

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

矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫・藤田隆之
(信州大学繊維学部精密素材工学科)

はじめに

最近の工場並びに住宅用地への大規模な土地に対する需要の増加に伴い、重土木技術の進歩が軟質堆積層地帯の土地造成を可能にしている。それに伴い地下埋設物が益々増加しているにも拘らず、これら構造物の腐食破壊に対するアセスメントは殆ど行われていないのが現状である。上田地方の海成堆積層地帯の造成地において、埋設配管の激しい腐食並びに造成廃土の農業用土への転用による不作などが発生したことから開発促進と安全性の両面において、その原因の早期解明が渴望されている¹⁾。

著者らは、これらの原因を解明するために、海成堆積層の表面地質作用との関連から基礎的研究を行っている²⁻⁸⁾。この調査研究の過程で、上田市富士山の鴻之巣と富士山東塩田林間工業団地の露頭及び埴科郡坂城町南条太郎山林道の露頭において特徴的な淡黄色鉱物を発見した。本報告では、当鉱物の性状と産出状態並びにその成因などについて考察した結果を報告する。

産出地点並びに自然環境の概要^{9,10)}

本鉱物の産出地点は、Fig. 1に示したように ①上田市富士山鴻之巣、②富士山東塩田林間工業団地の第一工区並びに第二工区の露頭、③埴科郡坂城町南条太郎山林道最奥の4露頭である。この地域は、地質的には糸魚川-静岡構造線の東側に当るいわゆる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層である。この堆積層は泥岩、砂岩、礫岩などの互層であり、厚さは場所によって異なる複雑な層序である。この地層は富士山地域が青木層に、また、南条地域は内村層に属している。

富士山地域の地形は、堆積層が隆起・侵食を受け、丘陵性の小高い山地を形成している。一方、南条地域は太郎山の急峻な山麓傾斜地である。

材料並びに方法

淡黄色鉱物並びにその鉱物含有土は先に示した4露頭から採取した。また、淡黄色鉱

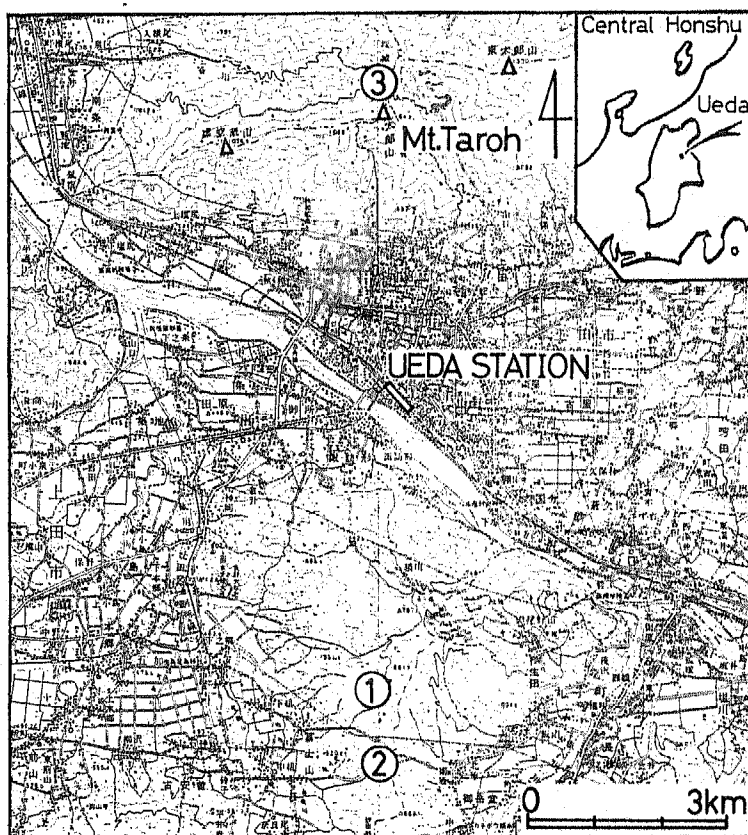


Fig. 1 The sampling sites are indicated by symbols, ① Kohnosu, ② Fujiyama, ③ Minamijyo, in map (using the topographical maps of "Ueda" and "Sakaki" of 1:50000 scale published by Geographical Survey Institute of Japan).

物は注意深く収集し、その同定・分析にはそのままのものを、供試した。鉍物の結晶構造はX線回折パターンにより同定した。また、その鉍物の一部のものは、X線マイクロアナライザ (EPMA)、走査電子顕微鏡 (SEM) 並びに光学顕微鏡などを用いてその鉍物の化学元素組成、形状並びに色調などから確認した。

鉍物含有土の pH は、鉍物含有土10gに 25ml の H_2O を加え、1時間振盪し、ガラス電極法により測定した¹¹⁾。

結果と考察

Fig. 2 は、鴻之巣、第一工区並びに南条の露頭に見出された鉍物のX線回折パターンを示したものである。対比標本としては群馬県吾妻郡六合村産のジャロサイトを用了。

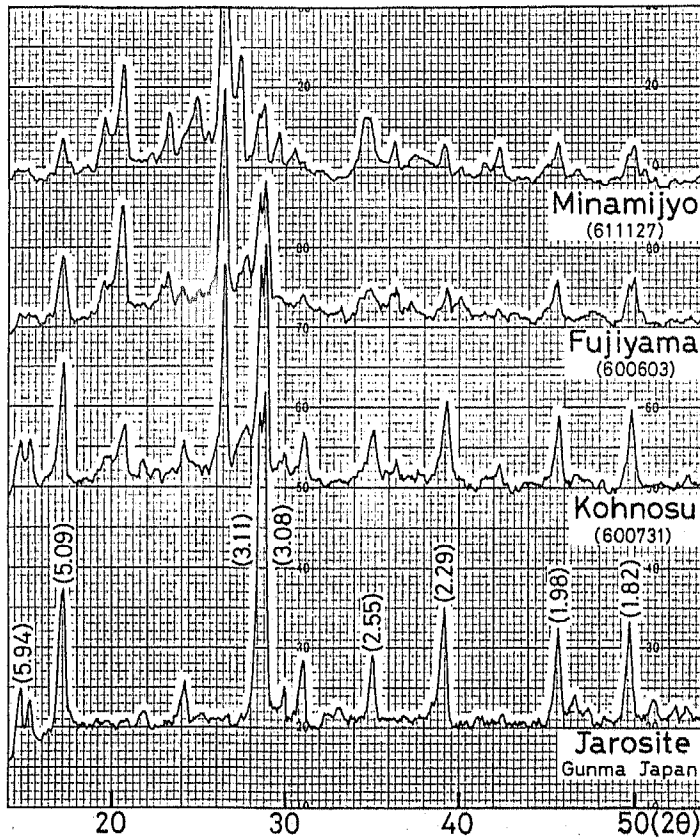


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of jarosite.

そのピークパターンをみると、ジャロサイトのピーク特性¹²⁾である 5.94Å, 5.09Å, 3.11Å, 3.08Å, 2.55Å, 2.29Å, 1.98Å, 1.82Å のそれぞれが一致している。従って、当鉱物はジャロサイトと同定した。

第二工区に見出した淡黄色鉱物の光学顕微鏡写真を Plate I-1 に示した。この鉱物の色調はマンセル表色法では 2.5Y8/8 であり、この淡黄色はジャロサイトの特徴的な色調¹³⁾である。また、この鉱物の外部形態は特徴的な球状である。この球状鉱物の SEM 写真を Plate I-2 並びに Plate I-3 に示した。この球状鉱物はその内部が微小鉱物の集合組織であることが観察された。従って、この鉱物はその組織形態からフランボイド¹⁴⁾であることが示唆された。次に、この鉱物の化学元素組成を明らかにするために EPMA 法によって点分析を行った。その結果を Fig. 3 に示した。そのピークパターンをみると当鉱物には鉄並びに硫黄以外にカリウムのピークが認められた。このことは、本地域において今までに明らかにされているフランボイド^{7,15)}であるフランボイダルパイライト並びにフランボイダル武石と対比して化学元素組成に顕著な違いがあり、鉄並びに硫黄に加えてカリウムが主要成分であることが認められた。そこでこの主要成

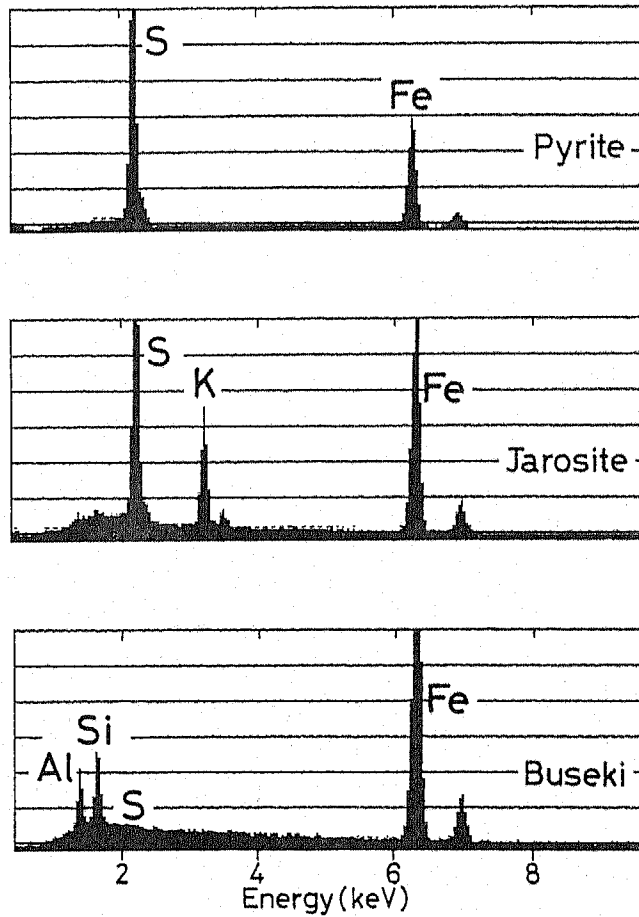


Fig. 3 Characteristic X-ray spectrum of framboids by the EPMA.

分である鉄、硫黄およびカリウムについて原子数濃度を EPMA 法によって調べ、その分析結果をジャロサイト鉱物 $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の計算値と対比して Table 1 に示した。これらの測定値をみると、カリウムの値は大差ないが、鉄の値は計算値よりかなり低い値であり、逆に硫黄はかなり高い値になる傾向が認められた。このような違いを示したのは、この試料鉱物が精製されたものでなく、また、硫酸酸性下にあることを考慮すれば、硫黄含量が大きくなるためにその分含量の高い鉄含量の値に大きく影響したためと考えられる。これらの元素組成から当鉱物はジャロサイトであることが示唆された。以上の結果から、当鉱物はフランボイダルジャロサイトであることが確認された。

Plate I-4 は鴻之巣の露頭を示したものである。この露頭の層位は、最上層が砂礫土層で、この層の下部に暗赤褐色の鉄盤層があり、その下に明黄褐色の砂質土層がある。

Table 1. Atomic concentration of framboidal jarosite

Atomic concentration' (%)									
Sample	A			B			C		
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
S	49.0	55.3	50.0	47.8	46.3	49.7	48.0	47.8	57.7
K	17.0	19.4	19.1	18.9	15.7	17.9	17.5	18.3	20.5
Fe	34.0	25.3	30.9	33.3	38.0	32.4	34.5	33.9	21.8

Component	Average value	Theoretical value
S	50.2	33.3
K	18.2	16.7
Fe	31.6	50.0

次には、明青灰色の砂質泥土層がある。さらに、灰黄色の砂質土層があり、その下に第6層に当たる淡黄色層がある。この6層の写真を Plate I-5 に示した。この層の淡黄色物質は露出面に析出した物質であることが認められる。この層に続いて明黄褐色の砂質土層があるが、これらの層は何れも整合に重なっている。Plate I-6 は、第6層の掘削土塊を示したものである。この層の表面と割れ目の部分には淡黄色物質が膜状に生成している。この色調はマンセル表色法では 2.5Y7/8 である。この淡黄色物質は Fig. 2 に既に示したX線回折パターンからジャロサイトであると同定された。また、部分的には暗赤褐色化しているものがある。この土塊の新鮮な断面に見られるように、本来この第6層は明青灰色の砂質泥土層で、この層にはパイライトが含有されている⁶⁾。また、Table 2 に示したようにこの表面土層の pH 値は 2.9 と強酸性である。

Table 2. The pH of jarosite-bearing soil

Sample	pH value	
Kohnosu	2.9	
Fujiyama, 1st construction	3.8	7.2*
Fujiyama, 2nd construction	2.9	
Minamijyo	2.9	

* Fresh soil

パイライトの酸化によるジャロサイトの生成について、古くはパイライト飾り石の表面風化のもの¹⁶⁾、また火成岩からのもの¹⁷⁾あるいは本地域の様な第三紀の砂質土や泥質土からのもの¹⁸⁾、さらには、硫化物を含む土壌からのもの^{19,20)}など多くの研究がある。当ジャロサイトは土層表面の酸化領域にあるパイライトが酸化をうけて硫酸と Fe^{3+} が生じ、これが強酸性下で部分的加水分解をうけて塩基性硫酸鉄を生成する。さらに、過剰硫

酸は堆積土層中のカリウム成分に作用して K^+ が生成し、これらのジャロサイト成分をもつ土層溶液が酸化領域を移動して土層面にジャロサイトを析出したものと考えられる。

実験室において、ジャロサイトは pH 値が 4.0 以上になると不安定であり、 K^+ や SO_4^{2-} を遊離して酸化鉄に加水分解することが報告されている²¹⁾。土層の H_2O 抽出 pH 値は 2.9 であるが、土層溶液そのものの pH は当然これよりも低い値である。これらのことから、土層面に生成したジャロサイトはこのような硫酸酸性下にあるため安定に保持されている。しかし、部分的に暗褐色域が観察されるのは、ジャロサイト周辺において土壌溶液の天水による希釈作用によって酸性度並びにカリウムなどのイオン濃度が低下すると、ジャロサイトからこれらの成分が溶脱して褐鉄鉱を生成するものと考えられる。以上のことから、このジャロサイトはパイライトの酸化生成物であるジャロサイト成分並びに硫酸が酸化領域を移動して土層面にジャロサイトを析出したものであり、また、その移動した距離は酸化層の厚さなどから余り長いものでなく、このジャロサイトは硫酸による低い pH によって保持されていることが示唆される。

Plate II-1 は第一工区の掘削露頭を示したものである。この下方部の青灰色の軟質泥土層にはフランボイダルパイライトや自形パイライトが分布している⁸⁾。この新鮮な泥土塊を数ヶ月間実験室に放置したものを Plate II-2 に示した。この土塊は、実験室に放置された間に酸化され、色調が黄褐色化されるとともに、その表面に淡黄色物質が析出したものである。この淡黄色物質は、既に Fig. 2 に示したように X 線回折パターンからジャロサイトと同定されている。この鉱物含有土の pH 値は Table 2 に示したように、新鮮なものでは 7.2 であるが、放置されて酸化状態になったものは 3.8 である。この強酸性のためにジャロサイトは安定に保持されていると考えられる。また、当ジャロサイトはこの生成過程からパイライトの酸化生成物であることが示唆された。パイライトからのジャロサイト生成の期間については数週間で生成したとする報告がある²¹⁾。

Plate II-3 は第二工区の掘削露頭を示したものである。この断面は砂土層と泥土層との互層であり、走向は北から 65° 西で、傾斜は北東に 20° 下がりである。これらの層は整合に重なっている。第 1 層は砂土層であり、第 2 層は泥土層である。この泥土層は地表域と下層域では色調が異なり、青灰色の下層土はフランボイド及び自形のパイライトが分布している。これに対して地表域の泥土層は、Plate II-4 に示す様に土層の割れ目が天水の下降作用で酸化を受けそこが黄褐色の酸化域になっている。この部分にはフランボイダルパイライト後の仮晶鉱物であるフランボイダル武石⁷⁾が分布している。しかし、それ以外の部分は色調が明灰青色であり、この部分には淡黄色のフランボイド鉱物が分布している。この鉱物は先述した様に、その理化学特性からジャロサイトであることを確認している。また、このジャロサイト含有土の pH 値は 2.9 であり、ジャロサイトにとっては安定な酸度である。パイライト後の仮晶鉱物としてのジャロサイトの産出の報告があるが²²⁾、この土層におけるフランボイド鉱物の産出状態をみると、酸化を受けていない青灰色の還元領域にはフランボイダルパイライトが、また、酸化を受けた黄褐色の酸化領域にはフランボイダル武石がそれぞれ分布している。この還元領域と酸化領域の間に明灰青色土層があるが、この土層は還元域から酸化域への漸移層であり、この土層にフランボイダルジャロサイトが分布している。この様な産出状態を考慮すれば、

これらのフランボイド鉱物はフランボイダルパイライトからフランボイダルジャロサイトへ、さらに、フランボイダル武石へと構成成分が交換され、これらのフランボイド鉱物は変質仮晶関係にあると考えられる。

Plate II-5 は、南条の露頭を示したものである。この露頭には、黒色泥土層に軟質である砂質泥土層が挟在し、何れも整合に重なっている。この挟在層に淡黄色 (2.5Y7/8) の物質が分布している。巨視的にみると全域的に認められるが、その分布は必ずしも均一ではない。この淡黄色物質は砂質泥土の土塊の表面や割れ目にまぶした様になっているものあるいは土塊を割った面に 1mm 以下の小斑紋として認められる。さらに、この様な分布状況は露出面だけでなく内部迄認められた。しかし、赤褐色の酸化鉄の斑紋は余り見あたらない。

この層を挟む黒色泥土層にはフランボイダルパイライトや微小自形パイライトがかなり分布しているが、この層にはパイライトの分布は殆どみられない。しかし、Table 2 に示したように、pH 値が 2.9 と酸性である。従って、この層内のジャロサイトは安定であり、加水分解を受け難く、このことが酸化鉄の赤褐色斑紋の生成を少なくしているものと考えられる。また、本地域の海成堆積層にはパイライトが殆ど分布するが、この層が比較的軟らかい砂質泥土であるために、パイライトは容易に酸化し、この層が強酸性化していると考えられる。従って、ジャロサイトはパイライトの酸化生成物であることが示唆される。

この様なパイライトを含有する土層においては、しばしば淡黄色物質であるジャロサイトが膜状あるいは筋状に生成することは古くから知られ、その状況が猫の排泄物に似ていることからこの土壌を cat clay^{23, 24)} と呼び、この淡黄色物質は酸性硫酸塩土壌の指標物質にされていたが、本地域においても同様に一つの指標物質になり得ると思われる。

摘 要

最近の土地造成は重土木機械で施工するので軟質堆積層地帯の傾斜地や丘陵地における土地開発を可能にしている。しかしながら、その様な造成地である海成堆積層地帯の上田地方において埋設物の腐食破壊が発生し、この原因を究明するために、海成堆積層の表面地質作用の関連から基礎的研究を行っている。

著者らは、この研究調査の過程で、上田市富士山鴻之巣、上田市富士山東塩田林間工業団地第一工区並びに第二工区の露頭並びに坂城町南条太郎山林道最奥堀割露頭において淡黄色鉱物を見出し、その性状並びに産出状態を調べ、次の事柄を知り得た。

- 1) 本鉱物は、X線回折パターンからジャロサイトと同定した。
- 2) 第二工区から産出した淡黄色フランボイド鉱物は組織形態、色調、化学元素組成、鉱物含有土 pH 並びに当鉱物以外のフランボイド鉱物の産出状態からフランボイダルパイライト後の仮晶鉱物であるフランボイダルジャロサイトと確認した。
- 3) 本地域におけるジャロサイトの生成にはパイライトを含む堆積層の酸化を受けた低い pH 値の領域において、パイライトそのものの成分交換過程で生成したもののあるい

はジャロサイトを生成する成分が短い距離移動した処で土壤溶液から析出するものがあることを明らかにした。また、これらの条件がパイライトを含む堆積層の露頭においてジャロサイトの生成をもたらしているものと考えられる。

おわりに、従来の鉱物探査は、鉱物資源の面からのものが殆どであるが、本研究ではこれとは異なる環境アセスメントの面から進めているものである。パイライト並びにその風化鉱物は埋設物の金属やコンクリートの腐食破壊などの弊害防止のための基礎資料を提示することが可能になり、本研究の応用的意義は大きい。

謝 辞

この研究を進めるに当り御指導頂いた九州大学農学部長和田光史教授並びにフランボイド鉱物について御助言を頂いた東北大学理学部砂川一郎教授の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 長野大学, 尾島建築事務所, 私信 (1984)
- 2) 矢彦沢清允・荒井智彦・坂本真司・上野満夫: 日本安全工学協会, 第14回安全工学シンポジウム講演予稿集, 11-13 (1984)
- 3) 矢彦沢清允・荒井智彦: 長野経済論集, 第24号, 67-79 (1985)
- 4) 矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫・坂本真司: 日本安全工学協会, 第15回安全工学シンポジウム講演予稿集, 72-75 (1985)
- 5) 矢彦沢清允・上野満夫・中田利裕・高木真二・荒井智彦: Journal of the Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, No.94, Ser. C, Chemistry, No.13, pp.1-19, Dec, (1985)
- 6) Yahikozawa, K. and Arai, T.: Nagano Keizai Ronshu, No.25, 43-59 (1986)
- 7) 矢彦沢清允・荒井智彦: 長野経済論集, 第26号, 71-87 (1987)
- 8) 矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫・中田利裕: Journal of the Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, No.99, Ser. C, Chemistry, No.14, pp.13-25, Dec, (1986)
- 9) 本間不二夫: 信濃中部地質誌, 古今書院, 259-268, (1931)
- 10) 上田小泉誌刊行会: 上田小泉誌第4巻自然篇, 小泉上田教育会, 61-252, (1963)
- 11) 土壤養分測定法委員会篇: 土壤養分分析法, 29-32, 養賢堂, (1975)
- 12) ASTM: Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File, 201 (1968) ASTM Pub.
- 13) 久間一剛: 熱帯, 特に東南アジアにおける低湿地土壌の分布と特性, 田中 明編, 酸性土壌とその農業利用—特に熱帯における現状と将来, 101-142, 博友社 (1984)
- 14) Rickard, D. T.: Lithos, 3, 269-293 (1970)
- 15) 矢彦沢清允・上野満夫・坂本真司・荒井智彦: 日本地質学会第92年学術大会講演要旨集, No.374, 424 (1985)

- 16) Pough, F.H. : Am. Mineral, **26**, 562-564 (1914)
- 17) Hutaton, C.O. and Brown, O.E. : Am. Mineral, **35**, 556-561 (1950)
- 18) Briggs, L.I. : Am. Mineral, **36**, 902-906 (1952)
- 19) Starkey, R.L. : Soil Sci., **101**, 297-307 (1966)
- 20) Bloomfield, C. : J. Soil Sci., **23**, 1-16 (1972)
- 21) Warshaw, C.M. : Am. Mineral, **41**, 288-296 (1956)
- 22) Furbish, W.J. : Am. Mineral, **48**, 703-706 (1963)
- 23) Zuur, A.J. : Soil Sci., **74**, 75-89 (1952)
- 24) Pons, L.J. : Outline of the genesis, characteristics, classification, and improvement of acid sulphate soils, edited by Dost, H. T. ; Proceedings of the international symposium on acid sulphate soils, Vol. 1, 1-27, ILRI Publ. (1973)

Summary

On the Jarosite from the Tertiary Marine Sediments in the Ueda District, Nagano Prefecture, Central Japan, and its Origin

Kiyochika YAHIKOZAWA, Tomohiko ARAI, Mitsuo UENO
and Takayuki FUJITA

Faculty of Textile Sci. and Tech., Shinshu Univ., Ueda, Japan.

(Received September 10, 1987)

In modern land development, various heavily equipped machines are used so that improvement of hills and slopes of sedimentary formations has become feasible for factories and dwellings. However, serious underground corrosion of buried pipes occurs at the site of Shioda land development which is the marine sedimentary formation of southeastern Ueda city, Nagano prefecture, Central Japan. In order to bring light on the cause of the underground corrosion, the investigation has been made on its relationship with the ground surface geology action on marine sedimentary formation.

During the field survey, the authors found the pale yellow mineral from the outcrops at Kohnosu, at the sites of the so-called Fujiyama's construction part of Ueda district and at the forest road of Minamijyo part of Sakaki town. The mineral has been observed from view points of occurrence mode and morphological features its origin is discussed.

The results are as follows :

- 1) Pale yellow mineral has been identified as jarosite by comparison of its X-ray diffraction patterns with that of analogous mineral.
- 2) Some specimens of the pale yellow mineral have been identified as framboidal jarosite formed after framboidal pyrite via pseudomorphic relationship. This has been confirmed by the fact that they show the yellowish colour tone and the chemical composition of jarosite but their texture and occurrence mode are of framboidal pyrite or framboidal limonite.
- 3) The present study suggests that jarosite can be formed naturally in the oxidation zone of pyrite-bearing deposit with a low pH value as a result of the in-site replacement of pyrite or as precipitation from solution at short distances from the derivation of the jarosite components. It is proposed that these conditions would also hold in the formation of jarosite from pyrite-bearing sediments at the outcrop.

Plate I

- 1 : Microphotograph of pale yellowish mineral from the second construction part of Fujiyama.
- 2 : Scanning electron microphotograph of pale yellowish mineral shown in Plate I-1.
- 3 : Framboid A shown in Plate I-2.
- 4 : Outcrop at Kohnosu.
- 5 : Area B shown in Plate I-4.
- 6 : Clods from the bed shown in Plate I-5.

Plate II

- 1 : Outcrop at the first construction part of Fujiyama.
- 2 : Oxidized clods from the lower bed shown in Plate II-1.
- 3 : Outcrop at the second construction part of Fujiyama.
- 4 : Area A shown in Plate II-3.
- 5 : Outcrop at Minamijyo.

Plate I

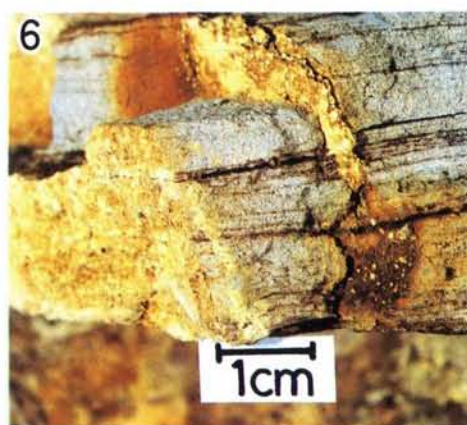
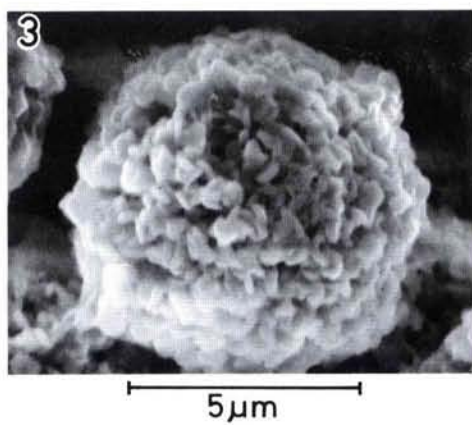
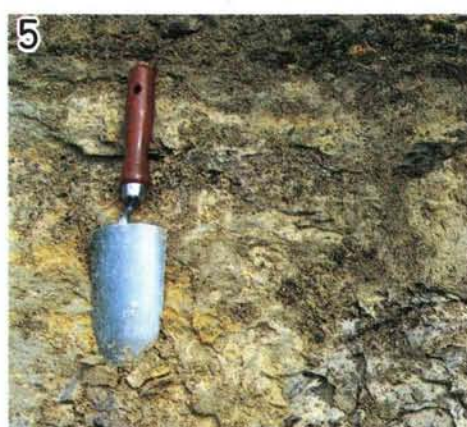
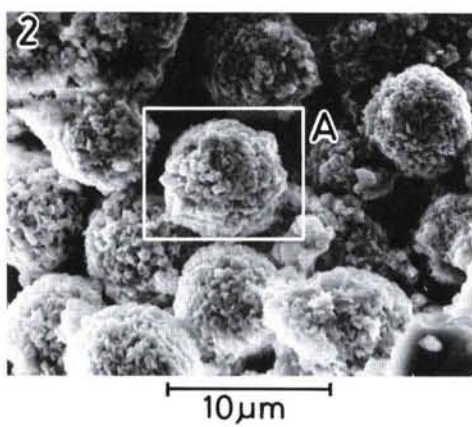
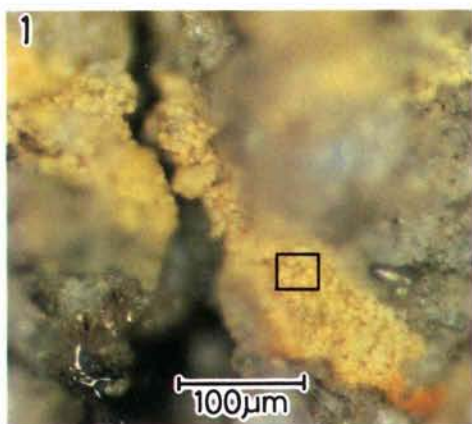


Plate II

