

## 6 研究活動報告

環境科学国際センターでは様々な調査研究活動を実施している。それらの成果については積極的に発表し、行政、県民、学会等での活用に供している。学術的な価値のあるものについては論文にまとめて学術誌へ投稿することにより発表しているが、それ以外にも比較的まとまった成果は多い。ここではこれらの調査研究成果のうち、論文や種々の報告書に掲載されていないものを紹介する。今号では、当センターで研究活動を実施しているもののうち、令和3年度に取りまとめた成果や情報について報告する。

### 6.1 研究報告

海成堆積物中黄鉄鉱の酸化分解に影響を及ぼす化学的因子の検討 .....  
.....石山高、柿本貴志、濱元栄起、白石英孝、渡邊圭司

### 6.2 資料

微動の複素コヒーレンス関数に含まれる振源係数の応答特性と生成プロセス.....白石英孝、浅沼宏\*  
\*国立研究開発法人産業技術総合研究所・福島再生可能エネルギー研究所

[研究報告]

# 海成堆積物中黄鉄鉱の酸化分解に影響を及ぼす化学的因子の検討

石山高 柿本貴志 濱元栄起 白石英孝 渡邊圭司

## 要 旨

海成堆積物による自然由来の土壤汚染は、大きな環境問題となっている。本研究では、海成堆積物による環境汚染リスク(黄鉄鉱の酸化分解に伴う土壤の酸性化)を抑制する目的から、黄鉄鉱の酸化分解に影響を及ぼす化学的因子を検討した結果を報告する。黄鉄鉱の酸化分解は、土壤pH、土壤温度、酸素との接触などの影響を強く受け、土壤pHは中性付近で、土壤温度は30~40℃で迅速に進行することが分かった。県内の海成堆積物を用いて風化試験を行った結果、大宮台地南部の谷底低地に存在する海成堆積物は、季節を問わず迅速に黄鉄鉱の酸化分解が進むことが分かった。一方、中川低地や荒川低地の海成堆積物は、夏季のみ黄鉄鉱の酸化分解が進行し、冬季や春秋では少なくとも半年間は酸化分解が進行しづらいことが判明した。

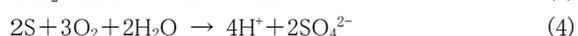
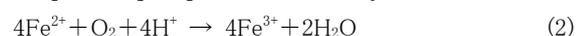
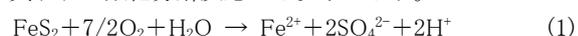
キーワード: 海成堆積物、黄鉄鉱、環境汚染リスク、土壤汚染

## 1 背景と目的

自然由来の土壤汚染は全国各地で顕在化する傾向にあり、現在では大きな環境問題として取り上げられている。なかでも海成堆積物に起因する自然由来の土壤汚染では、発生する処理土量が膨大になることから、低コストで簡便な対策手法の開発が切望されている。

海成堆積物の処理対策手法としては、遮水シートを用いる遮水工封じ込め技術や吸着土層を利用する多機能盛土工法が一般的に採用されているが、これらの方法は高コストであるとともに大掛かりな土木工事を必要とする<sup>1-3)</sup>。平成30年度には、環境汚染リスクに応じた規制の合理化を目的とした改正土壤汚染対策法(改正土対法)が施行された<sup>4)</sup>。改正土対法では、掘削した海成堆積物を処理対策せず同一の海成堆積物が分布する指定地域にそのまま搬出し、搬出先で埋め戻すことを認めているが、海成堆積物に含有されるフランボイダル型の黄鉄鉱(FeS<sub>2</sub>)は、酸素や水と長期間接触することで酸化分解して高濃度の硫酸を生成する<sup>5, 6)</sup>。そのため、地中に埋め戻すことで有害な重金属類(鉛や砒素など)が地下水へと溶出する可能性が懸念されている。埋め戻し措置は、従来の対策技術と比較して低コストで簡便であるが、この方法を採用するには黄鉄鉱の酸化分解に影響を及ぼす因子を明確にした上で、地上で仮置できる期間を予め把握しておくことが重要である。

黄鉄鉱の酸化分解反応式を以下に示す。



黄鉄鉱の酸化分解については、既に多くの研究者らにより検討されており、この反応には酸素や水との化学的な反応(式(1))の他、硫黄酸化細菌や鉄酸化細菌などの土壤微生物が密接に関与していることが明らかとなっている<sup>5, 6)</sup>。特に、土壤微生物の影響は顕著であり、鉄酸化細菌の活性が高まることでFe<sup>2+</sup>からFe<sup>3+</sup>への酸化(式(2))が促進されると黄鉄鉱の酸化分解(式(3))は飛躍的に進行すると言われている<sup>5, 6)</sup>。

本研究では、海成堆積物の掘削にともなう新たな環境汚染リスク(酸性土壤からの有害重金属類の溶出リスク)を抑制することを目的とし、黄鉄鉱の酸化分解に影響を及ぼす化学的因子について検討した結果を報告する。具体的には、県内に存在する海成堆積物を用いて、微生物活性に影響を及ぼすと推察される土壤pH、土壤温度、土壤中の有機物量、酸素との接触の有無の影響について調べることにした。また、県内3地域(中川・荒川低地、大宮台地南部の谷底低地)に存在する海成堆積物の土壤物性を比較することで、黄鉄鉱の酸化分解が始まる時間に違いがあるのかについて検討した。風化試験を用いた酸化メカニズムの解析例としては、鉱床中の黄鉄鉱を対象とした論文が多い<sup>7-9)</sup>。須藤ら<sup>10)</sup>は、海成堆積物を用いて風化試験を行っているが、主として汚染リスクを検討している。

なお、本研究では地下数mから十数mの地質試料を調査対象としているが、本論文では便宜上、これらの地質試料を土壤試料と表記することにする。

## 2 方法

### 2.1 土壤試料の採取地点と前処理

本研究では、海成堆積物が分布することが知られている県

内3地域4地点(越谷市、戸田市、川口市、さいたま市南区)で掘削採取した海成堆積物を実験に用いた。掘削方法は、機械ボーリング(打ち込み式)とし、ボーリング孔径はφ86mmで無水堀のオールコアボーリング(振動式)とした。越谷市内の掘削地点は中川低地、戸田市内と川口市内の掘削地点は荒川低地、さいたま市南区内の掘削地点は谷底低地に位置している。掘削深度は、越谷市の土壌試料で18m、戸田市の土壌試料で15m、川口市の土壌試料で11m、さいたま市南区の土壌試料で15mとした。掘削した海成堆積物は、黄鉄鉱の酸化が進まないよう、脱酸素剤(三菱ガス化学製 RP-3K)、酸素インジケーター(三菱ガス化学製 NDE-7 酸素濃度が0.1vol%以上になると赤色から青色へ変化)とともにガスバリア袋(三菱ガス化学製 PB220300P)内に封入し、冷暗所に保管した。

ガスバリア袋から取り出した土壌試料は、風乾後、2mm目の篩にかけたものを分析に用いた。本研究で行った分析方法を整理したものを図1に示す。

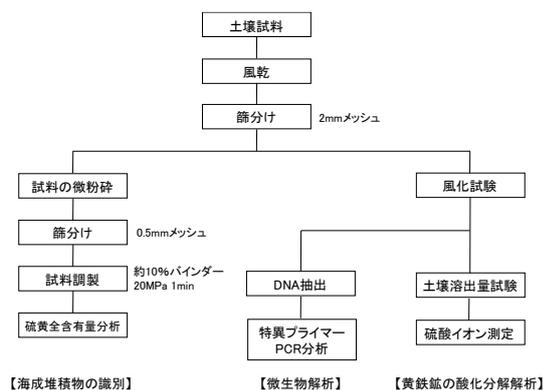


図1 分析方法の全体概要図

## 2.2 土壌中硫黄全含有量の測定

海成堆積物は、非海成堆積物と比較して硫黄全含有量が高く、硫黄が0.4wt%以上含まれる海成堆積物は黄鉄鉱の酸化分解により酸性土壌へ変化すると報告されている<sup>11)</sup>。本研究では海成堆積物を識別するため、波長分散型蛍光X線分析法(XRF)で土壌試料中の硫黄全含有量を測定した。測定用試料の調製法と測定法は、JIS K 0119<sup>12)</sup>で規格化されている手法を採用した。XRFでは、分析用の土壌試料をメノウ乳鉢で更に細かく粉砕し、0.5mm目の篩にかけたものを使用した。土壌試料とポリスチレン系バインダー(Rigaku製)を10:1の割合で混合し、内径31mm、高さ5mmの塩化ビニル製の円形ホルダーに試料3gを測り取ったあと、約20MPaの圧力で1分間、プレス成型したものをXRF分析に用いた。

## 2.3 海成堆積物の風化試験

黄鉄鉱の酸化分解がどれだけ進行したかを評価するため、海成堆積物の風化試験を実施した。風化試験は湿潤状態で行い、風化温度は10~50℃に設定した。風化試験の最中に土壌試料を採取し、風乾後、メノウ乳鉢で土壌試料を粉砕してから、環境省告示18号<sup>13)</sup>で規定されている土壌溶出量試験を実施した。ただし、操作の簡便性を考慮し、ここでは土壌試料

量を2g、水を20mLに設定し、50mLポリスチレン製の遠沈管で振とう操作を行った。土壌試料は、試験を開始する前に1回、試験開始後は原則1ヶ月に1回の間隔で採取した。ただし、黄鉄鉱の酸化分解が急激に進むと考えられる試験開始後2ヶ月までは、半月に1回の間隔で試料を採取した。黄鉄鉱の酸化分解については、土壌溶出液中における硫酸イオン濃度の経時変化から評価解析した。過去の多くの研究論文でも、硫酸イオン濃度の経時変化から黄鉄鉱の酸化分解について検討している<sup>14-17)</sup>。土壌溶出液中の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィー(IC)で測定<sup>18)</sup>するとともに、補足データとして土壌溶出液のpHと電気伝導度(mS/m)、濁度(NTU)を測定した。

また、本試験では、土壌溶出液中の全鉄及び2価鉄の濃度を測定した。全鉄の分析には、JIS K 0102 57.4<sup>19)</sup>に規格化されている誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP/AES)を採用し、絶対検量線法で濃度測定を実施した。試料溶液の導入効率低下など物理干渉の有無は、アルゴンガスの発光スペクトル強度を利用して確認した。2価鉄の分析では、JIS K 0102 57.1<sup>20)</sup>に規定されているフェナントロリン吸光光度法を用いた。

## 2.4 特異プライマーを用いた微生物解析

海成堆積物中における鉄酸化細菌と硫黄酸化細菌の存在確認と硫黄酸化細菌の増殖挙動を調べるため、風化試験時に採取した土壌試料(川口市で採取した試料)を用いて微生物解析を実施した。本研究では特定の硫黄酸化細菌(*Acidithiobacillus* 属)の増殖挙動を解析する他、硫黄酸化酵素遺伝子(*soxB*)を有する微生物のDNAコピー数も測定した。*soxB*を有する微生物を解析することで、硫黄の酸化に関与できる全ての微生物種の増殖挙動を評価することができる。

土壌試料約0.5gを秤取りし、市販のキットによりゲノムDNAを分離及び精製した(MP-Biomedicals製 FastDNA SPIN Kit for Soil)。抽出されたDNAの濃度は、アッセイキット(Thermo Fisher Scientific製 Qubit dsDNA HS Assay Kit)を使用し、フルオロメーター(Thermo Fisher Scientific製 Qubit 2.0 Fluorometer)で測定した。特異的プライマーは、鉄酸化細菌の *Leptothrix* 属及び *Sphaerotilus* 属を対象としたキット(TechnoSuruga Laboratory製 *Leptothrix/Sphaerotilus* Detection Kit [RE-0002])；アニーリング温度(annealing temperature:AT)は60℃、*Gallionella* 属及び *Sideroxydans* 属を対象としたキット(TechnoSuruga Laboratory製 *Gallionella/Sideroxydans* Detection Kit [RE-0003])；ATは62℃、*Leptospirillum* 属の *gyrB* を対象とした *Lept-gyrF* (5'-TTYGARGTKGCSTTCCARTATCAG-3')及び *Lept-gyrR* (ASYTCYTCYCCYTTGTTCARCTG)；ATは60℃、硫黄酸化細菌の *soxB* を対象とした *soxB* 693F (ATCGGNCARGCNTTYCCNTA)及び *soxB* R (TCSACRTCSAWRCCRTTRTG)；ATは53℃、*Acidithiobacillus* 属の 16S rDNA を対象とした *At.f* 125F (CAGGGAAACTTGGGCTAATACC)及び *At* 384 (CATTGCTTCGTCAGGGTTG)；ATは56℃、*Acidithiobacillus thiooxidans* の 16S rDNA を対象とした *At.t*

222F(TGGAAGAGGAGCCTACGTCTGATT)及びAt.t 473R(GGCGATATTAGCACCCACCTTTTC);ATは62°C、鉄酸化及び硫黄酸化能を有する *Sulfobacillus* 属の16S rDNAを対象とした Sulfo 145F(GGGGATATCGGGCCGAAAGG)及び Sulfo 454R(TCGTCCCGACAGACAGAGCTTTA);ATは62°C、*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*の16S rDNAを対象とした S.thermo 122F(ACGTGAGTGATCGGGCTGTGA)及び S.thermo 231R(TCCCCTGTGAGCGCCTGTT);ATは60°Cとした。アガロースゲル電気泳動により、各特異的プライマーによるPCRの増幅産物を確認した(サイクル数は35~40)。硫黄酸化細菌の soxB 693F 及び soxB R、At.f 125F 及び At 384の各プライマーセットについては、ホットスタート型リアルタイムPCR反応ミックス(Roche製 LightCycler 480 SYBR Green I Master)を使用し、リアルタイムPCRによるコピー数の測定を行った(サイクル数は40)。検量線は、*Acidithiobacillus thiooxidans* NBRC 13724 及び *Thiobacillus thioparus* JCM 3859<sup>F</sup>を各微生物系統保存機関から指定された方法に従って培養した細胞からキット(Qiagen製 DNeasy Blood & Tissue Kit)を用いて抽出したゲノムDNAにより作成した。増幅効率は1.99以上であった。増幅終了後は融解曲線分析を行った。

## 2.5 試薬と分析装置

水には、純水製造装置(オルガノ製 PURELAB Ultra)で精製した超純水を使用した。すべての試薬は、富士フィルム和光純薬製のものとした。硝酸には有害金属測定用を用いた。ICP/AESにおける検量線作成用の標準溶液の調製には、ICP分析用の多元素混合標準溶液W-V(各金属元素 100mg/L)を使用した。ICにおける検量線作成用の標準溶液の調製には、イオンクロマト用陰イオン混合標準液(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 100mg/L)を使用した。蛍光X線分析の検量線作成には、産業技術総合研究所から販売されている地球化学標準物質JMS-1(S:1.32%)、JSd-2(S:1.31%)、JMS-2(S:0.29%)、JSI-1(S:0.1467%)、JSI-2(S:0.058%)、JSd-3(S:0.04%)を使用した。

XRFにはRigaku製のZSX-100e、ICにはダイオネクス製のICS2000、ICP/AESにはAnalytik jena製のPlasma Quant PQ 9100 Eliteを使用した。特異プライマー法による微生物解析では、Roche製のリアルタイムPCR分析装置(LightCycler Nano)を使用した。

## 3 結果と考察

### 3.1 黄鉄鉱の酸化分解に影響を及ぼす因子の検討

#### 3.1.1 土壌pHの影響

越谷市で採取した土壌試料(深度18m、S含有量 0.7wt%)を用いて、土壌pHの影響について検討した。この試料における土壌溶出液のpHは9.3であったため、この試料に希硝酸溶液を加えて土壌溶出液のpHが約7.5、約6.5となるように調整した2種類の試料を追加で作成した。3種類(pH 9.3、7.4、6.6)の土壌試料を使用した風化試験の結果を図2に示す。

黄鉄鉱の酸化分解は土壌pHと強く関連し、土壌pHが中性

から弱酸性の海成堆積物で迅速に進行することが分かった。図2の結果を風化試験開始後の経過時間と土壌溶出液のpHとの関係に整理しなおしたグラフを図3に示す。黄鉄鉱の酸化分解に伴うpHの低下は、時間の経過とともに徐々に進行するわけではなく、土壌溶出液のpHが7.0~6.5付近に達すると、急激に進行することが明らかとなった。硫黄酸化細菌や鉄酸化細菌は、中性から弱酸性領域に至適pHが存在するものが多いため<sup>2)</sup>、このpH付近に到達すると黄鉄鉱の酸化分解が著しく促進されたものと考えられる。

川口市で採取した土壌試料(深度7m、S含有量0.4wt%)を用いて、特異プライマーPCR法により鉄酸化細菌と硫黄酸化細菌のPCR増幅産物をアガロースゲル電気泳動で確認した結果、鉄酸化細菌の *Gallionella* 属と *Sideroxydans* 属(*Gallionella/Sideroxydans* Detection Kit [RE-0003]を使用)、硫黄酸化細菌の *Acidithiobacillus* 属(At.f 125F 及び At 384プライマーセットを使用)及び硫黄酸化に関連する機能遺伝子 *soxB*(soxB 693F 及び soxB Rプライマーセットを使用)の存在が確認された。そこで、風化試験の際に採取した土壌試料を用いて *Acidithiobacillus* 属と *soxB*のDNAコピー数をリアルタイムPCRで測定したところ、pH 7.0~6.0で *Acidithiobacillus* 属が、pH 7.5~7.0で *soxB*のDNAコピー数が大幅に増加し、このpH領域で硫黄酸化細菌の増殖が確認された(図4)。また、微生物解析結果と土壌溶出液中の硫酸イオン濃度を比較したところ、*Acidithiobacillus* 属のDNAコピー数と硫酸イオン濃度が増大する時間が一致することが明らかとなった(図5)。

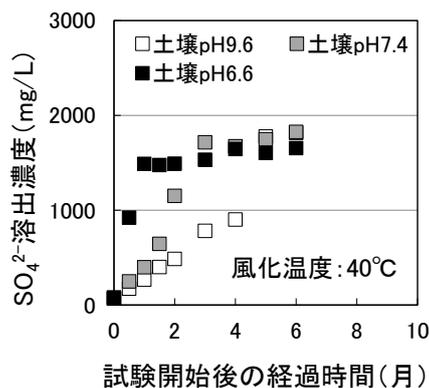


図2 黄鉄鉱の酸化分解と土壌pHの関係

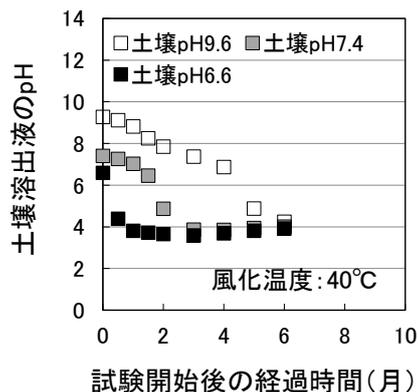


図3 風化試験時における土壌溶出液のpH変動

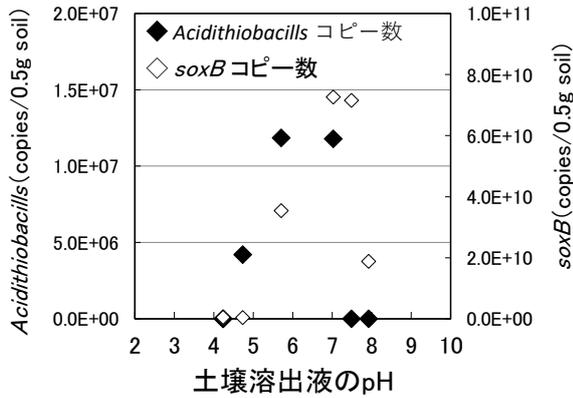


図4 土壌溶出液の pH と *Acidithiobacillus* 属、*soxB* の DNA コピー数の関係 (風化温度: 40°C)

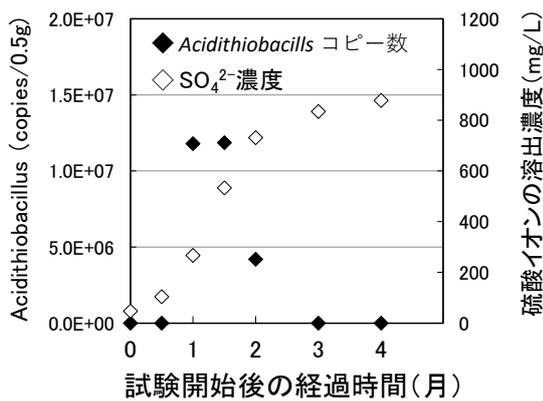


図5 土壌溶出液中の硫酸イオン濃度と *Acidithiobacillus* 属の DNA コピー数の関係 (風化温度: 40°C)

この結果は、硫酸の生成には硫黄酸化細菌 (*Acidithiobacillus* 属など) が密接に関与し、掘削直後の土壌 pH が中性もしくは弱酸性を示す海成堆積物では、黄鉄鉱の酸化分解が速やかに進行する可能性が高いことを示唆している。

Lacey ら<sup>22)</sup>は、鉄の酸化(式(2))や硫黄の酸化(式(4))には *Acidithiobacillus ferrooxidans* が強く関与しており、特に pH が 2 以下になるとこれらの反応が大幅に促進すると報告している。しかし、本研究では *Acidithiobacillus ferrooxidans* の存在は認められなかった。海成堆積物に含まれる黄鉄鉱の酸化分解は中性付近で進行するため、*Gallionella* 属などの鉄酸化細菌や *Acidithiobacillus thiooxidans* などの硫黄酸化細菌が関与したものと考えられる。

### 3. 1. 2 温度の影響

さいたま市南区で採取した試料(深度 7m、S 含有量 0.7 wt%)を用いて、黄鉄鉱の酸化分解に対する温度の影響を調べた。黄鉄鉱の酸化は、温度の増加とともに促進され、風化温度 30~40°C 付近で硫酸イオンの溶出濃度は最大となった(図 6)。硫黄酸化細菌や鉄酸化細菌の中には、生育可能温度(もしくは至適温度)が 35~45°C 付近と、中温域のものが報告されていることから<sup>23-26)</sup>、これら微生物の活性が高まったため酸化が促進されたものと思われる。黄鉄鉱の酸化効率率は温度減

少とともに低下し、温度 10°C では酸化は進まなかった(図 6)。図 6 中における風化温度 50°C のデータを更に詳細解析したところ、風化温度 50°C では土壌溶出液中における全鉄濃度が他の条件(風化温度 10~40°C)に比べて著しく高いことが分かった(表 1)。土壌溶出液の pH は風化温度 30°C や 40°C のほうが低く、土壌溶出液の pH が風化温度 50°C における全鉄溶出濃度の増大に影響している可能性はないことが判明した(表 1)。また、風化温度 50°C の系では、土壌溶出液の濁度は 0 NTU であったことから(表 1)、土壌コロイドの土壌溶出液への混入が全鉄溶出濃度の増加に繋がった可能性もないことが分かった。そこで、溶出した鉄の価数分析を実施した。その結果、溶出した鉄はすべて 2 価鉄であることが明らかとなった(表 1)。風化温度 50°C の系では、試験開始から 2 ヶ月後まで黄鉄鉱の酸化分解が最も進行することが確認されている。試験時間の経過とともに土壌温度が 50°C に達して一定時間を経過すると、鉄酸化細菌による 2 価鉄から 3 価鉄への微生物学的な酸化反応(式(2))が起こりにくくなり、結果的に高濃度の 2 価鉄が残存したものと推察される。2 価鉄は 3 価鉄と異なり、pH 4 付近でも溶出するため<sup>27)</sup>、風化温度 50°C の系では他の実験系に比べて高濃度の鉄溶出が認められたものと考えられる。3 価の鉄は、黄鉄鉱の酸化促進因子であるため(式(3))、2 価から 3 価への酸化が効率的に進行しなかった風化温度 50°C の系では黄鉄鉱の酸化効率が低下したものと思われる。この結果からも、微生物の活性が黄鉄鉱の酸化促進に大きく影響を及ぼすことを確認することができた。風化温度 50°C の系における硫酸イオン濃度と 2 価鉄イオン濃度の経時変化を図 7 に示す。風化温度 50°C の系では、試験時間の経過とともに 2 価鉄イオン濃度は増加する傾向を示した。この結果は、微生物による式(2)の反応は効率が僅かに低下するものの、試験開始から少なくとも 5 ヶ月間は継続的に進行していることを示唆している。一方、硫酸イオン濃度は、試験開始 1 ヶ月以降、約 1000 mg/L レベルと一定値を示している。この結果は、微生物による式(4)の反応は、試験開始 1 ヶ月以降、ほとんど進行していないことを示唆している。図 7 の結果は、式(2)と式(4)に関与している微生物は別々に存在し、風化温度 50°C の系では、鉄酸化細菌(式(2)に関与)よりも硫黄酸化細菌(式(4)に関与)のほうが活性度の低下が著しいことを示唆している。

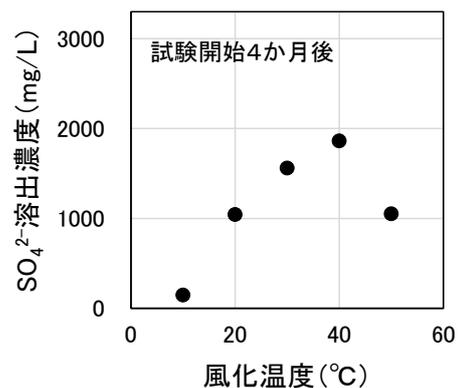


図6 黄鉄鉱の酸化分解に対する温度の影響

表1 土壤溶出液中の全鉄濃度と鉄の価数分析結果  
(風化試験開始から2ヶ月後のデータ)

風化温度	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
T-Fe	4.2	2.1	2.1	1.9	13.6
Fe <sup>2+</sup>	<0.1	<0.1	1.9	1.8	13.8
pH	6.6	6.3	3.7	3.4	3.9
濁度(NTU)	53	37	0	0	0

Fe濃度単位: mg/L

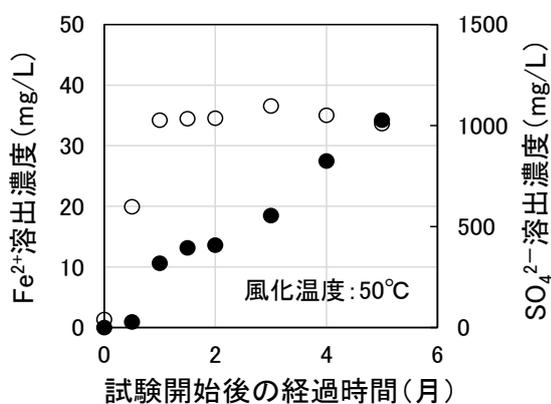


図7 2価鉄イオン濃度と硫酸イオン濃度の経時変化  
(●:Fe<sup>2+</sup>溶出濃度(左目盛) ○:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出濃度(右目盛))

温度影響の結果から、黄鉄鉱の酸化分解は、気温の影響を顕著に受け、土壤温度が35℃付近まで増加する可能性が考えられる夏季には迅速に進み、土壤温度が10℃付近と想定される冬季には進行しづらいことが明らかとなった。

### 3. 1. 3 土壤中有機物量の影響

微生物反応において、有機物は電子供与体として機能するため、易分解性の有機物が多量に存在すると微生物反応が促進される可能性が考えられる。そこで、高濃度の有機物を含む腐植土とさいたま市南区で採取した海成堆積物(深度7m、S含有量 0.7wt%)を混合し、黄鉄鉱の酸化分解に及ぼす影響について調べた。

風化試験の結果、腐植土の添加率を 0 から 30wt%まで増加させても、硫酸イオンの溶出濃度が増加し始める時間に差は認められなかった(図8)。鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌の多くは、代謝過程において有機物を必要としない独立栄養細菌であるため、黄鉄鉱の酸化分解には、土壤有機物の影響はなかったものと考えられる。

### 3. 1. 4 酸素の影響

硫黄酸化細菌は、硫黄から硫酸への代謝過程(式(4))において酸素を必要とするため、酸素との接触は硫酸の生成に大きく影響を及ぼす可能性が予想される。

ガスバリア袋内にさいたま市南区で採取した海成堆積物(深度7m、S含有量 0.7wt%)と脱酸素剤を封入し、温度10~50℃で風化試験を実施した結果、温度40℃に設定した状態でも、

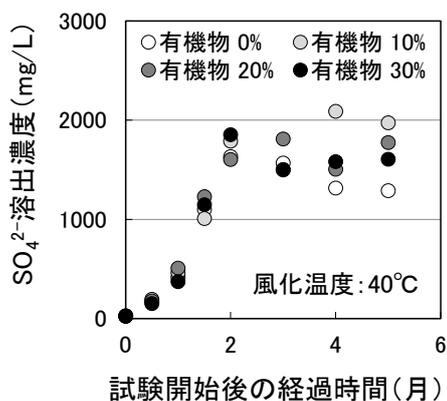


図8 黄鉄鉱の酸化分解に及ぼす有機物量の影響

硫酸は生成せず、黄鉄鉱の酸化分解はほとんど進まないことが分かった(図9)。この結果は黄鉄鉱の酸化分解が進む前の海成堆積物ならば、地中に埋め戻して酸素の供給を遮断することで酸性土壌への変化が抑制できることを示唆している。風化温度10から50℃のすべての条件で黄鉄鉱の酸化抑制が認められたことは、地球温暖化などの環境変化により、今後地温上昇が生じたとしても、酸素との接触を遮断することで黄鉄鉱の酸化分解は抑制され続けることを示している。

### 3. 2 黄鉄鉱の酸化分解機構

3. 1項の結果をもとに推察した黄鉄鉱の酸化分解機構を図10に示す。黄鉄鉱(FeS<sub>2</sub>)は、*Gallionella* 属など中性域で活動する鉄酸化細菌の働きで生成された Fe<sup>3+</sup>により化学的に分解され、この反応で生成した元素硫黄(S<sup>0</sup>)は *Acidithiobacillus thiooxidans* などの硫黄酸化細菌の働きで硫酸へと変化する。Fe<sup>3+</sup>はpH3以上では可溶化しにくい<sup>27)</sup>、Fe<sup>2+</sup>からFe<sup>3+</sup>への微生物反応は鉱物の表面付近で進行している可能性が高く、生成した Fe<sup>3+</sup>が水酸化鉄(Fe(OH)<sub>3</sub>)に変化する前にその一部が黄鉄鉱(FeS<sub>2</sub>)と反応するものと考えられる。

黄鉄鉱(FeS<sub>2</sub>)の酸化分解において、Fe<sup>3+</sup>は触媒として機能する(図10)。式(3)からも明らかなように、1モルの FeS<sub>2</sub>を酸化分解するには、2モルの Fe<sup>3+</sup>が必要であり、その結果3モルの Fe<sup>2+</sup>が生成する。3モルの Fe<sup>2+</sup>がすべて鉄酸化細菌により Fe<sup>3+</sup>に酸化された場合、そのうちの2モルの Fe<sup>3+</sup>が FeS<sub>2</sub>の酸化分解に再利用される(式(3))。このように、黄鉄鉱の酸化分解が進むにつれて、Fe<sup>3+</sup>が残存するようになる。残存した Fe<sup>3+</sup>は pH3 以上の環境下で Fe(OH)<sub>3</sub>に変化するものと考えられる。黄鉄鉱の酸化分解が進行した土壤試料を目視観察したところ、色調は明確に茶褐色に変化していた。

風化試験で用いた川口市の土壤試料は、硫黄全含有量が約 0.4wt%であった。含有している硫黄がすべて黄鉄鉱であり、これがすべて硫酸へ変化したと仮定すると、土壤溶出液中の硫酸イオン濃度は 1200mg/L となる。図5の結果から、硫酸イオンの溶出濃度は最終的には 1000mg/L レベルまで達すると考えられる。この結果は、海成堆積物中の黄鉄鉱は大部分が分解可能なフランボイダル型の黄鉄鉱として存在するとともに、海成堆積物中の硫黄全含有量は長期汚染リスク(硫酸生成に

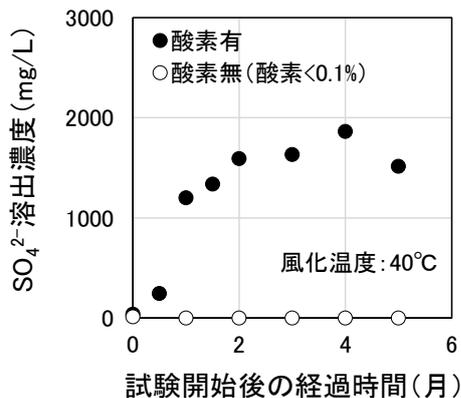


図9 黄鉄鉱の酸化分解に及ぼす酸素の影響

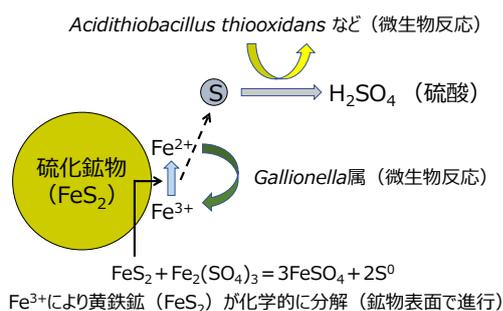


図10 黄鉄鉱(FeS<sub>2</sub>)の酸化分解機構

伴う土壌の酸性化)の大きさを予想する上で極めて重要な化学的指標となることを示している。

海成堆積物に含まれている硫黄の存在形態について、化学抽出法を利用して解析している研究例がすでにいくつか報告されている<sup>28)</sup>。その結果、含有されている硫黄の大部分は、黄鉄鉱として存在することが示されている。

### 3.3 埼玉県内に存在する海成堆積物の土壌物性

埼玉県内には、中川低地、荒川低地、大宮台地南部の谷底低地に海成堆積物が主に存在する。これらの土壌溶出液のpHを測定し、3地域(谷底低地、荒川低地、中川低地)の海成堆積物において黄鉄鉱の酸化が始まる時間に違いがあるのかについて検討した。

3地域で採取した土壌試料中の硫黄全含有量の分析結果を表3に示す。硫黄全含有量が0.4wt%以上と高く、掘削後に酸性土壌へと変化する危険性が高い海成堆積物は、中川低地で11m以深、荒川低地で3m以深、谷底低地では3~12mに存在することが分かった。土壌溶出液のpHは3地域で大きく異なり、荒川低地や谷底低地の海成堆積物では、概ね6~8と中性付近であったのに対し、中川低地の海成堆積物はすべて9以上と塩基性を示すことが分かった(表2)。谷底低地の海成堆積物は粘土シルト層を主体としているのに対し、中川低地や荒川低地の海成堆積物は砂混じりであり、中川低地の海成堆積物には貝化石の存在が認められた。土壌pHの違いは、土質や夾雑物の特徴を反映したものと考えられる。

中川低地の海成堆積物は土壌溶出液のpHが高く、掘削後

表2 県内海成堆積物の土壌物性

深度 (m)	谷底低地		荒川低地				中川低地	
	さいたま市南区		戸田市		川口市		越谷市	
	S含有量	pH	S含有量	pH	S含有量	pH	S含有量	pH
1	0.1	7.7	0.1	7.2			0.1	7.7
2	0.1	7.7	0.2	6.6	0.1	7.0	0.1	6.8
3	0.5	6.5	1.0	5.6	0.6	7.5	0.2	6.0
4	0.6	6.7	0.5	6.1	0.4	7.5	0.1	6.8
5	0.7	6.6	0.3	6.7	0.6	7.4	0.1	7.0
6	0.5	6.9	0.2	7.0	0.4	7.5	0.1	7.1
7	0.7	7.3	0.5	7.3	0.7	7.7	0.1	7.2
8	0.5	7.9	0.7	7.6	0.5	7.7	0.1	7.4
9	0.6	7.8	0.2	7.0	0.4	7.5	0.1	7.6
10	0.4	7.8	0.4	8.5	0.4	7.5	0.1	8.4
11	0.3	7.8	0.5	7.9	0.3	7.4	0.5	9.2
12	1.6	6.9	0.6	8.2			0.3	9.6
13	0.2	7.8	0.4	8.0			0.5	9.6
14	0.3	7.8	0.6	7.7			0.5	9.7
15	0.1	8.1	0.6	7.9			0.3	9.6
16							0.4	9.8
17							0.5	9.7
18							0.7	9.6

S含有量単位: wt%

黄鉄鉱の酸化分解が始まるまでには一定の時間が必要となる可能性が考えられる。一方、谷底低地や荒川低地の海成堆積物では、土壌溶出液のpHが7を下回るものも存在することから、掘削後、比較的短時間で酸性土壌へと変化する危険性が考えられる(表2)。そこで、次項では3地域の海成堆積物を用いた風化試験を実施し、黄鉄鉱の酸化分解が始まるまでの時間に差が生じるのかについて検討した。

### 3.4 県内海成堆積物を用いた風化試験

本項では、土壌pHの影響とともに、気温の影響も評価する目的から、風化温度は10°C(冬季想定)、20°C(春秋季想定)、35°C(夏季想定)に設定した。また、土壌pHの影響を明確に捉えるため、3地域(谷底低地、荒川低地、中川低地)からは土壌溶出液のpHが異なる海成堆積物(さいたま市南区:深度5m、S含有量0.7wt%、土壌pH 6.6 戸田市:深度11m、S含有量0.5wt%、土壌pH 7.9 越谷市:深度18m、S含有量0.7wt%、土壌pH 9.6)を選定した。恒温槽内にはデータロガー形式の温度計を設置し、槽内が設定温度の±2°C以内に管理されていることを確認した。風化試験の結果を図11に示す。

黄鉄鉱の酸化分解に及ぼす土壌pHの影響は著しく、谷底低地の海成堆積物(土壌溶出液の初期pH 6.6)では、風化温度が35°Cの場合、試験開始直後から高濃度の硫酸イオンが生成することが判明した。この海成堆積物では、風化温度が低下しても黄鉄鉱の酸化分解が進行したことから、季節を問わず掘削後、数週間から数ヶ月で土壌の酸性化が進行することが明らかとなった。試験開始から4ヶ月後の段階で、土壌溶出液のpHは、風化温度10°Cの場合は3.9、20°Cの場合は2.9、35°Cの場合は3.2まで低下した。一方、中川低地と荒川低地の海成堆積物(土壌溶出液の初期pH 9.6、7.9)では、風化温度が10、20°Cの場合、黄鉄鉱の酸化分解は少なくとも試験開始から6ヶ月後の段階まではほとんど進まないことが分かった。風化温度を35°Cに設定した場合、どちらの海成堆積物も試験開始2ヶ月後から黄鉄鉱の酸化分解が進み始めたが、土壌溶出液のpHは両者で大きく異なり、試験開始4ヶ月後の段階で荒川低地の海成堆積物では土壌溶出液のpHは3.9まで低下したのに対して、中川低地の海成堆積物では土壌溶

出液の pH は 7.3 と中性付近であった。中川低地の海成堆積物は、掘削直後の土壌 pH が高いため、黄鉄鉱の酸化分解が進行しにくく、かつ土壌の酸性化も深刻ではないことが明らかとなった。これに対し、谷底低地の海成堆積物は掘削直後の土壌 pH が中性から弱酸性であることが多く、黄鉄鉱の酸化分解は迅速に進み、かつ土壌溶出液の pH も著しく低下することが判明した。

風化温度 20、35℃の系では、谷底低地における硫酸イオンの溶出濃度は 2000mg/L 以上まで達した。この土壌試料には 0.7wt% の硫黄が含有されていたことから、風化試験の過程でほぼすべての黄鉄鉱が酸化分解したものと考えられる。一方、風化温度 10℃の系では、硫酸イオン溶出濃度は約 1000mg/L

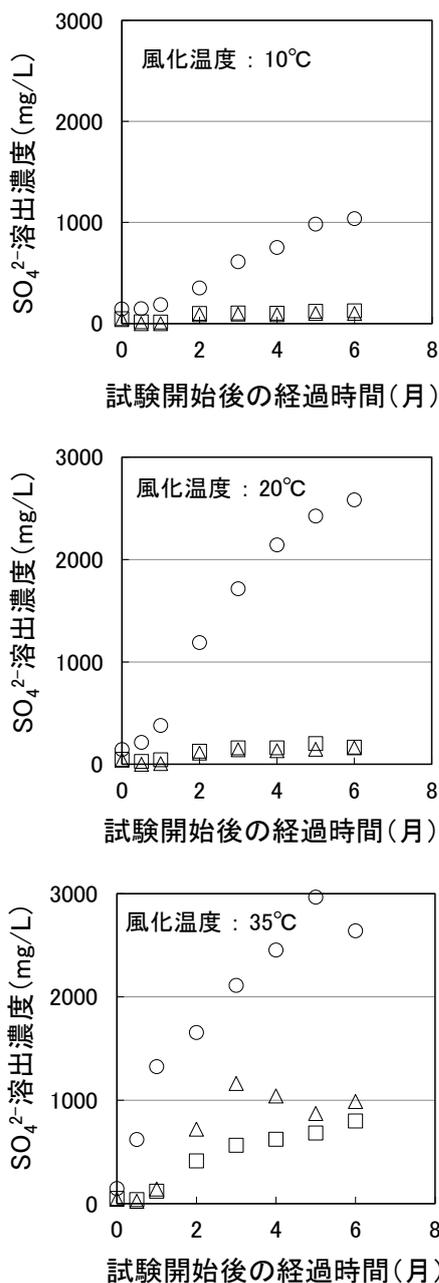


図 11 県内海成堆積物を用いた風化試験結果 (海成堆積物: ○ 谷底低地、△ 荒川低地、□ 中川低地)

まで増加したあと一定値を示している。風化温度 10℃の系では、鉄酸化細菌による  $Fe^{2+}$  の酸化(式(2))が進みづらくなり、結果的に  $Fe^{2+}$  が過剰量残存したため、黄鉄鉱の化学的な酸化分解(式(3))が進行しなくなったものと考えられる。風化温度 20、35℃の系では、黄鉄鉱の酸化分解とともに土壌試料の色調は茶褐色に変化したが、風化温度 10℃の系では、色調の変化は観察されなかった。

#### 4 まとめ

黄鉄鉱の酸化分解に影響を及ぼす化学的因子を図 12 に示す。埼玉県内の3地域(中川低地、荒川低地、大宮台地南部の谷底低地)には、土壌 pH など土壌物性が異なる海成堆積物が存在し、黄鉄鉱の酸化分解が始まるまでの時間や土壌の酸性化レベルが地域ごとで大きく異なることが明らかとなった。このほか、土壌中の水分量も黄鉄鉱の酸化促進に寄与することが確認されている。黄鉄鉱の化学的な酸化反応(式(1))や硫黄酸化細菌による硫酸生成反応(式(4))には水が必要であることから、土壌が乾燥した状況では酸化分解はほとんど進行しないものと考えられる。このように、黄鉄鉱の酸化分解を促進する化学的因子は、硫黄酸化細菌や鉄酸化細菌の活性を高める因子と一致していたことから、黄鉄鉱の酸化分解は主として微生物反応に強く支配されていることが分かった。

黄鉄鉱の酸化分解が始まる前に埋め戻すという対策手法は、遮水工封じ込めや多機能盛土工法などの従来技術に比べて低コストで簡便な方法ではあるが、この方法を採用する際には、海成堆積物の土壌物性を事前に把握した上で、土壌の酸性化が進行する前に適切に対処することが極めて重要である。

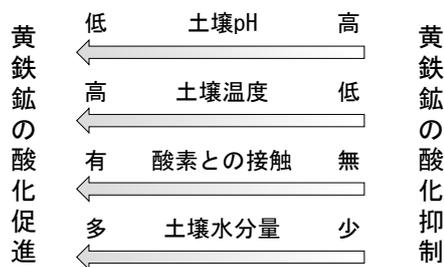


図 12 黄鉄鉱の酸化分解に影響を及ぼす化学的因子

#### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業「微生物不活性化手法を用いた海成堆積物の長期・短期汚染リスク同時抑制手法の開発」(課題番号 21K12300)によって行われた。

#### 文献

- 1) 国土交通省 総合政策局(2010)建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル(暫定版)、[https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/region/recycle/d11pdf/recyclehou/manual/sizenyuraimanyu\\_zantei\\_honbun.pdf](https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/region/recycle/d11pdf/recyclehou/manual/sizenyuraimanyu_zantei_honbun.pdf) (2022年2月時点)。
- 2) 和崎宏一ら(2012)新東名高速道路建設における重金属及び黄鉄

- 鉱を含む片麻岩の対策盛土と施工、地盤工学会誌、Vol.60、No.7、pp.10-13.
- 3) 谷畑一行ら(2010)自然由来の重金属を含む建設発生土の処理と対策—仙台市地下鉄東西線—、トンネルと地下、Vol.41、No.1、pp.29-39.
  - 4) 環境省 水大気環境局(2019) 土壌汚染対策法の一部を改正する法律、<https://www.env.go.jp/water/dojo/law.html> (2022年2月時点).
  - 5) V. P. Evangelou et.al., (1995) A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol.25, No.2, pp.141-199.
  - 6) 笹木圭子(1998)黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究、*鉱物学雑誌*、Vol.27、No.2、pp.93-103.
  - 7) S. Chander et.al., (1994) Effect of sample storage on the kinetics of pyrite oxidation, *Minerals & Metallurgical Processing*, Vol.11, No.3, pp.141-147.
  - 8) W. Petruk et.al., (1988) Mineralogical and image analysis study of artificially weathered tailings from the midwest uranium ore in Saskatchewan, *Canmet Report*, No.88-6E, p.27.
  - 9) L. H. Filipek et.al., (1995) Gypsum may delay acid production from waste rock, *Tailings & Mine Waste'95*, pp.19-21.
  - 10) 須藤孝一ら(2010) 竜の口層の堆積岩における重金属類の溶出挙動および形態変化に及ぼす風化の影響、*応用地質*、Vol.51、No.4、pp.181-190.
  - 11) 桜本勇治(1994)海成泥質岩が酸性水を発生させる可能性について、*地下水技術*、Vol.36、No.4、pp.29-33.
  - 12) 財団法人日本規格協会(2008)JIS K0119 蛍光X線分析通則.
  - 13) 環境省(2002)土壌溶出量調査に係る測定方法 付表、<http://www.env.go.jp/kijun/dt1-1.html> (2022年2月時点).
  - 14) R. K. T. Jha et.al., (2012) Suppression of pyrite oxidation by carrier microencapsulation using silicon and catechol, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, Vol.33, No.1, pp.89-98.
  - 15) M-K. Ji et.al., (2012) Inhibition of sulfide mineral oxidation by surface coating agents: Batch and field studies, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.229-230, pp.298-306.
  - 16) J. Satur et.al., (2007) Carrier-microencapsulation for preventing pyrite oxidation, *International Journal of Mineral Processing*, Vol.83, No.3-4, pp.116-124.
  - 17) Y. Lan et.al., (2002) Suppression of pyrite oxidation by iron 8-hydroxyquinoline, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol.43, No.2, pp.168-174.
  - 18) 財団法人日本規格協会(2016)JIS K0102 工場排水試験方法、p.150
  - 19) 財団法人日本規格協会(2016)JIS K0102 工場排水試験方法、p.236.
  - 20) 財団法人日本規格協会(2016)JIS K0102 工場排水試験方法、pp.232-234
  - 21) 若尾紀夫(1990)土壌及び水系の硫酸及び硫黄の挙動と微生物、IGE シリーズ 13 土壌環境—保全と機能の増進—、東北大学遺伝生態研究センター、仙台、pp.3-11.
  - 22) D. Y. Lacey et.al., (1970) Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.12, pp.29-50.
  - 23) D. E. Rawlings et.al., (1999) Reasons why '*Leptospirillum*'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores, *Microbiology*, Vol.145, pp.5-13.
  - 24) K. Mori et.al., (2008) *Thiofaba tepidiphila* gen. nov., sp. nov., a novel obligately chemolithoautotrophic, sulfur-oxidizing bacterium of the *Gammaproteobacteria* isolated from a hot spring, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, Vol.58, pp.1885-1891.
  - 25) D. B. Johnson et.al., (2009) *Ferrimicrobium acidiphilum* gen. nov., sp. nov. and *Ferrithrix thermotolerans* gen. nov., sp. nov.: heterotrophic, iron-oxidizing, extremely acidophilic actinobacteria, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, Vol.59, pp.1082-1089.
  - 26) H. Vésteinsdóttir et.al., (2011) *Thiomonas islandica* sp. nov., a moderately thermophilic, hydrogen- and sulfur-oxidizing betaproteobacterium isolated from a hot spring, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, Vol.61, pp.132-137.
  - 27) 日本分析化学会編(1994)分析化学データブック(改訂4版)、p.99.
  - 28) 粕武ら(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、*地質調査所月報*、Vol.34、No.4、pp.191-206.

## Chemical factors affecting oxidative processes of pyrite in marine sediments

Takashi ISHIYAMA, Takashi KAKIMOTO, Hideki HAMAMOTO, Hidetaka SHIRAISHI  
and Keiji WATANABE

### Abstract

In Japan, the soil contamination of marine sediments caused by natural processes has been identified as a major environmental hazard. In this study, we report the results of an investigation into the chemical factors affecting pyrite oxidative processes with the purpose of mitigating the danger of environmental contamination caused by marine sediments (soil acidification associated with pyrite oxidative processes). Pyrite oxidative processes were strongly affected by chemical conditions, such as sediment pH, sediment temperature, and oxygen interaction, and those oxidative processes were significantly increased when the pH value was near neutral or the temperature was 30–40°C. A weathering test on marine sediments in Saitama Prefecture indicated that pyrite in marine sediments in the Omiya Plateau's southern valley plain was rapidly oxidized in any season. However, pyrite oxidation in the maritime sediments of the Nakagawa and Arakawa lowlands was discovered to be accelerated only during the summer season, and the oxidation of pyrite was found to be difficult to continue during the winter, spring, and autumn seasons for at least half a year.

**Key words:** marine sediments, pyrite, environmental contamination risk, soil contamination

[資料]

# 微動の複素コヒーレンス関数に含まれる振源係数の 応答特性と生成プロセス

白石英孝 浅沼 宏\*

## 1 はじめに

当所では、その前身である公害センターの時代から地震防災関連の調査研究を継続的に実施してきた。その発端は、阪神・淡路大震災の直後、当時の県防災担当課から受けた強い要請によるものであった。その後、微動探査法と呼ばれる大深度地下構造調査手法の実用化研究<sup>1,2)</sup>を進め、その手法を用いて県内地下構造調査にも取り組んだ<sup>3)</sup>。それらの成果の一部は、物理探査学会において学会賞を受賞するとともに(2003)、県の地域防災計画の基礎資料となる地震被害想定調査<sup>4)</sup>や内閣府の首都直下地震対策に係る被害想定調査<sup>5)</sup>などにも用いられ、地表面地震動や被害の予測などに活用されている。この調査で用いた空間自己相関法(以下、「SPAC法」)<sup>6)</sup>と呼ばれる探査法には、地震計を正三角形の頂点とその中心に設置するという配置の制約があり(この配置を「正三角形アレイ」と呼ぶ)、家屋や道路が密集する都市部で調査地点を選定する際に、大きな足かせとなった。そのため当所では、本稿の共著者とともにこの制約の解消に向けた理論的検討を進め<sup>7,8)</sup>、地震計を任意に配置できる配置の制約を解消した新たな探査手法を開発することに成功し<sup>9)</sup>、この成果についても物理探査学会の論文賞を受賞している(2010)。

こうした一連の研究を発展させ、探査手法の一層の簡便化と調査のさらなる進展を図るため、近年では地震計2台だけを用いて(以下、「2点アレイ」)で地下構造を推定するための新たな探査手法の開発に取り組んでいる。その検討の過程で、理論式に含まれる係数についてこれまで知られていなかった特性や特徴的な生成プロセスが存在することが明らかとなった。この係数は振源に関するパラメータだけが含まれていることから、筆者らはこれを振源係数と呼んだ<sup>8,9)</sup>。筆者らの検討によれば、2点アレイによる地下探査を可能とするには、この振源係数の実測または抑制が必要であり、そのためにはこの振源係数の特性を正しく理解しておく必要があると考えた。そこで本稿では、入射微動に対する振源係数の応答特性とその生成プロセスを整理して報告するものである。

## 2 複素コヒーレンス関数と振源係数

距離 $r$ 離れた2つの観測点の遠方に $L$ 個の振源が分布し、

$\ell$ 番目の振源の方位角を $\theta_\ell$ とすると(図1)、この2点間で計測される複素コヒーレンス関数の実部(CCFr)は式(1)で表すことができる<sup>7)</sup>。なお、この式は説明を簡略化するため6次までの項で近似して示した。

$$\begin{aligned} \text{CCFr} \approx & J_0(kr) - 2J_2(kr) \sum_{\ell=1}^L \lambda_\ell \cos 2\theta_\ell \\ & + 2J_4(kr) \sum_{\ell=1}^L \lambda_\ell \cos 4\theta_\ell - 2J_6(kr) \sum_{\ell=1}^L \lambda_\ell \cos 6\theta_\ell \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $J$ は第1種ベッセル関数で、添え字は次数を表す。また $k$ は波数、 $\lambda_\ell$ は $\ell$ 番目の振源から到来する微動の寄与率(振源 $\ell$ 由来の微動のパワー/微動の全パワー)である。なお、空間エリアジングのナイキスト条件内( $kr \leq \pi$ )では高次の項ほど絶対値が小さく微小値となる。

SPAC法では正三角形アレイによって空間的な位相差をもつ3組のCCFrを実測し、その方位平均から空間自己相関係数 $\rho$ を求める。 $\rho$ の6次までの近似は式(2)<sup>8)</sup>のとおりである。

$$\rho \approx J_0(kr) - 2J_6(kr) \sum_{\ell=1}^L \lambda_\ell \cos 6\theta_\ell \quad (2)$$

式(1)と(2)を比較すると、後者には2次・4次の項が欠落していることがわかる。また式中のベッセル関数は0次に比して6次のほうが微小値となるため、 $\rho \approx J_0(kr)$ と近似することができる。このようにSPAC法では、方位平均の操作によって振源係数を含む2次・4次の項が消去され、伝搬場固有の性質を表す波数 $k$ が抽出されている( $k = J_0^{-1}(\rho)/r$ : 地下構造調査では $k$ から算出される位相速度を計測する)。また、式(2)の $\rho$ には6次の項が最大の誤差(ただし微小値)として含まれているが、これは、SPAC法の適用にあたって6次の項が誤差として許容さ

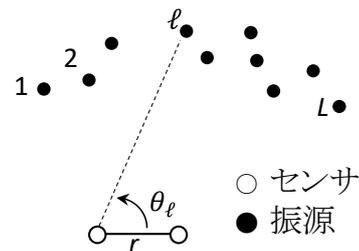


図1 2点アレイと分布振源

れていることを意味する。そのため、式(1)の2次・4次の項を特定または抑制し6次の項を誤差として許容するならば、ひとつのCCFrから(2点の観測だけで)SPAC法と同等の $\rho$ を求められる可能性がある。しかしながら、これは式と変数の数から極めて困難で、現時点では2点アレイだけで正確な $\rho$ を求める方法は見いだされていない。

前で述べたSPAC法における方位平均の操作を概観すると、2点アレイによる計測の実現には、CCFr(式(1))に含まれる振源係数の挙動が重要な役割を果たしている。そこで筆者らは、2点アレイに微動が入射する場合の振源係数の応答特性と、その応答を生成するメカニズムについて検討を行った。その結果、振源係数の挙動を理解するために重要かつ特徴的な性質が明らかになった。

### 3 結果と考察

本稿では、等強度の振源が2点アレイの周囲に均等に分布する場合の2次振源係数(式(3))の応答等を調べた結果を示す。2次振源係数を対象とした理由は、この係数が乗じられた2次の項は、式(1)CCFrを構成する高次項の中で最大の絶対値をもち、2点アレイによる計測ではその挙動が計測精度を支配すると考えたためである。

$$\sum_{\ell=1}^L \lambda_{\ell} \cos 2\theta_{\ell} \quad (3)$$

#### 3.1 振源係数の応答特性(分布幅、入射方位との関係)

計算に用いた等強度分布振源の分布幅 $w$ と入射方位 $\theta$ との関係を図2に示す。入射方位は分布幅の中心の方位とした。また、等強度振源は $1^{\circ}$ 間隔で分布するものとし、寄与率は $\lambda_{\ell} = 1/L$ ( $L$ は振源の数)として計算を行った。図3は、分布幅(横軸: $10^{\circ} \sim 360^{\circ}$ )に対する2次振源係数の値(縦軸: $-1 \sim 1$ )を入射方位別(色別)に示したものである。なお、2次振源係数には余弦関数 $\cos 2\theta_{\ell}$ が含まれ、 $180^{\circ}$ ごとに同一の値を繰り返すことから、図3には $0 \sim 180^{\circ}$ の入射方位だけを示した。また、図中(a)~(d)は振源係数の生成プロセスを例示した箇所ので、次の第3.2節で説明を行う。

- 図に見られる特徴的な傾向を列挙すると次のとおりである。
- ①分布幅 $180^{\circ}$ 及び $360^{\circ}$ の場合、入射方位によらず振源係数は0となる。
  - ②入射方位が $45^{\circ}$ 、 $135^{\circ}$ ( $225^{\circ}$ 、 $315^{\circ}$ :図は省略)の場合、分布幅によらず振源係数は0となる。
  - ③入射方位が②に近い場合、振源係数は微小値をとる。
  - ④それ以外では、振源係数は無視できない値をもち、分布幅が小さいほど、 $\pm 1$ に近い大きな値となる。

したがって、2次振源係数はごく限られた入射方位と分布幅の場合だけ0もしくは微小値となるが、一般には無視できない値をもつ。仮に2次振源係数を無視し、 $CCFr \approx J_0(kr)$ として近

似する場合には、それに伴う誤差を十分に理解したうえで、計測値を用いる必要がある。

#### 3.2 振源係数の生成プロセス

図3の結果によると、大まかな傾向として振源の分布幅が増加するに従って振源係数の絶対値は減少する。しかし分布幅が $180^{\circ}$ を超えても入射方位によっては振源係数の絶対値が増加し、 $270^{\circ}$ で極大となった後 $360^{\circ}$ で0となる。こうした振源の分布幅や入射方位による振源係数の増減はなぜ発生するのか、その原因を明らかにするために、振源係数を構成する要素の値( $\ell$ 番目の振源に対する $\lambda_{\ell} \cos 2\theta_{\ell}$ の値、以下「要素値」と、分布幅、入射方位との関係を調べた。

その結果の例として、図4に入射方位 $0^{\circ}$ における分布幅 $90^{\circ}$ 、 $180^{\circ}$ 、 $270^{\circ}$ の場合の要素値の分布を示す。これは前出の図3に(a)~(c)で指示した箇所での振源係数の生成プロセスを抽出したものに相当する。振源係数は図中に着色された領域の総和として算出される。この領域のうち、薄い着色領域は総和によって相殺される領域、濃い着色領域は相殺されずに振源係数の値となる領域のイメージを示している。このように、振源係数は入射方位と分布幅によって符号と絶対値が変化する要素値の総和として値が決定されている。次の図5には、入射方位 $30^{\circ}$ で分布幅 $90^{\circ}$ の微動が入射した場合の要素値

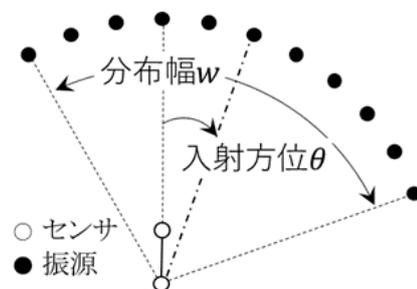


図2 振源の分布幅と入射方位

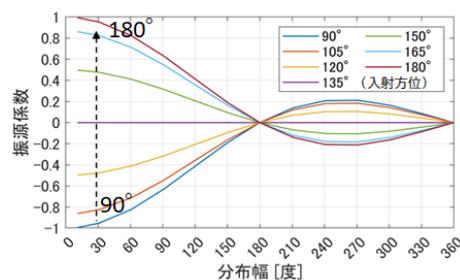
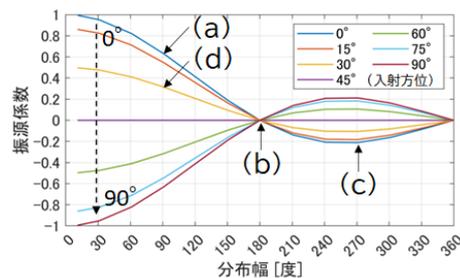


図3 分布幅と振源係数の関係(入射方位別)

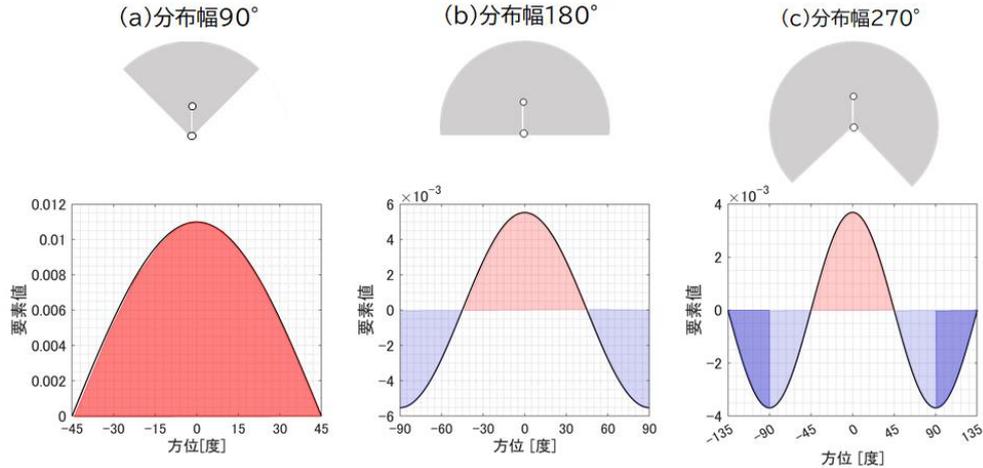


図4 振源係数要素値の分布(入射方位 0°)

の分布を示した。同じ分布幅である図4(a)と比べると正負の領域が大きく変化し、全く異なる分布を示していることがわかる。また総和によって残留する部分の面積が減少しているが、これに対応して図3においても(d)の振源係数の方が(a)よりも小さな値となっている。

ここで示したように、振源係数の要素値は微動の分布幅と入射方位に従って符号と絶対値が大きく変化し、それに伴って振源係数の値も変化している。したがって、図3に見られた振源係数の増減についても、その原因は微動の分布幅と入射方位によって変化する要素値の挙動にあることが明らかである。

#### 4 おわりに

2点アレイによる計測を実現する上で重要な役割を果たす微動複素コヒーレンス中の振源係数について、入射微動の分布幅と入射方位に対する応答特性、及びその生成プロセスを明らかにした。結果の概要は次の通りである。

- ・振源係数は特定の分布幅、入射方位とその近傍においてのみ微小値となるが、それ以外では無視できない値をもつ。
- ・大まかな傾向として分布幅が狭いほど振源係数は絶対値最大の±1に近い値をもつが、分布幅が180°を超えても入射方位によっては絶対値0.2程度の極大値をもつ。
- ・こうした応答特性は、振源係数の特徴的な生成プロセスに由来する。

本稿に示した検討結果は、2点アレイによる計測において2次の項を無視できないこと、また無視する場合にはその誤差を十分考慮すべきことを示唆している。また、ここで示した振源係数の性質については、振源モデルと観測系を接合するためのより実態に即したモデルを提供できるものと考えている。

#### 文 献

1) 松岡達郎, 梅沢夏実, 巻島秀男(1996) 地下構造推定のための空間自己相関法の適用性に関する検討, 物理探査, 49(1), 26-41.

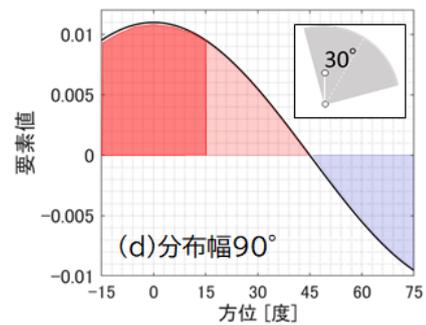


図5 振源係数要素値の分布(入射方位 30°)

2) 松岡達郎, 白石英孝, 梅沢夏実(2000) 深部地下構造推定のための微動探査法の適用方法に関する検討—深層ボーリング資料を利用した位相速度の逆解析—, 物理探査, 53(1), 12-28.

3) 松岡達郎, 白石英孝(2002) 関東平野の深部地下構造の精査を目的とした微動探査法の適用性—深埼玉県南部地域の3次元S波速度構造の推定—, 物理探査, 55(2), 127-143.

4) 例えば、平成24/25年度埼玉県地震被害想定調査報告書(2014), <https://www.pref.saitama.lg.jp/a0401/higaisoutei/higaisouteihoukoku.html> (2022. 2. 22. アクセス)

5) 例えば、中央防災会議「首都直下地震対策専門調査会(第12回)地震ワーキンググループ報告書(図表集)」(2004), [http://www.bousai.go.jp/jishin/syuto/past2/syousai/higai\\_syousai.html](http://www.bousai.go.jp/jishin/syuto/past2/syousai/higai_syousai.html) (2022. 2. 22. アクセス)

6) K. Aki (1957) Space and Time Spectra of Stationary Stochastic Waves, with special reference to microtremors. Bull. Earthq. Res. Inst., 35, 415-456.

7) 白石英孝, 松岡達郎(2005) Lambの問題に基づくレーリー波複素コヒーレンス関数の離散定式とその応用—空間自己相関法の新しい解釈—, 物理探査, 58(2), 137-146.

8) 白石英孝, 松岡達郎, 浅沼宏(2005) 円形アレーを用いた微動探査における位相速度の直接同定法, 物理探査, 58(6), 643-651.

9) 白石英孝, 浅沼宏(2009) 任意形状アレーを用いた微動探査における位相速度の直接同定法, 物理探査, 62(3), 339-350.