

堆積岩からの自然由来有害元素の溶出に対する風化の影響  
The effects of weathering on leaching of toxic elements from sedimentary rocks

高橋 良・垣原康之・野呂田晋・遠藤祐司  
Ryo Takahashi, Yasuyuki Kakihara, Susumu Norota and Yuuji Endou

## 堆積岩からの自然由来有害元素の溶出に対する風化の影響 The effects of weathering on leaching of toxic elements from sedimentary rocks

高橋 良・垣原康之・野呂田晋・遠藤祐司  
Ryo Takahashi, Yasuyuki Kakihara, Susumu Norota and Yuuji Endou

### Abstract

We discussed the effects of weathering on leaching of toxic elements from the Kawabata and Karumai Formations using outcrop and drill core samples. In the case of the Kawabata Formation, arsenic leaches up to 0.051mg/L, and the leachate pH ranges from 6.0 to 10.3. Smectite, the most dominant clay mineral phase in this Formation, would change the leachate to weakly basic, and the amount of arsenic leaching increases accompanied with rising of pH. In the case of the Karumai Formation, the leachate mainly shows weakly acidic (pH=4.4-9.0), and selenium leaches up to 0.026mg/L. Compared with fresh rocks, the amount of arsenic and selenium leaching from weathered rocks is small in both Formations. In the Kawabata Formation, exchangeable cation type of smectite changes accompanied with weathering, and it might affect rising of the leachate pH and the amount of arsenic leaching. On the other hand, selenium dissolves easily in water in an oxidizing environment. Therefore, it would be considered that it has already leached from rocks with weathering. The amount of selenium leaching shows relatively good correlation with rock color value (the L\*a\*b\* color space), thus we might be able to interpret the amount of selenium leaching by measuring rock colors.

キーワード：堆積岩, 風化, 砒素, セレン, 溶出量

Keywords: sedimentary rock, weathering, arsenic, selenium, leaching amount

### I はじめに

局所的に高濃度の自然由来有害元素を含む熱水変質帯と比較して、続成変質帯の堆積岩中の自然由来有害元素の濃度は一般に低い傾向がある。しかし、堆積岩はその分布範囲が広いという特徴があり、土壌汚染対策法における溶出基準値（以下、基準値）を超えて有害元素が溶出する場合、各種工事では残土処理対策を必要とする建設残土が大量に発生することが考えられる。一般にAsは海成泥岩で溶出値が高いことが認識されているほか、Seに関しても堆積岩から基準値を超えて溶出する事例が報告されている（細川ほか, 2007）。

また、最近では岩石の風化に伴って有害元素の溶出量に変化したり、基準値を超えて溶出する元素の種類に変化したりすることが報告されている（門間ほか, 2008）。堆積岩の風化に関しては、風化のメカニズムの検討（千木良, 1988；Chigira, 1990；大山ほか, 1999）や、風化に伴う元素の挙動（木村ほか, 1999）、斜面崩壊や岩石・岩盤劣化との関係の検討（丸山・武士, 2004；林ほか, 2005；前田ほか, 2006）など様々な研究が行われている。しかしながら、岩石の風化と有害元素の溶出量の相関関係の検討はまだ不十分な状況にある。

本研究では、新第三紀中新世の堆積岩である川端層および軽舞層が分布する厚真川流域を対象地域として、地表露頭で採取したサンプルのほか、ボーリングコア

サンプルを用いて各種分析を行い、岩石の風化状況と有害元素の溶出量との関係について議論を行った。また、岩石の風化状況や岩石からの有害元素の溶出量の簡易判定法についての検討も行った。

### II 手法

本研究では厚真川流域で地質調査を行い、川端層と軽舞層が露出する地表露頭からサンプル採取を行った。また、対象地域で行われている土木工事で掘削されたボーリングコアからのサンプル採取も行った。サンプルを採取したボーリングコアは川端層のコアが1本（B-Kw）、軽舞層のコアが2本（B-Kr1, B-Kr2）である。そして、採取したサンプルに対して偏光顕微鏡観察、粉末X線回折（XRD）分析、全岩化学組成分析、溶出試験、および色彩値の測定を行った。

代表的なサンプルの薄片を作成し、偏光顕微鏡下で観察した。またサンプルをめのう乳鉢で微粉碎し、地質研究所設置のX線回折装置（リガク社製RINT-2000）を用いて、構成鉱物を同定した。XRD分析は不定方位法で行い、さらに一部のサンプルは水ひを行い、2 $\mu$ m以下の粒子について定方位法で分析を行った。また粘土鉱物の同定のため、エチレングリコール処理をしたサンプルの分析も行った。主成分全岩化学組成分析は微粉碎したサンプルを加圧成形し、地質研究所海洋地

学部設置のエネルギー分散型蛍光X線分析装置（日本電子社製JSX-3201）を用いてファンダメンタルパラメータ法で分析した。また、全岩As量については微粉碎したサンプルをフッ酸と硝酸を用いて全融解させ、産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門設置の誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS：島津製作所社製ICPM-8500）を用いて検量線法で分析した。溶出試験は2mm以下に粉碎したサンプルを用い、公定法（平成15年環境省告示第18号）に準ずる手法で行った。風乾させたサンプル3gと純水30mlを50mlの遠沈管に採取し、200rpmで6時間振とうした。その後、遠心分離した溶液をメンブレンフィルター（0.45 $\mu$ m）で濾過し、分析試料とした。分析試料はICP-MSを用いて検量線法で分析した。また溶出試験後の溶出液のpHを測定した。岩石の色彩値は乾燥後に微粉碎したサンプルを土色計（コニカミノルタ社製SPAD-503）で測定し、L\*a\*b\*表色系で表した。

### Ⅲ 対象地域に分布する堆積岩

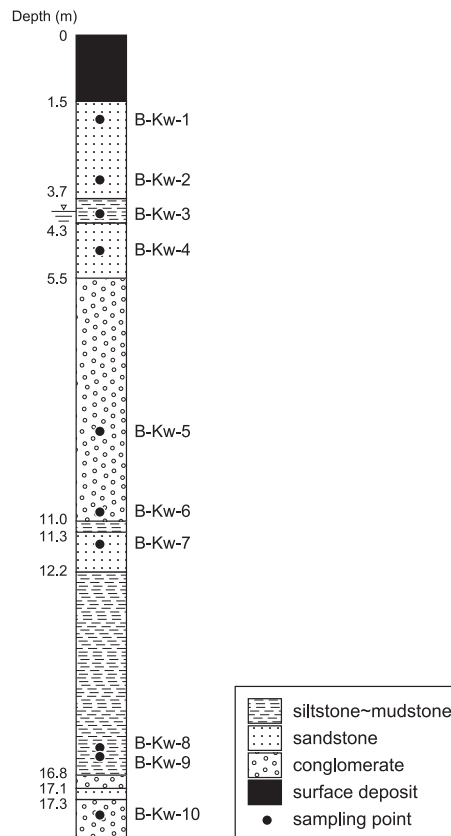
#### Ⅲ. 1 川端層

川端層は礫岩・砂岩・シルト岩・泥岩の互層からなり、タービダイト～水中土流相を示す（保柳ほか、1986；川上ほか、1999）。砂岩、シルト岩、泥岩は灰色～暗灰色を示すが、露頭では岩石表面は赤褐色や黄褐色を呈する場合が多い。また、泥岩は露頭表面ではスレーキングが進み、1～3cmの小片となっている場合がある。砂岩部には平行葉理を示す10cm程度の厚さの炭質物濃集層が認められる場合がある。

ボーリングコア（B-Kw）は礫岩・砂岩・シルト～泥岩の互層からなる（第1図）。最上部の砂岩は風化作用を強く受けており、角礫状を示す。深度5.5～11.0mの礫岩には緑色を示す凝灰質な部分が認められ、炭質物を多く含む。また深度12.2～16.8mのシルト岩～泥岩部にはコア採取後に生成した石膏がコア表面に認められる場合がある。ボーリング掘削時の孔内水位の測定によると、地下水面は深度4m付近に認められた。

偏光顕微鏡下では、炭質物が普遍的に認められる（第2図）。礫岩や砂岩の構成粒子は、石英や長石などの鉱物粒や、泥岩、粘板岩および安山岩溶岩などの岩石片からなる。また、鏡下において少量のフランボイダルな黄鉄鉱が認められる。風化部の岩石は細粒部が黄褐色を示し、新鮮部の岩石と比較して黄鉄鉱が少ない。

XRD分析の結果、粘土鉱物としてスメクタイト、緑泥石およびイライトが認められ、スメクタイトが最も大きな割合を占める。少量の沸石鉱物を含む場合がある。また、炭質物濃集層の岩石には鉄明礬石が認められた。XRD分析では黄鉄鉱のピークは確認できなかった。



第1図 川端層のボーリング柱状図（B-Kw）。

Fig. 1 Columnar section of drill core (B-Kw) of the Kawabata Formation.

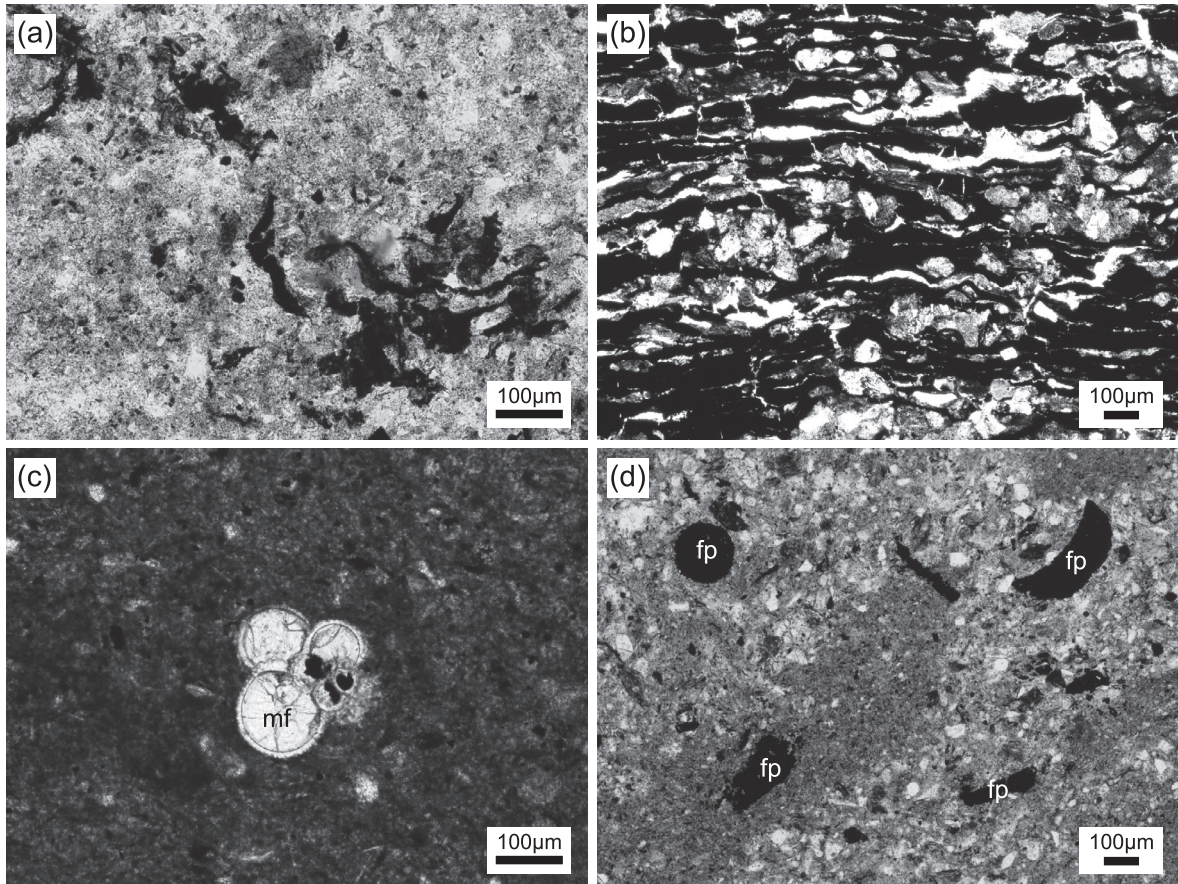
#### Ⅲ. 2 軽舞層

軽舞層は塊状の泥岩および砂岩と泥岩の互層からなる。一部の層準では生痕化石が認められる。川端層と同様に露頭表面は赤褐色や黄褐色を呈する場合が多い。また、泥岩は風化によって玉ねぎ状に割れたり、1cm程度に破碎されたりしている。

2本のボーリングコア（B-Kr1, B-Kr2）はどちらも砂岩と泥岩の互層からなる。泥岩部には長柱状で1cm程度の白色の化石片が多数認められる。また、ボーリングコアの表面にはコア採取後に生成した石膏が認められる。

偏光顕微鏡下では、微化石が普遍的に認められる（第2図）。砂岩の構成粒子は、石英や長石などの鉱物粒や、泥岩や砂岩などの岩石片からなる。川端層とは異なり、火山岩は確認できなかった。また、黄鉄鉱は川端層と比較して多く含まれる傾向にあり、その多くはフランボイダルな黄鉄鉱である。川端層と同様に、風化部の岩石は細粒部が黄褐色を示し、新鮮部の岩石と比較して黄鉄鉱が少ない傾向がある。一方、炭質物はほとんど認められなかった。

XRD分析の結果、粘土鉱物として緑泥石、スメクタイトおよびイライトを含み、緑泥石の割合がスメクタイトよりも大きい。また少量の沸石鉱物が認められる



第2図 川端層と軽舞層の岩石の薄片写真。すべてオープンニコル。(a) 川端層のシルト岩。炭質物(黒色部)が認められる。(b) 川端層の炭質物濃集層。(c) 軽舞層の泥岩。微化石(mf)が多数認められる。(d) 軽舞層のシルト岩。フランボイダルな黄鉄鉱(fp)が多い。

Fig. 2 Photomicrographs of the Kawabata and Karumai Formations. All photographs are in plane-polarized light. (a) Siltstone in the Kawabata Formation. Organic matter is recognized. (b) Organic matter-rich layer in the Kawabata Formation. (c) Mudstone in the Karumai Formation. Many microfossils (mf) are recognized. (d) Siltstone in the Karumai Formation. Many framboidal pyrites (fp) are recognized.

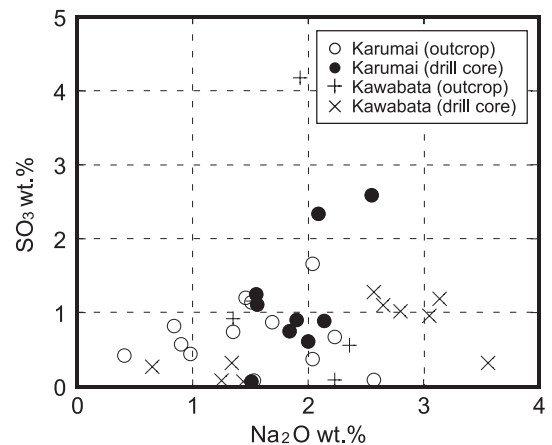
場合がある。XRD分析では黄鉄鉱のピークは確認できなかった。

#### IV 分析結果

##### IV. 1 全岩化学組成

主成分全岩化学組成には川端層と軽舞層で明瞭な違いは認められない(第3図, 第1表)。軽舞層ではボーリングコアサンプルの方が露頭サンプルよりも $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{SO}_3$ の値がやや高い傾向がある。一方、川端層ではボーリングコアサンプルの $\text{Na}_2\text{O}$ 量と $\text{SO}_3$ 量が高いものと低いものが認められた。露頭サンプルはボーリングサンプルの中間的な値を示す。また、露頭サンプルで一つだけ高い $\text{SO}_3$ 量を示すものは、炭質物濃集層のサンプル(670-04)である。

湿式分析で定量した全岩As量は、川端層では4.2~6.8ppmであった(第1表)。一方、軽舞層の全岩As量は1.5~3.0ppmであった。川端層の岩石の方が軽舞層よりも全岩As量が高い傾向がある。



第3図 川端層と軽舞層の全岩 $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SO}_3$ 図。  
Fig. 3  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SO}_3$  diagram for bulk rock composition of the Kawabata and Karumai Formations.

第1表 川端層および軽舞層の全岩化学組成, 溶出量, 色彩値.  
Table 1 Bulk rock composition, the leaching amount and rock color value of the Kawabata and Karumai Formations.

Sample No.	Facies	Locality	Depth (m)	Bulk rock composition (wt.%)										Leaching amount (mg/L)										Rock color value			
				SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	As	As	Se	B	Pb	Al	Fe	Mn	Cu	pH	L*	a*	b*
Karumai Formation																											
B-Kr1-1	mudstone	drill core	0.1	65.53	0.82	14.78	7.53	4.01	1.14	0.07	2.00	3.02	0.51	0.61	2.35	0.004	0.015	0.083	n.d.	0.044	0.066	0.025	0.032	6.7	60.2	0.3	4.1
B-Kr1-2	sandstone	drill core	6.6	67.04	0.66	13.53	6.67	3.47	0.99	0.08	2.09	2.67	0.47	2.34	0.003	0.012	0.116	0.000	0.026	0.064	0.492	0.028	6.2	58.5	-0.1	3.1	
B-Kr1-3	sandstone	drill core	12.5	67.55	0.79	13.78	7.03	3.74	1.09	0.07	1.84	2.79	0.59	0.75	2.99	0.006	0.015	0.121	0.000	0.053	0.061	0.028	0.028	6.3	60.7	0.1	3.8
B-Kr1-4	mudstone	drill core	14.1	65.69	0.87	14.35	7.63	3.93	1.20	0.07	1.55	2.97	0.48	1.25	0.006	0.026	0.141	0.001	0.022	0.059	0.037	0.030	6.3	59.6	0.4	5.5	
B-Kr2-1	sandstone	drill core	16.1	67.29	0.86	14.67	7.98	3.22	0.96	0.07	1.51	2.85	0.52	0.97	0.002	0.002	0.022	n.d.	0.502	0.753	0.008	0.021	9.0	62.3	1.1	11.4	
B-Kr2-2	mudstone	drill core	19.7	67.29	0.80	13.72	6.65	3.76	1.11	0.08	1.90	2.76	0.53	0.90	0.006	0.024	0.123	n.d.	0.091	0.035	0.018	0.024	6.9	59.9	0.2	4.7	
B-Kr2-3	sandstone	drill core	24.0	69.06	0.67	12.44	6.33	3.10	1.56	0.05	2.55	2.12	0.53	2.59	0.003	0.008	0.096	n.d.	1.971	2.765	1.130	0.034	4.4	63.2	-0.3	3.5	
B-Kr2-4	mudstone	drill core	25.7	71.08	0.74	12.36	6.24	3.01	0.88	0.06	1.56	2.48	0.49	1.11	0.006	0.024	0.207	0.001	3.760	2.488	0.033	0.033	5.9	60.8	0.3	5.3	
B-Kr2-5	mudstone	drill core	29.8	68.54	0.76	13.52	6.48	3.44	0.89	0.08	2.14	2.74	0.52	0.89	0.003	0.013	0.281	0.000	0.029	0.050	0.516	0.026	7.1	60.4	0.2	4.6	
081106-3	mudstone	outcrop	-	72.63	0.69	12.18	5.74	2.68	0.76	0.05	1.35	2.55	0.62	0.74	4.36	0.000	0.002	0.037	n.d.	0.130	0.041	0.469	0.030	5.1	61.8	1.1	7.5
081106-4	mudstone	outcrop	-	71.35	0.70	12.65	5.58	2.97	0.99	0.07	1.69	2.58	0.55	0.87	1.56	0.003	0.004	0.068	n.d.	0.024	n.d.	0.007	0.005	6.0	62.4	0.1	4.8
081106-5	mudstone	outcrop	-	76.13	0.59	10.61	5.36	2.30	0.61	0.04	0.90	2.26	0.64	0.57	0.87	0.001	0.003	0.036	n.d.	0.130	0.041	0.589	0.027	4.8	62.6	1.7	9.3
081106-6	mudstone	outcrop	-	70.61	0.72	12.59	6.14	3.16	0.94	0.07	1.46	2.58	0.54	1.20	0.004	0.007	0.054	n.d.	0.190	0.105	0.005	0.011	6.0	61.1	0.4	5.1	
654-01	sandstone	outcrop	-	67.29	0.74	13.45	6.37	3.52	1.65	0.09	2.04	2.68	0.52	1.66	0.000	0.001	0.007	n.d.	0.191	n.d.	0.145	0.007	4.4	62.3	0.2	4.4	
661-03	sandstone	outcrop	-	65.89	0.68	13.93	7.45	5.10	2.12	0.04	2.04	1.87	0.50	0.37	0.87	0.000	0.001	0.007	n.d.	0.293	n.d.	0.137	0.014	5.1	69.7	0.7	9.1
661-04	sandstone	outcrop	-	71.14	0.70	11.67	4.52	2.81	2.14	0.05	2.03	1.91	2.61	0.15	0.87	0.000	0.001	0.005	n.d.	0.000	0.000	0.000	0.000	6.1	61.4	2.1	8.9
661-10	mudstone	outcrop	-	77.04	0.61	10.35	5.09	2.12	0.63	0.04	0.98	2.06	0.64	0.44	0.87	0.000	0.001	0.007	n.d.	0.191	n.d.	0.145	0.007	4.4	67.9	2.2	14.3
661-11	mudstone	outcrop	-	80.72	0.47	8.18	4.18	1.91	0.41	0.04	0.84	1.74	0.69	0.82	0.87	0.000	0.001	0.005	n.d.	0.293	n.d.	0.137	0.014	5.1	69.7	0.7	9.1
661-12	sandstone	outcrop	-	71.82	0.77	11.62	4.79	3.34	2.18	0.05	2.23	1.85	0.67	0.67	0.87	0.000	0.001	0.007	n.d.	0.191	n.d.	0.145	0.007	4.4	67.9	2.2	14.3
666-01	mudstone	outcrop	-	73.75	0.65	11.29	5.28	2.70	0.68	0.06	1.51	2.30	0.63	1.14	0.87	0.000	0.004	0.035	0.001	0.171	0.222	0.210	0.059	4.7	61.3	0.3	5.2
671-11	sandstone	outcrop	-	71.88	0.70	13.22	5.21	2.16	1.16	0.13	2.57	2.29	0.60	0.09	0.87	0.000	0.004	0.035	0.001	0.171	0.222	0.210	0.059	4.7	66.7	1.2	9.6
671-12	mudstone	outcrop	-	66.88	0.82	14.94	8.40	2.76	1.06	0.07	1.53	2.96	0.51	0.08	0.87	0.000	0.004	0.035	0.001	0.171	0.222	0.210	0.059	4.7	67.5	5.4	21.5
671-14	sandstone	outcrop	-	27.39	0.47	6.22	10.72	4.41	47.14	1.10	0.41	1.33	0.39	0.42	0.87	0.000	0.004	0.035	0.001	0.171	0.222	0.210	0.059	4.7	72.7	0.3	6.2
Kawabata Formation																											
B-Kw-1	sandstone	drill core	1.9	63.48	0.80	16.42	7.71	3.82	4.39	0.05	1.25	1.62	0.38	0.08	4.26	0.004	0.002	0.010	0.002	6.683	5.540	0.022	0.031	7.6	67.0	2.3	14.5
B-Kw-2	sandstone	drill core	3.4	72.24	0.66	12.41	6.36	2.64	1.32	0.05	1.44	2.18	0.64	0.07	6.65	0.007	0.004	0.021	0.002	1.260	1.373	0.021	0.047	8.3	65.2	3.1	14.0
B-Kw-3	siltstone	drill core	4.1	64.66	0.61	15.45	9.11	5.32	2.60	0.02	0.65	0.87	0.44	0.27	5.03	0.030	0.011	0.061	0.003	4.632	4.189	0.020	0.035	8.9	64.8	-0.7	7.2
B-Kw-4	sandstone	drill core	4.9	70.05	0.61	13.73	5.23	3.54	3.64	0.02	1.34	1.09	0.42	0.32	6.07	0.037	0.005	0.059	0.007	40.880	37.130	0.109	0.034	9.2	67.4	-0.2	7.2
B-Kw-5	conglomerate	drill core	8.9	62.38	0.62	15.63	8.41	4.65	3.10	0.02	3.56	0.87	0.43	0.32	5.48	0.031	0.005	0.680	0.013	85.165	90.376	0.159	0.028	10.3	62.3	0.2	9.6
B-Kw-6	conglomerate	drill core	10.9	65.46	0.88	15.44	5.09	1.77	4.65	0.07	3.14	1.73	0.58	1.19	0.003	0.011	0.184	0.001	0.036	0.032	0.145	0.022	6.7	64.6	0.0	4.8	
B-Kw-7	sandstone	drill core	11.6	71.65	0.57	12.47	4.87	2.24	1.05	0.05	2.80	2.77	0.52	1.02	0.002	0.004	0.154	0.001	0.005	0.036	0.248	0.018	7.3	65.7	-0.2	4.1	
B-Kw-8	siltstone	drill core	16.2	63.82	0.78	15.76	7.96	3.59	0.81	0.04	2.65	3.11	0.39	1.10	4.51	0.051	0.016	2.102	0.007	76.020	30.382	0.101	0.049	10.2	62.2	0.1	5.0
B-Kw-9	siltstone	drill core	16.4	65.63	0.74	15.12	6.75	3.10	1.24	0.03	2.57	3.01	0.53	1.28	6.77	0.020	0.013	1.372	0.002	4.158	1.675	0.006	0.015	8.5	60.7	0.7	5.4
B-Kw-10	conglomerate	drill core	17.6	68.34	0.70	13.55	5.85	2.80	1.30	0.05	3.05	2.88	0.51	0.96	0.001	0.003	0.097	0.001	0.010	n.d.	0.087	0.007	6.0	64.1	0.0	4.5	
670-01	conglomerate	outcrop	-	56.69	0.94	14.67	9.57	5.43	8.79	0.15	2.23	1.05	0.40	0.09	0.87	0.000	0.004	0.035	0.001	0.171	0.222	0.210	0.059	4.7	67.9	0.9	10.9
670-03	sandstone	outcrop	-	62.48	0.68	12.10	6.18	2.73	9.75	0.28	2.36	2.33	0.54	0.56	0.87	0.000	0.004	0.035	0.001	0.171	0.222	0.210	0.059	4.7	64.7	-0.2	3.5
670-04	sandstone	outcrop	-	62.42	0.89	12.58	10.95	2.78	1.11	0.04	1.93	2.70	0.42	4.18	0.87	0.000	0.004	0.035	0.001	0.171	0.222	0.210	0.059	4.7	46.4	2.3	4.6
670-10	siltstone	outcrop	-	67.38	0.74	14.28	7.06	3.43	1.04	0.06	1.52	2.80	0.52	1.16	0.87	0.000	0.004	0.035	0.001	0.171	0.222	0.210	0.059	4.7	61.7	0.5	6.5
670-11	siltstone	outcrop	-	67.68	0.78	14.50	6.68	3.32	1.27	0.06	1.35	2.91	0.53	0.92	0.87	0.000	0.004	0.035	0.001	0.171	0.222	0.210	0.059	4.7	62.5	0.1	5.2

n.d.: not detected

#### IV. 2 溶出量と溶出液のpH

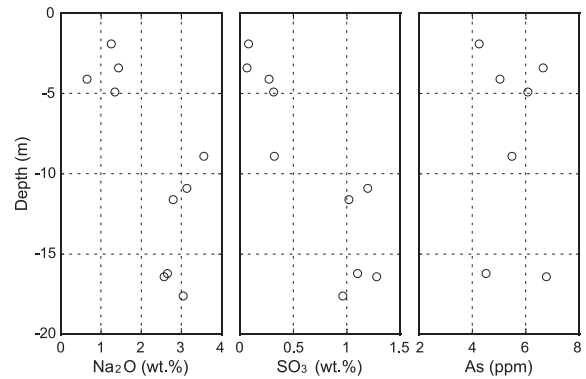
溶出試験を行った結果、川端層と軽舞層とではAsやSeの溶出量および溶出液のpHに明瞭な違いが認められた(第4図, 第1表)。川端層では溶出液のpHは6.0~10.3である。溶出液のpHとAsの溶出量には明瞭な相関があり、pHが8を超えると急激に大きくなる。溶出量の最大値は0.051mg/Lである。Seの溶出量は、高pHでやや大きくなる傾向があるが、Asのような顕著な相関は認められない。溶出量の最大値は0.016mg/Lである。

一方、軽舞層では溶出液のpHは4.3~9.0で、川端層と比較して低い値を示す(第4図, 第1表)。Asの溶出量はpH=6~7の範囲でやや高くなる傾向がある。Seの溶出量もAsと同様にpH=6~7の範囲で高い値を示し、最大値は0.026mg/Lであった。また、ボーリングコアサンプルは露頭サンプルと比較してpHが高く、AsとSeの溶出量が大きい傾向がある。

#### IV. 3 川端層ボーリングコアでの鉛直変化

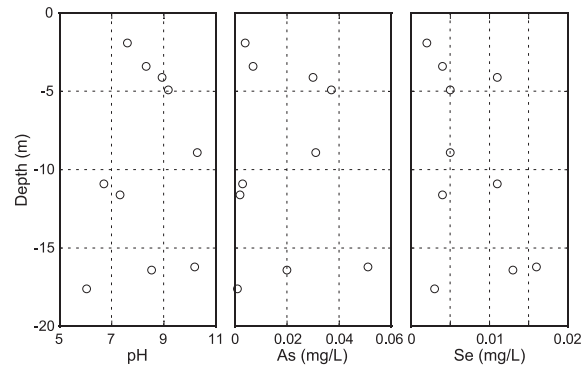
川端層のボーリングコア(B-Kw)から採取したサンプルの分析を行った結果、一部の元素で全岩化学組成と溶出量に鉛直変化が認められた(第5図, 第6図)。

全岩Na<sub>2</sub>O量は深度8mよりも深部のサンプルでは3wt.%前後の値を示すが、それよりも浅いサンプルでは1.5wt.%以下である(第5図)。全岩SO<sub>3</sub>量も、深度10m以



第5図 川端層ボーリングコア(B-Kw)の全岩化学組成(Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, As)の鉛直変化。

Fig. 5 Vertical variations of bulk rock compositions (Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, As) of the drill core (B-Kw) of the Kawabata Formation.



第6図 川端層ボーリングコア(B-Kw)の溶出液のpHと溶出量(As, Se)の鉛直変化。

Fig. 6 Vertical variations of the leachate pH and the leaching amount (As, Se) of the drill core (B-Kw) of the Kawabata Formation.

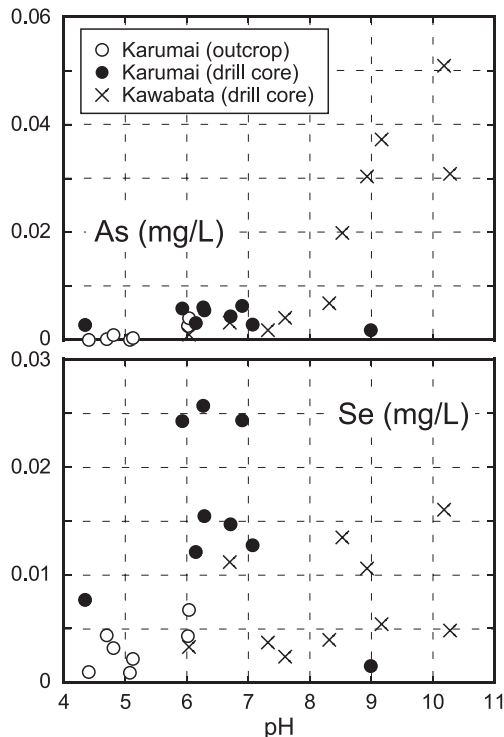
深では1wt.%前後の値を示すが、それよりも浅いサンプルでは0.5wt.%以下である。一方、全岩As量では明瞭な鉛直変化は認められなかった。

溶出試験結果の鉛直変化では、溶出液のpHは明瞭な鉛直変化は認められなかった(第6図)。As溶出量は明瞭な鉛直変化は認められないが、pHと同じ変化を示す。Se溶出量も明瞭な鉛直変化は認められないが、浅部ほど溶出量が小さくなる傾向がある。

### V 議論

#### V. 1 風化の状況

千木良(1988)は風化帯には酸化フロントと溶解フロントが存在し、酸化フロントよりも上部を酸化帯、酸化フロントと溶解フロントの間を溶解帯とした。また、溶解フロントよりも下部を溶解漸移帯、さらにその下部を新鮮岩に区分している。酸化フロントでは黄鉄鉱の酸化分解が起こり、硫酸を発生させる。その硫酸によって緑泥石のス멕タイト化が起こる。また、



第4図 溶出液のpHに対するAsとSeの溶出量。

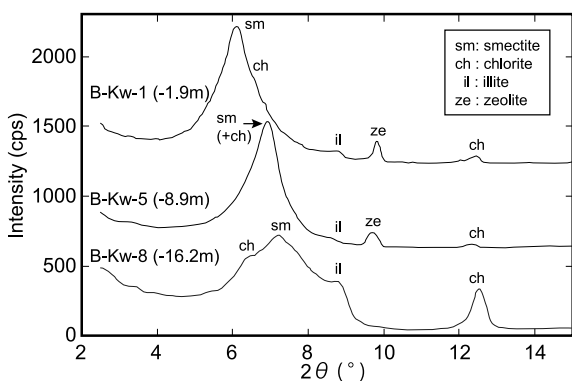
Fig. 4 Leaching amounts of As and Se against the leachate pH.

地下へと浸透したH<sup>+</sup>によって溶解フロントで化学成分の溶脱が起こることを示している。

本研究で対象としたサンプルも、褐色を呈する風化部では新鮮な岩石と比較してフランボイダルな黄鉄鉱が少ない。これは酸化によって黄鉄鉱が分解され、黄鉄鉱中のFeが酸化鉄や水酸化鉄となったためと考えられる。

粘土鉱物のXRD分析結果から、軽舞層の岩石では風化による緑泥石の顕著な減少などは認められなかった。一方、川端層の岩石では風化による変化がいくつか認められた。2θ=12.4°付近のピークは緑泥石の存在を示している(第7図)。深部ではこのピークが明瞭に認められるが、浅部では不明瞭になっている。これは風化に伴って緑泥石が消失したことを示している可能性がある。また、スメクタイトのピーク位置をみると、深部のサンプル(B-Kw-8)では2θ=7.2°(d=12.3)であるが、B-Kw-5では2θ=6.9°(d=12.8)、B-Kw-1では2θ=6.1°(d=14.4)と、浅部のサンプルほど低角側へとシフトしている(第7図)。これは、深部のサンプル中のスメクタイトはNa-K型であるのに対し、浅部ではCa-Mg型になっていることを示唆している(岩崎, 1979; 白水, 1988; 石田・西川, 1992)。前田ほか(2006)では、風化プロセスに伴う陽イオン交換反応によってスメクタイトがNa型からCa-Mg型に変化した可能性を指摘している。

全岩化学組成は、軽舞層では露頭サンプルの方がボーリングコアサンプルよりもSO<sub>3</sub>量やNa<sub>2</sub>O量がやや低い傾向がある(第3図)。また、川端層のボーリングコアサンプルの全岩化学組成の鉛直変化をみると、深度5~10mよりも浅部ではSO<sub>3</sub>量やNa<sub>2</sub>O量が急激に減少する(第5図)。SO<sub>3</sub>は風化による黄鉄鉱の酸化分解によって岩石から取り除かれることが考えられる。また、黄鉄鉱の酸化により生じたH<sup>+</sup>によって多くの成分が溶脱されるが、岩石の主成分元素の中でアルカリ金属であるNa<sub>2</sub>Oは最も溶脱されやすい元素の一つである(Polynov, 1937)。



第7図 川端層ボーリングコアサンプル(B-Kw)のXRDパターン。

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the Kawabata Formation.

岩石の色彩値は、軽舞層では露頭サンプルの方がボーリングコアサンプルよりもL\*, a\*, b\*値が大きい傾向がある(第1表)。一方、川端層でも露頭サンプルや深度10m以浅のボーリングコアサンプルは、深度10m以深のボーリングコアサンプルよりもL\*, a\*, b\*値が大きい傾向がある。横田ほか(2006)は風化によって岩石のa\*とb\*値が大きくなることを示している。以上のように、軽舞層では表層露頭で採取した風化岩で黄鉄鉱の減少と全岩SO<sub>3</sub>量、Na<sub>2</sub>O量の低下、色彩値L\*, a\*, b\*の増加が認められた。一方、川端層の風化岩では軽舞層と同様の変化とともに、緑泥石の減少とスメクタイトの交換性陽イオンの変化が推定された。川端層のボーリングコアでは、これらの変化の境界は深度5~10mの範囲で認められることから、酸化フロントはこの範囲に存在する可能性がある。軽舞層に関しては、ボーリングコアサンプルから酸化フロントの深度は判断できなかったが、少なくとも地表露頭は酸化帯に区分される。

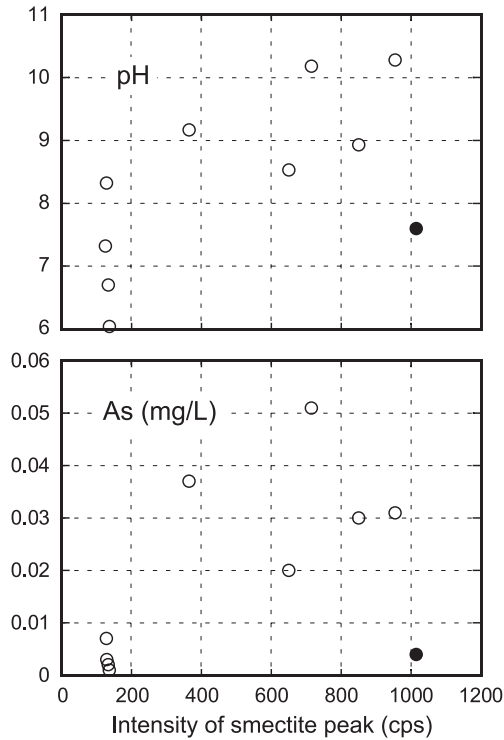
## V. 2 溶出量に対する風化の影響

岩石の風化の進行に伴い、AsやSeの溶出量がどのように変化するかを考察する。軽舞層のボーリングコアサンプルのAsとSeの溶出量は露頭サンプルと比較して高い傾向がある(第4図)。このことは、軽舞層では風化によってこれらの元素の溶出量が小さくなったことを示している。特にSeはほとんどのボーリングコアサンプルで溶出量の基準値(0.01mg/L:環境省告示18号の溶出試験による)を超過しているが、露頭サンプルでは超過するサンプルはなかった。Seは酸化環境においては水に溶解しやすくなることが考えられている(Masscheleyn et al., 1990; Peters et al., 1999)。そのため、酸化帯ではSeは地下水や雨水に溶けだしてしまう。したがって、風化岩には可溶性のSeは残留しておらず、溶出試験の値は小さくなったと考えられる。

川端層のボーリングコアサンプルでは、Seの溶出量は浅部ほど小さくなる傾向がある(第6図)。特に、酸化帯と考えられる深度10m以浅ではほとんどのサンプルが溶出量の基準値以下である。このことから、軽舞層の場合と同様に風化によってSeの溶出量が小さくなったと考えられる。

一方、Asの溶出量には明瞭な鉛直変化は認められない。川端層でのAs溶出量は溶出液のpHの変化に伴って変化している(第4図, 第6図)。川端層において、溶出液のpHとサンプルに含まれるスメクタイトの量には相関が認められる(第8図)。したがって、スメクタイトからのアルカリイオンの溶脱が溶出液のpHを上昇させる原因になっている可能性があり、それに伴ってAs溶出量が増加することが考えられる。

表層で風化作用を強く受けたサンプル(B-Kw-1)に含まれるスメクタイトは、新鮮な岩石とは異なり



第8図 川端層中のスメクタイトのピーク強度と溶出液のpH, As溶出量との関係。●はボーリングコアサンプルB-Kw-1.

Fig. 8 Leachate pH and the leaching amount of As against the intensity of smectite peak. Closed circle indicates the drill core sample B-Kw-1.

Ca-Mg型である (第7図)。このようなスメクタイトの交換性陽イオンの違いは溶出液のpHの上昇とそれに伴うAsの溶出に影響を与える可能性がある。実際に、最も表層部のサンプルであるB-Kw-1 (第8図中の●) はスメクタイト量が最も多いが、溶出液のpHやAs溶出量は高くない。したがって、川端層においても風化によってAs溶出量が低下する可能性がある。しかしながら、川端層でのAsの溶出にはスメクタイト量の方が大きな影響を与えていると考えられる。

以上のように、Seに関しては軽舞層と川端層の両方で風化に伴って溶出量が小さくなる傾向が認められた。一方、川端層でのAs溶出量も風化によって小さくなる可能性があるが、その影響はSeと比較して小さいと判断される。

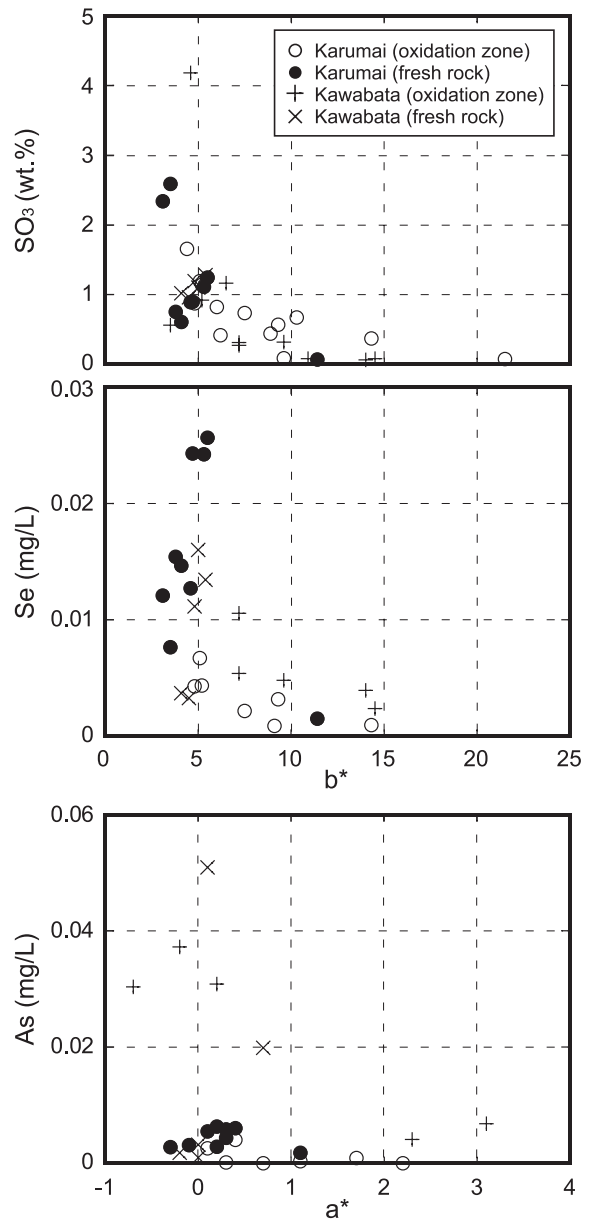
### V. 3 風化状況・溶出量の簡易判定法

本研究の検討から、新鮮な岩石からは基準値を超過して有害元素が溶出する場合でも、風化を受けた酸化帯の岩石からの溶出量は基準値以下になる場合があることが明らかになった。このことは溶出量と風化状況との関係を明らかにした上で、風化状況を簡易に判定することができれば、未知のサンプルでも簡易的に溶出量を予測できる可能性があることを示している。

岩石の色彩値は風化作用に伴って変化する (横田ほ

か, 2006)。本研究で対象とした岩石では、新鮮なボーリングコアサンプルと比較して、風化を受けた露頭サンプルなどは色彩値 $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ が大きい傾向がある (第1表)。過去の研究においても、岩石の色彩値と溶出量との関係を検討している事例がある (磯野ほか, 2008)。そこで、岩石の色彩値に注目して簡易的に溶出量を予測する方法の検討を行った (第9図, 第1表)。

色彩値と分析結果を比較すると、全岩 $SO_3$ 量やSe溶出量は色彩値と良い相関を示す。全岩 $SO_3$ 量との相関をみると、 $b^*$ 値が小さいほど、つまり黄色成分が少なくなるほどこれらの値は大きくなる傾向があり、10以



第9図 色彩値 ( $L^*a^*b^*$ 表色系) と全岩化学組成 ( $SO_3$ ) および溶出量 (As, Se) の関係。

Fig. 9 Bulk rock composition ( $SO_3$ ) and the leaching amount (As, Se) against rock color values (the  $L^*a^*b^*$  color space).  $a^*$ : reddishness,  $b^*$ : yellowishness



下になると急激に値が大きくなる。これは風化作用に伴う黄鉄鉱の分解によってSO<sub>3</sub>成分が溶脱し、Feは水酸化鉄などに変化し、岩石が褐色化したことを示していると考えられる。また、Seの溶出量が基準値を超えているすべてのサンプルはb\*値が8以下である。したがって、b\*値が8を超えるような、風化岩では基準値を超過する溶出量を示さないと判断できる。一方、Asの溶出量はSeほど色彩値との明瞭な相関は認められないが、溶出量の基準値を超過するサンプルはすべてa\*値が1以下である。

以上のように、Seの溶出量に関しては岩石の色彩値を測定することによって基準値を超過するかどうかを判断できる可能性がある。一方、Asの溶出量に関しては一部に岩石の色彩値との関係性が認められるが、さらに検討を行う必要がある。

## VI おわりに

新第三紀中新世の堆積岩である川端層と軽舞層が分布する地区を対象地域として、岩石の風化状況と有害元素の溶出量との関係性について検討した。その結果、川端層ではAsが、軽舞層ではSeが溶出量の基準値を超過して溶出する機会が多いことがわかった。さらに、比較的新鮮なボーリングコアサンプルではこれらの溶出値が大きいが、風化を受けた露頭サンプルなどでは溶出値が小さくなることが明らかとなった。

また、岩石の色彩値から風化の程度を簡易に把握することで、溶出量を予測する方法を検討した。その結果、Seの溶出量はb\*値と良い相関が認められ、少なくとも本研究で対象とした地域では簡易判定法として活用できる可能性がある。一方、Asの溶出量に関しても岩石の色彩値と関係がある可能性はあるが、さらに検討を行う必要がある。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、室蘭土木現業所の方々にはボーリングコアサンプルを提供していただくなど大変お世話になった。当研究所の戸間替修一氏には薄片を作成していただいた。また、仁科健二氏と廣瀬 亘氏には蛍光X線分析と色彩値測定を行う際に協力していただいた。溶出試験を行う際には産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門の方々には便宜を図っていただいた。以上の方々に深く感謝いたします。

## 文 献

千木良雅弘 (1988) : 泥岩の化学的風化—新潟県更新統灰爪層の例—。地質学雑誌, 94, 419-431.  
Chigira, M. (1990): A mechanism of chemical weathering of

mudstone in a mountainous area. *Engineering Geology*, 29, 119-138.

林 謙二・山 真典・米田哲朗 (2005) : 幌内層泥岩の風化変質と劣化。応用地質, 46, 198-206.

細川透男・菅井皇人・山崎 充 (2007) : 自然的原因により重金属等を溶出するトンネル掘削土判定と処理—日本海沿岸東北自動車道 大館～小坂 雪沢第二トンネル—。応用地質, 47, 346-353.

保柳康一・宮坂省吾・渡辺 寧・木村 学・松井 愈 (1986) : 衝突帯のタービダイト相形成とテクトニクス—中新統・中央北海道の例—。地団研専報, 31, 265-284.

石田良二・西川総明 (1992) : スメクタイトを含む軟岩の諸性質 (1) —交換性陽イオンと吸水特性—。粘土科学, 32, 97-107.

磯野陽子・木村隆行・高田正治・嶋 将志・今田真治 (2008) : 色彩値を用いたセレン溶出量の基礎検討。日本応用地質学会平成20年度研究発表会講演論文集, 67-68.

岩崎孝志 (1979) : モンモリロナイトのX線底面反射と層間陽イオンの関係—特にCaおよびNaの分布について。鉱物学雑誌, 14, 78-89.

川上源太郎・吉田孝紀・臼杵 直 (1999) : 北海道中央部徳別地域の中中部中新統川端層—堆積システムと供給源に関する予察的検討—。地質学雑誌, 105, 673-686.

木村進一・鹿園直建・野原昌人・岩井修平 (1999) : 化学的風化に伴う微量・希土類元素の挙動—男鹿半島, 女川層堆積岩の例—。応用地質, 40, 281-294.

前田寛之・松木義則・長谷部賢宣・何 洋 (2006) : "グリーンタフ"地域に分布する堆積軟岩の酸化条件における化学的風化プロセス—新潟県虫生岩戸及び百川地すべり地域の例—。日本地すべり学会誌, 42, 381-388.

丸山清輝・武土俊也 (2004) : 中栗地すべりにおける鮮新世泥岩の化学的風化。日本地すべり学会誌, 41, 375-384.

Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D. and Patrick, Jr., W. H. (1990): Transformations of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 91-96.

門間聖子・森研一郎・堀 修・野溝昌宏 (2008) : 仙台市内に分布する竜の口層の岩石の重金属溶出特性について。日本応用地質学会平成20年度研究発表会講演論文集, 75-76.

大山隆弘・千木良雅弘・大村直也・佐々木和裕・長岡 亨 (1999) : 不飽和領域での堆積岩の化学的風化作用—泥岩トンネル坑壁の風化速度と微生物の影響—。応用地質, 39, 511-523.

Peters, G. M., Maher, W. A., Jolley, D., Carroll, B. I., Gomes, V. G., Jenkinson, A. V. and McOrist, G. D. (1999): Selenium concentration, redistribution and remobilization in sediments of Lake Macquarie, NSW. *Organic Geochem.*, 30, 1287-1300.

Polynov, B. B. (1937): *Cycle of weathering*. Murby, London.

白水晴雄 (1988) : 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—。朝倉書店, 185p.

横田修一郎・妹尾大輔・西山賢一 (2006) : 色彩値変化からみた来待石の風化速度。応用地質, 47, 188-195.