堆積岩からの砒素の溶出過程と風化に伴う溶出量の変化：北海道中央部，中新統川端層および軽舞層の例

Leaching process of arsenic from sedimentary rocks and change in leaching amount with weathering: examples from the Miocene Kawabata and Karumai Formations, central Hokkaido, Japan

Abstract

高橋 良* 垣原康之*
原 淳子** 駒井 武**

Ryo Takahashi, Yasuyuki Kakiyama*,
Junko Hara** and Takeshi Komai***

2011年1月27日受付.

2011年7月5日受理.

* 北海道立総合研究機構地質研究所
Geological Survey of Hokkaido, Hokkaido
Research Organization, N19 W12, Kita-ku,
Sapporo 060-0819, Japan

** 産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門
Institute for Geo-Resources and Environ-
ment, AIST, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki
305-8569, Japan

We investigated the leaching process of arsenic from Miocene sedimentary rocks (the Kawabata and Karumai Formations) and the change in leaching amount with weathering. The Kawabata and Karumai Formations show same clay mineral assemblage, smectite, chlorite and illite. Smectite is the dominant clay mineral in the Kawabata Formation, whereas chlorite and illite are dominant in the Karumai Formation. The leaching amount of arsenic shows an abrupt increase when the leachate pH exceeds 8.5. This leaching behavior suggests that arsenic adsorbed on ferric oxide and hydrous ferric oxide starts to leach with increasing pH of the leachate. The leachate pH is elevated by cation exchange between interlayer Na^+ ions in smectite and H^+ in the leachate. The high smectite content in the Kawabata Formation means that the leachate pH is high (up to 10.3) compared with that in the Karumai Formation (pH < 8.8). As a result, the leaching amount of arsenic from the Kawabata Formation (up to 0.074 mg/L) is larger than that from the Karumai Formation (< 0.006 mg/L). The exchangeable cation in smectite is mainly Na^+ in unweathered rocks, whereas it in weathered rocks consists of other cations, such as Ca^{2+} and H^+ . Because the cation exchange capacity of Ca-smectite is smaller than that of Na-smectite, the cation exchange reaction is hard to occur between the leachate and weathered rocks. Consequently, the leachate pH does not rise and the leaching amount of arsenic is relatively small in the case of weathered rocks.

Keywords: arsenic, leaching amount, cation exchange, weathering, sedimentary rock, leachate pH

はじめに

熱水変質帯の岩石は砒素や鉛などの自然由来有害元素の含有量が高いことが多く、それらが多量に溶出する場合がある(高橋ほか, 2009)。一方、堆積岩は自然由来有害元素の含有量が一般に低い(今井ほか, 2004)。しかし、堆積岩地域においても、比較的高濃度に自然由来有害元素を溶出させる事例が多数認められている(細川ほか, 2007; 須藤ほか, 2010)。自然由来有害元素の中で、砒素は溶出量が高くなる事例が多い元素であり、砒素の溶出による地下水の汚染は世界中で認められている(益田ほか, 1999; Schreiber et al., 2000; Smedley and Kinniburgh, 2002)。岩石からの砒素の溶出の地球化学的な要因についてはこれまで多くの研究が行われており、酸化還元環境や pH の変化などが影響することが示されている(Masscheleyn et al., 1991; Sadiq, 1997; Schreiber et al., 2000; Goldberg, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002; 吉村・赤井, 2003)。このような、岩石からの自然由来有害元素の溶出は水-岩石反応の結果であ

り、その過程を把握するためには自然由来有害元素の存在形態や、岩石中の鉱物が溶出挙動に与える影響を明らかにすることが重要である。

また、岩石の風化に伴って自然由来有害元素の溶出量や溶出形態が変化したり、高い溶出量を示す元素の種類が変化したりする事例が報告されている(小川ほか, 2007; 須藤ほか, 2010; 谷畑ほか, 2010)。これらの事例は、酸化的な環境下では自然由来有害元素の溶出による周囲の環境への影響は、時間とともに変化することを示している。したがって、長期にわたる周辺環境への影響を評価するためには、岩石の風化が自然由来有害元素の溶出挙動に与える影響を把握することが重要になる。

岩石からの自然由来有害元素の溶出は、近年、土木工事における建設残土処理での大きな障害となっている。平成 22 年 4 月には改正された土壌汚染対策法が施行され、自然由来有害元素が新たに規制の対象となった。土木工事で発生する建設残土は、同法に準拠して処理対策が行われており、今後はより厳格な対応が要求される。したがって、岩石からの

Fig. 1. Index map and geological map of the study area. The locations of drill sites and representative outcrops are shown. The geological map is after Matsuno and Ishida (1960) and Takahashi and Wada (1987).

自然由来有害元素の溶出挙動や、風化に伴う変化を明らかにすることは、土木工事における残土処理対策を適正に行い、長期にわたる安全性を確保するためにも重要である。

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北海道中央部の厚真川上流域を対象として (Fig. 1), 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った。そして、砒素の存在形態や、岩石中の鉱物の影響を明らかにし、岩石からの砒素の溶出過程について議論した。また、風化に伴う岩石中の粘土鉱物の変化を明らかにし、それが砒素の溶出量に与える影響についても検討した。

手 法

本研究では、厚真川上流域において地質調査を行い、川端層と軽舞層が露出する露頭からサンプルを採取した (Fig. 1)。また、この地域で掘削されたボーリングコア (コア径 5 cm) からサンプルを採取した。サンプルを採取したボーリングコア数は川端層のコアが 1 本 (Kw)、軽舞層のコアが 2 本 (Kr1, Kr2) である。ボーリング掘削から各種分析までは 2 年程度の時間が経過しており、これらのコアは木

製のコア箱に入れられ、乾燥状態で保管されていた。各種分析に用いるサンプルの採取は、肉眼観察による岩相区分に基づいて行った。また、ボーリングコアにおいては、岩相区分だけではなく、岩石の風化状態も考慮してサンプルの採取を行った。

各岩相の代表的なサンプルの薄片を作製し、偏光顕微鏡下で観察した。また採取したすべてのサンプルについて、めのう乳鉢で微粉砕し、地質研究所設置の X 線回折 (XRD) 装置 (リガク社製 RINT-2000) を用いて、不定方位法で構成鉱物を同定した。さらに、すべてのボーリングコアサンプルと、各層の代表的な 5 つの露頭サンプルについては水ひを行い、2 μm 以下の粒子について定方位法で分析した。また粘土鉱物の同定のため、エチレングリコール処理および塩酸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では微粉砕したサンプルを加圧成形し、地質研究所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。分析したサンプル数は川端層が 23 サンプル、軽舞層が 26 サンプルである。また、全岩 As 含有量については微粉砕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。分析したサンプル数は川端層が 15 サンプル、軽舞層が 5 サンプルである。

溶出試験は公定法 (平成 15 年環境省告示第 18 号) に準じて、以下の手法で行った。風乾後、2 mm 以下に粉碎したサンプル 3 g と純水 30 ml を 50 ml の遠沈管に採取し、振とう機を用いて 200 rpm で 6 時間振とうした。そして、遠心分離機で遠心分離した後、溶出液を 0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過し、分析試料とした。この分析試料を ICP-MS を用いて検量線法で分析した。分析したサンプル数は川端層が 23 サンプル、軽舞層が 22 サンプルである。陽イオン (Na^+ , Ca^{2+}) と陰イオン (SO_4^{2-}) については、溶出液を 0.2 μm のメンブレンフィルターで濾過したものを分析試料とし、地質研究所設置のイオンクロマトグラフ (横河アナリティカルシステム社製 IC7000S) を用いて分析した。分析したサンプル数は川端層が 18 サンプル、軽舞層が 13 サンプルである。また溶出試験を行ったすべてのサンプルについて、試験後の溶出液の pH を測定した。

As の逐次抽出試験では微粉碎したサンプルを用いて、Tessier et al. (1979) の方法に基づいて行った。用いた溶媒は 4 種類で、それぞれの溶媒によって順次抽出された As を吸着態、炭酸塩態、鉄マンガン酸化物態、および有機物態とした。また、全岩 As 含有量からすべての形態の As 量を差し引いた値を結晶格子態とした。分析したサンプル数は川端層が 7 サンプル、軽舞層が 4 サンプルである。

川端層・軽舞層の産状と岩石記載

1. 地質概説

本研究の対象地域は厚真川上流域の厚真町上幌内周辺で、先新第三系^{はらふない}の幌内層^{かみほろない} (始新世) と紅葉山層^{もみじやま} (漸新世)、新第三系中新統^{たきうえ}の滝の上層、川端層および軽舞層が分布している (Fig. 1)。幌内層は最大層厚が 1000 m を超え、主に海成の無層理シルト岩からなり、凝灰岩層を挟む。紅葉山層は幌内層を整合に覆い、最大層厚は 480 m である (海保, 1984; 高橋ほか, 2002)。紅葉山層の下部は主に緑灰色の砂岩からなり、礫岩を伴う。どちらも玄武岩質火山岩に由来する碎屑粒子を多く含む。上部は主に凝灰質シルト岩からなる。滝の上層は先新第三系を不整合に覆い、海成の無層理泥岩からなる。滝の上層の層厚は 700~1100 m である (高橋ほか, 2002)。川端層は滝の上層を整合に覆い、最大層厚が 4000 m に達する海成層である (川上ほか, 2002)。軽舞層は川端層を整合に覆う海成層で、層厚は 600~1100 m である (松野・石田, 1960)。

2. 川端層

川端層は礫岩、砂岩、シルト岩および泥岩の互層からなり、タービダイト相を示す (保柳ほか, 1986; 川上ほか, 1999)。川上ほか (2002) は夕張山地南西部地域に分布する川端層を泥岩優勢の砂岩泥岩互層を主体とする下位の雨霧砂岩泥岩部層と、厚層の砂岩や礫岩を主体とし、砂岩優勢の砂岩泥岩互層を伴う上位の東山砂岩礫岩部層に区分した。層厚は、前

者が 800~2100 m、後者が 700~1800 m とされている。砂岩、シルト岩、泥岩は一般に灰色~暗灰色を示すが、露頭表面は赤褐色や黄褐色を呈する場合が多い。調査地域の砂岩には、10 cm 程度の厚さの炭質物濃集層が挟在する場合がある。

ボーリングコア (Kw) は細礫岩、砂岩、シルト岩、泥岩の互層からなる (Fig. 2)。16.8 m 以深は主に細礫岩からなり、深度 17.1~17.3 m に砂岩を挟む。深度 11.0~16.8 m は主にシルト岩~泥岩からなり、深度 11.3~12.2 m に砂岩

Fig. 2. Columnar sections of drill cores of the Kawabata (Kw) and Karumai (Kr1, Kr2) Formations. Sampling horizons are shown.

Fig. 3. Photomicrographs of representative samples from the Kawabata and Karumai Formations. All photographs are in plane-polarized light. The width of each image is about 1.6 mm. (a) Organic-matter-rich layer in the Kawabata Formation. (b) Sandstone of the Kawabata Formation. Mineral grains (Pl: plagioclase) and rock fragments (an: andesite lava, ms: mudstone) are cemented by calcite (Cal). (c) Mudstone of the Karumai Formation. Calcareous microfossils are recognized. (d) Siltstone of the Karumai Formation. Framboidal pyrites (fp) are recognized.

を挟む。深度 5.5～11.0 m は細礫岩からなる。深度 1.5～5.5 m は主に砂岩からなり、深度 3.7～4.3 m にシルト岩～泥岩を挟む。最上部の砂岩（深度 1.5～3.7 m）は風化作用を強く受け、褐色を呈し、角礫状を示す。10 m 以深の細礫岩や砂岩のコア表面には、掘削後に生成した少量の石膏が認められる場合がある。泥岩では石膏の晶出はない。地下水面は深度 4 m 付近に認められた。

偏光顕微鏡下において、炭質物濃集層（670-04）は砂岩と炭質物の薄層からなり、それぞれの厚さは数 100 μm 以下である（Fig. 3a）。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などの岩石片からなる（Fig. 3b）。これらの粒子はカルサイトで膠結されている場合がある。また、泥岩やシルト岩、砂岩には直径が数 μm の不透明鉱物が少量認められる。この不透明鉱物は木いちご状の集合体を形成している場合があり、フランボイダルな黄鉄鉱と考えられる。露頭サンプルや浅部のコアサンプルでは細粒部が黄褐色を示し、深部のコアサンプルと比較して黄鉄鉱やカルサイトが少ない。

XRD 分析の結果、粘土鉱物としてはスメクタイト、緑泥石およびイライトが認められ、スメクタイトが多い。川端層

では、スメクタイトの（001）面の d 値はサンプルによって異なり、12.2～15.2 $\text{\AA}$ の値をとる（Fig. 4a, b）。露頭サンプルや、深度 5 m 以浅のボーリングコアサンプルでは、 d 値が 14 $\text{\AA}$ 以上を示す。一方、深度 5 m 以深のボーリングコアサンプルでは、ほとんどが 13 $\text{\AA}$ 以下である。いずれのサンプルもエチレングリコール処理を行うと約 17 $\text{\AA}$ に膨潤することから、スメクタイトと確認できる。また、少量の沸石鉱物を含む場合がある。礫岩や砂岩ではカルサイトのピークが認められる場合がある。一方、黄鉄鉱のピークはすべてのサンプルで確認できない。

3. 軽舞層

軽舞層は主に層理の発達した泥岩～シルト岩と砂岩泥岩互層からなり、層厚は泥岩～シルト岩が約 1000 m、砂岩泥岩互層が 100 m 程度である（高橋・和田, 1987）。嵯峨山ほか（1992）は、軽舞層をファンデルタ堆積物としている。調査地域において、泥岩やシルト岩には貝化石や生痕化石が認められる場合がある。また、砂岩泥岩互層には石灰質ノジュールが認められる場合がある。川端層と同様に露頭表面はしばしば赤褐色や黄褐色を呈する。

ボーリングコア（Kr1, Kr2）は主に砂岩とシルト岩の互

Fig. 4. X-ray diffraction patterns (<2 μm fraction) of representative samples from (a)-(b) the Kawabata (Kw-1 and Kw-11) and (c) Karumai (Kr2-5) Formations. UT: untreated, EG: treated with ethylene glycol. Chl: chlorite, Sm: smectite, Ill: illite, Zeo: zeolite.

層からなる (Fig. 2). Kr1 は砂岩とシルト岩の互層のみからなり、砂岩とシルト岩の層厚はそれぞれ 10~20 cm 程度である。0.9 m 以浅では亀裂が多い。Kr2 はシルト岩~泥岩 (26.1 m 以深, 深度 18.6~20.0 m) と砂岩シルト岩互層 (深度 20.0~26.1 m, 5.8~18.6 m) からなる。互層部の砂岩とシルト岩の層厚はそれぞれ 10~20 cm 程度である。また、18.6 m 以浅ではやや黄褐色を呈し、亀裂が多い。地下水面は深度 21 m 付近に認められた。また、シルト岩や泥岩には 1 cm 程度の化石片が認められる。ボーリングコアの表面には、掘削後に生成した少量の石膏が認められる。川端層とは異なり、岩石の粒度に関係なく、ほぼ全範囲に石膏が晶出している。

泥岩のサンプルでは、偏光顕微鏡下において石灰質の微化石がしばしば認められる (Fig. 3c)。また、泥岩やシルト岩、砂岩では川端層と同様に、直径が数 μm の不透明鉱物が木

Fig. 5. Na_2O - SO_3 and SO_3 -As diagrams for bulk-rock composition of the Kawabata and Karumai Formations.

いちご状の集合体を形成している。この不透明鉱物の多くは、その形状からフランボイダルな黄鉄鉱と考えられる (Fig. 3d)。この黄鉄鉱は川端層よりも多い傾向がある。川端層と同様に、露頭サンプルや浅部のコアサンプルでは細粒部が黄褐色を示し、深部のコアサンプルと比較して黄鉄鉱が少ない傾向がある。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。カルサイトによる膠結は確認できなかった。

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が認められる。川端層とは異なり、緑泥石やイライトのピーク強度がスメクタイトよりも強い (Fig. 4c)。また少量の沸石鉱物が認められる場合がある。黄鉄鉱のピークはすべてのサンプルで確認できない。微化石を多量に含む岩石やノジュールではカルサイトのピークが認められる。

分析結果

1. 全岩含有量

川端層のボーリングコアサンプルは、 Na_2O 量が 2.2 wt.% 以上のグループと 1.3 wt.% 以下のグループからなる (Fig.

Table 1. Bulk-rock composition, leaching amount, leachate pH and result of sequential extraction for the Kawabata and Karumai Formations.

Karumai Formation																	
Sample No.	Kr1-1	Kr1-2	Kr1-3	Kr1-4	Kr2-1	Kr2-2	Kr2-3	Kr2-4	Kr2-5	654-01	661-03	661-04	661-10	661-11	661-12	664-01	664-02
Facies	mud	sand	sand	mud	sand	mud	sand	mud	mud	sand	sand	sand	mud	mud	sand	mud	sand
Locality	core	core	core	core	core	core	core	core	core	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop
Depth (m)	0.1	6.6	12.5	14.1	16.1	19.7	24.0	25.7	29.8	-	-	-	-	-	-	-	-
Bulk rock composition																	
(wt.%)																	
SiO ₂	65.53	67.04	67.55	65.69	67.29	67.79	69.06	71.08	68.54	67.29	65.89	71.14	77.04	80.72	71.82	65.19	67.71
TiO ₂	0.82	0.66	0.79	0.87	0.86	0.80	0.67	0.74	0.76	0.74	0.68	0.70	0.61	0.47	0.77	0.87	0.75
Al ₂ O ₃	14.78	13.53	13.78	14.35	14.67	13.72	12.44	12.36	13.52	13.45	13.93	11.67	10.35	8.18	11.62	15.03	14.13
Fe ₂ O ₃	7.53	6.67	7.03	7.63	7.98	6.65	5.33	6.24	6.48	6.37	7.45	4.52	5.09	4.18	4.79	7.82	6.38
MgO	4.01	3.47	3.74	3.93	3.22	3.76	3.10	3.01	3.44	3.52	5.10	2.81	2.12	1.91	3.34	4.04	3.60
CaO	1.14	0.99	1.09	1.20	0.96	1.11	1.56	0.88	0.89	1.65	2.12	2.14	0.63	0.41	2.18	1.16	1.03
MnO	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.08	0.05	0.06	0.08	0.09	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.07	0.06
Na ₂ O	2.00	2.09	1.84	1.55	1.51	1.90	2.55	1.56	2.14	2.04	2.04	2.03	0.98	0.84	2.23	1.99	2.26
K ₂ O	3.02	2.67	2.79	2.97	2.85	2.76	2.12	2.48	2.74	2.68	1.87	1.91	2.06	1.74	1.85	3.03	2.72
P ₂ O ₅	0.51	0.47	0.59	0.48	0.52	0.53	0.53	0.49	0.52	0.52	0.50	2.61	0.64	0.69	0.67	0.48	0.53
SO ₃	0.61	2.34	0.75	1.25	0.07	0.90	2.59	1.11	0.89	1.66	0.37	0.15	0.44	0.82	0.67	0.33	0.84
(mg/kg)																	
As	2.3		3.0	5.5													
Leaching amount (mg/L)																	
As	0.004	0.003	0.006	0.006	0.002	0.006	0.003	0.006	0.003		0.000	0.000	0.000	0.001		0.004	0.000
Se	0.015	0.012	0.015	0.026	0.002	0.024	0.008	0.024	0.013		0.001	0.001	0.003	0.015		0.026	0.005
B	0.083	0.116	0.121	0.141	0.022	0.123	0.096	0.207	0.281		0.007	0.005	0.051	0.077		0.419	0.236
Pb	n.d.	0.000	0.000	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.000		n.d.	n.d.	0.000	0.002		0.000	0.000
Al	0.044	0.026	0.053	0.022	0.502	0.091	1.971	3.760	0.029		0.191	0.293	0.194	5.013		0.072	0.000
Fe	0.066	0.064	0.061	0.059	0.753	0.035	2.765	2.488	0.050		n.d.	n.d.	0.251	7.412		n.d.	n.d.
Na ⁺	2.7	4.2	7.9	8.1	1.0	22.0	30.5	80.1	95.3								
Ca ²⁺	14.6	50.6	12.8	21.1	0.2	6.9	32.6	0.5	33.3								
SO ₄ ²⁻	52.6	282.9	75.9	120.9	0.1	66.4	440.8	168.8	381.9								
pH	6.7	6.2	6.3	6.3	6.6	6.9	4.4	5.9	7.1		4.4	5.1	4.1	3.6		7.5	6.8
Sequential Extraction (mg/kg)																	
Exchangeable	0.16		0.22														
Bound to carbonates	0.05		0.08														
Bound to Fe-Mn oxides	0.22		0.18														
Bound to organic matter	0.02		0.02														
Residual	1.89		2.50														

Karumai Formation										Kawabata Formation							
Sample No.	664-03	666-01	671-11	671-12	671-14	1106-3	1106-4	1106-5	1106-6	Kw-1	Kw-2	Kw-3	Kw-4	Kw-5	Kw-6	Kw-7	Kw-8
Facies	nodule	mud	sand	mud	silt	mud	mud	mud	mud	sand	sand	silt	sand	cong	cong	cong	cong
Locality	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	core	core	core	core	core	core	core	core
Depth (m)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9	3.4	4.1	4.9	6.4	7.4	8.9	10.9
Bulk rock composition																	
(wt.%)																	
SiO ₂	32.52	73.75	71.88	66.88	27.39	72.63	71.35	76.13	70.61	63.48	72.24	64.66	70.05	56.46	61.86	62.38	65.46
TiO ₂	0.59	0.65	0.70	0.82	0.47	0.69	0.70	0.59	0.72	0.80	0.66	0.61	0.61	1.11	0.64	0.62	0.88
Al ₂ O ₃	7.78	11.29	13.22	14.94	6.22	12.18	12.65	10.61	12.59	16.42	12.41	15.45	13.73	14.62	14.97	15.63	15.44
Fe ₂ O ₃	15.31	5.28	5.21	8.40	10.72	5.74	5.58	5.36	6.14	7.71	6.36	9.11	5.23	4.40	8.88	8.41	5.09
MgO	7.38	2.70	2.16	2.76	4.41	2.68	2.97	2.30	3.16	3.82	2.64	5.32	3.54	1.81	5.32	4.65	1.77
CaO	30.81	0.68	1.16	1.06	47.14	0.76	0.99	0.61	0.94	4.39	1.32	2.60	3.64	15.76	3.43	3.10	4.65
MnO	0.60	0.06	0.13	0.07	1.10	0.05	0.07	0.04	0.07	0.05	0.05	0.02	0.02	0.67	n.d.	0.02	0.07
Na ₂ O	1.27	1.51	2.57	1.53	0.41	1.35	1.69	0.90	1.46	1.25	1.44	0.65	1.34	2.87	3.36	3.56	3.14
K ₂ O	1.60	2.30	2.29	2.96	1.33	2.55	2.58	2.26	2.58	1.62	2.18	0.87	1.09	1.32	0.85	0.87	1.73
P ₂ O ₅	1.55	0.63	0.60	0.51	0.39	0.62	0.55	0.64	0.54	0.38	0.64	0.44	0.42	0.45	0.37	0.43	0.58
SO ₃	0.59	1.14	0.09	0.08	0.42	0.74	0.87	0.57	1.20	0.08	0.07	0.27	0.32	0.52	0.32	0.32	1.19
(mg/kg)																	
As						4.4	1.6			4.3	6.6	5.0	6.1		5.3	5.5	9.5
Leaching amount (mg/L)																	
As	0.001	0.000		0.001		0.000	0.003	0.001	0.004	0.002	0.004	0.030	0.037	0.041	0.074	0.031	0.003
Se	0.006	0.004		0.000		0.002	0.004	0.003	0.007	0.002	0.004	0.011	0.005	0.002	0.005	0.005	0.011
B	0.287	0.035		0.031		0.037	0.068	0.036	0.054	0.010	0.021	0.061	0.059	0.076	1.436	0.680	0.184
Pb	0.000	0.001		0.001		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.002	0.003	0.007	0.000	0.015	0.013	0.001
Al	0.129	0.171		2.317		0.130	0.024	0.130	0.190	6.683	1.260	4.632	40.880	1.355	29.435	85.165	0.036
Fe	n.d.	0.222		2.038		0.041	n.d.	0.041	0.105	5.540	1.373	4.189	37.130	1.085	87.845	90.376	0.032
Na ⁺						3.5	4.3	4.1	3.5	2.6	4.5	59.0	36.4	52.0	58.9	85.3	84.0
Ca ²⁺						10.6	6.5	4.6	6.4	1.1	0.7	2.7	0.9	0.3	0.7	0.7	36.2
SO ₄ ²⁻						74.2	26.6	47.4	22.3	0.3	0.1	16.1	18.8	30.5	30.3	23.4	278.1
pH	8.8	4.7		7.9		5.1	6.0	4.8	6.0	7.6	8.3	8.9	9.2	10.1	10.2	10.3	6.7
Sequential Extraction (mg/kg)																	
Exchangeable						0.19	0.06			0.26	0.23	0.26	0.26			0.19	
Bound to carbonates						0.09	0.03			0.14	0.27	0.09	0.11			0.10	
Bound to Fe-Mn oxides						0.32	0.28			0.34	0.45	0.27	0.30			0.30	
Bound to organic matter						0.03	0.05			0.01	0.06	0.06	0.03			0.02	
Residual						3.72	1.14			3.50	5.64	4.35	5.37			4.86	

Table 1. Continued

Sample No.	Kawabata Formation														
	Kw-9	Kw-10	Kw-11	Kw-12	Kw-13	659-01	669-10	670-01	670-03	670-04	670-10	670-11	1010-2	1010-3	1010-4
Facies	sand	silt	silt	sand/silt	cong	cong	sand	cong	sand	sand/org	silt	silt	sand	mud	mud
Locality	core	core	core	core	core	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop	outcrop
Depth (m)	11.6	13.4	16.2	16.4	17.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bulk rock composition															
(wt.%)															
SiO ₂	71.65	69.49	63.82	65.63	68.34	69.69	73.74	56.69	62.48	62.42	67.38	67.68	71.91	68.92	68.93
TiO ₂	0.57	0.70	0.78	0.74	0.70	0.65	0.58	0.94	0.68	0.89	0.74	0.78	0.55	0.80	0.71
Al ₂ O ₃	12.47	13.13	15.76	15.12	13.55	13.72	12.57	14.67	12.10	12.58	14.28	14.50	13.00	14.35	14.25
Fe ₂ O ₃	4.87	6.75	7.96	6.75	5.85	5.74	4.38	9.57	6.18	10.95	7.06	6.68	5.95	6.77	6.47
MgO	2.24	2.78	3.59	3.10	2.80	2.56	1.90	5.43	2.73	2.78	3.43	3.32	2.19	2.99	2.95
CaO	1.05	0.71	0.81	1.24	1.30	0.95	1.32	8.79	9.75	1.11	1.04	1.27	0.64	0.81	0.71
MnO	0.05	0.04	0.04	0.03	0.05	0.05	0.03	0.15	0.28	0.04	0.06	0.06	0.01	0.03	0.04
Na ₂ O	2.80	2.24	2.65	2.57	3.05	3.12	2.25	2.23	2.36	1.93	1.52	1.35	2.68	1.69	2.10
K ₂ O	2.77	2.90	3.11	3.01	2.88	2.72	2.56	1.05	2.33	2.70	2.80	2.91	2.46	3.00	2.87
P ₂ O ₅	0.52	0.55	0.39	0.53	0.51	0.64	0.56	0.40	0.54	0.42	0.52	0.53	0.53	0.55	0.50
SO ₃	1.02	0.71	1.10	1.28	0.96	0.16	0.09	0.09	0.56	4.18	1.16	0.92	0.09	0.08	0.47
(mg/kg)															
As		2.5	4.5	6.8	5.6				3.9	22.8	5.2		5.7		
Leaching amount (mg/L)															
As	0.002	0.026	0.051	0.020	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.004	0.000	0.001	0.001
B	0.004	0.034	0.016	0.013	0.003	0.000	n.d.	n.d.	0.000	0.002	0.010	0.018	n.d.	0.000	0.008
Se	0.154	2.337	2.102	1.372	0.097	0.003	0.039	0.017	0.019	0.704	0.166	0.119	0.004	0.075	0.092
Pb	0.001	0.008	0.007	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Al	0.005	5.685	76.020	4.158	0.010	0.884	1.715	0.160	0.118	2.046	0.055	0.019	0.350	6.178	0.130
Fe	0.036	7.625	30.382	1.675	n.d.	1.272	2.142	0.060	n.d.	6.959	n.d.	n.d.	0.244	3.996	0.018
Na ⁺	79.8	100.1	110.4	116.4	72.1			0.8	0.8	2.7	2.6	2.1			
Ca ²⁺	3.7	0.3	0.6	0.6	8.5			5.7	12.4	15.3	14.6	5.3			
SO ₄ ²⁻	207.3	106.4	88.8	235.2	186.8			0.5	15.2	219.2	78.6	22.8			
pH	7.3	9.9	10.2	8.5	6.0	7.1	7.6	6.6	7.7	3.2	5.7	7.1	5.9	7.2	5.6
Sequential Extraction (mg/kg)															
Exchangeable			0.17	0.15											
Bound to carbonates			0.08	0.11											
Bound to Fe-Mn oxides			0.30	0.24											
Bound to organic matter			0.03	0.04											
Residual			3.93	6.22											

mud: mudstone, silt: siltstone, sand: sandstone, cong: conglomerate, org: organic matter

n.d.: not detected

5). Na₂O 量の高いグループの方が SO₃ 量もやや高い傾向がある。露頭サンプルはそれらの中間的な値を示す。炭質物濃集層のサンプル (670-04) の SO₃ 量は 4.2 wt.% で、高い値を示す (Table 1)。砂岩や泥岩と比較して、礫岩は Na₂O 量が高い傾向があり、すべてのサンプルが 2.2 wt.% 以上である。一方、SO₃ 量には岩相の違いによる違いは認められない。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 Na₂O と SO₃ の値がやや高い傾向がある。砂岩は泥岩と比較して Na₂O 量が高い傾向があり、すべてのサンプルが 1.5 wt.% 以上である。また、SO₃ 量には岩相の違いによる顕著な違いは認められないが、1.5 wt.% 以上を示すサンプルは砂岩でのみ認められる。

川端層の全岩 As 含有量は、炭質物濃集層のサンプル (670-04) で 22.8 mg/kg と高い値を示す (Fig. 5)。しかし、その他のサンプルは As=2.5~9.5 mg/kg で、岩相の違いによる明瞭な違いは認められない。また、ボーリングコアサンプルと露頭サンプルの間には明瞭な違いはない (Table 1)。一方、軽舞層の全岩 As 含有量は 1.5~5.5 mg/kg で、川端層と同様に岩相の違いによる含有量の相違は認められない。ボーリングコアサンプルと露頭サンプルの間には明瞭な違いはない。SO₃ 量の高い炭質物濃集層のサンプル (670-04) で高 As 量を示したが、その他のサンプルでは As 量と SO₃ 量には相関はない。

川端層のボーリングコアサンプルの Na₂O 量は、5 m よ

り深部では 2.2 wt.% 以上であるが、それ以外では 1.3 wt.% 以下である (Fig. 6)。また、SO₃ 量は 10 m 以深では 1.0 wt.% 前後の値を示すが、それより浅くなると徐々に値が小さくなる。一方、Fe₂O₃ 量や As 量は顕著な鉛直変化を示さない。軽舞層のボーリングコアサンプルでは、川端層のような顕著な Na₂O 量や SO₃ 量の鉛直変化は認められない。Fe₂O₃ 量はほとんど変化しない。As 量については分析値が少ないが、深部のサンプルでやや値が高い。

2. 溶出液の pH

川端層では炭質物濃集層のサンプル (670-04) で溶出液の pH が 3.2 と低い値を示すが、その他のサンプルは pH が 5.6~10.3 である (Table 1)。ボーリングコアサンプルでは pH が 6.0 以上で、ほとんどのサンプルがアルカリ性を示す。特に、礫岩 (Kw-5, 6, 7) や深部のシルト岩 (Kw-10, 11) で pH が 10 前後を示すサンプルが多い。それに対して露頭サンプルでは pH が 7.7 以下で、中性~弱酸性を示す場合が多い。

軽舞層では石灰質ノジュールのサンプル (664-03) で溶出液の pH が 8.8 と高い値を示すが、その他のサンプルは pH が 3.5~7.9 で、川端層と比較して pH が低い傾向がある (Table 1)。ボーリングコアでは pH が 6~7 のサンプルがほとんどである。一方、露頭サンプルでは pH が 7 以下のものがほとんどで、ボーリングコアサンプルと比較して pH が低い傾向がある。

Fig. 6. Vertical variations in (a) bulk-rock composition (Fe_2O_3 , Na_2O , SO_3 , As), (b) leachate pH and (c) leaching amount (As, SO_4^{2-} , Na^+) within drill cores of the Kawabata and Karumai Formations.

川端層のボーリングコアサンプルにおいて、5 m 以浅では浅部ほど溶出液の pH が低くなる傾向がある (Fig. 6). pH10 前後のアルカリ性を示すサンプルは、5 m 以深でのみ認められる。軽舞層のボーリングコアサンプルでは、溶出液の pH に鉛直変化は認められない。

3. 溶出量

As の溶出量は溶出液の pH と相関があり、pH が 8.5 を超えると急激に大きくなる (Fig. 7)。川端層のボーリングコアサンプルでは As 溶出量が大きく、最大値は 0.074 mg/L で、溶出量の基準値 (0.01 mg/L: 環境省告示第 18 号の溶出試験による) を超過している。露頭サンプルでは溶出液の pH が 7.7 以下で、As 溶出量は低く、最大値は 0.004 mg/L である。軽舞層の岩石からの As の溶出は川端層と比較して明瞭に低く、溶出量の最大値は 0.006 mg/L である。露頭サンプルと比較して、ボーリングコアサンプルの方がやや

As 溶出量が高い傾向がある。また、川端層と軽舞層のどちらの岩石でも、溶出液の SO_4^{2-} や Na^+ 濃度は露頭サンプルと比較して、ボーリングコアサンプルで高い (Fig. 7)。

土壤汚染対策法によって第二種特定有害物質に指定されている自然由来有害元素の中で、本研究の溶出試験において基準値を超過した元素は以下のとおりである。川端層では Se (基準値: 0.01 mg/L), Pb (同: 0.01 mg/L) および B (同: 1 mg/L) が基準値を超過しており、最大値はそれぞれ 0.034 mg/L, 0.015 mg/L, および 2.3 mg/L である (Table 1)。軽舞層では Se だけが基準値を超過しており、最大値は 0.026 mg/L である。

川端層のボーリングコアにおいて、8 m 以浅では浅部ほど As 溶出量が低くなる傾向がある (Fig. 6)。溶出液の SO_4^{2-} 濃度は、10 m 以深では 100 mg/L を超過するサンプルが多いが、10 m 以浅では 50 mg/L 以下である。また、

Fig. 7. Leaching amounts of As, Na^+ and SO_4^{2-} versus leachate pH for the Kawabata and Karumai Formations.

Na^+ 濃度も 10 m 以深では 100 mg/L 前後であるが、浅部ほど値が小さくなる傾向がある。一方、軽舞層では As 溶出量に鉛直変化は認められない。溶出液の SO_4^{2-} や Na^+ 濃度は、Kr2 では浅部ほど値が小さくなる傾向があるが、Kr1 では顕著な鉛直変化は認められない。

4. 砒素の存在形態

岩石中の As は様々な形態で存在しており、岩石からの As の溶出過程を明らかにするためには、それらを把握することが重要になる。川端層のボーリングコアサンプルを中心に、コア深度や岩相を考慮してサンプルを選択し、As の存在形態の把握を行った。川端層と軽舞層では、As の大部分

Fig. 8. Result of the sequential extraction of arsenic in representative samples from the Kawabata and Karumai Formations.

が結晶格子態からなり、As 全体の 73~92% を占めている (Fig. 8)。川端層において、吸着態、炭酸塩態、鉄マンガン酸化物態、有機物態の As はそれぞれ 0.15~0.27 mg/kg, 0.07~0.27 mg/kg, 0.24~0.45 mg/kg, 0.01~0.07 mg/kg である。浅部のサンプルほど吸着態 As 量が多い傾向がある。一方、軽舞層では、吸着態、炭酸塩態、鉄マンガン酸化物態、有機物態の As はそれぞれ 0.06~0.22 mg/kg, 0.02~0.10 mg/kg, 0.18~0.32 mg/kg, 0.02~0.05 mg/kg である。

議 論

1. 砒素の溶出過程

岩石からの As の溶出過程を把握するためには、As の含有量や溶出量だけではなく存在形態や岩石中の鉱物の影響についても検討する必要がある。実際に、全岩 As 含有量と As 溶出量に相関がない場合がしばしば認められ (丸茂, 2007; 原ほか, 2010)、本研究においてもそれらには相関が認められない (Fig. 9a)。本研究で対象とした岩石において、最も溶出しやすい形態である吸着態 As の量は全岩 As 含有量の 2~8% を占めるにすぎないが、これらの吸着態 As が溶出試験ですべて溶出すると、溶出量の基準値を超過する。したがって、吸着態 As 量が As 溶出量に影響を与えることが考えられるが、これらの間には相関は認められなかった (Fig. 9b)。これらのことは、As の含有量や存在形態とは異なる要因が As 溶出量に大きく影響していることを示唆している。

純水を溶媒として行う溶出試験では、吸着態の As が一般に溶出している。ここで、岩石中の吸着態 As のみがすべて溶出した場合の溶出量を As (e) mg/L とする。As (e) mg/L の値は逐次抽出試験で得られた吸着態 As 量から算出している。また、純水を用いて溶出させた実際の溶出量を As (l) mg/L とする。溶出液の pH が 8.5 以下の場合、すべてのサ

Fig. 9. Leaching amount of As versus (a) bulk-rock As and (b) exchangeable As.

ンプルにおいて $As(I)/As(e)$ の値が 0.5 以下で、そのほとんどは 0.3 以下である (Fig. 10)。これは、吸着態 As の多くが鉱物に吸着したままで、溶出していないことを示している。一方、溶出液の pH が 8.5 を超える場合、すべてのサンプルで $As(I)/As(e)$ の値が 1.0 以上を示す。これは、吸着態 As だけではなく、それ以外の形態の As も溶出していることを示している。

As は砒酸イオンや亜砒酸イオンといったオキシアニオンとして、Fe や Al の酸化物・水酸化物や粘土鉱物の表面などに吸着している。このような鉱物表面は溶液の pH によって表面電荷が変化する。陰イオンとして存在する As は表面電荷が正のとき吸着し、負になると溶出する。一般に鉱物表面は低 pH では正に、高 pH では負に帯電しており、その境界である荷電ゼロ点は鉱物の種類によって異なる。スメクタイトやカオリナイトなどの粘土鉱物の荷電ゼロ点は酸性領域にあり、中性～アルカリ性領域では負に帯電している。一方、Fe 酸化物・水酸化物の荷電ゼロ点は、 $pH=8\sim 8.5$ 付近と考えられており、その pH 以上では As の吸着量は急激に小さくなることがわかっている (Sadiq, 1997; Goldberg, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002)。

溶出液の pH が 8.5 を超えると As の溶出が顕著に高くな

Fig. 10. $As(I)/As(e)$ versus leachate pH. See text for term definition of $As(I)$ and $As(e)$.

ることは、吸着態 As の多くが Fe 酸化物・水酸化物に吸着していることを示している。そして、溶出液の pH が上昇することによって吸着態 As が溶出し、As の溶出量が大きくなる。また、 $As(I)/As(e)$ の値が 1.0 以上を示すサンプルでは、As の溶出量とともに、Fe や Al の溶出量も大きい傾向がある (Fig. 10, Table 1)。特に、 $As(I)/As(e)$ の値の大きい Kw-4, Kw-7, Kw-11 では、Fe と Al の溶出量の和が大きく、それぞれ 78.0 mg/L, 175.5 mg/L, 106.4 mg/L である。 $As(I)/As(e)$ の値が 1 以下のサンプルのほとんどは、Fe と Al の溶出量の和が 10 mg/L 以下である。pH がアルカリ側の場合、pH の上昇とともに Fe や Al の水酸化物の溶解度は大きくなる。したがって、高 pH 側では吸着態 As の溶出に加えて、Fe や Al の水酸化物の溶解に伴う As の溶出が起こっていることが考えられる。

2. 溶出液の pH の上昇要因

本研究で対象とした岩石では、溶出液の pH の上昇に伴って As 溶出量が大きくなることから、pH が上昇する原因を明らかにすることが重要になる。溶出液の pH は岩石中の鉱物の影響によって様々に変化する。例えば、黄鉄鉱は酸化分解することによって硫酸を発生させ、溶出液を酸性にする。また石膏などの硫酸塩鉱物を含む岩石では、これらが溶解することで溶出液を酸性にする。一方、岩石中にカルサイトが含まれている場合、それが溶解することによって pH が上昇する。また、粘土鉱物の陽イオン交換反応によって溶液の pH が変化することも指摘されている (石井ほか, 2007)。沸石も陽イオン交換性を持ち、溶液の pH に影響を与える可能性がある。

溶出液の pH と Na^+ 濃度の関係を Fig. 11 に示す。溶出液の SO_4^{2-} 濃度が 150 mg/L よりも高いサンプルと、低いサンプルに区分して示している。 SO_4^{2-} 濃度が 150 mg/L よりも高いサンプルの方が溶出液の pH が低いが、どちらの場合でも Na^+ 濃度が高くなるほど pH が高くなる。したがって、岩石からの溶出液への Na^+ の放出と、pH 上昇のメカニズムは密接に関係していると考えられる。

Fig. 11. Leaching amount of Na^+ versus leachate pH for the Kawabata and Karumai Formations.

川端層と軽舞層には、Na を主に含有している鉱物として斜長石とスメクタイト、沸石が存在する。斜長石は最も多量に認められるが、一般に純水への溶解度は小さいことから、溶出試験中の短時間に溶解し、 Na^+ 濃度を上昇させることは考えにくい。一方、スメクタイトや沸石が交換性陽イオンとして Na^+ を持つ場合、陽イオン交換反応によって溶出液の Na^+ 濃度を上昇させる。このような陽イオン交換は短時間で起こる現象であり（白水, 1988）、溶出試験中でも十分に起こる。XRD 分析の結果を基にすると、沸石はスメクタイトと比較して含有量が少ないため、 Na^+ 濃度に影響を与えているのは主にスメクタイトであることが考えられる。

定方位法で行った XRD 分析の結果を基に、川端層中のスメクタイトの (001) 面の d 値と溶出液の Na^+ 濃度の関係を Fig. 12 に示す。なお、軽舞層については緑泥石のピークが強く、スメクタイトのピーク位置を特定することができなかった。川端層において、スメクタイトの d 値が小さいほど Na^+ 濃度が高くなる傾向がある。スメクタイトの d 値は層間イオンの種類によって異なり、層間イオンが Na^+ の場合は d 値が 12~12.5 Å、 Ca^{2+} の場合は 15 Å 程度を示す（岩崎, 1979; 白水, 1988; 石田・西川, 1992）。つまり、Na 型スメクタイトを含む岩石で、溶出液の Na^+ 濃度が高くなっている。また、スメクタイトの層間イオンの Na^+ に対する H^+ のイオン交換反応選択係数は、 Ca^{2+} や Mg^{2+} などと比較して一桁程度大きい（核燃料サイクル開発機構, 1999）。したがって、Na 型スメクタイトを含む岩石では、層間イオンの Na^+ が溶出液中の H^+ と陽イオン交換を起こしていることが示唆される。この陽イオン交換反応に伴って、溶出液中へは Na^+ が放出されるため Na^+ 濃度が増加し、溶出液中の H^+ はスメクタイトの層間に取り込まれるため溶出液の pH が上昇する。一方、層間イオンが Ca^{2+} などの場合、 Na^+ の場合と比較してイオン交換性が小さい。そのため、陽イオン交換反応が起こりにくく、溶出液の pH の上昇は小さい。

溶出液の SO_4^{2-} 濃度が高い場合、pH が低くなる傾向があ

Fig. 12. Leaching amount of Na^+ versus smectite $d_{(001)}$ for the Kawabata Formation.

る (Fig. 11)。 SO_4^{2-} の発生原因としては黄鉄鉱の酸化分解が考えられるが、溶出試験中の短時間で多量の反応が起こっているとは考えにくい。ボーリングコア表面には石膏が晶出している場合がある。溶出液の SO_4^{2-} 濃度が高いサンプルは Ca^{2+} 濃度も高い傾向があることから、この石膏が溶出試験中に溶解し、溶出液の pH を低下させていることが考えられる。

本研究で対象とした岩石では、Na 型スメクタイトの陽イオン交換反応が溶出液の pH の上昇に大きな影響を与えていることがわかった。これらに加えて、少量含まれているカルサイトの溶解や、沸石の陽イオン交換による pH の上昇も起こっている可能性がある。粘土鉱物を多く含むシルト岩や泥岩ではスメクタイトの陽イオン交換の影響が大きいことが考えられる。一方、礫岩や砂岩においてカルサイトによる膠結が認められる場合、カルサイトの溶解の影響が大きくなることが考えられる。それぞれの影響を定量的に把握することは今後の課題であるが、これらの影響による溶出液の pH の上昇に伴って、As 溶出量が大きくなる。

川端層と軽舞層では構成鉱物組み合わせに違いはないが、川端層の方が溶出液の pH や As 溶出量が高い。川端層はスメクタイトを多く含むが、軽舞層では緑泥石やイライトが多く、スメクタイトは少ない。緑泥石やイライトはスメクタイトと比較すると陽イオン交換容量が一桁小さいので、川端層と比較して軽舞層では岩石全体として陽イオン交換容量が小さく、溶出液の pH が上昇できなかった。

3. 砒素の溶出に対する風化の影響

千木良 (1988) や Chigira (1990) は泥岩の風化プロセスについて、化学的、鉱物学的な検討を行っている。それらによると、風化帯には酸化フロントと溶解フロントが存在し、酸化フロントでは黄鉄鉱の酸化分解が起こり、硫酸を発生させる。そして、地下へと浸透した硫酸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。

川端層や軽舞層においても、同様の風化作用が起こっている。酸化環境において、岩石中の黄鉄鉱は分解され、硫酸が

Fig. 13. Vertical variations in (a) smectite $d_{(001)}$ and (b) leachate pH for the Kawabata Formation. Outcrop samples (closed circles) are also shown. Gypsum was observed on the core surface in several samples (arrows).

発生する。それによって、岩石中から S 成分が抜ける。また、硫酸の影響によって Na 成分は岩石から溶脱される。これらの結果、露頭サンプルや表層部のコアサンプルでは全岩 SO_3 量や Na_2O 量が低い。一方、Fe 成分は水酸化物として岩石表面に沈積し、褐色化の原因となる。そのため、全岩 Fe_2O_3 量は変化しない。また、砂岩や礫岩の構成粒子の粒間を埋めるカルサイトや微化石のカルサイト成分は、硫酸と反応して石膏を生成する（鹿頭ほか, 2002）。露頭環境では石膏は雨水などに溶解し消失するが、ボーリングコアでは水の出入りがないため、石膏はコア表面に確認できる。

さらに、川端層のボーリングコアサンプルにおいて風化に伴うスメクタイトの変化が認められた。スメクタイトの (001) 面の d 値は深部では $13 \text{ \AA}$ 以下であるが、深度 5 m よりも浅部では $14 \text{ \AA}$ 以上になっている (Fig. 13a)。これは、深部のサンプル中のスメクタイトでは層間イオンが Na^+ であるのに対し、浅部では層間イオンが Ca^{2+} などであることを示唆している（岩崎, 1979; 白水, 1988; 石田・西川, 1992）。つまり、黄鉄鉱の酸化分解によって発生した硫酸や、 Ca^{2+} を含む地下水・天水が Na 型スメクタイトと反応し、陽イオン交換を起こすことで層間イオンが Na^+ から Ca^{2+} や H^+ に変化した。このようなスメクタイトの層間イオンの変化に伴って、深度 5 m よりも浅部では溶出液の pH が上部ほど低くなる (Fig. 13b)。Ca 型スメクタイトの陽イオン交換性は Na 型スメクタイトと比較して小さいので、陽イオン交換反応に伴う溶出液の pH の上昇は起こりにくい。また、層間イオンが H^+ に変化している場合は、陽イオン交換によって溶出液の pH を低下させる。したがって、川端層は風化することによって溶出液の pH を上昇させる能力を失っ

たと言える。

一方、深部のコアサンプルでも溶出液の pH が低い場合がある (Fig. 13b の矢印)。これらは石膏が晶出しているサンプル (Kw-8, 9, 12, 13) で、溶出液の SO_4^{2-} 濃度が高い (Table 1)。つまり、これらのサンプルでは掘削後に晶出した石膏が、溶出試験中に溶解することによって pH が低下した。石膏の影響がなければ、その他のサンプルと同様に溶出液の pH は 10 程度になることが考えられる。

川端層において、ボーリングコアの上部ほど、つまり風化作用を強く受けるほど吸着態 As の量は大きくなる傾向がある (Fig. 8)。このことは、風化によって溶出しやすい形態の As が増加することを示している。しかし、風化に伴うスメクタイトの層間イオンの変化によって、溶出液の pH は上昇することができなくなる。そのため、風化岩では Fe 酸化物・水酸化物に吸着している As の脱離が起こらず、As 溶出量は高くない。また、石膏の晶出のようなボーリングコア掘削後のわずかな風化現象でも溶出試験への影響は大きく、溶出液の pH や As 溶出量を大きく低下させる場合がある。軽舞層においても、川端層と同様の風化現象が起こっていることが考えられ、溶出液の pH を低下させる要因となっている。

ま と め

北海道中央部に広く分布する中新世の堆積岩である川端層と軽舞層を対象として、岩石からの As の溶出メカニズムと、岩石の風化による As 溶出量の変化について検討した。本研究で明らかになったことは以下のとおりである。

(1) As 溶出量は溶出液の pH が 8.5 以上になると急激に

- 大きくなる。このことから、Fe 酸化物・水酸化物に吸着している As が pH の上昇に伴って溶出していると考えられる。また、溶出液の pH が 8.5 以上の場合、Fe や Al の水酸化物の溶解に伴う As の溶出も起こっている。
- (2) 川端層は粘土鉱物としてスメクタイトを多く含む特徴があり、未風化岩ではその層間イオンは Na^+ が主であった。スメクタイトの層間の Na^+ は溶出液中の H^+ と陽イオン交換反応を起こし、溶出液の pH を上昇させる。したがって、Na 型スメクタイトを多く含む岩石では溶出液の pH が高くなり、それに伴って As の溶出量が高くなった。
- (3) 川端層や軽舞層の風化現象は黄鉄鉱の酸化分解と、それによって発生する硫酸と岩石との反応で説明できる。このような硫酸や、地下水・天水と反応することによって岩石中のスメクタイトの層間イオンは Na^+ から Ca^{2+} や H^+ などへと変化した。
- (4) 風化岩ではスメクタイトの層間イオンが Ca^{2+} や H^+ などになっているため、 Na^+ の場合と比較して陽イオン交換性が弱い。そのため、溶出液の pH が上昇できない。その結果、Fe 酸化物・水酸化物に吸着している As は溶出することができなく、風化岩では As 溶出量が小さくなる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、室蘭建設管理部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。地質研究所の八幡正弘博士には研究を進める上で貴重なコメントをいただいた。また、戸間替修一氏には薄片を作成していただき、仁科健二氏と荻野 激氏には蛍光 X 線分析と陽イオン・陰イオン分析を行う際に協力していただいた。2 名の匿名の査読者および編集担当の榊原正幸博士によって、本稿は大きく改善された。以上の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 千木良雅弘 (Chigira, M.), 1988, 泥岩の化学的風化: 新潟県更新統灰爪層の例. 地質雑 (*Jour. Geol. Soc. Japan*), **94**, 419–431.
- Chigira, M., 1990, A mechanism of chemical weathering of mudstone in a mountainous area. *Engin. Geol.*, **29**, 119–138.
- Goldberg, S., 2002, Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.*, **66**, 413–421.
- 原 淳子・垣原康之・川辺能成・井本由香利・駒井 武 (Hara, J., Kakihara, Y., Kawabe, Y., Imoto, Y. and Komai, T.), 2010, 北海道長流川流域における鉱床・熱水変質帯と重金属類の流出に関する調査. 応用地質 (*Jour. Japan Soc. Engin. Geol.*), **51**, 31–42.
- 細川 迭男・菅井 皇人・山崎 充 (Hosokawa, T., Sugai, K. and Yamazaki, M.), 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 (*Jour. Japan Soc. Engin. Geol.*), **47**, 346–353.
- 保柳康一・宮坂省吾・渡辺 寧・木村 学・松井 愈 (Hoyanagi, K., Miyasaka, S., Watanabe, Y., Kimura, G. and Matsui, M.), 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 (*Monogr. Assoc. Geol. Collab. Japan*), **31**, 265–284.
- 今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃・谷口政碩 (Imai, N., Terashima, S., Ohta, A., Mikoshiba, M., Okai, T., Tachibana, Y., Togashi, S., Matsuhisa, Y., Kanai, Y., Kamioka, H. and Taniguchi, M.), 2004, 日本の地球化学図 (*Geochemical Map of Japan*). 地質調査総合センター (Geol. Surv. Japan), 210p.
- 石田良二・西川総明 (Ishida, R. and Nishikawa, S.), 1992, スメクタイトを含む軟岩の諸性質 (I): 交換性陽イオンと吸水特性. 粘土科学 (*Jour. Clay Sci. Soc. Japan*), **32**, 97–107.
- 石井 英一・濱 克宏・國丸貴紀・佐藤治夫 (Ishii, E., Hama, K., Kunimaru, T. and Sato, H.), 2007, 海成堆積物の地下浅部における天水の浸透に伴う地下水の pH 変化. 地質雑 (*Jour. Geol. Soc. Japan*), **113**, 41–52.
- 岩崎孝志 (Iwasaki, T.), 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一特に Ca および Na の分布について. 鉱物雑 (*Jour. Mineral. Soc. Japan*), **14**, 78–89.
- 海保邦夫 (Kaiho, K.), 1984, 北海道中央部夕張地域の第三系の層序. 地質雑 (*Jour. Geol. Soc. Japan*), **90**, 815–829.
- 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute), 1999, わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分技術的信頼性一地層処分研究開発第 2 次取りまとめ一分冊 3 地層処分システムの安全評価. 核燃料サイクル開発機構技術資料 (*JNC Tech. Rep.*), JNC TN1400 99–023.
- 川上源太郎・吉田孝紀・白杵 直 (Kawakami, G., Yoshida, K. and Usuki, T.), 1999, 北海道中央部穂別地域の中中新統川端層: 堆積システムと供給源に関する予察的検討. 地質雑 (*Jour. Geol. Soc. Japan*), **105**, 673–686.
- 川上源太郎・塩野正道・川村信人・ト部暁子・小泉 格 (Kawakami, G., Shiono, M., Kawamura, M., Urabe, A. and Koizumi, I.), 2002, 北海道中央部 夕張山地に分布する中新統川端層の層序と堆積年代. 地質雑 (*Jour. Geol. Soc. Japan*), **108**, 186–200.
- 丸茂克美 (Marumo, K.), 2007, 自然由来の重金属に起因する土壤汚染問題への地球科学的アプローチ. 地学雑 (*Jour. Geogr.*), **116**, 877–891.
- Masscheleyn, P. H., DeLaune, R. D. and Patrick, W. H., 1991, Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Env. Sci. Tech.*, **25**, 1414–1419.
- 益田晴恵・伊吹祐一・殿界和夫 (Masuda, H., Ibuki, Y. and Tonokai, K.), 1999, 大阪府北摂地域浅層地下水の天然由来ヒ素による汚染メカニズム. 地下水学会誌 (*Jour. Groundwater Hydrol.*), **41**, 133–146.
- 松野久也・石田正夫 (Matsuno, H. and Ishida, M.), 1960, 5 万分の 1 地質図幅「早来」および同説明書 (*Geology of the Hayakita. Quadrangle Series, Scale 1:50,000*). 北海道開発庁 (Geol. Surv. Japan), 35p.
- 小川泰正・原 淳子・土屋範芳・丸茂克美・駒井 武 (Ogawa, Y., Hara, J., Tsuchiya, N., Marumo, K. and Komai, T.), 2007, 多段階ろ過からみた風化粘板岩からの元素溶出挙動. 資源地質 (*Shigen-Chishitsu*), **57**, 15–24.
- Sadiq, M., 1997, Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Pollut.*, **93**, 117–136.
- 嵯峨山積・保柳康一・宮坂省吾 (Sagayama, T., Hoyanagi, K. and Miyasaka, S.), 1992, 中央北海道日高海岸地域の新第三紀珪藻層序と粗粒堆積物の形成期. 地質雑 (*Jour. Geol. Soc. Japan*), **98**, 309–321.
- Schreiber, M. J., Simo, J. and Freiberg, P., 2000, Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeol. Jour.*, **8**, 161–176.
- 鹿園直建・木村進一・岩井修平 (Shikazono, N., Kimura, S. and Iwai, S.), 2002, 化学的風化作用に伴う石膏の生成と源岩鉱物組成との関係: 秋田県男鹿半島女川層堆積岩の例. 応用地質 (*Jour. Japan Soc. Engin. Geol.*), **43**, 134–142.

- 白水晴雄(Shirozu, H.), 1988, 粘土鉱物学: 粘土科学の基礎(*Introduction to Clay Mineralogy: Fundamentals for Clay Science*). 朝倉書店(Asakura Publ.), 185p.
- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, **17**, 517–568.
- 須藤孝一・米田 剛・小川泰正・山田亮一・井上千弘・土屋範芳(Suto, K., Yoneda, T., Ogawa, Y., Yamada, R., Inoue, C. and Tsuchiya, N.), 2010, 竜の口層の堆積岩における重金属類の溶出挙動および形態変化に及ぼす風化の影響. 応用地質(*Jour. Japan Soc. Engin. Geol.*), **51**, 181–190.
- 高橋功二・和田信彦(Takahashi, K. and Wada, N.), 1987, 5 万分の 1 地質図幅「穂別」および同説明書(*Geology of the Hobetsu. Quadrangle Series, Scale 1:50,000*). 北海道立地下資源調査所(Geol. Surv. Hokkaido), 40p.
- 高橋功二・谷口久能・渡辺 順・石丸 聡(Takahashi, K., Taniguchi, H., Watanabe, J. and Ishimaru, S.), 2002, 5 万分の 1 地質図幅「紅葉山」および同説明書(*Geology of the Momijiyama. Quadrangle Series, Scale 1:50,000*). 北海道立地質研究所(Geol. Surv. Hokkaido), 117p.
- 高橋 良・原 淳子・駒井 武・八幡正弘・遠藤祐司(Takahashi, R., Hara, J., Komai, T., Yahata, M. and Endou, Y.), 2009, 幌別硫黄鉱山地域における砒素や重金属を溶出させる熱水変質岩の地質学的特徴. 応用地質(*Jour. Japan Soc. Engin. Geol.*), **50**, 228–237.
- 谷畑一行・菊谷正己・高橋 靖(Tanihata, K., Kikuya, M. and Takahashi, Y.), 2010, 自然由来の重金属を含む建設発生土の処理と対策: 仙台市地下鉄東西線. トンネルと地下(*Tunnels and Underground*), **41**, 29–39.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**, 844–851.
- 吉村尚久・赤井純治(Yoshimura, T. and Akai, J.), 2003, 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—. 地球科学(*Earth Sci. (Chikyu Kagaku)*), **57**, 137–154.

(要 旨)

高橋 良・垣原康之・原 淳子・駒井 武, 2011, 堆積岩からの砒素の溶出過程と風化に伴う溶出量の変化: 北海道中央部, 中新統川端層および軽舞層の例. 地質雑, **117**, 565–578. (Takahashi, R., Kakiyama, Y., Hara, J. and Komai, T., 2011, Leaching process of arsenic from sedimentary rocks and change in leaching amount with weathering: examples from the Miocene Kawabata and Karumai Formations, central Hokkaido, Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **117**, 565–578.)

中新統の川端層と軽舞層を対象として, 砒素の溶出過程と風化に伴う溶出量の変化について検討した. 両層ともに粘土鉱物としてスメクタイト, 緑泥石, およびイライトを含む. 砒素溶出量は溶出液の pH が 8.5 を超えると急激に増加する. これは鉄酸化物・水酸化物に吸着している砒素が pH の上昇に伴って溶出していることを示す. 溶出液の pH はスメクタイトの層間イオンの Na^+ が溶出液中の H^+ と陽イオン交換することで上昇している. 川端層の岩石は軽舞層よりもスメクタイトを多く含むため, 溶出液の pH が上昇する傾向がある. そのため砒素溶出量が高くなる. 岩石の風化に伴って, スメクタイトの層間イオンは Na^+ から Ca^{2+} などへと変化する. Na 型と比較して, Ca 型のスメクタイトは陽イオン交換性が小さい. そのため, 両層ともに風化岩では未風化岩よりも溶出液の pH が低くなり, それに伴って砒素溶出量が小さくなる.