

北海道奥尻島, 勝瀨山火山から噴出した
ガラス質流紋岩溶岩の産状と水和

吉村 洋平*・鹿野 和彦**†・石山 大三*

(2011年9月8日受付, 2012年10月22日受理)

Mode of Occurrence and Hydration of Glassy Rhyolite Lava from Katsuma-Yama Volcano,
Okushiri Island, Hokkaido, Northern Japan

Yohei YOSHIMURA*, Kazuhiko KANO**† and Daizo ISHIYAMA*

Katsuma-Yama volcano is located on the Okushiri Island 15 km west of Oshima Peninsula, southwest Hokkaido. Effused from the Katsuma-Yama crater of the volcano at about 20 ka or a little bit older time, Katsuma-Yama rhyolite lava entered the Horonai-Gawa caldera lake and intruded into the lake deposits. The rhyolite lava is almost entirely glassy but hydrated to form perlitic rocks with a water content up to 2~3 wt.%. Relatively fresh, dark and dense part of the lava remains in the inner part of the source area and is replaced with a light grey glassy rock mainly along the flow layers or flow-parallel minor fractures. Dark dense glass locally fills fractures of a light grey glassy part, and curvilinear cracks are developed normal to the columnar joints and further normal to the resulting cracks. In addition to these thermal contraction cracks, more curved and more closely spaced cracks are developed in light grey rocks, likely produced by volumetric change with glass hydration. Thermal contraction cracks were presumably developed in the relatively fresh part immediately below the glass transition temperature with a rapid volume change. Hydration likely proceeded with water-permeation through the cooling cracks and cracking proceeded further with volume expansion of hydrated domains. The glass transition temperature is estimated empirically to be about 700°C with a minimum water-content, 0.3 wt.% in a relatively fresh dark glassy rock. Hydration is likely to have almost ceased at about 400°C as the rate of water diffusion becomes too small to across crack-to-crack distance before the lava entirely cooled below 400°C.

Key words: Katsuma-Yama volcano, glassy rhyolite, perlitic, hydration, perlitic crack

1. はじめに

パーライトまたは真珠岩は、真珠状割れ目で特徴付けられるガラス質流紋岩である。パーライトの成因については、これまでに1) 常温での断続的な水和と膨張、破断 (Ross and Smith, 1955; Friedman and Smith, 1958; Friedman *et al.*, 1966), 2) 高温ガラスの冷却収縮・破断と水和 (Marshall, 1961; Davis and McPhie, 1996) の二つの説が提示されている。いずれの説も、ガラスが二次的に水和し

たとする点では一致しているが、ガラスの水和と破断の過程については両者で異なる。最近では、水冷火山岩にパーライトを特徴付ける真珠状割れ目が認められる多数の事例 (Cas and Wright, 1987; Yamagishi and Goto, 1992; Kano *et al.*, 1994; Davis and McPhie, 1996; Tuffen and Castro, 2008) が報告されており、2) の説を採るのが一般的である。北海道奥尻島の勝瀨山火山のガラス質流紋岩 (勝瀨山溶岩) も、勝瀨山火口から噴出して幌内カルデラ

* 〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1
秋田大学大学院工学資源学研究所
Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1, Tegatagakuen-cho, Akita 010-8502, Japan

** 〒305-8567 つくば市東 1 丁目 1-1, つくば中央第 7 産業技術総合研究所地質情報研究部門
Institute of Geology and Geoinformation, Geological Survey of Japan, AIST, Tsukuba Central 7, 1-1, Higashi 1-chome, Tsukuba 305-8567, Japan

† 現所属: 〒 890-0065 鹿児島市郡元 1 丁目 21-30
鹿児島大学総合研究博物館
Present address: Kagoshima University Museum, Kagoshima University, 21-31, Korimoto 1-chome, Kagoshima 890-0065, Japan

Corresponding author: Kazuhiko Kano
e-mail: kano@kaum.kagoshima-u.ac.jp

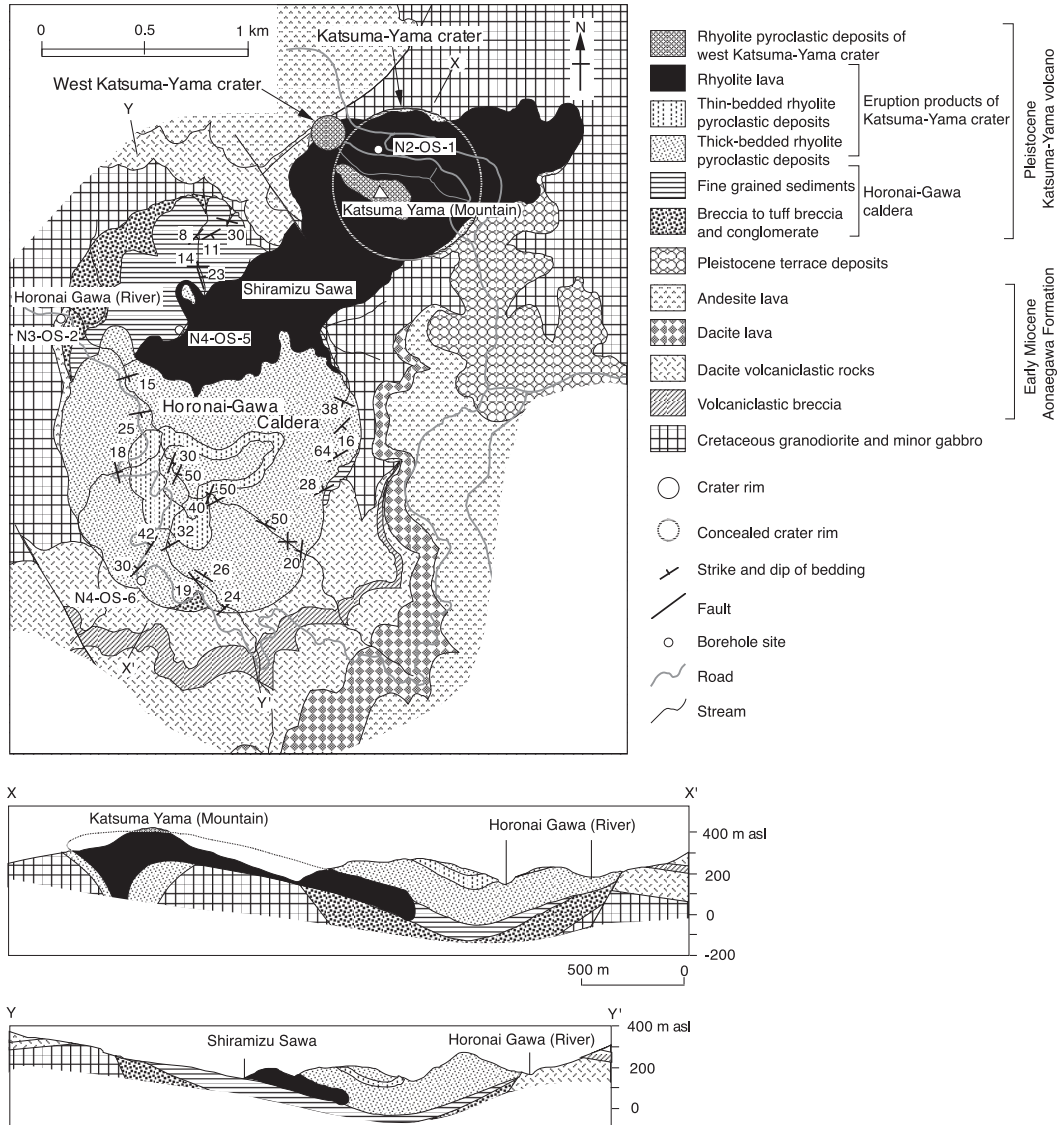


Fig. 1. Geological map of Katsuma-Yama volcano (Kano *et al.*, 2006).

のカルデラ湖に流入し、湖底堆積物に貫入して水和しており、高温状態にあったときにパーライト化したと考えられる。本論文では、その産状と化学組成を記載し、形成過程について議論する。

2. 勝澗山火山

勝澗山火山については鹿野ほか (2006) の詳しい記述があり、ここでは、これに基づいてその概要を述べる。

勝澗山火山は、奥尻島北部にあって、白亜紀花崗閃緑岩、新第三紀火山岩などの上に成長した後期更新世の火山で、幌内川カルデラと勝澗山火口、勝澗山西火口の3

つの噴出中心からなる (Fig. 1)。

幌内川カルデラは、湖成堆積物に埋積された南北2 km、東西1.5 kmの漏斗型カルデラで、カルデラ形成時の噴出物は確認できないものの、カルデラの縁に沿ってカルデラ壁崩落堆積物があって、その内側に、凝灰質砂～シルトを主体とする湖成堆積物と勝澗山火口由来の火砕堆積物が厚く堆積している。湖成堆積物の中には硫黄が沈殿しており、カルデラ形成後も水をたたえたカルデラ内に火山活動があったことがうかがえる。

勝澗山火口は、幌内川カルデラの北側、勝澗山山頂とその北側に開いた直径740 mの火口で、これをガラス質

流紋岩火砕物が埋積し，また，同質の溶岩が火砕物を貫いて火口を覆い，幌内川カルデラに流下してカルデラ内の湖成堆積物と勝澗山火口由来の火砕堆積物との境界付近に貫入し，これら堆積物に塑性変形を与えている．この溶岩が，本論文で扱う勝澗山溶岩である．

勝澗山西火口は，勝澗山山頂西側にあって勝澗山溶岩の側端に開いた直径 180 m の火口である．勝澗山火口と同様，ガラス質流紋岩火砕物と基盤岩の破片で埋積されている．勝澗山西火口からの噴出物は，勝澗山山頂付近で勝澗山溶岩を被覆している．

勝澗山火口と勝澗山西火口から噴出したガラス質流紋岩火砕粒子はいずれも破断面に囲まれた外形で特徴付けられ，また，ブロックサイズの同質岩片に表面から内部へと続く開口節理が数多く認められる．これらは水と接触したマグマが爆発的に粉砕されたことを示唆する．

3. 勝澗山溶岩の分布と形態

勝澗山溶岩は流紋岩火砕堆積物などが埋積する勝澗山火口から噴出し，火口付近に広がって，火口の北東側と南西側に流下している (Fig. 1)．南西側では，勝澗山山頂から斜面を 600~700 m 下って幌内川カルデラのカルデラ縁に至り，さらにカルデラ内の湖成堆積物上を流れて，湖成堆積物と直上の勝澗山火口由来の火砕堆積物との境界に沿って貫入している．勝澗山火口の中心から貫入地点までの溶岩の総延長は 1.5~2.2 km である．厚さは，勝澗山火口内に位置する勝澗山頂付近で 100 m に達し，下流に向かって薄くなるが，幌内川支流白水沢でカルデラ充てん堆積物に貫入する位置でも 20~80 m もある．

勝澗山溶岩はブロック溶岩としての特長を備えており，厚さ 3~8 m 以下の流動角礫岩を伴う (Fig. 2A)．溶岩内部には流理が発達し (Figs. 2A and 2C)．流動角礫岩の直下から内部に向かって，20~60 cm 間隔の柱状節理が伸びている (Figs. 2B and 2C)．流理は，ときに数 cm~数 10 m 規模の褶曲をなすことはあるが，ほぼ平行に並んで側方に連続する (Fig. 2)．柱状節理は，勝澗山から幌内川カルデラに向かう傾斜の急変点で，流動方向に傾斜し，その先で，柱状節理に切られた溶岩が流理に沿って剥がれて前向に突き上げ，さらには角礫化して崖錐をなしている．一方，その背後では，局所的に柱状節理が大きく開いて，節理面から内部へと剥がれ落ちた角礫が開口部を埋めている (Fig. 2B)．これらの構造は溶岩が一体となって流れたことを示す．

下流の幌内川カルデラ内では湖成堆積物上に定置して，その荷重で湖成堆積物が塑性変形している (Fig. 2D)．そこでも溶岩は明瞭な流理構造を示す．また，下

部は大小様々な大きさの岩片にジグソーパズル状に破碎され (Fig. 2E)．湖成堆積物との接触面付近では径数 mm 以下の破片の集合となっている (Fig. 2F)．この，湖水と接して生じたと解釈できる水冷破碎構造は，勝澗山に向かう白水沢上流において湖成堆積物が基盤の花崗岩類と接する標高 300 m まで確認できるが，そこから勝澗山頂上付近の採石場までは，植生に覆われていて，当時の入水面がどのあたりにあったのかは確認できない．勝澗山溶岩が幌内川カルデラや勝澗山火口内を埋めている堆積物に貫入しているところでは，その表面に開口割れ目は認められるものの，流動角礫岩はなく，表面が直接ロープ状に突出し，あるいは滑らかに波打って堆積物と接している (鹿野ほか，2006)．

4. 勝澗山溶岩を構成する岩石とその構造

勝澗山溶岩を構成する岩石には，暗灰色緻密なガラス質岩と灰白色で微細な孔隙に富むガラス質岩がある．ともにパーライトを特長付ける真珠状割れ目もしくはこれに類する微小割れ目が発達しており，両者は漸移関係にある．

暗灰色ガラス質岩は，主に透明ガラスからなり，その暗灰色緻密な部分に厚さ 1 mm~数 10 cm の乳白色を呈する層がこれと同程度の間隔で配列して流理構造をなす (Figs. 3A and 3B)．また，流理に直交~やや斜交する割れ目と，流理に平行~やや斜交する割れ目が，5 mm 前後またはそれ以下の間隔で発達している (Fig. 3B)．

透明ガラス中には，長径 1~5 cm 以下，多くは長径 1 mm 以下の細長く伸びた孔隙と径 0.1~0.2 mm 以下の不透明鉱物が，長径数 mm 以下の斜長石や黒雲母とともに散在している (Figs. 4A, 4B and 4C)．微細な孔隙や不透明鉱物は濃集してやや不透明な幅数 10 mm~1 mm の縞をなし，幅と同程度の間隔で互いに平行に並ぶ (Fig. 4A)．これらの縞の中には，細長く伸びた孔隙や径 0.1~0.2 mm 以下の不透明鉱物などとともに，無色もしくは薄く褐色を帯びた微細なクリストパライトを主体とする隠微晶質集合体や径 0.1~0.2 mm 前後の球果が，流理に沿って点々と，あるいは層状に連なって断続的に配列しているところがある (Figs. 3B, 4B and 4C)．

乳白色層は，クリストパライトを主体とする隠微晶質集合体や球果が寄り集まって，肉眼でも見えるほど肥大した層である．多くの場合，厚さは 1~2 cm 以下で側方に数 m 以上連続し，ところどころで褶曲して折り重なり，破断していることがある (Fig. 3A)．また，周囲のガラスとともに微小割れ目に切断されている (Figs. 3B, 4A, 4B and 4C)．

灰白色ガラス質岩は，暗灰色ガラス質岩よりもやや多

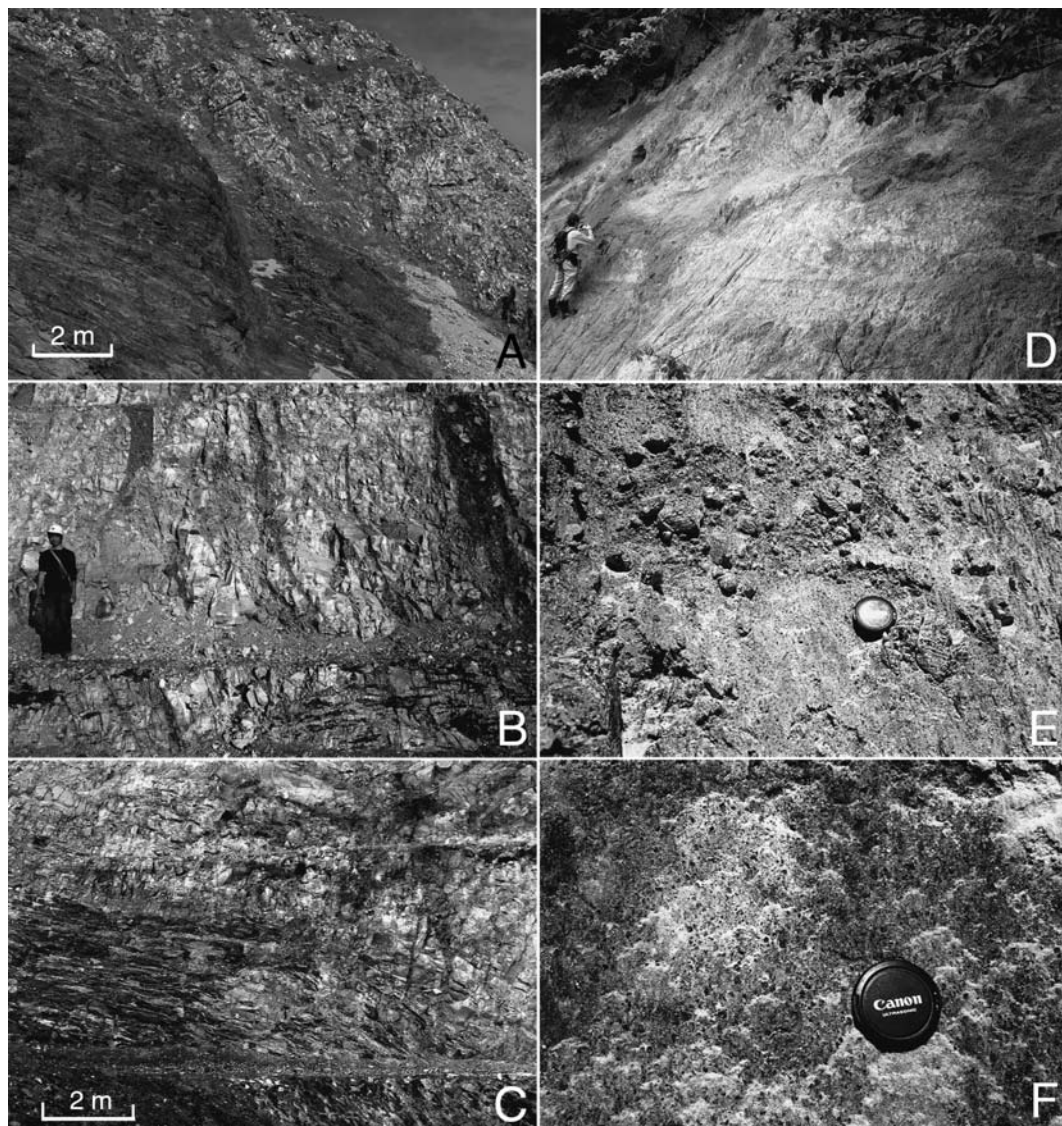


Fig. 2. The modes of occurrence of the Katsuma-Yama lava at a quarry immediately west of the summit of Mt. Katsuma-Yama (A, B and C) and in the Horonai-Gawa caldera, upper reach of Shiramizu Sawa (D, E and F). A: Transition from inner flow-banded part (lower left) to upper flow-breccia (upper right). B: Transition from flow-banded dark grey glassy part to light grey glassy part and columnar joints curved to the right and partly filled with breccia. C: Columnar- and platy-jointed light grey glassy part and underlying transitional part to dark grey glassy part. D: Basal part overlying the lake deposits of Horonai-Gawa caldera. E: Basal flow breccia. F: Basal "glass sands" disorganized from inner coherent part. Lens cap is 6 cm across.

孔質なところが多く、孔隙も引き延ばされて繊維状を呈し、ときに隔壁が途切れて複数の孔隙が連結しているところが目立つ (Figs. 5A, 5B, 5C and 5D)。また、暗灰色ガラス質岩以上に、流理と真珠状もしくはこれに類する微小割れ目が発達する。

灰白色ガラス質岩と暗灰色ガラス質岩とは、微小割れ

目で接しているが、その割れ目から分岐して灰白色ガラス質岩へと続く微小割れ目は細かく分岐して、その間隔は1~2mm以下と暗灰色ガラス質岩の微小割れ目に比べてかなり狭くなっている (Fig. 5A)。

暗灰色ガラス質岩中において乳白色を呈していた層は、灰白色ガラス質岩中においても、隣り合う灰白色ガ

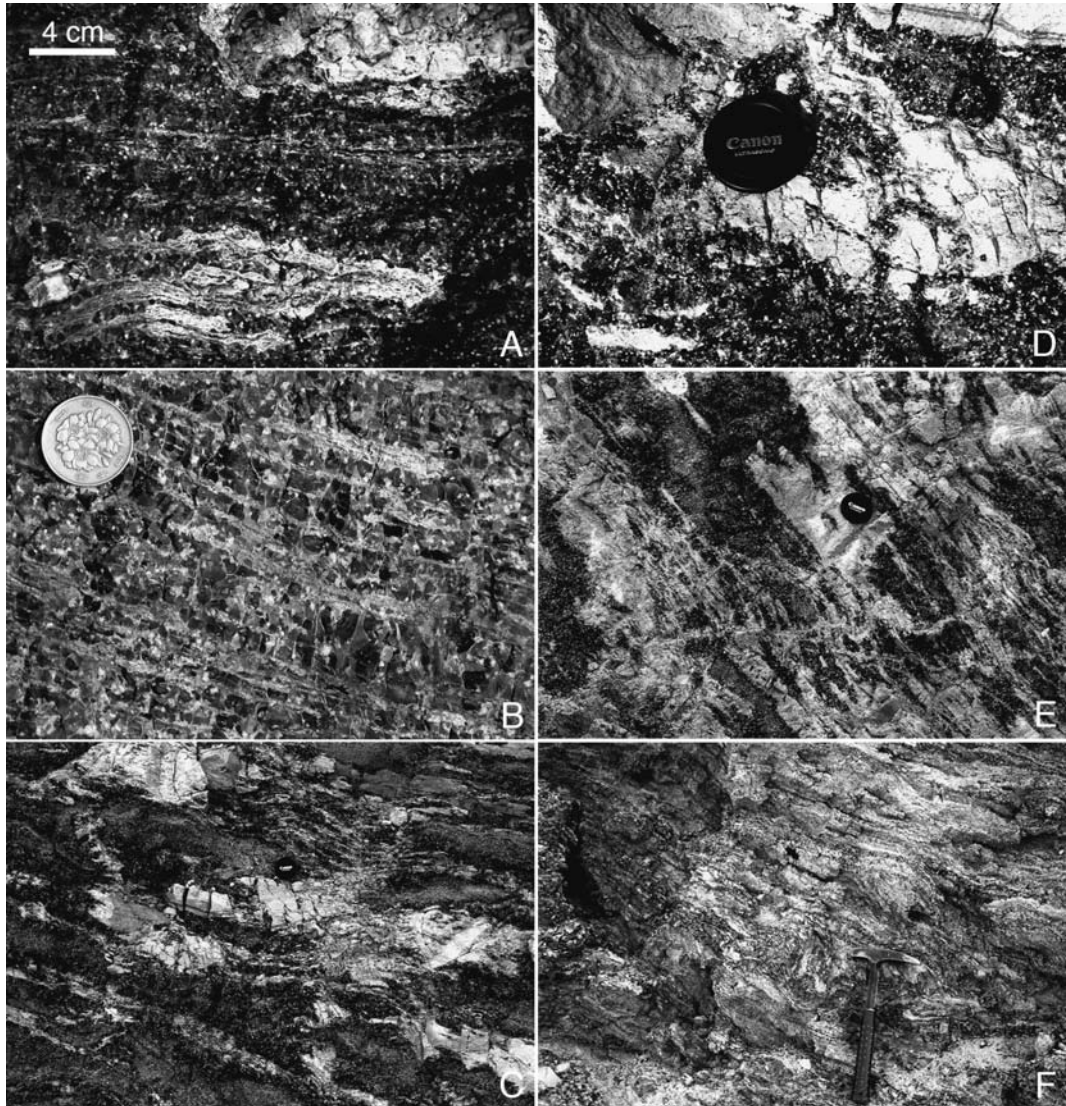


Fig. 3. Closer view of Katsuma-Yama Lava at the quarry on the western flank of Mt. Katsuma Yama. A: Dark grey glassy part with a locally thickened, closely folded and fractured milky white layers. B: Variably curved, finely spaced joints extending normal to and parallel or sub-parallel to flow layers. C: Transitional part from dark grey glassy rock to light grey glassy rocks. D: Fractured light grey glassy domains and the host dark glassy rock filling fractures. E: Dark grey glassy domains remaining in the layers dominated by light grey glassy rock, with a light grey glassy vein gently folded and crossing flow structures. F: Light grey glassy rock intercalated with brownish layers. Coin is 2.3 cm across, lens cap is 6 cm across, and hammer handle is 30 cm long.

ラス質岩ともに褶曲し、折り重なるところで破断している。また、汚濁物質が濃集して褐色～黄褐色味が強くなり (Figs. 4E, 4F and 5F)、溶岩の上部ではやや厚くなって目立つところがある (Fig. 3F)。

灰白色ガラス質岩は、幌内川カルデラや勝澗山火口内の給源火道にあって堆積物と接している勝澗山溶岩の大

部分を占める。暗灰色ガラス質岩の分布は勝澗山火口内に位置する勝澗山山頂付近に限られ、勝澗山溶岩を採掘する勝澗山山頂西側の大露頭で暗灰色ガラス質岩と灰白色ガラス質岩との関係が観察できる。この露頭では、暗灰色ガラス質岩が溶岩内部の大半を占めるが、溶岩の上部と下流に向かうにつれて、流理に平行に灰白色ガラス

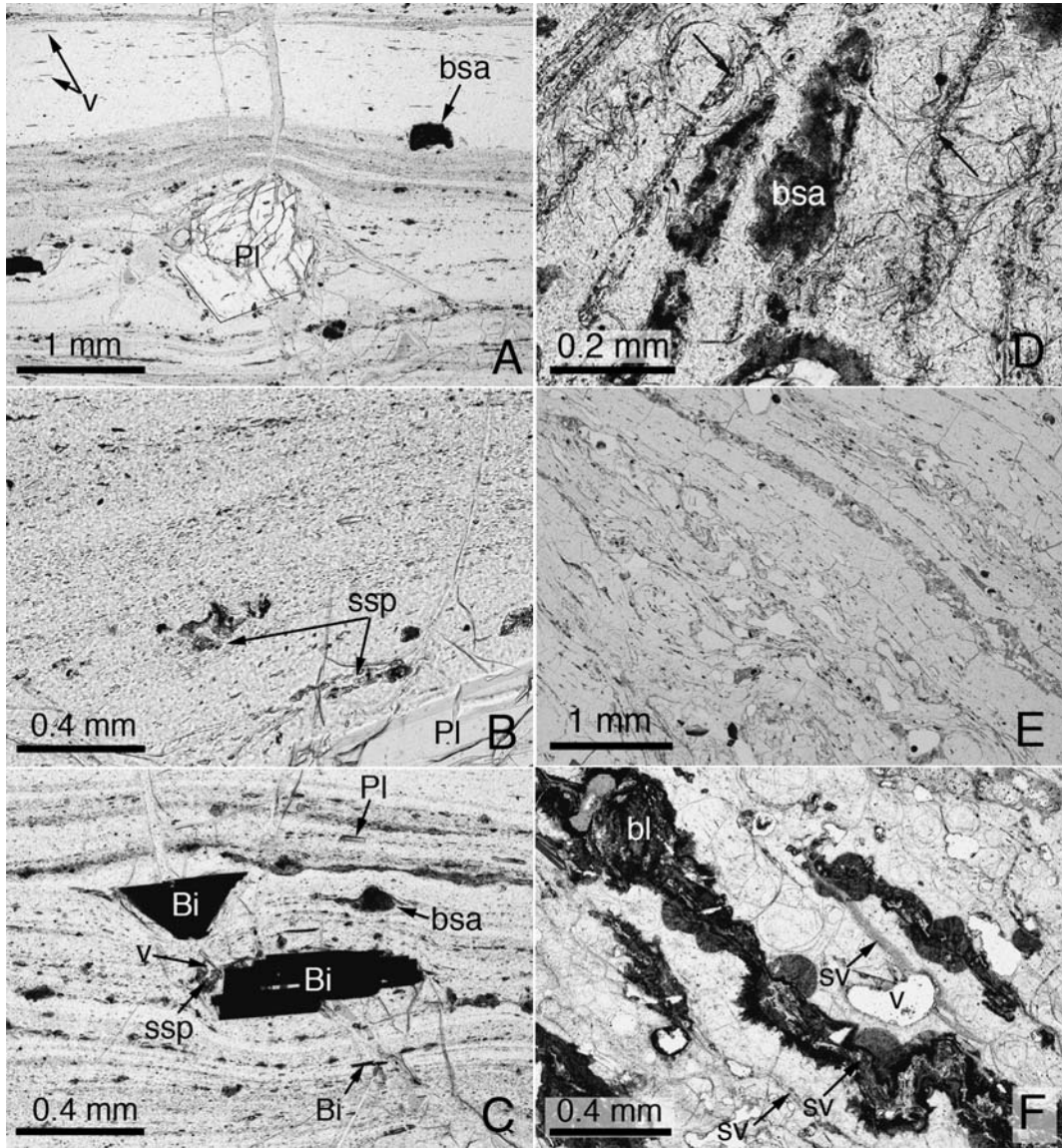


Fig. 4. Flow structures represented by “dusts,” cryptocrystalline aggregates or spherules, and vesicles concentrated in layer in Katsuma-Yama Lava at the quarry on the western flank of Mt. Katsuma Yama (A, B, C, D and E) and in the Horonai-Gawa caldera, upper reach of Shiramizu Sawa (F). A and B: Flow layers represented by concentration of tiny vesicles (dusty spots) in dark grey rocks, in close association with brownish cryptocrystalline silica aggregates (bsa) and chains of silica spherules (ssp) lying in chain parallel to the “dusts”. C: Silica aggregates disseminated in brown and lying in chain or layer in the same rock. D: Chains of transparent silica spherules and brownish silica aggregates. E: Vesicular layers and a brownish layer of silica aggregates with micro cracks predominantly cutting across poorly vesicular light grey part. F: Deep brown layers of silica aggregates replacing glassy part traversing cracks. Domains enclosed by the brownish microcrystalline materials are filled with fibrous silica and dark materials or pores partly filled with silica spherules. Silica veins (sv) extend from the domains and across the cracks and vesicles (v) in glassy part. Pl=plagioclase. Bi=biotite.

質岩を挟むようになり、灰白色ガラス質岩に置き換わる (Figs. 2A, 2B and 2C). 灰白色ガラス質岩は、両者の境界付近にあって薄層あるいは層理に平行なレンズをなして暗灰色ガラス質岩と指交し、あるいは、その中に、暗灰色ガラス質岩を包み込んでいる (Figs. 3C, 3D and 3E). また、両者の境界付近には、暗灰色ガラス質岩から灰白色ガラス質岩へと連なる流理に直交もしくはやや斜交し、かつ流理に沿ってわずかに変位して褶曲する割れ目があって、それに沿って灰白色ガラス質岩が分布していることがある (Figs. 3C and 3E). 一方、暗灰色ガラス質岩中において灰白色ガラス質岩が流理に直交もしくはやや斜交して破断しているところでは、幅数 cm 以下のその割れ目の隙間を暗灰色ガラス質岩が埋めている例もある (Figs. 3C and 3D). 溶岩が灰白色ガラス質岩となっている上部では、角礫化し (Fig. 2B)、流動角礫岩となっている (Fig. 2A).

5. 勝澗山溶岩中の微小割れ目と二次鉱物

勝澗山溶岩には柱状節理や板状節理のほかに、真珠状割れ目あるいはこれに類する微小割れ目が発達している。そのうち、最も顕著な割れ目は、流理に直交して 2~6 mm 以下の間隔で並ぶ割れ目と、これに直交~斜交する割れ目 (Fig. 3B), あるいは、これから分岐し、様々な程度に湾曲した微細な割れ目である (Fig. 5). これらが組み合わさって切り出したガラス質岩は、平滑な平面~曲面で囲まれた多面体で (Figs. 5A, 5B and 5C), 中には球形に近いものもある (Figs. 4D, 4F and 5F).

先に指摘したように、微小割れ目の間隔は暗灰色ガラス質岩で 1 cm 前後、灰白色ガラス質岩で 1 mm 前後、多くは 0.1 mm 前後である (Figs. 3B and 5). 暗灰色ガラス質岩に比べて割れ目が密な灰白色ガラス質岩では、直交~斜交する二系統の割れ目の一点から派生して内側に湾曲してほかのいずれかの割れ目に達する割れ目が複数あって、それらが組み合わさって切り出した形の多くは、径数 1 mm 以下の真珠に近い球体もしくは楕円体を想起させる (Figs. 4F and 5F). ただし、真珠状割れ目もしくはこれに類する微小割れ目の内側には、面に直交する割れ目や、それに直交もしくは斜交する高次の微小割れ目が少なからず認められる (Fig. 5F).

これらの割れ目は、孔隙と接するところでは、そこから先には延びないことが多い。孔隙を挟んでその延長線上に延びることもあるが (Figs. 5C, 5D, 5E and 5F), これは、割れ目の面が孔隙を囲む領域にまで広がっているため、孔隙が引き延ばされた後に割れ目が生じたことを意味する。

灰白色ガラス質岩の中において黄褐色を呈する層 (暗

灰色ガラス質岩中の乳白色層) の二次鉱物は、隣接する灰白色ガラスまで置換して針状に成長して集合した球果もしくは層をなしている (Figs. 4D, 4F, 5E and 5F). また、黄褐色を呈する層の内部には、脈状もしくはアメーバ状に延びる領域があって、そこをシリカ鉱物 (おそらくクリストバライト) が埋めている (sv in Fig. 5F). このシリカ脈は周辺の黄褐色を呈する領域と共に湾曲しているところがあるが、一方で、その外側の真珠状に割れたガラスを割って延伸している。真珠状割れ目などの微小割れ目は、これら二次鉱物の集合体に達するところまでとどまり、あるいは、わずかながら横切っているところがある (Figs. 4D, 4F, 5E and 5F).

微小割れ目そのものには、明確に同定できる二次鉱物はほとんど認められない。しかし、直交ポラーラ下で観察すると、灰白色ガラス質岩中のガラスに限らず、暗灰色ガラス質岩中のガラスであっても、微小割れ目に沿ってシリカ鉱物と思われる微細な透明結晶が認められることがある。

6. 勝澗山溶岩の鉱物組成と化学組成

勝澗山溶岩は、色調に関係なく、そのほとんどがガラスである。斑晶の多くは長径 1~2 mm 以下の斜長石、石英、黒雲母の自形結晶で、これらの総量は数 vol.% 以下である。このほか、微量のジルコン、アパタイト、磁鉄鉱を伴う。ガラス内には隠微晶質結晶が認められ、孔隙には、ガラス壁面に沿って非常に細粒なシリカ鉱物が形成されている。孔隙内を埋め、ガラスを置換している二次鉱物は、X線粉末回折で確認したところ、主にクリストバライトで、わずかにトリディマイトを伴う。また、1例ではあるが、勝澗山山頂付近の採石場で採取した暗灰色ガラス質岩中の大きな孔隙からカリ長石を検出している。鏡下で認められる汚濁物質の鉱物相については、同定できていない。しかし、磁鉄鉱を部分的に置換している例があり、その赤褐色をおびた色調は、それが鉄の水酸化物である可能性を示唆する。

勝澗山溶岩中の暗灰色ガラス質岩と灰白色ガラス質岩の主要化学成分については、すでに鹿野ほか (2006) で報告している。同一試料について測定した微量成分と共にこれを Table 1 に示す。

主要化学成分は、XRF 分析によって求めた。測定試料は、110°C で乾燥させた試料 1 g に二硼酸・四硼酸リチウム ($\text{LiBO} \cdot \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 5 g を加え約 1200°C で融解して作成したガラスビード、測定装置は、秋田大学工学資源学部応用地球科学講座の RIGAKU 社製 SYS3070 である。ただし、 $\text{H}_2\text{O} (+)$ は、水素同位体測定等の真空ラインを用いて、以下の方法で定量した。まず、秤量した試料 (米

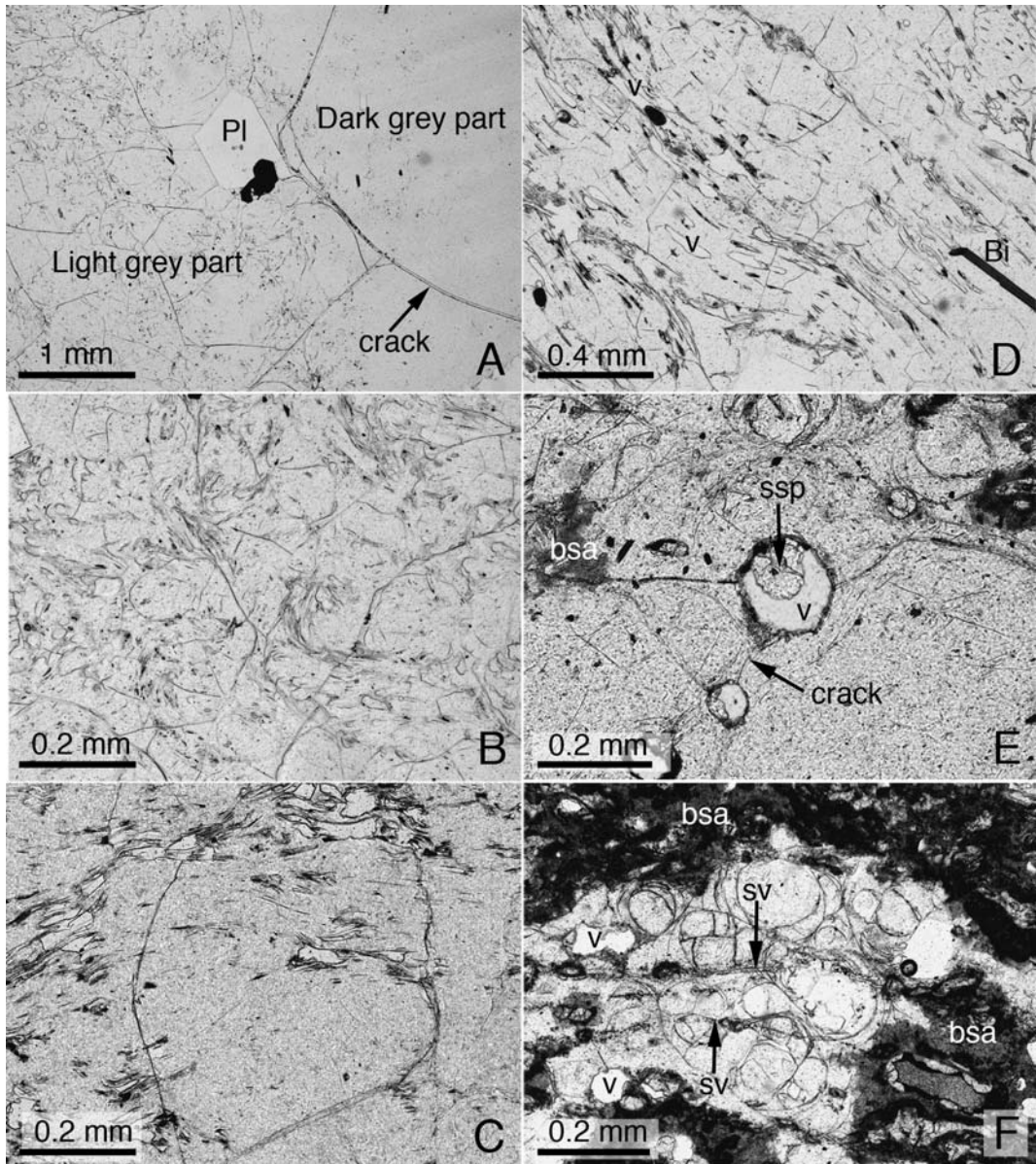


Fig. 5. Microscopic cracks and vesicles in Katsuma-Yama Lava, collected from the summit area of Mt. Katsuma Yama (A~D) and from the Horonai-Gawa caldera (E and F). A: Transition from dark grey glassy part to light grey glassy part showing difference in crack number density and in abundance of minute dusty particles (vesicles). B: Close-up of A, showing a light grey part with curved fibrous appearance of vesicles. C: Close-up of B showing elongate and enlarged vesicles and intersections of cracks and vesicles. D: Dark grey glassy part showing flow structures represented by vesicular and dense layers and minor yellow brown layers composed of aggregates of silica and dusty material. E: Light grey rock almost completely altered from dark grey rock. Brown aggregates of silica spherules and brownish dark materials (bsa) replace originally light grey layers and adjacent glassy part. Silica spherules (ssp) are also precipitated inside vesicles (v). F: Close-up of E showing veins (sv) that intervene in a brown layer and intersect a vesicle (v) lined with silica spherules. Silica (relatively light part) fills inner spaces of brown layer (bsa) and form veins (sv) extending across adjacent glassy perlitic domains. Pl=plagioclase. Bi=biotite.

粒大～粉末)を適量石英ガラス管の中に入れ，真空ラインに取り付けて排気する．次に，試料を700℃程度まで加熱し，試料から発生したガスを液体窒素寒剤で冷却したU字型トラップに捕集する．このとき，ガスにCuO炉(550℃)を通過させ，仮にH₂ガスが発生した場合でも，酸化されてH₂Oとして捕集できるようにした．700℃での脱ガスを終えた後は，試料を1000℃まで加熱・ガス捕集し，残ガスが真空ラインのバックグラウンドレベル(0.003 Torr/分～H₂Oとすれば試料含水量の約1/10000に相当)になるまで待つて脱ガスを完了する．次に，U字型トラップの液体窒素寒剤をドライアイス・アセトン寒剤に交換することで，捕集したガスからCO₂とSO₂を除去して純粋なH₂Oとした．さらに，これをCr炉(800℃)内でH₂へ還元した後，水銀テプラーポンプでガス量測定部に全てのH₂を集め，水銀柱による圧力差とガス量測定部の体積，温度(測定時の室温)からH₂のモル数を求め，これをH₂Oの重量に換算，測定試料の重量との関係から含水量を求めた．微量元素は秋田大学工学資源学部応用地球科学講座のICP-MSを用いて分析した．分析方法は佐藤・他(1999)による．

暗灰色ガラス質岩と灰白色ガラス質岩のいずれの試料でもSiO₂が75～76 wt.%，K₂Oが4.5 wt.%前後で，総アルカリ量が7～8 wt.%であり，微量成分についても両者に大きな違いは認められない．しかし，水については，暗灰色ガラス質岩で0.3～0.8 wt.%，灰白色ガラス質岩で0.7～2.1 wt.%と両者で異なる．また，鉄の総量T-Fe₂O₃についても暗灰色ガラス質岩で0.8～1 wt.%，灰白色ガラス質岩で0.6～0.8 wt.%と両者で異なる．水が最も少ない試料の各成分含有量で規格化した値を見てもこの傾向は変わらない(Table 2)．

7. ガラス中の水の存在状態と含有量

勝澗山溶岩の主たる構成物であるガラスについて，その中の水の存在状態と含有量を調べるために，薄片試料中のガラスについて赤外線吸収スペクトルを測定した．測定装置は，大阪市立大学理学部地球科学科のSHIMAZU社製顕微赤外分光装置で，赤外分光装置FT-IR-4200と赤外用顕微鏡IMS-1，MCT検出器を組み合わせている．測定には口径100μmの非偏光を用いた．分解能は2 cm⁻¹，積算回数は128～256回である．

波数4000～400 cm⁻¹の範囲で得られた赤外線吸収スペクトルを概観すると，3580 cm⁻¹付近と1830 cm⁻¹，1620 cm⁻¹付近に吸光度のピークが認められる(Fig. 6)．そのうち，1830 cm⁻¹付近のピークは，何に起因するか同定できていないが，2000 cm⁻¹より低波数側に出現するSi-OやAl-Oの伸縮振動や変角振動に起因するピーク

の1つと考えられる．3000～3800 cm⁻¹のピークはX-OH伸縮振動に，1630 cm⁻¹はH₂O変角振動に対応するとされており，それぞれのピークの高さ(吸光度)はH₂O分子とOHとを合わせた含有量とH₂O分子の含有量(以下，それぞれをH₂O_i，H₂O_mと表記する)に比例する(例えば，Yokoyama *et al.*, 2008)．実際に得られた赤外線吸収スペクトルを比較すると，3580 cm⁻¹付近と1630 cm⁻¹付近の吸光度は，ともに暗灰色ガラス質岩の試料に比べて灰白色ガラス質岩の試料で大きい(Fig. 6)．

Lambert-Beer則によれば，モル吸光係数 ϵ と，試料の厚さ d と密度 ρ ，その物質の吸光度 Abs が分かれば，対象とする分子の含有量 C は，1分子当たりの質量を a として，次の式から求めることができる．

$$C = a \cdot Abs / (\rho d) / \epsilon \quad (1)$$

そこで，3580 cm⁻¹と1630 cm⁻¹付近の吸光度と測定試料の厚さからH₂O_i，H₂O_mの含有量を求めた．3580 cm⁻¹におけるモル吸光係数は概ね67±7 L·mol⁻¹cm⁻¹の範囲内にあるとされており(Yokoyama *et al.*, 2008)，ここではこの値を用いた．また，1630 cm⁻¹付近の吸光度は，55±2 L·mol⁻¹cm⁻¹(Newman *et al.*, 1986)とした． a についてはYokoyama *et al.* (2008)と同じく18.02， ρ は2.346 g/cm³とした(Silver *et al.*, 1990)とした．試料の厚さは81～114μmである．

このようにして得られたH₂O_iの含有量は，暗灰色ガラス質岩の2つの試料04080804C'と03072622(YOK-1)で0.70と0.49 wt.%，灰白色ガラス質岩の2つの試料03081202.33(A-1)と04080804Aで1.54と1.49 wt.%である．また，H₂O_mの含有量は，暗灰色ガラス質岩で0.21と0.17 wt.%，灰白色ガラス質岩で1.01と1.40 wt.%である．したがって，H₂O_iからH₂O_mを差し引いて得られるOHの含有量は，暗灰色ガラス質岩で0.49と0.32 wt.%，灰白色ガラス質岩で0.53と0.09 wt.%となる(Fig. 7)．

試料03081202.33(A-1)と03072622(YOK-1)の粒状試料を水素同位体用の真空ラインを用いて測定したH₂O(+)は，赤外線吸収スペクトルから求めたH₂O_iと±0.2 wt.%の範囲内で一致しており，H₂O_mとともに，暗灰色ガラス質岩に比べて灰白色ガラス質岩が水に富むという化学分析の結果(Table 1)を支持する．一方，OHは，試料によって値に開きはあるが，系統的増減はなく，0.1～0.5 wt.%の範囲内に収まる(Fig. 7)．

8. 議 論

8-1 ガラスの変形と破断，水和のプロセス

暗灰色ガラス質岩と灰白色ガラス質岩の分布と両者の水含有量の違いに基づけば，より新鮮な勝澗山溶岩は暗

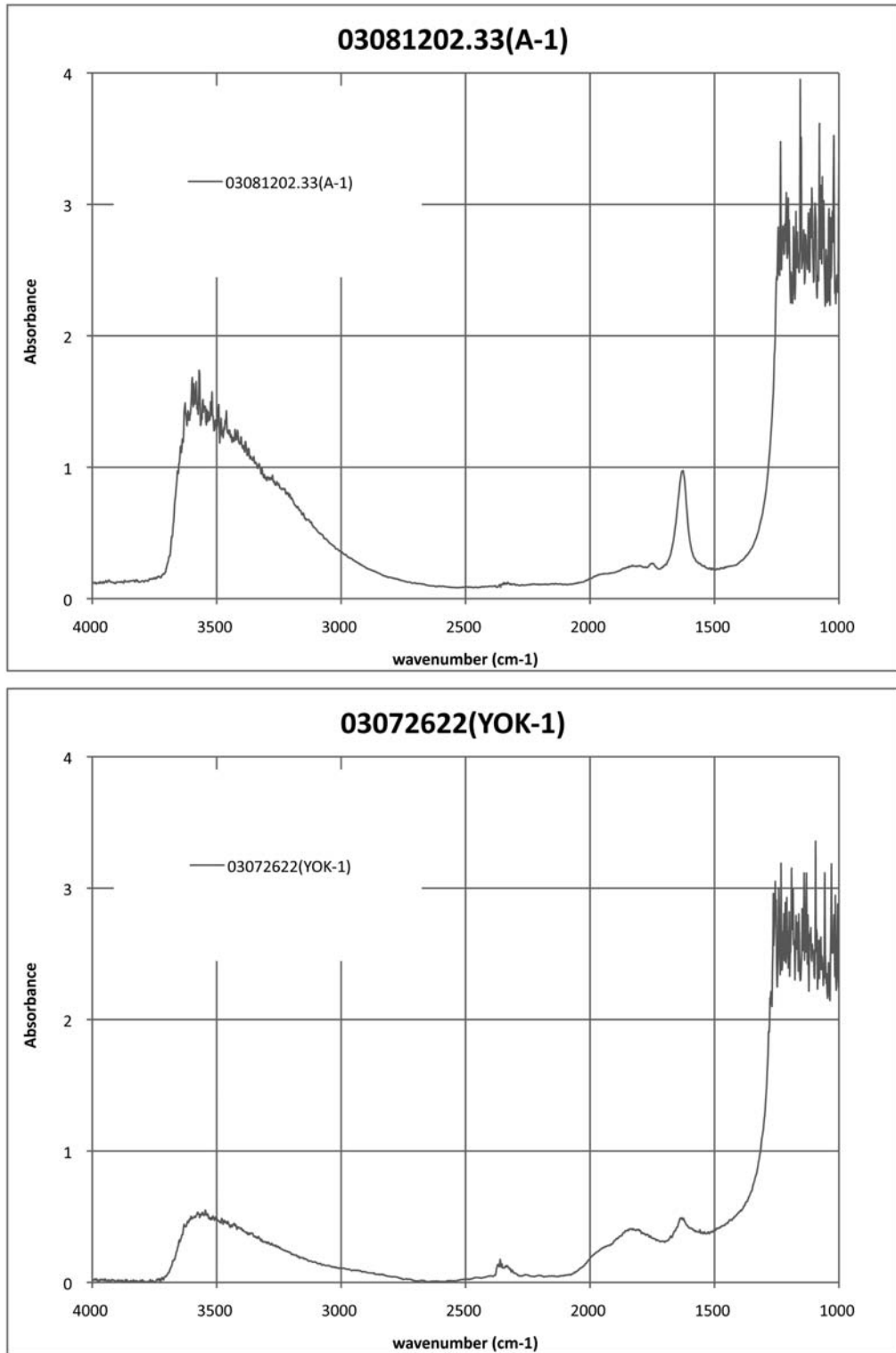


Fig. 6. FTIR spectra of light grey sample 03072622 (YOK-1) and dark grey sample 03081202.33 (A-1). These specimens are 110 and 116 mm thick, respectively.

Table 1. Chemical compositions of Katsuma-Yama Lava.

Rock type	Black part					Light grey part							
	Sample number	03072622 (YOK-1)	C-2	C-4	C-7	C-8	03081202 .33 (A-1)	C-1	C-3	C-6	C-9	C-10	03072913
Major components (wt%)*	SiO ₂	76.30	75.82	75.85	75.81	75.78	75.05	75.07	75.10	75.38	74.24	75.03	75.10
	TiO ₂	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10	0.09
	Al ₂ O ₃	13.21	13.22	13.17	13.37	13.38	13.57	13.44	13.33	13.49	13.57	13.39	13.18
	T-Fe ₂ O ₃	0.78	0.95	0.96	0.96	0.95	0.61	0.64	0.72	0.75	0.71	0.67	0.59
	MnO	0.10	0.106	0.108	0.11	0.106	0.10	0.10	0.122	0.104	0.109	0.102	0.098
	MgO	0.11	0.13	0.13	0.12	0.14	0.10	0.11	0.14	0.14	0.13	0.14	0.09
	CaO	0.88	0.84	0.84	0.86	0.87	0.85	0.86	0.87	0.89	0.85	0.90	0.86
	Na ₂ O	3.65	3.19	3.15	2.91	3.03	3.58	3.55	3.06	3.09	3.08	3.08	2.88
	K ₂ O	4.58	4.48	4.51	4.69	4.50	4.54	4.54	4.48	4.39	4.40	4.44	4.44
	P ₂ O ₅	0.02	0.017	0.017	0.02	0.017	0.02	0.02	0.016	0.016	0.017	0.014	0.017
	Total	99.71	98.84	98.82	98.93	98.86	98.52	98.43	97.93	98.34	97.20	97.86	97.34
	H ₂ O(+)**	0.7	0.5	0.4	0.3	0.3	1.6	2.1	1.6	0.7		2.4	
Minor components (ppm)**	Li	34.1	29.2	28.3	33.2	30.1	33.1	32.5	36.6	31.3	30.0	31.7	16.7
	Be	1.95	0.93	1.28	1.95	2.05	1.94	1.94	1.85	1.66	1.01	2.19	1.81
	Sc	2.73	3.22	n.d.	2.59	0.60	2.69	2.51	2.10	0.31	n.d.	1.44	2.82
	Cr	14.1			14.0		11.6	13.1					12.1
	Co	0.47	0.43	0.48	0.56	0.74	0.31	0.39	0.40	0.44	n.d.	0.89	0.53
	Cu	4.56	4.20	3.19	6.42	5.01	7.56	4.14	2.52	1.91	0.83	2.21	3.41
	Zn	22.1	21.3	23.1	21.9	21.9	20.7	22.1	23.5	20.8	20.1	23.6	22.7
	Ga	12.8	11.5	11.2	12.8	12.2	13.1	13.0	11.8	12.5	10.6	12.4	12.5
	Rb	206	212	197	226	204	183	231	199	196	199	189	212
	Sr	134	124	116	138	122	120	143	124	128	126	126	133
	Y	16.5	16.9	15.3	16.9	16.7	16.0	17.1	17.1	15.2	15.7	14.9	15.5
	Zr	50.9			68.9		52.1	59.2					49.8
	Nb	6.77			7.55		6.92	7.54					7.29
	Cs	12.8	13.3	13.0	13.3	12.8	12.7	13.1	12.8	12.8	12.3	13.3	12.7
	Ba	986	1034	1018	n.d.	1023	1109	n.d.	989.4	1011	1009	990.6	739.5
	La	23.6	23.9	21.9	28.1	22.9	24.0	25.9	26.0	22.1	21.8	21.3	24.2
	Ce	44.5	43.9	39.7	53.2	44.4	46.6	49.6	44.1	42.2	41.7	38.9	46.3
	Pr	4.43	4.60	4.42	5.23	4.81	4.50	4.93	4.86	4.27	3.72	4.59	4.65
	Nd	15.1	16.4	14.0	17.1	15.3	14.9	16.5	16.9	14.7	13.6	14.3	15.7
	Sm	2.78	3.09	2.60	2.94	3.05	2.69	2.95	3.24	2.83	2.22	3.10	2.77
	Eu	0.44	0.00	n.d.	0.46	0.03	0.41	0.48	0.08	0.04	n.d.	0.52	0.44
	Gd	3.04	3.33	2.19	3.67	2.64	3.13	3.53	3.25	2.37	2.15	2.97	3.30
	Tb	0.42	0.39	0.39	0.45	0.43	0.42	0.48	0.50	0.40	n.d.	0.89	0.41
	Dy	2.42	2.76	2.55	2.64	2.54	2.52	2.65	2.69	2.41	1.88	2.70	2.39
	Ho	0.53	0.52	0.50	0.54	0.60	0.54	0.57	0.61	0.53	n.d.	0.99	0.51
	Er	1.79	1.83	1.70	1.93	1.77	1.76	1.91	1.85	1.64	1.15	1.94	1.77
	Tm	0.29	0.29	0.23	0.26	0.33	0.27	0.31	0.33	0.25	n.d.	0.75	0.25
	Yb	2.12	2.34	1.95	2.16	1.98	2.13	2.24	2.25	1.96	1.56	2.40	2.03
Lu	0.35	0.38	0.26	0.34	0.37	0.34	0.37	0.42	0.38	n.d.	0.77	0.32	
Hf	1.72			2.30		1.86		2.11				1.88	
Ta				0.80			0.80					0.71	
Pb	6.00	7.35	7.13	6.99	6.48	6.35	7.14	6.14	7.09	5.56	7.43	6.51	
Bi	0.20			0.18		0.20	0.21					0.18	
Th	18.5	19.5	18.7	21.4	19.9	20.7	21.1	19.6	20.0	18.8	18.4	20.1	
U	5.10	5.42	5.27	5.42	5.40	5.04	5.47	5.37	5.12	4.08	5.39	4.90	

*: measured by a conventional XRF analysis

**: measured by a ICP-MS analysis

***: measured by stepwise condensation of the expelled gas by heating

T-Fe₂O₃: total amount of Fe₂O₃ and FeO as Fe₂O₃

n.d.: not detected

blank: not analysed

灰色ガラス質岩であり，これが水和することで灰白色ガラス質岩が生じている。勝澗山山頂付近では灰白色ガラス質岩が勝澗山溶岩の表層を占めて内部の暗灰色ガラス質岩に漸移しており，噴出源の勝澗山火口及び幌内川カルデラでは溶岩が水冷破碎して水合が全体に及んでいる。このようなことから，溶岩噴出時には勝澗山火口と幌内川カルデラに水があって，それが溶岩に浸透して水化したと考えられる。

当時の幌内川カルデラの水位は，現存する堆積物の最大標高 306 m 付近にあった可能性が高い。勝澗山火口か

ら流下した火砕堆積物はいたるところで塑性変形しており，その表層近くまで水に飽和していたはずである。勝澗山火口でも，炭質物を含む細粒堆積物が火砕堆積物とともに火口内を埋め，かつ，勝澗山溶岩によってそれらが荷重変形しており，少なくとも勝澗山溶岩噴出時に火口内の堆積物が水に飽和していたことは確かである。

露頭や鏡下での観察事実に基づいて，水合に至るまでに溶岩内で起こった事象を順に整理すると，次のようになる。

1) 気泡の形成

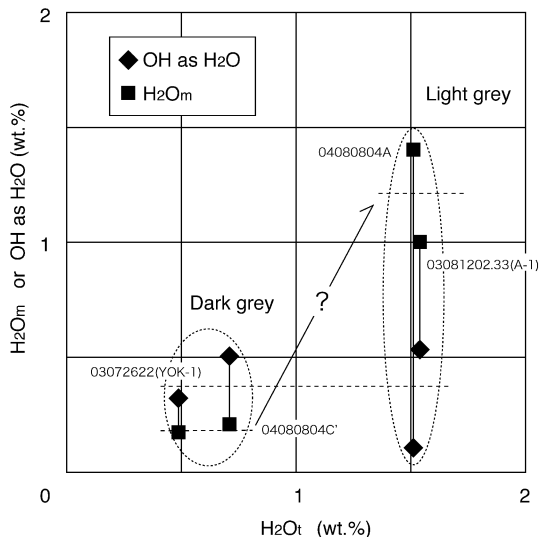


Fig. 7. Variations of molecule H₂O (H₂O_m) and OH group concentrations as H₂O_m vs total water (H₂O_t). Paired analytical values of H₂O and OH for samples 03072622, 040804C, 040804A and 03081202.33 are tied with a solid line, respectively. The arrow with a question mark shows the hydration trend.

- 2) 気泡と微結晶の集積による流理の形成
 - 3) 気泡の合体, 引き延ばしと破断
 - 4) 気泡内での二次鉱物(クリストバライトと鉄水酸化物)の晶出
 - 5) 二次鉱物の成長による乳白色層もしくは褐色を帯びた薄層)の形成
 - 6) ガラス/メルトの塑性変形による乳白色層の変形と破断
 - 7) 水との接触によるガラス/メルトの冷却, 収縮と破断(微小割れ目の形成)
 - 8) 微小割れ目に沿った溶岩内部への水蒸気の浸透と微小割れ目の伸展, 割れ目に沿ったガラスの水和
- 先に述べたように, 気泡や微結晶, 二次鉱物は, 流理のなす褶曲構造に参加しており, 微小割れ目は気泡や流理, 乳白色層, 流理のなす褶曲構造を横切っている. この点に着目すると, 1) から 6) まではガラス/メルトが塑性状態にあって流動しているときに, 7) と 8) はガラス/メルトが固化したときに起こった現象であると判断できる.

暗灰色ガラス質岩から灰白色ガラス質岩へ漸移するところでは, 灰白色ガラス質岩が破断した割れ目を周囲の暗灰色ガラス質岩が埋めている. このことは暗灰色ガラス部がそのガラス転移温度よりも高温で塑性変形可能な

状態にあったことを示している.しかし, 微小割れ目は, 灰白色ガラス質岩から暗灰色ガラス質岩へと連続しており, 灰白色ガラス質岩の割れ目に流入したガラス/メルトに灰白色ガラス質岩中の微小割れ目に浸透してきた水または水蒸気が接することでガラス転移温度以下まで冷却され破断したことが考えられる.

このようにして暗灰色ガラス質岩に生じた数 mm 間隔の割れ目は, 灰白色ガラス質岩との境界を越えたところで分岐し, 割れ目の数が増えて, 割れ目と割れ目の間隔も 1 mm 以下と狭くなる (Fig. 5A).

ガラス転移温度付近では, デボラ数 N_D (Deborah number), すなわち, メルトの構造緩和時間 τ (=粘性係数/弾性係数) と現象の起きる特徴的な時間 t (=変位/流速) との比 τ/t に応じて, 1 よりも小さければ, 溶岩は液体として, 大きければ固体として振る舞うと考えられる. したがって, 流速の変化に応じて流動と破断が相前後することになる.

後で述べるように, 水和前の温度が 700°C, 水和前の含水量が 0.3 wt% であれば流紋岩メルトの粘性率は 10^{10} Pa·s (例えば Hess and Dingwell, 1996), 弾性係数 10 GPa として, 緩和時間は 10^0 s, 溶岩変位を 0.1 m として流速が 10^{-1} m/s (360 m/hr) より大きければ $N_D > 1$ となり, 溶岩は固体と見なすことができる. この流速は, 流れながら繰り返し破断した雲仙火山普賢岳の 1991 年デイサイト溶岩の流速 0.2~3 m/hrs (須藤・他, 1993) よりも 2 桁大きい, 勝淵山溶岩の厚さが 1 桁程度大きい点を考慮すると, あり得ない大きさではない.

8-2 水和の開始温度

上述のように, ガラスの水和はガラス転移温度を通過してまもなく始まったと考えられる.

流紋岩など珩酸塩のメルト/ガラス中の水は主に H₂O_m として拡散するが, ガラス転移温度よりも高温側では, H₂O_mの一部が珩酸塩と結合して OH に変わる. H₂O_tが一定のとき, OH/H₂O_mはガラス転移温度よりも低温側では温度によらず一定で, 高温側では温度の上昇とともに大きくなる (Nowak and Behrens, 1995; Shen and Keppler, 1995; Zhang, 1999).

勝淵山溶岩のうち, 暗灰色ガラス質岩試料では水に換算した OH と H₂O_mとの量比 OH/H₂O_mは 2 前後で, 灰白色ガラス質岩では 0.5 と 0.1 となっている. 暗灰色ガラス質岩試料では, OH/H₂O_mが 1 を越えており, これがガラス転移温度で凍結された値を反映しているとすれば, 灰白色ガラスの 0.5~0.1 の OH/H₂O_mはガラス転移温度以下で外部から水が付加されて H₂O_mのみが付加された結果と解釈できる. 地表条件下で水和した流紋岩ガラスでも H₂O_tが 1.5~2 wt.% で, OH に比べて圧倒的に H₂O_m

Table 2. Chemical compositions, normalized with those of the sample of least water content in the analyses shown in Table 1.

Rock type Sample number	Black part				Light grey part						
	03072622 (YOK-1)	C-2	C-4	C-8	03081202. 33 (A-1)	C-1	C-3	C-6	C-9	C-10	03072913
SiO ₂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TiO ₂	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
T-Fe ₂ O ₃	0.8	1.0	1.0	1.0	0.6	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.6
MnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0	0.9
MgO	0.9	1.1	1.1	1.2	0.9	1.0	1.2	1.2	1.1	1.2	0.8
CaO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0
Na ₂ O	1.3	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0
K ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
P ₂ O ₅	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	0.8	1.0

が多い（例えば，Yokoyama *et al.*, 2008）。

なお，灰白色ガラス質岩の1試料では，この値が0.1となっており，格段に小さい。その原因の1つとして測定試料の厚さが考えられる。この試料は他の試料と同程度の厚さではあるが，孔隙と微小割れ目を埋める汚濁物質が多いという，他の試料にはない特徴が認められ，そのために吸光度の補正が適切に行われていない可能性が考えられる。

珪酸塩メルトのガラス転移温度 T_g (°C) は，組成が一定であれば，主に水の含有量 W (wt.%) によって変化し，その圧力依存性は小さい（例えば，Del Gaudio *et al.*, 2007）。勝澗山溶岩の組成に近い日本産の流紋岩 (SiO₂ = 75~77 wt.%) の場合， $W=1$ wt.% までは，次式から求めることができる (Taniguchi, 1981)。

$$T_g = 778 - 223 \cdot W \quad (2)$$

したがって，勝澗山溶岩暗灰色ガラス質岩の含水量の最小値 0.3 wt.% (Table 1) から推定される勝澗山溶岩のガラス転移温度は，およそ 700°C となる。ちなみに，石英とアルバイト，カリ長石の三成分に水を加えた疑似花崗岩メルトのガラス転移温度と含水量との関係 (Dingwell, 1998) にもとづく経験式 (Arbaret *et al.*, 2007) から与えられるガラス転移温度は，含水量 0.3 wt.% で 613°C となり，(2) 式からの見積もりと矛盾しない。

8-3 微小割れ目の形成条件

溶岩の柱状節理の間隔は，冷却速度が大きければ狭くなり（例えば，Grossenbacher and McDuffie, 1995; Toramaru and Matsumoto, 2004），温度勾配が大きければ，冷却面から内部へと段階的に進行する割れ目の長さも短くなる（例えば，Grossenbacher and McDuffie, 1995）。また，溶岩が水と接して急速に冷却された場合は，水冷破碎溶岩のように冷却面に直交する割れ目が多数形成され，ときには mm 規模の破片となる。勝澗山溶岩の場合は，それほど破碎が進んでいるわけではないが，溶岩表面に直交す

る方向に 10~0.1 mm の間隔で割れ目が生じている。この細かな割れ目は，溶岩の表面が水と接することで冷却と破断が始まり，その結果生じた割れ目に水（もしくは水蒸気）が浸透することで冷却と破断が加速度的に進行しただけでなく，水和に伴ってガラスが膨張することで，さらに微小割れ目の数密度が大きくなったと考えられる。

冷却収縮にともなって発生する応力 σ は，線膨張率 α と，温度差 ΔT ，ヤング率 E ，ポアソン比 γ との関係式で与えられる。

$$\sigma = \alpha \cdot \Delta T \cdot E / (1 - \gamma) \quad (3)$$

勝澗山溶岩が冷却収縮して破断するには，非封圧下での岩石の一般的な引張強度 (<35~45 MPa; Lockner, 1995) を越えるほどの温度差があれば良い。

ここで，流紋岩ガラスについて， $\alpha \sim 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ (Ericksson *et al.*, 1975)， $E \sim 50$ GPa (Meister *et al.*, 1980; Malfait *et al.*, 2011)， $\gamma \sim 0.2$ (Meister *et al.*, 1980; Malfait *et al.*, 2011)， $\sigma \sim 20$ MPa とすると，これが破断に至る温度差は $\Delta T > 30^{\circ}\text{C}$ となる。この計算に用いた値はいずれも常温常圧付近で得られたものである。 E については 73 GPa (Meister *et al.*, 1980) の測定値と，体積弾性率 (bulk modulus $K = E/3 [1 - 2\gamma]$) の測定値と γ (~ 0.2) から換算した 21 GPa (Malfait *et al.*, 2011) の計算値があり，ここではほぼ中間の値を採った。後者の値は，水の含有量にかかわらずほぼ一定である (Malfait *et al.*, 2011)。岩石の降伏強度については，Lockner (1995) によれば，非封圧下での岩石の一般的な引張強度は 35 MPa 以下とされているので，この点を考慮して 20 MPa とした。このように大まかな物性値に基づいてはいるが，得られた計算結果は，溶岩が弾性体として振る舞う温度領域に入れば，わずかな温度差で破断する可能性を示している。特に溶岩の表面付近では，水と接すると同時に温度が半分程度まで低下するので，その間に破断が急速に進行する可能性は高い。

一方、黒曜石（流紋岩ガラス）は、含水量に応じて膨張して密度が小さくなることが知られている (Silver *et al.*, 1990; Richet *et al.*, 2000). これは、水和が進行するにつれてガラスが取り込んだ水の量に比例して膨張し、水和したガラスに歪みが生じて微小割れ目が生ずる可能性を示唆する (Davis and McPhie, 1996). Anovitz *et al.* (2008) は、水和した流紋岩ガラスの薄片を鏡下で観察し、そのレターデーションの波長と薄片の厚さに基づいて、水和によって生ずる応力を 182~455 MPa と見積もった。

Silver *et al.* (1990) のデータによれば、暗灰色ガラス質岩の水含有量の最小値 0.3 wt.% と灰白色ガラス質岩の水含有量の最大値 2.4 wt.% の岩石密度は 2.346 g/cm³ と 2.320 g/cm³ である。差 2.1 wt.% の分だけ水和した場合、密度は 0.026 g/cm³ だけ小さくなり、もとの状態から単位体積当たり 0.0112 だけ体積が膨張したことになる。その線膨張量は単位長さ当たり 0.0037 で、熱応力の計算に用いた (3) 式の $\alpha \cdot \Delta T$ に相当する。そこで、熱応力の計算と同じく、 $E \sim 50$ GPa, $\gamma \sim 0.2$ として、この膨張量を (3) 式に代入して水和によって発生する応力を求めると $\sigma \sim 230$ MPa が得られる。この応力は、冷却収縮によって発生する応力 (~ 20 MPa) よりも 1 桁大きく、Anovitz *et al.* (2008) の推定した水和に起因する応力 (182~455 MPa) とも整合的である。水和による歪み応力は、非封圧下での岩石の一般的な引張強度のみならず、圧縮強度 (< 300~450 MPa; Lockner, 1995) をも越える可能性がある。

以上、要するに、勝淵山溶岩の微小割れ目は、転移温度通過後に冷却する過程で蓄積した収縮歪みによって生じ、引き続き水和が始まると、膨張歪みが収縮歪みを上回ることにより微小な割れ目が生ずると考えられる。ただし、水和がほとんど進んでいない暗灰色ガラス質岩でも、直交~斜交する二系統の割れ目で囲まれた領域の内側に、それらの割れ目に内接する湾曲した割れ目が複数生じて、ガラスを真珠状に切り出していること、そして、その割れ目に直交して内側にも割れ目が生じている例があることに注意する必要がある。幌内川上流白水沢の“ガラス砂” (Fig. 3D) は、溶岩が急速に冷やされ真珠状に砂粒大まで細かく破碎されているにもかかわらず、水和は粒子の内部までは及んでいない。真珠状割れ目もしくはこれに類する割れ目は水和によって生ずるだけでなく、熱収縮過程でも生ずる。

8-4 割れ目の形成と水和に要する時間

ガラス中への水の移動様式として考えられるのは、割れ目への水の浸透とガラス中への水の拡散である。割れ目が大きく開口していれば、水は重力によって直ちに流

入し、微小であれば毛细管現象で浸透する。ガラス中での水の拡散は、これらに比べてきわめて遅い。したがって、水和速度は、ガラス中での水の拡散によって規制される。

ガラスの水和速度は水がガラス表面から内部まで拡散した距離（水和層の厚さ）で与えることができる。ここでガラス表面での水の含有量を C_s 、水和する前のガラスの水の量を C_0 、ガラス表面からの距離 x における水の含有量を C 、ガラス中での水の拡散係数を D 、時間を t とすると、 C は次式で与えられる（例えば、Yokoyama *et al.*, 2008）。

$$(C - C_0) / (C_s - C_0) = \operatorname{erfc}[x / (2D^{1/2}t^{1/2})] \quad (4)$$

勝淵山溶岩の場合、灰白色ガラス質岩の水含有量の最大値は 2.4 wt.%、暗灰色ガラス質岩の水含有量の最小値は 0.3 wt.% なので、 $C_s = 2.4$ 、 $C_0 = 0.3$ とするのがもっともらしい。

拡散係数については、先の議論に基づいて、勝淵山溶岩がガラス転移温度 (700°C) を過ぎたところで水和が始まったとすると、高温領域での推定値が必要である。Zhang and Behrens (2000) によれば、高温の流紋岩メルト / ガラス中での H₂O₁ の拡散係数 D_{H_2O} は、H₂O₁ や温度に依存しており、H₂O₁ = 0.3~3 wt.%、 $T = 700^\circ\text{C}$ 、0.1 MPa (1 atm) で 0.3~1.5 mm²/s となる。厚さ 100 m の勝淵山溶岩全体を上面と下面から水が拡散して $C = 2$ wt.% (灰白質ガラス岩含水量の範囲のおおよその中間値) まで水和するのに要する時間を計算すると、700, 600, 400°C でおよそ 3·10⁷年、9·10⁷年、4·10⁹年となる。この計算では、それぞれの温度での水の含有量 2 wt.% における H₂O₁ の拡散係数を Zhang and Behrens (2000) の近似式から求めた。水蒸気圧が高い場合も拡散係数が大きくなる (Miyagi *et al.*, 1997)。しかし、厚さ 100 m、密度 2.4·10³ kg/m³ の溶岩底部の荷重圧は 2.4 MPa にすぎないので考慮していない。

一方、温度 T_0 、厚さの $2a$ の平板状溶岩メルトが温度 0°C の水と接して熱伝導のみで冷却する場合、固結した溶岩とメルトの熱拡散率を k とすると、溶岩中立面からの距離 x における温度 T は次式で与えられる (Jaeger, 1968)。

$$T/T_0 = 1/2 \left\{ \operatorname{erfc}[(\xi + 1)/(2\tau^{1/2})] - \operatorname{erfc}[(\xi - 1)/(2\tau^{1/2})] \right\} \quad (5)$$

ただし、 $\xi = x/a$ 、 $\tau = kt/a^2$ 。

ここで、 k を Little Glass Mountain obsidian と同程度 (800°C で $k = 10^{-6}$ m²/s、600~100°C で $k = 0.6 \cdot 10^{-6} \sim 0.8 \cdot 10^{-6}$ m²/s; Bagdassarov and Dingwell, 1994)、すなわ

ち、 $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ とし、溶岩の厚さを100mとする。このとき、溶岩の表面温度は、計算の前提に従えば、水と接触すると同時に溶岩の温度の1/2、すなわち400°Cとなり、この温度に約4年間とどまった後に穏やかに低下する。また、溶岩中立面が $T_0=800^\circ\text{C}$ から $T=400^\circ\text{C}$ まで冷えるのに要する時間は174年となる。これは800~400°Cの温度で水が溶岩表面から中心まで拡散するのに要する時間($3 \cdot 10^7 \sim 4 \cdot 10^9$ 年)とは比較にならないほど短く、したがって、水が溶岩表面から拡散するだけでは、溶岩が固結するまでの間に水相が完了することはない。

ここで注目されるのが灰白色ガラス質岩中の微細な孔隙と冷却節理である。孔隙は、様々な程度に塑性変形していて、真珠岩様割れ目に切られており、溶岩が流動している最中に形成されたことは確かである。せん断変形の大きな溶岩の表面では、溶岩が不均等に引き延ばされて局部的に引きはがされると、引きはがされた面とその周囲で減圧して発泡し、孔隙が形成される。また、変形が進んだ孔隙は隣り合う孔隙との隔壁が破断されて連結する。このようにして孔隙を通路として水蒸気が溶岩内に浸透し、内壁からガラス内部へ拡散した可能性が考えられる。

側方に連なる孔隙と孔隙との間隔は孔隙が密集しているところで10mm以下である。冷却と破断によって生じたと考えられる微小割れ目の間隔は暗灰色ガラスで10mm前後、灰白色ガラスで1mm前後もしくはそれ以下で、多くは0.1mm前後である。溶岩がガラス転移温度以下になると同時に割れ目が生じて水相が始まって、さらに細かな割れ目が生じるとして、割れ目の間隔を1mmとし、割れ目の両側から内部0.5mmの距離を水が拡散して流紋岩ガラスが含水量2wt.%になるまで水相するのに要する時間を先に述べた拡散係数を用いて求めると、400°Cで、140日となる。これは溶岩の表面温度が400°Cを維持する時間4年より短く、したがって、溶岩の中心が400°Cまで冷えるであろう174年の間に溶岩全体が水相することが期待できる。

8-5 水相の経路

灰白色ガラス質岩の分布から推して、水相に要する水は、幌内川カルデラと勝澗山火山口から供給されたと考えられる。勝澗山山頂(標高427m)と幌内川カルデラにおいて最も低位置にあってカルデラ内の堆積物に貫入している溶岩の基底面(標高110m)との標高差は最大で約320mある。また、カルデラ内の勝澗山溶岩の上には標高300mまで勝澗山火山口からカルデラ湖に流下して水に飽和した火砕堆積物が累重しており、したがって、水蒸気のもととなる水は、勝澗山山頂付近における勝澗山溶岩の底部近傍まで存在していた可能性は高い。溶岩と

の接触面で発生した水蒸気には、その場の静水圧が加わるので、溶岩の表層から内部へ、さらには溶岩内部を勝澗山山頂方向へと浸透することで溶岩を冷却するとともに、ガラスを水和したと考えることは可能である。

このような状況に置かれた溶岩の場合、浸透した水蒸気に溶岩などの荷重が加わることで、気孔中にあった水蒸気がガラスに再吸収される可能性も考えられる。高温の火砕堆積物では、その中にトラップされた水蒸気に堆積物の荷重が加わることで火砕片が自ら放出した水蒸気を再吸収することが報告されている(Kano *et al.*, 1997; Sparks *et al.*, 1999)。幌内川カルデラ内には、勝澗山山頂(標高427m)と幌内川カルデラにおいて最も低位置にあって古カルデラ内の堆積物に貫入している溶岩の基底面(標高110m)との最大標高差に相当する溶岩自身の荷重と、溶岩上面から標高300mまで累重している火砕堆積物の荷重が溶岩内の気泡に閉じ込められた水蒸気に加わる場合、その圧力は、溶岩の密度を $2.4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、水に飽和した堆積物の密度を $1.8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ (戸賀軽石の湿潤密度: 狐崎ほか, 2002)とすると、約13MPaに達する。しかし、高温高圧下における実験結果(Yamashita, 1999)から外挿して得られる流紋岩メルトの13MPa付近での飽和含水量は1wt.%またはそれ以下であり、この程度の圧力で水蒸気が再吸収されるかどうかについては、なお検討が必要である。

9. 二次鉱物の形成

勝澗山溶岩の暗灰色ガラス質岩中の灰白色ガラス質岩がなす縞では、孔隙の中に微細なクリストバライトあるいはトリディマイトなどが晶出している。また、下流、あるいは溶岩の上面に向かうにつれて、これらシリカ鉱物が褐色を帯びた球果や縞をなし、あるいは孔隙の内壁に沈殿して内部を埋め、さらには孔隙周辺のガラスを置換している。このようなシリカ鉱物は、自ら析出した水蒸気、または溶岩内に浸透した水蒸気にガラス中のシリカなどが溶解し温度低下と共に沈殿することで形成されたと考えられる。

ガラスと反応した水が水蒸気であったかどうかを考察するには、まず、外来水と接する溶岩の界面温度 T_i を見積もる必要がある。これは次式で与えられる(Fauske, 1973)。

$$T_i = \{T_l(\rho_l c_l k_l)^{1/2} + T_w(\rho_w c_w k_w)^{1/2}\} / \{(\rho_l c_l k_l)^{1/2} + (\rho_w c_w k_w)^{1/2}\} \quad (6)$$

ただし、 k =熱伝導率、 ρ =密度、 c =比熱。添え字の l と w は溶岩と水を表す。溶岩の冷却時間を見積もる際は溶岩と水の熱拡散率を同じとし界面の初期温度を

400°Cと仮定したが、もう少し詳しく検討するために、ここで、流紋岩の代表的な値（たとえば、谷口，1996）を採って、溶岩の密度 $\rho_l = 2.4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、水の密度 $\rho_w = 1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、溶岩の比熱 $c_l = 1.2 \cdot 10^3 \text{ J/kgK}$ 、水の比熱 $c_w = 4.2 \cdot 10^3 \text{ J/kgK}$ 、溶岩の熱伝導率 $k_l = 1.2 \text{ W/mK}$ 、水の熱伝導率 $k_w = 0.61 \text{ W/mK}$ とし、溶岩の温度を 673~1073°K (400~800°C)、外来水の温度を 273°K (0°C) として (6) 式を用いて計算すると、界面温度は 488~703°K (= 215~430°C) となる。一方、勝澗山付近の溶岩表面は大気圧下 (0.1 MPa)、厚さ 100 m、溶岩の密度 $2.4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ の底面は 2.5 MPa の圧力下にあるので、それぞれの圧力における水の沸点は 100°C と 221°C となる。両者を比較すると、ガラス転移温度の下限付近にある溶岩の界面温度は、底面付近を除けば、これらの温度よりも高く、したがって、溶岩表面で水蒸気が常に発生していて、これが溶岩内部へと浸透した可能性が高い。

しかし、勝澗山溶岩の微小割れ目の中には、ほとんどシリカ鉱物が沈殿していない。これは、シリカがガラスから水蒸気に溶出する速度よりも水蒸気の移動速度が大きく、シリカ濃度がクリストバライトもしくはほかのシリカ鉱物と平衡に達する前に水蒸気が溶岩の外部へ散逸したことを示唆する。

シリカと共に沈殿している汚濁物質はおそらく水酸化鉄であろう。ガラスや磁鉄鉱から高温水蒸気に溶出した鉄は、溶岩の温度が低下するにつれて孔隙や割れ目にクリストバライトとともに沈殿し、鉄の一部は水酸化鉄として灰白色岩を縞状に褐色に汚染したと考えられる。磁鉄鉱の水に対する溶解度は高温であるほど大きく (Chou and Eugster, 1977; Tremaine and LeBlanc, 1980)、ガラスも高温ほど水に溶解しやすい。真珠状割れ目もしくはこれに類する微小割れ目が生じた後もシリカ鉱物が沈殿しているところがあるが、産状から推して、これは、割れ目がシールされて出口を失った流体から沈殿したと考えられる。

10. まとめ

本論文では勝澗山溶岩の産状と化学組成について記載するとともに、それぞれの持つ意味について考察し、以下の結論を得た。

- 1) 勝澗山溶岩は、溶岩全体がある程度水和し、パーライトに特徴的な真珠状割れ目を生じている。
- 2) 水和と割れ目は表面に近いほど、また、溶岩噴出口と幌内川カルデラ内に向かうほど顕著である。
- 3) 勝澗山溶岩は、噴出口と幌内川カルデラ内の水と接触した結果、そこで発生した水蒸気が溶岩の微細な気孔や割れ目を伝って浸透することで、溶岩全体が冷却して

微小割れ目が形成された。

- 4) また、その割れ目に水蒸気が浸透することで、溶岩が水和され、さらに微小な割れ目が形成された。

- 5) 微小割れ目が形成され、水和が進行した温度は、流紋岩ガラスの転移温度より低く、おそらく 700~400°C と推定される。

謝 辞

太平洋セメント(株)には勝澗山採石場及び周辺地域の社有地内での調査と本稿の公表を許可していただいた。また、同社の渡邊禎三氏には現地で調査を支援していただいた。本稿をまとめるにあたっては、秋田大学の水田敏夫教授、山元正継准教授、大口健志名誉教授、松葉谷治名誉教授及び産業総合技術研究所の宮城磯治博士の助言を得た。FT-IR 測定に際しては、大阪市立大学の相川信之名誉教授および三好直也博士にご協力いただいた。本稿は東北大学の谷口宏充名誉教授と奥村 聡博士の査読、並びに山下 茂編集委員のコメントによって大幅に改善された。以上の方々に感謝の意を表します。

引用文献

- Anovitz, L.M., Cole, D.R. and Fayek, M. (2008) Mechanisms of rhyolitic glass hydration below the glass transition. *Am. Mineral.*, **93**, 1166-1178.
- Arbaret, L., Bystricky, M. and Champallier, R. (2007) Microstructures and rheology of hydrous synthetic magmatic suspensions deformed in torsion at high pressure. *J. Geophys. Res.*, **112**, B10208, 1-24. DOI: 10.1029/2006JB004856.
- Bagdassarov, N. and Dingwell, D. B. (1994) Thermal properties of vesicular rhyolite. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **60**, 179-191.
- Baxter, P.J., Bonadonna, C., Dupree, R., Hards, V.L., Kohn, S.C., Murphy, M.D., Nichols, A., Nicholson, R.A., Norton, G., Searl, A., Sparks, R.S.J. and Vickers, B.P. (1999) Cristobalite in volcanic ash of the Soufriere Hills volcano, Montserrat, British West Indies. *Science*, **283**, 1142-1145.
- Cas, RAF. and Wright, JV. (1987) **Volcanic Successions -Modern and Ancient-**. Allen & Unwin, London, p.528.
- Chou, I-M. and Eugster, H.P. (1977) Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions. *Am. J. Sci.*, **277**, 1296-1314.
- Davis, B.K. and McPhie, J. (1996) Spherulites, quench fractures and relict perlite in a Late Devonian rhyolite dyke, Queensland, Australia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **71**, 1-11.
- Del Gaudio, P., Behrens, H. and Deubene, J. (2007) Viscosity and glass transition temperature of hydrous float glass. *J. Non-Crystalline Solids*, **353**, 223-236.
- Dingwell, D.B. (1998) The glass transition in hydrous granitic melts. *Phys. Earth Planet. Interior*, **107**, 1-8.
- Dingwell, D.B. and Webb, S.L. (1989) Structural relaxation in

- silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes. *Phys. Chem. Mineral.*, **16**, 508–516.
- Dove, P.M. and Rimstidt, J.D. (1994) Silica-water interactions. In Heaney, P.J., Prewitt, C.T. and Gibbs, G.V. (eds.) *Silica. Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications. Reviews in Mineralogy*, **29**, Mineral. Soc. Am., 259–308.
- Ericksson, J.E., Nakashima, A. and Mackenzie, J.D. (1975) Chemical and physical properties of obsidian: A naturally occurring glass. *J. Non-crystalline Solids*, **17**, 129–142.
- Fauske, H.K. (1973) On the mechanism of uranium dioxide-sodium explosive interactions. *Nuclear. Sci. and Engineer.*, **51**, 95–101.
- Friedman, I. (1968) Hydration rind dates rhyolite flows. *Science*, **159**, 878.
- Friedman, I. and Long, W. (1976) Hydration rate of obsidian. *Science*, **191**, 347–352.
- Friedman, I. and Smith, R.L. (1958) The deuterium content of water in some volcanic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **15**, 218–228.
- Friedman, I., Smith, R.L. and Long, W.D. (1966) Hydration of natural glass and formation of perlite. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **77**, 323–328.
- Girdano G., Russell, J. K., and Dingwell, D. B. (2008) Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **271**, 123–134.
- Grossenbacher, K.J. and McDuffie, S.M. (1995) Conductive cooling of lava: columnar joint diameter and stria with as function of cooling rate and thermal gradient. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **69**, 95–103.
- Hess, K.-U. and Dingwell, D. B. (1996) Viscosities of hydrous leucogranitic melts: a non-arrhenian model. *Amer. Mineral.*, **81**, 1297–1300.
- Jaeger, J. C. (1968) Cooling and solidification of igneous rocks, in H.H. Hess and A.Poldervart (eds.), *Basalts*, **2**, 503–536, Wiley, New York.
- Kano, K., Matsuura, H. and Yamauchi, S. (1997) Miocene rhyolitic welded tuff infilling a funnel-shaped eruption conduit Shiotani, southeast of Matsue, SW Japan. *Bull. Volcanol.*, **59**, 125–135.
- Kano, K., Orton, G.J. and Kano, T. (1994) A hot Miocene subaqueous scoria-flow deposit in the Shimane Peninsula, SW Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **60**, 1–14.
- 鹿野和彦・吉村洋平・石山大三・Geoffrey J. Orton・大口健志 (2006) 北海道奥尻島勝瀾山の噴出物と構造. *火山*, **51**, 211–229.
- 狐崎長琅・井上雅裕・中村直文 (2002) 重力探査からみた男鹿半島戸賀湾付近の地下構造. *火山*, **47**, 397–410.
- Lanford, W.A. (1977) Glass hydration: a method of dating glass objects. *Science*, **196**, 975–976.
- Lockner, D.A. (1995) Rock failure. In T.J. Ahrens (ed.), *Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants. AGU Reference Shelf*, **3**, 127–147.
- Malfait, W.J., Sanchez-Valle, C., Ardia, P., Medard, E. and Lerch, P. (2011) Compositional dependent compressibility of dissolved water in silicate glasses. *Am. Mineral.*, **96**, 1402–1409.
- Marshall, R.R. (1961) Devitrification of natural glass. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **57**, 1208–1216.
- Meister, R., Robertson, E. C., Were, R. W. and Raspet, R. (1980) Elastic moduli of rock glasses under pressure to 8 kilobars and geophysical implications. *J. Geophys. Res.*, **85**, 6461–6470.
- Miyagi, I., Yurimoto, H. and Takahashi, E. (1997) Water solubility in albite-orthoclase join and JR-1 rhyolite melts at 1000°C and 500 to 2000 bars, determined by micro-analysis with SIMS. *Geochem. J.*, **31**, 57–61.
- Newman, S., Stolper E. M. and Epstein S. (1986) Measurement of water in rhyolitic glasses: calibration of an infrared spectroscopic technique. *Am. Mineral.*, **71**, 1527–1541.
- Nowak, M. and Behrens, H. (1995) The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3445–3450.
- Reich, M., Zúñiga, A., Amigo, A., Vargas, G., Morata, D., Palacios, C., Parada, M.A. and Garreaud, R.D. (2009) Formation of cristobalite nanofibers during explosive volcanic eruptions. *J. Geol.*, **37**, 435–438.
- Richet, P., Whittington, A., Holtz, F., Behrens, H., Ohlhorst, H. and Wilke, M. (2000) Water and the density of silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **138**, 337–347.
- Ross, C.S. and Smith, R.L. (1955) Water and other volatiles in volcanic glasses. *Am. Mineral.*, **40**, 1071–1087.
- 佐藤比奈子・石山大三・水田敏夫・石川洋平 (1999) プラズマイオン源質量分析法 (ICP-MS 法) による岩石試料および熱水試料の希土類元素分析. 秋田大学工学資源学部研究報告, **20**, 1–8.
- Shen, A. and Keppeler, H. (1995) Infrared spectroscopy of hydrous silicate melts to 1000°C and 10 kbar: Direct observation of H₂O speciation in a diamond-anvil cell. *Amer. Mineral.*, **80**, 1335–1338.
- Silver, L. A., Ihinger, P. D. and Stolper, E. (1990) The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 142–162.
- Sparks, R.S.J., Tait, S.R. and Yanev, Y. (1999) Dense welding caused by volatile resorption. *J. Geol. Soc., London*, **156**, 217–225; DOI: 10.1144/gsjgs.156.2.0217.
- 須藤 茂・阪口圭一・渡辺和明・斎藤 英・川辺禎久・風早康平・宝田晋治・曾屋龍典 (1993) 雲仙火山 1991 年溶岩の流動過程と粘性. 地質調査月報, **44**, 609–629.
- 谷口宏充 (1996) 高温流紋岩質溶岩流—水接触型マグマ水蒸気爆発の発生機構. 地質学論集, **46**, 149–162.
- Taniguchi, H. (1981) Effects of water on the glass transformation temperature of rhyolitic rock melt. *J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **76**, 49–57.
- Toramaru, A. and Matsumoto, T. (2004) Columnar joint morphology and cooling rate: A starch-water mixture experiment. *J. Geophys. Res.*, **109**, B02205, doi: 10.1029/2003JB002686.
- Tremaine, P.R. and LeBlanc, J.C. (1980) The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe²⁺ in water to 300°C. *J. Solution Chem.*, **9**, 415–442.
- Tuffen, H. and Castro, J.M. (2008) The emplacement of an

- obsidian dyke through thin ice Hrafninnuhryggur, Krafla Iceland. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **185**, 352-366.
- Webb, S. (1992) Low-frequency shear and structural relaxation in rhyolite melt. *Phys. Chem. Minerals*, **19**, 240-245.
- Yamagishi, H. and Goto, Y. (1992) Cooling joints of subaqueous rhyolite lavas at Kuroiwa, Yakumo, southern Hokkaido. *Bull. Volc. Soc. Japan*, **37**, 205-207.
- Yamashita, S. (1999) Experimental study of the effect of temperature on water solubility in natural rhyolite melt to 100 MPa. *J. Petrol.*, **40**, 1497-1507.
- Yokoyama, T., Okumura, S. and Nakashima, S. (2008) Hydration of rhyolitic glass during weathering as characterized by IR microspectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 117-125.
- Zhang, Y. (1999) H₂O in rhyolitic glasses and melts: measurement, speciation, solubility, and diffusion. *Rev. Geophys.*, **37**, 493-516.
- Zhang Y. and Behrens H. (2000) H₂O diffusion in rhyolitic melts and glasses. *Chem. Geol.*, **169**, 243-262.

(編集担当 山下 茂)