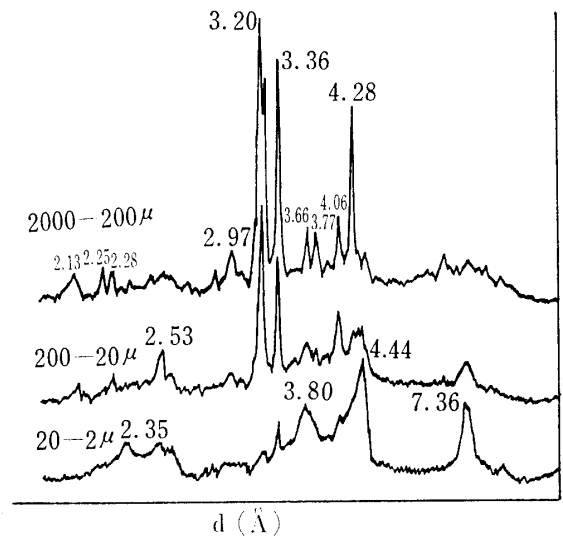


Fig. 5. X-ray diffraction-patterns for the silt, fine sand and coarse sand fractions of sample 32 in random orientation.

あると思われるので、試料の **Silt, Fine Sand, Coarse Sand fraction** について X線回折を行なった (Fig. 5)。

試料の一次鉱物組成については詳細な研究を行っていないが、たとえば **fine sand** は、顕微鏡下では粒子のほとんど (8割程度) がガラス物質であることが観察される。Fig. 5では、火山ガラス以外に結晶性鉱物として斜長石 (3.20, 4.06, 3.77, 3.66, 2.97, 2.53, 3.36 Å) などの存在が明らかであり、石英 (3.36, 4.28 Å) も存在していると思われる。これら一次鉱物の回折ピーク以外に、**fine sand** では、明らかに 7.37, 4.44, 3.66 Å などの **Meta-halloysite** のピークが認められる (直交ニコル下では黒色を呈しガラス物質とされる粒子に含まれるであろう)。さらに **silt fraction** になると、結晶性鉱物としては (非晶質のガラスは含まれていると考えられるが)、この **Meta-halloysite** が主体を占めていて、結晶性一次鉱物をほとんど含まないことが明らかとなった。ただこの **Meta-halloysite** は、試料調製中に **oven dry** (100~110°C) の過程を経ており、本来 **Metahalloysite** 構造であるのか、層間水をその過程で失った **Halloysite** であるのかは続報で明らかにする予定である。

V. 考 察

供試した 3-2, および堀切シラス層は、太田⁷⁾の分類によると始良カルデラに由来する大隅降石軽石層、大隅軽石流 (大庭⁹⁾によると阿多シラス) の二次堆積層と考えられる。

シラスとはもともと俗称であり、噴出源、時期を異にする白色砂質堆積物で、その層位、分類についての研究も多い^{7)~11)} など。従って供試試料をもって、シラス風化、粘土化の普遍性を論ずるのは妥当でないが、少なくとも一つの風化パターンの例であろうと思われる。

用いた試料中の粘土部分には、当然上部に堆積している厚い火山灰土壌層 (3-2の場合削剝されている) からの何らかの影響が考えられる。しかし、第1報¹⁾で示したように 3-2土壌は、他の試験地土壌が一般的な火山灰土壌 (無機膠質物としては **Allophane** を主とする) の理化学性を示すのに対して、アルカリ分散する、粘土含量が多い (26.9%) にもかかわらずリン酸吸収係数がきわめて小さい (139), かなりな置換酸度を示し (Y_1 : 5.06, 他土壌は 0.11~0.46) 加水酸度に対する割合が他に比べて顕著に大きい

(置換酸度/加水酸度: 0.468, 他土壌では 0.013~0.035) などの点で異なっており、試料土壌とその上部火山灰土壌とは無機膠質物——粘土鉱物組成が異なっていると推定できる。上部堆積層から溶脱された Si などの成分の本層への移行はあったとしても、粘土鉱物そのものが移行してこのシラス層に集積したとは考えられないわけである。したがって供試シラス層の粘土鉱物は、主としてシラスを構成している一次鉱物粒子から、シラス層の中で風化生成されたものとして考えることができよう。

3-2, 堀切試料ともその粘土部分は、主に **Halloysite** から構成されており、少量の遊離鉄を伴うが、**Allophane** はあるとしてもきわめて少量ではないかと思われる。

一般に火山灰の土壌中における風化過程は、火山灰 (火山ガラス, 長石類など)

→**Allophane**→**Halloysite**→

という径路を主にたどると言われている。また、比較的多量の活性遊離鉄, アルミの加水酸化膠質も生成される。条件によっては、**Imogolite** や **Gibbsite** が生成されることや、相当量の 2:1 型鉱物の存在することもある。

しかし供試シラスの風化は、風化物 **Allophane** の多量の存否 (**Halloysite** の風化段階にある火山灰土壌でも **Allophane** は多い) および活性 R_2O_3 量の少ないという点で一般的な火山灰風化の型と異なっているように思われる。

シラスの一次鉱物は、シラスの種類、粒径の違いにより鉱物組成に変動があるが、概して火山ガラスが圧倒的に多く、斜長石, 紫蘇輝石と続き、石英, 磁鉄鉱なども含まれていることが多いとされている^{9)12)~15)}。

本試料の一次鉱物組成も、このような一般性が成立つと思われるが、粒径の大きい **fine sand fraction** にも **Halloysite** 鉱物が見出され、**silt fraction** ではそれが主体を占めているという実験結果は興味深い。

一般にシラスは微細な粒子が少ないこともあって、粘土鉱物を直接対象とした研究は少ない。シラスの鉱物組成の研究では、微細粒子は一種の混入物のようにこれを除いて行なわれて来たようであるが、除かれた粒子はもちろん、顕微鏡観察で火山ガラスとされている粒子も一部は **Halloysite** のような粘土鉱物化されていることが考えられる。野元¹⁶⁾の報告中の X線回折図 (著者は言及していないが)、示差熱曲線、島田・菊池¹⁷⁾のシラスそのものの示差熱曲線のデータな

どからもこのことが示唆される。

これらのことから、供試シラス層中の Halloysite は、火山灰土壌で普遍的に見られるような Allophane から長時間を要して生成されたものではなく、AOMINE and WADA¹⁸⁾ が述べているように火山ガラスなどの粒子表面で一種の pseudomorph 的に “in situ” の状態でまず生成され、次第に表面から脱離して微細な粒子部分が多くなって行くとの推論も成立つ。試料中の Halloysite の定方位X線回折図では 4.4 Å のピークが相当大きく、AOMINE and WADA¹⁸⁾, WADA¹⁹⁾ の Allophane からの Halloysite は $d_{(001)}$ 反射にくらべて (20) (11) など (hk) 面反射が、ことに定方位試料ではきわめて弱いという報告からも、この Halloysite が Allophane から生成されたものでないことが裏づけられると思われる。

Ⅵ. 摘 要

本学高隈演習林内の表層の削剝されたシラス風化土壌およびこれに対比すると思われる垂水市堀切バス停付近のシラス層中の粘土鉱物組成をX線回折その他の化学分析により明らかにした。

試料の粘土部分は、Halloysite を主にしており、Allophane はきわめて少ないと思われた。Halloysite 鉱物は粘土部分だけでなく、微砂部分でも結晶性鉱物の主体を占め、細砂部分にも明らかに認められた。

この Halloysite は、試料シラス層の上部を覆う黒色火山灰土層から移行、集積されたものとは種々な点で考えられず、シラス構成粒子よりシラス層中で風化生成されたものと推定した。そしてその風化過程が、火山灰土壌での火山灰→Allophane→Halloysite→という一般的な過程とは異なる可能性を指摘した。

供試シラス層は、大隅降下軽石などの二次堆積物と考えられる。多種類の堆積層の俗称であるシラス一般に、このような粘土鉱物組成、風化型が普遍性をもつことは疑問であるが、研究の一例として今後に寄与するものと考えられる。

本研究を行なうにあたり、本学農学部首藤三吾前教授、黒木晴輝助教授、大塚紘雄氏には、試料採取に多大の御助力をいただいた。X線回折には、仰木慎一郎氏が御協力下さった。春山元寿氏には有益な御助言をいただいた。記して深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 品川昭夫・首藤三吾・黒木晴輝・大塚紘雄：鹿児島大学農学部演習林報告。2：1-13 (1970)。
- 2) MEHRA, O. P. and JACKSON, M. L. : *Clays and Clay Minerals, Proc. 7-th Natl. Conf.* 317-327 (1960)。
- 3) AOMINE, S. and JACKSON, M. L. : *Soil Sci. Am. Proc.* 23 : 210-214 (1959)。
- 4) HASHIMOTO, I. and JACKSON, M. L. : *Clay and Clay Minerals, Proc. 7-th Natl. Conf.* 102-113 (1960)。
- 5) WADA, K. : *Am. Mineral.* 46 : 78-91 (1961)。
- 6) WADA, K. and YAMADA, H. : *ibid.* 53 : 334-339 (1968)。
- 7) 太田良平：地球科学。No. 72 : 1-10 (1964)。
- 8) 太田良平・郡山栄・脇元康夫：シラスの地質学的分類、鹿児島県企画部 (1967)。
- 9) 大庭 昇・露木利貞・海老原紘子：岩鉱。58 : 81-97 (1967)。
- 10) 荒牧重雄・宇井忠英：地質雑。72 : 337-349 (1966)。
- 11) 種子田定勝・入佐純治：九州大学島原火山温泉研究所報告。2 : 11-21 (1966)。
- 12) TANEDA, S. : *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Series D.* 6 : 91-105 (1957)。
- 13) 露木利貞：鹿児島県未開発資源企業化対策協議会調査研究報告。1 : 31-37 (1965)。
- 14) 露木利貞・大庭 昇・石川秀雄：ibid. 2 : 27-45 (1966)。
- 15) 露木利貞・大庭 昇・海老原紘子：ibid. 3 : 1-14 (1967)。
- 16) 野元堅一郎：九鉱誌。35 : 85-99 (1967)。
- 17) 島田欣二・菊池三郎：日化誌。81 : 44-46 (1960)。
- 18) AOMINE, S. and WADA, K. : *Am. Mineral.* 47 : 1024-1048 (1962)。
- 19) WADA, K. : *ibid.* 52 : 690-708 (1967)。

Summary

The so-called “Shirasu” (pyroclastic formation) are widely distributed over southern Kyushu, forming a vast tableland. The “Shirasu” is ascertained to be consisted mainly of volcanic glass-particles and of rather small amounts of feldspar, accompanied with quartz, hypersthene, augite, magnetite etc., but relatively few works have been done as to the secondary minerals of the “Shirasu”.

In this study, the clay mineral compositions of the weathered “Shirasu”-soil from Takakuma Experimental Forest and “Shirasu”-deposit at Horikiri near the Forest, Tarumizu,

Kagoshima Pref. were investigated with x-ray and chemical analyses. Both samples might be belonging to the secondary deposits from Osumi unwelded pumice flow (7 8). As previously reported (1), the 3-2 soil is different in some properties, i.e. alkali dispersion, low P-absorption-coefficient, from the other allophanic soils of the Forest. Thus the differences of the clay mineral compositions of 3-2 soil from those of others were suspected.

In the fine (0.5μ >) and coarse ($2-0.5\mu$) clay fractions, halloysite was found out, as the main crystalline constituent, from the x-ray diffraction patterns. No considerable amounts of allophane could be detected by chemical analyses.

Large amounts of halloysite mineral were also contained in the silt ($20-2\mu$) and, even in the fine sand fraction ($200-20\mu$), the existence of the mineral was observable.

These results might indicate other possible mechanism for halloysite-formation in the "Shirasu"-samples than the alteration-process— volcanic ash→allophane→halloysite→ —which has been confirmed to have occurred in the most volcanic ash-soils.