

酸性泥岩の化学的特徴について

石坂信之

神奈川温泉地学研究所

Characteristic Feature of Acidic Pelite.

by

Nobuyuki ISHIZAKA

Hot Springs Research Institute of Kanagawa Prefecture

Hakone, Kanagawa

(Abstract)

Distribution and chemical properties of acidic pelite have been investigated. Acidic pelite mainly distribute in the Kazusa Group formation of the Early Pleistocene in Kanagawa area. Most typical acidic pelite contains about 1 percent sulfur, which causes acidity. Analytic data and scanning electron microscopic observation showed that the sulfur compound is comprised of ferrous sulfide and framboidal pyrite (ferric sulfide), a microscopic size of pyrite with a spherical or subspherical form.

Natural pyrite and the author's experimental synthesized pyrite obtained by reaction of sulfur with ferrous sulfide under the conditions of constant temperature at the about 60°C for 10 days, had the same texture and same chemical property.

These results are interpreted in terms of the chemical property of acidic pelite.

Key words: acidic pelite, pyrite, acidic sulfate soils, Kazusa Group, Kanagawa

1 はじめに

近年、大規模な土地造成が行われている。この結果、山から谷まで平らな土地となって、原型をとどめないような、地形の改変が見られる。丘陵の大規模な切削によって、大気に触れていなかった地層が露出し、切り出された岩石は谷を埋めるための盛土として利用されている（菊地、1984）。このような土地造成現場で、強い酸性を示す泥岩が見つかり、この強い酸性がもたらす建物等への障害が懸念された（高谷、1981、1983、本多、1981）。このため、この種の泥岩について、その分布や化学的特徴などを調査した。

2 研究の発端

故香山勲東海大学理学部教授の遺作の随筆集「北海道の水」（香山、1986）の中に、釧路の春採湖が1 g/l という多量の硫化水素を含み、この硫化水素の起源は海水中の硫酸イオンのバクテリア還元によるものであることが記されている。この春採湖で起きている硫酸イオンの還元プロセスは、酸性泥岩の生成過程の本質と考えられる。香山教授は酸性泥岩に研究に着手する以前から、卓抜した洞察力で酸性泥岩の存在を予見していたとも言える。

この調査の発端は、1984年（昭和59年）11月9日に故香山勲教授が温泉地学研究所に来所し、異常な性状を持つ岩石、酸性泥岩が県内に多量にあり、宅地開発等によってこの岩石が地上に露出した場合には種々の害が生じる旨、ご指摘いただいたことにある。香山教授はその後体調を崩され、直腸がん、肺がんの病魔に襲われながら「行動していなければ生きていることにはならない。伏して死を待てない。」（1985年（昭和60年）12月17日、読売新聞神奈川県版）として、教壇に立つかたわら酸性泥岩の露頭をお調べになっていました。約1年間に及ぶ壮絶な闘いの末に1985年（昭和60年）12月15日御逝去されました。謹んでご冥福をお祈り申し上げます。

当研究所は、その後、島 誠横浜国立大学教授（現 東京国際大学）のご指導を受けて、昭和61年度から酸性泥岩等研究調査事業を発足させ、3年間ワーキング・グループを作って、調査、研究を行った。この研究報告はワーキング・グループが実施した調査、研究のうち、主として著者が担当した酸性泥岩の化学的特徴についてとりまとめたものである。

3 酸性泥岩について

当初は、雨水などの水と接触して強い酸性を示す泥岩を「酸性泥岩」と呼ぶことにした。（香山 勲東海大学教授と大木靖衛神奈川県温泉地学研究所長（現新潟大学積雪災害研究センター教授）による。）

その後、「酸性泥岩」は、主として海で生成された泥岩層のなかに、硫黄が微生物の働きによって硫化鉱物（二硫化鉄、パイライト）として閉じ込められた岩石で、地上の酸素や水と接触すると硫化物が急速に酸化され、強い酸性を示すことが明らかとなった。また、泥岩に限らず、同じような性質の砂岩や頁岩もあることが判った。このため、ここではパイライトを顕著に含む泥岩で代表される岩石類を「酸性泥岩」として扱うこととした。

4 酸性泥岩の分布

4. 1 酸性泥岩の簡易識別法

酸性泥岩は、酸素を含む水と反応して酸性の水溶液を生成することは明らかであった。しかし、調査が進むにつれて、水との反応では十分に pH が低下しないが、酸性泥岩としての潜在的因子を持つ（硫化物を含む）岩石が見つかった。そこで、野外での調査時に、簡易に酸性泥岩を検出する方法を検討した結果、試料の一定量に過酸化水素水を加えて強制的に酸化させ、十分反応した後に pH を測定する方法を考案した（このときの pH を pH (H₂O₂) と記す）。

また、反応後の溶液に飽和塩化バリウム溶液を加え、硫酸イオンの白色の沈澱の有無を調べることによって、試料中に硫化物があるかどうか確認する方法（島 誠ほか、1988）で酸性泥岩の再確認を行った。

この方法は、堆積物等に適用される分別溶解法の一つである。従来、分別溶解法で、いおう系の化合物の溶解には過酸化水素水等が用いられている。過酸化水素は堆積物中の硫化鉄などを選択的に溶解することができ、塩化バリウム溶液による沈澱の有無によって硫化鉄などの有無と溶解性を確認することができる。

簡易識別法は、具体的には以下のとおりとした。

①試料 1 g 程度の塊を粉碎し、50ml ビーカーに入れる。

②そのビーカーに15%過酸化水素水（H₂O₂）20mlを加える。

③十分に反応が終了したら、pH 試験紙または pH メーターで pH を測定する。この pH を pH (H₂O₂) と表わす。

④デカンテーション法により上澄み液を別のビーカーに移し、飽和塩化バリウム（BaCl₂）溶液 5 mlを加えて、沈澱の有無をみる。

4. 2 酸性泥岩の所在地点

神奈川県内の地層が露出している崖などで、風化が進んでいない岩石を採取し、簡易識別法によって酸性泥岩かどうかを調べた。自然地形で崖になっている地点では、植物の繁茂や降水による風化が激しく、未風化の岩石を採取しにくかった。したがって、宅地造成現場の調査が主体となった。

多数の地点を調査したが、そのうち酸性泥岩の存在が確認された主な調査地点と地層名および pH (H₂O₂) の測定結果は表 1 に、位置を図 1 に示す。

表 1、図 1 のとおり、多摩丘陵から横浜北部の上総層群中にかけて酸性泥岩が多く存在する。また、津久井地域の小仏層群の頁岩等にも酸性泥岩があることが判った。その他の地域では、まとまった適切な露頭を見いだすことができなかった。代表的な地層と pH (H₂O₂) 等をまとめると表 2 となる（石坂ら、1988）。この中で、特に上総層群柿生層（上麻生）が最も強い酸性を示す酸性泥岩である。同じ地層でも酸性の度合いが違うのは、堆積時の状況や堆積後の酸化の度合いなどの影響があると思われる。

表1 酸性泥岩の存在する地点一覧表

No	地 点 名	層群名	層 名	pH(H ₂ O ₂)
1	横浜市緑区奈良町駒狩	上総層群	柿生層	<2.0
2	横浜市緑区元石川町(元石川北西)	上総層群	王禅寺層	3.0
3	横浜市緑区元石川町(元石川)	上総層群	王禅寺層	2.8
4	横浜市緑区黒須田町(黒須田)	上総層群	王禅寺層	2.5
5	横浜市緑区荏田町(赤田)	上総層群	王禅寺層	2.7
6	横浜市緑区長津田町	上総層群	鶴川層	3.0
7	横浜市保土ヶ谷区 保土ヶ谷公園付近	上総層群	上星川層	3.0
8	横浜市戸塚区 相模鉄道「緑園都市」駅前	上総層群	上星川層	2.0
9	横浜市栄区東上郷町瀬上沢(瀬上沢西)	上総層群	小柴層	2.6
10	横浜市栄区東上郷町瀬上沢	上総層群	小柴層	2.6
11	横浜市栄区東上郷町瀬上沢(瀬上沢)	上総層群	大船層	2.7
12	川崎市麻生区小田急線「新百合が丘」駅付近	上総層群	柿生層	<2.0
13	川崎市麻生区上麻生(上麻生)	上総層群	柿生層	<2.0
14	津久井郡相模湖町尾房(嵐山橋)	小仏層群	(頁岩)	2.5
15	津久井郡津久井町新宿(弁天橋)	小仏層群	(頁岩)	2.7
16	小田原市小竹	二宮層群	中里泥岩層	3.3

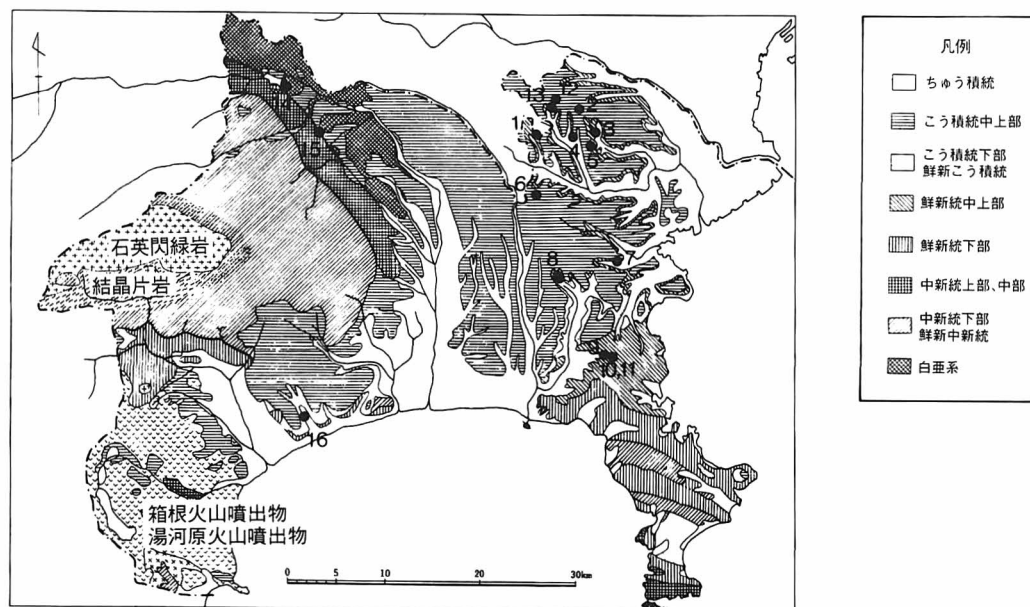


図1 酸性泥岩が存在する主な地点

図中の番号は表1の番号に対応している。

使用した地質図は、神奈川自然研究会(1973)による。

4. 3 主な酸性泥岩の露出地の状況

川崎市、横浜市では大規模な宅地造成が行われていた。図2にこれらの露頭の詳細な位置を示す。また、相模湖町などでは、自然の崖地があるなど調査に適した露頭があった。代表的な上麻生(川崎市)、横浜市北部、津久井地域、三浦半島地域についての概況は以下のとおりである。

表2 酸性泥岩の代表的な地層

群	地層名	地 名	岩 質	p H	pH(H ₂ O ₂)
上 総 層 群	王禅寺層	赤 田	泥岩(シルト)	6.0	2.7~3.4
		元石川	泥岩(シルト)	5.2	2.8~4.5
	柿生層	上麻生	泥岩(シルト)	3.2	<2.0
		奈良町	泥岩(シルト)	6.7	2.0~5.2
	大船層	瀬上沢	泥岩(シルト)	6.5	2.7
	小仏層	嵐山橋	頁岩	4.1	2.5

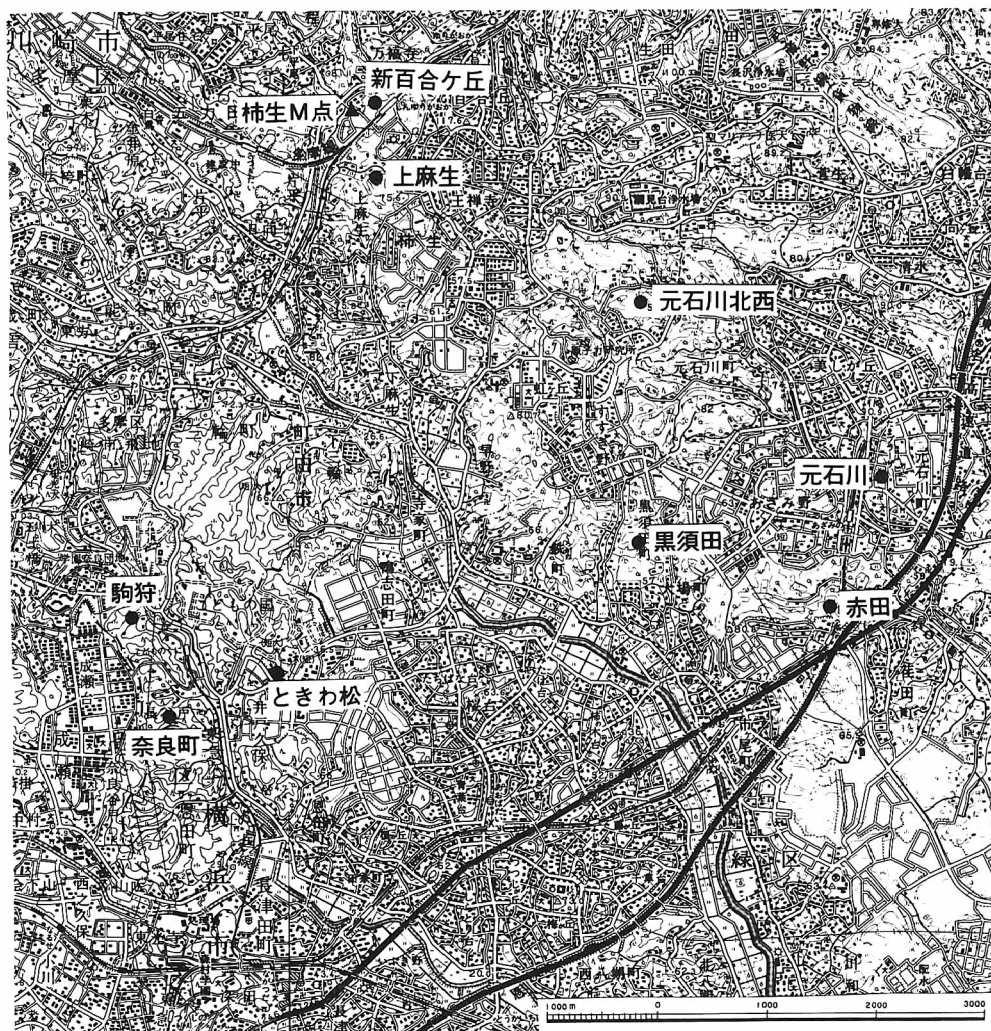


図2 横浜北部周辺の酸性泥岩の露出地

「柿生M点」は、川崎市地質調査会（1978）に示されている地点である。国土地理院2万5,000分の1地形図を使用した。

上麻生

川崎市麻生区上麻生山口台付近は、1986年（昭和61年）7月調査時点で30haに及ぶ大規模な宅地造成が行われていた。切土地と埋土される低地との高低差は約30m、丘頂部での削り取りは最大15mであった。露頭のスケッチを図3に、スケッチ地点の状況を写真1に示す。

露頭の地層は、最上部に腐植土（黒ボク土）を欠き、薄い淡灰色凝灰岩を挟んだ火山灰が1.5mの厚さで連続している。その下部には1m程度の青灰色シルト層があり、さらにその下部には0.6～0.7mのシルト状の黄褐色火山灰層（黄褐色シルト）、0.3～0.4mの火山灰層を経て0.5m程度の青灰色シルト層につながっている。さらに下部は、数枚の火山灰層1.5mを経て厚い（1.5m以上）青灰色

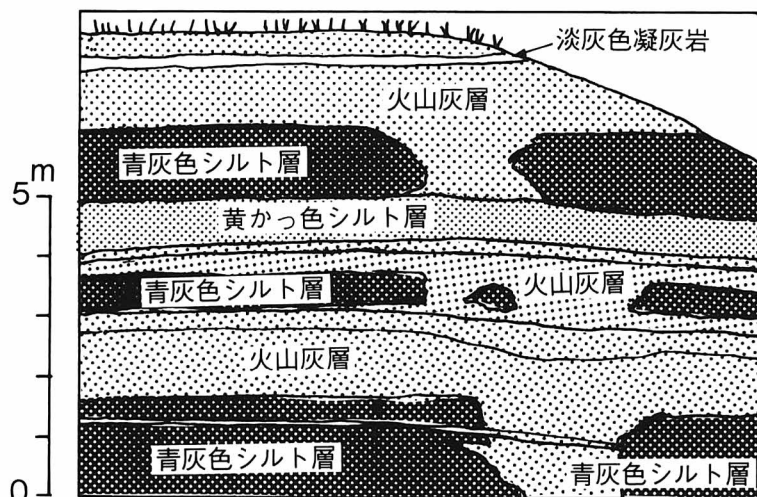


図3 上麻生の露頭スケッチ
(北北東(左)―南南西(右)方向)



写真1 宅地造成工事により露出した酸性泥岩（川崎市麻生区上麻生）

シルト層に連続している。

最下部の青灰色シルト層は、木片等を多数含んでいる。なお、上部の淡灰色凝灰岩層は、この露頭から北北東へ約750mの露頭「柿生M点」（川崎市地質調査研究会、1978）の百合丘凝灰岩に相当すると思われる。柿生M点では、凝灰岩層の下位2mに木片化石、貝化石が点在するシルト層と、その下位に0.2～0.3mの厚さで軽石粒の密集帯が分布している。しかし、この露頭ではそのような顕著な軽石粒の密集帯を欠いている。

一方、上麻生付近の地質柱状図（岡ほか、1984）を調べると、上麻生の北ないし北東側では地層の上位にシルト質砂または粘土質砂があり、N値も深度10m付近で40～60である（麻生川のそばを除く）。上麻生の東ないし南側では、粘土質砂またはシルト質砂を欠くか、薄くなっている。N値も北ないし北東側に比較して大きい。これらのことから、上麻生の付近では堆積状況が大きく変わっていて、調査地点は砂がちの北側と粘土の多い南側の中間に位置していることが判る。貝化石が出ているのは北側のM点と麻生川の近くであり、上麻生付近では硫化水素の発生があって貝の生存には余り適していなかったとも考えられる。

横浜北部（横浜市緑区）

奈良、赤田、黒須田、松風台、元石川、ときわ松では土地造成が行われており、一部で青灰色のシルト層（あるいは泥岩）が露出していた。特に赤田（荏田町、約67.9ha造成、航空機から撮影した造成中の赤田付近の状況を写真2に示す。）、黒須田（黒須田町、約23.2ha造成）では地層ごとに新



写真2 宅地造成工事中の赤田

鮮な岩石の採取ができ、露頭柱状図を作成した。赤田の露頭柱状図（図4、P13参照）から判るように、表土の下にロームまたはローム混じり砂があり、その下位は王禪寺層の砂層を挟む泥岩から成っている。王禪寺層の最上位の泥岩はおし沼砂礫層と不整合をなし、不整合面で泥岩の風化（茶褐色）が見られた。この周辺の地質は北側から南側にかけて上総層群が深くなり、砂がちとなるが、赤田付近では泥岩やシルト岩（土丹）から成る上総層群がある。化学成分等については、「5 酸性泥岩の化学的性質と変質」で詳しく述べる。

津久井地域

県北部は、相模川に沿うように白亜紀（ないし古第三紀）の小仏層群が分布している。小仏層群は四万十累層に属し、関東山地南部に広く分布している。主として硬い黒色の頁岩、砂岩の互層からなっている。調査地域の頁岩は剝離面が発達し、千枚岩質となっていた。採取地は、相模湖東部の嵐山橋付近の崖、津久井湖南東の道志橋および弁天橋の崖である。岩石はいずれも千枚岩質頁岩（粘板岩）で、上総層群の岩石に比べるとかなり硬い。風化が進んでいたと思える道志橋の岩石は、総いおう含有量（以下「総いおう」とする）が少なかったが、嵐山橋、弁天橋の岩石は総いおうが0.5%程度あり、pH（ H_2O_2 ）も2.5ないし2.7と低い。地層の詳しい分類が知られていないので、小仏層群の全体像の把握はできない。しかし、小仏層群の岩石のうち、酸化が進んでいないものは酸性泥岩の性質を持っていることが判った。

三浦半島地域（横浜南部および三浦半島北部）

三浦半島の地質は、西北西―東南東方向に延長する活断層によって区分されている。古い地層から列記すると葉山層群、三浦層群、上総層群などから成っている。調査できたのは上総層群（浦郷層など）、三浦層群（池子層など）の地層である。このうち三浦層群の岩石は風化が著しく進んでいたもので、酸性泥岩の性質を持っていなかった。長浦湾（横須賀市）から鎌倉北部にかけての地域より北側では上総層群（大船層、浦郷層、野島層など）が続いている。上総層群大船層は総いおうが0.39～0.92%で、特に瀬上沢の岩石は「いわゆる、いおう臭」があり、pH（ H_2O_2 ）が低く典型的な酸性泥岩であった。この他の鎌倉市などでは、一定規模以上の開発が抑制されているため、露頭で岩石の採取ができるような適切な地点が調査時には見つからなかった。

5 酸性泥岩の化学的性質と変質

5. 1 可溶性成分等

酸性泥岩は、地表水または雨水と接触して酸性を示す。この酸性溶液に含まれるいおう化合物等を検討するため、可溶性成分等を分析した。採取した試料は、粗砕した後、常温において室内で風乾させ、乳鉢を用いて微粉末とし、分析に供した。分析項目は、pH、総いおう、有機態炭素、水可溶性成分、塩酸可溶性成分である。

分析方法

① pH

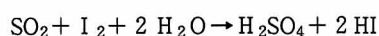
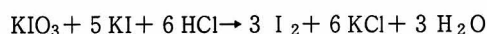
試料 1 g を秤り取り、蒸留水 20 ml を加え、よく攪はんする。攪はん後 pH メータで pH を測定する。

② 総いおう（全-S（%））

試料 10～20 mg を精秤し、ルツボに入れ、助燃剤として鉄粉約 1.5 g と銅（リング状）および酸化マグネシウム（MgO）約 0.3 g を加える。これを高周波燃焼炉に入れ、酸素気流中で約 1700℃ まで昇温して燃焼させ、生成する二酸化イオウ（SO₂）を滴定装置（ヨウ素酸カリウムによる滴定）に導く。

滴定は、ヨウ化カリウム（KI）一でん粉液に希塩酸（HCl）を加えた液中で、送られてくる二酸化イオウをヨウ素酸カリウム（KIO₃）標準液を用いて、滴定前のヨウ化でん粉の青色と同一色調になるまで滴定する。滴定終了点は、光電池によるマイクロ電流計によって求めた。

反応式は、以下のとおりである。



いおう分析計（Laboratory equipment corporation 製）を写真 3 に示す。

③ 有機態炭素（有機-C（%））

試料 2 g を計りとり、1 N-重クロム酸カリウム（K₂Cr₂O₇）溶液 10 ml を加え、混和した後、濃硫酸（H₂SO₄）約 20 ml を迅速に加える。1 分間振り混ぜた後、30 分間静置し、水 200 ml を加えて振り混ぜ、さらに 85% りん酸（H₂PO₃）10 ml とジフェニルアミン（C₁₂H₁₁N）溶液 1 ml を加える。これを 1 N-硫酸第一鉄（FeSO₄）溶液で滴定して、酸化に消費されたクロム酸量を求める（Walkey 法）。

有機態炭素はクロム酸、硫酸の酸化力によって炭酸ガスに変化する。この際、有機態炭素と等量のクロム酸が消費されるので、予め加えるクロム酸量を一定にしておけば、反応後に残っているクロム酸を第一鉄塩で滴定することにより、酸化に消費されたクロム酸量が判り、これから試料中の有機態炭素を計算する。

④ 水可溶性成分

試料 1 g を計り取り、蒸留水 50 ml を加える。試料を水となじませてから、超音波洗浄機を用い 30 分間抽出する。抽出後に蒸留水を加えて 200 ml とし、この液について硫酸イオン、塩素イオンはイオンクロマトグラフィーにより、鉄、マンガン、カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウムは原子吸光法により定量した。

⑤ 塩酸可溶性成分

試料 1 g を計り取り、0.1 N-塩酸（HCl）50 ml を加える。試料を塩酸となじませてから、超音波洗浄機を用い 30 分間抽出する。抽出後に 0.1 N-塩酸を加えて 200 ml とし、この液について水可溶性成分と同様の方法で各々の成分を定量した。

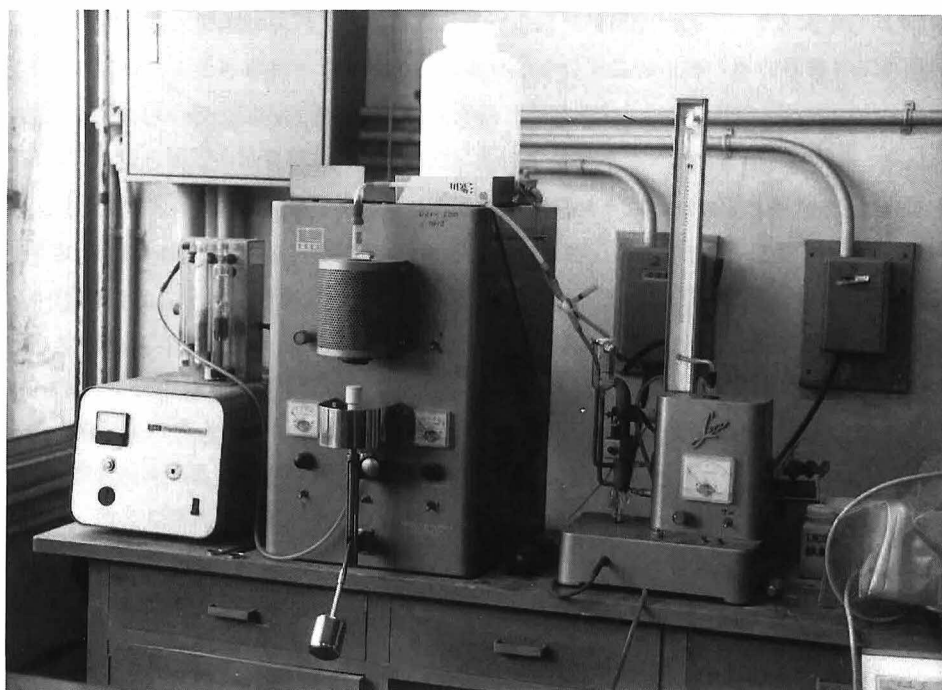


写真3 いおう分析計

分析結果

表3-1、3-2に主な堆積岩（酸性泥岩を含む）について、成分含有量の一部を示した。

同一地点ではあっても、いくつかの試料を採取したので、その違いをみるため、2～3試料について試料採取位置による検討をした。その結果、総いおうでおよそ0.6から1.0%までの変動があることが判った（表3-1のNo.9からNo.14を参照）。

また、試料の表層部と内部の違いを検討した。表層部は内部に比べて風化作用を強く受けている。一般に表層部のpHは内部に比べて低いが、水可溶性いおうや水可溶性鉄はpHの低い表層部で高く、pHとの関連が明らかであった（表3-1のNo.9からNo.14を参照）。酸性泥岩中のいおうは、主に二硫化鉄（パイライト）として存在しているといわれており、風化の進行にともなってパイライトが酸化される。当然、表層部は内部より酸化されやすいため、表層部により多くの水可溶性いおうや水可溶性鉄があることはよく理解できる。

このほか、風化が進んだ試料では、水可溶性塩素イオン、塩酸可溶性カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウムの含有量が少なかった。

表3-2および図4に横浜市緑区赤田地区の堆積岩中の成分含有量を示した。また、露頭柱状図と対比できるように露頭の状況を写真4に示した。地層は、前述したとおり、王禅寺層を主体とする泥岩と砂岩の互層である。自然界でパイライトが生成する環境条件に、有機物の果たす役割が大きいことが報告されている（Berner、1970）。赤田地区の試料中の総いおうと有機態炭素含有量の関連が認

められたことは、有機物の果たす役割の大きいことを示唆している。

泥岩と砂岩を比較すると、総いおう、有機態炭素は全般的に泥岩に多く、塩酸可溶性カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウムも泥岩に多い傾向が認められた。

一般に pH と水可溶性いおうとの間に相関が認められたが、赤田では露頭が新しく風化が進んでいなかったためか、水可溶性いおう含有量は低く、0.1%以下であった。それにもかかわらず、砂岩の pH は3.9と低かったのが注目される。砂岩では、有機態炭素、陽イオンが低いことから、水可溶性いおうがカルシウム等と化合物を作らず、遊離の硫酸として存在する割合が高くなり、pH が低くなっていると考えられた。

以上のことから、酸性泥岩による被害等の危険性を考えるとき、総いおうの少ない砂岩であっても有機物、陽イオンの少ない場合には一時的にせよ pH が低くなることもありうることが判った。

地層断面と分析値

図4および表3-2に示す赤田の露頭柱状図と総いおう、鉄、pH などから判ったことは、以下のとおりである。

①泥岩は総いおうが多く、礫層（おし沼砂礫層）では少なくなっている。風化したと思われるおし沼砂礫層の最下位層の泥岩は、総いおうをはじめとして各成分が少ない。

②一方、砂岩でも厚い泥岩層に挟まれた王禅寺層の砂岩の最上部は総いおうが多い。

③強制酸化後の pH (H_2O_2) と総いおうは、ほぼ比例している。

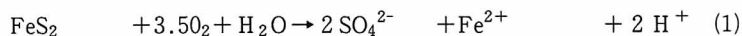
④水可溶性の鉄は、pH とほぼ比例している。

⑤塩酸可溶性の鉄は、 ΔS (=塩酸可溶性のいおう－水可溶性のいおう) と比例している。

③は過酸化水素によって酸化されるパイライトが総いおうに比例していることを示し、④は露頭で風化された後、酸によって鉄が溶解したことを示し、⑤の ΔS は、“正味の塩酸可溶性いおう”と考えて良いので、塩酸によって酸性泥岩中の硫化鉄 ($FeS(II)$) が溶解したことを示している。

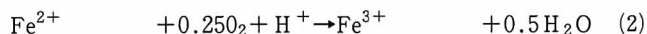
5. 2 パイライトの酸化反応についての検討

パイライトが酸素の多い水などと反応して硫酸イオンを生じる反応は、次の式で表わされる。



パイライト 硫酸イオン 鉄イオン(II)

ここで、生成した鉄イオン(II)がさらに酸化を受けると、酸化数の多い鉄イオン(III)となる。



鉄イオン(II) 鉄イオン(III)

鉄イオン(III)はパイライトと反応してさらに鉄イオン(II)、硫酸イオン、水素イオンを生成する。生成した鉄イオン(II)が酸化される(2)と、さらに(3)の反応が進行するので、この化学反応は加

表 3-1 主な堆積岩中の成分含有量

No	試料名		pH	全	有機	水溶性		塩酸可溶性	
	試料名	区分		S(%)	C(%)	S(%)	Fe	S(%)	Fe
1	黒須田 1	内側	6.2	0.23	0.60	0.03	2.8	0.06	11600
2	黒須田 2	内側	5.0	0.13	0.10	0.03	2.0	0.05	7770
3	黒須田 3	内側	4.6	0.43	0.59	0.08	18.6	0.12	11500
4	黒須田 4	内側	5.7	0.43	0.71	0.03	2.5	0.06	11400
5	黒須田 5	内側	6.6	0.02	0.12	0.00	21.0	0.01	8200
6	黒須田 6	内側	6.4	0.02	0.05	0.00	41.9	0.00	3690
7	上麻生	外側	3.1	1.40	---	0.73	901	0.97	10900
8		内側	3.2	1.20	0.78	0.58	868	0.92	11100
9	奈良町1	外側	6.1	0.67	---	0.05	2.9	0.09	9510
10		内側	6.8	0.57	---	0.03	1.1	0.05	9670
11	奈良町2	外側	5.7	0.98	---	0.09	1.9	0.12	10400
12		内側1	5.8	1.00	---	0.06	1.0	0.12	10700
13		内側2	5.8	0.96	---	0.05	0.5	0.10	10700
14		内側3	5.9	0.89	0.93	0.04	0.7	0.09	10500
15	ときわ松	外側	4.0	0.57	---	0.32	206	0.51	15000
16		内側	4.1	0.68	---	0.21	91.4	0.32	13700

全S(%)：総いおう含有量(%)，有機C(%)：有機態炭素含有量(%)

水溶性：水溶性成分，塩酸可溶性：0.1N塩酸可溶性成分

S(%)：いおう含有量(%)，Fe：鉄イオン(mg/l)



写真 4 宅地造成工事により露出した酸性泥岩（横浜市緑区、赤田）

表 3-2 主な堆積岩中の成分含有量

No	試料名		pH	全	有機	水溶性		塩酸可溶性	
	試料名	区分		S(%)	C(%)	S(%)	Fe	S(%)	Fe
1	赤田 1	内側	6.5	0.34	0.78	0.01	5.8	0.03	6720
2	赤田 2	内側	6.2	0.05	0.06	0.01	21.8	0.02	2410
3	赤田 3	内側	6.2	0.18	0.24	0.01	18.2	0.01	1910
4	赤田 4	内側	6.4	0.24	0.44	0.01	11.8	0.03	3930
5	赤田 5	内側	6.3	0.65	0.71	0.02	4.2	0.04	5290
6	赤田 6	内側	6.3	0.02	0.04	0.01	50.0	0.01	2340
7	赤田 7	内側	5.4	0.74	0.63	0.04	1.6	0.05	5220
8	赤田 8	内側	3.9	0.20	0.10	0.05	10.3	0.05	2100
9	赤田 9	内側	5.5	0.53	0.18	0.03	3.9	0.05	6200
10	赤田 10	内側	3.9	0.46	0.15	0.10	86.9	0.12	4670
11	赤田 11	内側	6.0	0.85	0.86	0.04	5.7	0.08	11500
12	赤田 12	内側	6.7	0.02	0.07	0.00	37.1	0.02	5860
13	赤田 13	内側	6.8	0.00	0.00	0.00	36.9	0.00	3780
14	赤田 14	内側	6.7	0.00	0.06	0.00	53.6	0.00	4010

全S(%): 総いおう含有量(%), 有機C(%): 有機態炭素含有量(%)

水溶性: 水溶性成分, 塩酸可溶性: 0.1N塩酸可溶性成分

S(%): いおう含有量(%), Fe: 鉄イオン(mg/l)

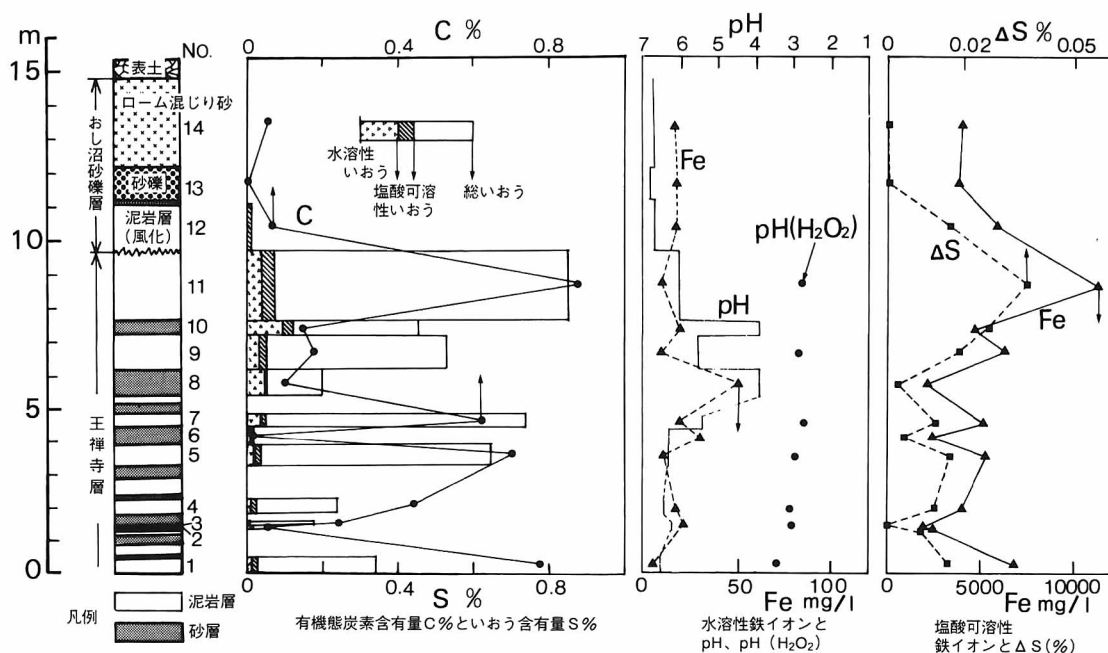
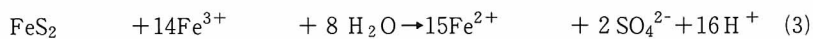


図 4 赤田の露頭柱状図と地層毎の可溶性成分

露頭柱状図の番号は、表 3-2 の番号に対応している。可溶性成分の図で、左図は、有機態炭素含有量 C % といおう含有量 S % を、中央の図は、pH、pH (H₂O₂) および水溶性鉄イオン Fe を、右図は塩酸可溶性鉄イオン Fe と ΔS を示している。なお、ΔS は次式の値である。

$$\Delta S (\%) = \text{塩酸可溶性いおう含有量} (\%) - \text{水溶性いおう含有量} (\%)$$

速度的に進行する。



パイライト 鉄イオン(Ⅲ) 鉄イオン(Ⅱ)

上の(2)と(3)の反応は鉄の酸化数が変化する反応で、電子が移動する。もし、鉄管などの上でこれらの反応が起きると、局部的に電気が流れ、いわゆる電蝕がおきる。(酸性泥岩による鉄管等の腐食反応)

ここで問題となるのは、反応速度である。鉱床中の鉱物パイライトなどはきわめて安定のように思える。そこで、結晶の大きい、あるいは(単位重量当りの)表面積の小さな鉱物パイライトが酸化されるとしても、反応速度が遅いのではないか。また、(3)式のパイライトと鉄イオン(Ⅲ)の反応は、酸化物(酸素)の存在を必要としていないが、反応速度が遅いのではないかという点が気になる。これは、酸性泥岩のような地層中に挟まれたパイライトと鉱床にある鉱物パイライトとは、本質的に違いがあるのではないかという懸念である。このため、この問題について、次の2つの実験を行った。

鉱物パイライトの細粒子の酸化

鉱物パイライト(日立鉱山産)を粉碎し4~70 μm 程度の粉にして、過酸化水素水で湿らした時計皿に散布した。5、10分後にpH試験紙(ユニバーサル、東洋)を押し付けて色調の変化を調べた。その結果、5分後にpH試験紙が赤変し(酸性に変わった)、既にパイライトと過酸化水素水との間で化学反応が起こったことが判った。

加村(1986)によると、細かい粒子のパイライト(2~20 μm)が蒸留水と反応した例が記載されている。それによると、10日でpHが3近くまで下がるとされている。

これらのことから、酸性泥岩のような地層中に挟まれたパイライトと、鉱物パイライトでは、本質的な違いはないことが判る。反応性は、鉱床中の鉱物パイライトかどうかではなく、パイライト粒子の大きさによって決まり、粒子が細かい場合にはパイライトは反応性に富むと考えられる。

鉄イオン(Fe^{3+})の存在とパイライトの酸化反応

パイライトと鉄イオン(Fe^{3+})との反応を検討するため、次の実験を行った。

- ①パイライト+HCl(2N)
- ②パイライト+ H_2O_2 (30%)
- ③パイライト+HCl(2N)+ FeCl_3 (50mg/l)
- ④パイライト+ FeCl_3 (2000mg/l)

実験条件：44~74 μm のパイライト粉末0.28gを用い、各々の全溶液量を10mlとした後、ウォーターバスにて加温する。

この実験の結果、②③④は10時間後に SO_4^{2-} を生じたが、①は、かすかな硫化水素臭を示しただけであり、パイライトは、通常の酸には溶けにくいことが確認された。②は、他の①③④の対照のための実験である。③④から、特に酸素が存在しない場合でも鉄イオン (Fe^{3+}) の存在によって、パイライトがたやすく酸化されることが判った。

酸性泥岩中の硫化物の電子顕微鏡による形態分析

酸性泥岩の成因等についての手がかりを得るため、走査電子顕微鏡（日本電子 JSM-T20）による形態分析を行った。

写真5～8は上麻生の酸性泥岩である。写真5では泥岩のキャビティ（空洞）中に粒状およびフランボイダル（球形や卵形となった微小結晶の集合体、ここではあたかもイチゴに相似するのでイチゴ状とする）パイライトが晶出しているのが判る。写真6～8は写真5を部分的に拡大したものである。写真6と写真7では8面体の粒状のものと、微細な粒子が集合したフランボイダル（イチゴ状）パイライトとが共存している。写真8は微細な粒子が泥岩のキャビティの壁面に晶出しているものである。

これらのパイライトは、堆積物が固結しないうちにパイライトの晶出する反応が進んだことを示している。泥岩内のキャビティはこの反応時のガスの内圧によるのではないと思われる。また、パイライト自体の生成には微生物の関与は必ずしも必要でない（後述）、写真6と写真7のような8面体の比較的大きな粒と、フランボイダルとが共存できる物理化学的な条件は興味のあるところである。写真9は奈良町の酸性泥岩である。写真6～8に見られたフランボイダル・パイライトが球形のイチゴ状であったが、このフランボイダル・パイライトはパイナップル状である。写真10は上麻生の酸性泥岩中にあった珪藻である。珪藻の存在は有機物があつたことを裏づけている。また、珪藻中にパイライトが晶出する例が散見されるので、奈良町のフランボイダル・パイライトの形状の違いは珪藻の形状の違いということも考えられる。

写真11、12は泥岩中の長石と思われる。特に写真11では表面が溶蝕されている。これはパイライトの酸化で生成された硫酸によって、長石の表面が溶かされた可能性がある。

酸性泥岩中の硫化物の化学反応実験と電子顕微鏡による確認

上麻生などの酸性泥岩は、粘土質の柔らかな岩質であつた。このため、酸性泥岩に化学反応を起こさせると岩石自身が粉々になるため、フランボイダル・パイライトの反応状態を電子顕微鏡で観察することは困難であつた。これに対して、津久井地域の酸性泥岩（小仏層の千枚岩質頁岩など）は比較的硬く、フランボイダル・パイライトを抱え込んでいる岩石が粉々にならず済むので、急激な化学反応を避ければ酸性泥岩の反応および反応後の観察実験に使えることが判った。このため津久井地域の酸性泥岩を使って、フランボイダル・パイライトの反応性を調べた。

津久井地域の酸性泥岩に過酸化水素（15%）を注ぎ、酸性泥岩を強制的に酸化させその時間経過を追った。

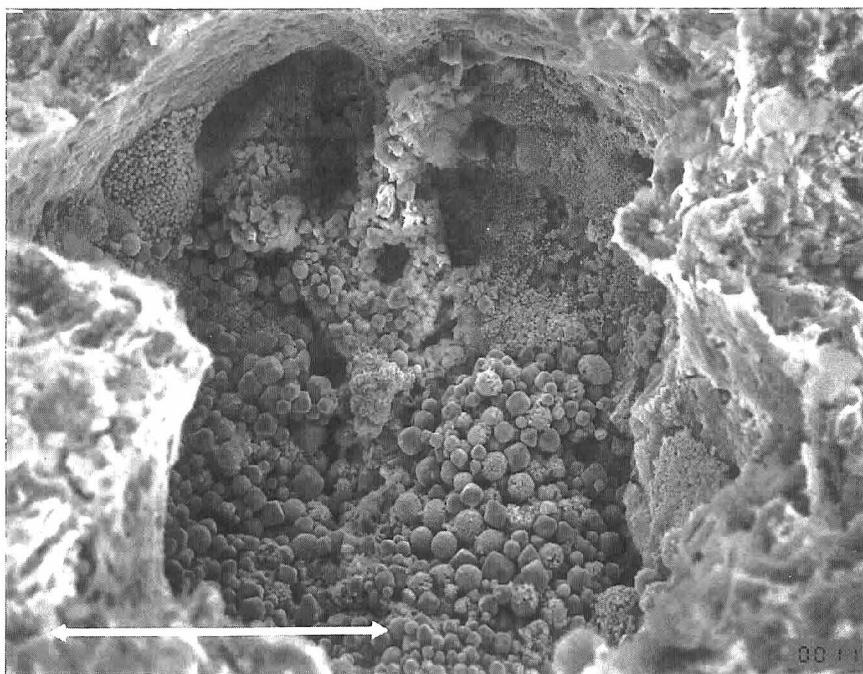


写真5 上麻生の酸性泥岩の電子顕微鏡写真1
キャビティ中に晶出した粒状およびフランボイダル・パイライト（矢印の長さが $100\mu\text{m}$ ）

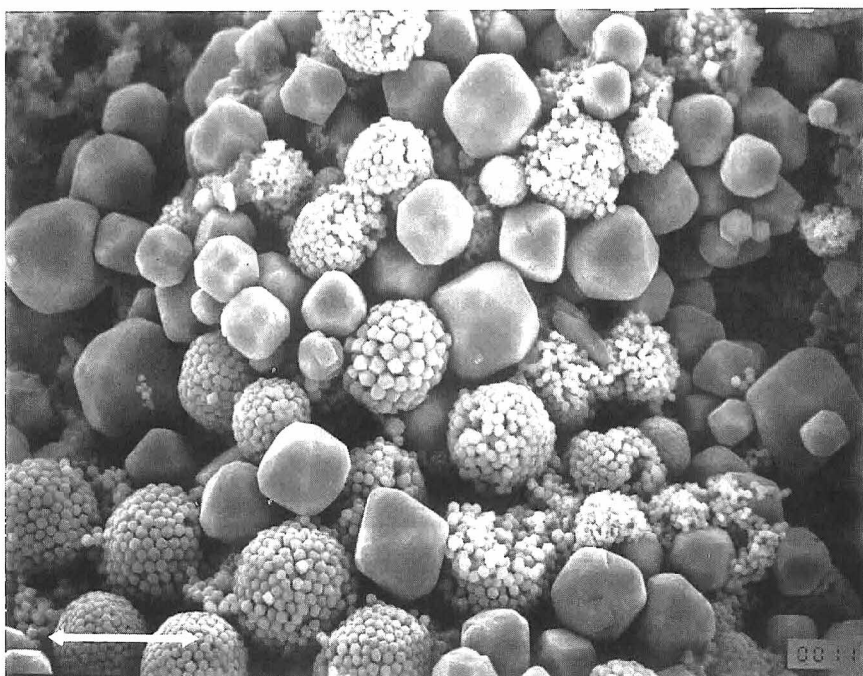


写真6 上麻生の酸性泥岩の電子顕微鏡写真2
粒状およびフランボイダル・パイライト（矢印の長さが $10\mu\text{m}$ ）

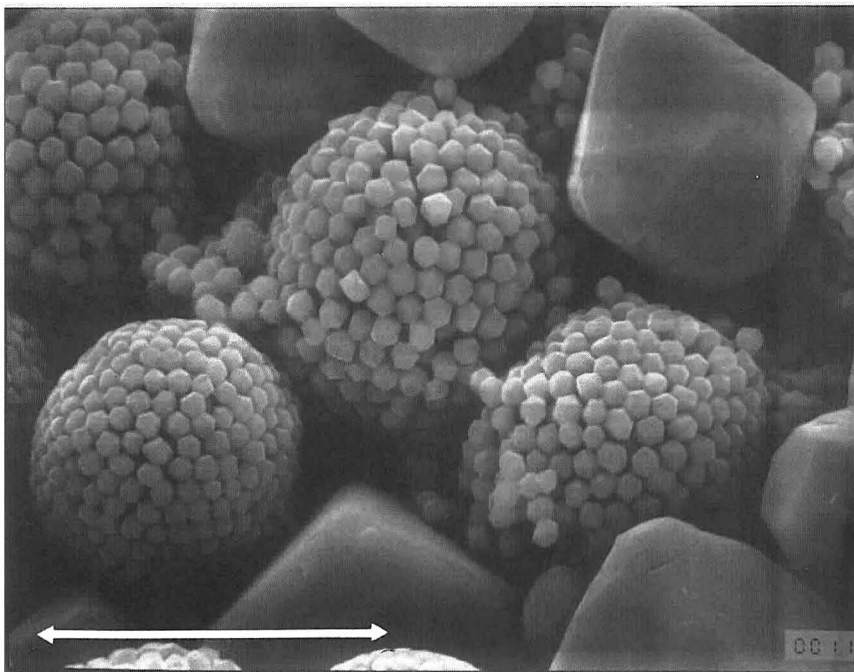


写真7 上麻生の酸性泥岩の電子顕微鏡写真3
粒状パイライトが8面体であることが判る。(矢印の長さが $10\mu\text{m}$)

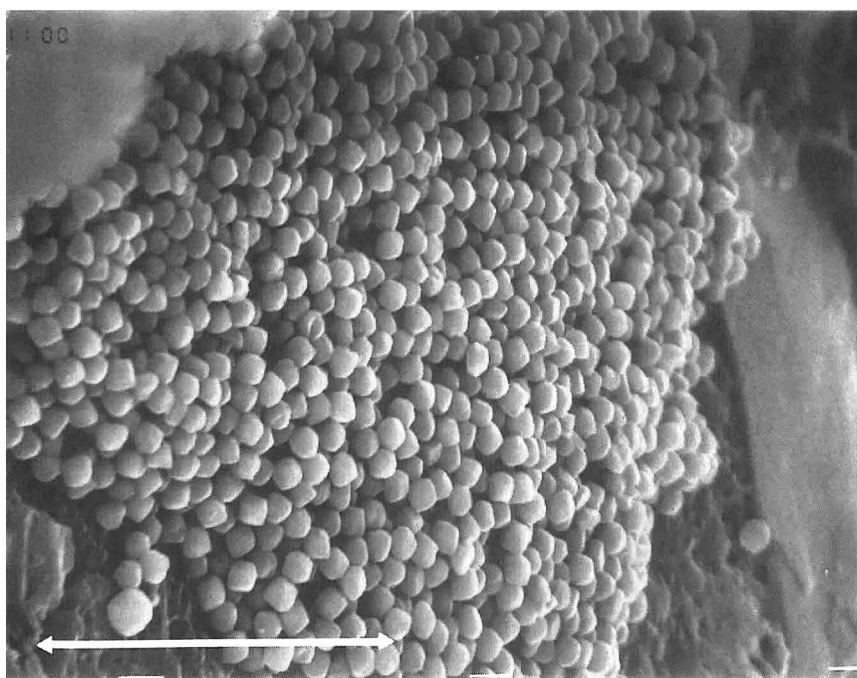


写真8 上麻生の酸性泥岩の電子顕微鏡写真4
泥岩のキャビティの壁面にならんだ粒状パイライト (矢印の長さが $10\mu\text{m}$)

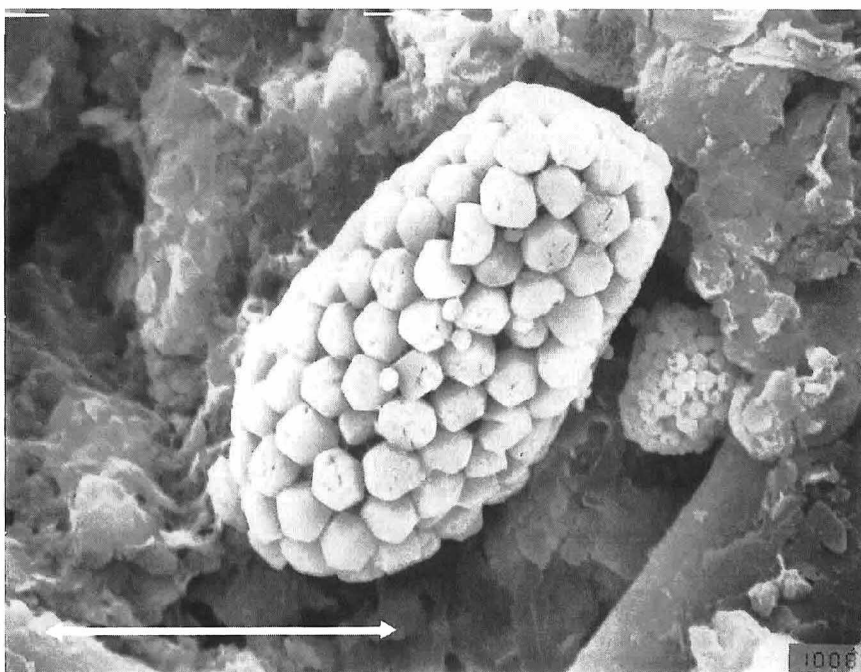


写真9 奈良町の酸性泥岩の電子顕微鏡写真
 パイナップル状のフランボイダル・パイライト（矢印の長さが $10\mu\text{m}$ ）

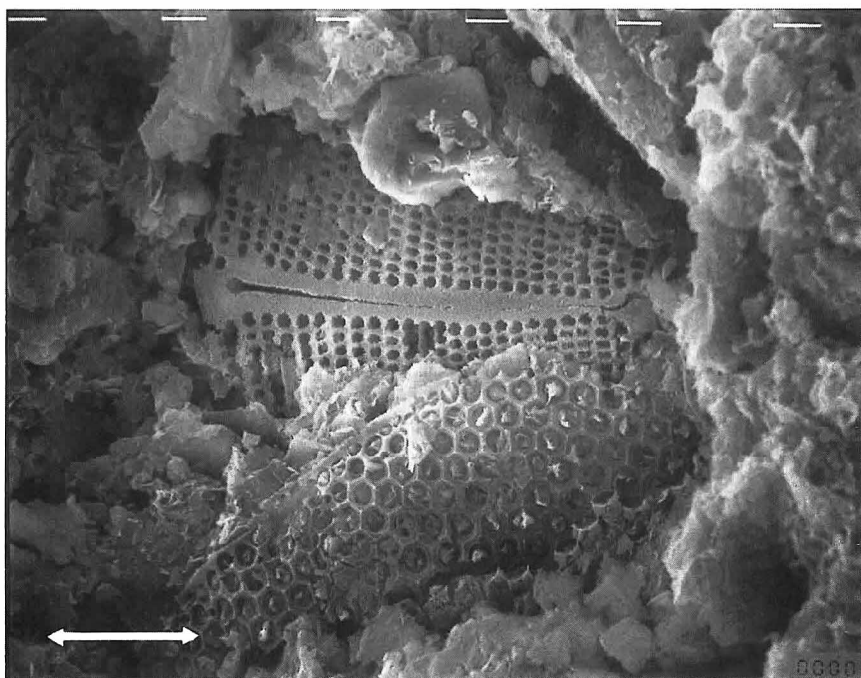


写真10 泥岩中にみられる珪藻
 上麻生の酸性泥岩の電子顕微鏡写真（矢印の長さが $10\mu\text{m}$ ）

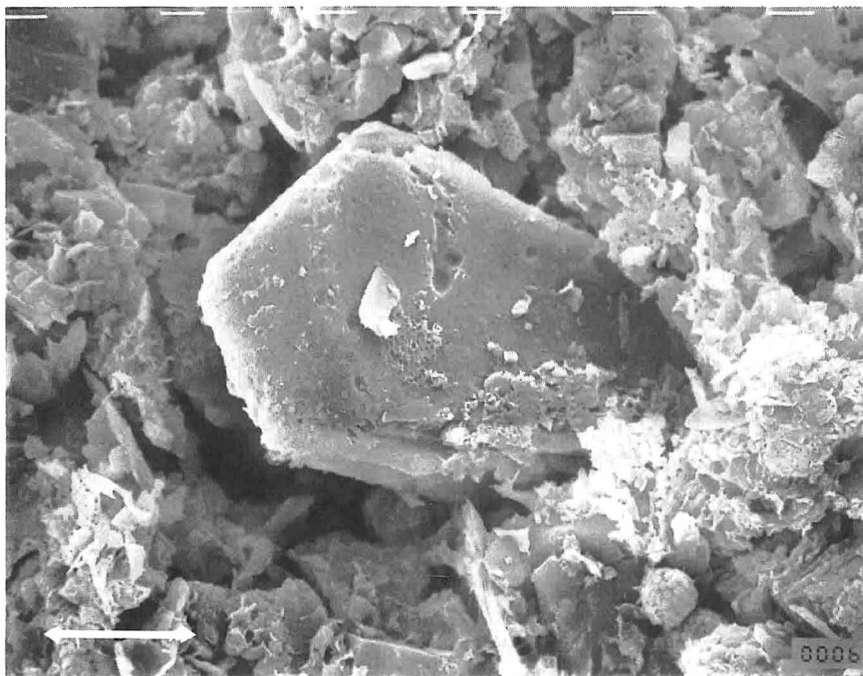


写真11 泥岩中の長石の表面が溶蝕されている上麻生の酸性泥岩の電子顕微鏡写真
(矢印の長さが $100\ \mu\text{m}$)

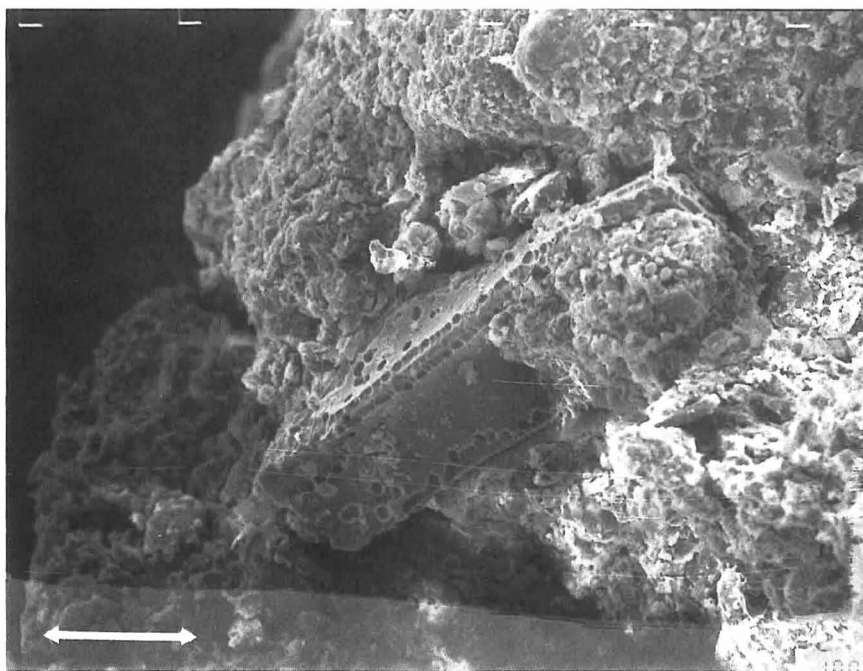


写真12 泥岩中の長石
奈良町の酸性泥岩の電子顕微鏡写真 (矢印の長さが $10\ \mu\text{m}$)

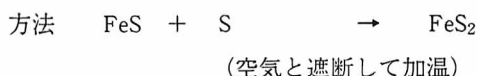
写真13は、強制的に酸化させていない、嵐山橋の酸性泥岩の電子顕微鏡写真である。イチゴ状（パイナップル状）とでも言えるようなフランボイダル・パイライトが見られる。写真14、15は、過酸化水素（15%）を注いでから15分後の様子を示している。フランボイダル・パイライトの表面がただれたように粗くなっているほか、パイライトの周囲が溶け出している。パイライトと過酸化水素が反応してできた硫酸によって周囲の岩石が溶解したものである。さらに時間が経つと（20分後）写真16のようにパイライトはバラバラになり、原型をとどめなくなった。

この実験から、上麻生の酸性泥岩で見られた長石の表面が溶蝕されている泥岩は、酸性泥岩の急速な酸化によったものであることが実験的に裏づけされた。

フランボイダル・パイライトの合成実験

酸性泥岩中の硫化物（フランボイダル・パイライト）はどのような条件でできるのかについて明らかにするため、合成実験を試みた。

方法は、硫化鉄（FeS（Ⅱ））に硫黄（S）を作用させ、合成する方法である。硫化鉄（FeS（Ⅱ））というに水を加え、約60℃で1日のうち8時間加熱し、10日を経て反応生成物を調べた。パイライトを合成する反応の要点は、以下のとおりである。



反応溶液中の未反応の硫化鉄（FeS）というを除くため、次の方法で前処理を行った。

生成物確認のための前処理

- ①二硫化炭素（CS₂）で未反応の硫黄を溶解して、除去
- ②希塩酸で未反応の硫化鉄（FeS）を加温分解して除去

前処理後、生成物の確認のために、以下の3つの方法をとった。

生成物の確認

- ①走査電顕による形態の確認
- ②X線回析による生成物の確認
- ③生成、残留物に過酸化水素水（H₂O₂）を加え、酸性泥岩特有の反応を確認

X線回析によってパイライトの存在が確認でき、走査電子顕微鏡によって酸性泥岩に特有な、フランボイダル・パイライトが生成されたことを確認できた。また、過酸化水素水による反応もパイライトの存在を裏づけていた。合成したフランボイダル・パイライトを写真17に示す。また、日立鉱山産のパイライトと今回合成したパイライトとのX線回析結果を図5に示す。

自然界では、環境が60℃にもなることはないと思われるが、比較的低温でフランボイダル・パイライトが生成されたことは重要である。硫化鉄（FeS（Ⅱ））というは、自然界では簡単に生成されるので、両者が存在して酸素のない条件がある場合にフランボイダル・パイライトは容易に生成されることが予想できる。

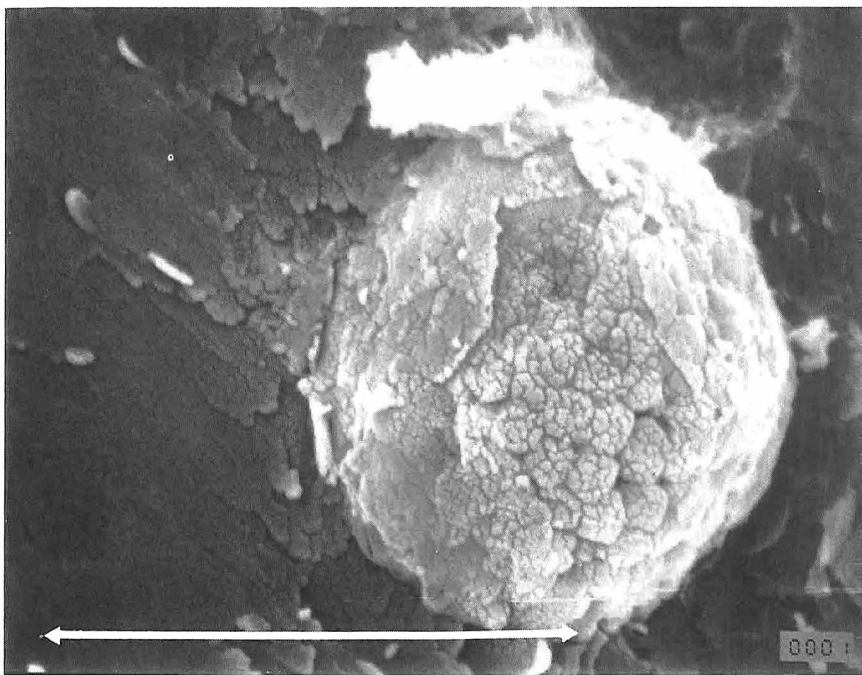


写真13 津久井（嵐山橋）の酸性泥岩の電子顕微鏡写真（矢印の長さが $10\mu\text{m}$ ）

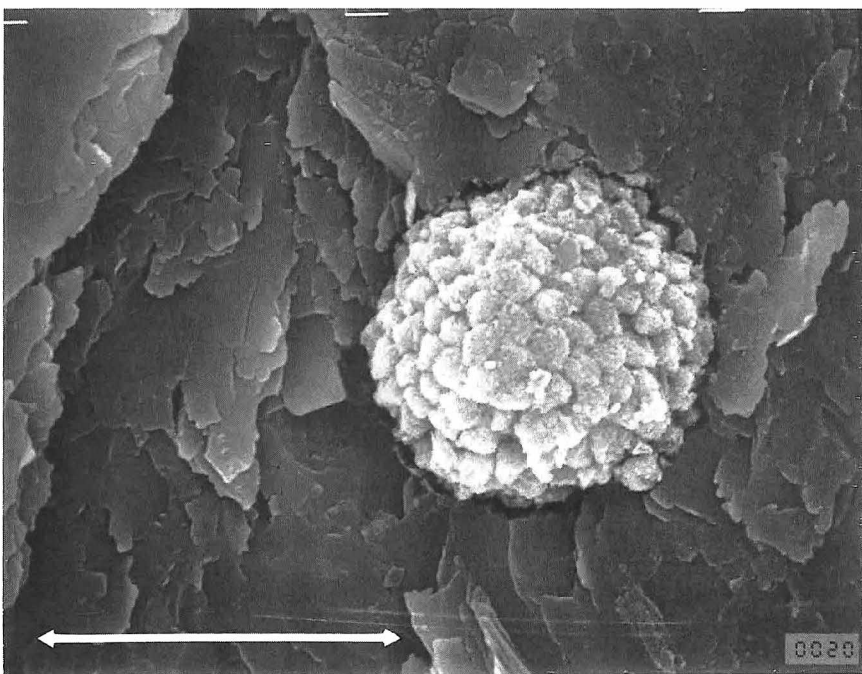


写真14 過酸化水素水（15%）によって表面が粗くなったフランボイダル・パイライト（15分後）
（矢印の長さが $10\mu\text{m}$ ）

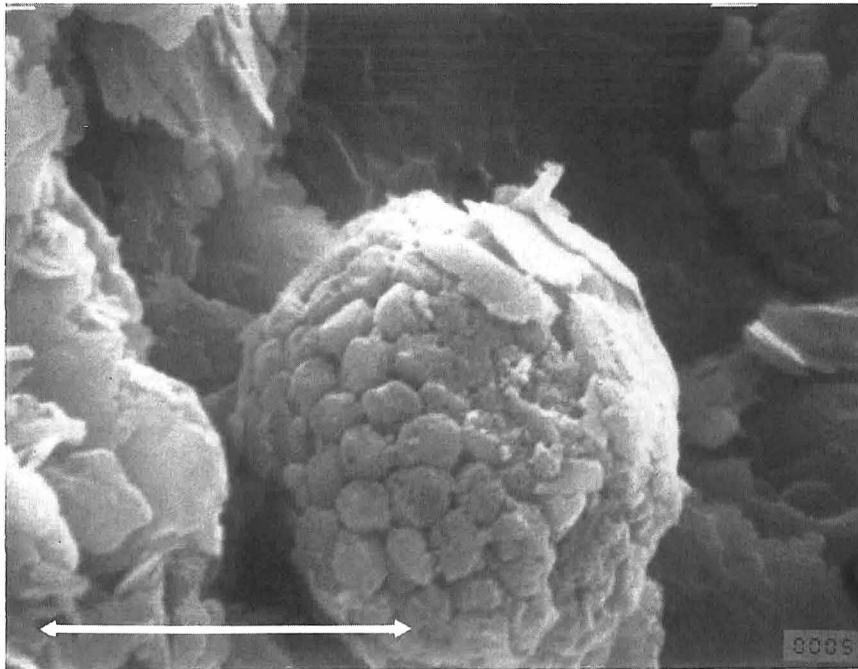


写真15 過酸化水素水（15%）によって表面の一部が脱落したフランボイダル・パイライト（15分後）
（矢印の長さが $10\mu\text{m}$ ）

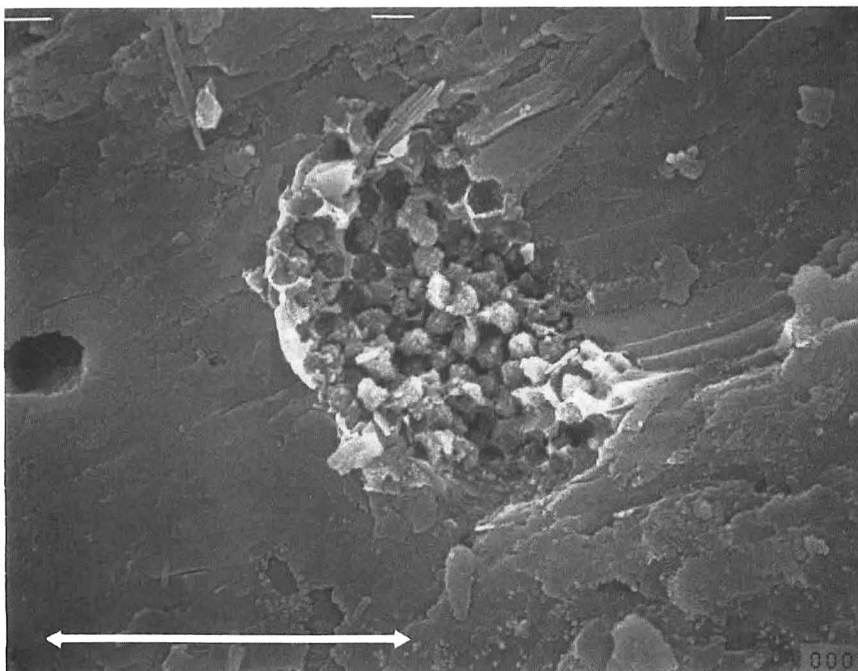


写真16 過酸化水素水（15%）によって全体が脱落したフランボイダル・パイライト（20分後）
（矢印の長さが $10\mu\text{m}$ ）

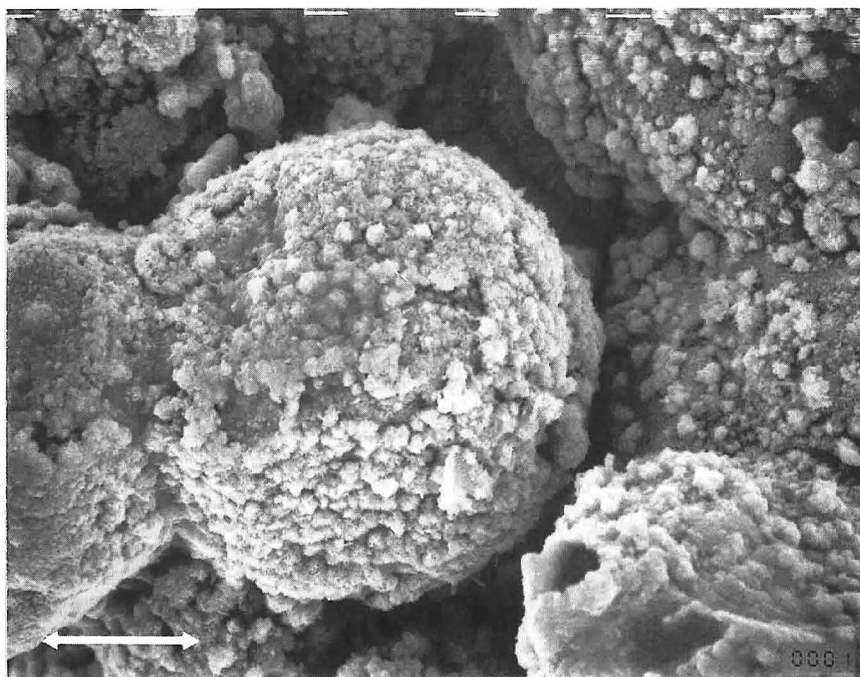


写真17 合成実験によって生成したフアンボイダル・パイライト（矢印の長さが $10\mu\text{m}$ ）

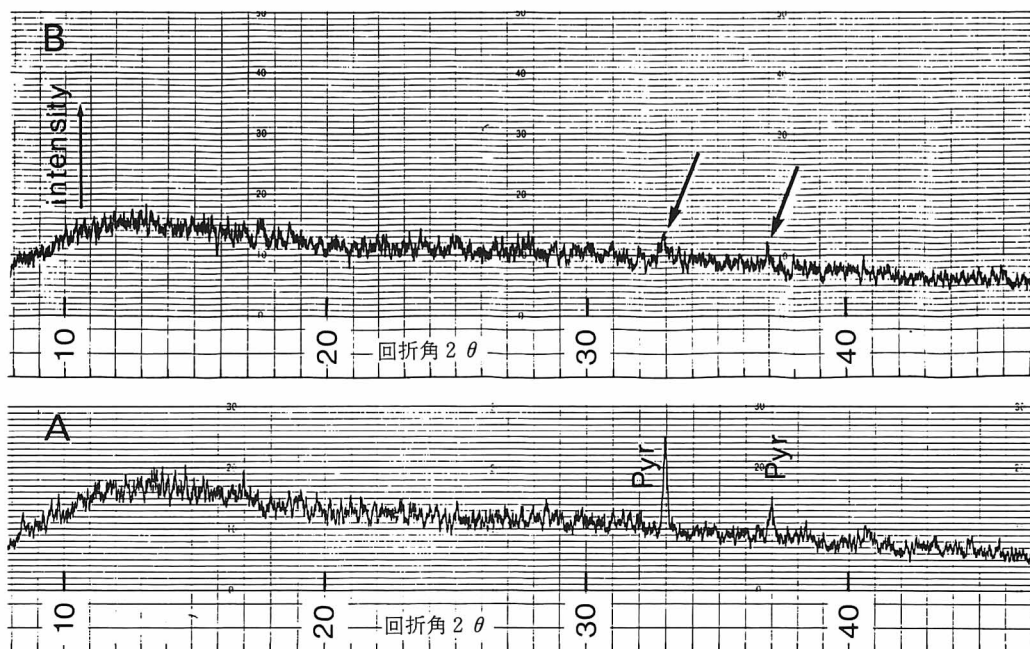


図5 合成したパイライトのX線回析結果

Aは、日立鉱山産のパイライト。Bは、合成したパイライトである。

矢印のピークによって、パイライトと確認した。

条件：CuK α , 30KV15mA, Timeconst.; 1sec, Scan.Sp.; 2/min, Full Scale; 400c/s

6 まとめ

酸性泥岩は、硫化鉱物（二硫化鉄、パイライト）が多量に含まれている堆積物であり、通常は海成の堆積物と考えられる（狛ほか、1983, 白神、1985）。神奈川県とその周辺では、多摩丘陵から横浜北部の上総層群中に存在する。また、津久井地域の小仏層群の頁岩等が酸性泥岩に該当する。

同じ地層でも酸性の度合いが違うのは、堆積時の状況や堆積後の酸化の度合などの影響があると推察される（市原、1960）。貝化石の有無や陽イオン等の存在、粒度の粗い地層が上部にあるかどうかなどによって違いがあり、風化を受けた場合には酸性を示さないことがある。

酸性泥岩中のフランボイダル・パイライト（球形や卵形となった微小結晶の集合体）と鉱物パイライトでは本質的な違いがないことを実験で示すと同時に、鉄イオン（ Fe^{3+} ）の存在でパイライトが加速度的に酸化されることも判明した。また、酸性泥岩中のフランボイダル・パイライトの電子顕微鏡による形態分析を行うとともに、パイライトの部分的な酸化で生成された硫酸によって、長石の表面が溶けた状況を確認した。この自然状態での酸化は、過酸化水素水（ H_2O_2 ）を使ったフランボイダル・パイライトの実験的酸化によって起きた形状の変化と同様であった。出発物質として、自然界で容易に見られる硫化鉄（ $\text{FeS}(\text{II})$ ）というのを使って、フランボイダル・パイライトを実験的に合成し、確認することができた。

7 謝辞

島 誠教授には研究全体のご指導を戴いた。田村正平氏（元東京大学物性研究所）には有益な議論をして戴いた。奥多摩工業(株)松永 斉氏（当時 製造課長、現 秘書室長）には、主として応用面の研究成果から有益な議論をして戴いた。坂本吉宏氏（当時 筑波大学研究員）には、現地調査をはじめ技術的な議論をして戴いた。当研究所小鷹滋郎部長は初期の組織作りと現地調査に多大な労をおかけした。特に、露頭柱状図を作成していただいた。鈴木正明主任研究員（現環境科学センター）は、酸性泥岩の化学成分の分析をして戴いた。杉山茂夫専門研究員には横浜北部の酸性泥岩の電子顕微鏡写真を撮影して戴いたほか現地調査に協力して戴いた。平野富雄所長には地球化学的な見かたをご指導戴いたほか、常に温かい激励を戴いた。大木靖衛元所長（現新潟大学積雪災害研究センター教授）には、研究手法、組織の運営などについて全面的なご指導を戴いた。この調査研究が実施できたのは、大木靖衛元所長の卓抜な着想があったからである。以上の皆様に厚く感謝いたします。

なお、この調査研究は酸性泥岩等研究調査費によった。

文 献

Berner, R.A. (1970) Sedimentary pyrite formation, Amer. Jour. Sci., Vol. 268, 1-23.

本多朔郎 (1981) 鉄パイプの腐食の原因と黒色泥岩中のフランボイダル黄鉄鉱, 秋田大学鉱地質研報告, No46, 1-5.

石坂信之, 島 誠, 坂本吉宏, 杉山茂夫, 大木靖衛 (1988) 神奈川県東部に分布する酸性泥岩の特徴について, 1988年度日本地球化学会講演要旨集, 239.

市原優子 (1960) 海成粘土層にみられる粘土鉱物の風化, 地質学雑誌, Vol. 66, 812-819.

加村崇雄 (1986) 強酸性土壌と鉄・イオウ細菌, アーバンクボタ, No25, 50-52.

川崎市地質調査研究会 (1978) 多摩丘陵・柿生泥岩層の模式地「柿生M点」の地層と貝化石, 新百合丘駅周辺特定土地区画整理事業施行地区内の地質調査報告, 1-11.

香山 勲 (1986) 北海道の水, 影書房. p58.

菊地隆男 (1984) 多摩丘陵—上総層群とその堆積環境—, アーバンクボタ, No23, 40-43.

粕 武, 鈴木尉元, 小玉喜三郎 (1983) 房総半島における上総層群泥質岩中の硫黄、炭素、塩素、鉄の形態、組成と堆積環境, 地調月報, Vol. 34, 191-206.

岡 重文, 菊池隆男, 桂島 茂 (1984) 東京西南部地域の地質, 地域地質研究報告 (5万分の1図幅), 地質調査所.

島 誠, 石坂信之, 坂本吉宏, 大木靖衛 (1988) 酸性泥岩の地球化学的検討について, 1988年度日本地球化学会講演要旨集, 240.

白神 宏 (1985) FeS_2 含有量からみた広島平野沖積層の堆積構造, 地理学評論, Vol. 58, 631-644.

高谷精二 (1981) 宮崎市近郊家屋の東石崩壊の実態(1), 南九州大学園芸学部研究報告, No12, 31-39.

高谷精二 (1983) 東石崩壊の発生した地域にみられる塩類集積現象について, 土と基礎, No1351, 101-104.