

(S1-23) 続成熟度の違いによる海成泥岩の自然由来重金属等溶出特性

○長谷川怜思¹・佐々木理弦¹・村松樹¹・貞森一範¹・山内可奈子¹・大濱淳司¹¹八千代エンジニアリング

1. 背景および目的

地山の掘削を伴うトンネルをはじめとした建設工事では、「不安定な地山における切羽・法面崩壊」、
「地下水の突発湧出」や、「発生土からの自然由来重金属等の溶出」などの地質リスク発現によって、事業コストの増大や工期延長等の不具合を招くことがある。自然的要因により岩石に含まれる重金属等そのものは、「汚染物質ではなく地域資源」であり、土壌汚染対策法や土壌環境基準等の適用外となるが、施工現場では、発生土取扱いにより公害や周辺環境に対し過度な負荷が生じぬよう、関連法規に準じた対策が為されている。

昨今では持続可能な開発目標（SDGs）に係る取組の一環として、環境・経済・社会といった各側面への負荷を考慮し、ステークホルダー間で調整しながら必要な対策を講じた上で、自然由来重金属等を含有する建設発生土の利活用や管理といった合理的な対応も推進されている。本研究では、安全かつ合理的な建設発生土の利活用や管理を目指し、日本全国から採取した海成泥岩を対象に、物理・化学的特性を把握する目的の室内試験を実施した。各種試験の結果から、岩石の続成熟度に起因して物理・化学特性に差異が認められ、黄鉄鉱の産状と重金属溶出濃度や、溶出する水質の共通性が明らかとなったため、その成果についてここに報告する。

2. 試験項目・手法

本研究では、泥質岩の形成年代や続成・変質程度の違いによる各種重金属等の含有・溶出特性の差異を把握すべく、主に露頭採取した試料を用いて、表1に示す項目の室内試験を実施した。このうち、短期溶出試験では、岩石を過度に破碎せぬよう2~10mm程度に調整した試料を用いた。以降、結果について詳述する。

表1 実施した試験項目の一覧^{1,2)}

試験項目		試験方法	分析状況
岩石の鉱物学的特性試験	1	岩石薄片作成・観察	-
	2	含有量・溶出量試験用岩石粉碎	-
	3	蛍光X線分析	粉末プレス法
	4	X線回折分析	NEXCO試験方法 第1編土質関係試験方法 東・中・西日本高速道路株式会社、2010
	5	微量元素SEM-EDSによる元素マッピング	走査型電子顕微鏡(SEM) エネルギー分散型X線分光器(EDS)
物理・力学試験	6	岩石の一軸圧縮試験	JGS 2521-2009
	7	岩石の超音波伝播速度試験	JGS 2110-2009
	8	岩石の密度試験	JGS-2132-2009 (ノギス法・浮力法)
	9	岩石の吸水および有効間隙率試験	JGS-2132-2009
	10	岩石の促進スレーキング試験	JGS-2125-2009
化学試験	11	短期溶出試験	H15.3 環境省告示第18号に準ず 検体は2~10mmに調整のサンプルを用いた
	12	土壌含有量試験	H15.3 環境省告示第19号
	13	全含有量試験	H24.8 環境省告示第120725002号 底質調査方法
	14	土懸濁液のpH試験 (H ₂ O, H ₂ O ₂)	JGS 0211 (精製水、過酸化水素で検討)
	15	土懸濁液の電気伝導率試験	JGS 0212
	16	溶出量試験検液の無機溶存イオン分析	イオンクロマトグラフ法、JIS K 0400
	17	ビトリナイト反射率測定	顕微分光光度計による反射率測定
	18	CEC試験	JGS 0261-200900
	19	AEC試験	土壌、水質及び植物体分析法
	20	交換性陽イオン (Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺)	原子吸光光度法
	21	交換性陰イオン (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻)	原子吸光光度法

●：全試料で実施、△：一部試料のみで実施

Natural heavy metal elution properties of marine mudstone by the difference of the diagenesis
HASEGAWA Satoshi¹, SASAKI Rio¹, MURAMATSU Itsuki¹, SADAMORI Kazunori¹, YAMAUCHI Kanako¹ and
OHAMA Junji¹ (YEC)

連絡先：〒111-8648 東京都台東区浅草橋 5-20-8 八千代エンジニアリング(株) 長谷川怜思
TEL 03-5822-6375 FAX 03-5822-2799 E-mail st-hasegawa@yachiyo-eng.co.jp

3. 室内試験結果

3.1 ビトリナイト反射率と岩石の物理・化学特性との関係

一般に、海底に沈積した直後の泥質堆積物は間隙に富み、膨潤性粘土鉱物や生物遺骸等の有機物を伴う微粒子および、陸域から運搬された碎屑性の粒子間に多量の海水を含む。堆積物がしだいに厚みを増し地下深くに埋没しながら時間が経過すると、徐々に地層中の温度・圧力が上昇していく。この圧密・続成過程では、植物片から水と酸素が除去されることで石炭化が進む。地層の埋没深度が増して地温が上昇するほど、岩石中に含まれる有機物は炭化が進んでビトリナイト反射率が増加するため、ビトリナイト反射率は、地層が受けた過去の最高被熱温度を推定際の指標として利用することができる。

図1は、ビトリナイト反射率を指標とした岩石の続成熟度と、岩石の物理・化学特性との関係を取りまとめたものである。上段左の「間隙率と乾燥密度との関係」からは、密度の増加と間隙率の減少に負の相関が認められ、上段左から2番目の「ビトリナイト反射率と間隙率との関係」では、ビトリナイト反射率の上昇と間隙率の減少に負の相関がみられる。この傾向は陽イオン交換容量でも同様の傾向を示し、ビトリナイト反射率の上昇とともに、陽イオン交換容量が低下していることが判る。

図1の上段中央から右にかけて、ビトリナイト反射率と自然由来重金属等のうちの「砒素・セレン・ほう素」との関係を示す。このうち、セレン・ほう素については、同様の傾向が認められ、ビトリナイト反射率の上昇とともに、セレン・ほう素溶出濃度の低下が認められた。

図1の下段は短期溶出量検液中の無機溶存イオンならびに、pHについてビトリナイト反射率との関係を整理したものである。全体にビトリナイト反射率と負の相関を示す結果となり、なかでもナトリウムイオン、カリウムイオン、硫酸イオンおよびpHは、負の相関性が強い。なお、「月布層 泥岩」はpHが3.0を下回る酸性となったが、本岩石は変質および強風化を受けたサンプルであることを申し添えておく。

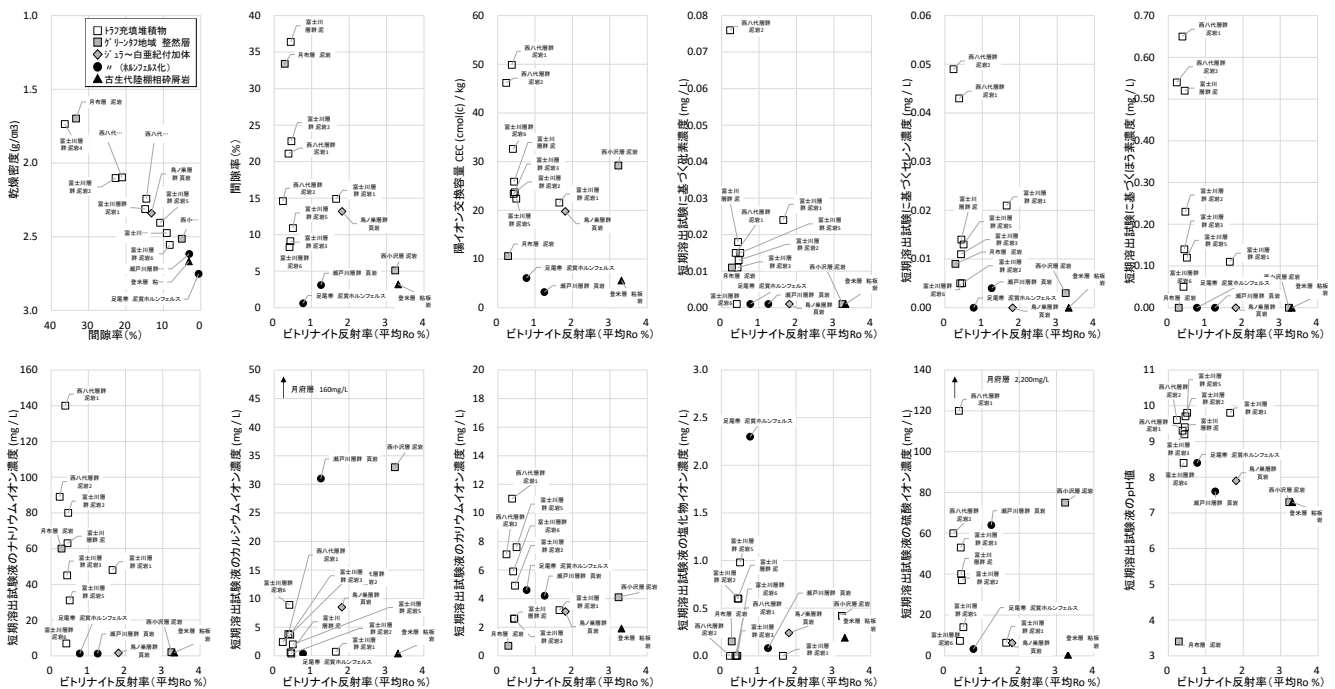


図1 岩石の続成熟度と岩石の物理・化学特性との関係¹⁾

3.2 岩石中における黄鉄鉱の形態バリエーション

硫黄や鉄の循環において重要な記録媒体となる黄鉄鉱 (FeS₂) は、地球上で最も普遍的に産出する硫化鉄鉱物のひとつで、海成の泥質岩をはじめ多くの岩石に含まれている。肉眼レベルで観察できるものは、立方体や五角十二面体などの自形結晶 (Euhedral - Pyrite) を示すことが多いが、堆積物 (岩) 中で自生する非常に微小な粒子 (直径 1 μm ~ 250 μm 程度) は、木苺状の集合形態 (Framboidal - Pyrite) をなすことで知られる。

Z.Sawlowicz (1993)は、堆積物 (岩) 中における黄鉄鉱の形態に着目し、木苺状の黄鉄鉱どうしが集合して、新しい自形結晶へと変化する点を指摘している³⁾ (図2参照)。筆者らの薄片観察においても、続成の程度に応じて様々な形態の黄鉄鉱が存在することを確認した。本研究では、薄片の顕微鏡下観察により、岩石中に含まれる黄鉄鉱の形態を、表2に示す6ステージに分類し、各種試験結果との比較を試みた。

表2 確認・分類した黄鉄鉱の形態バリエーション²⁾

黄鉄鉱の形態	鏡下における特徴	代表写真
1 Polysulphide 多硫化物態	形状はフランボイダル態に近似するも、鉄含有量が少ないため、オープンプロクロスにて光を透過する。	
2 Framboydal フランボイダル態	直径1 μm ~ 250 μm程度の球状黄鉄鉱の集合体。珪藻や有孔虫の殻内部や有機物片を置換していることが多い。	
3 Metamorphose 変形過程態	複数のフランボイダル態が集合・融合し、立方体~多面体へと変化しつつあるもの。反射光の反射強度に斑がある。	
4 Euhedral 自形結晶態	立方体~多面体といった自形の塊状結晶を呈する。反射光をあてると結晶面全体が均質かつ一面で反射する。	
5 Alteration 変質・鉱染態	岩石中の割れ目等に沿って注入された熱水により岩石中に浸入し、結晶度が低く鉱染状の産状を示す。	
6 Mineralization 鉱化変質態	不定形や立方体~多面体の塊状結晶を呈する。反射光により結晶面全体が均質かつ一面で反射する。	

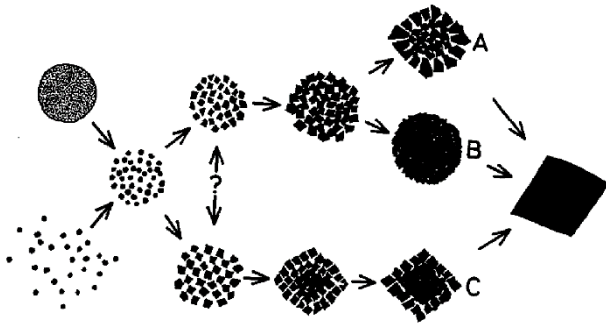


図2 黄鉄鉱の形態変化プロセス³⁾

3.3 岩石中における黄鉄鉱の形態

表2の6形態のうち、「多硫化物態」「フランボイダル態」「変形過程態」「自形結晶態」は、主に泥質岩中に確認される初生的な黄鉄鉱である。

一方、熱水変質等を受けて岩石中ないしは割れ目に沿って鉱染状に産する黄鉄鉱は、結晶度が著しく低い特徴から後生の黄鉄鉱と考えられる。これら後生的に晶出した黄鉄鉱は、熱水変質や鉱化作用の影響をより強く受けた場合には、徐々に結晶度が増し、岩石中に不定形~自形の結晶として発達していずれは鉱石となる。

3.4 黄鉄鉱中に含まれる微量元素

黄鉄鉱は、地山内の還元的环境では安定しているが、酸化的な雰囲気になると風化作用が進行する過程で水・酸素と反応し、硫酸を生成し酸性水発生の要因となる。図3に示すSEM-EDS元素マッピングの結果から、黄鉄鉱中には硫黄・鉄とともに、砒素・セレンも微量に含んでいることが判る。黄鉄鉱が酸化分解する際には、これら微量元素も系外へと排出されることとなるが、風化反応は、鉱物表面から内部へと進行する為、酸化的环境下に曝されて水酸化鉄の被膜が鉱物表面にできると、溶出ポテンシャルが減少する。この酸化被膜は、再び嫌気的な環境下に置かれると、pH-Ehが変化することで再び溶出し、硫酸イオン・硫酸とともに微量元素を溶出させることとなる。

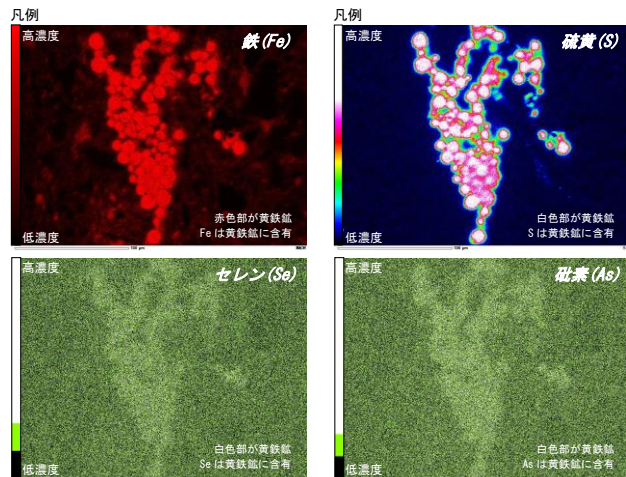


図3 SEM-EDS 元素マッピングの分析例¹⁾

3.5 岩石と水との反応で形成される水質型の特徴

3.5.1 黄鉄鉱の形態別にみる懸濁液のpH変化

短期溶出試験検液の無機溶存イオン分析のうち、硫酸イオンと懸濁液のpH、カルシウムイオン、ナトリウムイオンとの相関図を図4に示す。

本図より、黄鉄鉱の形態と各種水質の特性が概ね整合していることが判る。黄鉄鉱は風化(酸化・水和)反応の過程で硫酸を生じるが、岩石と反応した水のpHは、「フランボイダル態」が卓越する低続成の岩石ではpH9以上のアルカリ、続成程度の上昇によりpH6~8程度の中性、変質の程度が増すにつれて、pH3程度の酸性を示す結果となった。

3.5.2 黄鉄鉱の形態別にみる無機溶存イオンの変化

図4のうち、陽イオンであるカルシウムイオンに

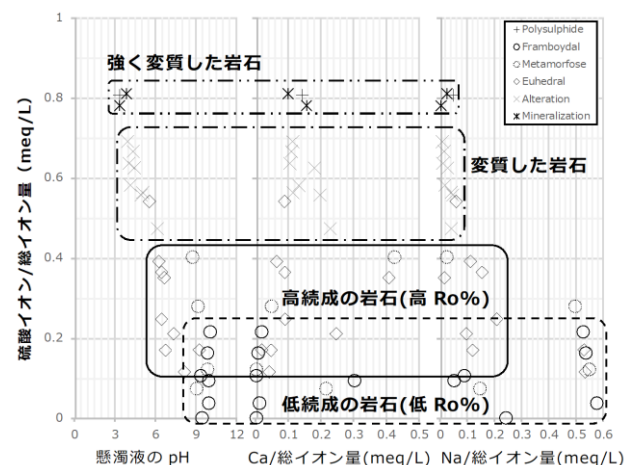


図4 黄鉄鉱の形態と溶出反応による水質²⁾

着目すると、ナトリウムイオンが負の相関を示すようにも見受けられる。一般には、硫化鉱物の酸化分解によって生成された硫酸は、岩石中の方解石、石灰質化石や長石の溶脱によって中和されることが知られているが、図4に示す結果では、低続成の岩石でカルシウムイオンが水溶液中にほとんど存在せず、陽イオンはナトリウムイオン主体であった。

なお、水溶液中には硫酸の中和生成物である石膏等の晶出は認められていない。総イオン量のうちカルシウムイオンが顕著に増加するのは、高続成の岩石あるいは変質を被った岩石のみに限定された。

短期溶出試験検液の無機溶存イオン分析結果から作成したトリリニアダイアグラムを図5に示す。

図5左下における陽イオンの割合に着目すると、「フランボイダル態」から「自形結晶態」にかけてはカルシウムイオンおよびマグネシウムイオンが増加し、変質を被るとマグネシウムイオンが顕著に増加する傾向が認められる。一方右下における陰イオンの割合を見ると、「フランボイダル態」では、炭酸水素イオンが卓越するのに対し、「自形結晶態」「変質・鉱染態」では、ほぼ硫酸イオンのみから構成されている様子が判る。

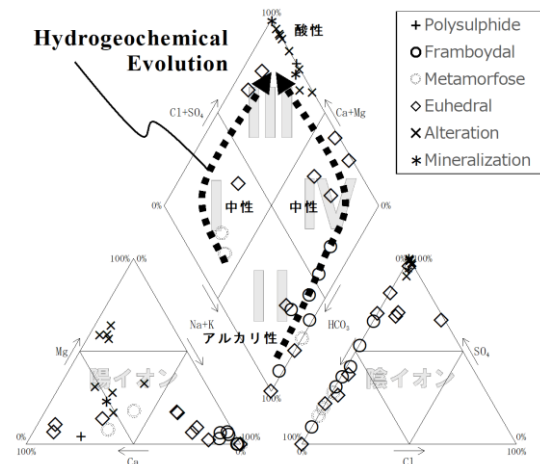


図5 短期溶出量試験検液のトリリニアダイアグラム²⁾

4. 試験結果から考察する黄鉄鉱と物質循環

4.1 黄鉄鉱の初期生成と続成作用

海域へと供給された碎屑物・有機物や、海水中の硫酸イオンや生物濃縮を経て自然由来重金属等を体内に固定した生物遺骸が水底に堆積し、微生物による有機物の分解により酸素が消費されEhが低下する。やがてH₂Sが生じる強い還元状態になると、近傍の溶存鉄と反応して「フランボイダル態」の黄鉄鉱が生成される。

「フランボイダル態」の黄鉄鉱が卓越する岩石は低続成で間隙も多く、膨潤性粘土鉱物に起因した乾湿繰返しによるスレーキングにより細片化することで水と反応しやすい条件となり、様々な物質を溶出させる。

地層が地下深くに埋没して温度・圧力が上昇すると、粒子間隙の減少とともに、間隙水が排水されて、より強固かつ化学的にも安定した岩石へと姿を変えていく。本研究結果を踏まえると、続成作用とともに黄鉄鉱の形態も変化し、続成の初期段階では比較的水溶性の物質が排出されると考えられる。その結果、高溶存物質となった水（地下水）は、滞留年月の古い水として岩盤に貯蔵され、鉱泉水や温泉として慢性疾患や外傷、疲労回復など、我々に恵みをもたらす。

4.2 後生的な黄鉄鉱をもたらす変質作用

地層中や岩盤の割れ目に高溶存物質の地下水を保有している場合、高熱貫入岩体等の接触を受けると、熱水変質や交代作用により、割れ目や破碎帯に硫化鉱物が再晶出する。熱水変質によってもたらされたこれら鉱床は、割れ目（鉱脈）に有用な元素が集積することで、効率的に金属資源を得やすいというメリットがある。その反面で、休廃止後の鉱山からも長期的に高濃度の重金属を含む酸性水を生じるといった課題もある。

まとめ

土壤汚染対策法の適用を受けない自然由来重金属等を含む土壌・岩石等に対しては、建設発生土が有する潜在的なリスクを適切に評価・見抜くことが適正管理の下での利用の鍵となる。そのため、地域資源としての自然由来重金属等の起源や、水・物質の循環プロセスを考慮した合理的な対策が求められていると認識する。

参考文献

- 1) 長谷川怜思, 大塚智久, 山本晃, 堀内瀬奈 (2018): 海成泥質岩の続成程度に着目した物理・化学特性の研究 - 特に自然由来重金属等の溶出特性について -, 日本応用地質学会 平成30年度研究発表会講演論文集, pp.175-176
- 2) 長谷川怜思, 山本晃, 樋口明良, 堀内瀬奈 (2019): “愚者の黄金”にみる物質循環と岩石・水圏との相互作用, 日本応用地質学会 令和元年度研究発表会講演論文集, pp.193-194
- 3) Z.Sawlowicz(1993): Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism., Geol Rundsch, 82, pp.148-156