愛媛県砥部町の万年変質安山岩体のボーリングコアにおける硫化鉱物の産状 および砒素濃度

Mode of occurrence of sulfide minerals and arsenic concentration of boring core samples in Mannen altered andesite of the Tobe Town, Ehime Prefecture, Japan

榊原正幸¹ 中井芳恵² 千葉悦子¹ 近石沙知子³ 佐野 栄⁴ 堀 利栄¹

Masayuki Sakakibara¹, Yoshie Nakai², Etsuko Chiba¹, Sachiko Chikaishi³, Sakae Sano⁴ and Rie S. Hori¹

1愛媛大学理学部生物地球圈科学科

Department of Biology and Earth Science, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

2 佐賀県立唐津西高校

Karatsu-Nishi High School, 1922 Aza-Oyamada, Machida, Karatsu 847-0821, Japan

3国分寺町立国分寺中学校

Kokubunji Junior High School, 1131-1 Niii, Kokubunjicho, Ayauta-gun 769-0101, Japan

4愛媛大学教育学部地学

Earth Science Laboratory, Faculty of Education, Ehime University, 3 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

Abstract

Mode of occurrences of sulfide minerals and As concentrations of samples from a horizontal boring core of Mannen altered andesite in the Tobe Town, Ehime Prefecture, Japan, has been investigated based on petrography, mineralogy and geochemistry. The Mannen altered andesite intrudes into the vicinity of boundary between the Sanbagawa metamorphic rocks and the Middle Miocene Kuma group.

The andesite body has undergone extensive hydrothermal alteration, and has domains of a high concentration of As, S and Sb. Index alteration minerals are pyrite, arsenopyrite, marcasite, stibnite, quartz, opal, carbonate minerals, chlorite, illite and kaolinite.

In the Mannen arrear textures of sulphide minerals can be divided into the following six types; sparse, sand spot pool and vein, and black-ink-drawing types. The black-ink-drawing type is characterized by the abundance in marcasite and arsenopyrite. The high concentration domains in arsenic are in general agreement with that characterzed by sulphide minerals of the black-ink-drawing type. Sb, S and As are extremely added and Na₂O, MgO, CaO and FeO are depleted in the Mannen andesites during the hydrothermal alteration on the basis of isocon analyses.

Key Words: Tobe Town, Mannen altered andesite, hydrothermal alteration, boring core, sulfide minerals, arsenic, antimony, sulfer, isocon analyses

はじめに

日本列島には、古生代以降の火成活動に伴う熱水 変質作用および鉱化作用によって、多種類の重金属 元素が濃集している(Ishihara, 1978)。これら自然由 来の重金属類のうち、砒素、鉛、水銀やカドミウムな どは毒性が極めて強い。そのため、近年、鉱山のズ リや各種土木工事によって排出される有害金属に富む 残土(有害残土)が土壌・水質環境悪化の原因になることが懸念されている。しかしながら、これら自然由来の有害重金属を含む残土は、2003年に施行された「土壌汚染対策法」の対象とはなっていない。そのため、これらの処分方法には明確な法的規制はない。

従来から土木工事によって発生する建設残土は, 埋め戻し材等として処理されてきた。しかしながら,最 近の環境基準に対する関係機関の対応の変化に応じ



Fig. 1. Geological map of the Mannen area in Tobe Town, Ehime Prefecture. Locality of B-1 boring core is also shown.

て,それらは遮断型の廃棄物処分場において厳重に 管理される場合も出てきている。その際,発生する有 害重金属を含む残土は時として膨大な量となり,かつ 同時に発生すると予想される汚染地下水も長期間に亘 る浄化が必要となることは十分予想される。これら汚染 土砂や地下水の浄化にかかる費用は莫大であり,最 終処分場も十分準備されているとはいえない。

さて、ファイトレメディエーションとは、水分や養分 を吸収・分解する植物の能力を利用して、土壌や水 などの環境を浄化する技術である。これは、他の環境 修復技術と比較して、①低コスト、②エネルギー消費 0、③環境調和型、という"夢の浄化技術"である。 しかしながら、この技術を自然由来の有害重金属を含 む土砂や汚染地下水の浄化に使用した実例はなく、 実用化への課題は大きい。このような状況を踏まえ、 筆者ら研究グループ(愛媛大学環境浄化研究グルー プ)は、公共事業や土地開発などよって発生した自然 由来の有害金属を含有する土砂・地下水をファイトレメ ディエーション技術によって環境浄化・修復することを 目標に総合環境科学的研究を行っている。

本論文では、愛媛県砥部町万年地区の砒素に富

む変質安山岩を、ボーリングコア試料の観察、岩石薄 片の偏光・反射顕微鏡による岩石鉱物記載および蛍 光X分析・放射化分析による全岩化学分析に基づい て、それらのリスクに応じた分類基準を作成することを 目標としている。なお、本研究の予察的報告は中井ほ か(2003)によって行われている。

地質概説

部町南部万年地域周辺である. 調査地域周辺の地 質は, 榊原ほか(2005)に詳しくまとめられているの で,ここでは簡潔にまとめる。この地域には基盤岩類 として三波川変成岩類が分布し, 久万層群の礫岩層 がそれを不整合に覆っている。これらの岩石中に, 石 鎚層群と同時期の岩脈状もしくはパイプ状の安山岩類 が多数貫入している(Fig. 1)(田崎ほか, 1990;田 崎ほか, 1993)。

これらの岩脈は主に斜方輝石安山岩からなり,一般 に熱水変質作用を受け,大部分が陶石化している。こ の熱水活動によって,陶石鉱床,アンチモン鉱床およ び硫化鉄鉱床が形成された(宮久ほか,1974)。また, この熱水変質作用はそれら周辺に分布する三波川変成



Fig. 2. Photographs of polished samples of the B-1 boring core.

a. sparse type, b. sand type, c. spot type, d. black-ink-drawing type, e. pool type, f. sand and spot types, g. spot and black-ink-drawing types, h. pool and spot types, and i. pool and black-ink-drawing types.

岩類および久万層群にも部分的におよんでいる。ただし、これらの鉱床は昭和30年以前に閉山となっている。

本研究の対象とする「万年安山岩体」(中井ほか, 2003;中井, 2004;榊原ほか, 2005)は,国道379 号線沿いの万年から銚子ダム周辺にかけて分布する南 北1.5 km,東西1 kmのパイプ状貫入岩体である(Fig. 1)。万年安山岩体は斜方輝石安山岩によって構成さ れるが,その大部分が貫入後の熱水変質作用によっ て変質している。同岩体南部では弱変質安山岩主とす





るのに対し, 北部では硫化鉱物に富む領域, 珪化し ている領域や粘土化している領域と様々な変質作用が 識別できる。

岩石記載

本研究における万年変質安山岩の岩石記載は,愛 媛県によって掘削されたボーリングコア試料(B-1; Fig. 2)を用いて行われた。B-1は国道379号線の改良工 事に伴って建設される予定のトンネルルートの北側入り 口から掘削された水平ボーリングコア試料で,全長 100 m である。ボーリングコア試料はすべて変質安山 岩からなり,ほぼ全領域で熱水変質作用を受けてい る。それらのほとんどが白色化しており,硫化鉱物を 普遍的に含んでいる。

ボーリングコア試料中の万年変質安山岩はその多く が無斑晶質であるが,稀に斜長石や有色鉱物斑晶を 含む。斑晶鉱物はすべて二次鉱物によって置換され ている。有色鉱物は,榊原ほか(2005)によると,斜 方輝石であると推定される。また,石基の初生構成物 は斜長石,斜方輝石,不透明鉱物およびガラスであ るが,これらもすべて二次鉱物によって置換されてい



Fig. 3. BSE images of sulfide-rich parts of the Mannen altered andesite.

a. mode of occurrences of pyrite, marcasite and arsenopyrite, b. pyrite and arsenopyrite, and c. stibnite in carbonate minerals.

る。弱変質安山岩では、石基の斜長石の配列による 流理構造が認められる。

熱水変質鉱物は石英,炭酸塩鉱物,スフェーン, イライト,カオリナイト,黄鉄鉱,白鉄鉱,硫砒鉄鉱 および閃亜鉛鉱で,稀にオパールを含む。弱変質安 山岩では原岩の構成鉱物の仮像が認められるが,強 変質のそれでは組織の改変が進行しているため斑晶お よび石基鉱物の仮像が不明瞭,もしくはほとんど認め られなくなる。また,風化部全体や割れ目に沿って, 褐鉄鉱(水酸化鉄)の染み込みが顕著である。

B-1ボーリングコアにおける変質安山岩を①白色変 質部, ②粘土化部および③風化部にわけて, その変 質鉱物組合せを記載した。

 ① 白色変質部:イライト,緑泥石,炭酸塩鉱物>石 英,アナターゼ,硫化鉱物>カオリナイト,水酸化鉄。
 ② 粘土化部:石英,カオリナイト,硫化鉱物>イラ イト,炭酸塩鉱物,アナターゼ>緑泥石,水酸化鉄。
 ③ 風化部:水酸化鉄>石英,カオリナイト,緑泥石, アナターゼ>イライト。

このように, 白色変質部ではイライト, 緑泥石および 炭酸塩鉱物などの変質鉱物が卓越している。一方, 粘土化部においては石英およびカオリナイトが多産し、 イライトがカオリナイトによって置換されている産状も認 められた。

硫化鉱物の産状およびタイプ区分

ボーリングコア試料の肉眼観察および偏光・反射顕 微鏡観察に基づき、硫化鉱物の粒径、密集度、濃集 領域の肉眼的形態に基づいて、硫化鉱物の産状を① 散点状、②墨流し状、③砂状、④斑点状および⑤ プール・脈状の5タイプに区分した(Fig. 2)。ただし、 岩石中の黄鉄鉱の量が0.1 %未満のものは肉眼でほと んど硫化鉱物が確認されないことから、「硫化鉱物を含 まない」とみなした。以下、各タイプの特徴について まとめる。

1. 散点状

細粒(粒径<0.2 mm)の硫化鉱物が散在するタイ プである。硫化鉱物は黄鉄鉱である。岩石中の黄鉄 鉱のモードは0.1 %未満である。散点状硫化鉱物が見 られる部分では他の4タイプは産出しない。このタイプ の特徴は、安山岩の変質の程度に関係なく普遍的に 産出することである。 2. 砂状

細粒(0.1~2 mm)の硫化鉱物が単体または数個 の集合体で散在するタイプである。硫化鉱物の粒径は 墨流し状と比較してやや大きい。硫化鉱物の岩石中の モードは3%以上である。硫化鉱物はほとんどが黄鉄 鉱であるが,まれに反射電子線像において,黄鉄鉱 の周縁部に微粒な硫砒鉄鉱が付着しているのが確認さ れる。このタイプは強変質安山岩中に産出する。

3. 斑点状

硫化鉱物が斑点状の集合体 (大きさは0.2~5 mm) を形成し, それらが散在するタイプである。 岩石中の 硫化鉱物の量比は2%以上である。このタイプは墨流 し状硫化鉱物と共存することがあり, その場合, 斑点 状硫化鉱物は硫化鉱物を含まず, 石英およびイライト からなる白色層に取り囲まれている。強変質安山岩中 に広域的に分布する。

4. プール・脈状

黄鉄鉱を主とする硫化鉱物の集合体がレンズ状, 脈状もしくは不定形のプール状集合体(径は1~8 cm 程度)を形成し, 散在するタイプである。プール状・



Fig. 4. SiO,-(Na,O+K,O) diagram for B-1 boring core samples of the Mannen altered andesite.





Fig. 5. Arsenic antimony and sulfur concentrations of B-1 boring core in the Mannen altered andesite. a. arsenic, b. antimony, and c. sulfur. BID: black-ink-drawing.

脈状を形成する硫化鉱物は、細粒な黄鉄鉱の集合体 によって構成されている。強変質安山岩中に広域的に 分布する。

5. 墨流し状

墨流し状は微粒 (<0.1 mm)の自形硫化鉱物が密 集することで特徴づけられる。肉眼では,硫化鉱物に 乏しい白色部と微粒硫化鉱物が層状,レンズ状もしく は不規則な形状で配列し,不規則な縞模様を形成し ている。その縞模様が水に墨を流したような模様に似 ていることから,本論文では"墨流し状"と呼ぶことと する。硫化鉱物の岩石中のモードは15%以上であ る。このタイプは白鉄鉱および硫砒鉄鉱を含む。硫砒 鉄鉱は粒径が50μm以下で,黄鉄鉱および白鉄鉱に 包有されたりする場合もある。強変質安山岩中に見出 される。

分析方法

B-1ボーリングコアの変質安山岩に関する主要・微 量元素の濃度測定は、愛媛大学理学部に設置されて いる蛍光X線分析装置 (Philips PW2400)を用いて行 なわれた。主要元素 (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, total Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O および P₂O₅の10元 素)の分析は検量線法および Uni-Quant 法, 微量元 素 (Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Cu, Ni, Co, Cr, V, Ba, As, Sb および S の 14 元素)の分析は検量線法 を用いておこなわれた。分析の手順・方法について は, 吉崎ほか (1996), 堀・樋口 (1996)および樋 口・堀 (1996) に従った。

希土類元素の定量分析はCe, Th, La, Sc, Cs, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf および Ta の 12 元素を 対象とし,中性子放射化分析法を用いて行われた。中 性子照射は京都大学原子炉実験所の原子炉 KUR で 行い,γ線の測定・定量分析は同研究所に設置され ている放射化分析システムを使用した。

全岩化学組成

1. 粉末試料の作成

はじめに,岩石試料をダイヤモンドカッターで板状 に切断し,切断面をグラインダーで研磨する。変質の 特徴,風化部および硫化鉱物の産状の違いによる元



— 34 —





a. sulfide-free altered andesite, b. altered andesite with sulfide minerals of sparse type, c. altered andesite with sulfide minerals of spot type, e. altered andesite with sulfide minerals of pool and vein types, and f. altered andesite with sulfide minerals of black-ink drawing type.

素の挙動を明らかにするため、試料を目的に応じて切 断・分割する。この板をタングステンカーバイド乳鉢で 5 mm 角程度まで砕く。この試料を篩いにかけ、粉砕 時に生じた粉末を除去した後、蒸留水で濁りがなくな るまで洗浄する。その後、約110℃の高温槽で約半 日乾燥させる。乾燥させた岩石片の中から、風化部や 研磨面を含んでいない新鮮な破片を選別する。これ を,メノウ乳鉢を用いて粉末にする。

2. 全岩化学組成

万年地域において分析した試料は, B-1 について は崖錘堆積物4個, 弱変質安山岩試料1個, 硫化鉱 物を含まない試料12個および硫化鉱物を含む試料80 個(内訳は, 散点状 31 個, 墨流し状 18 個, 砂状 5 個, 斑点状 26 個およびプール・脈状 3 個)の計 100 試料である。

主要元素のうち, SiO₂とNa₂O+K₂Oの関係 (Fig. 4) を見ると、両者は負の相関を示す。また、SiO₂ 量は 約 48 ~ 76 wt.% まで広い範囲を示すが、強変質岩 の多くは 70 wt.%を示す。

微量元素に関しては, As, Sb および S について詳 細に検討した (Fig. 5)。As の 濃集領域は 48 m 付近, 75 ~ 90 m 付近である (Fig. 5.a)。また, As の最高 濃度は 83.25 ~ 83.35 m の粘土化部の墨流し状部分 で約2,000 ppm であった。硫化鉱物を含んでいる岩石 について, 硫化鉱物濃集部と基質部分の比較を行 なったところ, どのタイプの岩石でも硫化鉱物濃集部に おいて As をより高濃度に含んでいる。

Sbの濃集領域は82~86 m付近であり、Asの濃集 領域と重複している(Fig. 5.b)。Sbの最高濃度は、 83.25~83.35 mの粘土化部分で約22,000 ppmと高 濃度を示している。このSbの高濃度領域は、輝安鉱 脈を含んでいる。

Sの濃集領域は23 m, 33 mおよび89 m 付近で, Asのそれとほぼ重なっている(Fig. 5.c)。Sの最高濃 度は2.05 %で,その試料は89.1~89.25 mのプール・ 脈状タイプの変質岩である。ただし,このデータは,黄 鉄鉱が濃集しているプール・脈状の部分を選択的に分 離したものである。このようなプール・脈状の部分を除 いて,全体的なSの濃集領域を検討すると,Sの濃集 領域は48 m, 76 m および82~93 m 付近である。

硫化鉱物の濃集が認められない岩石中では、As, SbおよびSの濃度は極めて低い(Fig. 5)。As, Sbお よびSの3元素の濃集領域を比較してみると、Sの濃 集領域と重なるようにAsおよびSbの濃集領域が分布 しているのがわかる。また、As, SbおよびSの濃集領 域は、墨流し状および斑点状の黄鉄鉱が卓越する領 域である。中でも墨流し状の変質安山岩の多くはAsを 150 ppm以上含有し、Sbも50 ppm以上含んでいる。 また、砂状、斑点状、プール・脈状の順にAsおよび Sbの含有量が減少する。

考 察

1. 熱水変質および鉱化作用のプロセス 万年変質安山岩中の弱変質岩は、イライトおよび緑 泥石を普遍的に含む。一般に、イライトおよび緑泥石 は、中性変質帯において生成される(吉村、2001)。 また、その生成温度条件は200 ℃以上であり、中~ アルカリ性の熱水だと考えられる。一方、局所的に見 出される粘土化作用を受けた変質安山岩中は、カオリ ナイトおよびプール状の石英を特徴的に含む。カオリ ナイトは酸性変質帯を特徴づける粘土鉱物であり、そ の温度条件は100~220 ℃程度である(吉村、2001)。 また、早期に形成されたイライトがカオリナイトに置換さ れている産状も確認された。したがって、万年安山岩 体の変質作用は、①より早期の中~アルカリ性の熱水 の浸透によるイライト+緑泥石の形成(220 ℃以上)、 ②後期の酸性熱水によるカオリナイトの形成および石英 もしくはオパールの形成(100~220 ℃)、に区分され る。

2. 熱水変質作用における物質移動

万年安山岩体における熱水変質作用による元素の 挙動を明らかにするためにアイソコン解析(Grant, 1986)を行った。変質作用の前後でほとんど移動しな かった元素は、変質前後での比率が一定となるため、 一直線上にプロットされる。このときの直線を"アイソコ ン"と呼ぶ。詳細は千葉ほか(2005)を参照されたい。 Figure 6のアイソコンより上部にプロットされる元素は変 質作用によって増加した元素を示し、下部にプロットさ れる元素は変質作用によって減少した元素である。今 回、アイソコンは熱水変質作用によってほとんど移動し にくいと考えられている希土類元素,NbおよびYで引 いた。作成したアイソコン図によれば、SiO₂、Al₂O₃、 K₂O, S, As, SbおよびSが変質作用後により著しく 添加され、一方 Na₂O, MgO, CaO, FeO, Baおよ び Cr が減少していることが明らかになった(Fig. 6)。

3. 硫化鉱物の産状とAs 含有量の関係

硫化鉱物の産状タイプでは、墨流し状組織を有する 変質安山岩がAsに最も富んでおり、斑点状、砂状お よびプール・脈状の順に減少していく。また、Asの高 濃度領域(>150 ppm)は墨流し状および斑点状が 重なって産出する領域に限定されている。したがって、 As 濃度の高い岩石は、墨流し状および斑点状組織を 有する変質安山岩を見出すことができれば、比較的容 易に肉眼で識別可能であると考えられる。

Asを含む鉱物で主なものは硫砒鉄鉱であるが, 黄 鉄鉱, 白鉄鉱, 輝安鉱および褐鉄鉱中からも少量検 出された。硫砒鉄鉱以外の鉱物中に含まれるAs 濃度 はわずかではあるが、これらの硫化鉱物や褐鉄鉱は岩 石中に多量に含まれている。そのため、これらの鉱物 中に含まれるAsの含有量も、硫化鉱物の含有量を考 慮すると無視できない。

結 論

本研究の結論は以下の通りである。

 愛媛県砥部町万年変質安山岩で掘削された水平 ボーリングコアは主に強変質安山岩によって主に構成される。

2. 硫化鉱物の産状は、硫化鉱物の粒径、密集度お よび濃集領域の肉眼的形態に基づいて、散点状、墨 流し状、砂状、斑点状およびプール・脈状の5タイプ に区分される。

3. 万年地域における硫化鉱物のタイプ区分に基づく と、Asを最も多量に含有する変質岩は墨流し状および 斑点状が重なって産出する領域である。

4. アイソコン解析によると、SiO₂、Al₂O₃、K₂O、As、Sb および S が変質作用後により著しく添加され、一方 Na₂O, MgO, CaO, FeO, Ba および Cr が減少して いる。

謝辞 辞

放射化分析および解析の際には,京都大学原子炉 実験所の中野幸広氏に大変御助力頂いた。また,本 研究で用いたボーリングコア試料は愛媛県松山地方局 伊予土木事務所に提供して頂き,試料の観察および 採取の際には㈱OYO四国支社に便宜を図っていただ いた。以上の関係機関,企業および個人の方々に深 い感謝の意を表し,ここに記して謝辞とさせて頂く。本 研究の研究費の一部は,平成16年度愛媛大学研究 開発支援経費(特別推進研究)が使用された。また, 放射化分析の際には,京都大学原子炉実験所共同利 用プログラムを利用した。

洧 文

- Grant, J. A., 1986, The isocon diagram –a simple solution to Gresens' equation for metamorphic alteration. *Economic Geology*, **81**, 1976-1982.
- 樋口 靖・堀 利栄, 1996, 蛍光X線による微量成 分分析のための珪質岩石試料の調整. 愛媛大学理 学部紀要, 2, 1-14.

- 堀 利栄・樋口 靖, 1996, Rh 管球を用いた蛍光X
 線による岩石中の微量成分の定量. 愛媛学理学部
 紀要, 2, 27-36.
- Ishihara, S., 1978, Metallogenesis in the Japanese island arc systems. J. Geol. Soc. London., 135, 389-406.
- 宮久三千年・堀越和衛・檜垣 淳・佐川浩之, 1974, 砥部陶石—その現状と将来性—, 砥部町役場, pp.12.
- 中井芳恵,2004,愛媛県砥部町における砒素に富む 変質安山岩の環境岩石学的研究.愛媛大学理工 学研究科修士論文.
- 中井芳恵・近石沙知子・榊原正幸・堀 利栄・佐野 栄,2003,ヒ素に富む変質安山岩の環境岩石学的 研究,第13回環境地質学シンポジウム論文集, 199-204.
- 榊原正幸・千葉悦子・近石沙知子・中井芳恵,2005, 愛媛県砥部町における万年安山岩体周辺の地質お よび熱水変質作用.愛媛大学理学部紀要,11,21-28.
- 田崎耕市・加々美寛雄・板谷徹丸・永尾隆志, 1993, 四国北西部の中央構造線に沿う酸性火山岩の起源 とK-Ar 年代. 地質学論集, 42, 267-278.
- 田崎耕市・高橋治朗・板谷徹丸・Grapes, R. H.・鹿 島愛彦, 1990,四国北西部の中央構造線に貫入し た安山岩のK-Ar年代. 岩鉱, 85, 155-160.
- 千葉悦子・榊原正幸・佐野 栄・堀 利栄・中井芳 恵,2005,愛媛県砥部町の万年変質安山岩体の化 学的風化における主要・微量元素の挙動.愛媛大 学理学部紀要,11,39-46.
- 吉村尚久,2001,粘土鉱物と変質作用.地学団体研 究会.
- 吉崎 正・田村洋子・佐野 栄・堀 利栄・小松正幸, 1996, 蛍光X線分析法による珪酸塩岩石の主要元 素の分析. 愛媛大学理学部紀要, 2, 15-26.