

## 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

Behavior of major and trace elements of the Mannen altered andesite during chemical weathering in the Tobe Town, Ehime Prefecture, Japan

千葉悦子<sup>1</sup> 榊原正幸<sup>1</sup>  
佐野 栄<sup>2</sup> 堀 利栄<sup>1</sup>  
中井芳恵<sup>3</sup>

*Etsuko Chiba<sup>1</sup>, Masayuki Sakakibara<sup>1</sup>,  
Sakae Sano<sup>2</sup>, Rie S. Hori<sup>1</sup> and Yoshie Nakai<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> 愛媛大学理学部生物地球圏科学科  
Department of Biology and Earth Science, Faculty of  
Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho,  
Matsuyama 790-8577, Japan

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 佐賀県立唐津西高校  
Karatsu-Nishi High School, 1922 Aza-Oyamada,  
Machida, Karatsu 847-0821, Japan

### Abstract

The weathering process of Mannen altered andesite in Tobe Town, Ehime Prefecture, Japan, has been investigated based on geology, petrography and geochemistry. The Mannen andesite intrudes into the Sanbagawa metamorphic rocks and the Middle Miocene Kuma group. The andesite dyke have undergone extensive hydrothermal alteration and mineralization, and has domains of a high concentration of As, S and Sb. Index alteration minerals are pyrite, arsenopyrite, marcasite, stibnite, quartz, carbonate, chlorite, titanite and illite.

The weathering types in the near surface of the Mannen andesite is divided into five based on the degree of progress of weathering. That results show that domains of sulphide minerals-rich altered andesite are extremely weathered.

CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Pb, Cu, Sb, S and As are depleted in weathered parts of the Mannen andesite based on isocon analysis. Especially, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S and As are extremely depleted in weathered parts of sulphide minerals-rich altered andesites. It shows that sulphide minerals in the andesite are decomposed by interaction of surface water and microbial activity, and these elements are leaching away to surrounding environments.

Key words: Miocene, Mannen altered andesite, hydrothermal alteration, arsenic, chemical weathering, Tobe Town

### はじめに

日本列島の基盤岩には、第三紀以降の火山活動に伴う熱水変質作用により、多種類の有害金属元素が局地的に濃集している (Ishihara, 1978)。これら有害金属元素のうち、As, Pb, HgやCdなどは毒性が強く、従来から人間活動によって発生する有害土砂や地下水汚染の原因となっている。

さて、土木工事などによって発生する残土が、これらの天然由来の有害重金属を含有する場合、「土壌汚染対策法」は適用されないものの、多くの場合、それらは遮水・埋設されることが多い。それに伴う処分場およびコストを削減するためには、①

地下の有害金属の3次元濃度分布の解明、②地表付近における化学的風化作用と有害金属の溶脱・再濃集プロセスの解明、③肉眼による有害金属濃度の高い岩石の識別、といった課題があげられる。

①に関しては榊原ほか (2005a) において、また③に関しては榊原ほか (2005b) で詳細に検討されている。本研究では、②に関連して、地表付近の酸化的環境における岩石中の元素の挙動を解明するため、愛媛県砥部町万年地域のAsを多量に含有する変質安山岩体 (万年変質安山岩体) を対象として、風化作用に伴う鉱物学および地球化学的变化について検討を行った。

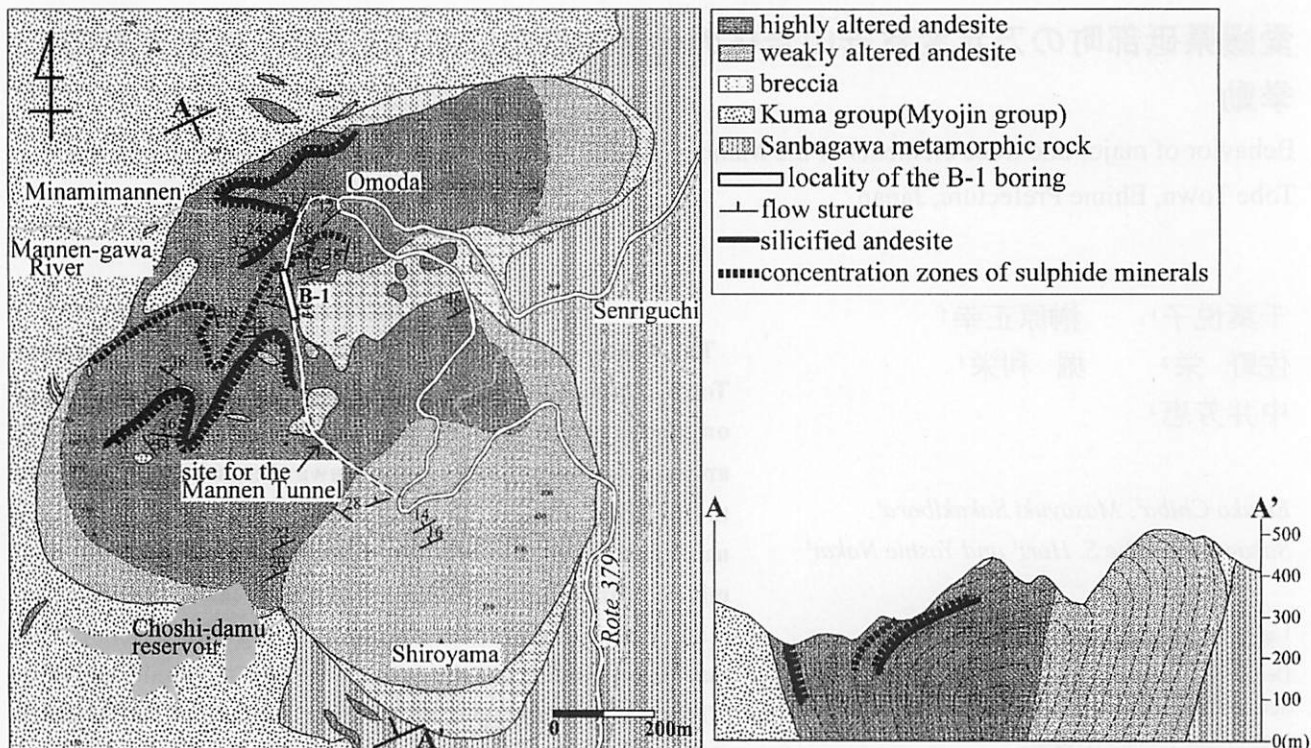


Fig.1 Geological map and cross sections in the Mannen altered andesite, the Tobe Town (after Sakakibara et al., 2005a).

なお、本研究の予察的報告は千葉ほか(2004)によって報告されている。

### 地質概説

調査地域は、愛媛県松山市から南方約20kmの伊予郡砥部町南部の万年地域周辺である。本地域には、基盤岩として三波川結晶片岩類および第三系久万層群の礫岩層が分布し、それらに多数の第三紀安山岩類が岩脈状もしくはパイプ状岩体として貫入している(中井ほか, 2003; 榊原ほか, 2003; 近石, 2004MS; 千葉ほか, 2004; 榊原ほか, 2005a, b)。

本研究の対象とする万年安山岩体は、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)。万年安山岩体の原岩は斜方輝石安山岩であるが、その大部分が貫入後の熱水変質作用によって、著しく変質している。同岩体はその変質の程度の違いによって、弱変質安山岩および強変質安山岩に区分される。弱変質安山岩は岩体北東部および南東部において、強変質安山岩は岩体南部から北部にかけて見出される。強変質安山岩は、珪化および粘土化が進行している。

また、万年安山岩体は谷部を除くと地表から数mの領域で、褐色化した風化がかなり進行している。特に岩体中央部では、硫化鉱物に富む岩相は硫化鉱物の分解が著しく、脆くなっている。

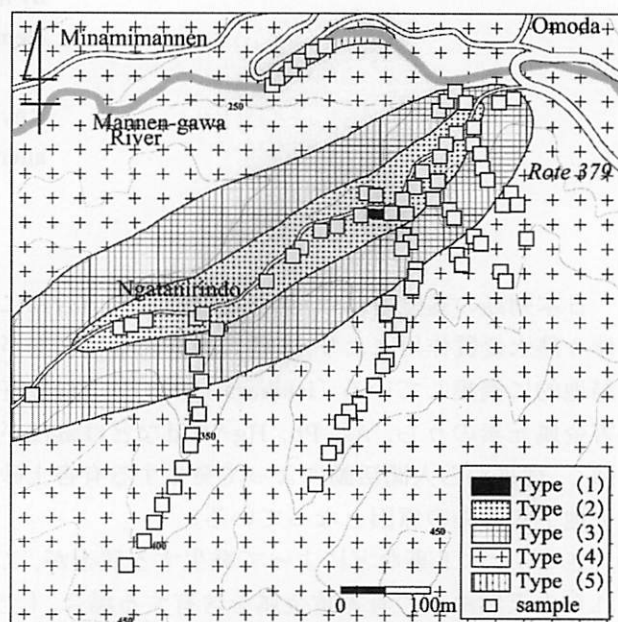


Fig. 3. Distribution of the weathering type around the Tanigawa River in the Mannen andesite.



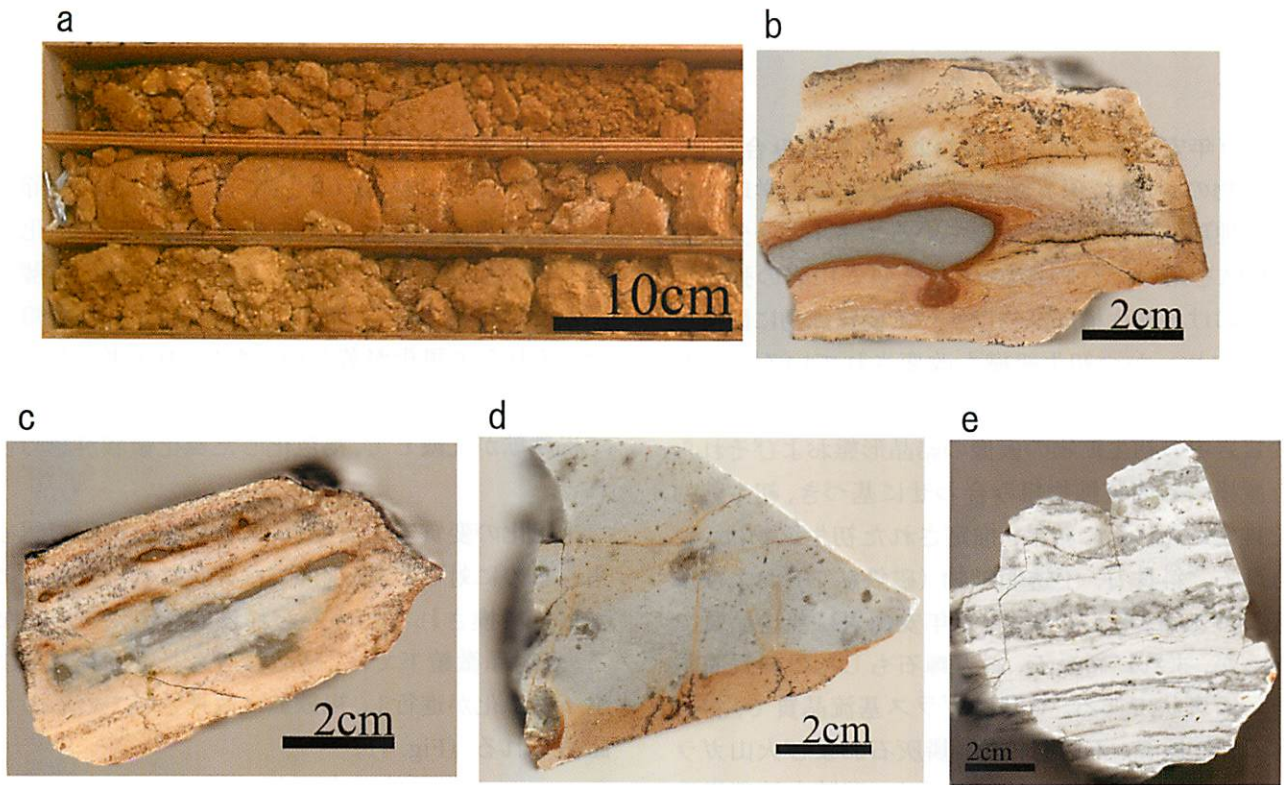


Fig.2. Weathered rock types of the Mannen altered andesite.  
a. type 1, b. type 2, c. type 3, d. type 4 and e. type 5.

### 風化の程度の肉眼的区分

地表付近における風化作用の進行の程度に基づいて、風化タイプは以下の5つに区分される(千葉ほか, 2004)(Fig. 2)。

- ・タイプ1: 岩石全体に風化が進行し、岩石が土壌化しているタイプ。岩石全体が脆く、指でつぶれてしまう。
- ・タイプ2: 岩石全体に風化が進行し、岩石全体が褐色化しているタイプ(土壌化はしていない)。
- ・タイプ3: 割れ目から岩石内部に風化が進行し、岩石の褐色化した領域が50%以上のタイプ。
- ・タイプ4: 割れ目沿いに風化が進行し、岩石中の褐色化した領域が50%以下のタイプ。
- ・タイプ5: 風化が進行しておらず、岩石全体が新鮮なタイプ。

地表における万年安山岩体の風化タイプは、一般にタイプ3および4であるのに対して、岩体北西部の長谷林道沿いのそれはタイプ2で、時にタイプ1も認められる(Fig. 3)。この領域は、硫化鉱物に富む岩相であり、硫化鉱物の分解が著しく、脆くなっている。また、万年川のような侵食の進んでいる場

所では、一部タイプ5が認められる。

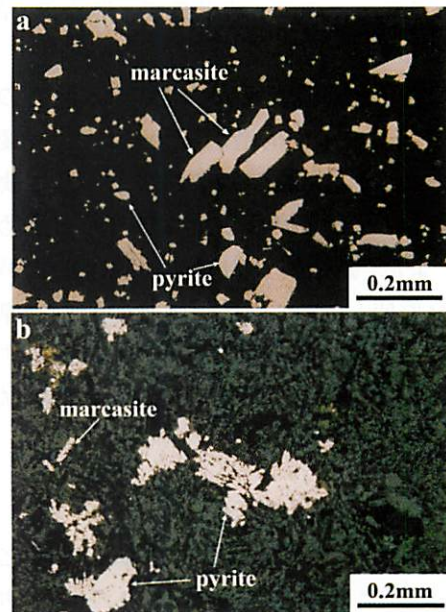


Fig. 4. BSE images of the Mannen altered andesite including sulphide minerals.  
a: fresh part, b: weathered part.

## 岩石 記 載

### 1. 万年安山岩の初生組織および鉱物組み合わせ

鉱物の同定は、偏光顕微鏡および愛媛大学理学部生物地球圏科学科に設置しているエネルギー分散型EPMAを用いて行われた。万年変質安山岩の強変質岩における初生構成鉱物はすべて変質鉱物に置換されており、かつ初生組織も改変されている。したがって、本研究では、原岩組織が保存されている弱変質岩中の初生鉱物の仮像の結晶形態およびそれらを置換する変質鉱物組み合わせに基づき、初生鉱物を推定した。その結果、推定された初生鉱物は、斜方輝石、斜長石、不透明鉱物（磁鉄鉱？）および燐灰石である。多くの場合、万年安山岩は無斑晶質であるが、まれに斜長石、斜方輝石もしくは斜長石斜方輝石斑状である。石基はガラス基流晶質で、斜方輝石、斜長石、不透明鉱物、燐灰石および火山ガラスによって構成されている。また、明瞭な流理構造が認められる。

### 2. 変質組織および鉱物組み合わせ

本研究で、同定された変質鉱物は、石英・オパール・炭酸塩鉱物（方解石およびドロマイト）・緑泥石・スフェーン・アナターゼ・イライト・カオリナイト・黄鉄鉱・白鉄鉱・硫砒鉄鉱・輝安鉱・黄銅鉱・褐鉄鉱である。

上述のように、弱変質安山岩では、原岩の構成鉱物の仮像および流理構造が認められるが、変質の程度が進むにつれ、斑晶の仮像および石基鉱物の自形性・流理構造が不明瞭もしくはほとんど認められなくなる。また、強変質安山岩では硫化鉱物が特徴的な組織を形成しているが、それらの配列は原岩の流理構造とほぼ調和的である。ただし、後述するプール・脈状の硫化鉱物は原岩の組織とは関係なく、配列していることが多い。

### 3. 硫化鉱物の産状の区分

万年安山岩中に含まれる二次鉱物の硫化鉱物には、特徴的な濃集形態が見られる（中井ほか、2003）。本論文では、中井ほか（2003）および榊原ほか（2003, 2005b）の分類に基づいて、(1) 墨流し状、(2) 散点状、(3) 砂状、(4) 斑点状、(5) プール・脈状および(6) 硫化鉱物を含まないもの、の

6タイプに区分した（Fig. 2）。

### 4. 万年変質安山岩体の風化作用

万年変質安山岩体の場合、谷部と林道沿いを除くと地表から深さ数m～10mの領域は酸化的風化が著しく、炭酸塩鉱物の溶脱および硫化鉱物の分解がかなり進行している。特に、硫化鉱物に富む岩相では、それらの風化が著しい。また、B-1ボーリングコアの観察によって、地下数10mでも割れ目に沿って褐鉄鉱が沈殿して、褐色化した風化領域が認められる。

未風化の変質安山岩では、硫化鉱物は肉眼で認められるのに対して、風化部では硫化鉱物が褐鉄鉱によって置換されるため、それらは識別できなくなる。反射顕微鏡下では、結晶縁辺もしくは割れ目に沿って風化が進行し、褐鉄鉱に置換されているのが認められる（Fig. 4）。

## 全 岩 化 学 組 成

地表で採取した弱変質安山岩、硫化鉱物に富む強変質安山岩および硫化鉱物に乏しい強変質安山岩の同一試料における褐色化した風化部と風化の及んでいない未風化部をそれぞれ選択し、主要・微量元素の定量分析を行なった。分析は愛媛大学理学部に設置している蛍光X線分析装置（Philips PW2400）および京都大学原子炉実験所に設置している放射化分析装置を使用して行った。蛍光X線分析装置（Philips PW2400）による分析方法・手順は、吉崎ほか（1996）、堀・樋口（1996）および樋口・堀（1996）に従った。

以下、同一サンプル内の未風化部と風化部の分析データに基づいて検討する。

硫化鉱物を含まない弱変質安山岩では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量は未風化部で7.4%、風化部で5.9%で、 $\text{SiO}_2$ は未風化部で59.2%、風化部で50.3%である。微量元素に関しては、As濃度が未風化部で1.2 ppmであるのに対し、風化部で3.6 ppmと増加している。また、S濃度は未風化部では79.0 ppmであるのに対し、風化部では18.8 ppmとかなり乏しい。

散点状の硫化鉱物を含む粘土化した強変質安山岩の場合、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量は未風化部で2.7%、風化部で2.6%で、 $\text{SiO}_2$ は未風化部で69.2%、風化部で69.5%

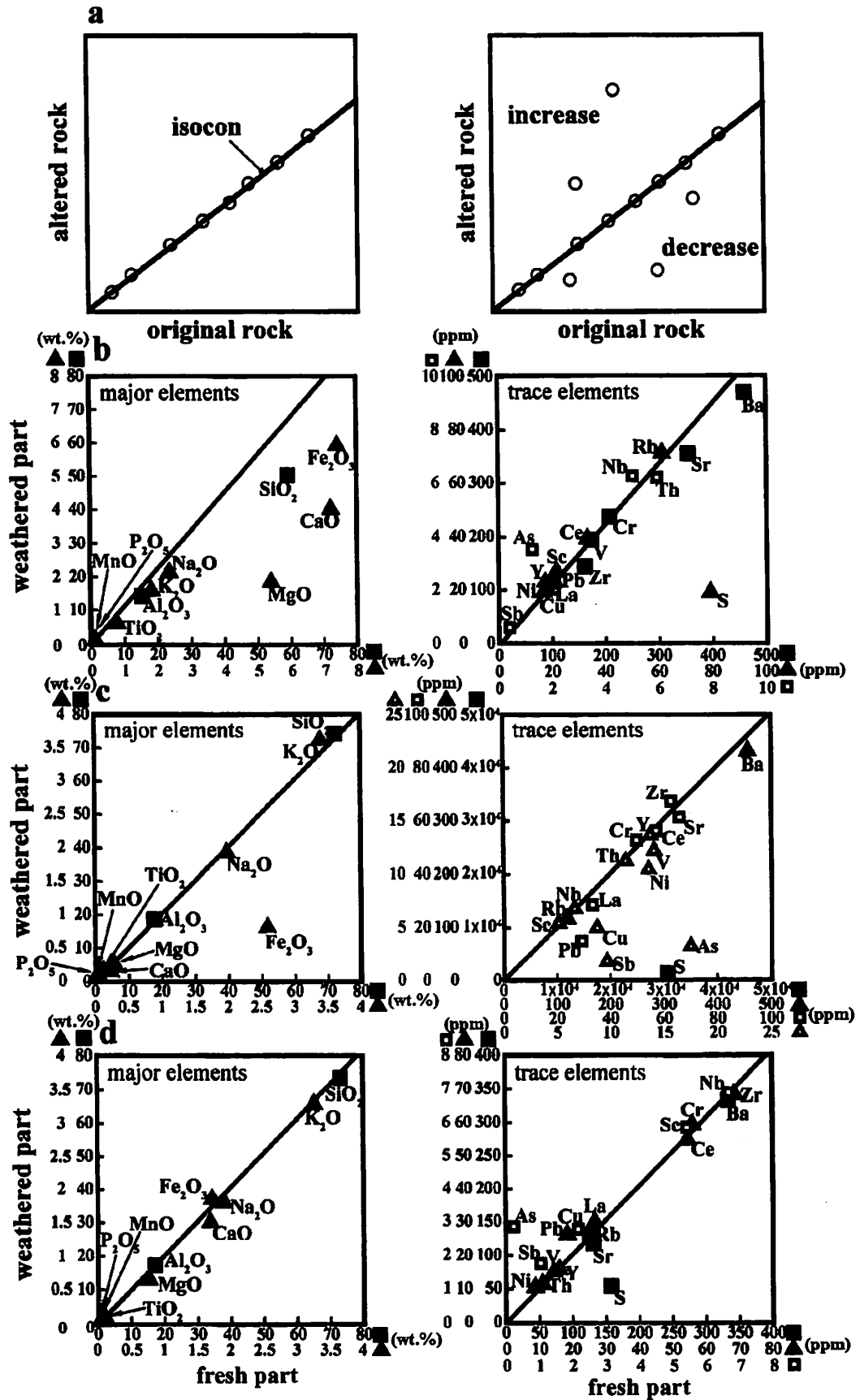


Fig. 5. Isocon diagrams of fresh and weathered parts in the Mammen andesite.

a: model of isocon diagram, b: weakly-altered andesite, c: highly-altered andesite (Pool and Vein type), d: highly altered andesite (poor in sulphide minerals)

である。微量元素に関しては、As濃度が未風化部で6.5 ppmであるのに対し、風化部で4.8 ppmである。また、S濃度は未風化部では269.5 ppmであるのに対し、風化部では47.9 ppmとかなり乏しい。

散点状の硫化鉱物を含む強変質安山岩の場合、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量は未風化部で1.7%，風化部で1.9%で、 $\text{SiO}_2$ は未風化部で73.1%，風化部で73.3%である。微量元素に関しては、As濃度が未風化部で0.2 ppmであるのに対し、風化部で2.9 ppmと増加している。また、S濃度は未風化部では157.2 ppmであるのに対し、風化部では53.8 ppmとかなり乏しい。

プール状の硫化鉱物を含む強変質安山岩の場合、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量は未風化部で2.6%，風化部で0.8%で、 $\text{SiO}_2$ は未風化部で72.4%，風化部で74.2%である。微量元素に関しては、As濃度が未風化部で17.5 ppmであるのに対し、風化部で3.2 ppmとかなり減少している。また、S濃度は未風化部では30,644 ppmであるのに対し、風化部では1,401 ppmと著しく乏しい。

墨流し状の硫化鉱物を含む強変質安山岩の場合、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量は未風化部で1.0%，風化部で1.0%で、 $\text{SiO}_2$ は未風化部で76.8%，風化部で76.1%である。微量元素に関しては、As濃度が未風化部で2.2 ppmであるのに対し、風化部で0.4 ppmと減少している。また、S濃度は未風化部では6,037 ppmであるのに対し、風化部では2,930 ppmと見かけ上ほぼ半減している。

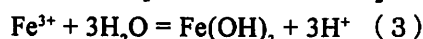
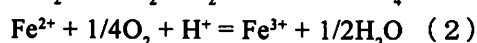
また、B-1ボーリングコア試料では、墨流し状組織の硫化鉱物を有する変質安山岩の多くが150 ppm以上のAs含有量を示している（中井ほか，2003）。一方、地表で採取した墨流し状タイプの未風化部のAs含有量は未風化部でも最大57.7 ppmで、硫化鉱物の組織に関係なく、ほとんどが20 ppm以下である。また、墨流し状タイプでも硫砒鉄鉱を伴うものと伴わないものがあることを示しており、肉眼による硫化鉱物タイプ区分と砒素含有量との関係を検討する上で重要な課題である。

## 風化作用による鉱物学および地球化学的変化

### 1. 風化作用による鉱物学的変化

熱水変質鉱物のうち、黄鉄鉱およびドロマイトは

風化した岩石において完全に消失している。特に、黄鉄鉱は還元環境条件下で安定であるが、酸化的環境下では溶解されやすくなる。上述のように、万年変質安山岩では黄鉄鉱の分解によって、褐鉄鉱（水酸化鉄）が形成される反応は（1）、（2）および（3）による（木村ほか，1999）と考えられる；



黄鉄鉱濃集部の風化部では、より酸化的であったと推定される風化帯に向かうにつれて、より水酸化鉄の沈殿が密になっている（Fig. 2）。したがって、黄鉄鉱の分解によって発生した $\text{Fe}^{2+}$ イオンは周辺に拡散し、水酸化鉄として再固定されていると考えられる。全岩分析の結果に基づくと、この際、時にAsも同様に固定されている可能性が大きい。また、黄鉄鉱の分解によって発生した $\text{H}^+$ イオンは、その周辺の風化環境をより酸性にした（Berner and Berner, 1987）と推定され、そのため酸性環境で溶解度および溶解速度が大きいドロマイトや緑泥石の溶解が促進したと考えられる。

### 2. 風化作用による地球化学的変化

化学的風化作用の過程で起こる各元素濃度変化の解析は重要である。万年変質安山岩体における風化作用による元素の移動を見るために、アイソコン解析（たとえば、Gresens, 1967；Grant, 1986；Olsen and Grant, 1991；など）を行った（Fig. 5）。

さて、いわゆるアイソコン図において、原岩中の濃度に対する風化岩中の濃度をプロットした際、特定の元素が風化作用によってある岩石から添加または除去されると、他の移動していない元素は原岩に対して一定の比率で変化していく。そのため、風化作用の過程で移動していない元素は、原岩中の濃度に対する変質岩中の濃度のグラフ上で原点を通った直線になる。この原点を通して一定の傾きを持つ直線を「アイソコン」と呼ぶ（Fig. 5a）。このとき、風化作用によって移動した元素は直線からはずれてプロットされる。原岩に対して風化後の岩石にある元素が添加されるとアイソコンより上にずれてプロットされ、風化後の岩石からある元素が除去されるとアイソコンより下にずれてプロットされる。つま



り、アイソコンの傾きは風化過程における質量変化に対応し、アイソコンからのデータポイントの逸脱は対応する組成に対しての濃度変化に対応している。従って、アイソコン解析は、風化作用の結果、原岩と比較してどのような元素が添加もしくは除去されたのかを容易に知ることができる。また、今回、アイソコンは、水-岩石相互作用によって移動しにくいと推定される Nb, Zr, Y, Th および La で作成した (Fig. 5)。

その結果によると、万年変質安山岩は、風化作用の過程で CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Pb, Cu, Sb, S および As が減少していることが明らかになった。特に、硫化鉱物に富む強変質安山岩の風化部では風化作用による Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S および As の減少が著しい。これは、変質安山岩の割れ目に沿って入り込んだ酸性の地下水やバクテリアの活動によって、黄鉄鉱、白鉄鉱や硫砒鉄鉱などの硫化鉱物が分解・溶脱され、岩石中から流出したためであると考えられる。しかし、まれに風化作用により Sb および As が濃集している場合がある (Fig. 5)。これは、風化作用により他の部分から流出した Sb や As が褐鉄鉱とともに沈殿したためであると考えられる。弱変質安山岩では、強変質安山岩に比べ主要元素が大きく減少している。これは、原岩の組織であるガラスが風化しやすいためであると考えられる。

地表で採取した試料の As 濃度は、墨流し状組織の硫化鉱物を有する変質安山岩で 50 ppm を超えるものがあつたが、ほとんどの試料では硫化鉱物の組織に関係なく、20 ppm 以下であつた。これは B-1 ボーリングコア試料のそれ (中井ほか, 2003; 榎原ほか, 2005b) と比較して著しく低い。S についても同様の傾向が見られる。このことは、万年変質安山岩体では、化学的風化作用の結果として、地表付近の変質安山岩中の As および S はすでに周辺環境中に流出している可能性が高い。

## おわりに

愛媛県砥部町の万年変質安山岩体の風化プロセスを解明するため、地質学的研究、岩石学的研究および地球化学的研究を行なった。その結果、万年安山岩体では、特に硫化鉱物に富む強変質安山岩の風化

が著しく、同一試料における新鮮部と風下部の As 濃度を比較すると、風化部では As 濃度の減少が認められた。以上のことから、万年安山岩体では地表付近の As は風化作用によりすでに周辺環境中に流出してしまっている可能性が高い。そのため、土木工事により新鮮な変質安山岩が地表に露出した場合、風化作用の進行に伴って流出した As は周辺環境に重大な影響を与える可能性があると考えられる。今後は、風化の時間軸を含め、土木工事による万年地域周辺の環境への影響を総合的に解析する必要がある。

## 謝 辞

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いただき、試料観察の際には、(株)OYO 四国支社に便宜を図っていただいた。放射化分析に関しては、京都大学原子炉実験所の中野幸廣氏に協力していただいた。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。以上の関係機関、企業および個人の方々に謝意を表す。

## 文 献

- Berner, E. K. and Berner, R. A., 1987, *The global water cycle, geochemistry and environment*. Prentice-Hall Inc., New Jersey, pp. 397.
- 千葉悦子・岡田智子・榎原正幸・佐野 栄・堀 利栄・中井芳恵, 2004, 愛媛県砥部町万年地域における砒素に富む変質安山岩の風化作用と地表水の砒素濃度の関係. 第 14 回環境地質学シンポジウム論文集, 129-134.
- 近石沙知子, 2004, 愛媛県砥部町の新第三紀万年安山岩体における熱水変質作用. 愛媛大学卒業論文.
- Grant, J. A., 1986, The isocon diagram—a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81, 1976-1982.
- Gresens, R. L., 1967, Composition-volume relationships of measomatism. *Chemical Geology*, 2, 47-55.

- 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. 愛媛大学理学部紀要, 2, 27-36.
- Ishihara, S., 1978, Metallogenesis in the Japanese island arc systems. *J. Geol. Soc. London.*, 135, 389-406
- 木村進一・鹿園直建・野原昌人・岩井修平, 1999, 化学的風化作用に伴う微量・希土類元素の挙動—男鹿半島, 女川層堆積岩の例—. 応用地質, 40, 281-294.
- 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.
- Olsen, S. N. and Grant, J. A., 1991, Isocon analysis of migmatization in the Front Range Colorado, USA. *J. metamorphic Geol.*, 9, 151-164.
- 榊原正幸・千葉悦子・近石沙知子・中井芳恵, 2005a, 愛媛県砥部町における万年変質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, 19-26.
- 榊原正幸・中井芳恵・千葉悦子・近石沙知子・佐野 栄・堀 利栄, 2005b, 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. 愛媛大学理学部紀要, 11, 27-38.
- 榊原正幸・高木 梢・井上雅弘・久保田領志・堀 利栄・佐野 栄, 2003, 環境岩石学によるファイトレメディエーション技術の実用化への展開—ヒ素に富む安山岩地域の開発を例として—. 第13回環境地質学シンポジウム論文集, 205-210.
- 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.