

# 上田地方に見出された酸性硫酸塩堆積物の生成過程と 粘土鉱物組成との関係

矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫・山本満寿夫\*・藤松 仁  
信州大学繊維学部精密素材工学科, \*応用生物科学科

**Relationship between Alteration of Clay Minerals and Formative Process of  
Acid - Sulfate Sediment in Ueda Region, Nagano Prefecture, Central Japan**

Kiyochika YAHIKOZAWA, Tomohiko ARAI, Mitsuo UENO,  
Masuo YAMAMOTO, and Hitoshi FUJIMATSU  
*Faculty of Textile Sci. and Tech., Shinshu Univ.*

**Abstract :** Relationship between alteration of clay minerals and formative processes of acid - sulfate sediment in Ueda region was investigated by chemical analysis and X-ray diffraction method. The bed, including weathered and unweathered zones, was found during the field survey for new outcrop. From the measurements of pH and chemical compositions of weathered and unweathered zones, the weathering process of sediment was found to be influenced by sulfuric acid which the oxidation of pyrite led to. The remarkable alteration of chlorite and montmorillonite in the weathered zone was observed of all clay minerals that had been found in the unweathered zone. The stability of monmorillonite to acid suggested that an isomorphous substitution of montmorillonite occurred prior to destruction of the crystal structure.

**Key words :** Acid-sulfate sediment, Marine sediment, Weathering, Chlorite, Montmorillonite  
酸性硫酸塩堆積物, 海成堆積物, 風化, クロライト, モンモリロナイト

## はじめに

堆積物や土壌内のパイライトは、容易に酸化を受けて硫酸を生成し、これらを強酸性にすることがある。このような堆積物の pH 値は 1 ないし 2 になることもあり<sup>1)</sup>、埋設構造物や植生に与える影響は重大である。また、中和された硫酸塩であっても、その濃度によって、コンクリートを浸食・破壊して重大な被害をもたらすことが知られている<sup>2)3)</sup>。一般的には、パイライト風化によって pH 値が 4 以下になる土壌は酸性硫酸塩土壌と定義されている<sup>4)</sup>。

著書らは、上田市地方のパイライトを含む新第三紀系海成堆積物の掘削物が硫酸酸性を発現することを既に報告した<sup>5)6)</sup>。このような堆積物の硫酸酸性環境の風

化過程における粘土鉱物の変質挙動は、風化堆積物の未風化時の粘土鉱物組成あるいは地質学的時間における風化状況などを定量的に把握する難しさもあって余り研究されていない<sup>7)8)</sup>。

そこで、上田市東南の大規模造成地の 2ヶ所の新鮮な掘削露頭において、同一層内に風化程度の異なる帯域を見出し、それら帯域別のフランボイダル鉱物種、理化学性および粘土鉱物組成などを調べ、パイライトを含む海成堆積物風化における粘土鉱物の変質挙動について興味ある結果を得たので報告する。

## 調査地点と層位の特徴

調査地点は上田市下之郷長野大学運動場露頭の①地点ならびに上田市富士山二ツ木峠南側露頭の②地点の

2ヶ所である<sup>5)</sup>。これらの地点は、地質的にはフォッサ・マグナ地帯にあり、第三紀中新世以降の海進によって形成された海成堆積物である。この堆積物は泥岩、砂岩および礫岩などの互層を成し、厚さや互層の堆積状況などは場所によって異なるが、層位はいずれも整合に重なっている。この堆積物の走向および傾斜は、①地点ではそれぞれ北から60°東および北西に17°下がりであり、②地点ではそれぞれ北から65°西および北東に20°下がりである。

風化の程度は、堆積物の色調や硬さ、およびフランボイダルパイライトとその仮像鉱物の産状<sup>9-12)</sup>などを考慮して簡易区分した。

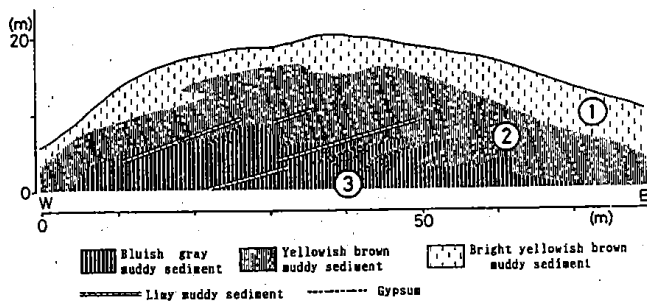


Fig. 1. A sketch of an outcrop at Nagano University region. The sampling sites are indicated by the numbers in the symbols, ○.

①地点の露頭断面を Fig. 1 に示した。この層位は砂質の程度に若干の違いがみられたが、いずれの層位も泥土である。この断面は色調と硬さによって、地表面に沿った厚さ2-6mの明黄褐色土、次の厚さ4-10mのやや硬い黄褐色土、および最下位に当たる硬い青灰色土の3つに区分された。この断面における層位の傾斜は左下がり15°であり、黄褐色と青灰色の帯域には、その傾斜に沿って厚さ10cm程の灰白色の石灰質土層が狭在した。この層は次第に消失して明黄褐色の帯域にはみられない。また、黄褐色と青灰色帯域の境界域に分布する石灰質土の下には、厚さが2-3mm程度の石膏層の産出があり、これは後で示す②地点の断面構造と比べて顕著な違いである。

青灰色の帯域には、フランボイダルパイライトが、また、黄褐色の帯域には、部分的ではあるがフランボイダル褐鉄鉱が産出した。従って、この3域を風化程度により区分すると、明黄褐色の①帯域および黄褐色の②帯域は風化域であり、青灰色の③帯域は未風化域であると言える。

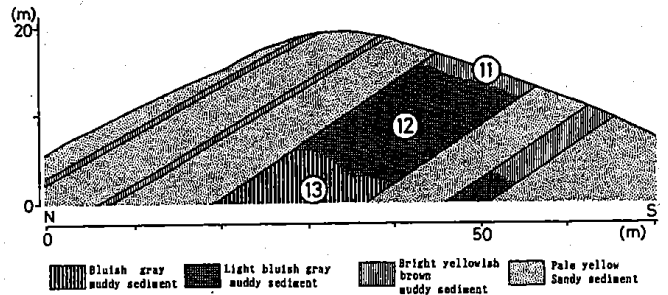


Fig. 2. A sketch of outcrop at Futatsugi Pass. The sampling sites are indicated by the numbers in the symbols, ○.

②地点の露頭断面を Fig. 2 に示した。この層位は砂質と泥質土の互層よりなり、その重なりは整合で、傾斜は左下がりの30°である。この断面における傾斜した層位は色調、硬さ、粒度組織、鉄斑紋および鉄盤層などにより9つの層位に区分された。これらの層位を風化程度により区分すると、未風化域は第6層の最下位部分のみにみられた。この第6層に着目すると、この層の厚さは10mの砂質泥土である。この左下がりの傾斜をした層は右上の地表面から2mまでの淡黄色の⑪帯域、次のやや硬い2mから16mまで、即ち幅14mの明青灰色の⑫帯域、それに続く最下位の硬い青灰色の⑬帯域の3つに区分された。これらの区分域におけるフランボイダル鉱物の産状をみると、⑫帯域にはフランボイダルパイライト、フランボイダル褐鉄鉱およびフランボイダルジャロサイトが、また、⑬帯域にはフランボイダルパイライトのみがそれぞれ産出した。従って、これらの3域を風化程度により区分すると、青灰色の⑬帯域は未風化域であり、淡黄色の⑪帯域は風化域である。しかし、明青灰色の⑫帯域にはフランボイダルパイライトとフランボイダルジャロサイトとの共在がみられ、パイライト風化が進行している漸移域と言える。

#### 試料と実験方法

試料は、Fig. 1 の①、②、③および Fig. 2 の⑪、⑫、⑬に示した位置で採取した。これらの試料採取には、できるだけ風化挙動のみに着目できるように考慮し、同一層内の風化程度の異なる帯域区分から試料採取を行った。試料は、採取したものを2mm目篩あるいは0.5mm目篩を通し調整した。H<sub>2</sub>O-は試料を105°Cで一昼夜乾燥し、その減量から求めた。H<sub>2</sub>O+はH<sub>2</sub>O-を測定後、900°CのShapiro法<sup>13)</sup>による加熱減量から求めた。SiO<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>O-を求めた試料についてケイ酸分離をし、さらに、そのケイ酸残留物をフッ化水素酸

処理して、その減量から求めた。先のケイ酸分離の際の濾液について、TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法<sup>14)</sup>で、また、Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>Oは原子吸光法で測定した。FeOは試料を硫酸およびフッ化水素酸の分解処理後、過飽和ホウ酸水溶液を加えて、o-フェナントロンによる比色法<sup>15)</sup>で測定した。CO<sub>2</sub>は試料を塩酸分解して発生する炭酸ガスをShapiro法<sup>16)</sup>により測定した。SO<sub>3</sub>は試料を塩酸処理し、塩酸可溶性の硫酸をBaSO<sub>4</sub>重量法あるいは比色法で測定した。Sはパイライト態硫黄で、王水可溶性の全硫黄をLunge法<sup>17)</sup>で測定し、その値から塩酸可溶性のS値との差から求めた<sup>18)</sup>。pH(H<sub>2</sub>O)は液比1:2の水懸濁液のpH値を、また、pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)は試料を30%過酸化水素水の中性液

(液比1:10)で加熱処理後、その処理液の液比補正をしてpH値<sup>19)</sup>をそれぞれガラス電極法で測定した。pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)はパイライト態硫黄が酸化した場合の究極pHの一つの尺度とした。粘土鉱物は、過酸化水素水処理、超音波分散処理および脱鉄処理を行い、粒径沈降分別により0.2μm以下のものを収集し、Ca粘土に調整した。さらに、グリセリン、600℃加熱、硝酸アンモン、および塩酸などのそれぞれの処理を施し、定方位試料についてX線回折<sup>20-22)</sup>をした。モンモリロナイトの結晶化度および同形置換の程度はThorez法<sup>23)</sup>によるピーク高さおよびベース幅の比あるいは塩酸処理によりピーク形状の変化の程度<sup>24)</sup>によって定性的に調べた。尚、パイライトを含有する試料については過酸化水素水処理を行わなかった。

Table 1. Chemical compositions of the sediments picked from the profile. (%)

site	No.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
Nagano Univ.	1	67.29	0.61	14.12	4.85	0.42	0.02	1.02	0.25	1.30
	2	66.51	0.57	13.33	5.18	0.37	0.02	1.43	0.45	1.35
	3	63.91	0.50	15.15	2.18	2.13	0.06	1.70	0.76	1.76
Futatsugi Pass	1 1	66.81	0.49	13.61	3.96	0.56	0.02	1.13	0.24	0.70
	1 2	63.64	0.55	15.10	3.40	1.14	0.03	1.88	0.60	1.11
	1 3	63.99	0.52	14.22	2.96	1.73	0.04	1.91	0.84	1.11

(%)

site	No.	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-	S	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	pH(H <sub>2</sub> O)	pH(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Nagano Univ.	1	2.24	0.07	3.24	2.90	0.01	0.01	0.05	5.6	5.7
	2	2.03	0.08	3.45	3.46	0.00	0.01	0.05	6.6	6.8
	3	2.54	0.07	4.29	3.58	0.46	0.07	0.30	8.6	3.8
Futatsugi Pass	1 1	1.39	0.80	4.84	5.24	0.00	0.01	0.06	4.3	4.2
	1 2	2.54	0.08	4.42	6.37	0.22	0.81	0.07	3.2	2.4
	1 3	2.28	0.08	4.28	7.50	0.68	0.07	0.10	7.6	2.4

結果と考察

Table 1 に示した長野大学試料の化学成分をみると、パイライト態硫黄Sは、青灰色の③帯域では0.46%であるのに対して明黄褐色の①帯域および黄褐色の②帯

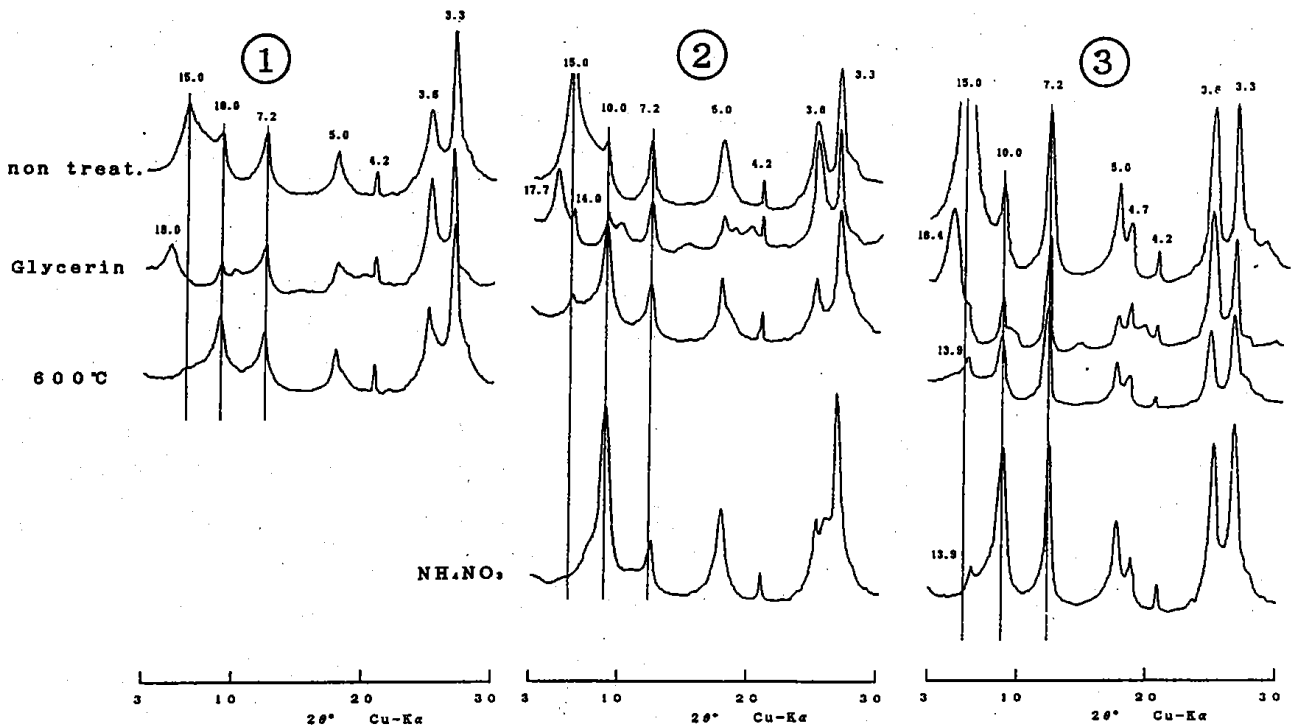
域では0.01%以下と極めて低い値である。また、③帯域ではフランボイダル鉱物のパイライトのみが産出した。従って、この帯域が還元域であることを示唆している。塩酸可溶性のSO<sub>3</sub>をみると、③帯域は0.07%であるのに対して①帯域および②帯域はともに0.01%

とかなり低い値を示した。これは、②帯域および③帯域に赤褐色の酸化鉄をともなった石膏の薄い鉱脈が狭在していることから、①帯域および②帯域に分布していたパイライトが風化をうけて最終的に硫酸鉄(II)や石膏を生成し、これらの生成物が天水の降下作用により生成域から溶脱したためと考えられる。鉄含量をみると、①および②帯域では  $Fe_2O_3$  が高い値を示したのに対して③帯域では  $FeO$  が逆に高い値を示し、酸化域と還元域とでは鉄の形態別含量に顕著な対応がみられた。pH( $H_2O_2$ )は③帯域では極強酸性を示した。これは①帯域と②帯域の風化過程において強酸性の発現があったことを示唆している。pH( $H_2O$ )は、未風化の還元域では微アルカリ性を示したのに対し酸化域では酸性を示した。また、風化域では、 $CO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Na_2O$  および  $K_2O$  の含量が未風化域に比べて低い。これは硫酸酸性をともなった溶脱のためと考えられる。

次に、二ツ木峠試料の化学成分をみると、パイライト態硫黄 S は、青灰色の③帯域では0.68%に対して明黄褐色の②帯域で0.22%、淡黄褐色の①帯域で0.00%と減少する傾向を示した。塩酸可溶性の  $SO_3$  は、青灰

色の③帯域では0.07%、淡黄褐色の①帯域では0.01%に対して明青灰色の②帯域は0.81%とかなり高い値を示した。pH 値は、明青灰色の②帯域では pH( $H_2O$ ) 値が3.2の極強酸性を示し、また、鉄含量ではかなりの  $FeO$  量を示した。これらの化学組成とフランボイダル鉱物種の産状とを対比してみると、①地点と同様に両者により対応がみられたことから、淡黄褐色の①帯域は風化域であり、青灰色の③帯域は未風化域であると言える。明青灰色の②帯域にはフランボイダルパイライトの仮像鉱物であるフランボイダルジャロサイト〔 $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 〕が産出している。このジャロサイトは、当帯域が pH 4.0以下の極強酸性であるために、安定に保持されているが<sup>25)</sup>、天水の降下作用によって酸性が弱まるとともに加水分解を受け、 $K^+$  や  $SO_4^{2-}$  を遊離して褐鉄鉱に変質すると考えられる。従って、この帯域は現在硫酸酸性下の風化が進行している漸移域と言える。両地点とも堆積物は、風化によって塩基および炭酸塩が減少し、ケイ酸の増加がみられた。また、風化過程では、①地点と比べて②地点の方がパイライトが多いことから、より強い酸性下にあっ

Fig.3. XRD patterns of clay mineral in the sediment of profile of Nagano Univ.



たことが示唆される。

Fig. 3 に①地点のX線回折パターンを示した。試料は①、②および③には15Åピークが、グリセリン処理と加熱処理により消失して18Åと10Åピークを増加するモンモリロナイト、10Åピークおよび7.2Åピークが、

この処理により変化しないイライトとカオリナイトがそれぞれ認められた。試料②には、15Å以下のピークがあり、グリセリン処理により、14Åの弱いピークがみられた。加熱処理では14Åピークが消失し、10Åピークの強化がみられた。これによりパーミキュライト

が認められた。硝酸アンモニウム処理では、14Åピークは10Åピークへ移動し、ピークの強化がみられた。試料③には、15Å以下のピークがあり、グリセリン処理と加熱処理では試料②と同様な傾向がみられた。硝酸アンモニウム処理では、13.9Åにピークが残存し、後述する塩酸処理で消失していることから、クロライトの存在が示唆された。Fig. 4には、②地点のX線回折パターンを示した。②地点のそれぞれのパターンは、①地点のそれぞれの試料に対応してほぼ同じ傾向を示した。しかし、①地点の⑫試料にみられたバーミキュライト関連のパターンはみられなかった。粘土鉱物以外には石英および長石の鋭いピークがみられた。Table 2には、X線回折ピークの相対的な強度による粘土鉱物の分布状況を定性的に示した。未風化堆積物に含有される粘土鉱物は、カオリナイト、イライトおよびモンモリロナイトであり、モンモリロナイトの含量は帯域によりその差がみられた。クロライトは青灰色の未風化域に産出し、黄褐色の風化帯域には産出しないことから、クロライトは酸性風化過程で碎解することが示唆された。干拓地におけるパイライトの風化過程でクロライトからモンモリロナイトへの変化<sup>9)</sup>が、また、未風化の頁岩から、高勾配電磁法で分離したクロライトのモデル風化実験を行い、クロライトがクロライト→バーミキュライトあるいはクロライト→モンモリロナイトの規則型混合層鉱物を経て碎解すること<sup>26)</sup>が

報告されている。当地点の未風化堆積物のクロライトがモンモリロナイトに、また、①地点の⑫帯域では、バーミキュライトを経てモンモリロナイトに変化することが推測される。当堆積物の試料によるX線回折パターンの高さに顕著な差がみられるのはモンモリロナイトの場合である。そこで、Thorez法による結晶化度をTable 3に示した。これらの結晶化度は風化により若干低下する傾向がみられた。次に、モンモリロナイトの結晶化度のよいアルミニウム質のものは塩酸処理に対して強い抵抗性があり、マグネシウム質あるいは鉄質の同形置換したものは抵抗性が小さいとされている<sup>24)</sup>。塩酸処理した試料のX線回折パターンをFig. 5とFig. 6に示した。①地点のものをみると、12Å付近のピークは塩酸処理により15Å付近のピークが移動したものである。②および③試料のピークは処理時間による違いはみられない。しかし、①試料では、ピークの減少がみられた。②地点のものをみると、⑬試料ではピーク形状に変化がみられないが、⑫試料では45 min 処理においてピーク強度がやや減少がみられ、⑪試料では45 min 処理においてピークがほとんど消失している。これらの塩酸処理の結果から、モンモリロナイト中のアルミニウムのマグネシウムあるいは鉄への同形置換の程度は、風化が進む程大きくなる傾向がみられた。また、この同形置換は結晶の崩壊よりも優先して起こることが示唆された。

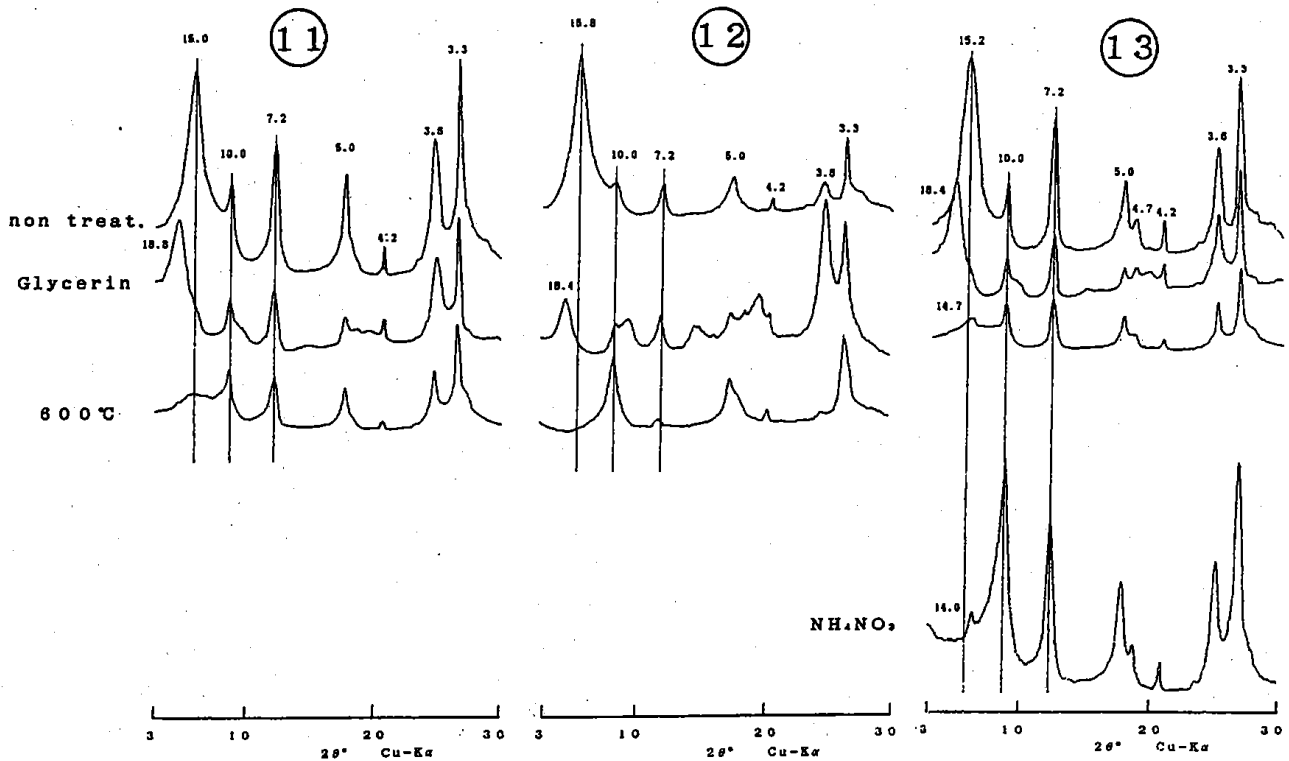


Fig. 4. XRD patterns of clay mineral in the sediment of profile of Futatsugi Pass.

酸性硫酸塩堆積物の生成課程と粘土鉱物組成との関係

Table 2. Distribution of clay minerals.

site	No.	Ch	Vt	Mt	It	Kt
Nagano Univ.	1	-	-	++	++	++
	2	-	+	++++	++	++
	3	+	-	++++	++	++
Futatsugi Pass	11	-	-	+++	++	++
	12	-	-	+++	+	+
	13	+	-	+++	++	++

Ch: Chlorite, Vt: Vermiculite, Mt: Montmorillonite  
 It: Illite, Kt: Kaorinite minerals.  
 ++++: Very abundant, +++: abundant, ++: medium,  
 +: poor, -: none. Quartz was contained in all samples.

Table 3. Crystallinity of the montmorillonite determined by XRD.

site	No.	V/P
Nagano Univ.	1	0.81
	2	0.83
	3	0.84
Futatsugi Pass	11	0.73
	12	0.86
	13	0.87

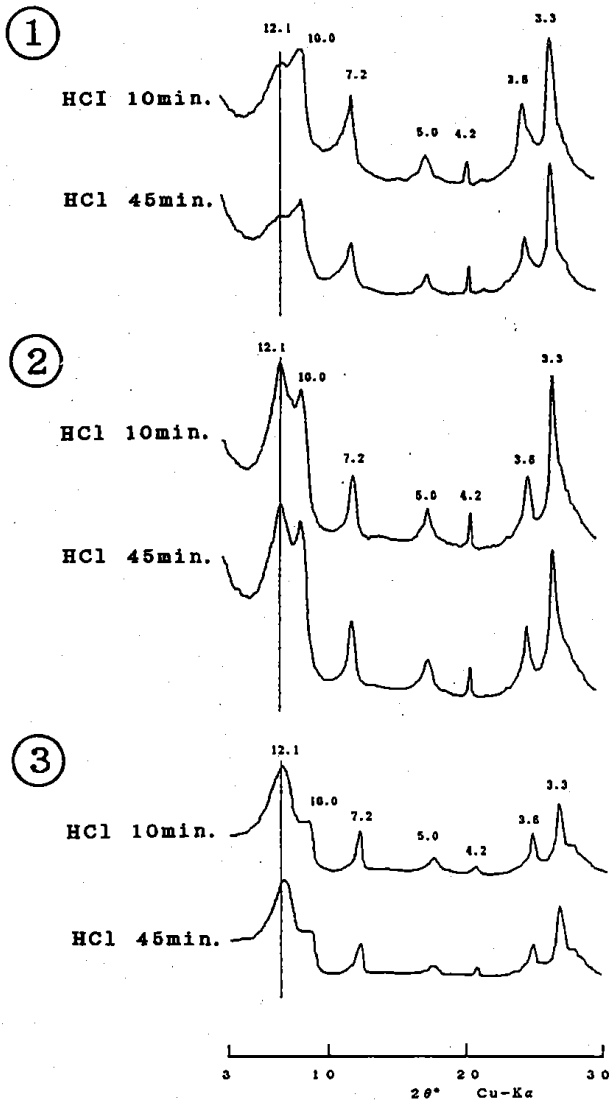
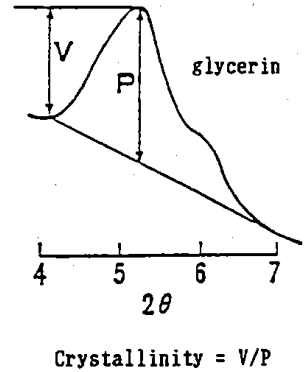


Fig.5. XRD patterns of clay mineral in the sediment of profile of Nagano Univ.

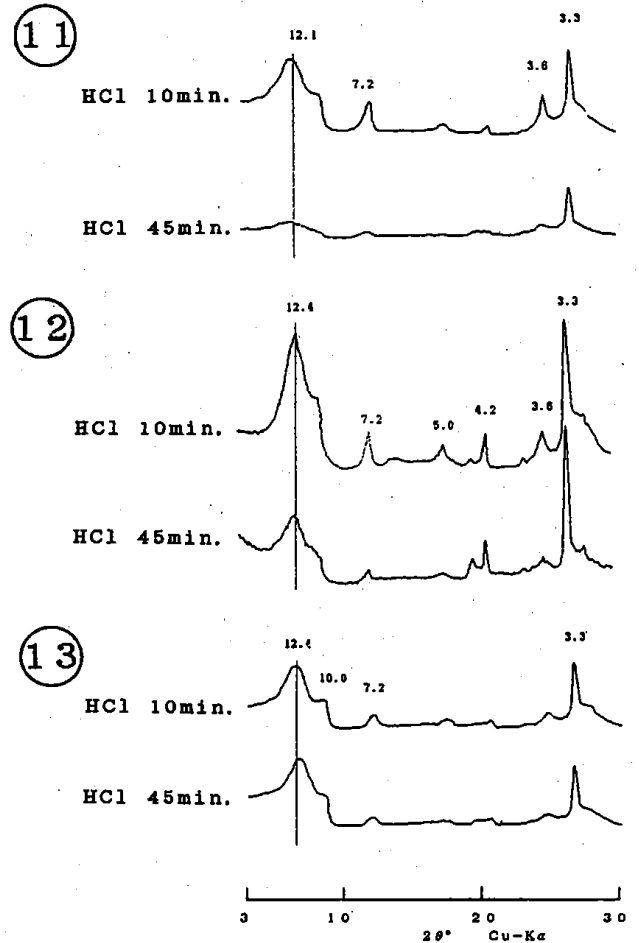


Fig.6. XRD patterns of clay mineral in the sediment of profile of Futatsugi Pass.

まとめ

上田市東南の大規模造成地の新鮮な2ヶ所の掘削露頭において、同一層内に風化程度の異なる帯域を見出し、それら帯域別のフランボイダル鉱物種、理化学性および粘土鉱物組成などから、パイライトを含む海成堆積物風化における粘土鉱物の変質挙動を調べた結果、次の事柄が明らかとなった。

1) 当堆積物の未風化域にはモンモリロナイト、イライト、カオリナイトおよび少量のクロライトの産出

が認められた。

2) クロライトは風化過程において碎解することが認められた。

3) モンモリロナイトの同形置換は結晶の崩壊よりも優先して起こることが認められた。

謝 辞

この研究の一部には文部省科学研究費(奨励研究B-1915014)を用いた。

文 献

- 1) Zuur, A. J. : Drainage and reclamation of lakes and of the Zuiderzee, Soil Sci., 74, 75-89, 1952
- 2) Bessey, G. E. and Lea, F. M. : The distribution of sulphates in clay soils and groundwater, Proceedings Inst. of Civil Eng., 91, 158-181, 1953
- 3) 小林嵩 : 日向平野に分布する新第三紀地層(宮崎層群)の土壌の特性と東石の崩壊について, 南九州大学園芸学部研究報告, No. 12, 41-50, 1982
- 4) Bloomfield, C. and Coulter, J. K. : Genesis and management of acid sulphate soils, edited by Brady, N. C. : Advances in agronomy, pp. 265-326, Academic Press, New York and London, 1973
- 5) 矢彦沢清允・上野満夫・藤松仁 : 上田地方に見出された酸性硫酸塩土壌について, 信州大学環境科学論集, 第10号, 32-41, 1988
- 6) 矢彦沢清允・上野満夫・藤松仁 : 上田地方の新第三紀海成堆積物中に見出される微小パイライトについて, 環境科学年報-信州大学, 第11号, 33-42, 1989
- 7) 市原優子 : 海成粘土層にみられる粘土鉱物の風化, 地質雑, 66, 812-819, 1960
- 8) Lynn, W. C. and Whittig, L. D. : Alteration of formation of clay minerals during cat clay development, Clays and Clay Miner., 14, 241-248, 1966
- 9) 矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫・中田利裕 : 上田市東南の造成地に見出された透明石膏ロードとその成因について, Journal of the Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu Univ., No. 99, Ser. C., No. 14, 13-25, 1986
- 10) 矢彦沢清允・荒井智彦 : 上田市東南の造成地に見出されたフランボイダル武石とその意義, 長野経済論集, 第26号, 71-89, 1987
- 11) 矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫・藤田隆之 : 上田地方の海成堆積層に見出されたジャロサイトとその成因について, Journal of the Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu Univ., No. 102, Ser. C., No. 15, 1-13, 1987
- 12) 矢彦沢清允・荒井智彦 : 上田市東南の第三紀青木層のフランボイダル黄鉄鉱, 長野経済論集, 第27号, 87-100, 1988
- 13) Shapiro, L. and Brannock, W. W. : Rapid determination of water in silicate rocks, Anal. Chem., 27, 560-562, 1955
- 14) 原田紘丞 : ICP 発光分析の基礎と応用, pp. 109-147, 講談社サイエンティフィク, 1988
- 15) 杉崎隆一 : 泥質堆積物の全組織の分析法ならびに表示法の改良-とくに海堆積物の場合, 地質雑, 67, 77-85, 1981
- 16) Shapiro, L. and Brannock, W. W. : Rapid determination of carbon dioxide in silicate rocks, Anal. Chem., 27, 1796-1697, 1955
- 17) Tredwell, F. P. and Hall, W. T. : Analytical Chemistry II, 9 th, pp. 315-316, John Wiley & Sons, New York,

## 酸性硫酸塩堆積物の生成課程と粘土鉱物組成との関係

1942

- 18) Sugawara, K., Koyama, T. and Kozawa, A. : Distribution of various forms of sulphur in lake-, river-, and sea-muds (II), *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 1, 17-23, 1953
- 19) 米田茂男：干拓土壤に関する研究, (第16報) 海底土及び干拓地土中の酸化性硫黄の含量と土壤反応の変化の迅速測定法について, 岡山大学農学部学術報告, No. 17, 39-46, 1961
- 20) 小林和夫・生沼郁：北海道石狩炭田上砂川地方に分布する白亜紀, 三紀の堆積岩の粘土鉱物学的研究(1), 地質雑, 66, 509-510, 1960
- 21) 菅野一郎編：日本の土壤型—その生成・性質・研究法, pp. 183-221, 農山漁村文化協会, 1962
- 22) 和田光史：粘土鉱物の同程および定量法, 土肥誌, 37, 9-17, 1966
- 23) Thorez, J. : Practical identification of clay minerals, p. 90, G. Legolotte, Belgique, 1976
- 24) 下田右：粘土鉱物研究法, pp. 57-58, 創造社, 1985
- 25) Warshaw. C. M. : The occurrence of jarosite in underclays, *Amer. Minerlogist*, 41, 288-296, 1956
- 26) Senkayi, A. L., Dixon, J. B. and Hossner, L. R. : Transformation of chlorite to smectite through regularly interstratified intermediates, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 650-656, 1981