

論文

山陰地域の第三紀海成層のスレーキングに伴う硫酸酸性土の形成と Pb の溶出

上村 晃一*・石賀 裕明*

Formation of sulfate acid soil and Pb solutions by “slaking test” for the Tertiary marine sedimentary rocks in the San'in region, Japan

Kouichi Uemura* and Hiroaki Ishiga*

Abstract

Formation of acid solutions during the weathering process of fine-grained marine sediments was examined using the “slaking test”. The mode of sulfate elution from sedimentary rocks was examined to disclose the mechanism of chemical and physical weathering. Repetitions of changing conditions between dry (110°C, 24 hours) and wet (water-saturated) which were carried out six times in a series of tests to elute mobile elements such as sulfur and heavy metals from the sediments. Three types of elution tests, namely, a slaking test, elution tests using both water and oxygenated water (10%) were carried out for sulfur-rich shale from the Tertiary Fujina and Furue Formations in the San'in region. Solutions from samples after this treatment have relatively lower pH values (pH=3) and higher EC (electric conductivity) values (EC = 1500 μ S/cm). Analytical results show a step-wise decrease in the concentrations of total sulfur, heavy metals (Pb, Cu, Zr, Ni, Fe) and As. Decreasing pH values and increasing EC values occur with each stage of the slaking test. This may be due to alteration of whole rocks by acid solution, and physical fining of the constituent particles with each treatment. Negative correlations ($r^2=0.87$) occur between pH values and Pb (ppb) values in solutions of the slaking tests. This suggests that the water environment may be affected by solutions formed during the weathering of Tertiary marine sediments.

Key words: marine sediments, sulfate, acidification, Pb, slaking, elution test

はじめに

山陰地方には強い酸性を示す土壤が形成されることがある。この土壤は汽水湖や閉鎖的な海域で堆積した泥（湖成、海成堆積物）が陸化し、酸化されると形成される。その酸性の原因物質が硫酸であることから一般には「酸性硫酸塩土壌」と呼ばれている（青木，2004）。日本における酸性硫酸塩土壌の分布域は主に干拓地と第三紀丘陵地の一部であるが、世界にも広く分布する。その分布は総計約 1200 ha で、その大部分がアフリカ、アジアの熱帯マングローブ地域に集中している。特に人口密度の高い東南アジアでは農地として開拓できる土地が不足しているため、酸性硫酸塩土壌の開発と利用は重要な課題となっている（尾崎ほか，1999）。

酸性硫酸塩土壌の成因やその改善対策に関する研究がなされたのは 18 世紀以降で、その発祥地は干拓地の元祖オランダであった。我が国では木曾川下流域、児島湾、有明海などの海面干拓地や八郎潟の湖面干拓地を対象として酸性硫酸塩土壌に関する研究が行われてきた（青木，2004）。

このような硫酸酸性の発生は風化作用に伴っており、乾湿繰り返し作用による岩石の強度変化と硫酸酸性の発生との関係についての研究がなされている。これは岩盤力学的観点か

らの岩石強度の研究であり、浸水時に形成される溶出水についてはあまり検討されていない。そこで、今回、試料として第三紀布志名層と古江層の泥岩を用いて検討した。これは堆積性軟岩であり、風雨にさらされると短期間に泥状になるなど、変化しやすい。さらに、風化時に小角礫状に割れるスレーキングと呼ばれる現象を生じるのが特徴である。そして、その風化メカニズムについては、従来乾湿の繰り返し試験によるものが研究されてきたものの、化学的風化作用も含めた風化に伴う重金属イオンの溶出については研究されていない。

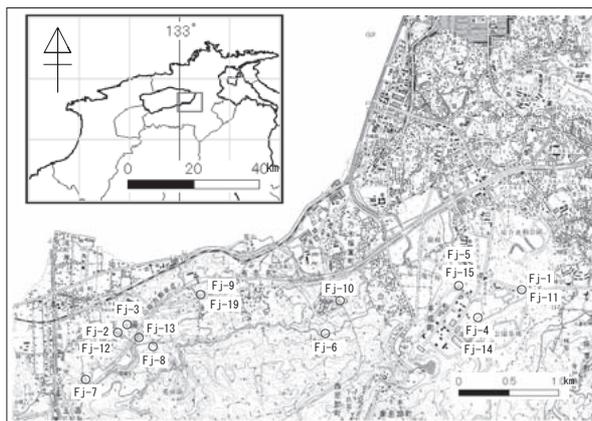
特に、黄鉄鉱には、一般に Ni, Zn, Co, As などの元素が含まれる場合がある。これらは黄鉄鉱の溶解に伴って溶出し、硫酸イオンとともに環境側面を生じる化学物質と考えられる。したがって、黄鉄鉱の酸化溶解は、土壤や水質の単なる硫酸酸性化にとどまらず周辺環境に影響を与える。

本研究では、酸性水を発生する可能性を有する堆積岩、とくに黄鉄鉱含有率の高い布志名層および古江層の泥岩を対象に、1) 溶出試験、2) 乾湿繰り返し試験、3) 10% 過酸化水素水を用いた溶出試験を実施した。これにより発生する溶出水と泥岩の全岩組成の変化、また泥岩の乾湿繰り返しによる風化との関係について検討した。

試料

試料は、島根県松江市の宍道湖低地帯の南側に広く分布す

*島根大学総合理工学部地球資源環境学科
Department of Geoscience, Shimane University
e-mail: ishiga@riko.shimane-u.ac.jp



第1図 布志名層試料採取位置を示す図。

る布志名層 (Fj) と北側に分布する古江層 (Fu) から採集した。鳥根県東部地域の山陰海岸沿いには第三紀の海成層が広く分布しており、それらの地域が、沖積層の分布と合わせ都市環境と隣接していることが多い。海成層は露頭において酸化されると石膏を析出する事がある。また、スレーキングが多く観察される。布志名層の泥岩は 16 地点から (第 1 図)、古江層の泥岩は 4 地点から採取した。古江層の試料は鳥根県出雲市口宇賀にて採取した。

溶出テストは岩石に対して水または 10% の過酸化水素水を用いた溶出試験と、岩石の乾湿繰り返しによる風化進行とそれに伴って得られる溶出水についての試験である。試料は出来るだけ新鮮なものが得られる露頭から採取した。採取にあたって、表層の風化した部分は取り除き、その下部の暗色を呈する箇所から岩石片を採取した。採取後の風化を防ぐために、試料を現地で密封して実験室に持ち帰り冷暗所で保存した。

溶出試験については、10% 過酸化水素水を用いた試験に際して、密封保存した岩石片を試験直前に風乾し、粒径 2 mm 以下に粉砕して用いた。また乾湿繰り返し試験では、試験の進行に伴う岩石の崩壊過程を観察するために採取した岩石片を試料として用いた。

実験方法

1. 溶出試験

溶出試験では、粉砕試料 50 mg に対してあらかじめ希塩酸を用いて pH 6~7 に調整した蒸留水 500 ml を添加し、振とう機を用いて 200 rpm で 6 時間連続振とうした。振とう後、pH、電気伝導度 (EC) を測定し、3000 rpm で 20 分間遠心分離した後に、上澄み液を検液として化学分析を行った。

2. 10% 過酸化水素水を用いた溶出試験

10% 過酸化水素水を用いた溶出試験は、粉砕試料 5 g に対してあらかじめ水酸化ナトリウム溶液を用いて pH 6~7 に調整した 10% 過酸化水素水 50 ml を添加し、さらに酸化反応を加速するためにホットプレートで加熱した。ガスの発生が完全に終了した時点で pH、電気伝導度 (EC) を測定し、3000

rpm で 20 分間遠心分離した後その上澄み液を検液とした。なお、今回使用した試料では、過酸化水素水添加後およそ 1~2 時間でガスの発生が終了した。

3. 乾湿繰り返し試験

乾湿繰り返し試験は、採取した岩石片から 30 g 前後の岩石片を選んだ。あらかじめ希塩酸で pH 6~7 に調整した蒸留水を乾燥重量の 3 倍加え、常温で 24 時間浸水させ、浸水後上澄み液を取り出した。その後 pH、電気伝導度 (EC) を測定し、3000 rpm で 20 分間遠心分離した後の上澄み液を検液とした。上澄みを除いた試料は 10 分間静置した後、表面上の水分を吸い取り湿潤重量を測定後、110℃ で 24 時間炉乾燥させた後、乾燥重量を測定した。その吸水量の変化と形態変化からスレーキングの度合いを調べた。旧日本道路公団の規格 (KODAN-111) では、乾湿の操作を繰り返し 10 回を行い、早期に破壊するものについては土砂状になった時点で中止するとされている。今回試験に用いた試料は軟堆積岩であるため、初期の乾湿試験で土砂状となり、形状をとどめないものがほとんどであった。そこで本研究では 6 回の乾湿繰り返し操作を行い各試験の溶出水の採取と重量の測定を行い、吸水率を求めた。

4. 溶出液の As, Pb 濃度の定量

溶出試験、10% 過酸化水素水を用いた試験、乾湿繰り返し試験でそれぞれ得られる溶出液を、フレームレス原子吸光分光分析 (島津 AA-660 G) を用いて As および Pb 濃度の定量を行った。

5. 未処理、試験後の試料の全岩組成

岩石の化学分析では、試料を 160℃、48 時間乾燥後、自動メノウ乳鉢により粉砕した。試料は溶出試験前の粉砕試料、溶出試験後の残留試料、乾湿繰り返し試験 6 回目終了時の残留試料を用い、蛍光 X 線分析装置 (リガク RIX 2000) により微量元素組成 (As, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, V, Sr, Y, Nb, Zr, Th, Sc [ppm])、主元素組成 (Fe₂O₃, TiO₂, CaO, P₂O₅ [wt%]) および TS (全イオウ [wt%]) を測定した。分析方法は粉末プレス法 (小笠原, 1987) に従った。なお Fe₂O₃ は全鉄を示す。

結果

1. 溶出液

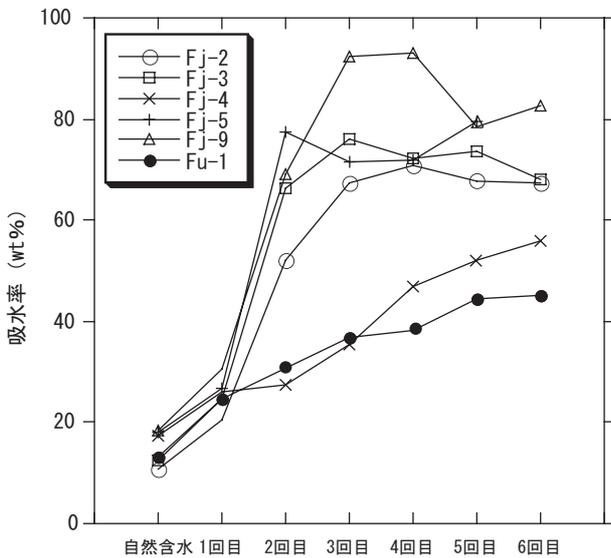
試料として用いたのは、布志名層 16 試料と古江層 4 試料である。溶出試験の結果は第 1 表に示す。

溶出液については、TS と pH との間には負の相関 ($r^2=0.43$) がある。また、TS と EC との間には正の相関 ($r^2=0.81$) がある。溶出水中の As, Pb については Fj-12, Fj-13, Fj-19 で高濃度の As, Pb が検出されたが、他の試料については As では 1~24 ppb, Pb については 1~9 ppb と低い値を示す。

10% 過酸化水素水を用いた試験では、蒸留水を用いた溶出試験と同様に TS と pH (H₂O₂) との間には負の相関 ($r^2=0.63$)、TS と EC との間には正の相関 ($r^2=0.80$) がみられた。

第1表 各試料のAs, Pb, TS含有量と溶出試験, 10% 過酸化水素水を用いた試験結果. 番号の添え字 f, w はそれぞれ肉眼で見た新鮮なものと風化しているものの区分を示す.

sample name	As, Pb, TS			溶出試験				H ₂ O ₂ 試験			
	As	Pb	TS	pH	EC	As	Pb	pH	EC	As	Pb
	ppm	ppm	wt%		μS/cm	ppb			μS/cm	ppb	ppb
Fj-1	9	19	0.38	3.3	673	7	ND	2.9	1004	14	3
Fj-2	11	16	0.92	3.4	1313	1	1	2.1	5770	17	2
Fj-3	8	16	0.30	7.7	249	ND	ND	4.0	895	8	ND
Fj-4	12	17	0.66	3.0	1481	12	ND	2.7	1900	13	ND
Fj-5	14	18	0.76	4.5	898	ND	ND	2.6	2780	31	ND
Fj-9	10	17	0.04	5.8	36	14	3.3	4.9	42	22	4
Fj-10	7	17	0.03	7.0	37	16	6.7	5.7	28	20	8
Fj-11f	5	11	0.30	7.8	186	ND	ND	6.9	256	3	ND
Fj-11w	14	20	0.09	4.9	58	ND	ND	4.5	112	10	3
Fj-12f	10	15	0.04	6.5	42	22	8.9	6.1	46	29	6
Fj-12w	12	25	0.09	6.6	39	92	12.2	5.2	623	39	ND
Fj-13f	10	14	0.03	6.8	20	407	10.9	6.1	36	907	29
Fj-13w	8	11	0.03	6.7	23	238	87.7	6.3	36	563	50
Fj-14w	13	17	0.37	4.2	74	ND	ND	3.6	277	23	2
Fj-15f	17	27	0.38	4.8	217	2	4.5	2.6	1752	16	27
Fj-15w	15	19	0.07	5.1	39	24	6.1	4.5	98	53	17
Fj-19w	14	19	0.04	6.1	48	87	28.2	4.9	134	45	2



第2図 布志名層と古江層泥岩の乾湿繰り返しによる吸水率の変化.

そして、溶出試験に比べると pH (H₂O₂) と EC ともに高い値をもつことから過酸化水素水の酸化作用は、水による溶出試験に比べて酸性土壌化が速く進行することを示す。溶出水中の As, Pb については、Fj-13 で最も高く、As (907 ppb), Pb (50 ppb) が検出されている。他の試料については As では 2~50 ppb, Pb については 1~27 ppb である。

2 乾湿繰り返し試験

乾湿繰り返し試験は TS の高かったもの Fj-2, Fj-3, Fj-4, Fj-5 と低いもの Fj-9, Fu-1 について行った。今回の試験では岩石の乾湿繰り返しによる風化の進行から見られる岩石の外見的变化, 浸水時に得られる溶出水の組成と 6 回の乾湿繰り返しを行った後の岩石試料の組成を分析した。それぞれの溶出水についての分析結果 (pH, EC, 吸水率変化) は第 2 表に、吸水率の変化については第 2 図に示す。

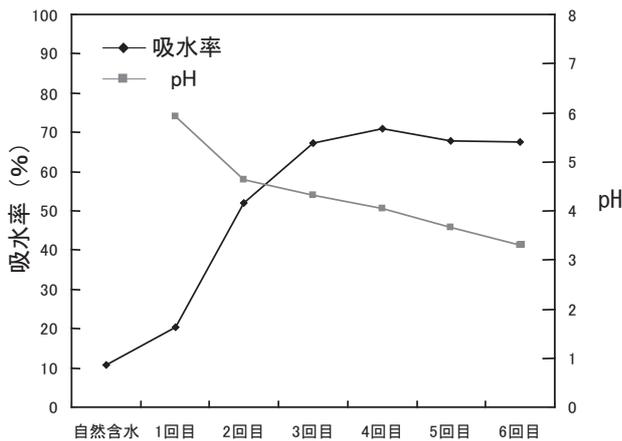
第2表 布志名層と古江層の乾湿繰り返し試験結果 (吸水率, pH, EC, Pb)。

吸水量	Fj-2	Fj-3	Fj-4	Fj-5	Fj-9	Fu-1
自然含水	10.7	12.5	17.5	18.1	18.5	13.2
1回目	20.4	24.8	26.0	26.9	30.5	24.6
2回目	51.9	66.4	27.5	77.5	69.0	
3回目	67.2	75.9	35.6	71.6	92.4	37.0
4回目	71.0	72.4	46.8	71.8	93.0	38.0
5回目	67.9	73.7	52.0	79.6	78.4	44.3
6回目	67.4	68.1	55.9		82.6	45.3
pH変化	Fj-2	Fj-3	Fj-4	Fj-5	Fj-9	Fu-1
1回目	5.9	7.3	4.4	6.8	5.7	6.3
2回目	4.6	6.8	4.2	5.2	5.0	5.1
3回目	4.3	6.3	3.6	4.9	4.9	
4回目	4.1	6.6	3.5	4.0	4.8	4.1
5回目	3.7	5.4	3.5	4.1	4.6	4.6
6回目	3.3	4.7	3.3		4.8	4.9
EC変化	Fj-2	Fj-3	Fj-4	Fj-5	Fj-9	Fu-1
1回目	841	500	806	1238	51	16
2回目	1371	528	875	1348	110	43
3回目	1062	531	1194	1140	82	
4回目	1131	689	1580	1247	101	52
5回目	1067	601	1248	981	83	48
6回目	2040	827	994		67	41
AAS Pb	Fj-2	Fj-3	Fj-4	Fj-5	Fj-9	Fu-1
1回目	2	ND	3	3	ND	ND
2回目	4	ND	2	ND	ND	ND
3回目	4	ND	5	ND	ND	
4回目	5	ND	7	ND	ND	ND
5回目	7	ND	4	ND	ND	ND
6回目	9	ND	5		ND	ND

乾湿繰り返し返しの際に伴う岩石の吸水率は、実験を行った試料すべてについて増加している。第 1 回浸水完了時の吸水率は 6 試料すべて同様に採取時の自然含水率から約 10% 上昇している。2 回目以降の浸水完了時の吸水率では、大きく 2 つのタイプに分かれている。Fj-2, Fj-3, Fj-5, Fj-9 の試料の変化は第 2 回もしくは第 3 回の浸水完了時の吸水率が最も高く、その後、ほぼ一定の吸水率を示す。第 1 回乾燥終了から第 2 回浸水完了時の間で、吸水率は約 3 倍となっている。これに対して Fj-4, Fu-1 の吸水率変化は全 6 回の乾湿繰り返し

第3表 布志名層および古江層の全岩化学組成.

samples	ppm													wt%				
	As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sr	Y	Nb	Zr	Th	Sc	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	TS
Fj-1	9	19	43	8	18	44	92	134	31	7	243	8	12	2.38	0.56	0.95	0.07	0.38
Fj-2	11	16	76	9	19	47	113	280	27	7	179	7	13	5.63	0.53	1.58	0.08	0.92
Fj-3	8	16	64	13	15	48	109	159	23	8	190	8	11	4.59	0.53	1.6	0.09	0.30
Fj-4	12	17	55	7	18	36	91	219	21	6	176	6	14	4.07	0.42	1.6	0.08	0.66
Fj-5	14	18	70	10	28	53	143	149	24	7	182	7	16	6.02	0.61	1.37	0.08	0.76
Fj-6	10	18	68	47	20	43	333	12	15	12	295	11	30	13.08	1.13	0.55	0.06	0.05
Fj-7	10	17	49	15	1	47	364	4	14	6	181	7	37	15.72	1.15	0.56	0.04	0.08
Fj-8	5	15	105	15	1	27	376	25	23	5	150	6	44	14.28	0.97	0.62	0.04	0.04
Fj-9	10	17	58	11	11	54	156	90	20	8	213	8	15	6.46	0.61	0.72	0.07	0.04
Fj-10	7	17	59	12	5	43	89	225	23	8	180	8	17	2.82	0.54	1.19	0.05	0.03
Fj-11f	5	11	53	6	59	30	42	114	18	5	165	4	24	4.04	0.27	23.3	0.10	0.30
Fj-11 w	14	20	63	12	11	65	162	73	32	10	218	9	14	5.90	0.69	0.71	0.06	0.09
Fj-12f	10	15	50	7	7	52	117	163	20	7	224	8	15	3.46	0.58	1.1	0.05	0.04
Fj-12 w	12	25	213	56	12	56	123	63	21	10	208	8	13	5.34	0.68	0.8	0.11	0.09
Fj-13f	10	14	48	6	9	57	154	63	21	10	208	8	13	6.01	0.68	0.8	0.03	0.03
Fj-13 w	8	11	43	12	10	56	185	54	19	9	227	8	14	10.17	0.70	0.85	0.04	0.03
Fj-14 w	13	17	42	7	8	44	92	209	29	6	232	5	10	4.10	0.45	1.27	0.10	0.37
Fj-15f	17	27	114	15	31	59	144	123	26	9	222	8	15	3.51	0.64	0.96	0.09	0.38
Fj-15 w	15	19	76	16	14	57	164	108	24	9	216	9	14	6.20	0.68	0.88	0.09	0.07
Fj-19 w	14	19	73	14	15	61	168	95	26	9	237	8	18	6.92	0.67	0.83	0.08	0.04
Fu-1	12	18	111	21	13	75	152	74	33	13	197	12	17	5.04	0.72	0.59	0.06	0.03
Fu-1sl	11	21	120	24	13	69	139	80	33	13	201	11	17	3.44	0.71	0.59	0.06	0.03
Fu-2	15	21	143	17	40	46	83	49	26	9	200	11	11	3.22	0.47	0.65	0.03	0.72
Fu-3	15	21	93	30	11	73	122	74	22	10	172	10	14	3.13	0.47	0.58	0.06	0.07



第3図 布志名層泥岩試料 (Fj-2) の塊状試料を用いた乾湿繰り返し試験による pH と吸水率の変化.

しを通して、ほぼ一定の増加を示す。Fj-2, Fj-3, Fj-5, Fj-9 試料では急激な吸水率の増加が見られた (第3図)。110℃ 炉乾燥終了時の結果を見ると4種の試料すべてにおいて同様に原形がわからなくなるほどの著しい崩壊が生じた。その後すぐに泥状となった。これに対して、Fj-4, Fu-1 では6回の乾湿操作を通して緩やかに吸水率の増加を示した。そして形状の変化については、亀裂が生じたり細片化はしていても泥状化には至らなかった。第1回浸水完了時と第2回浸水完了時の pH の変化を見ると、急激に吸水率が増加した試料では、pH も 1~1.5 と大きく低下している。Fj-9, Fu-1 では pH は 0.3 程度の低下しか見られず、その後はすべての試料について同じ様に pH 値は低下する。溶出水中の As, Pb 濃度では As は、ほぼすべての実験において検出限界以下の低い濃度であった。Pb については、Fj-2, Fj-4 で検出された。

3 全岩組成

未処理の試料と各試験を行った後の岩石試料の化学分析結果を第3表に示す。このうち Fj-2, 3, 4, 5, 9 については試料番号後の sl は乾湿繰り返し試験後の試料、H₂O₂ は 10% 過酸化水素水を用いた試験を行った後の試料を示す。なおこの検討結果は各操作が岩石に与える影響を比較するため、共通した試料を用いた (第4表)。

微量元素の検討のために頁岩の平均化学組成 PAAS (Post-Archean Australian Shale, Taylor and McLennan, 1985) と土壌の元素組成 (土壌 1, Bowen, 1983; 土壌 2, 浅見, 2001) を第4表に合わせて示す。

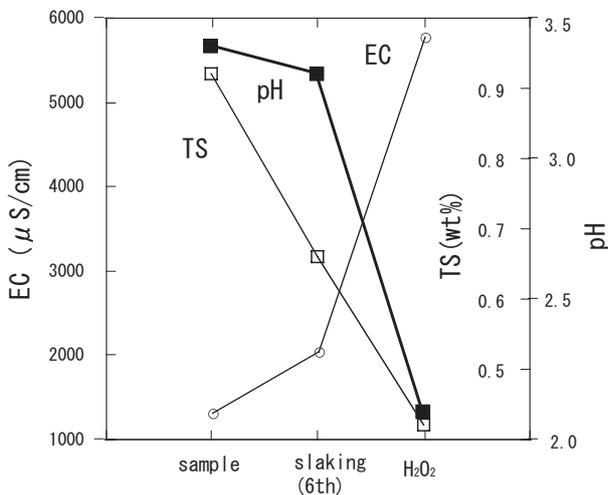
考 察

1 スレーキングと溶出

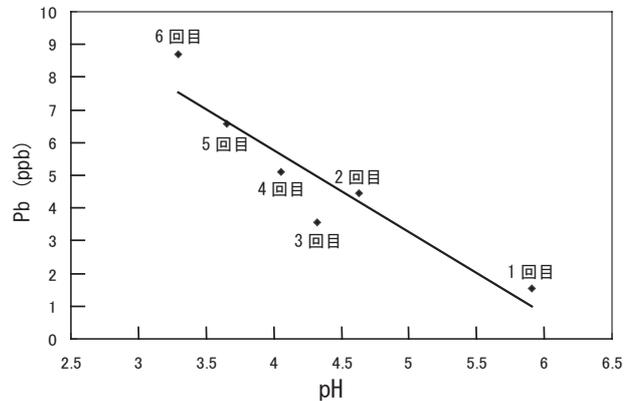
pH と EC, TS の変動について最も顕著に変化を示したもののうち Fj-2 を例としてグラフに示した (第4図)。pH の変化については Fj-2, Fj-4 を除く 3 試料において、TS の低下に伴い pH も低下している。また、Fj-4, Fj-9 以外の 3 試料において TS 低下に伴い、EC は上昇している。このグラフ中の乾湿繰り返し試験の結果については全 6 回の平均を取っているため、実際の最終的な pH 値はグラフの値よりも低い。また、乾湿繰り返し試験では試行ごとに溶出水を取り出すため、試験開始時から回収時まで同じ溶媒に溶出させる蒸留水を用いた溶出試験と 10% 過酸化水素水を用いた試験とでは pH, EC の数値が低くなっている。そこで、この 2 種の試験の間での pH, EC 変動を見ると、すべてにおいて pH は低下、EC は上昇を示している。これは、岩石中の硫黄から硫酸が形成され溶媒中に溶出することで pH が低下したことを示す。そして、岩石からさらに硫酸塩が溶出したため、EC が上昇したと考えられる。

第4表 各試験における全岩組成の変化を示す表.

samples	ppm													wt%					
	As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sr	Y	Nb	Zr	Th	Sc	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	TS	
Fj-2	11	16	76	9	19	47	113	280	27	7	179	7	13	5.63	0.53	1.58	0.08	0.92	
Fj-3	8	16	64	13	15	48	109	159	23	8	190	8	11	4.59	0.53	1.60	0.09	0.30	
Fj-4	12	17	55	7	18	36	91	219	21	6	176	6	14	4.07	0.42	1.60	0.08	0.66	
Fj-5	14	18	70	10	28	53	143	149	24	7	182	7	16	6.02	0.61	1.37	0.08	0.76	
Fj-9	10	17	58	11	11	54	156	90	20	8	213	8	15	6.46	0.61	0.72	0.07	0.04	
Av.	11	17	64	10	18	48	122	180	23	7	188	7	14	5.35	0.54	1.37	0.08	0.54	
Fj-2sl	12	17	75	11	15	39	108	265	24	7	170	7	13	5.46	0.50	1.39	0.08	0.66	
Fj-3sl	8	18	58	10	17	52	98	159	22	7	187	7	11	4.21	0.50	1.43	0.09	0.14	
Fj-4sl	13	17	53	7	17	35	90	217	22	5	162	6	13	4.42	0.39	1.40	0.08	0.48	
Fj-5sl	14	17	72	10	28	56	143	139	23	7	195	6	16	6.18	0.59	1.14	0.08	0.48	
Fj-9sl	10	16	61	10	13	58	147	89	21	9	215	9	15	6.31	0.63	0.72	0.06	0.04	
Av.	11	17	64	10	18	48	117	174	22	7	186	7	13	5.32	0.52	1.22	0.08	0.36	
Fj-2 H ₂ O ₂	13	18	38	6	10	32	106	275	21	7	163	6	11	5.01	0.48	1.33	0.07	0.42	
Fj-3 H ₂ O ₂	8	15	71	13	15	57	125	138	24	9	182	9	13	5.39	0.58	1.35	0.09	0.06	
Fj-4 H ₂ O ₂	13	16	34	6	6	36	83	217	18	5	166	5	10	4.66	0.38	1.45	0.08	0.39	
Fj-5 H ₂ O ₂	17	18	51	10	12	49	140	148	21	7	197	6	14	6.33	0.57	1.19	0.08	0.38	
Fj-9 H ₂ O ₂	9	15	63	10	15	56	147	90	22	9	221	9	15	5.42	0.63	0.71	0.05	0.03	
Av.	12	17	51	9	11	46	120	174	21	7	186	7	13	5.36	0.53	1.21	0.07	0.26	
PAAS			20			55	110	150	200	27	19	210	14.6	16	6.50	1.00	1.30	0.16	
土壤1	6	35	90	30	50	70													
土壤2	11	29	86	34	28	50													



第4図 布志名層泥岩試料の溶出テスト、スレーキングテスト、過酸化水素水による溶出等の溶出液のpH、ECおよび試料の全イオン含有量(TS)の変化を示した図.



第5図 布志名層泥岩試料(Fj-2)のスレーキング試験におけるpHの変化と溶出したPb量.

風化進行に伴う強度面の変化と溶出水の関連性については、全6回の乾湿繰り返し試験を通して吸水率は2つのタイプに分けられる。第1は1回目の乾燥後の浸水で急激な崩壊を示し、大きな吸水率の上昇を示すもの、その後一定の吸水率を保つものである。第2は6回を通して一定の吸水率上昇を示すものである。藁谷(1986)、藁谷・松倉(1988)は、スレーキング剥離が乾燥後の降雨によって含水比が増加するときに発生すること、剥離量は含水比の変化量が大きいほど、またその頻度が高いほど増加することを明らかにした。田中(1980)では、湿潤膨張する前に一定以上に乾燥収縮することがスレーキングを促進させるとしている、そして水分ポテンシャルをコントロールした室内実験でもこのことが確かめられている。今回の試験での2つのタイプは試料全体が塊であった岩石片が泥状へと形状を変える過程で、全体が均質に崩れて細かく粒化した。吸水率の変化についてはその初期の乾湿変化により吸水率が限界まで高まったものと、ゆっくり

と崩壊することで次第に吸水率が上昇したものが認められた。そのため前者は、1回の乾湿変化で著しく低下するといえる。それらのことから、岩石の吸水率の急激な上昇を示し、その後一定化するものが存在する。磯・森井(2004)によると泥岩の圧縮強さは、水分状態で大きく変化し、含水比が低下し乾燥するほど圧縮強さが増加する。また、乾燥と湿潤化の繰り返しで低下し、乾湿の繰り返しに伴う圧縮強さの低下量は、第1回目で最も大きくなっている。例えば炉乾燥のように極端な乾燥を受けた後に1度湿潤を経験するだけで、炉乾燥のみを受けた場合に比べて、圧縮強さは半分以下に低下する。このような試料は乾湿繰り返し試験において早期に崩壊し、吸水率が上昇したものに相当する。岩石の乾湿繰り返しによる風化と崩壊によって表面積が増加することにより、溶出の効果が高まっていると言える。塊状試料の1回目から2回目の乾湿繰り返し操作にかけての吸水率変化とpH変化を粉碎試料についての同時期の変化量とを比較すると、表面積変化とpH変化との間に相関関係があると考えられる。また、これら吸水率の増加は同時に水に触れる表面積増加を伴っているはずである。そこで結果としてさらに水-岩石相

相互作用が促進され pH の低下, EC の上昇が起こる要因となりえるといえる。元素組成についても今回分析を行った元素については有意な変化はない。千木良 (1992) によると, スレーキング崩壊は, 現在ではモンモリロナイトなどの膨潤性粘土鉱物の体積変化が主な原因であるとされている。そのため上記の泥岩の性質については, 泥岩を構成する粘土鉱物の判定や主要元素組成分析により検討する必要があるかもしれない。

2 溶出による元素組成の変化

各元素の変動を見ると, 各処理によって段階的に減少している元素と, ほぼ一定の数値を保っている元素がある。減少している元素として最も顕著なものは TS である。試料が海成層であるため TS の値が高く, 今回実験に用いた試料中で最大のものは, 道路設置の基礎工事のため深く掘られていた現場で採取した新鮮な試料である。TS は 0.92 wt% と極めて高く, また試験を行うことでその値が低下する。これと同時に Pb, Zn, Cu, Ni, Cr も減少している。TS の減少は溶出液中へ硫酸となり溶出することに関連する。それに伴って還元状態で安定な硫化物から硫黄が消費されることで, 重金属元素が溶け出したと予想される。その結果, 試験後の試料内の元素量が減少した。この作用で変化しなかったのは Th, Sc, Zr である。これらは酸に対しては, ほとんど変化しないことを示す。

今回行った乾湿繰り返し試験では, As はほとんど検出されなかったが, Pb については Fj-2, Fj-4 で検出された。これは Pb が As とは対照的に酸性の酸化状態で溶出しやすいためといえる。また, これらは環境基準内 (Pb < 0.01 mg/L) であるが総量としては高いといえる。先に述べた吸水率, pH, EC との間に互いに正の相関がある。しかし, Fj-2 と Fj-4 は異なった崩壊様式を示す。急激な崩壊によって表面積は限界まで高められ, それに伴い溶出した Pb 濃度と, 次第に崩壊する過程で溶出した Pb 濃度に相異が認められる。乾湿繰り返し試験時の pH と対比したところ, 両者には負の相関が見られる (第 5 図)。これは, pH, EC のような表面積増加に伴って変化するものではなく, 溶出液の pH が低下したことに伴うものと判断される。もしくは岩石中に含まれていた方鉛鉱 (PbS) などの硫黄が, 硫酸へと変化する過程で Pb が溶出した可能性もある。各試験後の岩石試料中の全岩元素分析の結果に示されるように Zn, Cu, Ni などの元素も同様に減少している。そのため, 堆積物中に硫化物として存在している元素の溶出が促進されていると予想される。また酸性水形成によって堆積物中の粘土鉱物に吸着されている重金属も溶出した可能性もある。

ま と め

島根県松江市宍道湖南岸及び出雲市に分布する新第三系の泥岩を対象に岩石の化学組成分析, 溶出試験, 10% 過酸化水素水を用いた試験, 乾湿繰り返し試験を実施し, 得られる溶出水と形態変化について検討した。その結果, 今回使用した試料においては, 以下のことが明らかになった。

- (1) 硫黄含有量の高い試料 (泥岩) の溶出水 pH は酸性を示し, その pH の低下と TS の減少との間には相関がある。
- (2) 乾湿繰り返し操作を進めることによる風化作用の進行で強度は低下する。特に第 1 回目の乾湿繰り返し過程で低下が最も大きく乾燥後の浸水操作で, 著しく軟弱化する。
- (3) 風化進行に伴う崩壊で表面積は増加, それにより吸水率も上昇し, 水と黄鉄鉱の触れる面積が増加することで pH は低下, EC は上昇する。
- (4) pH の低下と Pb の溶出量との間には良い負の相関がある。

謝 辞

環境地質学教室の方々にはゼミにおいてご指導, 助言を頂いた。澤田順弘教授 (同大学) には XRF の使用に際して便宜をはかって頂いた。原子吸光分光分析, 遠心分離機の使用に際しては三瓶良和教授 (同大学) に便宜を図っていただいた。

引 用 文 献

- 青木正雄, 2004, 強酸性土および酸性水による被害と環境保全対策, 材料, **53**, 1351-1358.
- 浅見輝男, 2001, 日本土壌の有害金属汚染. アグネ技術センター, 402 p.
- Bowen, H. J. M. 著, 浅見・茅野共訳, 1983, 環境無機化学—元素の循環と生化学, 17-34, 55-71, 博友社.
- 千木良雅弘, 1988, 泥岩の化学風化—新潟県更新統灰爪層の例—. 地質学雑誌, **94**, 419-431.
- 千木良雅弘, 1992, 建設工事における風化・変質作用の取り扱い方 4. 軟岩の風化作用. 土と基礎, **40**, 71-79.
- 磯谷奈・森井俊広, 2004, 乾湿繰り返し作用を受ける泥岩の強度特性. 新潟大学農学部研究報告, **56**, 119-126.
- 尾崎哲二・下垣久・塩月隆久・吉田恒夫, 1999, 堆積性泥岩に起因する強酸性水の発生とその対策について. 土木学会論文集, No.624 / III-47, 283-291.
- 小笠原正継, 1987, Rh 管球を用いた X 線分析による岩石中の微量元素成分の定量. 地質調査所月報, **38**, 57-68.
- 田中芳則, 1980, 水分ポテンシャルからみた泥岩の乾燥収縮と湿潤膨張. 応用地質, **21**, 123-131.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M., 1985, *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications. Blackwell, Oxford, 312 p.
- 中村康夫 (1998) 岩石材料の風化指標. 応用地質, **39**, 221-229.
- 藁谷哲也, 1986, 上総丘陵を開析する谷でみられる谷壁の薄利と乾湿風化, 地理学評論, **59**, 505-522.
- 藁谷哲也・松倉公憲, 1988, 上総丘陵の谷壁斜面表面における含水費変化に伴うスレーキング剥離. 地形, **9**, 135-144.

(受付: 2007 年 9 月 28 日, 受理: 2007 年 11 月 26 日)