

上田市黄金沢川の酸性源について

矢彦沢清允・山本満寿夫*・荒井智彦・上野満夫

信州大学繊維学部精密素材工学科

* 信州大学繊維学部応用生物科学科

はじめに

最近のテクノポリス計画の進展とともに、この具現化には良質な住宅・工業用地や用水などの良好な環境が必要である^{1,2)}。そのためには秩序ある企画が重要であり、十分なる環境アセスメントを行なわなければならない。しかしながら、このアセスメントには地域の土地(=表層堆積物)に関係するいくつかの基礎的情報が必要である。これらの情報即ち関連因子には気候、地形、地質、土壌、植生、河川水、地下水などがあり、これらの因子は場所によっても個々にも又、組合せによっても変化する。従って、土地の特性はこれらの因子の複雑な相互作用の結果に基づくものである。しかも総ての条件下で、総ての因子が開発目的に同じ力量で作用するものでもない。この事が環境アセスメントを難しくし、アセスメントを主観的なものにする潜在性を秘めている³⁾。さらに、情報不足があれば、この傾向は一層深刻なものとなり、災害並びに環境破壊、汚染などを惹起することになる^{1,4,5)}。

このようなことから、地域開発のための環境アセスメントの必要性が唱えられているが、上小地域においても河川の汚濁⁶⁾、重金属類による河川並びに農耕地の汚染⁷⁾、河川の遊水地への宅地開発による家屋の浸水^{8,9)}、井戸水の汚染¹⁰⁾、やその水質の不良^{11,12)}、開発廃土の農業用土への転用による不作¹³⁾、配管やコンクリート腐食への弊害¹⁴⁻¹⁷⁾等々地域開発に伴ういくつかの問題点が指摘されている。

著者らは、秩序ある地域開発を促進するための環境アセスメント資料をうるために、先述の関連因子と表層堆積物の表面地質作用との関連から基礎的研究を進めている^{18-27,25)}。

この調査研究の過程で、上田市北方黄金沢川の酸性源になっている硫黄化合物、特に黄鉄鉱について、今迄知られている火成起源のものとは全く異なる海成起源のものを、その流域に発見した。

この報告では、新たに発見した黄鉄鉱の性状、産出状態と地層、特に頁岩の化学組成などから酸性水質との関連について検討した結果を報告する。

調査地域並びに周辺の地形・地質の概要

黄金沢川は水源を上田市北方にある太郎山(1164.3 m)の北裏側にある黄金沢に発し、その東に連なる東太郎山(1300.7 m)との間の沢沿いに南に流れ、山麓に扇状地を形成しており、上田市新

田地区において洗馬方面の山麓からの矢出沢川に合流し、常磐城を経て千曲川に流入する長さ約5 kmの川である。

本地域は、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、第三紀の海成層に海底火山活動で太郎山が形成されている。従って太郎山は緑色凝灰岩と頁岩よりなり、これを南北に胴切って流れる黄金沢川沿いの露頭に地質構造をみることができる。地層は内村層上部と下部に²⁸⁾、その後、上部を横尾層と太郎山層、下部を大峯山層²⁹⁾とに層序区分されている。太郎山層および大峯山層を構成している緑色凝灰岩や頁岩には、これを貫くひん岩、安山岩などの火成岩があり、これらの岩脈中には硫化鉱物の鉱脈がある^{30,31)}。この硫化鉱物には、黄銅鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱などがあり、その埋蔵は古くから知られ、採掘されたこともあり³²⁾、現在もその廃坑がある。これらの金属硫化鉱物は火成起源の熱水作用下で生成したとされている^{33,31)}。このような硫化鉱物、特に黄鉄鉱は風化をうけて容易に硫酸を生成するので³⁴⁾、黄金沢川は酸性化している^{11,26)}。

試料と実験方法

採水は、水源から花古家橋まで6地点で行った(Fig. 1)。水質の測定項目は無機酸性水として重要であるpH、酸度、電導度、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、Al、Feなどについて行った^{35,36)}。

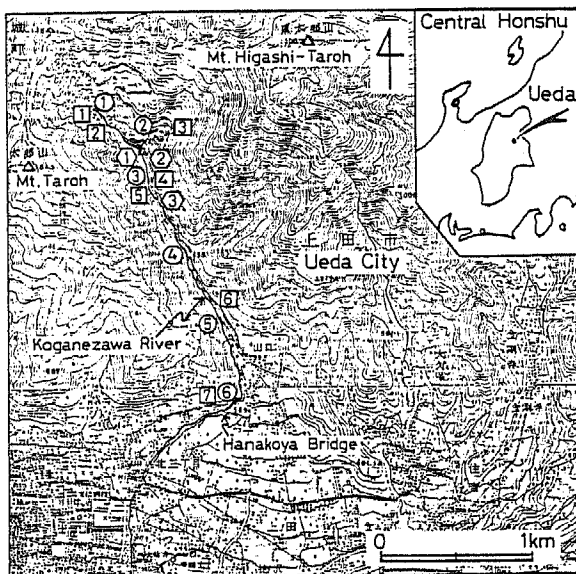


Fig. 1 The sampling sites are indicated by symbol, ○: water, □: shale and ○: igneous rock in map (using the topographical map of "Ueda" and "Sakaki" scale 1:50000 published by Geographical Survey Institute of Japan).

岩石は、水と同様に黄金沢川沿いに、頁岩採取を7地点で、又火成岩については3地点で採取した(Fig. 1)。黄鉄鉱の形態観察には光学反射顕微鏡あるいは走査電子顕微鏡を使用した。観察標本は薄片にすることなしに、ステンレス製ナイフをつちで上からたたいて破断面をつくり、その面上のものである³⁷⁾。その際に付着したごみなどはメンソウ筆かエアブラシで取去った。黄鉄鉱の同定は、岩石を弗化水素と塩酸で処理したのについてX線回折パターンから行った³⁸⁾。武石の確認は、形態、色調、化学組成並びに産出状態などから

行った。化学組成はX線マイクロアナライザーを用いた²⁵⁾。頁岩の黄鉄鉱含量は、王水可溶性硫黄と塩酸可溶性硫黄を測定し、その値の差から求めた³⁹⁾。

結果と考察

Table 1は黄金沢川の水質を示したものである。pHは源の3.08から下流の4.54と増加がみられ、水は酸性であり、Cl⁻イオンは3.3 mg/lから7.5 mg/lと増加しているが、その値は小さい。これに対してSO₄²⁻イオンは236 mg/lから88.2 mg/lへと減少はみられるが、その値は極めて高い値である。以上のことから、当川は硫酸型の無機酸性川である。又、30年前の水質¹¹⁾と殆ど同様であることも認められた。

Table 1. Water quality of Koganezawa river.

NO.	pH	Acidity (pH4.3) (me/l)	EC (μ s/cm)	(mg/l)			
				Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Fe
1	3.08	0.93	420	3.31	141	6.60	2.23
2	4.75	-	133	2.85	50	1.16	0.00
3	3.41	0.42	419	3.31	227	6.30	0.00
4	3.49	0.37	427	3.83	236	7.88	0.00
5	4.38	-	323	3.83	191	5.40	0.00
6	4.54	-	206	7.51	88	1.52	0.00

この川の酸性起源については、この流域に火成起源の黄鉄鉱の産出が知られていることから、それからの硫酸に原因することが広く認められている²⁶⁾。火成起源の黄鉄鉱やそのロードの典型的なものをPlate IのA-1とA-2に又、黄鉄鉱後の褐鉄鉱を武石^{27,29,31)}というが、本地域の武石^{40,41)}をフランボイダル武石と対比するためにA-3に示した。

Table 2. Sulfer and base contents of shale.

NO.	Soluble S (%)			Soluble base (Ca+Mg+K+Na) (me/100g)
	Aqua regia	HCl	FeS ₂ *	
1	1.58	0.03	1.55	14.1
2	2.45	0.06	2.39	12.9
3	0.18	0.01	0.17	10.8
4	0.08	0.01	0.07	16.2
5	0.21	0.05	0.16	14.4
6	1.06	0.00	1.06	32.7
7	0.00	0.00	0.00	15.8

* FeS₂ : S = (Aqua regia : S) - (HCl : S)

Table 2は頁岩中の硫黄含量を示したものである。その値は2.45～0.001%のかなり広い範囲になっている。湿潤型堆積岩中の硫黄含量について外国では多くの研究成果が収録されており、その値は平均値として0.11～0.22%である⁴²⁾。又、堆積岩の硫黄含量が海成のものか、淡水成のものかの判別の指標となるとも言われている⁴³⁾。そのようなことから、北海道の第三紀堆積岩において平均硫黄含量が海成層で0.33～0.52%であ

るのに対し、非海成層では 0.06 ~ 0.14 % で、この違いから硫黄の指標性が支持されている⁴⁴⁾。又、中国地方の海成層では 0.01 ~ 1.01 %、非海成層では 0.5 ~ 0.002 % で、これらの範囲の平均値では明瞭な差が認められるが、海成層であっても 0.05 % 以下の場合もあり、硫黄含量を堆積環境の判別に利用する場合には地域、地層、時代についての十分な考慮が指摘されている⁴⁵⁾。

当供試標本が表層物であるので表面地質作用との関連を重要視した。当頁岩はすべて海成起源とされているが^{28,30)}、あまりにもその硫黄含量範囲が広く、特に硫黄含量の極めて低いものがある。硫黄含量の低い #7 頁岩の色調が、他のものと比較して褐色味が強いことから風化を受けていることが示唆された。そこで頁岩中の黄鉄鉱類に着目して、その性状や形態を走査電子顕微鏡と光学反射顕微鏡下で調べた。その典型的なものを Plate I の B-1, B-2, B-3 に示した。Plate I の B-1 は、黄味オレンジ色のフランボイダル鉱物が認められる。オレンジ色鉱物はいずれもフランボイドとしての球形状であり、それを構成するのは微小粒子の集合組織であることが認められた。この特徴的オレンジ色を与える物質は水酸化鉄であると考えられる。このフランボイドの化学元素組成を明らかにするために、EPMA による点分析を行った結果を Fig. 2 に示した。そのピークパターンをみると鉄のピークが顕著であり、硫黄のピークが殆どみられないのが特徴的である。このような結果から当鉱物はフランボイダル褐鉄鉱であるが、後で考察する産出状態を考慮すればフランボイダル黄鉄鉱の仮晶鉱物としてのフランボイダル武石であることが示唆される。Plate I の B-2 と B-3 は、その色調、形状、化学元素組成などから、B-2 は自形の微小武石、B-3 は、自形の微小黄鉄鉱と褐鉄鉱が共存していることが確認された。これらの鉱物は頁岩の酸化領域にみることができるが、試料 #3 の頁岩において最も顕著に観察された。このように硫黄含量が極めて少ない頁岩であっても、フランボイダル武石の産出によって続成作用下に生成した黄鉄鉱の存在していたことが示唆される。

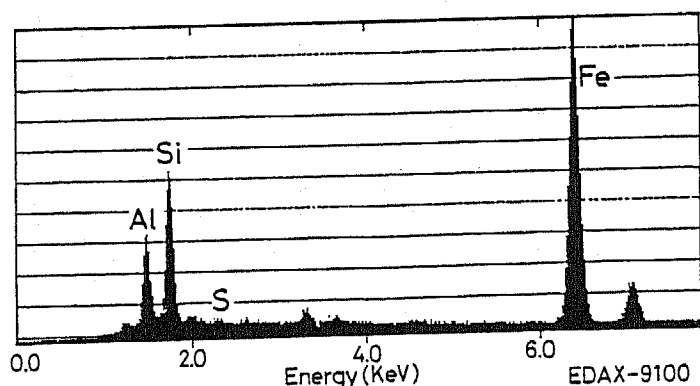


Fig. 2 Characteristic x-ray spectrum of framboidal Buseki by the EPMA.

Plate II の A-1 に、フランボイダル黄鉄鉱の典型的なものを示した。このような鉱物は既に上田市東南の青木層に発見されているが、その晶相と集合組織に若干の違いはあるもののほぼ同様である^{17,18,25)}。このフランボイダルとは形態組織を示す用語であり、その形状がイチゴの実に似ていることからフランス語の *framboise* から名付けられたものである⁴⁶⁾。これは黄鉄鉱の特異な結晶集合組織形態として古くから関心がもたれ⁴⁷⁾、多くの研究がある^{25,48)}。当初から海成堆積岩中によく見出され、その生成の場に存在する Fe^{2+} イオンと反応して非晶質の硫化鉄あるいはマツキナワイトやグレイシャイトなどの鉱物として沈殿し、黄鉄鉱に変化する。その後、その微粒子結晶が球状集合していわゆるフランボイダル黄鉄鉱を形成すると考えられている^{49,50)}。このようなことから、本地域のフランボイダル黄鉄鉱は頁岩の続成作用下に生成した海成起源のものであることが示唆される。Plate II の A-2 は、フランボイダル黄鉄鉱の切断面を示したものである。構成微結晶の集合様式が規則的になっているもので、a の部分を拡大したのが、A-3 である。これは五角十二面体微結晶が蜂の巣様に集合した典型的なものである。Plate II の B-1 は、自形黄鉄鉱の五角十二面体とフランボイダル黄鉄鉱とが共存するものである。Plate II の B-2 には、自形黄鉄鉱の六面体を、又 B-3 には自形黄鉄鉱の八面体をそれぞれ示したものである。これらの黄鉄鉱は、頁岩より分離し、その X 線回折パターンの一例を Fig.3 に示した。このようなピーク特性から黄鉄鉱であることが同定された。

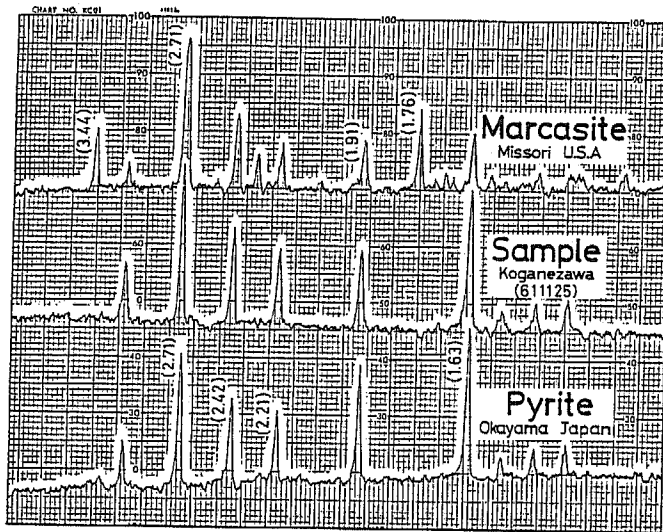


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of pyrite

頁岩中の黄鉄鉱類は巨視的にみると、全域的に存在しているがその分布は均一ではない。このことは硫黄含量からも明らかである。黄鉄鉱の形態は自形とフランボイドに大別できる。武石については晶相の不明確のものは、検出確認が困難である。黄鉄鉱類の形態と地層別頁岩との間には、

Table 3. Relation between morphology of pyrites and host shales.

		Framboid					Euhedron			
		Pyrite				Buseki	Pyrite			Buseki
		□	⊕	⬠	?	?	□	⊕	⬠	□
Uchimura Formation	Upper part	—	○	—	⊙	⊙	—	○	—	×
	Lower part	—	—	⊙	⊙	×	⊙	—	⊙	○

⊙: dominant ○: general ×: rare
 □: Cube ⬠: Dodecahedron ⊕: Octahedron ?: Obscurity

Table 3 のような関係がみられた。自形黄鉄鉱は内村層上部頁岩には八面体 (Plate II, B-3), その下部には六面体 (Plate II B-2), 五角十二面体 (Plate II, B-1) がある。フランボイドでは, 内村層上部頁岩には八面体の集合のもの (Plate II, A-1), その下部には五角十二面体の蜂の巣集合 (Plate II, A-2, A-3) のものがあり, 晶相の不明確なフランボイドも上部と下部の頁岩中に可成りみられた。上部の褐色味の頁岩中ものは殆どフランボイダル武石で占められているが, 下部の頁岩中には自形の武石が混在し, フランボイダル武石は稀である。

黄金沢川流域の頁岩に対する海成起源の黄鉄鉱とその風化をうけた武石などの産出状態を明らかにしたが, その風化過程で生ずる硫酸が当川の水質の酸性にどの程度寄与するかを推算することは困難である。しかし, 頁岩中における酸化性硫黄量に対する塩基の相対量はその風化後の水質の酸性に大きく影響する。Table 2 に示した塩基量でみると試料 No. 1, 2, 6 の塩基量は相対量として極めて少ない。これらの頁岩は殆ど風化をうけていないものである。又, 本地域の頁岩中は塩基量が少ないので海成起源の黄鉄鉱からの硫酸もこの川の水質の酸性化に影響していることが示唆される。

本地域の頁岩におけるフランボイダル黄鉄鉱やフランボイダル武石の発見とその性状や産出状態, 又それらの黄金沢川の酸性化への知見は堆積層の堆積環境並びに風化過程などの応用地質面のみならず基礎的には黄鉄鉱の超微粒子自形鉱物がイクセントなクラスター, 即ちフランボイドを形成する起源の解明への有益な基礎情報を提供するので, その意義は大きい。

摘 要

本調査研究の過程で, 上田市北方の黄金沢川流域の頁岩中の黄鉄鉱類の性状と産出状態並びに頁岩の化学組成などを調べ, その意義や黄金沢川の酸性化への影響などについて考察した結果, 次の事柄を知り得た。

- 1) 黄金沢川は、現在でも硫酸型の酸性河川である。
 - 2) 酸化をうけた頁岩は、海成堆積岩の風化との程度を知ることできるフランボイダル武石自形の武石、武石化している黄鉄鉱を含んでいる。
 - 3) 頁岩の黄鉄鉱態硫黄の含量は2.45から0.001%の範囲であり、この範囲が非常に大きい。硫黄含量の少ない頁岩には殆どフランボイダル武石や自形武石が認められた。
 - 4) 頁岩中の王水可溶性の塩基含量は30 me/100 g 以下と非常に少ない。
- 2から4の知見は、黄金沢川の酸性化に従来知られている火成起源の黄鉄鉱の外に、海成起源の黄鉄鉱が関与していることが示唆された。

謝 辞

この研究をすすめるに当り、御指導と御助言を賜った石川博教授、フランボイド鉱物について御指導と御助言を賜った東北大学理学部砂川一郎教授、原稿の一部の御校閲を賜った渋谷泰一助教授、X線回折と文献探索に御協力を賜った藤松仁助手、本研究室との共同研究に御協力を賜った桜井善雄教授並びに渡辺義人講師の方々に厚くお礼申し上げます。

文 献

1. 日本地域開発センター：日本の地域開発，東洋経済新報社，1965．
2. 近藤貞和ら：化学と工業，**39**(7)，487 - 523 (1986)．
3. D.N.Lapedes：McGraw-Hill, Encyclopedia of Environmental Science, McGraw-Hill 1974, pp.297 - 300.
4. 本宮高彦：公害概論，有斐閣，1974.
5. E. S. Barrekette：Pollution Engineering and Scientific Solutions, Plenum Press, New York - London, 1973.
6. 桜井善雄：上田市の川—その汚濁の現状と解説，上田市，1983.
7. 桜井善雄・渡辺義人：上田市の生活環境，上田市，1983.
8. 信濃毎日新聞，地域，社説，昭和56年8月25日．
9. 長野県土木部上田建設事務所，上田・小県連続災害の記録，長野県，1984，pp. 23-27..
10. 桜井善雄・渡辺義人・沖野外輝夫：よみがえれ信州の水—信州の陸水，第2号，pp. 8, 31, 33 (1975)．
11. 阿久津伊平：信州大学繊維学部報告，**16**8，114 - 117 (1958)．
12. 矢木博・山本満寿夫・寺野富雄：日本陸水学会第33回大会講演集，109 - 110 (1968)．
13. 上田市塩田農業協同組合事業部，私信，1984.
14. 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).
15. 矢彦沢清允・荒井智彦：長野経済論集, 第24号, 65 - 79 (1985).
 16. 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).
 17. 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, №99, Ser. C, Chemistry №14, pp.15 - 28 (1986).
 18. 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, №378, 424 (1985).
 19. 矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫・坂本真司：1985年度日本地球化学会年会講演要旨集, 1, 1B02 (1985).
 20. 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, №94, Ser. C, Chemistry, №13, pp.1 - 19, Dec. (1985).
 21. Yahikozawa, K. and Arai, T.: Nagano Keizai Ronshu, №25, 43 - 59 (1986).
 22. 上野満夫・荒井智彦・矢彦沢清允：日本地質学会第93年学術大会講演要旨集, 502 (1986).
 23. 矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫：同上, 503 (1986).
 24. 荒井智彦・上野満夫・矢彦沢清允：同上, 504 (1986).
 25. 矢彦沢清允・荒井智彦：長野経済論集, №26, 1 - 13 (1987).
 26. 上田小県誌刊行会：上田小県誌第4巻自然編, 小県上田教育会, 1963, pp. 371 - 372.
 27. 岡本要一郎・木下亀城：鉱物と名辞典, 風間書房, 1959, pp. 79 - 80.
 28. 本間不二夫：地質雑, 34 (403), 132 - 153 (1927).
 29. 木下亀城・湊秀雄：統原色鉱物図鑑, 保育社, 1963, pp.44, pp.116.
 30. 本間不二夫：信濃中部地質誌, 古今書院, 1931, pp.195 - 198.
 31. 保科百助：地質雑, 3, 332 - 336 (1897).
 32. 長野県小県郡役所：小県郡史一余篇, 小県時報局, 1923, p. 261.
 33. 八木貞助：長野県の地下資源, 大日本教育会長野県支部, 1945.
 34. Smirnow, S.S : Die Oxydationszone Sulfidischer Lagerstätten, Akademie-verlag, Berlin. 1954, pp.70 - 76.
 35. 日本分析化学会北海道支部：解説水の分析, 化学同人, 1972, pp.131 - 209.
 36. 東京大学農芸化学教室：実験農芸化学別巻, 朝倉書店, 1966, pp.78 - 79, p.90.
 37. Love, L.G., Curtis, C.D. and Brockly, H.: Forsch. Miner, 48 (2), 259 - 264 (1971).
 38. Sugawara, K. Koyama, T. and Kozawa, A.: Jour. Earth Sci., Nagoya Univ., 2 (1), 1 - 4 (1954).
 39. 村上英行：土肥誌, 38 (4), 117 - 120 (1967).

40. 山岸いくま：東京教育大，藤本治義還暦記念論文集，245 - 250 (1985) .
41. 山岸いくま：地質学，70 (825)，315 - 338 (1964) .
42. Ricke, W.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 21, 35 - 80 (1960) .
43. Keith, M.L. and Degens, E.T.: *Geochemical indicators of marine and freshwater sediments*. in Abeison, P.H., ed., *Researches in Geochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959, pp. 38 - 61.
44. 狛武：石油技術協会誌，43 (3)，10 - 18 (1978) .
45. 寺島滋・稻積章生・石原舜三：地質調査所月報，32 (3)，167 - 181 (1981) .
46. Rust, G.W.: *Jour. Geol.*, 43, 398 - 426 (1935) .
47. Thiessen, R.: *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.*, 63, 913 - 931 (1920) .
48. Berner, R.A.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, (4), 605 - 615 (1984) .
49. Rickard, D.T.: *Lithos*, 3, 269 - 293 (1970) .
50. 遠藤祐二・片山正人・佐々木昭：地質調査所月報，24 (3)，113 - 121 (1973) .
51. 上田市小県誌刊行会：上田小県誌第4巻補遺，資料篇 (2) 自然，小県上田教育会，1973, pp. 11 - 14.

SUMMARY

On the Acidic Origin of Koganezawa
River in the northern part of Ueda
City, Central Honshu, Japan.

*Kiyochika YAHIKOZAWA, Masuo YAMAMOTO,
Tomohiko ARAI and Mitsuo UENO.*

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

The investigation of the water quality in Koganezawa river has been made on its relationship with the action of ground - surface geology on marine sedimentary beds, especially a shale in the valley of river.

During the field survey, the authors found framboidal pyrite, euhedral pyrite, framboidal Buseki, and euhedral Buseki from the shale, which are a marine origin. The minerals have been observed from view points of the occurrence mode and morphological feature. Some chemical components of the shale and water are determined. The acidic origin of the water is discussed by the information observed.

The results are as follows,

- 1) The river water is still acidic of sulfuric acid type.
- 2) Some oxidizing shale contains framboidal Buseki, euhedral Buseki and alternating pyrite which may be used to estimate the weathering extent of the marine sedimentary.
- 3) The content ratio of pyrite-sulfur is in the range of 2.45 to 0.001%. Variations in content of sulfur are large. The sulfurpoor shale almost always contained framboidal Buseki and/or euhedral Buseki.
- 4) The aqua-regiasoluble bases contents are very low below about 30 me/100g.

Among some results observed, the findings 2 to 4 suggest that the pyrite of marine origin take part in the acidification of water in the river, except for the participation of the well known igneous pyrite.

Plate I

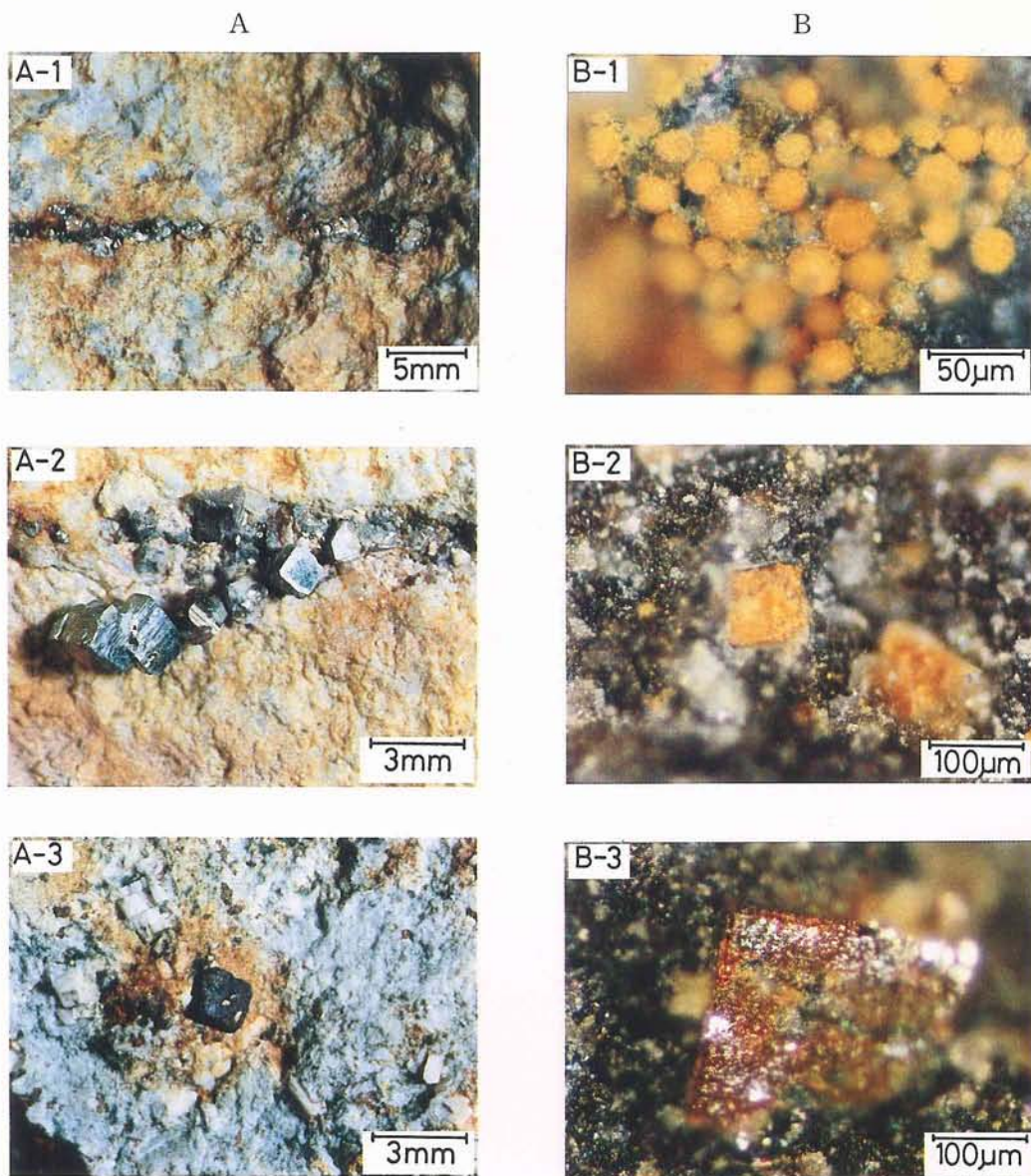


Plate I

A: Igneous pyrite

A-1: Pyrite lode: ①

A-2: Hexahedron of euhedral pyrite: ②

A-3: Buseki as limonite pseudomorph after Hexahedron pyrite: ③

B: Buseki from marine pyrite

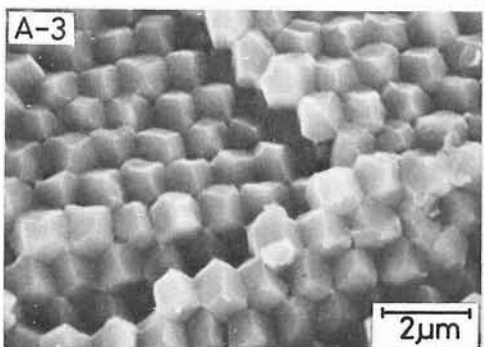
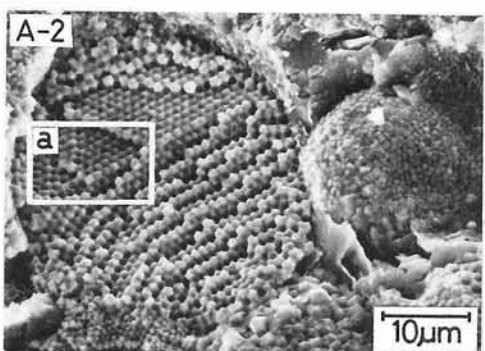
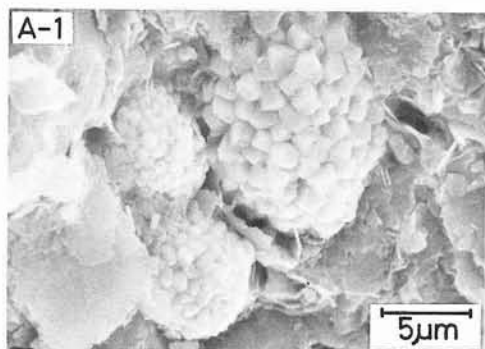
B-1: Framboidal Buseki.

B-2: Buseki from euhedral pyrite.

B-3: Hexahedron changing from pyrite to Buseki.

Plate II

A



B

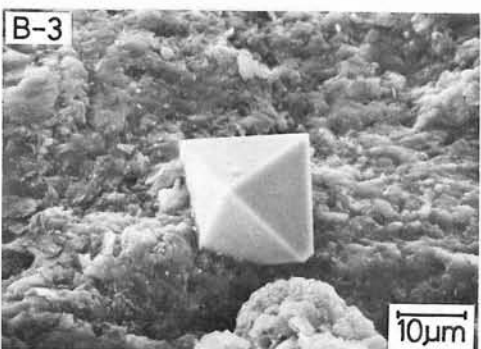
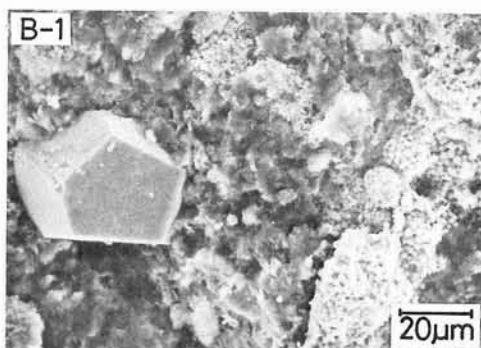


Plate II Marine pyrite.

A: Framboidal pyrite.

A-1: Framboidal pyrite.

A-2: Framboidal pyrite of pentagonal dodecahedron in close packing.

A-3: Area a shown in A-2, honeycomb pattern of hexagons.

B: Euhedral pyrite.

B-1: Pentagonal dodecahedron with coexist framboidal pyrite.

B-2: Hexahedron

B-3: Octahedron