



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北海道中越地域における鉍化変質作用に伴うヒ素の分布・溶出特性
Author(s)	高橋, 輝明; 藤井, 研介; 五十嵐, 敏文 他
Citation	応用地質, 52(2), 46-54
Issue Date	2011-06-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52221
Type	journal article
File Information	JJSEG. 52(2). 46-54. pdf



北海道中越地域における鉍化変質作用に伴うヒ素の分布・溶出特性

高橋輝明^{*1}・藤井研介^{*2}・五十嵐敏文^{*3}・掛田浩司^{*4}・山田信行^{*5}

要 旨

調査地は、北海道の中央部、旭川市の東約40kmにある上川町中越地域に位置し、日高変成帯の北方延長上にある延長約3kmの道路トンネル建設地である。地質は粘板岩を主体とする中生代の堆積岩より構成され、起点坑口から約175mは強い変質の影響を受けている。この変質帯には、ヒ素鉍物として硫砒鉄鉍を伴っている。この変質岩について、土壤汚染対策法に準拠した溶出試験を行った結果、ヒ素溶出量が土壤環境基準を超過した試料が多く認められた。ヒ素は変質中心帯をしめる珪化帯、変質を伴う岩脈の貫入接触部、変質中心帯から離れた外縁の局所的変質帯で全含有量や溶出量が高く、とくに変質を伴った岩脈の貫入接触部で最も高い値を示した。ヒ素はこれらの脈状変質帯に沿い、裂隙を充填する硫化鉍の形態のほか、脈部周辺の変質母岩中に溶出しやすい形態で存在し、全含有量が少ない場合でも土壤環境基準を超える濃度で溶出する場合があった。

Key words : 熱水変質 hydrothermal alteration, ヒ素 arsenic, 溶出 leaching

1. はじめに

建設工事に伴い発生する掘削土から土壤汚染対策法(以下、土対法)に定められた指定基準を超える有害元素が溶出し、何らかの対策を必要とした例が報告されている¹⁾。北海道上川町中越地域のトンネルでも、施工前・施工中調査で熱水変質岩中にヒ素が含まれ、多くの粉碎岩石からヒ素が溶出量基準を超過したため、本トンネルにおける建設残土中のヒ素を対象に、その全含有量分布・溶出特性とこれを特徴づけた熱水変質作用との関係について考察した。

2. 調査対象地の地質状況

2.1 地質概要

上川町中越地域は、北海道の中央、日高構造帯のやや北側に位置する(図-1²⁾)。当該地域の地質^{3)~5)}は、中生代日高累層群中越層、新第三紀二股川火山碎屑岩類および玄武岩質安山岩、第四紀ニセイカウシュッペ火山噴出物、溶結

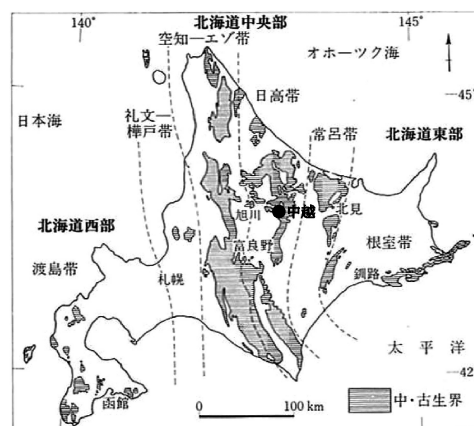


図-1 中越地域の位置図²⁾
 (Location map of the Tunnel)²⁾

凝灰岩、現河川氾濫原堆積物から構成される。中越層は当地域の基盤をなし、粘板岩、砂岩・粘板岩互層が優勢な堆積岩類から構成され、黒雲母花崗岩、石英閃緑岩の貫入を受けている。中越トンネルの西約2.5kmにみられる石英閃緑岩は、中越層に貫入し、その周辺に弱い接触変成を与え、低変成のホルンフェルスを生成し、珪化や黄鉄鉍鉍染を与えている³⁾。当地域周辺の上支湧別～石狩岳地域には、石英閃緑岩の岩脈状の小貫入岩体が多く見られ、フィッシュントラック年代で11.2Maの値が得られている⁶⁾。中越層は、このほか輝緑岩、ヒン岩、流紋岩などの貫入を受けている。二股川火山碎屑岩類は溶岩、安山岩質凝灰岩、火山礫凝灰岩、凝灰角礫岩等からなる。玄武岩質安山岩は斜長石斑晶

*1 (株)ダイヤコンサルタント北海道支社 Dia Consultants Co., Ltd., Hokkaido(会員)

*2 (株)大林組 OBAYASHI Corporation

*3 北海道大学大学院工学研究院 Faculty of Engineering, Hokkaido University(会員)

*4 北海道開発局旭川開発建設部 Asahikawa Development and Construction Department, Hokkaido Bureau, MLIT

*5 北海道開発局留萌開発建設部 Rumoi Development and Construction Department, Hokkaido Bureau, MLIT

の多い堅硬緻密な溶岩である。ニセイカウシュッペ火山噴出物は、凝灰角礫岩、両輝石安山岩質溶岩からなる。第四紀には、溶結凝灰岩を噴出する火山活動が活発に行われ、その岩質は安山岩質、流紋岩質、デイサイト質などさまざまな岩相を示す。

2.2 中越鉍床の概要

中越トンネルから東へ約7 km離れた茅刈別川流域には銅鉍床の存在が早くから知られ、中越鉍床として昭和29年、昭和33年に調査が行われている⁵⁾。同鉍床は中越層中に胚胎し、初期の珪化・絹雲母化作用を伴う広域変質作用に始まり、石英・黄鉄鉍、黄鉄鉍・硫砒鉄鉍、閃亜鉛鉍・黄銅鉍、黄鉄鉍・石英を各々主とする鉍化作用によって形成された、いわゆる浅熱水性含ヒ素・銅・硫化鉄鉍脈型鉍床である⁵⁾。鉍脈は、NE-SWおよびE-W方向のせん断帯に沿う裂罅を充填し、数次にわたる鉍化を繰り返した複成脈の構造を示す⁵⁾。主要な鉍石鉍物は黄鉄鉍、閃亜鉛鉍、黄銅鉍、硫砒鉄鉍で、随伴鉍物として方鉛鉍、白鉄鉍、輝蒼鉛鉍、磁硫鉄鉍、キューバ鉍が確認されている⁵⁾。ヒ素全含有量は濃集部で2.38~7.10%を示す⁵⁾。

鉍化作用の時期は酸性岩体の貫入および鉍脈を胚胎するせん断帯の形成時期と密接に関係すると考えられており⁵⁾、周辺地域に分布する石英閃緑岩の貫入年代11.2Ma⁶⁾や鉍床を胚胎するせん断帯と同じ構造を示す上支湧別構造帯の形成が11Ma頃とされていることから⁷⁾、新第三紀に行われた鉍化作用と推定される。

2.3 中越トンネルにみられる地質

トンネル坑内の地質は、坑口から394m間が粘板岩で、

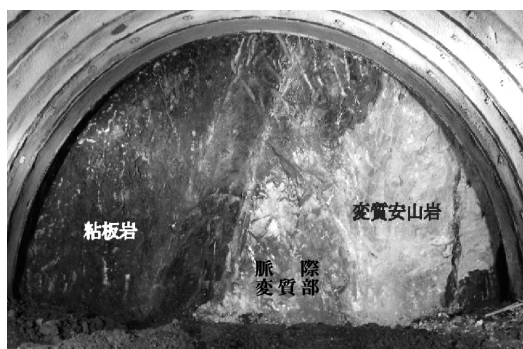


写真-1 切羽にみられる変質安山岩脈
(Altered andesite dyke in the Tunnel)

その奥には玄武岩質安山岩溶岩、溶結凝灰岩が分布する。

粘板岩のうち、坑口から175m間は珪化脈や変質安山岩(写真-1)の貫入がみられ、強い変質を受けている(図-2)。この変質安山岩の地表での露出は確認されていない。175~394mは肉眼的には変質の影響は極めて弱く、非変質岩様にみえるが、坑口から220m付近(以下、外縁帯①)、335m付近(以下、外縁帯②)にはトンネル方向に各々幅17 m、4 mのせん断亀裂帯に沿う微細脈群からなる局所の変質部が確認されている。

粘板岩に発達する片理性亀裂はN-S系の走向を示し、これと交差する劈開性亀裂はE-W系で、鉍化変質脈・変質安山岩脈の貫入方向と同方向を示す。また、微細な変質脈も劈開性亀裂に選択的に胚胎することが確認されている。

2.4 中越トンネルにおける鉍化変質

坑口から175mの鉍化変質帯の中心には石英・黄鉄鉍からなる最大幅約2.5mの珪化脈およびその周辺に黄鉄鉍を主体とする硫化鉍物とカオリナイトからなる厚さ2~3 cm以下の細脈群からなる珪化帯がみられ、いずれもE-W系の亀裂に沿って発達している。珪化脈は膨縮し、切羽で追跡される延長は最大約25mである。珪化脈は、粘板岩母岩との接触部では母岩礫を取り込んだ角礫状構造を示すほか、角礫化した石英間を黄鉄鉍で充填する産状(写真-2)や多孔質の溶脱型珪化岩の産状を示す。

鉍化変質帯の中心には珪化帯のほか、強変質を伴う変質安山岩の貫入がみられる。この変質安山岩の原岩は輝石安山岩で、鏡下では斑晶は長石、輝石からなり、石英長石とともに完全に変質している。変質鉍物は石英、絹雲母、炭酸塩鉍物、曹長石、緑泥石、カオリナイト等からなる。この岩脈は最大幅約4 mで膨縮し、延長は約50m追跡される。

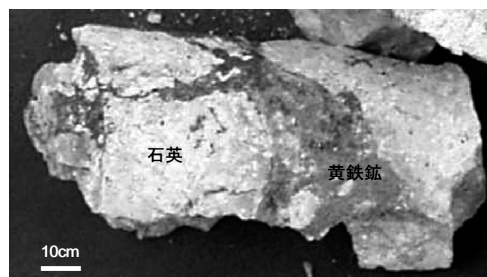


写真-2 石英角礫間を充填する黄鉄鉍(Pyrite vein in quartz)

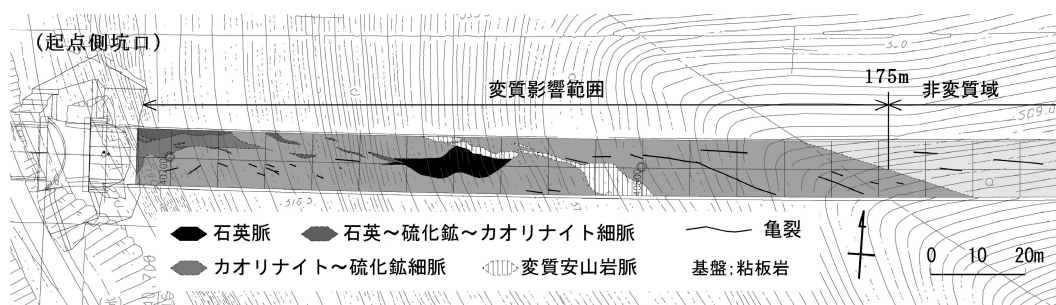


図-2 トンネル坑内地質平面図(Geological map of the Tunnel)

その伸長方向は、ほぼN80°Eで珪化脈と同方向を示す。岩脈の貫入に伴い、粘板岩との接触部は幅1.5~2.0m(写真-1)が破碎され、カオリナイトを多量に随伴する。このような強い変質は、坑口から約140m区間にわたってみられる。その奥には弱い変質と強い破碎による粘土化を伴う幅約35mの漸移帯があり、さらに奥の非変質域へ移行している。また、坑口から220m、335m付近の非変質域中の2か所(外縁帯①、②)に亀裂に沿う硫化鉱物、カオリナイト、炭酸塩鉱物からなる微細脈を胚胎する局所的な変質帯がみられる。

このトンネル坑内にみられる鉱化変質は、変質脈および卓越亀裂の構造がE-W系を示し北に傾斜することや変質鉱物の構成からみて、中越鉱床に類似する。さらに珪化脈には優白質完晶質の異質岩片が含まれることから、酸性岩体の浅所への貫入が推定されるなど、中越鉱床でみられた特徴と類似する。これらの特徴からトンネル坑内にみられる変質は中越鉱床と同様の機構で同時期に形成された可能性が高いと考えられる。また、上支湧別構造帯の形成に伴って中性カルクアルカリ岩の貫入が行われたが⁷⁾、変質安山岩はこれに対比される貫入岩と推定される。

3. 含有鉱物および溶出特性に関する試験方法

変質域の変質岩および変質脈の構成鉱物を把握するため、代表的な試料を採取しX線回折分析を行った。分析には、島津製作所製XRD6000を用いた。

溶出試験試料は、施工前および施工中に実施されたボーリングコアの中から、変質岩・非変質岩を含む104試料および変質を受けた掘削ずりから7試料を採取した。このほか変質鉱物の濃集部から9試料を採取し、試験に供した。試験に用いた試料は土対法では粉碎しないことになっているが、ほとんどが粒径の異なる塊状であり試験条件を統一するため、風乾後2mmふるいを通過するよう粉碎し、粒度を調整した。

溶出試験方法は土対法に定められた方法(環告第18号、第19号)を参考にして実施した。しかし、土対法の含有量は環告第19号によれば1N塩酸抽出量(含有量)であることから、一部の試料については全含有量を把握するため、底質調査方法(環水管第127号)、蛍光X線分析法を併用した。ヒ素の溶出量や抽出量の測定については低濃度領域の測定精度を確認するため水素化物発生原子吸光光度法のほか、ICP質量分析法(以下、ICP-MS)を併用した。全含有量測定に用いた蛍光X線はアワズテック社製エネルギー分散型蛍光X線分析装置、溶出量や抽出量測

定に用いたICP-MSは、アジレントテクノロジー社製7500iである。ICP-MSによる分析では、本変質帯の性状から鉄イオンに対する補正を行った。

分析項目は、変質の影響の強い起点側坑口から約100m区間については、土対法に定められた第2種特定有害物質の内、ヒ素、カドミウム、鉛、総水銀、六価クロム、セレンの6項目および銅、鉄、硫酸イオンとした。銅は銅鉱床である中越鉱床と本変質帯との関連性、鉄と硫酸イオンはヒ素溶出への影響や主要変質鉱物である黄鉄鉱ほか、硫化鉱物とヒ素の溶出特性の関連性の考察を目的に実施した。鉄や銅などの溶出量はフレイム原子吸光光度法、水銀の溶出量は還元気化原子吸光法によった。硫酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ法により測定した。検液のpH測定はガラス電極法によった。

本変質帯は変質度の変化が大きく、多種の変質鉱物が含まれるが、本研究では変質状況、鉱物種ごとのヒ素の全含有量・溶出量特性の把握を目的としたため、試料選定にあたっては変質状況を踏まえ、肉眼観察による選別と帯磁率による選別の方法を適宜採用した。また環告第18号による試験の結果、土壤環境基準を超える元素はヒ素のみであったため、坑口から100m以奥についてはヒ素のみに着目し、試験を行った。

4. 試験結果と考察

4.1 X線回折分析による含有鉱物の同定

変質鉱物の同定を目的とし、X線回折分析を行った結果を表-1に示す。分析の結果、硫化鉱物として黄鉄鉱、白鉄鉱、磁硫鉄鉱、硫砒鉄鉱、炭酸塩鉱物として方解石、菱鉄鉱、アンケライト、粘土鉱物としてカオリナイト、緑泥石、イライトが検出された。変質脈にみられる共生鉱物では、カオリナイト・菱鉄鉱(およびアンケライト)・黄鉄鉱・石英、石英・硫砒鉄鉱・黄鉄鉱・菱鉄鉱・カオリナイト、石英・磁硫鉄鉱・方解石、などが確認され、とくにカオリナ

表-1 X線回折分析結果

(Results of X-ray diffraction analysis for the rock from the Tunnel)

試料種別	Qz	Pl	Ab	ILL	Chl	Kao	Cal	Sid	Ank	Py	Apy	Pyh	Mar
含微細変質脈粘板岩	◎	○		-	+		△			-			
強変質粘板岩	◎		+	-	+	+	○	-		-			
脈際強変質粘板岩	◎	+		+	+	△				-			
上記中の白色粘土脈	+					◎		+	+				
乳白色珪化岩	◎		-	-	-					-			
含硫化鉱石英脈	◎		+	-						△			△
変質安山岩	○	+	+	+	+	-							
塩酸不溶白色粘土脈	△					◎		+					
塩酸可溶白色脈							◎						
褐色色脈	+					○		○					
非磁性塊状硫化鉱	+	+					+			◎			
非磁性薄片状硫化鉱	○					-						+	
帯磁性硫化鉱	△				-		+						○

◎; 極多量 ○; 多量 △; 中量 +; 少量 -; 微量

Qz 石英 Pl 長石 Ab 曹長石 ILL イライト
Chl 緑泥石 Kao カオリナイト Cal 方解石 Sid 菱鉄鉱
Ank アンケライト Py 黄鉄鉱 Apy 硫砒鉄鉱 Pyh 磁硫鉄鉱
Mar 白鉄鉱

イト・菱鉄鉍の共生が特徴的にみられた。

4.2 各種元素の全含有量・溶出量

坑口から100m区間の分析結果を表-2に示す。この区間

は強い変質を受けるため、変質岩を珪化岩、変質安山岩、脈際変質部、変質粘板岩に区分し、区分ごとの分析値を示した。脈際変質部は珪化岩ないし変質安山岩と接する幅約1～2mの強い変質を受けた粘板岩である。また、終点側坑口の非変質粘板岩の分析値を比較のため併記した。

ヒ素の全含有量および溶出量は、変質区分と強い関連性を示し、とくに珪化岩、脈際変質部の強変質部で高い値を示した。また、ヒ素の溶出量が土壤環境基準値を超える唯一の項目であった。

カドミウムは変質岩と非変質岩で全含有量に差はなく最大0.12mg/kg、溶出量は検出限界以下であった。鉛は変質岩よりむしろ非変質岩でやや高い全含有量を示し最大16mg/kg、溶出量は検出限界以下であった。総水銀は非変質岩より変質岩で全含有量がやや多く、最大2.5mg/kg、溶出量は検出限界以下であった。六価クロム、セレンの溶出量は検出限界以下であった。

銅の全含有量は18～210mg/kgで、中越鉍床で報告された鉍脈部の0.15～7.92%の含有量⁵⁾に比べて低く、大陸地殻中の存在度とされる75mg/kg⁸⁾を包含する範囲となった。

鉄は珪化岩、変質安山岩で高い溶出量を示した。

硫酸イオンの溶出量は珪化岩、変質安山岩で高い値を示したが、脈際変質部や変質粘板岩の方がより高い値を示す場合もみられ、変質岩全体に高い傾向を示した。

4.3 ヒ素の含有量および溶出量と変質区分との関係

表-3は、起点側坑口部の約400m区間を変質区間、局所変質区間、非変質区間に、終点側坑口付近を非変質区間に区分し試験結果を示す。また、変質区間および局所変質区間の中でとくにヒ素全含有量や溶出量の高い珪化帯、脈際変質部(変質安山岩脈に接する強変質粘板岩)、局所変質部を「強変質部」として、試験

結果を示す。

図-3は、ヒ素溶出量と変質区分との関係を示す。ヒ素は、珪化岩や強変質安山岩および脈際変質部で、土壤環境基準

表-2 坑口付近100m区間の変質岩の分析結果

(Content and leaching concentration for each element in altered rocks from the Tunnel (from the entrance to 100m))

項目	試験区分	変質岩区分				参 考 (終点側坑口 非変質粘板岩)
		珪化岩	変質安山岩	脈際変質部	変質粘板岩	
As	全含有量 (mg/kg)	16～390 平均112	51～80 平均69	7.8～250 平均96.6	7.7～58 平均28.2	2.7～6.9 平均5.5
	溶出量 (mg/l)	0.005～0.143 平均0.040	0.002～0.097 平均0.032	0～0.435 平均0.063	0～0.075 平均0.011	0.002～0.006 平均0.004
Cd	全含有量 (mg/kg)	—	0.07 平均0.07	0.07 平均0.07	0.12 平均0.12	0.07～0.10 平均0.08
	溶出量 (mg/l)	—	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Pb	全含有量 (mg/kg)	—	8.6 平均8.6	10 平均10	13 平均13	11～16 平均13.3
	溶出量 (mg/l)	—	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
T-Hg	全含有量 (mg/kg)	1.3～1.7 平均1.5	1.9～2.3 平均2.1	0.16～1.7 平均0.72	0.08～2.5 平均0.94	0.11～0.12 平均0.12
	溶出量 (mg/l)	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
Cr(VI)	全含有量 (mg/kg)	—	—	—	—	—
	溶出量 (mg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Se	全含有量 (mg/kg)	—	—	—	—	—
	溶出量 (mg/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cu	全含有量 (mg/kg)	18～210 平均114	33 平均33	42～130 平均86	25～140 平均66.9	—
	溶出量 (mg/l)	0～0.18 平均0.09	<0.01	<0.01	<0.01	—
Fe	全含有量 (mg/kg)	—	—	—	—	—
	溶出量 (mg/l)	0.249～62.750 平均13.689	0.020～88.250 平均18.152	0.003～0.089 平均0.143	0.005～2.385 平均0.274	0.004～0.023 平均0.014
SO ₄ ²⁻	全含有量 (mg/kg)	—	—	—	—	—
	溶出量 (mg/l)	82～120 平均101	0～59 平均29.5	0～150 平均64	6.4～280 平均78.9	—

全含有量:薬水管127号 溶出量:薬管18号 —:未実施

表-3 変質区分ごとのヒ素の全含有量と溶出量

(As content and leaching concentration of the rock from the Tunnel)

起点坑口 からの距離	変質区分		ヒ素溶出量 (薬管18号) (mg/l)	1N塩酸抽出法による ヒ素含有量 (薬管19号) (mg/kg)	底質調査方法による ヒ素含有量 (薬水管127号) (mg/kg)
0～175m	変質区間 (脈際変質部①②含む)	最大値	1.38	—	513
		最小値	<0.001	—	6
		平均値	0.033	—	52
175～394m	局所変質区間 (外縁帯①②含む)	最大値	0.129	4	—
		最小値	0.001	<1	—
		平均値	0.010	—	—
	非変質区間 (粘板岩)	最大値	0.010	4	19
		最小値	0.001	<1	9
		平均値	0.004	—	13
25～95m	被 変 質 区 間 中 の 強 変 質 部	珪化帯	最大値	0.143	—
			最小値	0.005	—
			平均値	0.040	—
80m	被 変 質 区 間 中 の 強 変 質 部	強変質粘板岩 (脈際変質部①)		0.435	—
105m		強変質粘板岩 (脈際変質部②)		1.38	54
220m		局所変質部 (外縁帯①)		0.024	<1
335m		局所変質部 (外縁帯②)		0.129	1
336m		局所変質部 (外縁帯②)		0.054	2
3176～3226m (終点側坑口)	非変質粘板岩	最大値	0.006	—	6.9
		最小値	0.002	—	2.7
		平均値	0.004	—	5.5

注) 被変質区間中の強変質部: 代表的な強変質部の分析結果を抜粋し、表記した。
変質区間・局所変質区間の分析値: 強変質部の分析値を含む。

—: 未実施

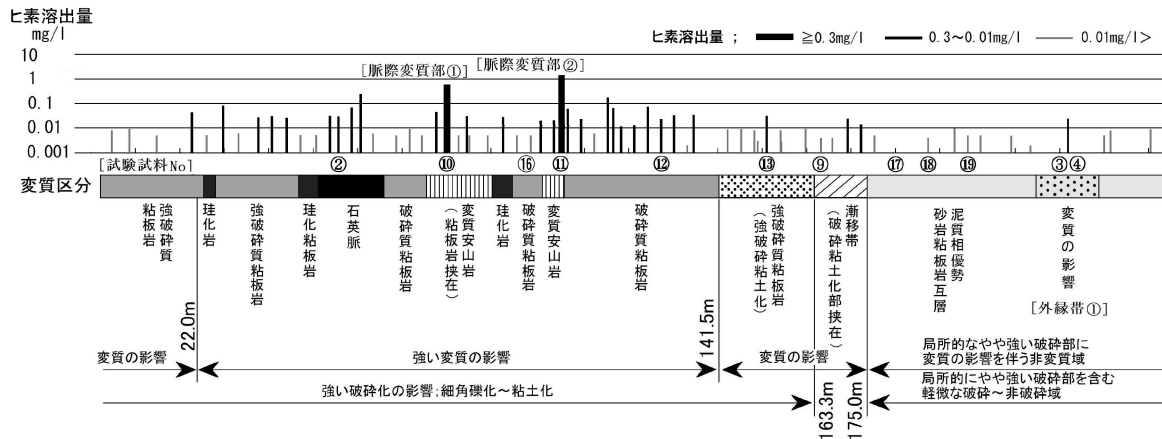


図-3 坑内変質帯区分とヒ素溶出量

(Relationship between hydrothermal-alteration type of the Tunnel and As leaching concentration)

を超過する高い溶出量を示した。しかし、これらの強変質部においてもわずかな試験位置の違いで溶出量に大きな差がみられ、ヒ素の溶出量に大きなばらつきがあることがわかる。脈際変質部では、ヒ素全含有量・溶出量ともに最大の値を示した。

また、ヒ素は強変質域だけではなく、局所変質区間の微細脈の分布箇所(外縁帯①, ②)でも高い濃度で溶出することが明らかになった。

4.4 ヒ素の含有量試験結果と溶出量試験結果との関係

ヒ素の含有量として、環告第19号による1N塩酸による抽出量、底質調査方法(環水管第127号)による全含有量、蛍光X線法による全含有量の関係を図-4, 5に示す。本地域においては底質調査方法と蛍光X線法による全含有値はおおむね対応する傾向がみられるが、蛍光X線分析による全含有量が高い値を示す試料が多かった。このことは、底質調査方法ではすべての固相が溶解しないため、蛍光X線分析値よりも低い値となったと考えられる。一方、1N塩酸による抽出量は、底質調査方法の全含有量値の20~60%の値を示した。

蛍光X線法によるヒ素全含有量と環告第18号によるヒ素溶出量との関係を図-6に、底質調査方法によるヒ素全含有量と環告第18号によるヒ素溶出量との関係を図-7に示す。これらの関係図からヒ素溶出量とヒ素全含有量との間には正の相関は認められるが、相関係数として0.5前後となりバラツキが認められた。

1N塩酸によるヒ素抽出量とヒ素溶出量との関係を図-8に示す。この図から1N塩酸抽出量と溶出量との関係は、相関係数が低くバラツキが大きい。図-9にヒ素溶出量と鉄溶出量との関係、図-10に鉄溶出量と硫酸イオン溶出量との関係を示すが、いずれもバラツキが大きい、弱い正の相関を示す。

4.5 変質鉱物中のヒ素の全含有量, 含有量, 溶出量

本変質帯における代表的変質鉱物である黄鉄鉱, 硫砒鉄鉱, 磁硫鉄鉱, 方解石, カオリナイトは、写真-2~6に示

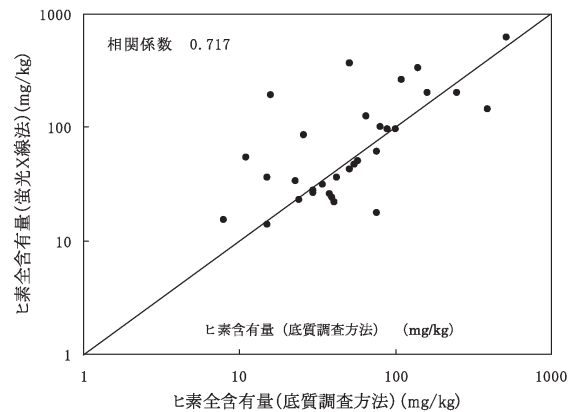


図-4 ヒ素全含有量に関する蛍光X線分析法と底質調査方法との比較(As content by XRF analysis vs. As content by wet method)

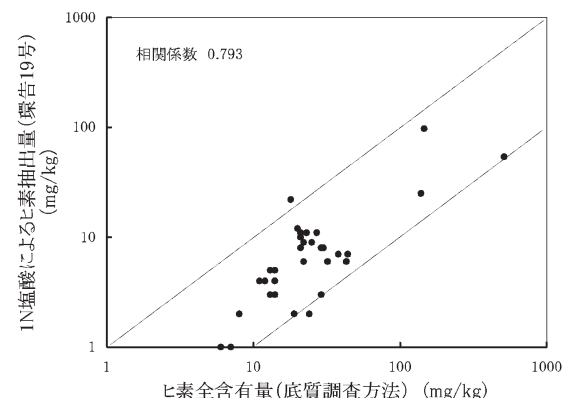


図-5 1N塩酸によるヒ素抽出量(環告19号)と底質調査方法によるヒ素全含有量との比較(As content by 1N-HCl extraction method vs. As content by wet method)

すような脈状や空隙を充填して存在する場合が多い。これらの濃集部から、変質鉱物を肉眼観察による選別で分離し、ヒ素の全含有量, 含有量, 溶出量を測定した。黄鉄鉱は、石英角礫間を充填する細粒~微粒の集合体(写真-2)と巨晶(写真-3)の産状があり、結晶粒径による違いの有無を確認するため両方を分析に供した。磁硫鉄鉱については、磁性を帯びるため手選別後、磁力選別により分離した。

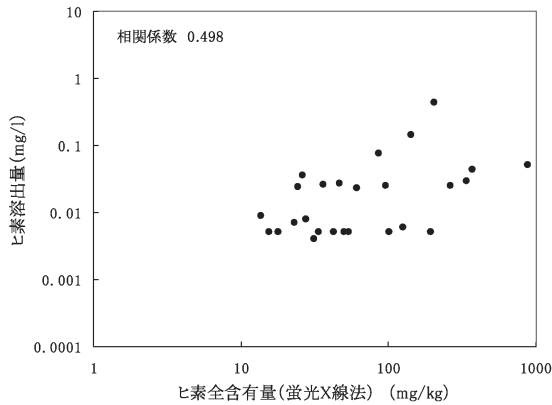


図-6 ヒ素溶出量とヒ素全含有量(蛍光X線法)との関係
(As leaching concentration vs. As content by XRF analysis)

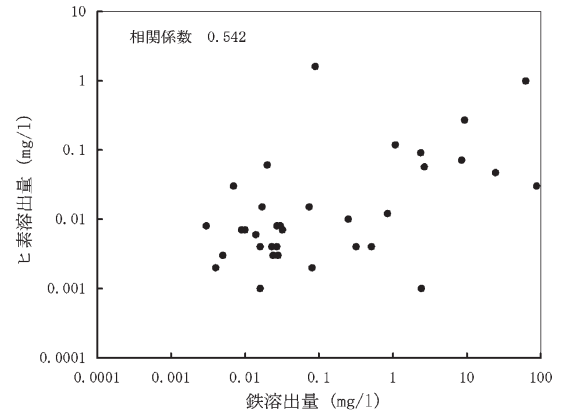


図-9 ヒ素溶出量と鉄溶出量との関係(As leaching concentration vs. Fe leaching concentration)

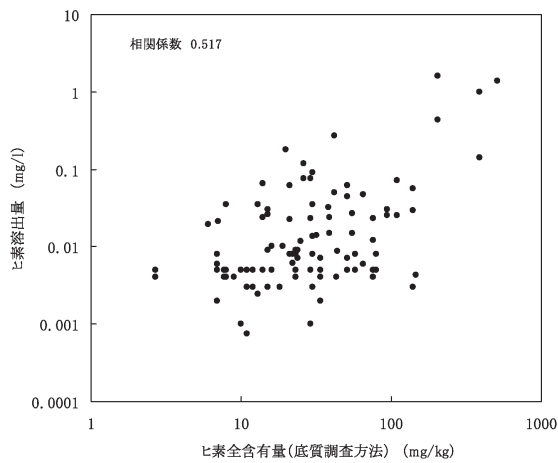


図-7 ヒ素溶出量とヒ素全含有量(底質調査方法)との関係
(As leaching concentration vs. As content by wet method)

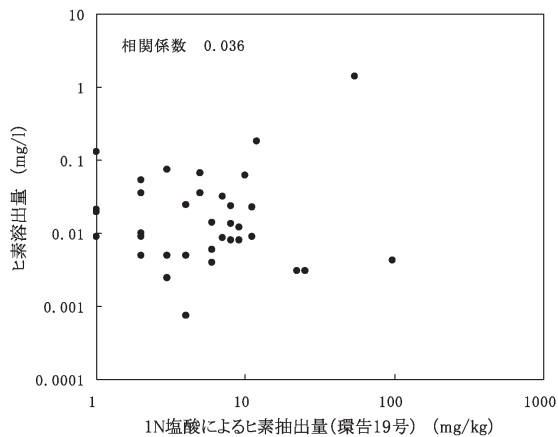


図-8 ヒ素溶出量と1N塩酸によるヒ素抽出量(環告19号)との関係
(As leaching concentration vs. As content by 1N-HCl extraction method)

これらの試験結果を表-4に示す。試料①と②の試験結果の比較から黄鉄鉱は粒度によってヒ素全含有量に違いがあり、粗粒部より細粒部に濃集する傾向が認められた。試料③、④の硫砒鉄鉱はXRDにより確認されたが、試料③から硫砒鉄鉱のみ選別した試料④では、中越鉍床と同程度(約7%)のヒ素の濃集を示すことが明らかになった。試料⑤、

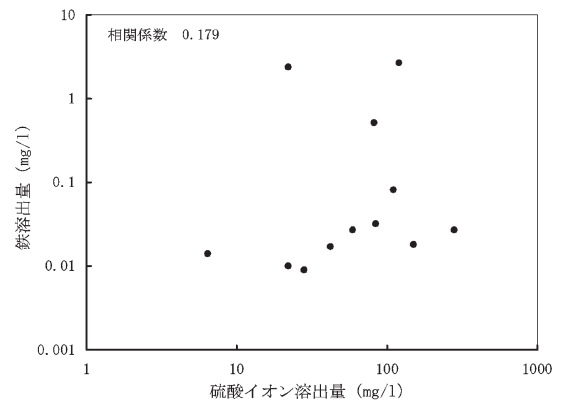


図-10 鉄溶出量と硫酸イオン溶出量との関係(Fe leaching concentration vs. SO_4^{2-} leaching concentration)

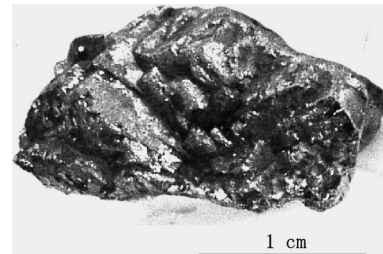


写真-3 自形黄鉄鉱(試料①)(Idiomorphic pyrite (Sample ①))

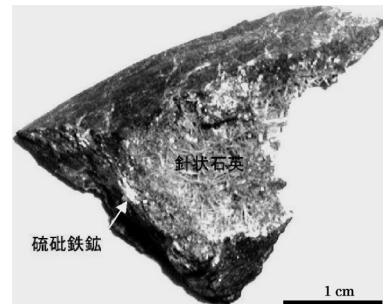


写真-4 硫砒鉄鉱(母岩は粘板岩)(試料③)
(Arsenopyrite (host rock: slate) (Sample ③))

⑥から磁硫鉄鉱にもヒ素が含まれることが確認された。方解石脈から分離選別した試料⑦の蛍光X線分析結果では、ヒ素は確認されなかった。カオリナイトは、変質鉍物中もともと広範囲に多量に存在し、幅数mmから顕微鏡規模の脈状

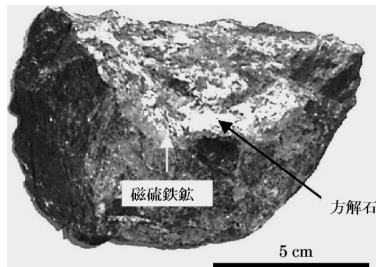


写真-5 磁硫鉄鉱(母岩は粘板岩)(試料⑤)
(Pyrrhotite (host rock: slate) (Sample⑤))

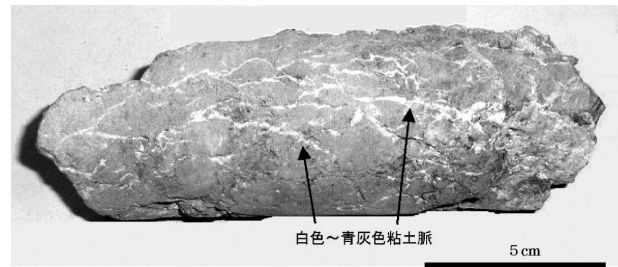


写真-6 カオリナイトを挟在する強変質粘板岩(試料⑪)
(Kaolinite vein in heavily altered slate (Sample⑪))

表-4 各変質鉱物のヒ素の溶出量, 含有量, 全含有量試験の結果
(Results of As content and leaching concentration of altered minerals)

区分	No	坑口からの距離	特徴	含有変質鉱物(XRD)	ヒ素溶出量 (環告18号) (mg/l)	1N塩酸抽出法による ヒ素含有量 (環告19号) (mg/kg)	底質調査方法による ヒ素全含有量 (環水管127号) (mg/kg)	蛍光X線による ヒ素全含有量 (mg/kg)
黄鉄鉱	①	—	黄鉄鉱脈部 巨晶・粗粒部・細粒部 を含む	黄鉄鉱	—	全岩; 5.9	—	—
					粗粒部 ;0.004	—	粗粒部; 33	粗粒部; 36
					—	—	細粒部; 80	—
硫砒鉄鉱	③	218.9m	珪化脈中の脈状濃集部 微晶質	黄鉄鉱≧白鉄鉱	微晶質 ;0.029	—	微晶質; 140	微晶質; 337
					—	—	—	—
磁硫鉄鉱	④	—	亀裂沿い空隙部に針状 石英と共存 銀灰色薄膜状	硫砒鉄鉱>カオリナイト	全岩 ;0.024	全岩;<1	—	全岩; 2,600
					—	—	—	脈部; 69,200
磁硫鉄鉱	⑤	335m ~ 336m	微細亀裂に付着 赤銅・銀灰色薄膜状 磁性を示す	磁硫鉄鉱, 方解石	手選別 ;0.001	手選別; 0.17	手選別; 7.1	n.d.
					—	—	磁力選別; 250	—
方解石	⑦	—	亀裂に沿い微細脈として 存在。塩酸反応がある	方解石	—	—	—	手選別; n.d.
カオリナイト	⑧	—	白色脈状部, 幅数mm	カオリナイト	0.002	0.54	5.1	—
					0.004	6	43	—

— : 未実施
n.d. : 不検出

で産出する形態が多い。純粋なカオリナイト(試料⑧)では微量のヒ素を含有するが、溶出量も極めて微量であった。菱鉄鉱を混在するカオリナイト(試料⑨)のヒ素含有量および全含有量は、純粋なカオリナイトの約10倍の高い値を示したが、溶出量は低かった。このことからヒ素は溶出量は低い菱鉄鉱に濃集している可能性が示唆される。

4.6 変質部と非変質部の粘板岩中のヒ素の全含有量, 含有量, 溶出量の比較

本変質帯におけるヒ素の存在形態に関する熱水変質の影響を考察する目的で、変質粘板岩と非変質粘板岩の試験結果を比較した。試験結果を表-5に示す。ここで変質粘板岩として取り上げたのは、変質安山岩脈に接する強変質の脈際変質部(試料⑩, ⑪), 強い破碎構造を示し黄鉄鉱鉱染を受けている粘板岩(試料⑫, ⑬), 非変質様にみえるが変質微細脈を挟在する外縁部②の砂質粘板岩(試料⑭, ⑮), カオリン脈・黄鉄鉱脈を挟在するが破碎構造を示さない塊状粘板岩(試料⑯)の4種である。

試料⑩, ⑪の試験結果および図-3を踏まえると、ヒ素は変質安山岩脈に接する粘板岩の接触部(脈際変質部①, ②)で、変質区間中、最大の全含有量, 含有量, 溶出量を示すことがわかった。脈際変質部の性状は写真-1(脈際変質部②)に示すように、白色変質化した変質安山岩に接して幅

約1.5~2.0mが強い破碎化により角礫化し、灰~暗灰色を呈する。灰色化の原因はカオリナイトによるもので、破碎角礫化した粘板岩(礫部のボーリングコア: 写真-6)には、ほぼ安山岩の貫入方向に平行な微細亀裂に沿ってカオリナイトが脈状に充填している。

変質微細脈を挟在する外縁部では、石英, 硫化鉄, カオリナイト, 方解石等の変質鉱物からなる微細脈が亀裂面に付着する。この微細脈中には外縁部①で硫砒鉄鉱, 外縁部②で磁硫鉄鉱が確認された。母岩中のヒ素含有量は1N塩酸抽出法で1~2 mg/kgと非変質部に比べても微量であるが、溶出量は土壌環境基準を大きく超える0.054~

0.129mg/lの値を示した。このように外縁部では、ヒ素含有量は非変質岩と同程度の低い値を示すにもかかわらず、溶出量は強変質の脈際変質部に近い高い値を示す特徴がみられた。

試料⑫, ⑬と試料⑯では、底質調査方法によるヒ素全含有量は29~45mg/kgと極端な差はないが、1N塩酸抽出法によるヒ素含有量は前者で7~8 mg/kg, 後者で37mg/kg, ヒ素溶出量は前者で0.023~0.032mg/l, 後者で0.004mg/lと違いがみられた。試料⑫, ⑬は強破碎質で粘土化を伴うが、試料⑯は塊状を示す粘板岩である。この粘板岩中の黄鉄鉱は試料⑫, ⑬で基質中に微粒子で散在するのに対し、試料⑯では微細亀裂中にやや大きな粒径(1mm以下)で存在する形態も認められる。試験結果の違いは、このような粘板岩の性状および黄鉄鉱の存在形態の違いを反映していると考えられる。

試料⑯は脈際変質部①と②に挟まれた強変質部の掘削ずりりて、試料①の黄鉄鉱巨晶(写真-3)と試料⑧のカオリナイトを脈状に含む粘板岩である。試料⑯は、この黄鉄鉱とカオリナイトを除く粘板岩から採取した。黄鉄鉱, カオリナイトは、ともにヒ素を含有し、微量の溶出量も確認されたが、1N塩酸抽出法による母岩(試料⑯)中のヒ素含有量は、これらの変質鉱物に比べて大きな値を示した。また、この

表-5 変質粘板岩と非変質粘板岩のヒ素の溶出量，含有量，全含有量試験の結果(Results of As content and leaching concentration of altered and unaltered slate)

区分	No	坑口からの距離	特 徴	含有変質鉱物(XRD)	ヒ素溶出量 (環告18号) (mg/l)	1N塩酸抽出法による ヒ素含有量 (環告19号) (mg/kg)	底質調査方法による ヒ素含有量 (環水管127号) (mg/kg)	蛍光X線による ヒ素全含有量 (mg/kg)
変質粘板岩	⑩	80.0m	脈際変質部① 変質安山岩脈と接する 強変質粘板岩	粘板岩； 緑泥石，イライト，カオリナイト， 方解石，石英，長石 安山岩； イライト，カオリナイト， 黄鉄鉱，石英，長石	0.435	—	160	203
	⑪	105.0m	脈際変質部② 変質安山岩脈に接する白色 微脈を伴う強変質粘板岩	カオリナイト>石英・菱鉄鉱・ アンクライト>黄鉄鉱	1.38	54	513	615
	⑫	127.2m	脈際変質部②付近の強破 砕粘土化粘板岩基質部	石英>緑泥石・イライト> 長石・カオリナイト>黄鉄鉱	0.023	8	29	—
	⑬	150.9m	強破砕質粘板岩，方解石の 微脈・黄鉄鉱微粒子散在	石英>長石・緑泥石・イライト >方解石>黄鉄鉱	0.032	7	38	26
	⑭	335.2m	外縁部②；非変質様 砂岩泥岩互層中の砂質部 亀裂面に変質微脈を挟む	石英>長石・方解石> 緑泥石・イライト	0.129	1	—	—
	⑮	336.2m	外縁部②；非変質様 砂岩泥岩互層中の砂質部 亀裂面に変質微脈を挟む	石英>長石・方解石> 緑泥石・イライト	0.054	2	—	—
	⑯	—	白色粘土脈(No.③)および 黄鉄鉱(No.①)を挟む粘 板岩基質部	黄鉄鉱 >方解石・石英・長石	0.004	37	45	—
非変質粘板岩	⑰	181.2m	破砕粘土化粘板岩中の 破砕礫間粘土	カオリン，緑泥石，イライト， 石英，長石，黄鉄鉱	0.001	4	11	—
	⑱	187.2m	非変質黒色粘板岩	—	0.004	<1	9	—
	⑲	196.2m	非変質黒色粘板岩	—	0.005	3	14	—
	㉔	3,176m	—	—	0.002	—	6.9	—
	㉕	3,202m	非変質黒色粘板岩 (終点側坑口)	—	0.006	—	6.9	—
	㉖	3,226m	—	—	0.004	—	2.7	—

—：未実施

表-6 変質岩のヒ素全含有量，溶出量(As content and leaching concentration of altered rock)

試料 番号	岩種	底質調査方法による ヒ素全含有量 (環告127号) (mg/kg)	ろ過液pH	ヒ素溶出量 (環告18号) (mg/l)
A	変質安山岩	89	7.6	<0.005
B	変質粘板岩	160	8.0	0.36

表-7 懸濁物質の鉱物組成
(Mineralogical properties of crushed rock suspension)

鉱 物	試料A;変質安山岩		試料B;変質粘板岩	
	原試料 (無処理)	懸濁物質	原試料 (無処理)	懸濁物質
石 英	○	+	○	△
長 石	+	—	+	—
緑泥石			△	△
雲母類	+	+～△	+	+～△
カオリナイト	+～△	○	+	△
方解石			—	
黄鉄鉱	—			

◎：極多量 ○：多量 △：中量 +：少量 —：微量

試料⑩中の1N塩酸抽出法による含有量と底質調査方法による含有量との比は0.82で，他試料の比がほぼ0.5～0.6以下，平均で0.32であるのに比べ高い値を示した．このことから，脈際変質部近傍の強変質部ではヒ素が母岩中に酸溶解性の形態で，高い濃度で存在する場合があることが明らかになった．

4.7 脈際変質部のヒ素の分布と存在形態

脈際変質部の変質粘板岩は，ヒ素全含有量，含有量，溶出量ともに変質帯中，最大の値を示した(表-5)．このヒ素

の分布，存在形態を把握するため，脈際変質部①中の相接する変質安山岩(試料A)および変質粘板岩(試料B)の溶出試験を実施した．

試験結果を表-6に示す．表-6からヒ素溶出量は試料Aで0.005mg/l以下，試料Bで0.36mg/lと両者に大きな差がみられた．ろ過には0.45 μm (環告第18号)と0.1 μmの孔径の2種類のフィルターを用いたが，フィルターの孔径の影響は認められなかった．

底質調査方法によるヒ素全含有量とヒ素溶出量の関係は表-4, 5 に示した試験結果からみて，試料Aのヒ素溶出量は特異な値を示すが，試料Bは同じ傾向を示すことがわかった．このことから，試料A，Bには異なる存在形態のヒ素が含まれ，とくに粘板岩の脈際変質部には溶出しやすい水溶性の形態で，高い濃度で存在すると考えられる．

溶出液を0.45 μmのフィルターでろ過した後の懸濁物質を用いてX線回折による結晶鉱物の同定を行った．比較のため原試料(無処理)についても分析を行った．結果を表-7に示す．この表から，懸濁物質は原試料から比重の重い鉱物，粗粒子が除去され，試料A，Bともにカオリナイトの含有比が原試料より増加して，懸濁物質の主成分となった．とくに，試料Aではカオリナイトが多量に残存し，白濁の原因となった．このように，試料Aのろ過液には多量のカオリナイトが存在したが，ヒ素の溶出は認められなかった．純粋なカオリナイト(試料⑧)の試験結果では，カオリナイトと共存するヒ素の全含有量，含有量，溶出量は微量であり，本分析結果とも矛盾しない．

5. ま と め

中越地域のトンネル沿いの鉱化変質帯にみられたヒ素の分布，溶出現象には以下のような特徴がみられた．

- (1)ヒ素分布と変質帯との関係では，ヒ素は変質中心帯をなす強変質部(珪化帯，変質安山岩)および脈際変質部(変質安山岩に接する粘板岩の強変質部)に濃集し，とくに脈際変質部で変質帯中最大の全含有量を示した．
- (2)ヒ素分布と変質鉱物との関係では，黄鉄鉱にはヒ素が含まれるが結晶粒径と密接に関係し，細粒化するほどより全含有量が高くなること，カオリナイトと菱鉄鉱の共生脈に比較的高い全含有量で分布することが示された．
- (3)ヒ素溶出と変質帯との関係では，ヒ素の全含有量が高い強変質部(珪化帯，変質安山岩)および脈際変質部で高い溶出量を示したほか，変質中心帯から離れた局所的微弱変

質部(外縁帯①, ②)の粘板岩からも高濃度の溶出量が認められた。

(4) 脈際変質部の変質粘板岩は変質安山岩と同程度のヒ素の全含有量であるが、後者に比べて溶出量が大きく、溶出値は変質帯中最大の値を示した。また、外縁帯の粘板岩は、非変質粘板岩と同程度にヒ素の全含有量は低いが、環境基準値を超える高い濃度の溶出値を示した。

(5) 脈際部のヒ素や外縁帯の母岩中のヒ素は溶出しやすく、水溶性ないし酸溶解性の形態で多く存在した。

謝辞 本稿の執筆にあたって、トンネル施工現場のデータの公表を快諾され、諸般にわたりご協力を頂いた北海道開発局旭川開発建設部の関係各位、トンネル工事を担当された大林・岩田・橋本川島共同企業体の関係各位には、心より感謝の意を表します。また、本研究にあたり御指導、御助言をいただいた北海道大学米田哲朗教授には、心より感謝申し上げます。

引 用 文 献

- 1) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会(2010): 建設工事における自然由来重金属等含有土砂・土壌への対応マニュアル(暫定版), pp.20-21.
- 2) 日本の地質「北海道地方」編集委員会(1990): 日本の地質 1「北海道地方」, 共立出版, p.6.
- 3) 北海道開発庁(1970): 5 万分の 1 地質図幅説明書「上川」, pp.3-13.
- 4) 八幡正弘・久保田喜裕・山本邦仁(1994): 紋別-上士幌地溝帯内の各鉱化帯の特徴と形成年代, 平成 5 年度広域地質構造調査報告書「構造解析総合調査」, pp.2-16.
- 5) 藤原哲夫(1959): 中越地域の銅鉱床, 北海道地下資源調査資料, No.53, pp.1-29.
- 6) 日本の地質「北海道地方」編集委員会(1990): 日本の地質 1「北海道地方」, 共立出版, p.112.
- 7) 八幡正弘(1995): 中央北海道東部の新第三紀地溝帯の構造と火山活動・金鉱化作用, 平成 6 年度広域地質構造調査報告書「構造解析総合調査」, pp.49-65.
- 8) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会(2010): 建設工事における自然由来重金属等含有土砂・土壌への対応マニュアル(暫定版), p.10.

(2009年4月30日受付, 2011年4月14日受理)

Jour. Japan Soc. Eng. Geol., Vol.52, No.2, pp.46-54, 2011

Distribution and Leaching Properties of Arsenic in Hydrothermally Altered Rock of Nakakoshi Area, Central Hokkaido, Japan

Teruaki TAKAHASHI, Kensuke FUJII, Toshifumi IGARASHI, Koji KAKETA
and Nobuyuki YAMADA

Abstract

Investigation area is located 40 km east of Asahikawa, central Hokkaido, Japan, where the road tunnel approximately 3 km long was constructed. The tunnel passes through the Mesozoic sedimentary rock composed mainly of slate of Hidaka metamorphic belt. The rock distributed from the entrance to 175 m of the tunnel is composed of hydrothermally altered slate. Hydrothermal alteration in this area is accompanied by arsenopyrite. The leached arsenic concentration exceeded 0.01 mg/L in many samples. Arsenic content was high in a vein-type altered zone, such as silicified veins being the main part in the hydrothermally altered zone and contact zones with intrusion of altered andesite. It was also high at local alteration zones away from silicified zones. In particular, the latter zone showed the highest As content. Arsenic in those vein-type altered zones was distributed in sulfides-filled fracture zones and in altered host rock at the contact zones. Arsenic in the contact zones was soluble in water and its concentration after leaching often exceeded 0.01 mg/L, even though the As contents were lower.

Key words : hydrothermal alteration, arsenic, leaching