

博士論文

建設工事に伴う自然由来重金属等の  
土壌・地下水汚染と水-岩石反応に関する研究

The Heavy Metal Pollution and Water-Rock Interaction  
in Natural Ground at the Construction Sites



2019年3月

熱田 真一

山口大学大学院創成科学研究科

# 目 次

## 第 1 章. 序論

1.1 研究の背景	1-1
1.2 自然由来の重金属等に関する動向	1-2
1.2.1 日本での重金属等の評価方法	1-2
1.2.2 諸外国での重金属等の評価方法	1-9
1.3 土壌・地下水汚染問題の社会的背景について	1-15
1.4 本研究の目的	1-18
1.5 本論文の構成	1-19

### 引用文献

## 第 2 章. 水—岩石反応からみた自然由来の重金属等

2.1 自然由来重金属等の挙動	2-1
2.1.1 砒素	2-1
2.1.2 ふっ素	2-9
2.1.3 酸性水	2-12

### 引用文献

2.2 自然由来重金属等の評価方法	2-15
2.2.1 土壌・地下水汚染調査における各種試験方法の概要	2-15
2.2.2 発生源評価として用いた試験方法	2-23

### 引用文献

2.3 水—岩石反応による地下水への移流・分散と熱力学解析	2-32
2.3.1 土壌・地下水の物理・化学	2-32
2.3.2 土壌・地下水汚染のリスク評価	2-34
2.3.3 溶出機構の解析方法	2-37
2.3.4 熱力学解析による発生源評価	2-46

### 引用文献

## 第 3 章. 土壌・岩石からの自然由来重金属等の溶出機構

3.1 砒素	3-1
--------	-----

3.1.1	目的	3-1
3.1.2	上総層群堆積物の地質概要と岩石学的・地球化学的特徴	3-1
3.1.3	試験方法	3-3
3.1.4	各種試験結果	3-5
3.1.5	上総層群堆積物の各種試験結果を考慮した熱力学的検討	3-15
3.1.6	考察	3-17
引用文献		
3.2	ふっ素	3-28
3.2.1	目的	3-28
3.2.2	対象地域の選定	3-28
3.2.3	分析方法	3-30
3.2.4	領家花崗岩類	3-30
3.2.5	足摺岬花崗岩類	3-35
3.2.6	領家帯花崗岩類と足摺岬花崗岩類のふっ素溶出機構	3-40
引用文献		
3.3	酸性水	3-45
3.3.1	酸性水がもたらす問題について	3-45
3.3.2	酸性水発生リスクを有する岩石・土壌	3-45
3.3.3	試験方法	3-47
3.3.4	酸性水発生リスクにおける化学的特徴	3-48
3.3.5	酸性水発生リスクの判定と対策	3-49
3.3.6	酸性水発生リスクの長期的な評価	3-53
3.3.7	酸性水発生リスクの評価結果	3-59
引用文献		
<b>第4章. 自然由来重金属等の流れ場における土壌・地下水汚染の検討</b>		
4.1	目的	4-1
4.2	実験に用いた自然由来の砒素を含有する岩石・土壌	4-1
4.2.1	試料の選定	4-1
4.2.2	試料の特徴	4-1
4.3	試験方法	4-2
4.4	各種試験結果	4-4

4.4.1	X線回折分析結果	4-4
4.4.2	溶出量試験・酸抽出試験結果	4-6
4.5	固液比一定下での自然由来の砒素含有試料の溶出機構	4-9
4.6	流れ場条件下での自然由来の砒素含有試料の溶出機構	4-13
4.6.1	検討方法	4-13
4.6.2	ステップバッチ試験の方法	4-13
4.6.3	土槽実験の方法	4-14
4.6.4	ステップバッチ試験から見た発生源試料の溶出特性	4-17
4.6.5	土槽試験による砒素の溶出と拡散	4-18
4.7	考察	4-22

#### 引用文献

### 第5章. 水-岩石反応からみた土壌・地下水汚染の評価

5.1	本研究の内容と成果	5-1
5.2	今後の課題	5-4
5.3	水-岩石反応を考慮した自然由来重金属等の評価手法の提案	5-6

#### 謝辞

# 第1章. 序論

## 1.1 研究の背景

近年、道路・鉄道工事などの建設工事において、自然的原因により重金属等の溶出量が土壌環境基準値を超過する建設発生土が顕在化し、その調査、設計、施工、対策（措置・搬出）及びモニタリング等が重要な課題となっている<sup>1),2)</sup>。2010年4月に改正された土壌汚染対策法で、「健康被害の防止の観点からは自然的原因により有害物質が含まれる汚染された土壌をそれ以外の汚染された土壌と区別する理由がない」ことから自然由来重金属等含有土<sup>2)</sup>も法の対象となった<sup>3)</sup>。自然由来重金属等含有土は、土壌汚染対策法の法第4条の3,000 m<sup>2</sup>以上の土地の改変において届出を提出する際に土壌汚染として顕在化することが多い<sup>4)</sup>。但し、自然由来重金属等を含有していたとしても自然状態で2 mm目のふるいを通過しないような岩盤については、土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン<sup>3)</sup>のAppendix-18で示されている通り、法の対象とならない。しかしながら実施工では、土壌汚染対策法の適用外の場合でも、自主的に自然由来重金属等含有土の対策等が行われることが多いのが現状である<sup>5)~7)</sup>。今後、公共工事費の低減などの社会的要請の背景から、自然由来重金属等含有土による健康被害の防止を考慮したより経済的な発生土の対策方法の開発が求められる<sup>7)</sup>。

土壌・地下水汚染において水-岩石反応の理解に基づく、発生土からの重金属等の溶出機構と周辺環境への影響の評価が重要な課題であり、岩石・鉱物の重金属等の存在形態（含有・吸着状況）などや、短期的、中期的、長期的な重金属等の溶出量、地下水を媒介とする重金属等の移流・拡散状況、及び地盤材料への重金属等の吸着などの検討が必要となる。

本研究では、建設工事において地質学が果たす役割として、土壌・地下水汚染問題における水-岩石反応について環境地質学的な検討と、水-岩石反応を考慮した熱力学解析によるモデル化を行った。そこで、自然由来の重金属等の溶出特性を支配する鉱物の溶解反応や有害物質の吸着特性のから溶出機構を検討することにより、建設発生土と周辺地下水への環境影響評価手法を確立した。本研究は土壌・地下水汚染と水-岩石反応に関する研究に基づき、適切な施工・対策等への活用を提案し、水-岩石反応を基にした建設発生土の社会的要請の基、有効活用を考えることを目的とする。

## 1.2 自然由来の重金属等に関する動向

### 1.2.1 日本での重金属等の評価方法

#### (1) 土壤汚染対策法による評価

土壤・地下水汚染の事例は、1880～1970年代の栃木県足尾銅山による渡良瀬川流域の沖積土地帯に栽培されていた水田のイネを枯死させた鉍毒被害が、足尾銅山鉍毒事件として有名である<sup>8)</sup> (表1-1)。また、1910～1970年代には、富山県神通川流域のイタイタイ病<sup>9)</sup>も土壤・地下水汚染事例として上げられ、上流の神岡鉍山の廃水に由来するカドミウムが、流域の沖積土壌を汚染したことで知られている<sup>9)</sup> (表1-1)。その後、1920～1960年代には、宮崎県土呂久鉍山による砒素による鉍害被害<sup>10)</sup>など、自然由来の土壤・地下水汚染問題は、人間の開発に伴って露見した鉍害が契機となった(表1-1)。しかしながら当時、土壤汚染問題が明らかとなる中で、1967年に制定された「公害対策基本法」(1993年「環境基本法」により廃止)では、土壤汚染は対象にされていなかった(表1-1)。

土壤・地下水汚染に関する法律としては、1970年の国会で「公害対策基本法の改定」と共に、「農用地の土壤の汚染防止等に関する法律」及び「水質汚濁防止法」が初めて制定され、1989年「水質汚濁防止法の改正」を経て、1991年には環境庁により、農用地に限定されない法律として、「土壤の汚染に係る環境基準」(土壤環境基準)が告示された。これは、現在の土壤汚染対策法<sup>3)</sup>に通じる告示であり、「人の健康保護と生活環境保全のために維持することが望ましい基準(環境基準)」として定められたものである。当時、土壤環境基準の設定は10項目に限られたが、1994年に25項目となり、現在、施行されている土壤汚染対策法は2002年に制定後、2009年、2017年の改正を経て(表1-1)、対象となる特定有害物質が表1-2の通りとなった。

土壤汚染に関する対策の法の体系化が、大気汚染や水質汚濁関連の対策に比べ遅れた原因は、土壤汚染の問題が大気汚染や水質汚濁問題とは異なり、汚染の原因(発生源)の断絶により汚染が解消するわけではなく、一度生じた汚染を掘削除去しない限り残存することが上げられる。また、土壤汚染対策法は当初、人為汚染などを中心に法整備が行われ、汚染があっても人が直接摂取しない限り健康被害のおそれは少ないことから法制化が遅れた。しかしながら、2009年の改正により、自然的原因により有害物質が含まれる土壌も対象となったことで(表1-1)、様々な課題が生じることとなった。

表 1-1 土壌・水・地下水に関連した基準・指針・法の年表

年表	環境省による基準・指針・法の設定内容【カッコ内は、関係機関】	法策定の契機となった事例(自然由来重金属等の汚染)
1980～1970年代		栃木県足尾銅山による渡良瀬川流域鉛毒被害(稲の生育被害等)
1910～1970年代		富山県神通川流域のイタイタイ病等(カドミウム)
1920～1960年代		宮崎県土呂久鉱山による鉛毒被害(砒素中毒、稲の生育被害等)
1958年	公共用水域の水質の保全に関する法律(水質保全法) 工場排水等の規制に関する法律(工場排水規制法)	
1967年	公害対策基本法	
1970年	公害対策基本法の改正 農用地の土壌の汚染防止等に関する法律 水質汚濁防止法	公害の一つとして土壌汚染の追加 (同時に、「水質汚濁防止法」、「廃棄物処理法」等が国会で成立)
1986年	市街地土壌汚染に係る暫定対策指針(9項目)	
1989年	水質汚濁防止法の改正	
1991年	土壌環境基準の設定(10項目)	
1992年	国有地に係る土壌汚染対策指針の設定	
1993年	環境基本法	公害対策基本法の統合により廃止
1994年	土壌環境基準の項目追加(25項目)	
1994年	重金属に係る土壌汚染調査・対策指針 有機塩素化合物に係る土壌汚染調査・対策暫定指針	
1996年	水質汚濁防止法の改正	
1997年	地下水の水質汚濁に係る環境基準の設定	
1999年	1994年・土壌汚染調査・対策指針の改正	
2002年	土壌汚染対策法の制定	自然的原因により有害物質が含まれる土壌については対象外
2003年	土壌汚染対策法の施行	
2009年	土壌汚染対策法の一部を改正する法律の公布	
2010年	土壌汚染対策法の一部を改正する法律の施行(改正土壌汚染対策法) 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)【国土交通省】	自然的原因により有害物質が含まれる土壌について対象
2015年	建設工事で発生する自然由来重金属等含有土対応ハンドブック【(独)土木研究所】	
2017年	土壌汚染対策法の一部を改正する法律の公布(二段階施行)	
2018年	土壌汚染対策法の一部を改正する法律の施行(第一段階)	
2019年 予定	土壌汚染対策法の一部を改正する法律の施行(第二段階)	

表 1-2 土壌汚染対策法の対象となる特定有害物質と関係する基準値の一覧

項目	土壌汚染対策法			地下水環境基準 (mg/L)	水道水質基準 (mg/L)	地下水汚染の 到達距離 (m)	自然由来 対象物質
	溶出量基準 (mg/L)	第二溶出量基準 (mg/L)	含有量基準 (mg/kg)				
第 1 種 特 定 有 害 物 質 (揮発性有機化合物)	四塩化炭素	0.002	0.02	—	0.002	概ね1000	
	1,2-ジクロロエタン	0.004	0.04	—	0.004	概ね1000	
	1,1-ジクロロエチレン	0.1	1	—	0.1	概ね1000	
	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.4	—	0.04※1	概ね1000	
	1,3-ジクロロプロペン	0.002	0.02	—	0.002	概ね1000	
	ジクロロメタン	0.02	0.2	—	0.02	概ね1000	
	テトラクロロエチレン	0.01	0.1	—	0.01	概ね1000	
	1,1,1-トリクロロエタン	1	3	—	1	概ね1000	
	1,1,2-トリクロロエタン	0.006	0.06	—	0.006	概ね1000	
	トリクロロエチレン	0.03	0.3	—	0.01	概ね1000	
	ベンゼン	0.01	0.1	—	0.01	概ね1000	
	クロロエチレン	0.002	0.02	—	0.002	概ね1000	
	1,4-ジオキサン	—	—	—	0.05	概ね1000	
	カドミウム及びその化合物	0.01	0.3	150	0.003	概ね80	○
	六価クロム化合物	0.05	1.5	250	0.05	概ね500	○
	第 2 種 特 定 有 害 物 質 (重金属等)	シアン化合物	不検出	1	50	不検出	概ね80
水銀及びその化合物		0.0005	0.005	15	0.0005	概ね80	○
アルキル水銀		不検出	不検出	—	不検出	概ね80	○
セレン及びその化合物		0.01	0.3	150	0.01	概ね80	○
鉛及びその化合物		0.01	0.3	150	0.01	概ね80	○
砒素及びその化合物		0.01	0.3	150	0.01	概ね80	○
ふっ素及びその化合物		0.8	24	4000	0.8	概ね250	○
ほう素及びその化合物		1	30	4000	1	概ね250	○
シマジン		0.003	0.03	—	0.003	概ね80	
チウラム		0.006	0.06	—	0.006	概ね80	
第 3 種 特 定 有 害 物 質 (農薬等)	チオベンカルブ (ベンチオカーブ)	0.02	0.2	—	0.02	概ね80	
	ポリ塩化ビフェニル (PCB)	不検出	0.003	—	不検出	概ね80	
	有機りん化合物 (パラチオン、メチルパラチオン、メ チルジメトン及びEPNIに限る)	不検出	1	—	—	概ね80	

※1:1,2-ジクロロエチレン(シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス1,2-ジクロロエチレンの合計)

※2:シアン化合物イオン及び塩化シアン

前述の通り、1991年に告示された「土壌の汚染に係る環境基準」(土壌環境基準)<sup>3)</sup>を基に、2002年に土壌汚染対策法が施行され、その後2009年に告示され、2010年に施行された「土壌汚染対策法の一部を改正する法律(改正土壌汚染対策法)」では、「健康被害の防止の観点からは自然的原因により有害物質が含まれる汚染された土壌をそれ以外の汚染された土壌と区別する理由がない」ことから自然由来重金属等含有土<sup>2)</sup>も法の対象となった<sup>3)</sup>(表1-1)。自然由来重金属等含有土は、改正土壌汚染対策法の法第4条の3,000 m<sup>2</sup>以上の土地の改変において届出を提出する際に土壌汚染として顕在化することが多い<sup>4)</sup>。本研究で取り扱う土壌・地下水汚染と水-岩石反応に着目した場合、改正土壌汚染対策法において、「岩盤は土壌汚染状況調査等の測定の対象とはならないが、地質条件によっては自然由来による特定有害物質を含んでいるおそれがあることから、土地の形質の変更において、当該おそれの高い岩盤を掘削したり、発破するなどして得られた材料を盛り立てるなどする場合、当該人為行為により新たな汚染の拡散のおそれがあることから、これらの材料については適切に取り扱う必要がある。」<sup>3)</sup>とされていることが課題となる。また、建設工事としてトンネルの掘削の場合には、開口部を平面図に投影した部分の面積が3,000 m<sup>2</sup>以上の場合判断することとなる<sup>3), 4), 11)</sup>。但し、自然由来重金属等を含有していたとしても自然状態で2 mm目のふるいを通過しないような“岩盤”については、土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン<sup>3)</sup>のAppendix-18で示されている通り、法の対象とならない。しかしながら実施工では、土壌汚染対策法の適用外の場合でも、自主的に自然由来重金属等含有土の対策等が行われることが多いのが現状である<sup>5)~7)</sup>。これは、岩石は法に基づく規制はかからないが、土壌・地下水汚染が原因で健康リスクが生じる場合、社会的には土壌・地下水汚染問題として適切な対応・対策が必要であると考えられることによる。

また、改正土壌汚染対策法では、土壌汚染状況調査の結果、土壌の汚染状態が指定基準に適合しない土地については、「要措置区域」又は「形質変更時要届出区域」(以下、「要措置区域等」という。)として指定される。改正土壌汚染対策法の詳細については本論文では述べないが、リスク評価としては「要措置区域」は、周辺の飲用井戸等が土壌汚染の摂取経路となり、健康被害が生じるおそれがあることから、汚染の除去等の措置が必要な区域として定義される。一方、「形質変更時要届出区域」は、土壌汚染の摂取経路がなく、健康被害が生じるおそれがないため、汚染の除去等の措置が不要な区域(摂取経路の遮断が行われた区域を含む。)と定義される。これは、「1.3 土

壤・地下水汚染問題の社会的背景について」で後述するように、水-岩石反応に関する研究の社会的背景として、本邦での土壌・地下水汚染の統計的なデータとして開示されている。

本研究では、土壌汚染対策法の対象となる特定有害物質である第1種（揮発性有機化合物）、第2種（鉛、砒素等の重金属等）、第3種（PCBや農薬等）のうち、自然由来の土壌汚染として問題となる特定有害物質である第2種特定有害物質（シアンを除く）を対象とする（表1-2）。

## (2) リスクによる評価

土壌・地下水汚染の影響を評価するための方法として、人間の健康被害に対するリスク評価<sup>1),2)</sup>。建設工事で発生する自然由来重金属等含有土を盛土などに利用する場合には、1) 盛土等における重金属等への対策の要否を判断するため、2) 重金属等の対策が必要と判断した場合に対策工の設計を行うため、3) 重金属等の対策を行った場合の対策効果を評価するため、周辺環境への影響予測手法に基づくリスク評価が行われている<sup>1),2)</sup>。土壌・地下水汚染の影響評価の1つに、“サイト概念モデル”<sup>1),2)</sup>に基づく評価があり、地下水等の摂取によるリスク評価及び直接摂取によりリスクが評価されている（図1-1）。前述の「(1) 土壌汚染対策法による評価方法」との対応では、土壌汚染対策法の基準を超過するか否かで対策の要否を判断する場合、第2章で詳述する土壌溶出量試験（環告18号）の結果が地下水等の摂取によるリスク評価に、土壌含有量試験（環告19号）の結果が直接摂取によるリスク評価に、それぞれ対応する。

水-岩石反応は、このうち地下水等の摂取によるリスク評価を行う際に考慮され、自然由来の重金属等が敷地境界や保全対象近傍に達する場合の経時変化と、元素濃度を移流分散解析等により求め判定基準と比較し、評価期間を100年間としたリスク評価などが実施される<sup>1),2)</sup>。その結果、敷地境界や周辺域での元素濃度が判定基準を超過する場合には、適切な対策を実施する必要がある。

土壌汚染対策法における評価は、特定有害物質の基準値が基本となり、基準値を満足すれば問題ない、と判断される。一方、土壌汚染対策法に基づかない建設工事で発生する土壌・岩石の場合は、前述の通り、社会的には土壌・地下水汚染問題として適切な対応が必要であると考えられる背景から、地下水移流分散解析により周囲への重金属等の影響予測手法を用いたリスク評価が行われている<sup>1),2)</sup>。周囲への重金属等の影響予測によるリスク評価の考え方は、以下の評価が基本となる<sup>1),2)</sup>。

## ①発生源としての評価

発生源としての評価は、自然由来の重金属等を含有する建設発生土を発生源とし、将来的に土壌・地下水汚染が生じるリスク評価が基本となる。例えば、自然由来の重金属を含有する建設発生土を盛土等で使用する場合の発生源は図1-1のように設定される。

## ②周辺への影響評価

周辺への影響評価は、発生源を起点とし、地盤状況、地下水状況等を勘案した周辺への影響評価が基本となる。周辺への影響評価の概念を図1-1に示す。

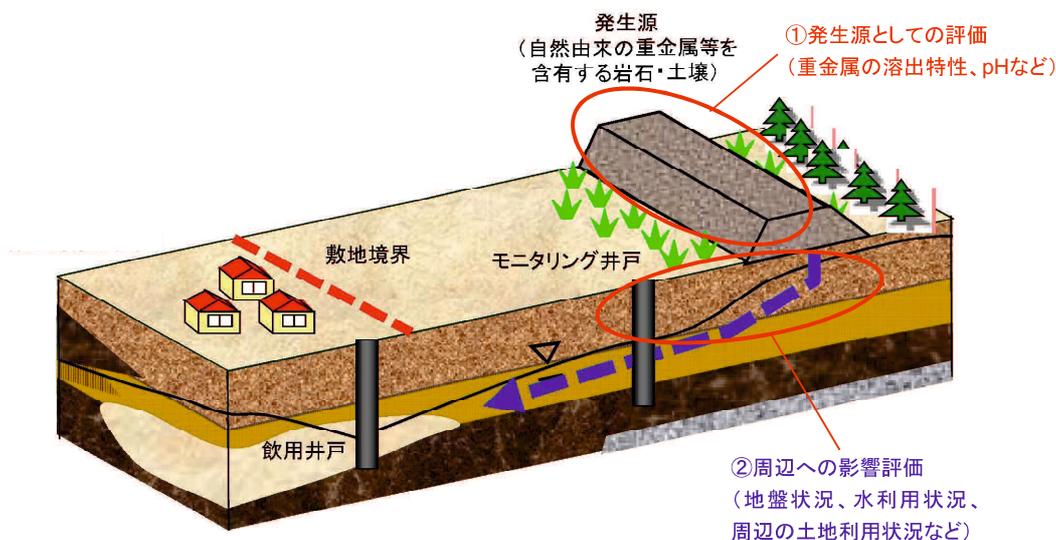


図1-1 サイト概念モデルによるリスク評価の概念図<sup>1), 2)</sup>

なお、リスク評価に用いられる解析手法は、いくつか提案されているが(表1-3)、それぞれの手法は現場条件によりその適用に限界がある。①発生源評価における化学反応を含めた評価方法は少ない(表1-3)。②周辺への影響評価では、例えば、移流分散解析に基づく移流分散・多相流解析コード<sup>12)</sup>は表1-3のように多岐にわたるが、その適用範囲は土壌中の移流分散現象に限られる。そのため、一般的なダルシー則に従った地下水流動が期待できない岩盤上に保管された自然由来の重金属等を含む岩石・土壌のリスク評価には使うことができない。また、岩石・土壌への吸着に関する評価については吸着が極めて小さい重金属等は、地下水流とほぼ同じ移流特性を示すことから、周辺への影響評価には、より吸着評価が可能なリスク評価を実施する必要がある(表1-3)。



## 1.2.2 諸外国での重金属等の評価方法

本項では、諸外国での土壤汚染対策制度とリスク評価に関する方法を取りまとめる。なお、諸外国では、土壤汚染についての法整備ではなく、水質汚濁防止法などにより水質に関する基準値が設けられている特徴をもつ。本研究では、土壤・地下水汚染と水-岩石反応という点から、土壤及び地下水に基準を設け、かつリスク評価を設定している国について、評価方法を整理した。一般的に、土壤中の重金属等の評価方法については、アメリカでは土壤という対象に廃棄物が含まれる<sup>13),14)</sup>。また欧州では土壤と廃棄物に対する試験方法は統合されようとしており、例えばオランダの土壤品質令は、建設資材に関する枠組みに含まれているなど、一般製品も廃棄物有効利用品でも等しく土壤への影響を評価し、利用可能性をチェックするシステムを基本としている<sup>13),14)</sup>。

### (1) アメリカ

#### 1) 土壤汚染対策制度

アメリカの土壤汚染に関する法規制は、1980年に制定された「包括的環境対策・補償・責任法（CERCLA : Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act）」と、その後1986年に修正された「スーパーファンド法修正・再授權法（Superfund Amendments and Reauthorization Act）」で規定されている。この法律により汚染サイトから法的枠組みによって汚染浄化対策が進められ、人の健康や環境への脅威を排除し、汚染サイトの有効利用と、浄化技術の向上などが進められた。また、このスーパーファンド法を基に、土壤汚染対策法が作成されている<sup>15)</sup>。

#### 2) リスク評価

アメリカの実施機関である環境保護庁（Environmental Protection Agency : EPA）では、土壤汚染の対応策の計画・実施を目的にリスク評価を実施している<sup>16)</sup>。アメリカにおけるリスク評価は、①人の健康および生態系に対するリスク評価であり、その情報を行政の意思決定としてリスク管理を行う点、②リスク評価の方法が、物質の有害性の識別、用量-反応関係の評価、暴露評価、リスク評価で構成される点、の2点に大別され、リスク管理とリスク評価が独立した作業として明確に区別されている。自然由来の重金属等については、全域からの土壤分析結果と公的データ等を参考にして、自然由来のレベルが判断され、その自然由来レベルをバックグラウンド値として用いられ

る。バックグラウンド値はそれ以上の浄化は制度的に必要ないが、自然由来の汚染が人の健康へのリスクとなる場合、浄化が必要となるとされている<sup>17)</sup> (表 1-4)。また、リスクアセスメントの結果として、自然由来レベルを考慮するケースと考慮しないケースの両方が提示される場合もある (表 1-4)。リスク評価は、カリフォルニア州やイリノイ州など州毎に独自に行われている場合もあるが、ASTM(アメリカ材料試験協会)によって2000年にRBCA(Risk-based Corrective Action)と呼ばれるリスク評価プログラムが規定されて公表されている<sup>16)~19)</sup>。

## (2) イギリス

### 1) 土壌汚染対策制度

イギリスにおける土壌汚染に対する取り組みとして、「都市と地方の計画条例」と「環境保護条例 1990 の Part II A」の2つがある<sup>17),20)</sup> (表 1-4)。

### 2) リスク評価

リスク評価は、1980年代に「判断基準値 (Threshold trigger values)」と「対策基準値 (Action trigger values)」の2つの一律評価基準が示された。判断基準値は土の汚染物質の濃度がこれ以下であれば対策が不要となる値であり、対策基準値は判断基準値より高い値で、土の汚染物質の濃度がこれ以上であれば、対策が必ず必要となる値として示されている。

リスク評価プログラムとして、CLEA (Contaminated Land Exposure Assessment Model)<sup>21)</sup> が用いられ、長期での人の健康に対する土の指針値 (SGVs : Soil Guideline Values) が算定できる。これは、土地利用方法等に応じて、標準的な土地利用の場合では土の指針値は一律値として与えられるが、一律値を使用することが適切ではない場合は、より詳細なサイト特有のリスク評価が行われる。

## (3) オランダ

### 1) 土壌汚染対策制度

オランダにおける土壌汚染関連法案は、1987年に制定された土壌保護法 (Soil Protection Act) がある。1987年以前の汚染については、拡散の可能性がある場合に限り汚染を除去する。一方、拡散の可能性が無い場合には土地利用を考慮して必要と考えられる範囲の汚染を除去する。1987年以

降の汚染（深刻な土壌汚染）については、リスクの有無に関わらず除去されるべきとしている<sup>22)</sup>。深刻な土壌汚染（Serious Soil Concentration Contamination :SCC、Serious Risk Concentration :SRC）は、人の健康を考慮し、最大限許容できる毒性リスク（Maximum Permissible Risk :MPR）を、対象地の汚染土壌濃度が超過しているケースに適用され、土壌や地下水に加えて堆積物由来の汚染についても見直しがなされている。

## 2) リスク評価

オランダでは、リスク評価方法としてCSOIL（Contaminated Soil model）が開発され、土壌汚染を評価として、目標値（Target Value）と介入値（Intervention Value）が定義されている。目標値を超過しなければ如何なる土地利用に際しても問題無いと評価するものであり、介入値は土壌汚染が著しく、場合によっては対策を必要とする状態の汚染に対する指標値である。2001年には、介入値を設定するための政策が始められている<sup>17), 22)</sup>（表1-4）。CSOILは、人の健康の保護を目的として「人が最大限許容できるリスクを超過するような深刻な土壌汚染濃度の算出」が行われている<sup>17), 23)</sup>（表1-4）。また、土壌汚染対策を進める上での意思決定ツールとして、SUS、RISC-HUMANがある。SUS、RISC-HUMAN共には、CSOIL等に基づいた人体への影響評価を計算する際に、暴露経路として土壌や堆積物が考慮できる。

## (4) ドイツ

### 1) 土壌汚染対策制度

ドイツは東西ドイツの統合後、土壌汚染に対策制度が整備され、1999年に連邦土壌保全法（Federal Soil Protection Act）が施行された<sup>24)</sup>。自然由来汚染を判定する一般的な考え方は定められていないが、南部バイエルン地方で自然由来の砒素汚染が広範囲で知られており、このような地域では、地方自治体との個別協議により、浄化措置等は必要ないこととされている<sup>17)</sup>（表1-4）。

### 2) リスク評価

ドイツのリスク評価では、検査値（Trigger values）、措置値（Action values）、予防値（Precautionary values）及び、許容汚染負荷量（Permissible additional annual pollution loads）の算出が行われている<sup>24)</sup>。検査値は詳細な土壌汚染調査を開始する値として、措置値は対策を開始する値として使用される。また予防値は、土の種類、pH等の土壌の条件、及び使用用途（例えば、

農用地) に応じた値が設定されている。

## (5) バングラデシュ

### 1) 土壌汚染対策制度

バングラデシュは、1977年に制定された環境汚染規制法 (Environment Pollution Control Ordinance) を基に 1997年に環境保全法が改正され、環境保全規定 (The Environmental Conservation Rules) が制定されたが、土壌汚染に着目した包括的な法律、土壌汚染対策法にあたる法律は存在しない<sup>25)</sup>。

水質に関する法律は、1970年に水質汚染防止法 (Water Pollution Control Ordinance) が制定され、1985年には地下水管理条例 (The Ground Water Management Ordinance) として、国家レベルにおいて、砒素問題を取り上げ、「すべての人々のために安全な水と衛生設備を確保する」という目的を掲げた。その後、1993年にバングラデシュ北西部で井戸から砒素が検出されたことにより、1996年に国家砒素対策委員会が設置された。1998年には、政府内に世界銀行の支援を中心とした国家的プロジェクト (BAMWSP : Bangladesh Arsenic Mitigation and Water Supply Project) が生まれ、全国調査が行われた<sup>26), 27)</sup>。そこで明らかにされたのは、検査された飲用井戸約500万本のうち29%の井戸が砒素に汚染されており、2,000~2,500万人が影響を被っている可能性があること、そして既に38,000人以上の砒素中毒者が発見されていることなどである。このBAMWSPプロジェクトは、2004年12月に終了し、2005年2月よりBWSPP (Bangladesh Water Supply Program Project) に引き継がれ、現在も対策は継続中である<sup>25)</sup>。

### 2) リスク評価

バングラデシュでは、リスク評価による評価方法は確立されていない。

## (6) ベトナム

### 1) 土壌汚染対策制度

ベトナムでは、1994年に環境汚染の深刻化を受け、環境問題を解決するための施策として「環境保護法」が施行された。また、廃棄物の処理に関する規制も定められ、現在は「環境保護国家戦略」として、2020年に向けたプロジェクトが進行中である<sup>28)</sup>。

ベトナムは、土壤汚染対策法にあたる法律は存在しないが、日本の水質汚濁防止法に対応する法律があり、国家技術規則として 2008 年に制定されている。地表水の水質環境基準では 32 項目、地下水の水質基準では 26 項目あり、日本の水質汚濁防止法と同様の項目が設定されており<sup>28)</sup>、特に、農薬や除草剤、また不法廃棄物処理による項目での基準値超過が報告されている<sup>28)</sup>。

その他の問題としては、ベトナム戦争時にアメリカが枯れ葉剤を散布したことによるダイオキシン類の汚染が問題となっており、地下水への移行の評価方法も議論されている<sup>29)</sup>。

## 2) リスク評価

ベトナムでは、リスク評価方法は確立されていない。

表 1-4 諸外国における土壌汚染対策制度の比較調査結果<sup>17)</sup>

国名 比較の視点	アメリカ	イギリス	オランダ	ドイツ	ハンガリー	ベトナム	
土壌汚染対策に際する要件	<ul style="list-style-type: none"> <li>包括的汚染対策・補償・責任法 (CERCLA, 1980年制定、1986・2002年改正)</li> <li>※1986年改正法をスーパーファンド法と通称する</li> <li>資源保護回復法 (Resource Conservation and Recovery Act)</li> <li>安全飲料水法 (Safe Drinking Water Act)</li> <li>水質浄化法 (Clean Water Act (CWA))</li> <li>EPA Soil Screening Guidance</li> <li>EPA Ecological Soil Screening Level Guidance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>都市計画法 (Town and Country Planning Act) (1990年制定)</li> <li>環境保護法 Part2A (Environmental Protection Act) (1990年制定、1994年改正時にPart2Aが追加)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>土壌保護法 (Soil Protection Act) (1997年制定)</li> <li>土壌品質令 (Decree Soil Quality)</li> <li>土壌品質ガイドライン (Guidelines Soil Quality)</li> <li>2009年土壌改善通達 (Circular Soil Remediation 2009)</li> <li>地方自治体による各種通達</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>連邦土壌保全法 (Soil Protection Law) (1999年施行)</li> <li>土壌保全汚染跡地令</li> <li>地方自治体による各種通達</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>【関連法令】</li> <li>水質汚染防止法 (Water Pollution Control Ordinance) (1970年制定)</li> <li>地下水管理条例 (The Ground Water Management Ordinance) (1985年制定)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>土壌汚染対策法はなし</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>【関連法令】</li> <li>国家技術規則 (2008年制定) (地表水の品質標準基準、32項目、地下水の品質基準、26項目)</li> </ul>
規制の目的	<ul style="list-style-type: none"> <li>人の健康の保護</li> <li>生活環境保全</li> <li>生態系保全</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>人の健康の保護</li> <li>周辺環境・生態系への影響</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>人の健康の保護</li> <li>生態系</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>人の健康の保護</li> <li>土壌の機能の保護</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>なし</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>なし</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>なし</li> </ul>
対象物質	<ul style="list-style-type: none"> <li>約800物質</li> <li>※石油は明示的に除外されている</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>約23物質</li> <li>※上記以外にも健康上疑いがある物質についても確認することがある。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>252物質</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>約30物質</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>なし</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>なし</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>なし</li> </ul>
自然由来物質についての対策の有無	<ul style="list-style-type: none"> <li>サイト全域からの土壌分析結果・公的データ (US Geological Sweeney等)、書籍等を参考にし、自然由来のレベルを判断する。</li> <li>自然由来レベルをバックグラウンド値として、それ以上の浄化は制度的に必要ないが、土地使用を考慮して盛土等の事実上の対応が行われる場合もある。</li> <li>リスクアセスメントの結果として、自然由来レベルを考慮、もしくは考慮しないウェーグスの両方が提示される場合もある。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>一般的に自然由来汚染 (バックグラウンド値) は浄化のまじかかげとほならなく、自然由来の汚染が人の健康へのリスクとなる場合、浄化が必要となる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>自然由来汚染のバックグラウンド値は、原則、オランダ全土の土地利用状況等を勘案して抽出された100地点の95パーセント値で設定される。</li> <li>一般的に自然由来の汚染については、汚染の程度が低い場合、措置は必要とされないが、土地利用に制限がかかる場合がある。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>自然由来汚染を判定する一般的な考え方は定められていないが、南独ハイエルン地方の砒素など自然由来汚染が広範囲に広がっていることが知られている地域では、地方自治体との個別協議により、浄化措置等は必要ないこととされるのが一般的。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>バックグラウンド値では土壌汚染対策に係る規制が存在しないため、法規制の執行はなされていない。砒素汚染については、地下水資源対策が中心であり土壌汚染対策については進展が見られない。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>なし</li> </ul>	
リスク評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>RBCA ToolKit</li> <li>カリフォルニア州では、CalTOXを使用</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>GLEA</li> <li>長期での人の健康に対する土の指標値 (SGVs: Soil Guideline Values)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>SOIL (RISC-HUMAN 3.1)</li> <li>人が最大限許容できる汚染濃度の算出 (介入値: Intervention Value)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>リスク評価ツールはなく、試験値でリスク評価を行う</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>なし</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>なし</li> </ul>	

<sup>17)</sup> 環境省・中央環境審議会土壌農薬部会土壌制度小委員会 (2016) 第1回 土壌環境保全対策の在り方に関する検討会 資料7.を基に、リスク評価を追記)

### 1.3 土壌・地下水汚染問題の社会的背景について

日本における土壌・地下水の汚染問題の社会的背景については、環境省<sup>30)</sup>「平成27年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果」が参考となる。それによると、土壌汚染では、重金属等で土壌溶出量基準値が超過したために対策等が必要となった（土壌汚染対策法の要措置区域等）となった累計の件数は、鉛（1,908件）、ふっ素（1,333件）、砒素（986件）の順である（図1-2）。

一方、地下水の汚染状況は、環境省<sup>31)</sup>「平成27年度地下水質測定結果」によると、重金属類による環境基準値超過事例のうち、85%が自然由来によるものとされ、砒素は其中で最も多く約69%（砒素711件／全体1,119件）、次いで、ふっ素が約21%（砒素237件／全体1,119件）を示し両項目で約90%を占める（表1-6参照）。

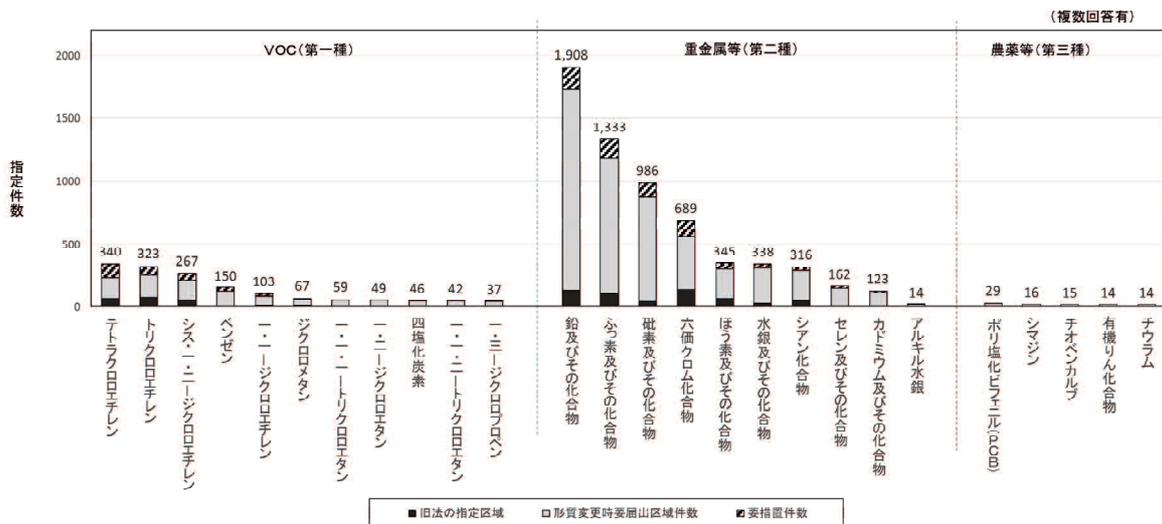


図1-2 土壌汚染対策法の特定有害物質別の要措置区域等の指定件数（累計）<sup>30)</sup>

自然的要因による汚染は、周辺の金属鉱床等に含まれる元素又は化合物に該当し、かつ調査地点における汚染物質に因果関係が認められること、また調査地点周辺において汚染物質の使用履歴や不法投棄等が見当たらないこと等を確認した上で、専門家の助言を得て総合的に判断されている。自然的要因による汚染と特定又は推定された事例1,119件について、その判断根拠を表1-5、表1-6に示す。

主な判断根拠は、以下の通りであった。

- ・「周辺に人為的な発生源が存在しない」（858件、母数の77%）

- ・「文献や過去の調査報告から自然的要因による汚染地域であることが以前からわかっていた」  
(351 件、 同 31%)

表 1-5 地下水質測定結果における汚染原因（項目別）<sup>31)</sup>

汚染原因	母数	VOC														重金属等										硝酸・亜硝酸				
		ジクロロメタン	四塩化炭素	塩化ビニルモノマー	1,2-ジクロロエタン	1,1-ジクロロエチレン	1,2-ジクロロエチレン	1,1-トリクロロエタン	1,1,2-トリクロロエタン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	1,3-ジクロロプロペン	ベンゼン	1,4-ジオキシン	カドミウム	全シアン	鉛	六価クロム	砒素	総水銀	アルキル水銀	PCB	チウラム	シマジン	チオベンカルブ		セレン	ふっ素	ほう素	
工場・事業場	1,454	40	32	115	49	175	485	73	20	646	662	0	242	8	11	37	51	52	61	16	0	4	0	0	0	0	13	73	40	0
廃棄物	215	5	6	13	10	15	50	19	4	83	125	0	4	1	3	2	15	2	16	6	0	1	0	0	0	0	9	7	3	
家畜排せつ物	646	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	646	
施肥	1,472	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1,471	
生活排水	639	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	639	
自然由来	1,119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	49	0	771	47	0	0	0	0	0	1	237	84	20	
その他	69	1	3	3	1	4	7	8	1	15	21	0	7	0	0	3	8	3	9	0	0	2	0	0	0	0	3	3	5	
合計	4,252	44	40	120	57	183	501	78	23	681	702	0	252	8	14	42	121	55	850	67	0	7	0	0	0	14	319	133	1,576	

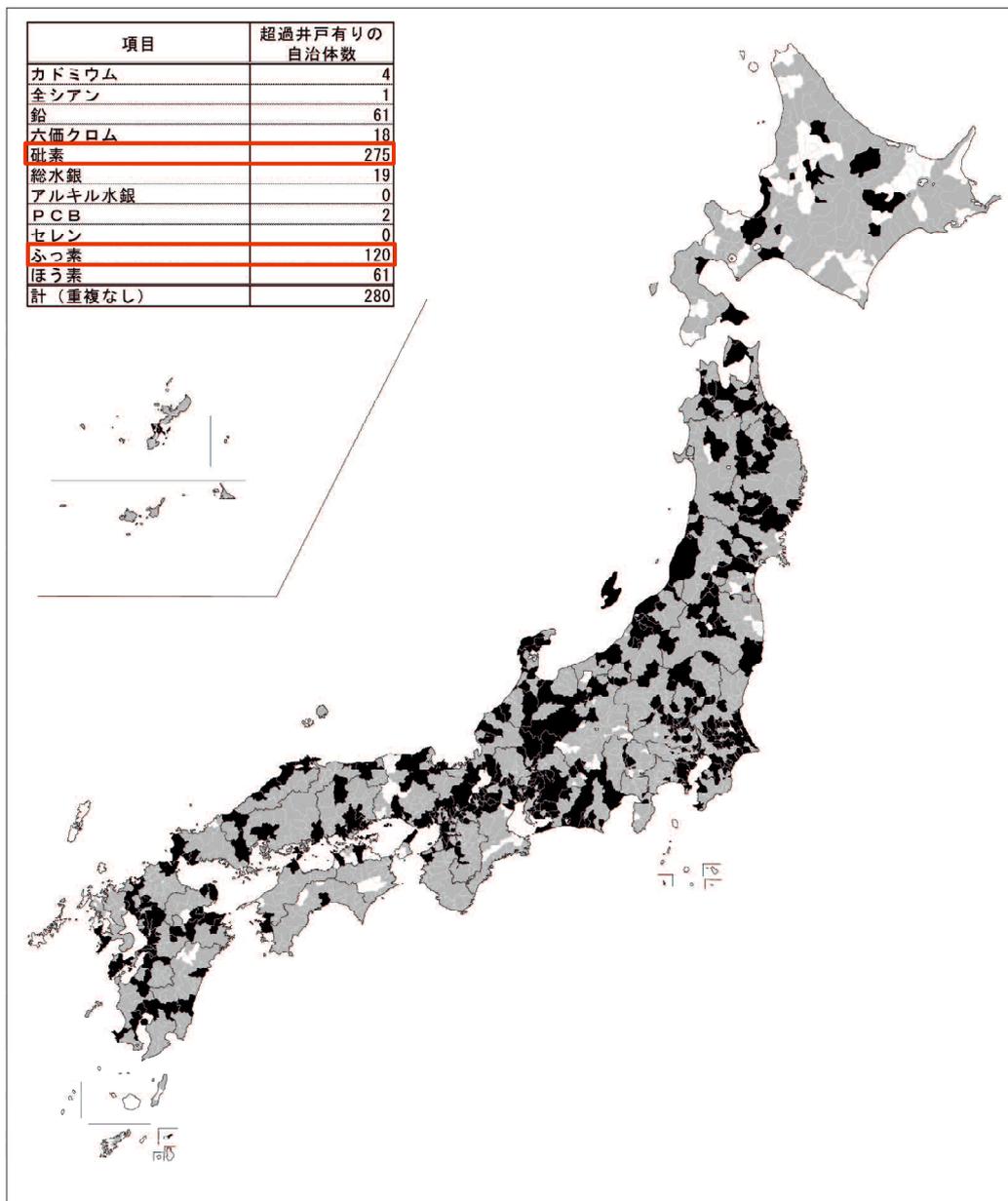
注：1 事例で複数項目の汚染がある事例や複数の汚染原因による事例があり、各件数の和と母数は必ずしも一致しない。

表 1-6 地下水質測定結果で自然由来による汚染と判断した根拠<sup>31)</sup>

自然的要因と判断した根拠 (複数回答有り)	件数								
	合計	カドミウム	鉛	砒素	総水銀	セレン	ふっ素	ほう素	亜硝酸・硝酸
ボーリング調査、地質調査の実施により判断	45	0	4	36	6	0	3	0	0
水質の解析や土壌ガスの解析により判断	205	0	9	136	12	0	40	23	0
地理的・地質的特徴から判断	321	1	6	209	9	0	88	41	1
周辺に発生源が存在しない	858	0	36	629	26	1	154	51	18
文献や過去の調査報告から自然的要因による汚染地域であることが以前からわかっていた	351	0	5	250	23	0	86	15	2
その他	32	0	3	19	1	0	9	6	2
根拠不明	16	0	4	9	1	0	0	0	2
母数	1,119	1	49	771	47	1	237	84	20

注：複数回答及び複数項目による事例があるため、各件数の和と母数は必ずしも一致しない。

このように自然由来の土壌・地下水汚染として、本邦では砒素、次いでふっ素の懸念が高く、本邦全域でそのリスクが確認されている（図 1-3）。砒素及びふっ素の土壌・地下水汚染に関して、発生土からの周辺環境影響の評価の基本となる溶出機構を検討することは、社会的要請としても非常に重要な課題であることから、砒素及びふっ素を対象とした。



（注）超過井戸の存在状況を市区町村単位で色付けしたものであり、地下水汚染の範囲を示すものではない。

- 調査井戸無し
- 超過井戸無し
- 超過井戸有り

（平成 23～平成 27 年度の全調査区分における超過井戸の有無）

図 1-3 環境基準超過井戸が存在する市町村図（重金属等）<sup>31)</sup>

## 1.4 本研究の目的

以上のように、土壌・地下水汚染問題としては、日本及び諸外国で自然由来の砒素、ふっ素の超過事例が多い<sup>30)~40)</sup>。このような背景のもと、野外調査によって得られた土壌・岩石試料、また実際の建設現場等で発生した自然由来重金属等含有土を用いて、砒素及びふっ素の溶出機構を、水-岩石反応に基づき明らかにすることを目的とした。また、しばしば自然由来の重金属等の溶出機構に影響を与える酸性水問題<sup>1),2),32)~40)</sup>についても検討する。具体的には、岩石・土壌中の構成鉱物と水との化学的相互作用に着目し、固液比一定の条件下での短期、中期、長期の実験を行い、経時変化を考慮した溶出機構を検討する。また、建設発生土として施工により掘削され、一度酸化環境下にさらされ、その後埋め土・盛土等の地下の還元環境下におかれる条件を想定し、かつ地下水が存在するような流れ場条件下での水-岩石反応を模擬したステップバッチ試験と土槽実験を行う。それら試験結果で得られたデータを基に、自然地盤中における水-岩石反応を考慮した熱力学解析により適切にモデル化を行う。モデル化にあたっては、解析手法の確立のための文献調査を行い、自然由来の重金属等の溶出特性を支配する鉱物の溶解反応や有害物質の吸着特性のモデル化と、実際に長期モニタリングで得られた周辺環境への時間的な拡散予測などと比較検討を行うことで、将来的な建設発生土と周辺地下水への環境影響評価手法の確立を目的とする。

## 1.5 本論文の構成

本論文は、5章で構成されている。各章の内容は以下の通りである（図1-4）。

第1章は、序論として本研究の背景と目的及び構成について示している。研究の契機となった土壌汚染対策法等の法律の動向やリスク評価方法について日本及び諸外国の状況をまとめる。また、環境省がとりまとめている「土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果」や「地下水質測定結果」を基に、国内では土壌・地下水汚染物質として砒素、ふっ素、酸性水の事例が多いことから、これら3物質を本研究で対象とした目的と位置づけを示す。

第2章では、2.1節において水-岩石反応からみた自然由来重金属等の挙動として、砒素、ふっ素及び酸性水の3物質が問題となっている国内外の土壌・地下水汚染の事例についてレビューを行う。2.2節では、土壌・地下水汚染における試験方法の概要を述べ、今回実施した自然由来重金属等の調査における試験方法の詳細を示す。2.3節では、土壌・地下水汚染のリスク評価方法の概要と、本研究で用いた熱力学解析の概要と構成則、及び解析プログラムの利用法を中心にまとめる。

第3章では、水-岩石反応における溶出機構の解明のため、地質学的、環境科学的、鉱物学的検討として、各種分析、実験、数値解析により、土壌・岩石からの砒素、ふっ素、酸性水の3物質の溶出機構を検討する。3.1節では、砒素の溶出機構の検討のため、岩石・鉱物中における重金属等の存在形態と水との反応を考慮した溶出機構とpHの関係を基に定量的に明らかにする。また、鉱物化学的特徴を基に熱力学解析によりモデル化し、溶出機構の定量化を行う。3.2節では、ふっ素の溶出機構と風化作用の関係を鉱物学的な見地から検討を行う。3.3節では、酸性水について溶出量試験、全含有量試験とpHの関係、及び鉱物の含有量や溶解速度をモデル化した熱力学解析で、長期的な溶出機構を検討する。

第4章では、発生源評価から周辺への影響評価を、固液比一定の条件下における経時変化による溶出機構をpH-Eh図等を基に検討する。また、実際の建設工事現場を想定した、一度掘削により

酸化環境下にさらされた土壌が、その後埋め土・盛土等の地下の還元環境下におかれ、かつ地下水が存在する流れ場条件下での水-岩石反応を模擬したステップバッチ試験と土槽実験を行う。

第5章では、本学位論文での研究成果をふまえ、自然由来重金属等による土壌・地下水汚染と水-岩石反応に関する調査・評価に関して、考え方と評価方法を提案する。

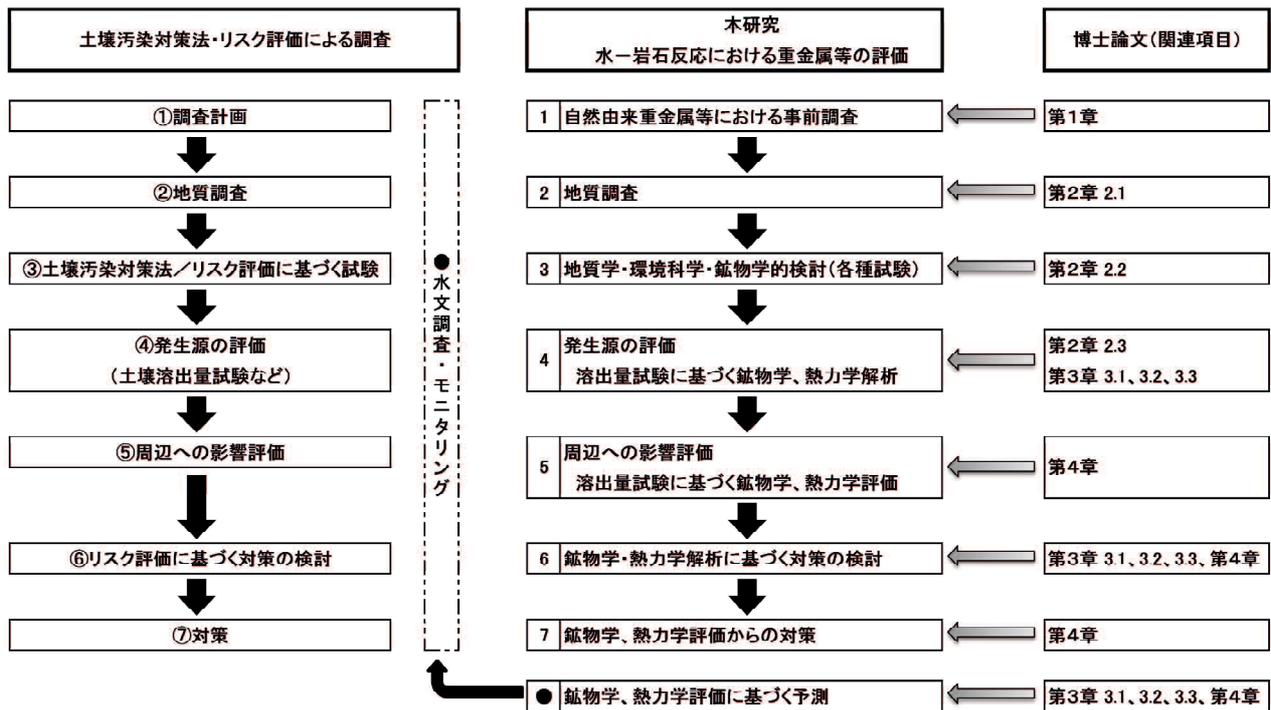


図 1-4 本研究の位置付けと評価フロー (関連項目対応)

## 引用文献

- 1) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会（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），pp.90，平成22年3月
- 2) 嘉門雅史・勝見武・（独）土木研究所・（一財）土木研究センター地盤汚染対応技術検討委員会（2015）：建設工事で発生する自然由来重金属等含有土対応ハンドブック，pp.101.
- 3) 環境省（2012）：土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン（改訂第2版），pp.516.
- 4) 環境省（2011）：自然的原因による土壌汚染に係る法第4条第2項の調査命令発動要件について（環水大土発第110225001号）
- 5) 服部修一・太田岳洋・木谷日出男(2003)：酸性水発生に関わる掘削残土の応用地質学的検討—鉾山に近接して施工される八甲田トンネルにおける岩石特性評価法—，応用地質，Vol.43，No.6，pp.359-371.
- 6) 細川迭男・菅井皇人・山崎充(2007)：自然的原因により重金属等を溶出するトンネル掘削土判定と処理，応用地質，Vol.47，No.6，pp.346-353.
- 7) 服部修一・太田岳洋(2008)：重金属等を含む掘削残土の分別処理方法，トンネルと地下，Vol.39，No.10，pp.51-61.
- 8) 古在由直（1892）：足尾銅山鉍毒の研究，東京化学会誌，13，pp.143-200.
- 9) 丹野 貢（1979）：神通川流域におけるカドミウム汚染の実態と対策，渋谷政夫（編著），土壌汚染の機構と解析，産業図書，pp.72-78.
- 10) 堀田宣之（1979）：土呂久鉍毒病（慢性ヒ素中毒症）の臨床的研究，体質医研報，vol.29,pp.199-235.
- 11) 例えば、熱田真一・高根 努（2011）：建設副産物の現況と建設発生土の有効利用，改訂新版「山岳トンネル工法 Q&A」，pp.257-260.
- 12) 西垣誠・菱谷智幸（1999）：土壌・地下水汚染の予測技術，基礎工，Vol.27，No.1，pp.40-42.
- 13) 田崎智宏・大迫政浩・酒井伸一（2003）：一般環境中で利用される再生製品に含まれる有害物質の環境安全性管理制度の比較，廃棄物学会論文誌，vol.14（1），1-9.

- 14) 貴田晶子 (2003) : 汚染土壌の分析, 安全工学, vol.42 (6), 392-400.
- 15) 志田慎太郎 (2004) : 米国スーパーファンド法に学ぶ土壌汚染対策, 安全工学, Vol.43, No. 1, pp.20-27.
- 16) 坂野且典 (2007) : ブラウンフィールドの歴史とブラウンフィールド事業における技術者の役割, 土壌環境センター技術ニュース, No.13,pp.69-77.
- 17) 環境省・中央環境審議会土壌農薬部会土壌制度小委員会 (2016) : 第1回 土壌環境保全対策の制度の在り方に関する検討会 資料7.
- 18) ASTM (2000) : ASTM E 2081-00 Standard guide for risk-based corrective action
- 19) U.S.EPA(1997) : Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Volume 1, Human Health Evaluation Manual Supplemental Guidance, Dermal Risk Assessment Interim Guidance
- 20) Department for Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency (2002) : POTENTIAL CONTAMINANTS FOR THE ASSESSMENT OF LAND.
- 21) Department for Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency (2002) : THE CONTAMINATED LAND EXPOSURE ASSESSMENT (CLEA) MODEL: TECHNICAL BASIS AND ALGORITHMS.
- 22) M.G.J.Rikken, J.P.A.Lijzen and A.A.Cornelese (2001) : Evaluation of model concepts on human exposure ; National Institute of Public Health and the Environment, RIVM report 711701 022,
- 23) J.P.A.Lijzen A.J.Baars, P.F.Otte, M.G.J.Rikken, F.A.Swartjes, E.M.J.Verbruggen and A.P.van Wezel (2001) : Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater, RIVM report 711701 023
- 24) 東京海上火災保険株式会社 (1998) : TALISMAN 別冊 海外進出と環境汚染シリーズ ヨーロッパ編その17 「ドイツ連邦土壌保護法」
- 25) 三菱総合研究所 (2012) : 平成 23 年度 海外の環境汚染・環境規制・環境産業の動向に関する調査 報告書, pp.267.
- 26) The World Bank (2005) : Towards a More Effective Operational Response – Arsenic

Contamination of Groundwater in South and East Asian Countries Volume 1 – Policy Report, pp.63.

- 27) The World Bank (2005) : Towards a More Effective Operational Response – Arsenic Contamination of Groundwater in South and East Asian Countries Volume 2 – Technical Report, pp.97.
- 28) 環境省 (2016) : ベトナムにおける環境汚染の現状と対策 <  
<https://www.env.go.jp/air/tech/ine/asia/vietnam/indexVT.html> > (accessed 2018.10.20)
- 29) 例えば、Shinichi Atsuta・Tsuyoshi Shiga・Shingo Itonaga (2017) Determination of dioxin sources by patterns of poly chlorinated biphenyl congeners and using chemical mass balance method, ISM-2017 Commission 6 INTERNATIONAL CONFERENCE ON GEO-SPATIAL TECHNOLOGIES AND EARTH RESOURCES – GTER 2017, Publising House for Science and Technology, Vietnam, ISBN 978-604-913-618-4, Special Issue, pp.745-748
- 30) 環境省 水・大気環境局 (2017) : 平成 27 年度 土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果, pp.87 < <http://www.env.go.jp/water/report/h29-01/index.html> > (accessed 2017.9.27)
- 31) 環境省 水・大気環境局 (2016) : 平成 27 年度地下水質測定結果, pp.95 <  
<https://www.env.go.jp/water/report/h28-03/index.html> > (accessed 2017.9.27)
- 32) 吉村尚久・赤井純治 (2003) : 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—, 地球科学, 第 57 号, pp137–154.
- 33) 島田允堯 (2009) : 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質 : ヒ素, 応用地質技術年報, No.29, pp31–59.
- 34) 益田晴恵 (2000) : 地殻表層付近のヒ素の挙動と地下水汚染の拡大機構, 地下水学会誌, 第 42 巻, 第 4 号, pp.295-313.
- 35) 丸茂克美 (2007) : 自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ, 地学雑誌, Vol. 116, pp.877-891.
- 36) 和田信一郎 (2010) : 土壌中における重金属類の動態, 地球環境, Vol.15,No.1 pp.15-21

- 37) Sadiq, M. (1997) :Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air and Soil Pollution* Vol. 93:117-136.
- 38) Savage,K. S.,Bird.D.K,and Ashley,R.P.(2000) : Legacy of the California Gold Rush: Environmental Geochemistry of Arsenic in the Southern Mother Lode Gold District, *International Geology Review*, 42(5), pp.385-415.
- 39) Tabelin, C.B. and Igarashi, T.(2009) : Mechanisms of arsenic and lead release from hydrothermally altered rock, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.169, pp.980-990.
- 40) Tabelin, C.B., Igarashi, T. and Tamoto, S.(2010) : Factors affecting arsenic mobility from hydrothermally altered rock in impoundment-type in situ experiments, *Minerals Engineering*, Vol.23, pp.238-248.

## 第2章. 水—岩石反応からみた自然由来の重金属等

### 2.1 自然由来重金属等の挙動

#### 2.1.1 砒素

##### (1) 砒素の存在状態と循環

砒素 (As) は、周期律表 第 15 族元素 (窒素族元素) に属する、原子番号 33 の元素であり、原子量 74.92、密度 (室温付近) は  $5.727 \text{ g/c m}^3$  の半金属である。なお、砒素の原子価は  $-3, -1, 0, +3, +5$  をとる。

第 1 章 1.3 節で述べた通り、本邦で重金属等の土壌・地下水汚染問題となる元素の一つに砒素が上げられる<sup>1),2)</sup>。これまで、土壌・地下水汚染に関して多くの研究者<sup>例えば 3),4),5)</sup>が砒素の汚染について取り上げており、その汚染メカニズムは理解されつつある。

益田 (2017)<sup>5)</sup>によれば、地球表層部での自然由来の砒素汚染の原因は主に、①鉱床、②熱水、③堆積物に大きく区分され、一次的なマグマ活動に伴って①鉱床、②熱水として砒素が濃集する。その後、化学的風化作用等で、鉱床などに由来する砒素が、運搬・堆積作用によって③堆積物中に濃縮する (図 2.1-1)。また、水圏 (陸域、海域) の砒素は、酸化還元状態の変化に伴って存在形態が変化する。

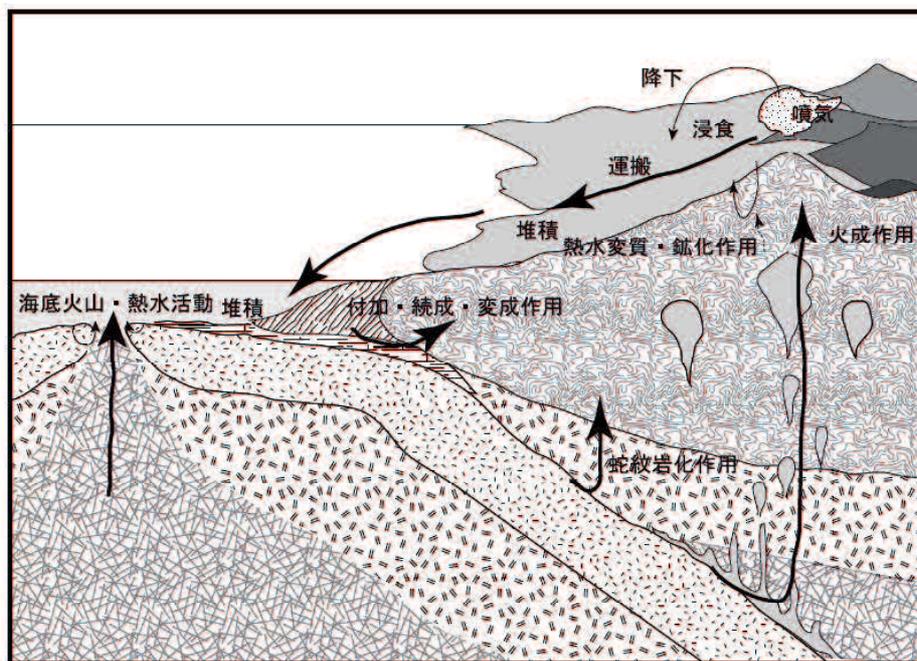


図 2.1-1 地球表層部の砒素の移動過程<sup>5)</sup>

砒素は、一般的には硫化砒物、酸化砒物として産する（表 2.1-1）。本論文の第3章及び第4章で取り上げる砒素の多くは硫砒鉄砒を対象としているが、その多くは黄鉄砒中の硫黄の一部を置換してごくわずかに含まれている。

Boyle & Jonasson (1973)<sup>6)</sup>、Smedle & Kinniburgh (2002)<sup>7)</sup>によれば、地圏・水圏における砒素の存在状態は、一次的な火成岩よりも変成岩（スレート）や堆積岩・堆積物に多く存在し、特に泥岩・泥質堆積物に起源をもつ岩石中に多くの砒素が存在する（表 2.1-2）。これは③堆積物への運搬・堆積作用の結果、濃集したものと考えられる。

島田 (2009)<sup>4)</sup>は、時代毎の岩石（地層）中における砒素含有量を研究し、主に海成粘土・シルト、粘土・シルト、頁岩などでの砒素の存在量を明らかにした（図 2.1-2）。

Matschullat (2000)<sup>8)</sup>、益田 (2017)<sup>5)</sup>により、地球表層部における砒素の循環と主な貯留槽と貯留量とフラックスが示されている。砒素は、岩石圏に最も多く存在し（ $4.01 \times 10^{13}$  t）、次いで海水の溶存態、懸濁態（ $2.38 \sim 5.18 \times 10^9$  t）、土壌圏（ $0.6 \sim 1.7 \times 10^9$  t）の順で多く存在する（図 2.1-3）。そして河川水（ $5.4 \sim 6.1 \times 10^4$  t）等が砒素の循環を担っている。

表 2.1-1 砒素砒物<sup>4)</sup>

分類	砒物名		化学式	砒素含有量 (wt%)
硫化砒物	硫ヒ鉄砒	arsenopyrite	FeAsS	46.0
	ヒ鉄砒	löllingite	FeAs <sub>2</sub>	72.8
	鶏冠石	realgar	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	70.0
	パラ鶏冠石	pararealgar	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	70.0
	石黄（雄黄）	orpiment	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	60.9
	ルソン銅砒	luzonite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	19.0
	硫ヒ銅砒	enargite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	19.0
	紅ヒニッケル砒	niccolite	NiAs	56.1
	硫ヒニッケル砒	gersdorffite	NiAsS	45.2
	輝コバルト砒	cobaltite	CoAsS	45.2
酸化砒物	方ヒ素砒	arsenolite	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.7
	スコロド石	scorodite	FeAsO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	32.5
	ヒ藍鉄砒	symplesite	Fe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	25.4
	パラヒ藍鉄砒	parasymplesite	Fe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	25.4
	鉄ヒ藍鉄砒	ferrisymplesite	Fe <sup>3+</sup> <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	25.5
元素砒物	自然ヒ素	native arsenic	As	100

表 2.1-2 地圏・水圏における砒素の存在状態<sup>5)</sup>

岩石	平均ヒ素濃度 (mg/kg)	濃度範囲 (mg/kg)
火成岩		
玄武岩	2.3	0.18-113
安山岩	2.7	0.5-5.8
花崗岩	1.3	0.2-15
変成岩		
スレート	18	0.5-143
堆積岩・堆積物		
泥岩/海底泥質岩	3-15	<490
砂岩	4.1	0.6-120
石灰岩/ドロマイト	2.6	0.1-20.1
蒸発岩	3.5	0.1-10
富鉄質堆積岩		1-2,900
河川・湖沼堆積物	5	<1-13,000
土壌		0.4-100
ビート質土壌	13	2-36
石炭		0.3-35,000

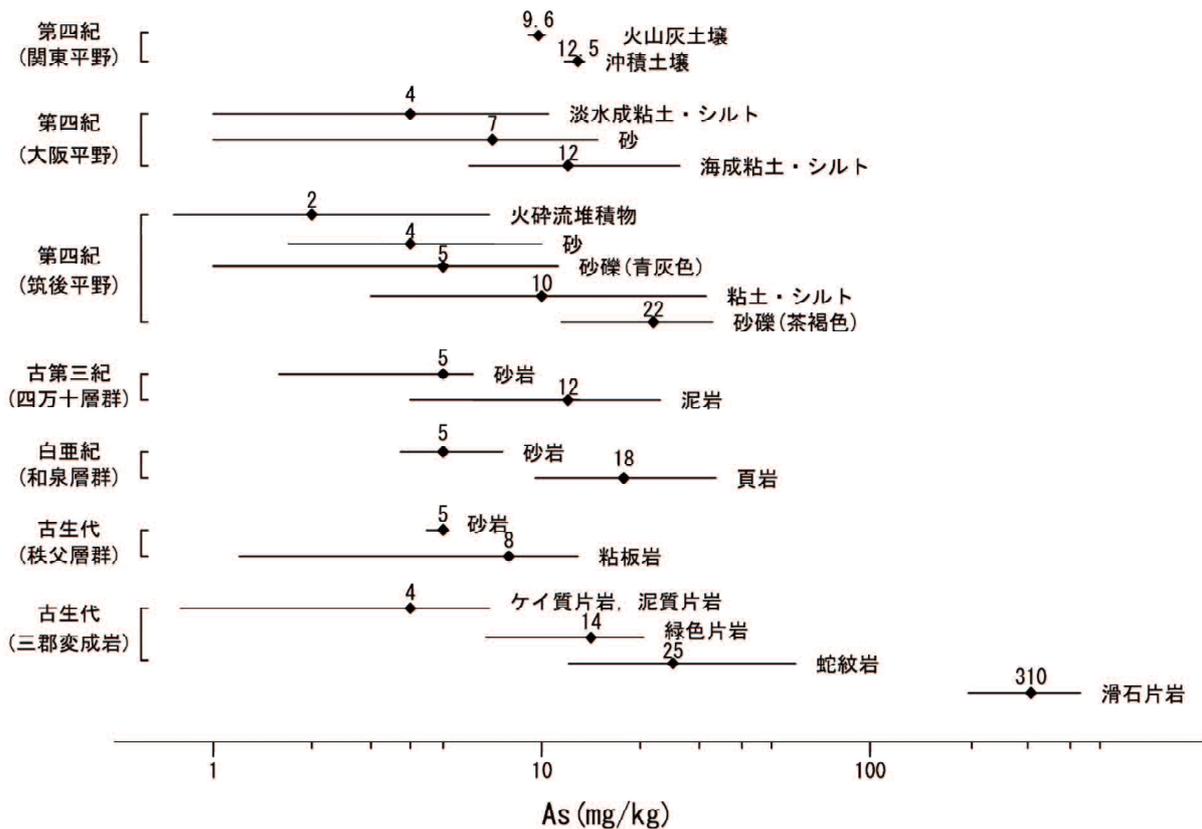


図 2.1-2 地質時代毎の岩石（地層）中の砒素全含有量<sup>4)</sup>

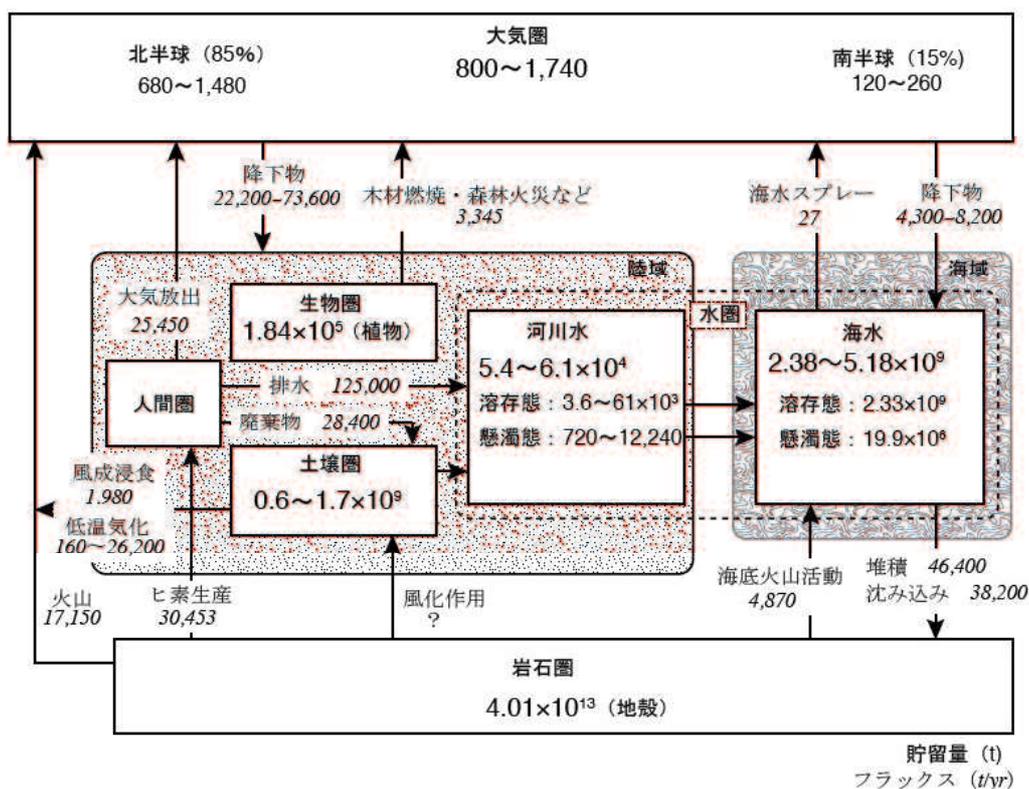


図 2.1-3 地球表層部のヒ素の貯留量とフラックス<sup>5)</sup>

(2) 砒素が問題となっている土壌・地下水汚染

第 1 章 1.2 節 1.2.1 項の土壌汚染対策法の制定までの経緯で示した通り、日本では 1920 年代以降の宮崎県の土呂久鉈山<sup>9)</sup>に代表されるように、砒素による鉈害が元となり、周辺住民で癌などの健康被害が出たことで汚染問題が顕在化した。また、その他に砒素が問題となった岩手県・松尾鉈山、島根県の笹々谷鉈山など、硫砒鉄鉈を焼いて亜砒酸を製造した鉈山周辺でも、同様に多くの健康被害が生じたことで汚染が発覚した<sup>4)</sup>。

世界的な砒素汚染問題の例として、中国の黄河流域、ベトナムの紅河流域、カンボジアとベトナムのメコン川流域、ミャンマーのエーヤワディー川流域、ネパールとインドのガンジス川流域、パキスタンのインダス川流域で報告されている<sup>4), 5)</sup>。また 1.2.2 項で示したバングラデシュでは、広域的な砒素の地下水汚染が問題となっており、その原因としてガンジス川、ブラマプトラ川、メグナ川の 3 つの大河が合流してできたデルタに位置することで、堆積物中に濃集した砒素の影響が考えられている (図 2.1-4、図 2.1-5)。

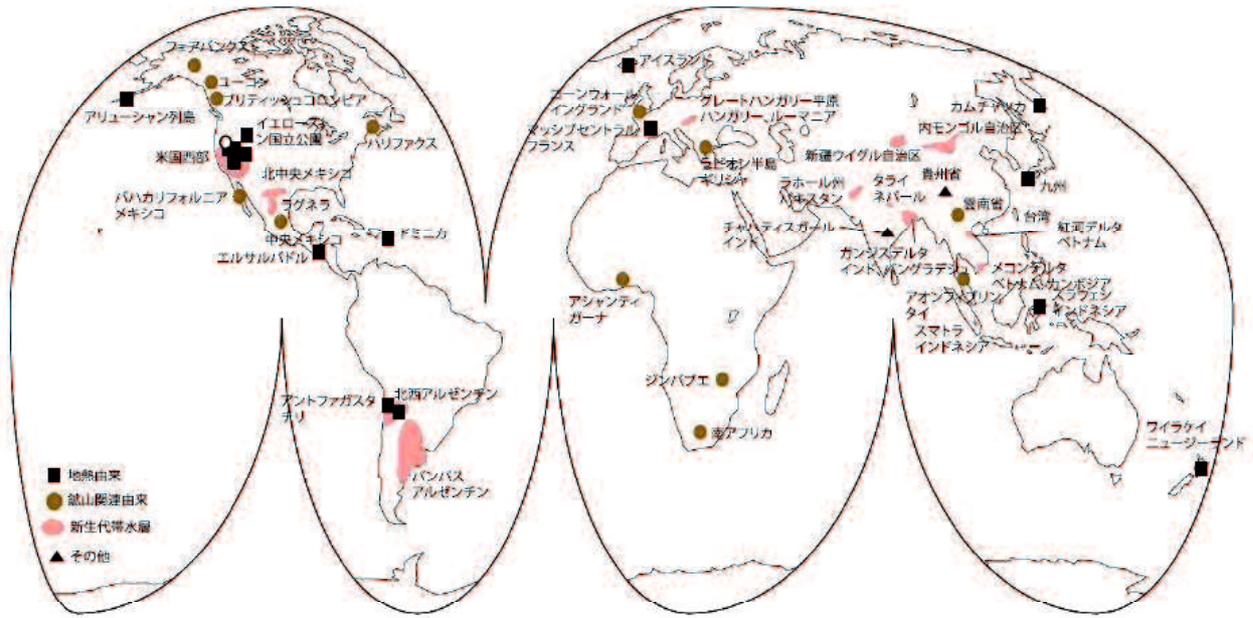


図 2.1-4 主な砒素汚染の出現地域と原因<sup>5), 6)</sup>

アジア砒素ネットワーク<sup>10)</sup> (2010) によれば、砒素汚染をもたらすそれら河川の上流には、ヒマラヤ山脈が位置する (図 2.1-5)。ヒマラヤ山脈は約 4,500 万年前、インド亜大陸とユーラシア大陸が衝突し、ユーラシア大陸の南にあったテチス海が隆起してできた海成堆積物である。この堆積岩が風化・浸食作用により、その碎屑物が中・下流域に運搬・堆積したことで、砒素が濃集したと考えられている<sup>10)</sup>。それらの砒素は、酸化・水酸化鉄や粘土等に吸着され、また生物圏である植物が枯死してできた泥炭等に取り込まれ貯留されている。その後、バングラデシュでは 20 世紀の後半になって、飲料水が地表水から地下水に転換するのに伴い、砒素の地下水汚染が顕在化するに至ったとされている。

このような地下水砒素汚染のメカニズムとして、吉村・赤井 (2003)<sup>11)</sup>、島田 (2009)<sup>4)</sup> 及びアジア砒素ネットワーク (2010)<sup>10)</sup> は、その原因として、「酸化説」、「還元説」、「その他 (粘土鉱物、有機物)」を上げている。「酸化説」は、硫化鉱物が原因となり、地下水等の汲みあげによって酸化し、硫化鉱物が酸化されることで、硫化鉄が 3 価の鉄 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) と硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) に分解され、硫化鉱物中の砒素が溶出するという説である。「還元説」は、砒素濃度の高い井戸水が同時に高濃度の鉄を含んでいることに基づき、地下の還元環境下ではバクテリア等の影響により有機物が分解されることで酸素を消費し、酸化還元電位 (Eh) が低下することで還元状態となり、3 価鉄 ( $\text{Fe}^{3+}$ )

から 2 価鉄 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) に、5 価砒素 ( $\text{As}^{5+}$ ) から 3 価砒素 ( $\text{As}^{3+}$ ) に還元され、酸化・水酸化鉄中の砒素が地下水に分解・溶出するという説であり、そのため水酸化鉄鉱物が不安定となり分解する説である (水酸化鉄還元分解型)。また、水酸化鉄が関与する溶出機構として、水酸化鉄脱着型<sup>4),11)</sup>がある。これは、水酸化鉄鉱物が酸化環境下では、水質が中性から弱アルカリ性に変化すると、水酸化鉄に吸着していた砒素が脱着する説である。「その他 (粘土鉱物、有機物)」<sup>4),10),11)</sup>は、粘土鉱物や有機物等の関与により砒素が地下水に溶出する説である。

吉村・赤井 (2003)<sup>11)</sup>によるベンガル盆地の地下水中の砒素汚染メカニズムのレビューを示す (表 2.1-3)。

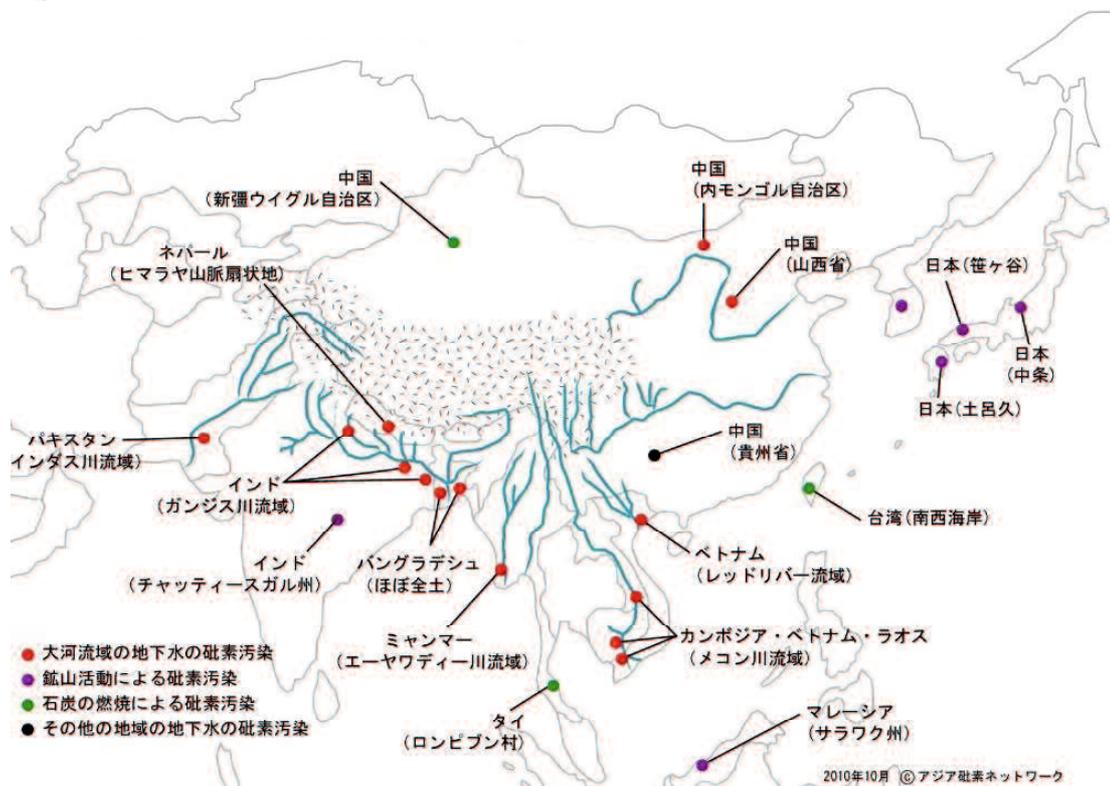


図 2.1-5 アジアの砒素汚染図 (アジア砒素ネットワーク (2010)<sup>10)</sup>

表 2.1-3 ベンガル盆地の地下水中の砒素汚染メカニズムの酸化説と還元説の要点<sup>11)</sup>

	黄鉄鉱酸化説(酸化説)	鉄酸化物・水酸化物還元説(還元説)
起源物質	黄鉄鉱などの硫化鉱物	鉄酸化物・鉄水酸化物
誘因環境	酸化環境による母材の分解	還元環境による脱離・母材溶解 (高 pH は脱離を促進)
誘因原因	地下水位低下に伴う大気の進入	有機物質の微生物による分解
地質環境 (続成過程)	鉱化帯からの硫化物の供給、還元環境下の海底堆積物・硫酸塩 鉱物の還元による自生鉱物の生成	中期完新世の海面上昇期に構造的沈降で厚い地層が堆積、上方 に粘土層があるとシールされて好都合
反応式	$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + 4\text{SO}_4^{2-}$	$8\text{FeOOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + 14\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 8\text{Fe}^{2+} + 16\text{HCO}_3^- + 12\text{H}_2\text{O}$
根拠	As/Fe比が同じで同一起源を示す堆積物には不透明鉱物が多い その中には硫化物が含まれる黄鉄鉱には砒素が多く含まれる	地下水の溶解鉄濃度が高い 地下水の重炭酸濃度が高い(一部) 有機物質の多いところで砒素が多い
誘因をつくりだ すメカニズム	硫化鉱物の細菌の酸化作用を示す産物の発見(酸化作用) シールされていない深井戸は酸素供給が可能	アンモニア、燐、メタンが多く有機物分解が還元環境をもたらす 排泄物起源燐は微生物活動を活発にし還元環境を促進
意見等	鉄酸化物は黄鉄鉱の以前の酸化作用の産物である 二次的黄鉄鉱・石膏として沈殿	浅層には砒素がないか極めて低い 堆積物中に黄鉄鉱が少ない 地下水中に硫酸イオンが少ない
その他	燐酸塩肥料の使用は砒素の放出を促進し、硝酸塩肥料は酸化を 促進する、原因は単一ではない。	燐酸塩肥料由来の燐は灌漑による地下水の流動促進で砒素の 放出と微生物の成長をもたらす、還元を促進

日本でも、世界の例のような河川流域で砒素の地下水汚染が顕在化した例<sup>(例えば 3),4),5)</sup>がある。但し、これらの発生源は、鉱山起源(例えば、北上川、猪名川)、火山性の温泉起源(玉川温泉、箱根・湯河原温泉、別府温泉、豊平川)などが多く、著名な温泉とその下流の河川の多くで報告例がある<sup>5)</sup>。

世界の地下水の例と同様の例としては、仙台市の地下水、熊本市南部の緑川中・下流域の沖積層の地下水、大阪府北摂地域の地下水、濃尾平野の地下水、千葉県の下総層群の地下水が上げられる<sup>4)</sup>。千葉県の下総層群の場合、地下水砒素濃度分布図(図 2.1-6)が公表され、地質との関係性が指摘されている。東関東圏有害地質調査チーム(1998)<sup>12)</sup>によれば、地層中の砒素全含有量は、上総層群で4~16mg/kg、下総層群下部で6~14mg/kg、下総層群上部で1~54mg/kgである。多くの地層で、分析値の大半は5~10mg/kgの範囲であるが、下総層群上部では30mg/kgを超える場合がある。

### (3) 水-岩石反応からみた砒素の挙動

砒素は、通常、土壌・岩石が風化侵食作用の過程で水に溶けてイオン化し、河川によって運ばれる。pHが7~8で酸化環境( $E_h \geq 0.5V$ )にある通常の河川水中では、砒素は砒酸水素イオン( $\text{HAsO}_4^{2-}$ )として安定で、水中に浮遊する水酸化鉄又は粘土鉱物の微粒子に選択的に吸着される。

本研究では、これらの鉱物が酸化環境下で溶解等が生じるなど、酸化還元状況下における水-岩石反応で、砒素の溶出現象を熱力学的解析などから定量的に検討することを目的とする。

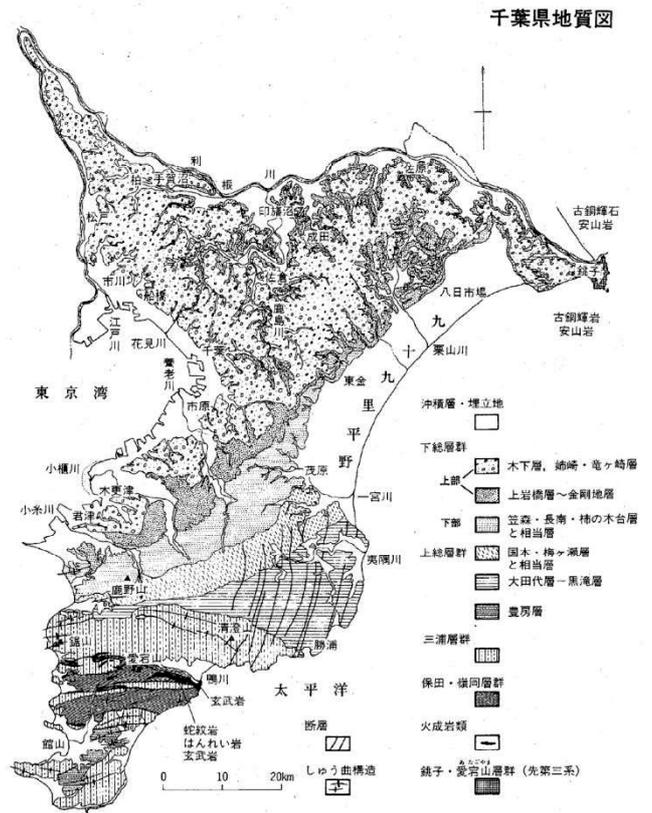
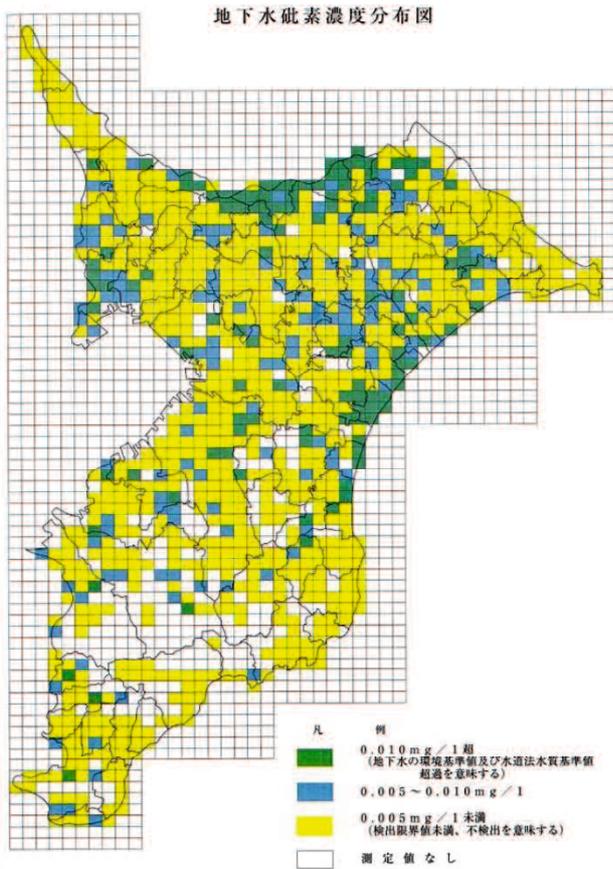


図 2.1-6 千葉県の地下水砒素濃度分布図 (左) と千葉県地質図 (右) <sup>12)</sup>

## 2.1.2 ふっ素

### (1) ふっ素の存在状態と循環

ふっ素 (F) は、原子番号 9 の元素であり、原子量 19 の常温では気体を示す元素である。密度 (0 °C) は 1.7g/L であり、本来は重金属 (密度が比較的大きい金属で 4.0g/cm<sup>3</sup>以上のものを示す) ではないが、土壤汚染対策法では、第二種特定有害物質の“重金属等”に分類されている。なお、ふっ素の原子価は-1 をとり、ハロゲン元素の一種で、陰イオン性の物質のため、地下水汚染の到達距離<sup>1)</sup>を考える上では、六価クロム、ふっ素、砒素及びほう素の順で移動性が高いと考えられている<sup>1)</sup> (第1章 表1-2)。

ふっ素は、非常に反応性が高いため、蛍石、氷晶石、燐灰石、角閃石及び黒雲母 (表 2.2-1) などに含まれて存在し、基本的に単体では存在しない。

第1章 1.3 節で述べた通り、本邦で重金属等の土壤・地下水汚染問題となる元素の一つにふっ素が上げられる<sup>1),2)</sup>。ふっ素の土壤・地下水汚染に関しては、近年研究がなされつつある<sup>13)</sup>。

島田 (2010)<sup>13)</sup>によれば、ふっ素のは自然由来として堆積物や岩石中に多く含まれており、深海底粘土では約 1,300 mg/kg、花崗岩では約 850 mg/kg、頁岩では約 740 mg/kg 含まれる<sup>13)</sup> (表 2.2-2)。

表 2.2-1 ふっ素鉱物<sup>13)</sup>

鉱物群	鉱物名	英名	化学式
フッ化鉱物	氷晶石	cryolite	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>
	蛍石	fluorite	CaF <sub>2</sub>
リン酸塩鉱物	フッ素アパタイト	fluorapatite	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F, OH)
	水酸アパタイト	hydroxylapatite	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH, F)
炭酸塩鉱物	バストネス石	bastnäsite	(Ce, La, Y)(CO <sub>3</sub> )F
ケイ酸塩鉱物	黄玉	topaz	Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> F <sub>2</sub>
	普通角閃石	hornblende	NaCa <sub>2</sub> (Mg, Fe, Al) <sub>5</sub> (Si, Al) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH, F) <sub>2</sub>
	黒雲母	biotite	K(Fe, Mg) <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub>
	白雲母	muscovite	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub>
	イライト	illite	(K, H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )Al <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub>
	魚眼石	apophyllite	KFCa <sub>4</sub> (Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ) · 8H <sub>2</sub> O



ふっ素は斑状歯という観点で健康被害のリスクを基に定められていることから、世界的な土壌・地下水汚染についての情報は少ない。

Chandrajith et al. (2011)<sup>18)</sup> は、地下水の水質で高濃度のふっ素が検出された高度変成岩や花崗岩の分布域で、スリランカで風土病とされる腎臓病患者の分布が一致することが報告されている(図 2.2-3)。これは、スリランカの高降雨量により、基盤の岩石の風化が進み、水-岩石反応により溶出されたふっ素と共に、腎臓病を引き起こすカドミウムが溶出することによって引き起こされると考えられている。

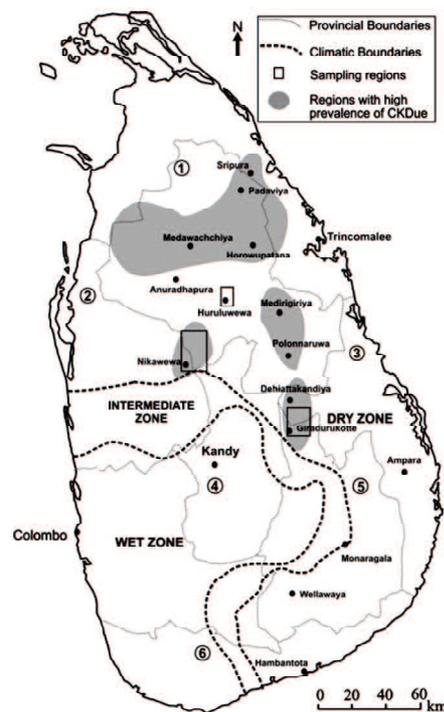


図 2.2-3 スリランカの風土病である慢性腎臓病の分布図<sup>18)</sup>

### (3) 水-岩石反応からみたふっ素の挙動

スリランカにおける Chandrajith et al. (2011)<sup>18)</sup>による研究の通り、ふっ素はその移動性の高さから、水-岩石反応のトレーサー物質として用いられる<sup>18)</sup>。また、Moran-Ramirez et al. (2016)<sup>19)</sup>によるメキシコ Guadalajara 地域では、やはり火山体中の地下水系における汚染過程としてをふっ素を用いた例がある。

本研究では、水-岩石反応で生じたふっ素の溶出の原因となる鉱物に注目し、水-岩石反応のトレーサー物質の可能性について検討することを目的とする。

### 2.1.3 酸性水

#### (1) 酸性水の原因と影響

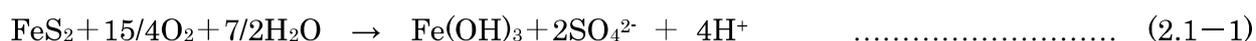
酸性水をもたらす硫化鉱物は、多岐にわたる。その代表として黄鉄鉱 (pyrite) がある。黄鉄鉱は、鉄と硫黄からなり、化学組成は  $\text{FeS}_2$  で表される。

酸性水に関しては土壌汚染対策法などの法令による規制はないものの、建設工事の遂行上支障となった事例<sup>20)</sup>等があり、留意すべきである。

硫酸イオンや鉄イオンの存在下でかつ、還元的雰囲気中で堆積した堆積物には、一般的に黄鉄鉱等の硫化鉱物が含まれている。この地層が隆起などにより地下水面より上に位置する状況下で水と酸素と反応すると硫酸を生じ、土壌・岩石が酸性化する現象が生じる。火山活動などに伴って鉱化変質作用を受けた岩石にも、黄鉄鉱などの硫化鉱物が含まれている。

建設工事時においては、こうした土壌・岩石が掘削されて空気と水に曝されることにより、酸化的雰囲気に置かれ、硫酸が生成されて発生土が酸性を呈する場合がある。このような土は「酸性土」などと呼ばれる<sup>21)</sup>。酸性化する地山や酸性土に自然由来重金属等が含まれていれば、酸性化によって重金属等が溶出しやすい状況となり、よりリスクの高い土となることにも留意が必要である。

一般的な黄鉄鉱の分解による硫酸酸性化は以下の通り、式 (2.2-1) で示される。



環境リスクとして魚の斃死などの水生生物への影響、赤さびや油膜状析出物など美観の低下等が挙げられる。これらは酸性化する地山、および酸性土によってもたらされる。魚の斃死に端を発して水質異常が認識された東海環状自動車道盛土の事例<sup>22)</sup>は、酸性土によるものである。赤さびや油膜状析出物の発見を契機に自然由来重金属等含有土が発見された場合<sup>23)</sup>などもある。また、施工上のリスクとして、強酸性水の発生による植生の活着不良<sup>24)</sup>や法面・コンクリート構造物の劣化<sup>25)</sup>などが上げられる。

## 引用文献

- 1) 環境省 水・大気環境局 (2017) : 平成 27 年度 土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果, pp.87 < <http://www.env.go.jp/water/report/h29-01/index.html> > (accessed 2017.9.27)
- 2) 環境省 水・大気環境局 (2016) : 平成 27 年度地下水質測定結果, pp.95 < <https://www.env.go.jp/water/report/h28-03/index.html> > (accessed 2017.9.27)
- 3) 湊秀雄 (1998) : 地殻上部における砒素の分布と形態－砒素の輪廻－, 砒素をめぐる環境問題, 湊秀雄監修, 東海大出版会 pp.1-26.
- 4) 島田允堯 (2009) : 自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質 : ヒ素
- 5) 益田晴恵 (2017) : 地球表層部のヒ素の分布と環境汚染の要因, 地球環境, Vol.22, No.1, pp.3-12
- 6) Boyle R. W. and I. R. Jonasson (1973) : The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting, Journal of Geochemical Exploration, 2, pp.251-296.
- 7) Smedley P. L. and D. G. Kinniburgh (2002) : A review of source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry, 17, pp.517-568.
- 8) Matschullat J. (2000) : Arsenic in geosphere-a review, The Science of the Total Environment, 249, pp.297-312.
- 9) 堀田宣之 (1979) : 土呂久鉍毒病 (慢性ヒ素中毒症) の臨床的研究, 体質医研報, vol.29, pp.199-235
- 10) アジア砒素ネットワーク < <https://www.asia-arsenic.jp/aan> > (accessed 2018.10.20)
- 11) 吉村尚久・赤井純治 (2003) : 土壤および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染－総説－, 地球科学, 第 57 号, pp137-154.
- 12) 東関東圏有害地質調査チーム (1998) : 古関東海盆における砒素の分布. 砒素をめぐる環境問題, 湊秀雄監修, 東海大学出版会, pp.171-195.
- 13) 島田允堯 (2011) : 自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質 : フッ素, 応用地質技術年報, No.30, pp3-29.
- 14) 社団法人 日本水道協会(1995) : WHO 飲料水水質ガイドライン (第 2 版) - 第 1 巻 勧告 (日本語版) -

- 15) 社団法人 日本水道協会 (2001) : 上水試験方法・解説 2001 年版
- 16) 日本口腔衛生学会・フッ化物応用研究委員会 (1998) : フッ化物応用と健康—う蝕予防効果と安全性— 財団法人 口腔保健協会
- 17) 鶴巻道二・桜本勇治 (1985) : 近畿地方における高フッ素地下水の起源について, 日本地下水学会誌, 27, pp.1-16.
- 18) Rohana Chandrajith・Shanika Nanayakkara・Kazuyoshi Itai・T. N. C. Aturaliya・C. B. Dissanayake・Thilak Abeysekera・Kouji Harada・Takao Watanabe・Akio Koizumi (2011) : Chronic kidney diseases of uncertain etiology (CKD) in Sri Lanka: geographic distribution and environmental implications, Environ Geochem Health, 33(3), pp.267-278
- 19) Moran-Ramírez, J.・Ledesma-Ruiz, R.・Mahlknecht J.・Ramos-Leal, J.A. (2016) : Rockwater interactions and pollution processes in the volcanic aquifer system of Guadalajara, Mexico, using inverse geochemical modeling, Applied Geochemistry, 68, pp.79-94.
- 20) 島田允堯 (2014) : 自然由来重金属と環境汚染—応用地質学・地球科学的データバンク—, 愛智出版, pp.240.
- 21) 嘉門雅史・勝見武・(独) 土木研究所・(一財) 土木研究センター地盤汚染対応技術検討委員会 (2015) : 建設工事で発生する自然由来重金属等含有土対応ハンドブック, pp.101.
- 22) 国土交通省多治見砂防国道事務所 (2003) : 第 1 回新滝ヶ洞溜池の水質異常に係わる対策協議会 資料—2, 国土交通省多治見砂防国道事務所ホームページ, <  
[http://www.cbr.mlit.go.jp/tajimi/suishitsu/information/i030805/p10shingi\\_shiryo.pdf](http://www.cbr.mlit.go.jp/tajimi/suishitsu/information/i030805/p10shingi_shiryo.pdf)>
- 23) 国土交通省阿賀川河川事務所 (2006) : 記者発表資料, 国土交通省阿賀川河川事務所ホームページ, <  
[http://www.hrr.mlit.go.jp/agagawa/agagawa/menu\\_top/press/pdf06/060809.pdf](http://www.hrr.mlit.go.jp/agagawa/agagawa/menu_top/press/pdf06/060809.pdf)>
- 24) 日本道路公団 (1999) : 日本道路公団試験研究所緑化試験研究室: 強酸性のり面等の改良に関する検討, 試験研究所技術資料, No.711,
- 25) 鈴木道雄・諏訪義雄 (1971) : 三国トンネルにおける酸性湧水による巻き立てコンクリートの侵食とその対策, セメント・コンクリート, No.292, pp.20-27

## 2.2 自然由来重金属等の評価方法

### 2.2.1 土壌・地下水汚染調査における各種試験方法の概要

本節では、土壌・地下水汚染調査で一般的に用いられている試験方法をまとめる。また、第3章、第4章では個別に分析方法設定しているが、その内容を最小限にするため、概要を2.2.1節、詳細を2.2.2節に示す。

#### (1) 土壌汚染対策法に基づく分析

土壌汚染対策法では、土壌分析の公定法として以下のように定められている。

##### ①土壌溶出量試験（平成15年3月 環境省告示第18号）<sup>1),2)</sup>

土壌溶出量試験は、土壌中の有害物質を水に溶出させた場合のそれぞれの物質の濃度を、その水を飲用等に供しても人の健康に影響を与えない物質の濃度を数値として定めた土壌環境基準と比較する試験方法である<sup>1),2)</sup>。試験方法は、2mm以下に調整した試料を、pH 5.8～6.3に調整した蒸留水を溶媒として、試料と溶媒とを重量体積比10%の割合で6時間振とうする。振とう後、10分から30分静置した後、約3,000 rpmで20分間遠心分離した後の上澄み液を孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過してそのろ液を検液とする（図2.2-1）<sup>3)</sup>。

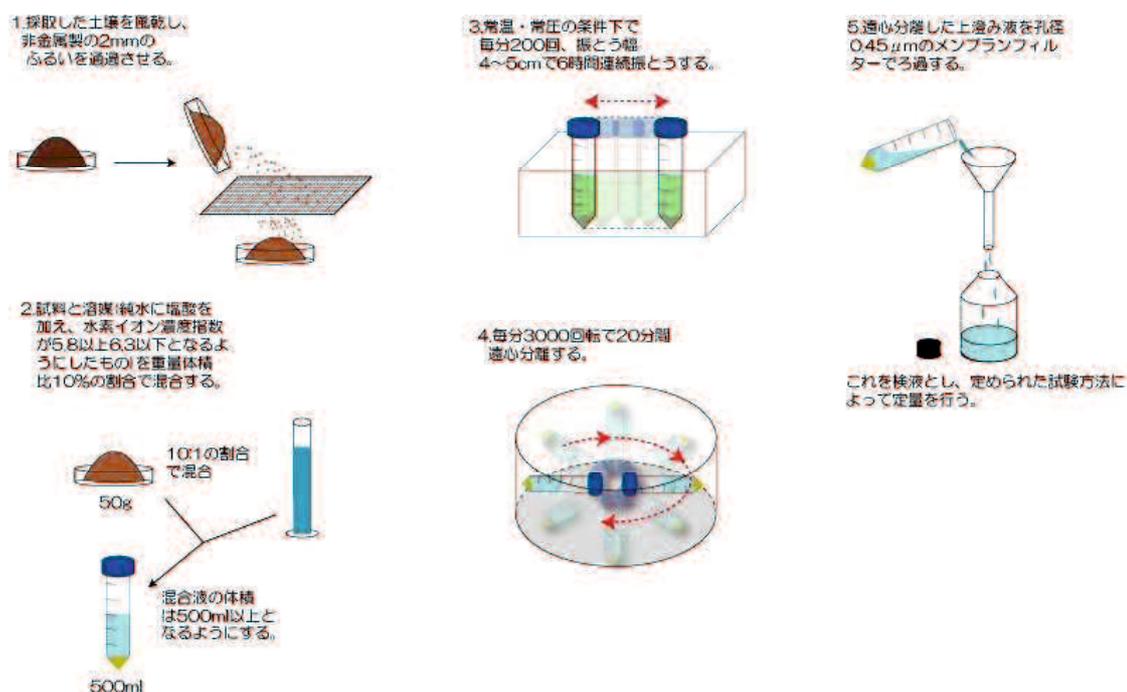


図2.2-1 公定法による溶出量試験（環境省告示18号）の概要<sup>3)</sup>

## ②土壌含有量試験（平成 15 年 3 月環境省告示第 19 号）<sup>1),2)</sup>

土壌含有量試験は、土壌中の有害物質の直接摂取（摂食及び皮膚接触（吸収））による長期的な暴露による人の健康に対する有害物質のリスクを評価する手法として、土壌汚染対策法において定められた方法である。対象項目は、表層土壌中に高濃度の状態で長時間存在し得ると考えられる重金属等とされている。

試験方法は、土壌含有量試験と同様に 2 mm 以下に調整した試料を、1 mol/L の塩酸を溶媒として、試料と溶媒とを重量体積比 3 % で 2 時間振とうする。振とう後、10 分から 30 分静置した後、必要に応じて遠心分離した後の上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、そのろ液を検液とする。なお、六価クロムは溶媒として炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液を用い、シアンは調整試料を直接分取し、蒸留により抽出後、分析を行う。

## ③その他

環境省<sup>2)</sup>は、土壌汚染対策法に基づく試験以外に、自然由来による汚染を判定する方法（土壌中に含まれる重金属等の全量を測定する方法）として以下の試験方法を示している<sup>2)</sup>。全含有量分析の前処理（分解）及び測定方法の一例を表 2.2-1 に示す。また、土壌溶出量、土壌含有量、全含有量の値が示す元素の存在形態<sup>3)</sup>を図 2.2-2 に示す。

表 2.2-1 全含有量分析

物質名	前処理方法	測定方法
砒素	酸分解（硝酸－硫酸）	水素化物発生原子吸光光度法等
鉛	酸分解（硝酸－塩酸）	フレイム原子吸光光度法
ふっ素	アルカリ融解（炭酸ナトリウム）－水蒸気蒸留	ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法
ほう素	アルカリ融解（炭酸ナトリウム）	メチレンブルー吸光光度法
水銀	酸分解（硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム）	還元気化原子吸光光度法
カドミウム	酸分解（硝酸－塩酸）	フレイム原子吸光光度法
セレン	酸分解（硝酸－硫酸）	水素化物発生原子吸光光度法
総クロム	アルカリ融解（炭酸ナトリウム）	ジフェニルカルバジド吸光光度法

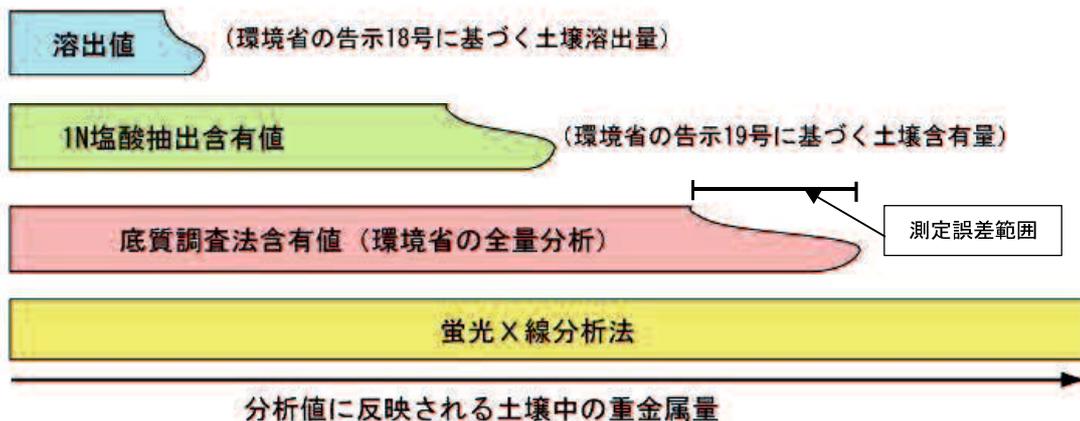
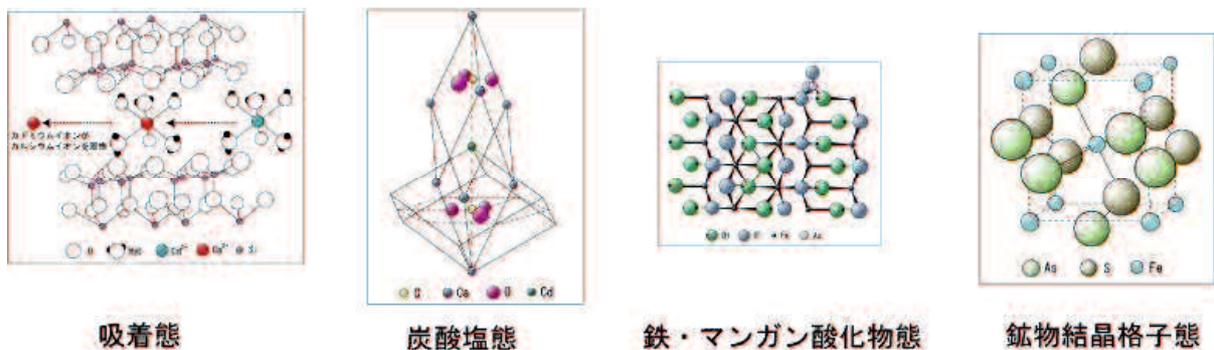


図 2.2-2 分析値が示す元素の存在形態<sup>3)</sup>

## (2) 土壤溶出量・含有量試験の迅速分析法<sup>4), 5), 6)</sup>

重金属等（第二種特定有害物質）の迅速分析には、蛍光X線分析法、ボルタンメトリー法、吸光度法が知られている<sup>4), 5), 6)</sup>（表 2.2-2）。迅速分析については、環境省及び東京都がそれぞれ認定（選定）している<sup>4), 5), 6)</sup>。

### 1) 環境省の迅速分析法

環境省では、平成14年度から、「低コスト・低負荷型土壤汚染調査対策技術検討調査及びダイオキシン類汚染土壤浄化技術等確立調査（平成23年度以降は、「低コスト・低負荷型土壤汚染調査対策技術検討調査」と改称）の中で、迅速分析法（オンサイト分析）の普及について取り組んでおり、「重金属類」のほか、「揮発性有機化合物」、「ダイオキシン類」が迅速分析の対象となっている<sup>4)</sup>。

### 2) 東京都の迅速分析法<sup>5), 6)</sup>

東京都では、土壤中の重金属等の効率的で迅速な対応を目的として、簡便・迅速で優良な（精

度・感度が規定水準以上) 分析方法を公表している(「土壤汚染調査における簡易分析法採用マニュアル(重金属編)」)<sup>5),6)</sup>。実証試験は、平成17年度、18年度、19年度及び21年度の4回にわたって実施された。これまでに実用段階にある現場で迅速に分析できる技術(簡易分析法)として、揮発性有機化合物で7技術、重金属類で38技術が選定されている<sup>5),6)</sup>。

表 2.2-2 重金属等(第二種特定有害物質)の迅速分析手法<sup>4),5)</sup>

分析方法		ボルタンメトリー分析法	蛍光X線分析法	吸光光度法
カドミウム	溶出量	○	△	×
	含有量	○	○	○
砒素	溶出量	○	△	×
	含有量	○	△	△
六価クロム	溶出量	○	○	○
	含有量	○	○	○
ふっ素	溶出量	×	×	○
	含有量	×	×	○
水銀	溶出量	○	○	×
	含有量	○	○	×
ほう素	溶出量	×	×	○
	含有量	×	×	○
セレン	溶出量	○	○	×
	含有量	○	○	×
鉛	溶出量	○	○	○
	含有量	○	○	○

凡例<sup>4)</sup> ○：東京都の迅速分析法として採用されたもの  
 ×：迅速分析法で測定できないと思われるもの  
 △：東京都の迅速分析法では未検証であるが測定可能と思われる

国土交通省では、「建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壤への対応マニュアル(暫定版)」<sup>4)</sup>の中で、迅速判定法の条件として東京都のマニュアルを引用し、下記の事項を簡易分析法の条件としている。

- a. 一定の精度・感度が確保されること
  - ・実証試験結果が公定法に比べて±20%以内に収まること
  - ・基準値の1/2以下まで測定可能なこと
- b. 公定法に比べて簡便で短時間で測定できること
- c. 人体および環境に有害な物質を使用しないこと

なお、正確な分析値を得るために、分析対象の岩石・土壌の特性にあった試験方法を用いるよう留意する。重金属等の基準項目に関する迅速判定試験として、適用事例の多いストリッピングボルタンメトリー法、蛍光X線分析法および吸光光度法等の概要を以下に示す。

#### ①ストリッピングボルタンメトリー法<sup>4), 5), 6)</sup>

公定法に示された前処理あるいはそれを簡略化させた前処理を行い、調整した検液に電極を浸し、電極間の電流量から濃度を測定する。水銀電極を使用する方法では廃液処理に留意が必要である。

#### ②蛍光X線分析法<sup>4), 5), 6)</sup>

通常は、固体試料にX線を照射して、発生した蛍光X線の強度から濃度を測定する方法であり、非破壊で多元素同時分析が出来るという特徴がある。迅速分析法では、土壌溶出量試験の検液を濃縮し、固体状態で分析する方法である。

#### ③吸光光度法など<sup>4), 5), 6)</sup>

公定法に示された前処理を行い、調整した検液中の対象物質と呈色試薬との反応により発色した検液の吸光度から濃度を測定する(吸光光度法)。または検液中の対象物質を高温度で原子化させ、吸光度から濃度を測定する(原子吸光法)。

迅速分析法は、上記①～③のほか、その他の手法もあるが、環境基準値以下まで分析可能で現場でも行なえる方法としては現在の技術水準ではこれらの方法に集約される。なお比色分析法として簡易なキットも販売されており、ふっ素および六価クロムについては環境基準レベルまで判定できる。

### (3) 酸性土及び酸性水における分析<sup>4)</sup>

重金属等による基準値超過のリスクの要因として、酸性水による重金属等溶出の発生リスクが挙げられる<sup>4)</sup>。2.1.3節の通り、山岳トンネルでは変質帯など、硫化鉱物を含む地質の分布域での掘削工事に伴う周辺環境への影響として、大気中の酸素を溶存した水が地山や掘削岩石に接触あるいは浸透した際に、酸性水の発生などの水質上の問題を生ずることが知られている<sup>4)</sup>。その酸性水の発生速度と酸性の程度は、酸の発生源となる硫化鉱物と中和能(緩衝能)を有する方解石など炭酸塩鉱物や長石類の存在形態(量、粒径、結晶度など)と化学的環境および水理条件(飽和状況、透

水形態、透水係数など)によって異なる。硫化鉱物の酸化によって硫酸が生成し、同時に硫化鉱物に含まれる鉄が溶出するとともに、鉱物中に重金属等が含まれる場合はこれらが溶出することになる。これらの重金属等は地盤の化学環境と吸着性等によって溶存状態（化学形態と濃度）が変化する。例えば一般に重金属等は、酸性で陽イオン、中性～アルカリ性で重金属水酸化物<sup>4)</sup>となるが、酸化物となる砒素、セレン、六価クロムは、アルカリ性で陰イオン（易溶）となる。鉛等は酸や塩基とも反応性を示し、酸性とアルカリ性の両条件下で溶出されやすい<sup>4)</sup>。

酸性水発生に関する試験として、適用事例の多い手法を以下に示す。

### ①公定法溶出液を用いた pH 試験<sup>4)</sup>

公定法溶出液を用いた pH 試験は、環境省告示第 18 号（公定法検出液）において、pH 測定する方法である。なお、長期的リスクの判断として、浸漬試料をそのまま 56 日保管し、7, 14, 28, 56 日後の pH をそれぞれ測定することもしばしば行なわれる<sup>4)</sup>。自然由来重金属等は鉱物に取り込まれているものなど化学的に結合していることが多く、その溶出量は岩石と溶液の反応の程度によって変化すると考えられる<sup>4)</sup>。本試験を行うことで、自然由来の重金属等の酸性土及び酸性水におけるリスクと自然由来の重金属等の溶出特性の評価方法として使用されている。

### ②酸性化可能性試験<sup>4)</sup>

酸性化可能性試験は、自然由来の重金属等を含有する岩石・土壌が空気や水分に曝され続けた場合の酸性化の程度を把握するために行う。

酸性化可能性試験に用いる試料は、乾燥させた後、粉碎し、2 mm 目のふるいを全量通過させたものを用いる。試料を酸化させる酸化剤として、過酸化水素溶液を使用する。過酸化水素溶液は通常 30% に調整されたものが販売されており、これに 10 mmol/L の水酸化ナトリウムを加え pH を 6 に調整する。試験には、pH メータを用いて測定する。

試験結果の評価に当たっては、検液の pH が 3.5 以下のものを、長期的な酸性化の可能性のあるものとして評価する。

### ③硫黄含有量／硫黄・カルシウムモル比<sup>7),8)</sup>

酸性水発生リスクを検討するために、硫黄（又は硫酸イオン： $\text{SO}_4^{2-}$ ）の含有量を評価する方法がある。また、カルシウム（又はカルシウムイオン）含有量は、酸性水が発生した場合の中和作用の予測等に使用され、S/Ca モル比による評価が行なわれる場合もある<sup>7),8)</sup>。

山岳トンネルで発生する掘削ずり（主に岩石）では、岩石中のカルシウムは、酸性水の中和に迅速に作用する炭酸カルシウム（CaCO<sub>3</sub>）以外に長石等<sup>7,8)</sup>にも多く含まれることから、炭酸カルシウムによる中和作用を検討するために、無機炭素量（炭酸態炭素量）と硫黄含有量を分析評価する手法も検討されている<sup>7,8)</sup>。

#### (4) 全含有量試験（全岩分析）

##### 1) 湿式分析法<sup>4)</sup>

底質調査方法（昭和 63 年 9 月環水管第 127 号）及び土壌環境分析法により、分析目的の元素ごとに適切な方法を用いて分析を行う。

なお、分析が正確に行われた場合、湿式分析法による値は、後述の蛍光 X 線分析法による値と同じか、それより小さくなることがあり注意を要する<sup>3)</sup>。

##### ①底質調査方法（昭和 63 年 9 月環水管第 127 号）<sup>4)</sup>

底質調査法は、試料を酸等で分解後、各元素を測定する方法である。目的元素ごとの試料の分解方法は表 2.2-3 の通りである。また、表 2.2-4 には、各元素の底質調査方法による検出下限値およびスクリーニング基準値（国交省マニュアル）<sup>4)</sup>を示す。

表 2.2-3 底質調査方法による試料の元素別分解方法<sup>4)</sup>

	試料の分解方法
カドミウム	硝酸・塩酸・過塩素酸分解法、あるいは圧力容器法(硝酸・塩酸)
総クロム	炭酸ナトリウム融解法、あるいは硝酸・過塩素酸・ふっ化水素酸分解法、もしくは圧力容器法(硝酸・ふっ化水素酸)
総水銀	硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解法、あるいは硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法、もしくは硝酸・塩化ナトリウム分解法
セレン	硝酸・硫酸・過塩素酸分解法
鉛	硝酸・塩酸・過塩素酸分解法、あるいは圧力容器法
ひ素	硝酸・硫酸・過塩素酸分解法
ふっ素	過塩素酸酸性下で水蒸気蒸留
ほう素	炭酸ナトリウム融解法、あるいは硝酸・塩酸・ふっ化水素酸分解法、もしくは圧力容器法(硝酸・塩酸・ふっ化水素酸)

表 2.2-4 底質調査方法による各元素の検出下限値<sup>4)</sup>

	カドミウム	総クロム	クロム(VI)	総水銀	セレン	鉛	ひ素	ふっ素	ほう素
検出下限値(mg/kg)	0.1	5	0.5	0.01	0.2	0.5	0.2	20	0.5
スクリーニング基準値(mg/kg)	0.15	65	-	0.05	0.1	23	9	625	10

## ②土壤環境分析法

土壤環境分析は、試料を酸等で分解後、各元素を測定する方法である。目的元素ごとの試料の分解方法は表 2.2-5 の通りである。試料の分解方法が底質調査法と異なる。

表 2.2-5 土壤環境分析法による試料の元素別分解方法<sup>4)</sup>

	試料の分解方法
カドミウム	過塩素酸分解法
総クロム	アルカリ融解法、あるいは過塩素酸分解法、もしくはふっ化水素酸分解法
総水銀	加熱気化、または硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウムで加熱分解後、塩化第一すずにより還元気化
セレン	ふっ化水素酸分解法、あるいは硝酸・過塩素酸分解法
鉛	過塩素酸分解法
ひ素	硫酸・硝酸・過塩素酸分解法
ふっ素	—
ほう素	—

## 2) 蛍光 X 線分析法

蛍光 X 線分析法は、固体のまま試料の元素分析が可能な方法であり、全含有量（全岩分析）を測定する装置として広く使用されている<sup>4)</sup>。蛍光 X 線分析装置には①エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置と、②波長分散型蛍光 X 線分析装置がある。

### ①エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置は、小型で可搬が可能であり、現場での試験に使用できる。岩石・土壤中の砒素と鉛の全含有量を高精度で求めるためには、JIS K0470「土砂類中の全砒素および全鉛の定量—エネルギー分散方式蛍光 X 線分析法」<sup>9)</sup>に従って、国立研究開発法人 産業技術総合研究所<sup>10)</sup>等が配布している標準試料を用いて検量線法により定量分析する必要がある。

### ②波長分散型蛍光 X 線分析装置

高出力 X 線管球を装備した波長分散型蛍光 X 線分析装置は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置よりも高精度に各元素全含有量を求めることが可能である。波長分散型蛍光 X 線分析装置はふっ素、ほう素の分析も可能な場合がある。スクリーニング基準値未満の精度で定量できるのは、総クロム、ひ素、鉛である。エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置と同様に、国立研究開発法人 産業技術総合研究所<sup>10)</sup>等が配布している標準試料を用いて検量線法により定量分析する必要がある。

## 2.2.2 発生源評価として用いた試験方法

第 2.2 節 第 2.2.1 項 土壌・地下水汚染調査における各種試験方法の概要では、一般的に土壌・地下水汚染調査で用いられる分析方法を示した。2.2.2 節では、本研究で目的とする地質学的、環境地質学的、鉱物学的に建設発生土を発生源評価ため、特に用いた試験方法を抜粋して述べる。

### (1) 各種分析における試料の調整

分析試料の調整は、環境地質学的な検討では、すべて 2 mm の篩を通過したものを実験に供した。

土壌試料の場合、風乾後、2 mm の非鉄性の篩を通過したものを実験に使用した。

岩石試料の場合、試料を粗粉碎した後、岩石表面に付着した土壌を洗浄し、表面が乾くまで風乾後、岩石ハンマーを用いて粗粉碎を行った。岩石ハンマーのヘッド部分の鉄の混入を極力避けるため厚手のビニール袋で覆った後、岩石を粗粉碎し、φ 2mm 篩通過分とかけら状の試料に分け、φ 2mm 以下の試料にはヘッド部分の鉄粉が含まれる可能性があるため廃棄した。粗粉碎試料は、岩石粉碎机（Retsch BB51）を用いて 3~5 mm 程度の粒度に粉碎後、乳鉢で調整し、2 mm の篩を通過したものを実験に供した。なお、岩石粉碎机の使用の際には、粉碎机内を共洗いした後、岩石ハンマーと同様に混入に注意し粉碎作業を行った。

後述する全含有量試験（全岩分析）、X 線回折試験はパウダー状になるまでメノウ乳鉢により粒度調整を行った。

なお、試料の調整法の詳細は、JIS M 8100「粉塊混合物—サンプリング方法通則」あるいは JIS Z 8815「ふるい分け試験方法通則」に準拠した。岩石材料の粉碎試料の代表性の確保には、JIS A 1201「土質試験のための乱した土の試料調整方法」に準拠し、円錐四分法にて試料分取を行った<sup>11)</sup>。

### (2) 土壌汚染対策法に準拠する分析

#### ① 土壌溶出量試験・土壌含有量試験

本研究では、土壌汚染対策法に基づく土壌溶出量試験・土壌含有量試験として、土壌汚染対策法の前処理<sup>2)</sup>で作成した公定法検液について、第 2.2 節 第 2.2.1 項の環境省、東京都で認定を受けた迅速分析法<sup>4),5),6)</sup>であるストリッピング・ボルタンメトリー分析法（SV 法）を使用した。分析装置は北斗電工社製（FIELDER HOE-100/FT-801）を用いた。

分析手法は、重金属イオンの還元濃縮と酸化溶出を利用するアノードリック・ストリッピング・ボルタンメトリー (ASV) 法<sup>12)</sup>に基づいている。本研究では、ASV 法で一般的に使用されている水銀電極に替えて、金電極を用いて砒素を分析した。砒素分析用の金電極は、研磨処理後 1M 塩酸中に浸漬し、40 秒間陽極酸化処理を施し、電解研磨処理を行うと共に電極表面を活性化させたものを使用した。対電極は白金電極、参照電極は銀/塩化銀電極を使用し、セル容量は 50 mL とした。分析に使用した砒素の標準液は、市販の標準液を既知濃度に希釈し使用した。砒素の検液については、還元剤により 5 価の砒素を 3 価に還元する処理を行い全砒素として測定した。

### (3) 酸性土及び酸性水における試験<sup>4)</sup>

#### ①公定法溶出液を用いた pH 試験 : pH (H<sub>2</sub>O)

公定法溶出液を用いた pH 試験は、土壤汚染対策法(公定法試験)で作成した試験検液の pH(H<sub>2</sub>O) の測定を行う方法である。本研究では、測定にポータブル pH 計 HM-14P (東亜ディーケーケー社製)を使用した。

#### ②酸性化可能性試験 : pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>4),13)</sup>

酸性可能性試験 pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) は、地盤工学会基準「過酸化水素水による土及び岩石の酸性化可能性試験方法」(JGS 0271-2016)<sup>4),13)</sup>に示される方法に基づき実施した。試験方法は、強制酸化 pH 測定として、30%の過酸化水素溶液を使用し、これに 10 mmol/L の水酸化ナトリウムを加え pH を 6 に調整する。試料 2 g を 200 ml トールビーカーにとり、ビーカーとともに質量を測定する。調整した 30%過酸化水素水 20 ml を加え、室温で放置する。反応終了後、ビーカーを加温して酸化反応を促進させる。加温初期には細かな泡を生じて、激しく反応するが数分後には終結する。測定は、ビーカーを放冷し、その重量を測定する。30%過酸化水素水添加前の質量より 20 g 多くなるまで蒸留水を加えた後、pH をポータブル pH 計 HM-14P (東亜ディーケーケー社製)で測定した。

### (4) 電気伝導率 (EC)・酸化還元電位 (ORP) の試験<sup>4)</sup>

公定法溶出液及び水質の試験における電気伝導率 (EC) は、ポータブル EC 計 CM-14P (東亜ディーケーケー社製)を使用した。

公定法溶出液及び水質の試験における酸化還元電位 (ORP) の測定には、同 HM-14P に酸化還

元電極（PTS-2019C：Ag-AgCl 比較電極）を用いて測定した。測定値は  $ORP_{\text{Observ}}$  を<sup>14)</sup>、標準水素電極（standard hydrogen electrode potential：SHE）に対する酸化還元電位（ $ORP_{\text{SHE}}$ ）として表記するため、以下の換算を行った（式 2.2-1）。

$$ORP_{\text{SHE}} \text{ (mV)} = ORP_{\text{Observ}} \text{ (mV)} + 224.363 - 0.71978 \times (T - 25) \quad \dots\dots\dots (2.2-1)$$

T:水温 (°C)

ここで得られた  $ORP_{\text{SHE}}$  を酸化還元電位 (Eh) とあらわす。

### (5) 全含有量試験（全岩分析）

全含有量試験は、対象とする元素の測定感度（定量下限値、検出下限値）を考慮し、①底質調査方法、②蛍光 X 線分析法を併用した。蛍光 X 線分析法では、1)エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置、2) 波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた。

#### ①底質調査方法

本研究で対象とした砒素、ふっ素の全含有量分析は、一部底質調査法により行った。なお、分析データは、国立研究開発法人 産業技術総合研究所<sup>8)</sup>の地球化学（岩石）標準試料で検量線を作成した。

#### 1) 砒素全含有量

砒素全含有量は、第 2.2.1 項の底質調査分析法<sup>4)</sup>に基づき、酸抽出（硝酸・硫酸・過塩素酸分解法）により分析検液を作成した。本研究では、ICP 質量分析装置（Agilent Technologies 社製、Agilent7700）を用いて測定した。

#### 2) ふっ素全含有量

ふっ素の測定は、JIS K 1012 34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法により行った。ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法は、試料中のふっ素化合物を蒸留分離し、ランタン（Ⅲ）とアリザリンコンプレキソンとの錯体を加え、これがふっ素化物イオンと反応して生じる青い色の複合錯体の吸光度を測定し、ふっ化物イオンを定量した後、ふっ素化合物とする方法である。本研究では、吸光光度分析装置（日立ハイテクノロジー社製、日立分光 V-730）を用いて測定した。

## ②蛍光 X 線分析法

### 1) エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置は、主に微量成分元素について実施し、X 線技術研究所製 ED-05S エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置及び JEOL 製 JSX-3100R II 型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を使用し、検量線法により分析した。分析試料の調整では、まず試料測定用プラスチック製カップ（直径 3.2 mm、深さ 2.0 mm の円筒状）の底に、一重のポリプロピレンフィルムを装着し、100  $\mu\text{m}$  以下に微粉碎した試料を封入する。中の試料を軽く押し固め（厚さ 5 mm 程度）、試料が飛散しないようにフタ（多孔性フィルム）をして、試料室にセットし測定を行った。

ED-05S エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置では、X 線管はタングステン管球装着、管球電圧 50kV、管球電流 150  $\mu\text{A}$  であり、元素ごとに 1 次、2 次フィルターを使い分け測定した。検出器はシリコンドリフトディテクタ（SDD: Silicon Drift Detector）を用いた。測定時間は 300 秒（Live Time）とした。

JSX-3100R II 型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置では、X 線管球をエンドウィンドウ型の Rh 管球を使用した。軽元素（Na～Ca）の X 線が大気により吸収され減衰するため、測定環境は真空状態で測定した。重金属類の場合、検量線法により大気状態で測定した。測定条件はコリメーター  $\phi$  7 mm、管電圧 30～50 kV、測定時間は一試料につき 300 秒（Live Time）である。エネルギー分散型蛍光 X 線分析法は共に、JIS K 0470<sup>7)</sup> に準拠した。

### 2) 波長分散型蛍光 X 線分析装置

全含有量分析の主成分元素は、波長分散型蛍光 X 線分析装置（BRUKER 社製 S4 PIONEER）を用いて、ガラスビード法で分析した。試料中に、硫化物が含まれることが予想されたことから、空焼きした磁性るつぼに試料を入れ、電気炉内で 980°C、4 時間以上乾燥した後に放冷した。この作業により、硫化物中の硫黄を気化させ、白金るつぼの損傷を軽減させた。その後ガラスビードの作成では、処置後の試料（75  $\mu\text{m}$ ）0.9g と融剤（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7(50\%)\text{-LiBO}_2(50\%)$ ）9 g を電子天秤上で秤量し、これらを白金るつぼに移して良く混ぜ合わせた。その後、白金るつぼに蓋をかぶせて装置にセットし、1050～1100 °C の炉内で 10 分ほど加熱した。加熱後は、急冷させてガラスビードを作成した。分析は検量線法により行った。

## (6) X線回折試験による検討

本研究では、発生源の土壌・岩石の鉱物組合せを検討するため、必要に応じてX線回折試験を実施した。以下には、試験条件の詳細と鉱物容量の検討方法を示す。

### ①X線回折試験の試験条件

X線回折試験は、対象鉱物の同定と半定量を目的として行った。X線回折試験用の試料はパウダー状になるまでメノウ乳鉢により粒度調整を行った。分析には、島津製作所製 XRD6000 型 X線回折装置を使用した。測定条件は、X線管球 Cu 対陰極、管電圧 30kV、管電流 20mA、走査速度  $2^{\circ}/\text{min}$ 、タイムコンスタント 1.5sec で実施し、走査範囲は岩石・土壌中に含まれる鉱物全体を大局的に判定するため、不定方位では回折角  $2\theta=2^{\circ} \sim 65^{\circ}$  まで広範囲に走査した。また、粘土鉱物の同定を行うため、定方位での走査を回折角  $2\theta=2^{\circ} \sim 20^{\circ}$  で行った。

#### 1) 定方位試料作成と定方位無処理測定

定方位試料の作成は、不定方位粉末試料を「水ひ法」により粘土分を採取し、風乾後試料をアルミニウム製試料ホルダーに圧入し測定に供した。

#### 2) エチレングリコール処理と測定

定方位測定試料にエチレングリコール(以後、EG と略)を数滴たらし、その後 EG の水蒸気 ( $60^{\circ}\text{C}$ ) に 30 分放置した後、測定に供した。この処理をにより、スメクタイトの層格子の厚さを増大させることで、スメクタイトの  $15\sim 15.5 \text{ \AA}$  の回折線と緑泥石の  $14\sim 14.5 \text{ \AA}$  の回折線を区別した。

#### 3) 塩酸処理と測定

塩酸処理 (以後、HCl と略) は、水ひ後の粉末試料を  $6 \text{ mmol/L}$  塩酸溶液中で 8 時間以上加熱した後蒸留水で洗浄し、定方位試料を作成して測定を行なう。この処理により、結晶度の低い鉱物 (アモルファス)、緑泥石、バーミキュライトは、その構造が壊れ回折線を失いやすい。この工程で、 $2\theta=12^{\circ}$  ( $7 \text{ \AA}$ ) 付近と  $2\theta=24^{\circ}$  ( $3 \text{ \AA}$ ) 付近の回折線が重複するカオリナイトと緑泥石を判別した。

### ②X線回折試験からの鉱物容量の推定

#### 1) 鉱物容量の推定 (石英指数)

鉱物容量の推定には石英指数を用いた。石英指数は、試料中のある鉱物の最強 X 線強度  $I_m$  (counts) を、同じ測定条件下で測定して求めた、高純度の石英の最強 X 線強度  $I_q$  (counts)

に対する各鉱物の回折強度を百分率で表したものである（式 2.2-2）。

$$\text{石英指数 (QI)} = I_m / I_q \times 100 \quad \dots\dots\dots (2.2-2)$$

この値は、石英については試料中の石英の含有量 (vol%) を意味し、他の鉱物については相対的な量比を示す。留意点としては、回折 X 線の強度が、さまざまな要素（鉱物種類・結晶度・粉末粒子の形状・大きさ・方位・X 線吸収係数など）によって決定されるため、その差異によって最強 X 線強度が異なり、要素によっては石英指数の値は大きく変動することが上げられる。また、粘土鉱物など結晶度の低い鉱物は、最強 X 線強度が弱いので含有量が大きくても小さな石英指数をとる。このような欠点があるので量的な評価は、あくまでも相対的なものとして使用する。

## 2) 粘土鉱物容量の推定（定方位測定）

粘土鉱物の定量は、定方位測定によって求める<sup>15)</sup>。この方法は、被測定試料に含まれる各粘土鉱物の (001) または (002) 反射の強度にある比率をかけ相対量を求める方法である。量比への換算のため用いられる比率は、等量存在する時の各粘土鉱物の反射強度比の逆数をとる。その値は、[Sm (001) 反射] : [Chl (001) 反射] : [Chl (002) 反射] : [Mc (001) 反射] : [Kao (001) 反射] = [1/2.6] : [1/0.5] : [1/1.1] : [1/1.0] : [1/1.2] である。測定で得られた各粘土鉱物の反射強度に上記の値をかけそれぞれの粘土鉱物の相対量とした。なお、鉱物の略称は、以下の通りである (Sm : スメクタイト、Chl : 緑泥石、Mc : 雲母、Kao : カオリナイト)。

## (6) 鉱物化学試験

### 1) 研磨試料の作成

試料作成は、岩塊状のものは記載対象の破損がないように、研磨面周辺部をタガネ等で粗粉碎し、チップを作成した。また固結度の低い試料は、アクリル樹脂に埋め込んだ。チップ及びアクリル樹脂で成形した試料は、後述の通り鉱物化学試験を目的に、研磨材として炭化珪素 (SiC : 商品名カーボランダム) を用いて、#400 (粒径約 30 μm) ~ #800 (粒径約 20 μm) で研磨した。次に研磨材としてアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の #1500 (粒径約 8 μm)、#3000 (粒径約 4 μm) で研磨後、ダイヤモンドペースト (粒径約 0.25 μm) で仕上げ研磨したものをスライドガラスにエ

ポキシ系樹脂で貼付けた。その後二次切断し、鉱物化学試験を行うもう一方の面も同様に研磨し、ダイヤモンドペースト（粒径約 0.25  $\mu\text{m}$ ）で仕上げ研磨を行った。

## 2) EMPA による鉱物化学試験

試料の鉱物化学試験は、上記岩石薄片にカーボン蒸着を施し、国立大学法人 山口大学総合科学実験センター 機器分析実験施設に設置されている波長分散型電子プローブマイクロアナライザー（JEOL、JXA-8230：以下、EPMA と略）を用いて行った。分析条件は加速電圧 15 kV、試料電流  $2.0 \times 10^8$  A、ビーム径 約 1  $\mu\text{m}$  で、補正法は ZAF 法とし、分光結晶は LIF（Fe、Zn、As）、PET（S、Pb、Hg）、TAP（Cu）を用いた。また、元素マッピング試験は、加速電圧 20 kV、試料電流  $2.0 \times 10^8$  A で実施し、微量元素の強度（cps）を確保するため、1 試料あたりの測定時間を約 10 時間で行った。

## 引用文献

- 1) 嘉門雅史・勝見武・(独) 土木研究所・(一財) 土木研究センター地盤汚染対応技術検討委員会 (2015) : 建設工事で発生する自然由来重金属等含有土対応ハンドブック, pp.101.
- 2) 環境省 (2012) : 土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン (改訂第2版), pp.516.
- 3) 丸茂克美 (2007) : 自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ、地学雑誌、Vol. 116、pp.877-891.
- 4) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会 (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), pp.90, 平成 22 年 3 月
- 5) 東京都 : 都が選出する土壌汚染調査 (重金属等) の簡易で迅速な分析技術の詳細について <  
[http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/soil/information/analysis/heavy\\_metals.html](http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/soil/information/analysis/heavy_metals.html)>  
(accessed 2017.9.27)
- 6) 佐々木裕子 (2008) : 東京都における土壌中の重金属や VOC 等の簡易迅速分析技術の選定と活用, 水環境学会誌, 第 31 巻, 第 8 号, pp415-418.
- 7) 服部修一、太田岳洋、木谷日出男 (2003) : 酸性水発生に関わる掘削残土の応用地質学的検討—鉾山に近接して施工される八甲田トンネルにおける岩石特性評価法、応用地質、第 43 巻第 6 号、pp359-371
- 8) 太田岳洋、木谷日出男、服部修一 (2004) : 掘削残土からの酸性水溶出に関する岩石特性評価、鉄道総研報告、vol.18、No.9、pp.59-64
- 9) 日本工業標準調査会 (2008) : 土砂類中の全ひ素及び全鉛の定量—エネルギー分散方式蛍光 X 線分析法(JIS K 0470), pp.16, 2008 年 3 月 20 日
- 10) Imai N.・Tarashima S.・Itoh S.・Ando A. (1995) : 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, “Igneous rock series”, Geostandards Newsletter, 19, pp.135-213
- 11) 地盤工学会「土質試験の方法と解説」改訂編集委員会編 (2000) : 土質試験の方法と解説 (第一回改訂版), 地盤工学会, pp164

- 12) 石山高・高橋基之・鈴木幸治・古庄義明 (2004) : 水銀膜微小電極を用いたストリッピングボルタンメトリーによる土壤中亜鉛, カドミウム, 銅, 及び鉛の簡易迅速定量, 水環境学会誌, 第 27 卷, pp. 715-720
- 13) 地盤工学会・過酸化水素水による土及び岩石の酸性化可能性試験方法基準化 WG (2017) : 新規制定地盤工学会基準・同解説書「過酸化水素水による土及び岩石の酸性化可能性試験方法」(JGS 0271-2016) , 丸善株, p.1-16
- 14) 岩月輝希・森川佳太・細谷真一・吉川英樹 (2009) : 深部地下水の物理化学パラメーター (pH, 酸化還元電位) の測定とその留意点, 地下水学会誌, 第 51 卷第 3 号, pp.205-214.
- 15) 生沼郁・小林和夫 (1963) : 堆積物中の粘土鉱物の X 線による定量の検討. 粘土科学の進歩, 4, pp.327-341

## 2.3 水-岩石反応による地下水への移流・分散と熱力学解析

### 2.3.1 土壌・地下水の物理・化学と土壌・地下水汚染の概要

水-岩石反応からみた地下水と自然由来の重金属等を含有する土壌・岩石との相互作用は、土壌の物性と地盤内での重金属等の脱着・移流・分散が重要である<sup>1), 2)</sup>。土壌は、空気や水のように比較的均質な相から構成されていない<sup>1)</sup>。物質の存在形態を固相、液相および気相の3相に区別すれば、土壌は一般には固相に区分される(図2.3-1)。土壌は、固相の他に、気相(土壌空気)、液相(土壌水)に細分され、土壌の置かれている状態によっては、これらの相が混在する。一方、地盤の中で地下水は、三相分布における固相以外の空隙に分布する。空隙の100%を水が満たす場合を飽和、そうでない場合は不飽和となる。したがって、飽和帯は、気相が無く固相と液相のみで構成される状態である一方、不飽和帯は気相が存在する状態にある(図2.3-2)。以上から、土壌は一般的には地表から、不飽和層 → 飽和層 → 地下水 → 粘土層(難透水層)という構造になっている(図2.3-3)。また、土壌堆積物中と岩盤中では、水-岩石反応境界としての地下水の賦存形態は大きく異なる(図2.3-4)。

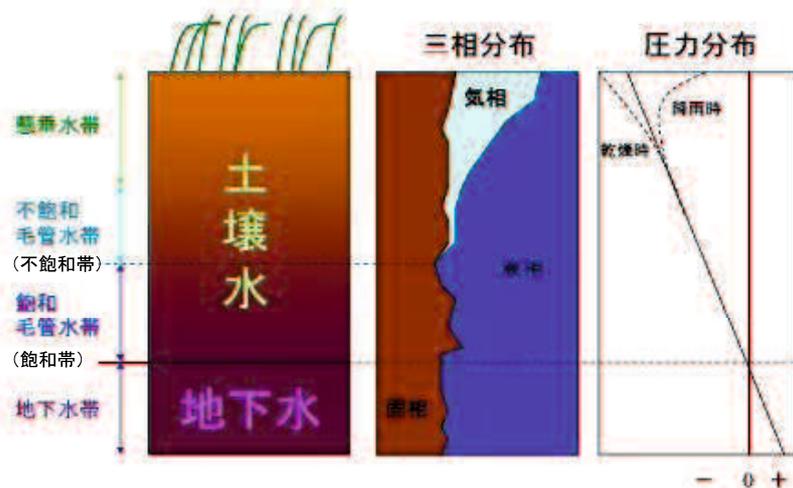


図 2.3-1 土壌の物理状況と地下水の賦存形態<sup>2)</sup>

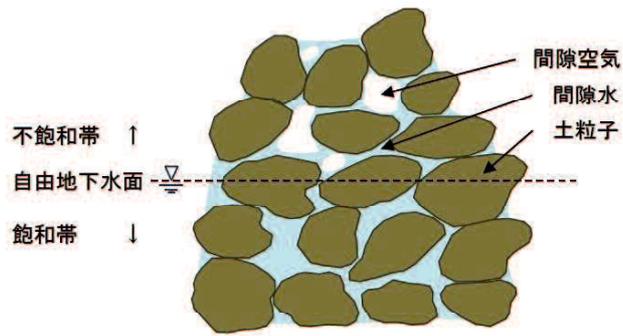


図 2.3-2 飽和と不飽和の概念図

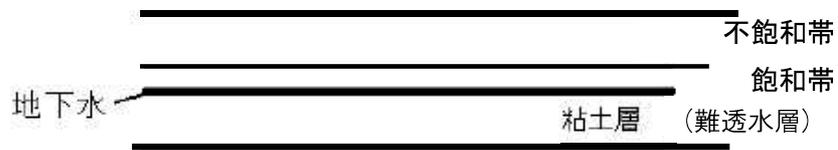


図 2.3-3 土壌の断面図<sup>3)</sup>

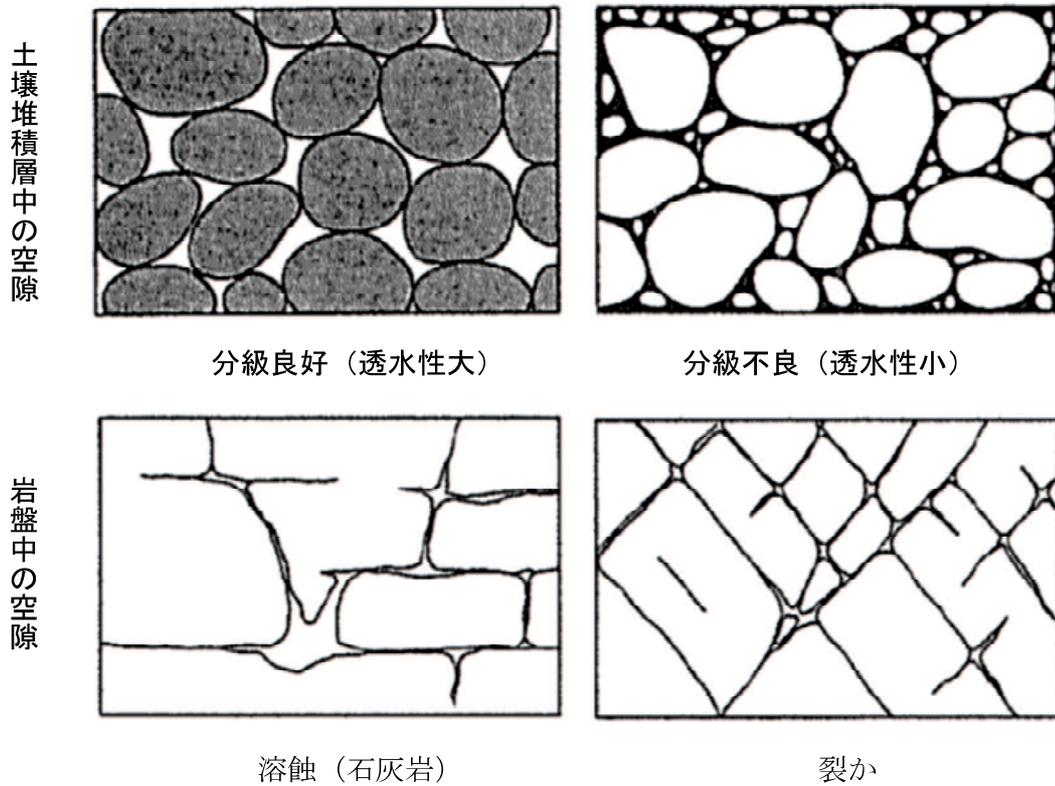


図 2.3-4 水-岩石反応境界としての地下水の賦存形態<sup>4)</sup>

土壤汚染物質の拡散について、水-岩石反応から見た場合、固相（土壌）、気相（土壌空気）及び液相（土壌水）は、物質の拡散と固定においてそれぞれ異なる役割を果たすことから、汚染物質が土壌に混入すると、それぞれの相で特有の反応系が進行することになる<sup>1)</sup>。例えば土壌空気は大気組成よりもはるかに高い分圧（炭酸ガス等）を示し、土壌水は水溶性塩類が高濃度で存在することが一般的である<sup>1)</sup>。さらに土壌の固相部分は、各鉱物に応じた吸着性能を持ち、石英などテクト珪酸塩鉱物のように吸着性能の低い物質と、粘土鉱物や有機物のように吸着能の高い物質とが混在している。土壌中の微視的な水-岩石反応を考慮する場合、地下水に移行した汚染物質は、土壌の吸着性能によって、拡散範囲が制限されることが考えられる。飽和帯で微視的な観点でみると、水-岩石（粒子）間が高濃度の電解質溶液の条件下であれば、重金属イオンと土壌コロイド間の交換反応が、その土壌溶液のpH等の影響により、重金属等の挙動に重要な影響をもたらすことが考えられる。また、地下水面に接する汚染土壌からの有害物質の拡散以外に、不飽和帯のように風雨によって、汚染物質が地下水へ移行し汚染範囲を拡大する場合もある。

本研究では、以上の土壌、地下水の現象を踏まえ、水-岩石反応に基づく土壌・地下水汚染の検討を行った。

### 2.3.2 土壌・地下水汚染のリスク評価

第1.2節の自然由来の重金属等に関する動向で述べた通り、土壌・地下水汚染における土壌汚染対策法の評価方法は、①発生源による評価と②周辺への影響評価で行われる。

ここでは、一般的に行われている土壌・地下水汚染のリスク評価の概略を述べ、水-岩石反応からみた自然由来の重金属等への課題を述べる。

#### ①発生源としての評価

発生源としての評価は、通常は、土壌汚染対策法（土壌溶出量試験）で得られた試験結果を基に評価される。評価には、重金属等の溶出量・含有量試験結果の他、建設発生土を発生源として、盛土からの浸出水の状況の評価するために、降水量、浸透量、盛土の透水係数なども適宜、検討されている。

#### ②周辺への影響評価

周辺への影響評価は、発生源を起点とし、地盤状況、地下水状況等を勘案した周辺への影響評価

が基本となる。周辺への影響評価では、盛土の基礎地盤の地層状況（不飽和層、帯水層の分布等）、地下水状況（流向、流速、流量）等の他、以下のパラメータが考慮することがある（表 2.3-1）。

表 2.3-1 周辺への影響評価でのパラメータ例

分類	パラメータ
浸透流解析	透水係数、不飽和透水係数、水分特性曲線、有効間隙率、比貯留係数
二相流	毛管圧力、相対浸透率
移流分散解析	縦分散長、横分散長、分子拡散係数、屈曲率、減衰係数、分配係数（遅延係数）

日本では、①発生源としての評価及び②周辺への影響評価方法として、リスク評価の計算プログラムである GERAS がある<sup>5),6),7)</sup>。GERAS は、(独)産業技術総合研究所により、2006年11月に土壤・地下水汚染問題を科学的に評価するための地圏環境リスク評価システム GERAS (Geo-environment Risk Assessment System) として開発されて公開されているリスク評価ソフトである。これらは、人為的な土壤汚染による健康リスクをはじめ、生態系への環境影響や汚染浄化の効果などの評価にも適用でき、多くの工場や事業所等で利用されている（図 2.3-5）。

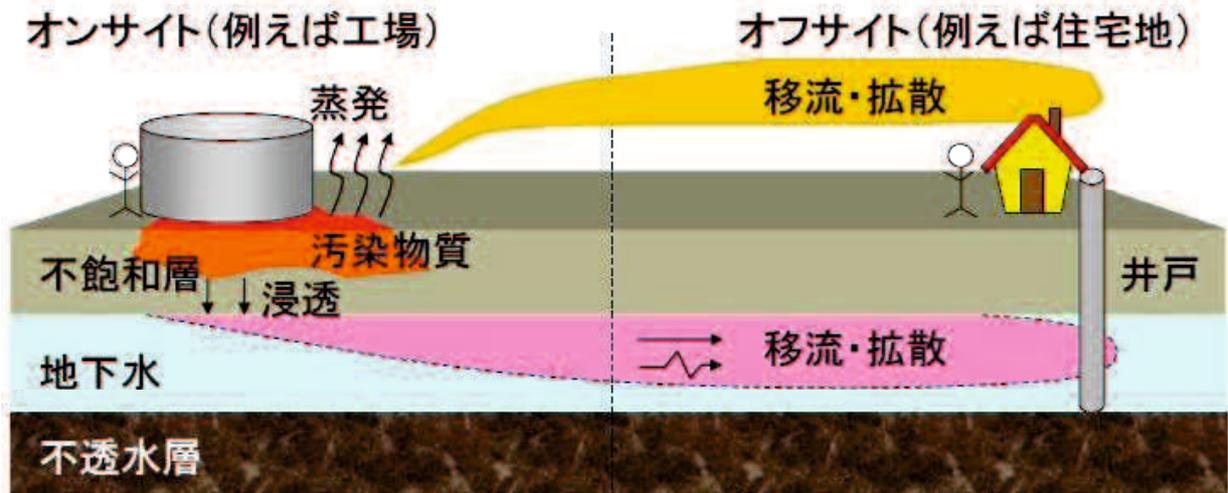


図 2.3-5 土壤・地下水のリスク評価の方法<sup>5),6),7)</sup>

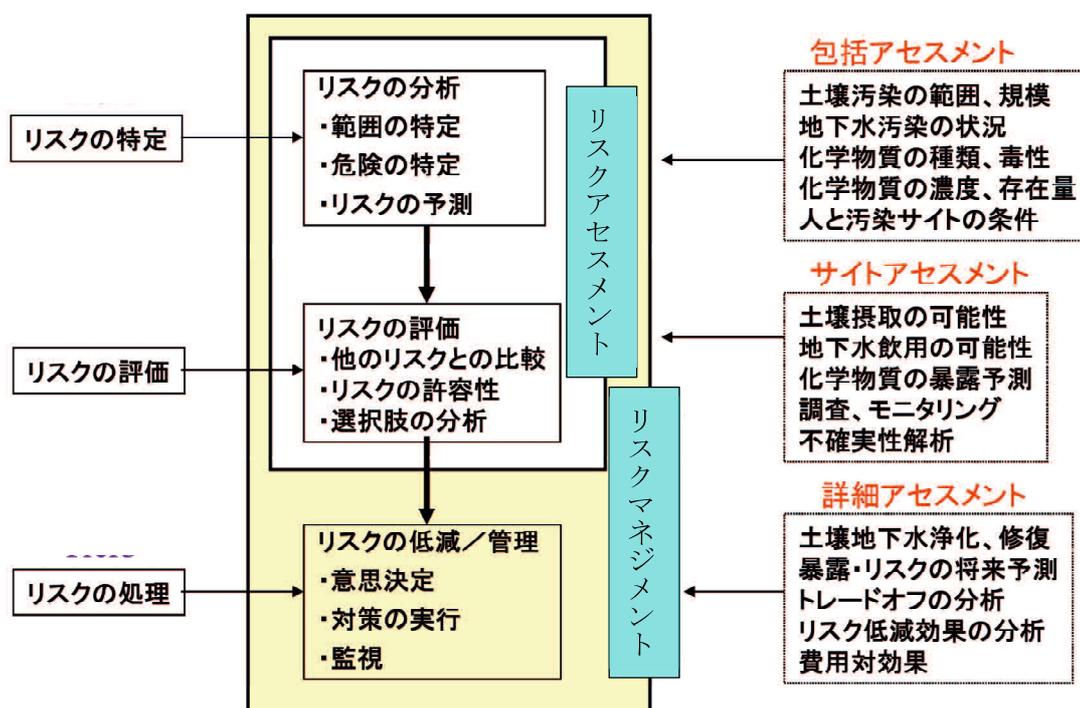


図 2.3-6 土壌・地下水のリスク評価の方法<sup>7)</sup>

上述の通り、土壌・地下水のリスク評価として、GERAS は、①発生源として工場や事業所等で発生した「人為汚染」を中心とした評価方法であり、発生源としての土壌の評価は、土壌汚染対策法に基づいた試験結果が主となる。また、②周辺への影響評価では、表 2.3-1 のパラメータを用いて、汚染物質の移流・分散経路（暴露経路）を評価する。リスク評価は、基本的には人為汚染で生じた汚染物質が、地下水を通じて健康被害への影響とその対策方法に重点が置かれている（図 2.3-6）。リスク評価における考え方は、日本に限らず、第 1.2 節 第 1.2.1 項 でも示した通り、諸外国でも「人為汚染」を基に②周辺への影響評価を鑑みたリスク評価となっている（表 2.3-2）。

表 2.3-2 日本及び諸外国のリスク評価と暴露経路

暴露経路	計算ソフト	GERAS	RBCA	GLEA	CSOIL
		日本	アメリカ	イギリス	オランダ
土壌摂取		○	○	○	○
皮膚接触		○	○	—	○
土壌の吸引		○	—	○	○
室内での大気吸入		○	○	○	○
屋外での大気吸入		○	○	○	○
地下水の摂取		○	○	—	○

(—：設定なし)

以上の通り、2010年に施行された土壌汚染対策法で法の対象となった自然由来の重金属等の評価には、従来の①発生源としての評価である土壌汚染対策法に基づいた試験結果では、重金属の濃度、存在形態の評価が不十分であると考えられることから、水-岩石反応の総合的な判断が必要となる。

### 2.3.3 溶出機構の解析方法

自然由来の重金属等の評価には、水-岩石反応の総合的な判断が必要と考えられる。本項では、溶出機構の解析方法として、熱力学解析プログラムの概要、熱力学プログラムにおける鉱物等の溶解・吸着現象の構成則と熱力学解析による発生源評価について述べる。

#### (1) 熱力学解析プログラムの概要

熱力学解析プログラムは、各種溶出量試験を土壌構成物質に対する第二種特定有害物質の挙動を、熱力学的手法に基づいた化学反応や吸着現象を基に溶出現象をモデル化し、その時間変化を検討するものである。以下には、水-岩石反応における溶出機構の検討に用いる熱力学解析プログラム(PHREEQC)<sup>8),9)</sup>の概要を示す。

溶液中での化学種の濃度(活量)の計算や固相(鉱物等)に対する飽和度の計算等のために用いられる代表的な地球化学コードとしては、WATEQ4F<sup>10)</sup>、PHREEQE、PHREEQC<sup>8),9)</sup>、MINTEQA2、EQ3/6、Geochemist's Workbench (GWB) 等がある(表 2.3-3)<sup>11)</sup>。WATEQ4F、PHREEQE およびPHREEQCは、米国地質調査所で開発されたコードであるが、WATEQ系のプログラムの計算機能はPHREEQE系に類似しており、現在の主流はPHREEQE系のプログラムになっている。また、高塩濃度の地下水を扱う際には、活量係数の計算にPitzerが用いられる(表 2.3-4)。MINTEQA2は、米国環境保護庁で開発されたコードであり、イオン吸着に関して7種類ものモデルが組み込まれている。EQ3/6は、放射性廃棄物処分の評価に用いるために米国のローレンスリバモア国立研究所で開発されたコードであり、地球化学的モデリングコードの中で最も広範でかつ開発が大掛かりに続けられているコードである。EQ3/6の開発の目的は、放射性廃棄物の地層内処分の後、放射能をもった物質が処分場から漏れ出した時、その物質がどのように振舞うのかをシミュレーションするものである。

GWBは、米イリノイ大学水文地質学研究室で開発されたコードで、近年、汎用されるようにな

ってきている。日本では、(独)日本原子力研究開発機構 (JAEA) <sup>12)</sup>で、高レベル放射性廃棄物処分の安全評価のため、第1次取りまとめの段階からPHREEQE系のプログラムが利用されており、熱力学データベース開発にあたってPHREEQE用のデータベースフォーマットで整備が進められている <sup>12)</sup>。放射性廃棄物処分の分野では、PHREEQC、EQ3/6、GWBの普及度が高く、世界的に今後も継続して利用されていく可能性の高いことから、JAEAを中心に開発整備が進められている。

表 2.3-3 化学種組成の計算と地球化学的モデリングのためのプログラム <sup>11)</sup>

プログラム	目的	情報・入手先
WATEQ4F	化学種組成の計算	<a href="http://water.usgs.gov/software/geochemical.html">http://water.usgs.gov/software/geochemical.html</a>
PHREEQC	地球化学的モデリング	<a href="http://water.usgs.gov/software/geochemical.html">http://water.usgs.gov/software/geochemical.html</a>
PHREEQE	地球化学的モデリング	<a href="http://water.usgs.gov/software/geochemical.html">http://water.usgs.gov/software/geochemical.html</a>
PHRQPIZ	地球化学的モデリング	<a href="http://water.usgs.gov/software/geochemical.html">http://water.usgs.gov/software/geochemical.html</a>
PHREEQM	地球化学的モデリング	Geochemistry groundwater and pollution by Appelo and Postma(1993)
PC-PHREEQ	地球化学的モデリング	なし
MINTEQA2	化学種組成の計算	<a href="http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.html">http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.html</a>
The Geochemist's Workbench	地球化学的モデリング	<a href="http://www.hulinks.co.jp/software/gwb/">http://www.hulinks.co.jp/software/gwb/</a>
EQ3/6	地球化学的モデリング	<a href="https://www.llnl.gov/ees/esd/geochem/eq36.html">https://www.llnl.gov/ees/esd/geochem/eq36.html</a>
CHILLER	地球化学的モデリング (高温)	mhreed@oregon.uoregon.edu
WEB-WHREEQC	地球化学的モデリング	<a href="http://www.ndsu.nodak.edu/webphreeq/">http://www.ndsu.nodak.edu/webphreeq/</a>

表 2.2-4 化学種組成の計算と地球化学的モデリングのためのデータベース

プログラム	特徴
iso.dat	放射性元素がデータベース化されている。吸着平衡等のデータを含まない。
llnl.dat	多くの鉱物と広い範囲(温度に依存する平衡定数)がある膨大なデータベース。
phreeqc.dat	最もコンパクトにまとめられている。反応速度 (Rate) が網羅されている。
phreeqd.dat	コンパクトにまとめられている。
minteq.dat	有機化合物を含む。イオン交換種、反応速度 (Rate) は含まれない。
minteq.v4.dat	有機化合物を含む。イオン交換種、反応速度 (Rate) は含まれない。
pitzer.dat	Pitzer式対応。一般の水質解析には計算が複雑で、一部の遷移金属に関しては得意ではない。非常に精度良く高濃度領域までの $\gamma$ が推定することができることから、鉱山や廃棄物処理場近辺の水質解析には適している。
wateq4f.dat	重金属データが網羅されている。

熱力学解析プログラム (PHREEQC) <sup>8),9)</sup>における既存データベースである Iso.dat、llnl.dat、phreeqc.dat、phreeqd.dat、minteq.dat、minteq.v4.dat、pitzer.dat及びwateq4f.datの各データベースが、対象としている元素及び化合物を取りまとめた総括表を示す (表 2.3-5)。

表 2.3-5 各種データベースの総括表

Species Element	llnl.dat							phreeqc.dat							phreeqd.dat							minteq.dat							minteq.v4.dat							wateq4f.dat															
	Fe	Mn	Cu	Zn	Se	Hg	Cd	As	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Se	Hg	Cd	As	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Se	Hg	Cd	As	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Se	Hg	Cd	As	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Se	Hg	Cd	As	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Se	Hg
Me <sup>n+</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hydroxide complexes																																																			
MeOH <sup>1+</sup>																																																			
Me(OH) <sub>2</sub> <sup>r2</sup>																																																			
Me(OH) <sub>3</sub> <sup>r3</sup>																																																			
Me(OH) <sub>4</sub> <sup>r4</sup>																																																			
Me <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>r2</sup>																																																			
Me <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>r3</sup>																																																			
Me <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>r4</sup>																																																			
Me <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>r5</sup>																																																			
Carbonate complexes																																																			
MeHCO <sub>3</sub> <sup>r1</sup>																																																			
MeCO <sub>3</sub> <sup>r2</sup>																																																			
Me(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r4</sup>																																																			
Me(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>r6</sup>																																																			
Me <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r2</sup>																																																			
Me <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>r2</sup>																																																			
Me(OH)CO <sub>3</sub> <sup>r3</sup>																																																			
Sulfate complexes																																																			
MeHSO <sub>4</sub> <sup>r1</sup>																																																			
MeSO <sub>4</sub> <sup>r2</sup>																																																			
Me(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r4</sup>																																																			
Me(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>r6</sup>																																																			
Me(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>r8</sup>																																																			
Chloride complexes																																																			
MeCl <sup>r1</sup>																																																			
MeCl <sub>2</sub> <sup>r2</sup>																																																			
MeCl <sub>3</sub> <sup>r3</sup>																																																			
MeCl <sub>4</sub> <sup>r4</sup>																																																			
MeOHCl <sup>r2</sup>																																																			
Nitrate complexes																																																			
MeNO <sub>2</sub> <sup>r1</sup>																																																			
Me(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r2</sup>																																																			
Me(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>r3</sup>																																																			
Me(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>r4</sup>																																																			
Nitrite complexes																																																			
MeNO <sub>2</sub> <sup>r1</sup>																																																			
Me(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r2</sup>																																																			
Me(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>r3</sup>																																																			
Phosphate complexes																																																			
MePO <sub>4</sub> <sup>r3</sup>																																																			
MeHPO <sub>4</sub> <sup>r2</sup>																																																			
Me <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>r1</sup>																																																			
MeH(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r5</sup>																																																			
MeH <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r4</sup>																																																			
MeH <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r3</sup>																																																			
MeH <sub>4</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r1</sup>																																																			
MeH <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r2</sup>																																																			
MeH <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>r3</sup>																																																			

## (2) 熱力学プログラムにおける鉱物等の溶解・吸着現象の構成則

### 1) 溶媒中での溶質の平衡状態

一般的に、化学種AとBが反応し、化学種CとDが生成する場合、化学反応は、式(2.3-1)で示される。



式(2.3-1)における平衡定数は、式(2.3-2)で示される。

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots\dots\dots (2.3-2)$$

式(2.3-1)の反応の方向を決めるギブスの自由エネルギーの変化 ( $\Delta G$ ) は、ガス定数 R、絶対温度 T を用いて、式(2.3-3)で示される。

$$\Delta G_r = -RT \ln K + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots\dots\dots (2.3-3)$$

ここで、 $\Delta G_r > 0$  であれば、式(2.3-1)の反応は左向きに、 $\Delta G_r < 0$  であれば、反応は右に進み、化学平衡状態で  $\Delta G_r = 0$  となる。

化学反応の式(2.3-1)が鉱物の溶解・析出を示す場合、式(2.3-1)の K は、溶解度積 ( $K_{sp}$ ) になる。

### (3) 熱力学プログラムの鉱物等の溶解における反応速度

鉱物の溶解・析出反応による溶液の濃度の変化に関する反応速度式は、一般的に式(2.3-4)で示される。

$$R = r \frac{A_0}{V} \left( \frac{m}{m_0} \right)^n \quad \dots\dots\dots (2.3-4)$$

式の記号は次の通りである。

R : 反応系の反応速度 (mol/l/s)

r : 鉱物の速度定数 (mol/m<sup>2</sup>/s)

A<sub>0</sub> : 鉱物の初期表面積 (m<sup>2</sup>)

V : 溶媒の体積 (l)

m<sub>0</sub> : 初期の鉱物のモル数

m : 任意時間の鉱物のモル数

珪酸塩鉱物の反応速度式は、いくつかの風化反応が鉱物表面で並行して生じることが実験により確認されており、水素イオンとの反応、水との反応、水酸基イオンとの反応、二酸化炭素との反応、強く錯体化している有機酸との反応といった 5 つの現象が同時に起こる反応系が考えられている<sup>13)</sup>。珪酸塩鉱物の反応速度式は、珪酸塩鉱物の分解による Ca、Mg、Na、K の放出に対するカイネティックな速度則で導かれる<sup>13)</sup>。活動度の代わりに濃度に基づいた式として以下の式 (2.3-5) の通りまとめられる。

$$r_j = k_{H^+} \cdot [H^+]^n \cdot \frac{1}{f_H} + k_{H_2O} \cdot \frac{1}{f_{H_2O}} + k_{CO_2} \cdot P_{CO_2}^m \cdot \frac{1}{f_{CO_2}} + k_{Org} \cdot [R^-]^{0.5} \cdot \frac{1}{f_{Org}} \quad \dots\dots\dots (2.3-5)$$

ここで  $r_j$  は鉱物  $j$  の溶解速度であり、遅延因子 (retardation factor) は次式 (2.3-6~2.3-9) で与えられる。

$$f_H = \left(1 + \frac{[BC]}{C_{BC,H}}\right)^{x_{BC}} \cdot \left(1 + \frac{[Al^{3+}]}{C_{Al,H}}\right)^{y_{Al}} \quad \dots\dots\dots (2.3-6)$$

$$f_{H_2O} = \left(1 + \frac{[BC]}{C_{BC,H_2O}}\right)^{z_{BC}} \cdot \left(1 + \frac{[Al^{3+}]}{C_{Al,H_2O}}\right)^{z_{Al}} \quad \dots\dots\dots (2.3-7)$$

$$f_{Org} = \left(1 + \frac{[R^-]}{C_R}\right)^{0.5} \quad \dots\dots\dots (2.3-8)$$

$$f_{CO_2} = 1 \quad \dots\dots\dots (2.3-9)$$

式の記号は次の通りである。

- $r$  = 反応速度      kmol/m<sup>2</sup>/秒
- $k_{H^+}$  = H<sup>+</sup>反応における速度係数
- $k_{H_2O}$  = H<sub>2</sub>O 反応における速度係数
- $k_{CO_2}$  = CO<sub>2</sub>反応における速度係数

$k_{Org}$  = 有機酸反応における速度係数

$C_{Al}$  = アルミニウム飽和定数  $\mu\text{m/l}$

$C_{BC}$  = 塩基陽イオン飽和定数  $\mu\text{m/l}$

$C_R$  = 有機反応飽和定数  $\mu\text{m/l}$

$x$  =  $\text{H}^+$ 反応における塩基陽イオン反応次数

$u$  =  $\text{H}_2\text{O}$  反応における Al 反応次数

$m$  =  $\text{CO}_2$  反応における反応次数

$[\text{H}^+]$  = 水素イオン濃度  $\text{kmol/m}^3$

$[\text{BC}]$  = 塩基陽イオン濃度  $\text{kmol/m}^3$

$[\text{R}]$  = 遊離している有機配位子濃度  $\text{kmol/m}^3$

$P_{\text{CO}_2}$  = 土壌溶液における  $\text{CO}_2$  分圧

Appelo & Postma (2005) <sup>13)</sup> によって、造岩鉱物の反応速度 (RATE) は以下の形式で総括されている (表 2.3-6)。

表 2.3-6 鉱物に対する化学反応速度についての室内実験速度係数 <sup>13)</sup>

Mineral	$pK_H$	$n_H$	$C_{Al}$	$v_{Al}$	$C_{BC}$	$x_{BC}$	$pK_{\text{H}_2\text{O}}$	$z_{Al}$	$z_{BC}$	$pK_{\text{CO}_2}$	$n_{\text{CO}_2}$	$pK_{org}$	$C_R$
K-Feldspar	14.7	0.5	4	0.4	500	0.15	17.5	0.14	0.15	16.8	0.6	15.0	(5)
Plagioclase	14.6	0.5	4	0.4	500	0.2	17.2	0.14	0.15	15.9	0.6	14.7	(5)
Albite	14.5	0.5	4	0.4	500	0.2	16.7	0.14	0.15	15.9	0.6	14.7	5
Hornblende	13.3	0.7	30	0.4	200	0.3	15.9	0.3	0.3	(15.9)	(0.6)	14.4	(5)
Pyroxene	12.3	0.7	500	0.2	200	0.3	17.5	0.1	0.3	15.8	0.6	14.4	(5)
Epidote	14.0	0.5	500	0.3	200	0.2	17.7	0.2	0.2	(16.2)	0.6	(14.4)	(5)
Garnet	12.4	1.0	300	0.4	500	0.2	16.9	0.2	0.2	(15.8)	(0.6)	(14.7)	(50)
Biotite	14.8	0.6	10	0.3	(500)	0.2	16.7	0.2	0.2	15.8	(0.5)	14.8	(50)
Muscovite	15.2	0.5	4	0.4	(500)	0.1	17.5	0.2	0.1	16.5	(0.5)	15.3	(5)
Fe-Chlorite	14.8	0.7	(50)	(0.2)	(200)	(0.2)	(17.0)	(0.1)	(0.1)	16.2	(0.5)	15.0	(5)
Mg-Chlorite	14.3	0.7	(50)	(0.2)	(200)	(0.2)	(16.7)	(0.1)	(0.1)	15.8	(0.5)	14.5	(5)
Fe-Vermiculite	15.2	0.6	4	0.4	500	0.2	17.6	0.1	(0.1)	(16.5)	(0.5)	(15.6)	(5)
Mg-Vermiculite	14.8	0.6	4	0.4	500	0.2	17.2	0.1	(0.1)	(16.2)	(0.5)	(15.2)	(5)
Apatite	12.8	0.7	100	-	300	0.4	15.8	-	0.2	15.8	0.6	(19.5)	(5)
Kaolinite	15.1	0.7	4	0.4	500	0.4	17.6	0.2	0.2	(16.5)	(0.5)	19.5	(5)
Calcite	13.6	1.0	5000	0.4	1000	0.4	15.2	-	0.2	13.2	1.0	13.2	(5)

(※PROFILE モデルに適用された、8°Cにおける  $\text{keq/m}^2/\text{秒}$ での全速度に関連した塩基陽イオン (Ca、Mg、Na、K) のフラックスとして表わす。カッコ内の値は内挿で、マードルンク・サイトエネルギー及び他の結晶学的データから見積られている <sup>13)</sup>)

造岩鉱物の各鉱物の速度係数、反応次数および  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、有機酸との反応についての生成阻害限界濃度が示されている。係数は 8°Cで  $\text{keq/m}^2/\text{秒}$ として表現される塩基陽イオンの生成に関連づけられている (表 2.3-4)。

表 2.3-4 では、鉱物の名前は、それらの溶解カイネティック特性によりグループ分けされた鉱物のタイプを表わしている <sup>13)</sup>。リストの名前は類似の化学量論性と類似の溶解カイネティック係数

をもつ鉱物のグループを表わす<sup>13)</sup>。白雲母には、白雲母と二次イライトが、黒雲母には黒雲母と海緑石と一次イライトと金雲母が、普通角閃石には普通角閃石と透角閃石と藍閃石が、輝石には輝石グループの鉱物と、普通輝石の溶解特性をもつ滑石が、それぞれ含まれる。ざくろ石はすべてのネソ珪酸塩に対する速度係数を含む。バーミキュライトには厳密な意味でのバーミキュライトと二次イライトとスメクタイトとベントナイトとモンモリロナイトが含まれる。カッコの数値は結晶学的データから内挿され見積られたものである。また、任意の温度 T に対して速度係数を調整するのに使われている<sup>13)</sup>。

表 2.2-9 には含まれない鉱物であり、本研究で酸性化の指標として最も重要な鉱物である黄鉄鉱は、以下の通り、溶解速度式 (2.3-10) の通り与えた<sup>14)</sup>。

$$r_{pyrite} = 10^{-10.19} m_{O_2}^{0.5} m_{H^+}^{-0.11} \dots\dots\dots (2.3-10)$$

#### (4) 熱力学プログラムの鉱物等の吸着における反応速度

熱力学プログラムにおける鉱物等への吸着の反応は、表面積を有しイオン吸着の主要因である表面電荷が大きく、熱力学データが豊富な水酸化鉄 (Fe(OH)<sub>3</sub>) とギブサイト (Al(OH)<sub>3</sub>) への表面錯体生成によりモデル化を行った。

表面水酸基における水素イオンの脱着による電化は、鉱物表面の陽イオンが電荷を満たすため酸素との配位ができない。そのため、水と接すると溶液から水分子を吸着し電荷を満足させる。このため溶液中では鉱物は表面水酸基に覆われることから、式 (2.3-11~2.3-12) に示す表面水酸基 (≡XOH)における水素イオンの脱着により正負の電荷が生じ、陰イオンや陽イオンの吸着サイトとなる。以下の式 (2.3-11~2.3-15) で示される。



ここで、H<sub>s</sub><sup>+</sup> は鉱物表面近傍に存在する水素イオンを表すことから、それぞれの平衡定数は式 (2.3-13~2.3-15) の通り示される。

$$K_1 = \frac{[\equiv XOH_2^+]}{[\equiv XOH][H^+]_s} \dots\dots\dots (2.3-13)$$

$$K_2 = \frac{[\equiv XO^-][H^+]_s}{[\equiv XOH]} \dots\dots\dots (2.3-14)$$

$$[H^+]_s = [H^+] \exp (\Delta z F \Psi / RT) \dots\dots\dots (2.3-15)$$

$\Delta z$  は反応で生じた表面の電位差であり、式 (2.3-13) は1、式 (2.3-14) は-1、Fはファラデー定数、 $\Psi$  は電位を示す。

表面水酸基への吸着現象のモデル化は、吸着反応の平衡定数と溶液の水素イオン、陽イオン、陰イオンの濃度、鉱物の表面水酸基濃度のパラメータを与えることで、鉱物表面における酸塩基特性や各イオンの吸着濃度を計算することができる (式 (2.3-16~2.3-17) )。



$$K_{\equiv XOHM^{2+}} = \frac{[\equiv XOHM^{2+}]}{[\equiv XOH][M^{2+}]} \exp \left( -\frac{2F\Psi}{RT} \right) \dots\dots\dots (2.3-17)$$

以上から、PHREEQC では各鉱物に対するそれぞれのイオンの表面水酸基との反応式とその平衡定数を与えると、吸着濃度が計算できる。

## 2.3.4 熱力学解析による発生源評価

### (1) 全岩化学組成を基にした熱力学解析プログラム (PHREEQC) への鉱物等の分配方法の検討

熱力学的手法に基づいた溶出・吸着現象や化学反応を予測計算するために、発生源となる土壌・岩石試料の全岩化学組成を基に、熱力学解析プログラム (PHREEQC) で計算する鉱物等の分配方法を検討した。対象元素は、主成分元素 14 項目と、第二種特定有害物質の 9 項目のうち自然由来重金属等 6 項目を含む重金属類等 10 項目とした (表 2.3-7)。なお、今回は重金属類等の 10 項目は、一般的に蛍光 X 線分析で測定可能な元素を対象とするため、第二種特定有害物質であるふっ素 (F) とほう素 (B) は、対象外としている。

表 2.3-7 土壌・岩石含有鉱物算出における対象元素

内訳	対象元素
主成分元素	Si、Ti、Al、Fe、(Mn)、Mg、Ca、Na、K、(P)、S、C、O、H
重金属類等	Cd、Cr、(Hg)、Se、Pb、As、(Ba)、Cu、(Ni)、Zn

()の元素は必須ではない。

土壌は、岩石が風化して生成した無機物 (一次鉱物) やコロイド状の無機物 (粘土鉱物あるいは二次鉱物) の他、生物活動 (微生物分解) などによって変質して生じる有機物 (腐植) などが含まれる。本研究では、鉱物分配を行う対象の土壌は、風化前に遡って原岩を推定する。土壌・岩石に含まれる鉱物は、岩種によって異なる。通常、全岩化学組成 (全量分析) から鉱物組成を見積もる方法として、古くからノルム計算が使われている<sup>15)</sup>。ノルム計算は、岩石の酸化物の状態とした化学組成を基に、理想的な岩石から期待される鉱物種に化学成分を割り当て、その鉱物種と量を計算する方法である。ノルムは 4 人の考案者の名を冠して C.I.P.W ノルムと呼ばれる。標準的なノルム鉱物を表 2.3-8、表 2.3-9 に示す。

本研究では、元素分配については、主目的が第二種有害物質の溶出・吸着現象の予測にあることから、重金属類元素を硫化鉱物に分配させた。

表 2.3-8 ノルム鉱物 (サリックな鉱物) <sup>15)</sup>

鉱物名	化学式	分子量	記号
石英 (quartz)	SiO <sub>2</sub>	60.06	Q
コランダム (corundum)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.94	C
ジルコン (zircon)	ZrO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>	183.28	Z
正長石 (orthoclase)	K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	556.50	or
アルバイト (albite)	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	524.29	ab
アノーサイト (anorthite)	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	278.14	an
リューサイト* (leucite)	K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub>	436.38	lc
ネフェリン (nepheline)	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	284.05	ne
カリオフィライト*(kaliophilite)	K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	316.26	kp
ハライト (halite)	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	116.91	hl
テナルド石 (thenardite)	Na <sub>2</sub> O·SO <sub>3</sub>	142.05	th
炭酸ナトリウム (sodium carbonate)	Na <sub>2</sub> O·CO <sub>2</sub>	105.99	nc

表 2.3-9 ノルム鉱物 (フェミックな鉱物) <sup>15)</sup>

鉱物名	化学式	分子量	記号
錐輝石 (acmite)	Na <sub>2</sub> O·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub>	461.91	ac
メタケイ酸ナトリウム (sodium metasilicate)	Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	122.05	ns
メタケイ酸カリウム (potassium metasilicate)	K <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	154.26	ks
ディオプサイド (diopside)	CaO·(Mg, Fe)O·2SiO <sub>2</sub>	—	di
ハイパーシーン (hypersthene)	(Mg, Fe)O·SiO <sub>2</sub>	—	hy
ウラストナイト (wollastonite)	CaO·SiO <sub>2</sub>	116.14	wo
エンスタタイト (enstatite)	MgO·SiO <sub>2</sub>	100.38	en
フェロシライト (ferrosilite)	FeO·SiO <sub>2</sub>	131.90	fs
カンラン石 (olivine)	2(Mg, Fe)O·SiO <sub>2</sub>	—	ol
フォルステライト (forsterite)	2MgO·SiO <sub>2</sub>	140.70	fo
ファヤライト (fayalite)	2FeO·SiO <sub>2</sub>	203.74	fa
正ケイ酸カルシウム* (calcium orthosilicate)	2CaO·SiO <sub>2</sub>	172.22	cs
磁鉄鉱 (magnetite)	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	231.52	mt
クロマイト (chromite)	FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	223.86	cm
赤鉄鉱 (hematite)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.68	hm
イルメナイト (ilmenite)	FeO·TiO <sub>2</sub>	151.74	il
チタナイト (titanite)	CaO·TiO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>	196.04	tn
ペロフスキー石 (perovskite)	CaO·TiO <sub>2</sub>	135.98	pf
ルチル (rutile)	TiO <sub>2</sub>	79.90	ru
リン灰石 (apatite)	3(CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )CaF <sub>2</sub>	3×336.31	ap
螢石 (fluorite)	CaF <sub>2</sub>	78.08	fr
方解石 (calcite)	CaO·CO <sub>2</sub>	100.09	cc
黄鉄鉱 (pyrite)	FeS <sub>2</sub>	119.96	pr

注 \* をつけた鉱物は、特別に強く SiO<sub>2</sub> の不足した岩石の場合にだけであるので、その計算は、本書では省略されている。

元素を分配する鉱物としては、珪酸塩鉱物、硫化鉱物を基本とした。炭酸塩鉱物、酸化鉱物、水酸化鉱物等については、磁鉄鉱、赤鉄鉱、堆積岩の方解石を対象とし、その他は対象外とした。岩石の風化・変質により生成される粘土鉱物については、今回は対象外とした。全含有量分析における鉱物分配フローを図 2.3-7 に示す。

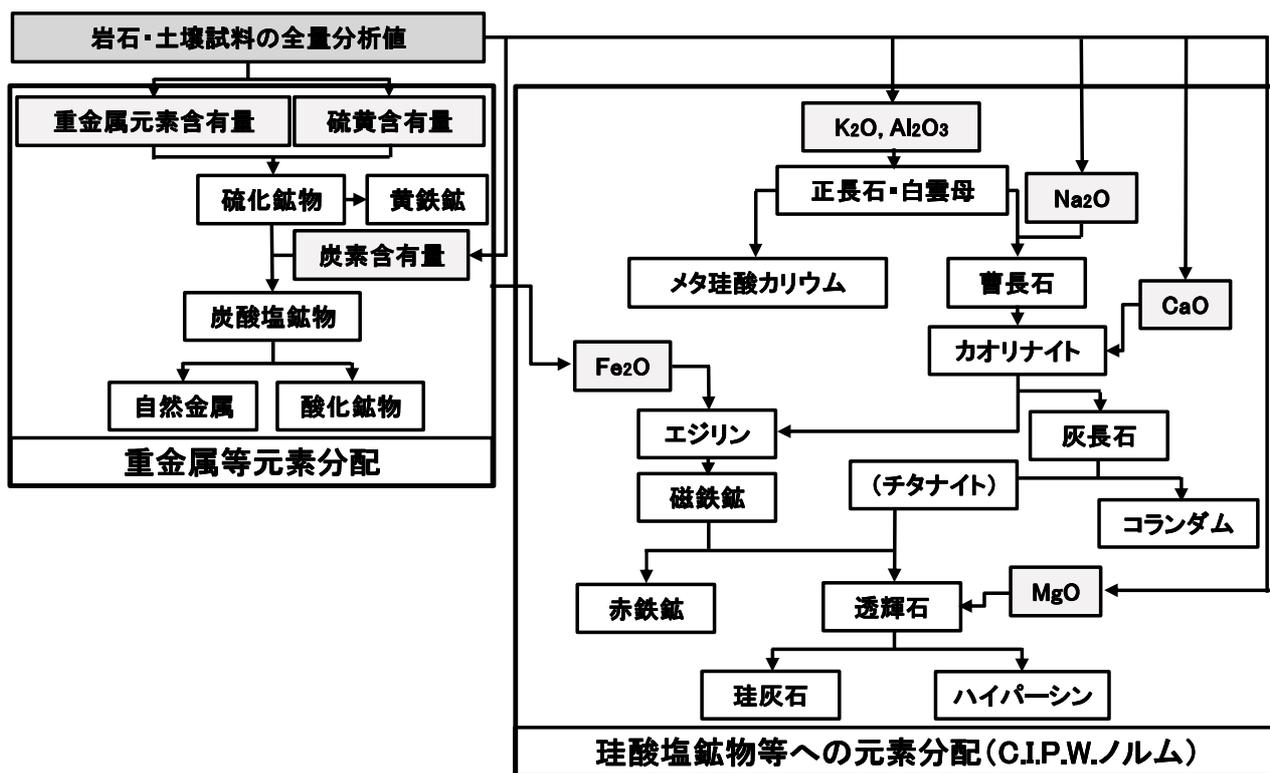


図 2.3-7 全含有量分析からの鉱物分配フロー

(2) 熱力学解析プログラム (PHREEQC) における鉱物の溶解・吸着現象の入力パラメータ

熱力学解析プログラム (PHREEQC) を用いてシミュレーションを行う際、反応鉱物の種類、表面積、反応条件等をモデル化する必要がある。反応鉱物については、種類、化学式、分子量などデフォルト設定できるものは予めプログラムを作成しておき、「鉱物等の分配」で算出された鉱物量比(%)から試料中の鉱物モル量算出した値を入力項目とする。本研究で作成した入力パラメータの項目を表 2.3-10 にまとめる。なお、2.3.2 項の(4)で示した吸着項として、熱力学解析プログラム (PHREEQC) で表面水酸基濃度を得るには、

鉱物 1g 当たりの表面積 ( $A, \text{m}^2/\text{g}$ )

鉱物 1mol 当たりのサイト密度 ( $N_s, \text{mol}/\text{mol}$ )

が必要となることかあら、プログラム中のデフォルトとして、組み込んでいる (表 2.2-10)。

表 2.2-10 溶解・吸着現象の入力パラメータ

	項目	設定他
入力項目	鉱物名	デフォルト設定
	化学式	デフォルト設定
	分子量	デフォルト設定
	密度(g/cm <sup>3</sup> )	デフォルト設定
	鉱物粒径(mm)	入力または選択
	鉱物量比(%)	入力
	溶媒体積(cm <sup>3</sup> )	入力
	試料中の鉱物モル量(mol)	土壌含有鉱物量で設定
計算項目	対象鉱物 1 個の体積 $V_p$ (m <sup>3</sup> )	各試料に応じた入力値
	試料中の対象鉱物の体積 $V_m$ (m <sup>3</sup> )	各試料に応じた入力値
	試料中の対象鉱物の個数 $N_m$	各試料に応じた入力値
	対象鉱物 1 個の表面積 $A_p$ (m <sup>2</sup> )	各試料に応じた入力値
	試料中の対象鉱物全体の表面積 $A_0$ (m <sup>2</sup> )	各試料に応じた入力値
	試料と接する溶媒の体積 $V_w$ (L)	各試料に応じた入力値
	試料中の鉱物の溶媒 1 L 中のモル数 $m_0$ (mol/L)	各試料に応じた入力値
	溶媒の体積(V)に対する対象鉱物表面積(A0)の比 $A_0/V$ (1/dm)	各試料に応じた入力値

## 引用文献

- 1) 八幡敏雄 (1983) : 土壌の物理, 東京大学出版会, 190p
- 2) 地下水の水の状態と分類< <http://blog.new-agriculture.com/blog/date/2010/04/27> > (accessed 2018.9.30)
- 3) 地下水問題研究会編 (1991) : 地下水汚染論—その基礎と応用—, 共立出版株式会社, 352p.
- 4) David Keith Todd, Larry W. Mays (2005) : Groundwater Hydrology, 3rd Edition, 656p.
- 5) 川辺能成・原淳子・駒井武 (2006) : 地圏環境評価システム GERAS の開発と土壌汚染問題への適用, 地質ニュース, 628号, pp.35-41
- 6) 駒井武 (2007) : 土壌汚染対策の課題と環境地質学の役割, 地学雑誌, 116, 6, pp.853-863
- 7) 駒井武 (2013) : 土壌汚染対策の現状と課題～公益財団法人日本環境協会セミナー資料～< [http://www.jeas.or.jp/dojo/business/promote/seminar/files/2013c\\_after/mat\\_2\\_kouchi.pdf](http://www.jeas.or.jp/dojo/business/promote/seminar/files/2013c_after/mat_2_kouchi.pdf) > (accessed 2018.10.30)
- 8) D.L.Parkhurst(1995) : “Users Guide to PHREEQC - A Computer Program for Speciation, Reaction - Path, Advective - Transport, and Inverse Geochemical Calculations”, U.S. Geol. Survey Water Resources Investigations Report 95 - 4227 (1995).
- 9) D.L.Parkhurst and C.A.J Appelo. (1999) : User's Guide to PHREEQC (Version 2), USGS Water Resour.Inv. Rep., p.99-4259.
- 10) J.W.Ball, and D.K.Nordstrom(1991) : “User's Manual for WATEQ4F, with Revised Thermodynamic Database and Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters”, U.S.Geol. Survey Open File Report 91 - 183.
- 11) 日本地下水学会 (編) (2000) : 地下水水質の基礎—名水から地下水汚染まで—. 理工図書, 189p.
- 12) 笹本広・吉田泰・磯貝武司・陶山忠宏・神徳敬・柴田雅博・油井三和 (2005) : 核種移行データベースの利用環境整備の現状, サイクル機構技報 No.28
- 13) C.A.J Appelo・D. Postma (2005) : Geochemistry, groundwater and pollution, 649p.
- 14) Williamson, M.A. and Rimstidt, J.D. (1994) : The kinetics and electrochemical rate - determining step of aqueous pyrite oxidation, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol.58,

pp. 5443-5454.

15) 都城秋穂、久城育夫 (1971) : 岩石学 I、 II、 III (共立全書)

## 第3章. 土壌・岩石からの自然由来重金属等の溶出機構

### 3.1 砒素

#### 3.1.1 目的

本節では、自然由来による重金属等基準値の超過事例の中で、特に海成堆積物で多くの事例が報告されている砒素と酸性水の溶出の問題<sup>1)~6)</sup>について、上総層群堆積物を対象に検討を行った。第2章 2.1節 2.1.1項で示した土壌・地下水中の砒素汚染のメカニズムにおける課題<sup>1)~6)</sup>として、「酸化説」、「還元説」、「その他（粘土鉱物、有機物）」が上げられる。「酸化説」は、黄鉄鉱など硫化鉱物が酸化されることで、硫化鉱物に含有されている砒素が溶出する説である。「還元説」は、水酸化鉄還元分解型<sup>2),3)</sup>と呼ばれ、有機物の分解の伴い酸素を消費し、酸化還元電位（Eh）が低下することで還元状態となり、そのため水酸化鉄鉱物が不安定となり分解する説である。また、水酸化鉄が関与する溶出機構として、水酸化鉄脱着型<sup>2),3)</sup>がある。これは、水酸化鉄鉱物が酸化環境下では、水質が中性から弱アルカリ性に変化すると、水酸化鉄に吸着していた砒素が脱着する説である。「その他（粘土鉱物、有機物）」<sup>2),3)</sup>は、粘土鉱物や有機物等の関与により砒素が地下水に溶出する説である。3.1節では、上総層群堆積物における地質調査を基に、そこで得られた堆積物試料を用いて砒素の溶出機構に関する岩石学的、鉱物学的、地球化学的検討を行った。また、鉱物学的検討により実際に含有される鉱物量、鉱物組合せを求め、鉱物の溶解による砒素の溶出現象と鉱物への吸着現象を熱力学解析プログラムにより検討し、上総層群堆積物における砒素の存在形態と溶出機構のモデル化について環境地質学的に検討した結果を述べる。

#### 3.1.2 上総層群堆積物の地質概要と岩石学的・地球化学的特徴

上総層群は、新第三紀鮮新世～第四紀更新世中期に堆積した前弧海盆堆積物であり、房総半島～三浦半島にかけて広く分布し、累積層厚は4000 mに及ぶ<sup>7)</sup>。各層の堆積環境は、下部から上部に向かってやや浅海性から次第に深海性となり、最上部では再度浅海性へと変化する。

上総層群名は伊田ほか（1956）<sup>8)</sup>によって、黒滝不整合と長沼不整合の間の地層に対して定義・命名された。本研究では三梨・菊地（1982）<sup>9)</sup>でまとめられた層序区分（図3.1-1）を基に地質調査を行った。

研究対象とした三浦半島東海岸地域における上総層群の堆積物は、泥岩、砂質泥岩及び凝灰質砂岩で構成され、岩相から下位より浦郷層、野島層、大船層、小柴層、中里層そして浜層に区分される(図3.1-1)。各層の中で、砒素の溶出機構の検討のため、泥岩が厚く分布する大船層を中心に検討を行った。大船層は、野島層に整合に重なる無層理の泥岩であり、大船西方の丘陵から東京湾沿岸の金沢文庫までの地域、南は野島付近まで分布する。全体の層厚は約190 mで、野島では泥質砂岩で厚さ100 mとなる<sup>9)</sup>。中深海帯上部～半深海帯の貝化石を含み、上総層群の中で大船層が最も深海性の堆積物である<sup>9)</sup>。

大船層の泥岩は、未風化部では暗灰色～暗青灰色を呈し、風化に伴い淡黄褐色の色調に変化する。泥岩は比較的均質であるが、軽石やスコリア等の火山噴出物を挟み、一部でやや砂分を含む層や、凝灰岩質砂岩が砂質泥岩へ漸移する特徴がある。また砂分の含有量が多くなるに従い、貝殻片を産する場合があるなど、一部でやや浅海性の堆積環境を示す特徴がある。

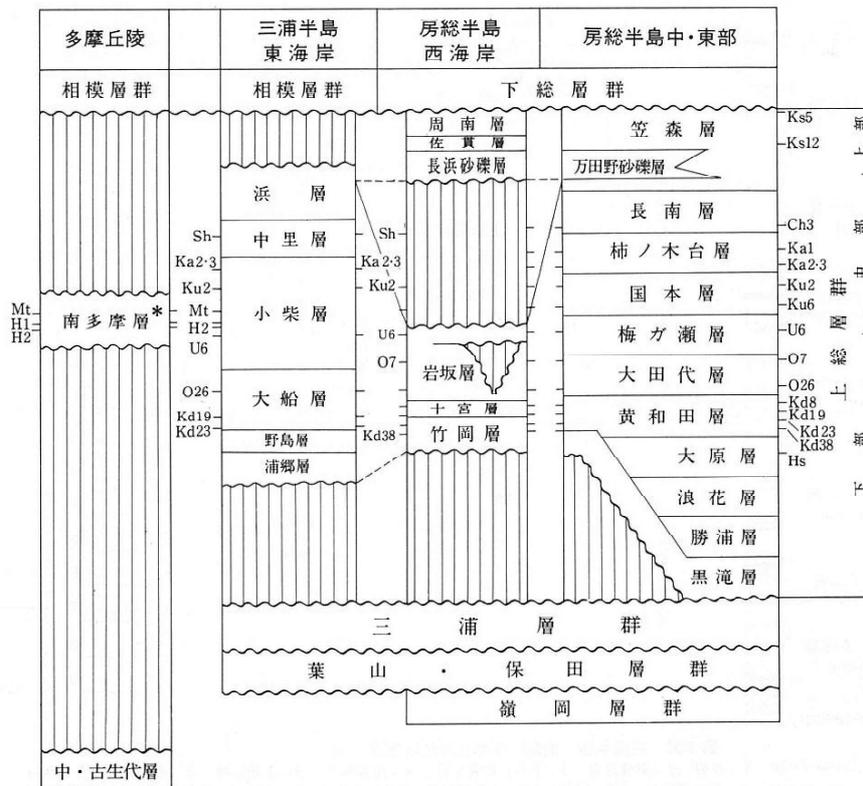


図 3.1-1 房総・三浦半島及び多摩丘陵地区の上総層群対比<sup>9)</sup>

上総層群堆積物の層序学的な研究としては、上述の堆積学的研究<sup>7)~9)</sup>の他、テフラ層序、古地磁気層序、生層序、酸素同位体層序、放射年代測定による層序など多くの研究が行われてきた<sup>10)~13)</sup>。

これらの研究では、上総層群堆積物は、房総半島の中・東部域と西部域とで堆積物の特徴や上下の層序学的関係に基本的な違いが認められるが、概ね上総層群堆積物は下位から上位に向かって浅海の陸棚から半深海性の堆積環境までの上下方向への連続的な岩相変化が確認されている<sup>10)~13)</sup>。また、近年ではシーケンス層序学に基づく側方方向への岩相変化が確認されている<sup>10)~13)</sup>。

このように上総層群の堆積環境は、主に岩相、層序及び古生物群集の変遷から直接あるいは間接的に推定されている。それらと合せて堆積物の化学組成による堆積環境の研究により、試料中の全硫黄量が堆積時の水深と相関性が高いことが報告されている<sup>14)~16)</sup>。金井他(1985)<sup>15)</sup>によれば、上総層群における古生物群集の変遷から推定される堆積環境と、堆積物中の全硫黄、有機態炭素、ニッケル全含有量(Ni)、リチウム全含有量(Li)、ストロンチウム全含有量(Sr)、クロム全含有量(Cr)及び鉛全含有量(Pb)の濃度とが、堆積時の水深に応じて高くなる傾向が報告されている。一方、海成堆積物で多くの溶出量の基準値を超過する事例が報告されている砒素全含有量(As)については、その全含有量と上総層群堆積物の堆積層序との関係については検討されておらず、砒素の含有に関する環境地質学的な検討が必要と考えられる。

### 3.1.3 試験方法

試験方法について、以下に示す。なお、試験方法の詳細は、第2.2節 第2.2.2項に示す。

#### (1) 試料の採取

上総層群堆積物を対象に広域的に地表踏査を行い、露頭からは風化が進んでいない大船層の泥岩を中心に試料を採取した。また、連続試料による堆積環境を評価するため、大船層の泥岩で実施したボーリング試料3孔(No.1: GL-56 m、No.2: GL-28 m、No.3: GL-29 m)を用いた連続試料で、コア観察にて岩種区分、色調、硬軟、風化、変質等を基に詳細に記載後、1 m 深度ごとに試料を採取し分析を行った。

#### (2) 試料の調整

##### 1) 研磨試料の作成

大船層を代表する5試料を後述する各種分析結果に基づき選定し、薄片研磨試料を作成した。

##### 2) 各種分析における試料の調整

各種分析による環境地質学的検討を行うため、試料の粒度調整を行った<sup>17)</sup>。

### 3) 溶出量試験・含有量試験

土壤汚染対策法に基づく溶出量試験・含有量試験<sup>18)</sup>は、それぞれ溶出量試験を環境省告示 18号試験、含有量試験を環境省告示 19号試験で行った。

### 4) 全含有量試験（全岩化学分析）

全含有量試験（全岩化学分析）は、蛍光X線分析により試料中の主成分元素、微量元素（重金属類）を測定した。また、砒素全含有量はより詳細な値を評価するため底質調査分析法<sup>19)、20)</sup>に基づき、分析を行った。なお、微量成分元素について、一部は卓上型のエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用い JIS K 0470<sup>21)</sup> に準拠した。

### 5) pH (H<sub>2</sub>O) の試験方法

地表踏査及びボーリングコア試料の溶出量試験における溶出検液を対象に pH (H<sub>2</sub>O) を測定した。pH (H<sub>2</sub>O) の目安となる評価値は、pH 5.8 ~ 8.6<sup>19)、20)</sup>を目安とした。

### 6) 酸性化可能性試験：pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

地表踏査及びボーリングコア試料について先述の pH(H<sub>2</sub>O)試験とは別に、pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の測定を行った。測定された値の目安として pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ≤ 3.5 の場合に長期的に酸性化する懸念があると判定される<sup>19)、20)、22)</sup>。

### 7) 鉱物化学試験

試料の鉱物化学試験は、国立大学法人 山口大学総合科学実験センター 機器分析実験施設に設置されている波長分散型電子プローブマイクロアナライザー（EPMA と略）を用いて行った。

黄鉄鉱など硫化鉱物の定量分析は、硫黄と結びつく金属元素の種類が多いことから、補正計算における標準試料の選択により分析精度が大きく異なるとされる<sup>23)</sup>。標準試料に用いた試料を表 3.1-1 に示す。

表 3.1-1 鉱物化学分析（EPMA 分析）の標準試料

Fe	Hematite	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.90 wt.%
S	Sphalerite	(ZnS)	ZnS	32.90 wt.%
Zn	Sphalerite	(ZnS)	ZnS	66.89 wt.%
As	Gallium Arsenide	(GaAs)	GaAs	51.80 wt.%
Pb	PbVGeOxide	(PbVGeOxide)	PbO	79.29 wt.%
Cu	Cu-metal	Cu	Cu	100.00 wt.%
Hg	HgTe	(HgTe)	HgTe	50.00 wt.%

## 8) 鉍物容量の試験方法

岩石中の鉍物量比は、通常、岩石薄片を用いて表面を平滑化した試料について偏光顕微鏡、実体顕微鏡で計測する方法（モード分析）により見積もられる。今回、硫化鉍物の含有に注目したため、鉍物化学分析の反射電子像（Back Scattered Electron image : BSE 像）を用いて行った。反射電子は試料を構成する元素により発生量が異なり、原子番号が大きいほど発生量が多くなる性質を有するため、硫化鉍物のように金属元素を含む場合、BSE 像で輝度が高くなることを利用した。撮影した画像を元に、Photoshop を用いた画像解析<sup>24)</sup>により、硫化鉍物は白色、その他の鉍物等は黒色にそれぞれ2階調化し、それぞれの面積のピクセルを計測することで硫化鉍物の鉍物量を求めた。

### 3.1.4 各種試験結果

#### 1) 上総層群堆積物の鉍物学的特徴

上総層群堆積物の鉍物組合せや鉍物学的特徴を検討するために、研磨薄片を作成し、偏光顕微鏡、反射顕微鏡による鏡下観察及び EPMA による観察・鉍物同定を行った。鉍物組合せは斜長石、石英を主成分鉍物とし、黒雲母、カリ長石を少量含む。また黄鉄鉍を少量含む（図 3.1-2）。

基質はスメクタイト、イライト、緑泥石及び黄鉄鉍で構成される。また孔隙周辺で干渉色の高い炭酸塩鉍物が晶出し、黄鉄鉍周辺で淡褐色を呈する非晶質水酸化鉄が分布する（図 3.1-3）。また微細な有機物質を含む特徴を有する。砂分の含有量が多くなり、凝灰質砂岩を呈する試料ではアクチノ閃石、単斜輝石、斜方輝石、普通角閃石をごく少量含む。全般的には放散虫、有孔虫など生物遺骸が含まれ、泥岩では放散虫が多く、砂分が多くなると有孔虫が相対的に多く含まれる傾向がある。

上述のように上総層群泥岩の鉍物学的な特徴として硫化鉍物として黄鉄鉍が含まれ、その形状は黄鉄鉍本来の自形のものと共に、微細な自形結晶が木茸状に集合した産状を示すフランボイダルパイライトが含まれる（図 3.1-3、図 3.1-4）。フランボイダルパイライトは、結晶学的には通常、直径約 0.1  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$  程の微細な黄鉄鉍（マイクロクリスタル）が多数（ $10^3$ ~ $10^7$  個）集合し、直径約 1  $\mu\text{m}$  以下から 250  $\mu\text{m}$  ほどの球形（フランボイド）を呈するものとして定義される<sup>25)~28)</sup>。当該地のフランボイダルパイライトは、この微細な黄鉄鉍（マイクロクリスタル）が不規則に並ん

だ不規則充填状構造<sup>27)</sup>を示すものが多い。不規則充填状構造<sup>27)</sup>の観察には、フランボイダルパイライトの二次電子像 (Secondary Electron Microscope image : SEM 像) を用いた。図 3.1-4 は、代表的なフランボイダルパイライトの SEM 像を示す。

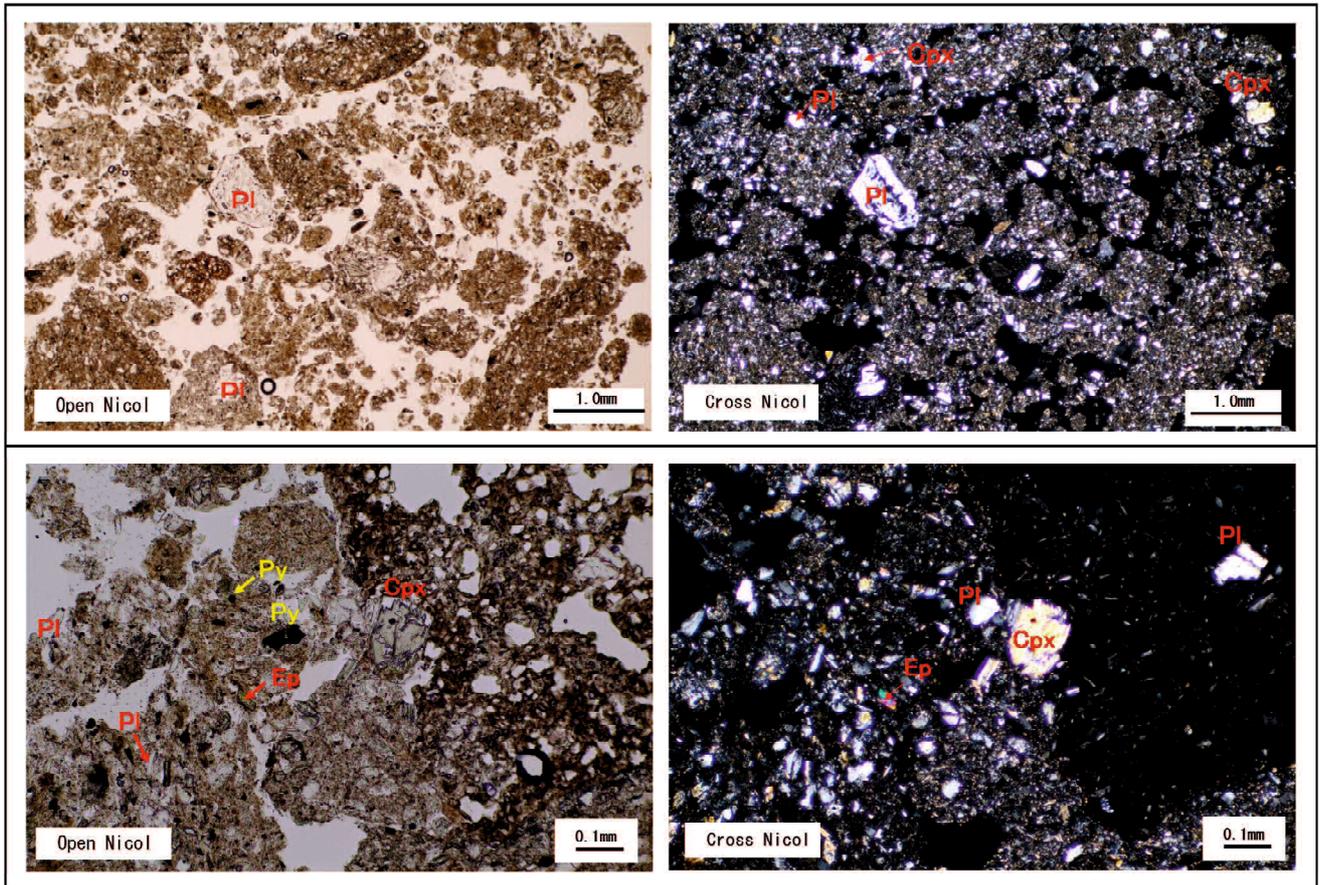


図 3.1-2 上総層群堆積物試料の偏光顕微鏡 (上 : 広域、下 : 拡大)  
(Pl : 斜長石、Cpx : 単斜輝石、Ep : 緑簾石、Py : 黄鉄鉱)

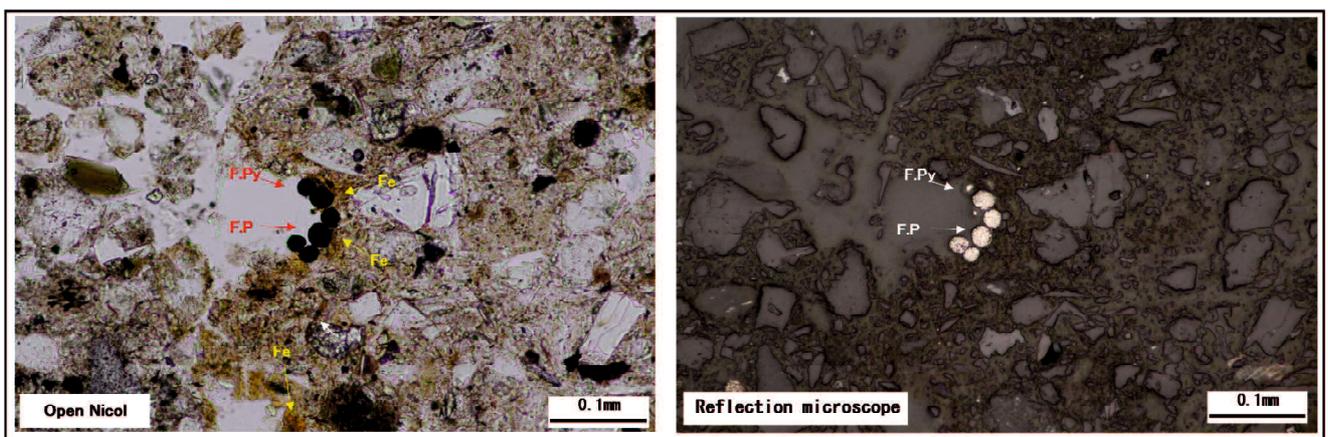


図 3.1-3 上総層群堆積物中のフランボイダルパイライトと周辺部の偏光顕微鏡と反射顕微鏡  
(F.Py : Framboidal Pyrite、Fe[ferric hydroxide] : 水酸化鉄)

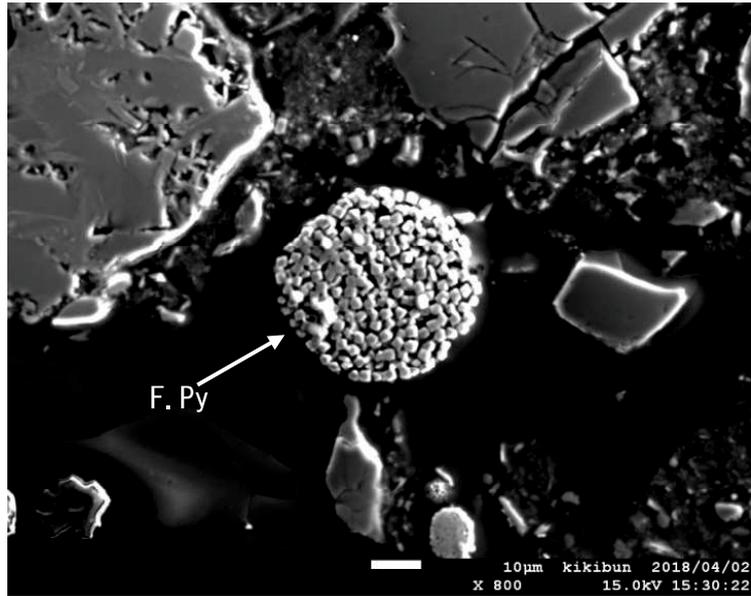


図 3.1-4 試料中のフランボイダルパイライトの二次電子像 (SEM 像)  
(F. Py : Framboidal Pyrite)

## 2) 溶出量試験・含有量試験・全含有量試験結果

今回対象とした上総層群堆積物中の分析の結果、砒素溶出量は 0.003～0.080 mg/L を示し、83 試料中 47 試料で砒素溶出量の基準値 (0.01 mg/L) を超過した (表 3.1-2)。

表 3.1-2 上総層群堆積物の各種分析結果

項目	分析結果	定量下限値	基準値等
溶出量試験(mg/L):砒素	0.003 ~ 0.080	0.001	0.01 以上
含有量試験(mg/kg):砒素	<15	15	150 以上
全含有量試験(mg/kg):砒素	N.D. ~ 84	1	39 以上
全含有量試験(wt.):硫黄	N.D. ~ 1.8	0.02	2.0 以下
pH(H <sub>2</sub> O)	6.7~9.2	—	5.8~8.6
pH(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	2.4~9.9	—	3.5 以下

(N.D.: 定量下限値未満)

試料は地表踏査を行い、露頭からは風化が進んでいない大船層の泥岩と、ボーリングコアの連続試料による試料 (泥岩、風化泥岩) である。図 3.1-5 に上総層群堆積物のボーリングコア試料の柱状図と試料採取位置と共に、全含有量試験 (硫黄 : S、砒素 : As) の結果を示す。No.1~No.3

の試料は、表層から数 m は埋土層が分布し、下位に上総層群の堆積物（大船層の泥岩）が分布する。なお、全含有量試験に供した試料は、埋土部からは採取せず泥岩部のみから採取した。泥岩は、肉眼観察から泥岩と風化泥岩に大別した。この区分は風化による割れ目の増加、試料の軟質化、及び黄褐色化などの色調の変化など、肉眼観察から区別が可能であった（図 3.1-5）。

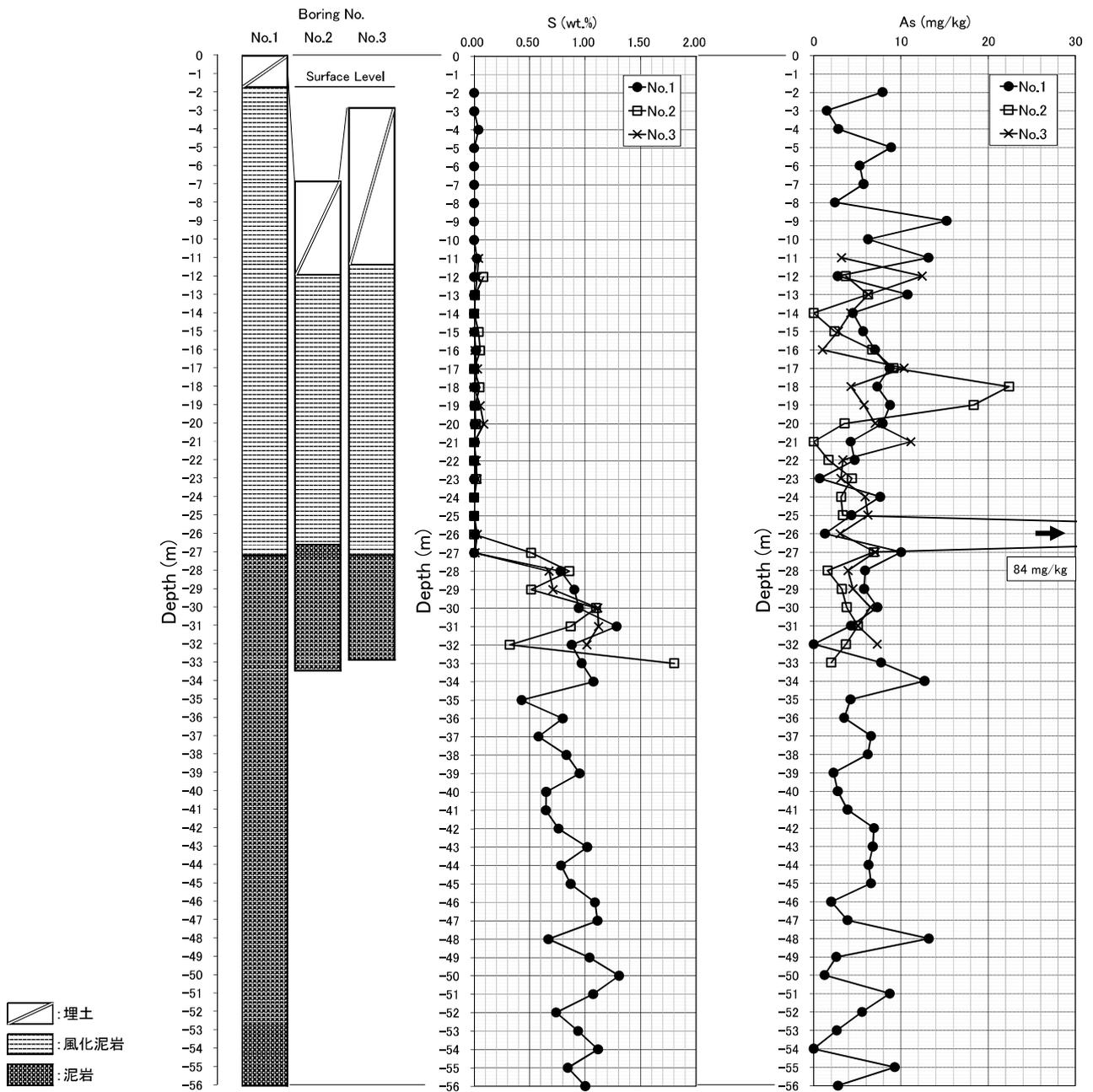


図 3.1-5 上総層群堆積物の柱状図（左）と全含有量試験結果（硫黄：S、砒素：As）

全含有量試験の結果、No.1～No.3 のいずれのコア試料でも硫黄全含有量が泥岩と風化泥岩で、明瞭な差異が確認できた（図 3.1-5）。風化泥岩では、硫黄全含有量はほぼ定量下限値未満であるのに対し、泥岩では No.1～No.3 それぞれで濃度幅はあるが、概ね 0.5 ～ 1.3 wt.% の濃度で含有される。また、硫黄全含有量と泥岩中の粒度組成には相関がみられ、堆積環境による硫黄全含有量の変化と考えられる。

一方、泥岩と風化泥岩での砒素全含有量のバラツキに差異は確認されなかった（図 3.1-5）。砒素全含有量の最大値は、No.2 の-26 m の試料で 84 mg/kg の値が検出された（図 3.1-5）。これは、泥岩と風化泥岩の境界部に相当する。

砒素溶出量試験と砒素全含有量試験は、泥岩、風化泥岩を 34 試料分析した。砒素溶出量と砒素全含有量の比較を行ったところ、全体的には砒素全含有量が高い試料ほど、砒素溶出量が高くなる傾向を示した。砒素溶出量（0.03 mg/L）を境に、砒素全含有量が高いが砒素溶出量はそれほど高くない試料と、砒素溶出量がかなり高くなる試料が確認でき、風化泥岩は特にその特徴を示した（図 3.1-6）。

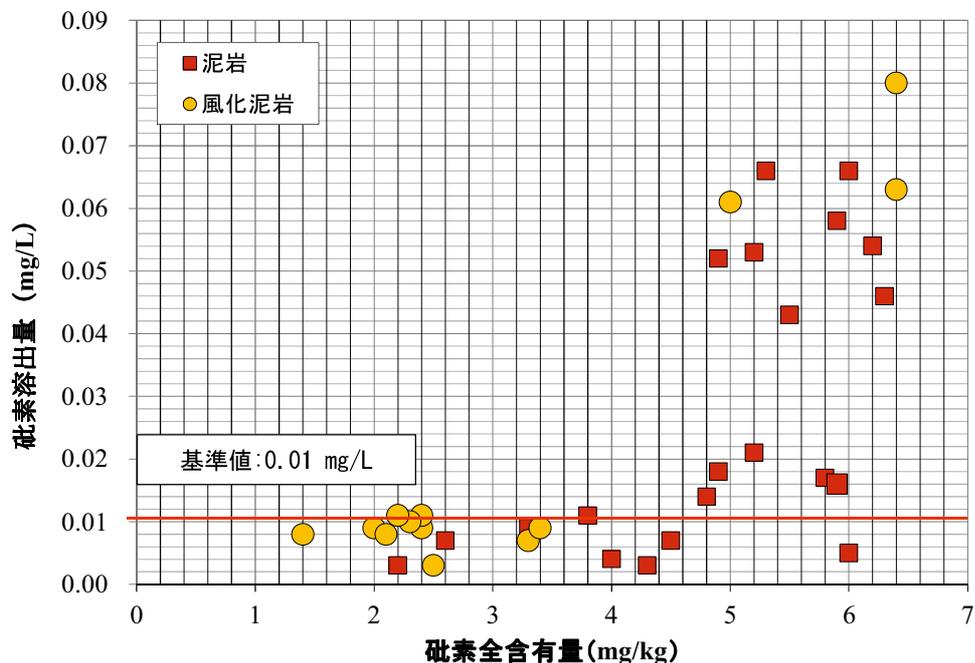


図3.1-6 上総層群堆積物の砒素溶出量と砒素全含有量の関係 (n=34)

### 3) pH (H<sub>2</sub>O) の試験結果

土壌溶出量試験に用いた検液のpH(H<sub>2</sub>O)の測定の結果、83試料中79試料でpH 5.8～8.6 の範囲内

に収まったが、pH 8.6以上を示す試料が4試料認められた（表3.1-2）。このうち、砒素全含有量試験も行った試料（泥岩、風化泥岩）を34試料について、砒素溶出量とpH(H<sub>2</sub>O)の関係は、pH 8.6以上を示す試料において砒素溶出量の値が高い（図3.1-7）。

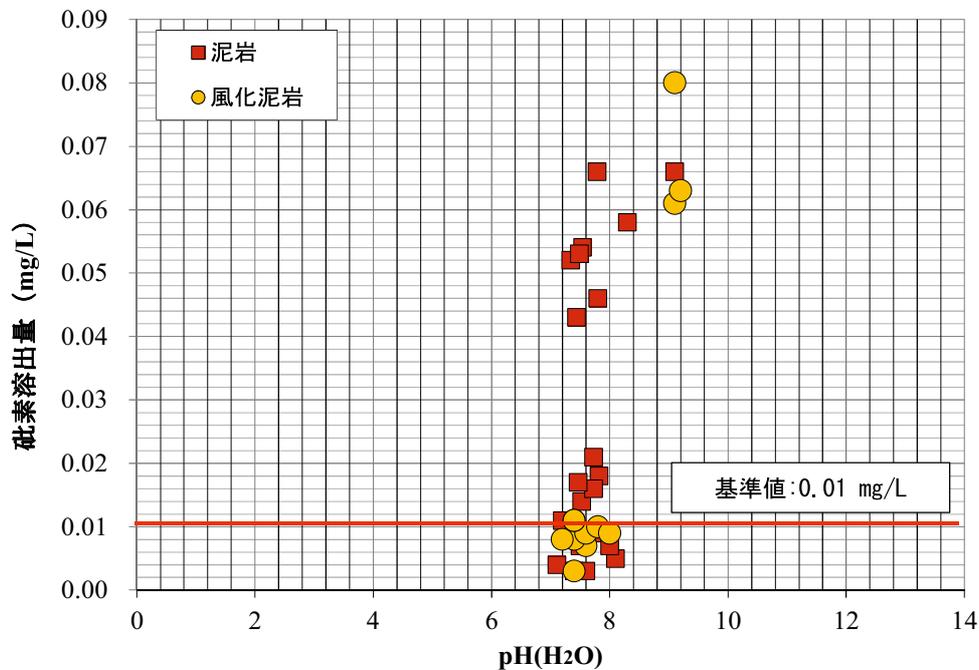


図3.1-7 上総層群堆積物の砒素溶出量とpH(H<sub>2</sub>O)の関係 (n=34)

#### 4) 酸性化可能性試験結果

酸性化可能性試験pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)では、泥岩、風化泥岩試34 試料中3 試料がpH 3.5未満を示した（図3.1-8）。pH(H<sub>2</sub>O)では、pH 5.8～8.6 の範囲内に収まるものが多かったが、pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)は、未風化の泥岩が酸性化する傾向が見られた。pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)で酸性化し砒素溶出量がそれほど高くないタイプとpH(H<sub>2</sub>O)がわずかに酸性化し高濃度の砒素溶出量タイプに区分された（図3.1-8）。

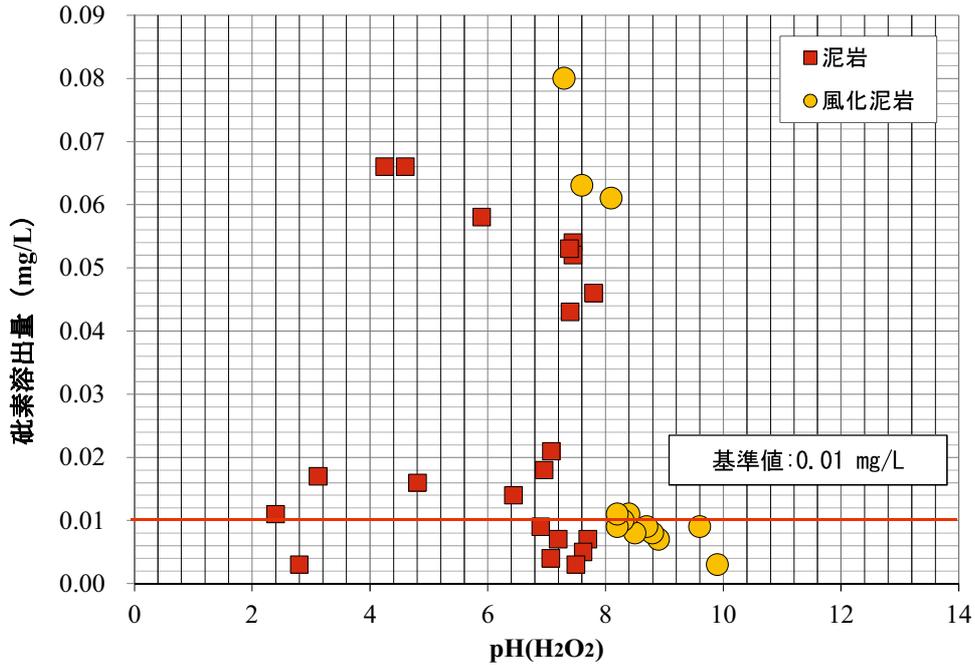


図3.1-8 上総層群堆積物の砒素溶出量とpH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の関係 (n=34)

全含有量試験値の泥岩（未風化部）のうち硫黄全含有量の平均値に基づき、全含有量試験全項目を実施した。その結果、主成分元素であるSiO<sub>2</sub>は60 wt.% 程度、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は15 wt.% 程度、CaOは6 wt.% 程度、硫黄(S)は0.1 wt.% (1,000 mg/kg) 程度であった。3.1.5項で述べる熱力学的検討で用いた試料の分析結果を代表値として表3.1-3に示す。

表3.1-3 上総層群堆積物試料の全含有量試験結果

主成分元素 (wt.%)		微量元素 (mg/kg: ppm)	
SiO <sub>2</sub>	59.49	S	856.00
TiO <sub>2</sub>	0.73	As	5.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.28	Pb	8.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.02	Cd	n.d.
MnO	0.10	Hg	n.d.
MgO	2.39	Se	0.40
CaO	5.86	Zn	86.90
Na <sub>2</sub> O	1.95	Cu	42.31
K <sub>2</sub> O	1.50	Ba	286.63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	Cr	53.83
LOI	5.58	Ni	21.10
Total	100.01		

## 5) 鉱物化学試験結果

鉱物化学分析は、砒素や酸性水の溶出現象を検討するため、砒素及び硫黄を含む硫化鉱物である黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) とフランボイダルパイライト ( $\text{FeS}_2$ ) を対象とした。

黄鉄鉱を形態及び産状から、以下の3タイプに区分した (図3.1-9)。

### ①フランボイダルパイライト：開放系タイプ (Open Space Type)

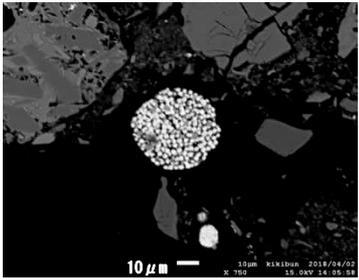
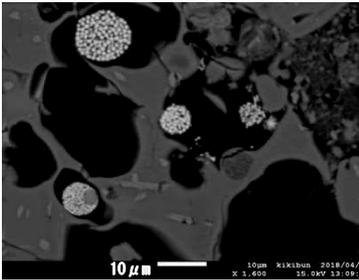
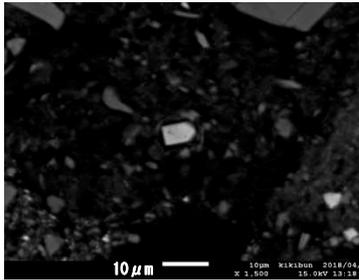
フランボイダルパイライトの形態を示し、結晶周囲が他の結晶等により囲まれていないもの

### ②フランボイダルパイライト：閉鎖系タイプ (In Pumice Type)

フランボイダルパイライトの形態を示し、泥岩中の軽石片の空隙内で晶出しているもの

### ③黄鉄鉱：立方体タイプ (Cubic Type)

フランボイダルパイライトの形態を示さず、黄鉄鉱本来の立方体状の自形を示すもの

Type	Framboidal Pyrite		Pyrite
Condition	① Open Space Type	② In Pumice Type	③ Cubic Type
BSE image			
As (wt.%): Maximum	1.1	0.53	0.46
As (wt.%): Average*	0.28	0.18	0.18
As (wt.%): Median*	0.22	0.16	0.12
Population	n=40	n=36	n=15

(※：平均値、中央値は定量下限値未満のデータを取り除いて計算した)

図3.1-9 黄鉄鉱の区分と砒素成分

鉱物化学試験結果の代表値を表3.1-4に示す。各元素の原子量から平均値の化学式を求めると、 $\text{Fe}_{1.01}(\text{As}, \text{S})_{1.99}$ となり、今回分析を行った微量元素として砒素 (As) などが硫黄 (S) を置換して一定量含まれていることが示された。

表3.1-4 上総層群堆積物中の黄鉄鉱の鉱物化学組成結果 (抜粋)

Type Condition	Frambooidal Pyrite						Pyrite		
	① Open Space Type (n=40)		② In Pumice Type (n=36)		③ Cubic Type (n=15)				
No.	23	48	69	43	55	96	58	76	119
Weight %									
Fe (wt.%)	47.35	47.06	46.16	46.51	46.58	46.97	46.94	46.91	46.70
Cu (wt.%)	0.00	0.10	0.06	0.08	0.00	0.02	0.08	0.08	0.08
Zn (wt.%)	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	0.25	0.07	0.07	0.14
Hg (wt.%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb (wt.%)	0.00	0.04	0.01	0.00	0.20	0.04	0.00	0.10	0.06
As (wt.%)	0.43	0.69	1.09	0.53	0.44	0.37	0.41	0.41	0.34
S (wt.%)	51.95	52.08	52.66	53.07	52.78	51.85	52.30	52.42	52.65
Total	99.78	99.98	99.99	100.19	100.01	99.50	99.80	99.98	99.98
Atomic ration (Total atoms = 3)									
Fe (Atomic ratio)	1.03	1.02	1.00	1.00	1.01	1.02	1.02	1.01	1.01
Cu (Atomic ratio)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn (Atomic ratio)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg (Atomic ratio)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb (Atomic ratio)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As (Atomic ratio)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
S (Atomic ratio)	1.96	1.97	1.98	1.99	1.99	1.97	1.97	1.98	1.98
Total	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

黄鉄鉱の形態及び産状別に3タイプについて、図3.1-10に示す通り、砒素の含有量を比較すると、最大値は「①Open Space Type」 > 「②In Pumice Type」 > 「③Cubic Type」の順であり、平均値は① > ② = ③、中央値は① > ② > ③である。また、「①Open Space Type」において、砒素含有量が高い傾向がある（図3.1-10）。一方、「②In Pumice Type」と「③Cubic Type」では、砒素の含有量の頻度分布にあまり差が認められない。

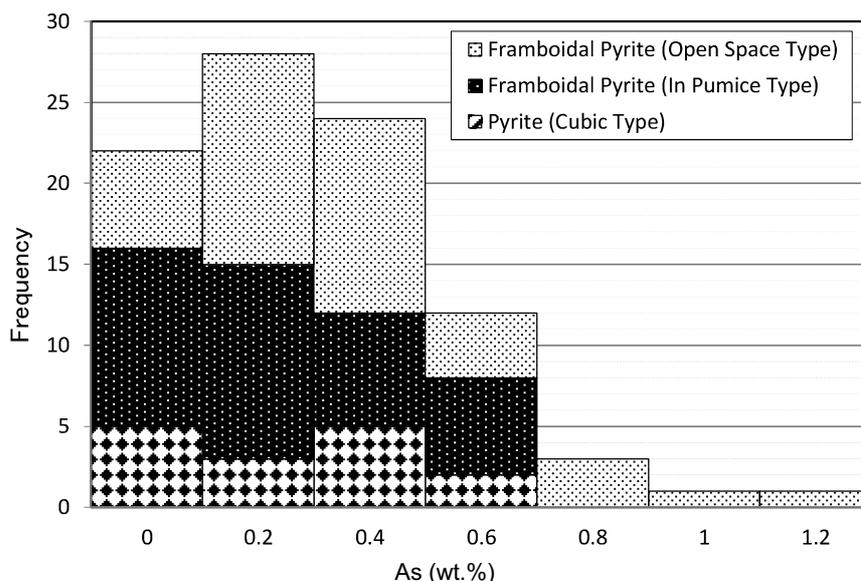


図3.1-10 黄鉄鉱の区分と砒素成分の頻度分布

## 6) 鉱物容量の試験結果

EPMAのBSE像を広域に撮影し、黄鉄鉱の鉱物容量の検討を行った。評価方法を図3.1-11に示す。評価方法には、Photoshopのレベル補正機能（RGB）の入力レベル（R：0、G：1.00、B：255）を入力レベル（R：120、G：1.00、B：255）に調整を行ったところ、黄鉄鉱とそれ以外の鉱物を分離することが出来た。

鉱物のモード分析の結果、今回検討した上総層群堆積物中に黄鉄鉱は約0.5 vol.%含まれることが分かった（表3.1-5）。

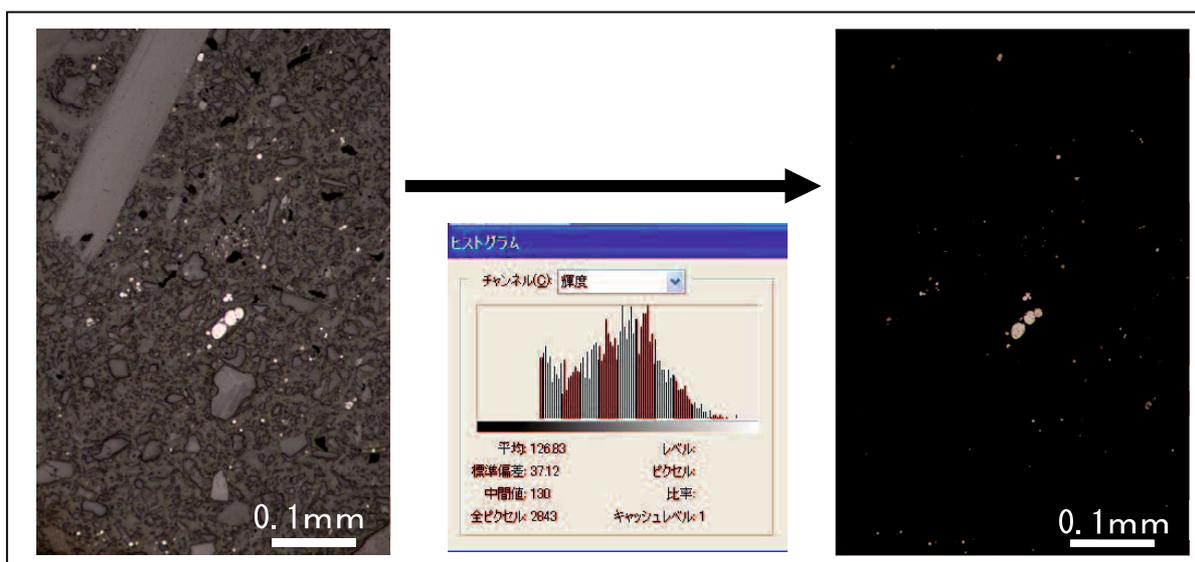


図 3.1-11 Photoshop を用いたモード解析  
(左：BSE 像；右：画像の 2 階調化 白色＝黄鉄鉱)

表 3.1-5 上総層群堆積物中の黄鉄鉱の容量

	Total(Pixel)	Pyrite(Pixel)	Pyrite(vol%)
No.1	1,228,800	8,188	0.67
No.2	1,224,960	5,589	0.46
No.3	1,192,960	5,460	0.46
No.4	1,213,440	5,668	0.47
No.5	1,203,200	5,843	0.49
No.6	1,209,600	4,847	0.40
No.7	1,218,560	6,712	0.55
No.8	1,216,000	4,675	0.38
No.9	1,221,120	12,537	1.03
No.10	1,223,680	0	0.00
No.11	1,232,640	8,729	0.71
No.12	1,228,800	4,432	0.36
No.13	1,228,800	4,290	0.35
No.14	1,232,640	5,269	0.43
No.15	1,249,960	5,410	0.43
Ave.			0.48

### 3.1.5 上総層群堆積物の各種試験結果を考慮した熱力学的検討

#### (1) 熱力学解析におけるパラメータの設定

上総層群堆積物を建設発生土とし、 $10\text{ m}\times 10\text{ m}\times 10\text{ m}=1,000\text{ m}^3$  ほどの仮想盛土を想定し場合の熱力学的検討を行った。熱力学解析には、熱力学解析プログラム (PHREEQC) <sup>29)</sup>を用い、以下の条件を設定して計算した。

解析に用いた上総層群堆積物の全含有量は、表 3.1-3 に示す値を 2.3.4 項に基づくノルム計算

を用いた手法により理想鉱物量を算出した。算出された黄鉄鉱の理想鉱物量は、図 3.1-11 の手法で得た黄鉄鉱の鉱物量に近似する。また、顕微鏡観察結果及び EPMA を用いた反射電子像 (BSE 像) 結果から、各鉱物の粒径を、斜長石 200  $\mu\text{m}$ 、方解石 200  $\mu\text{m}$  とし、黄鉄鉱の粒度は容量の大半を占めるフランボイダルパイライトのマイクロクリスタルの粒径である 1  $\mu\text{m}$  を用いた。

熱力学解析プログラム (PHREEQC) <sup>29)</sup> では、吸着反応の平衡定数と溶液の水素イオン、陽イオン、陰イオンの濃度、各鉱物の表面水酸基濃度を与えると、鉱物表面における酸塩基特性や各イオンの吸着量を計算することができる <sup>29)</sup>。今回、Geotite と Gibbsite への各イオンの吸着の反応式と平衡定数は PHREEQC に付属する熱力学データベース (wateq4f) <sup>29)</sup> を用いた。

仮想盛土内での溶出現象は速度則を用い、KINETICS キーワードで設定した。この計算で必要となるそれぞれの鉱物の反応速度式について、珪酸塩鉱物についての各係数は表 2.3-6 の係数を用いて設定し、既存データの少ない炭酸塩鉱物は全て方解石と同じ式とした。また硫化鉱物については全て黄鉄鉱と同じ反応速度式とした。これらの反応速度式を RATES キーワードで設定した。吸着現象として表面錯体形成を SURFACE キーワードにパラメータとして Geotite と Gibbsite を入力し、沈殿現象の鉱物相については EQUILIBRIUM\_PHASES キーワードで設定した。反応における溶媒は、神奈川県内で観測されている最新の平成 26 年度の雨の成分データ (表 3.1-6) <sup>32)</sup> を用いて SOLUTION キーワードで設定した。

表 3.1-6 神奈川県内における酸性雨のイオン成分の変遷 (バックグラウンド値) <sup>32)</sup>

	県内3地点の年間平均値					全国平均値				
	(単位 mg/L)					(単位 mg/L)				
	22年度	23年度	24年度	25年度	26年度	22年度	23年度	24年度	25年度	26年度
pH	4.93	4.93	4.91	5.04	4.97	4.80	4.77	4.73	4.75	
塩化物イオン	27.72	59.67	50.08	36.21	29.12	75.99	85.14	125.83	74.24	
硝酸イオン	16.68	11.74	14.62	13.30	13.93	16.41	14.77	17.24	16.60	
硫酸イオン	12.37	13.38	14.87	11.48	11.99	16.96	17.32	21.33	17.13	
アンモニウムイオン	23.89	13.3	18.05	17.36	18.35	19.17	17.34	19.7	18.97	
ナトリウムイオン	31.32	48.20	41.51	30.88	25.00	63.86	73.05	107.52	63.88	
マグネシウムイオン	5.30	5.60	5.56	4.09	3.29	7.68	8.69	12.48	7.55	
カリウムイオン	4.05	2.13	2.17	1.86	1.58	2.29	2.54	3.29	2.10	
カルシウムイオン	9.14	5.20	5.38	4.36	3.73	5.33	5.09	6.69	5.05	

## (2) 上総層群堆積物の熱力学解析結果

本条件における上総層群堆積物を建設発生土として、盛土利用した場合の熱力学解析結果を図

3.1-12 に示す。滲出水の pH は、当初酸性を示すが、時間経過と共に中性付近まで上昇する。主成分元素ではカルシウムイオン (Ca) のゆるやかな上昇を示した。また鉄イオン (Fe) と硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) が同様の濃度レベルで上昇することが確認され、黄鉄鉱の分解による影響を示す。一方、鉛 (Pb) は溶出水が酸性の領域では徐々に上昇し、pH の値が急増すると急減する。5 価の砒素 (As) も鉛 (Pb) と同様に pH の上昇に伴い、すぐに低下する傾向が確認される (図 3.1-12)。

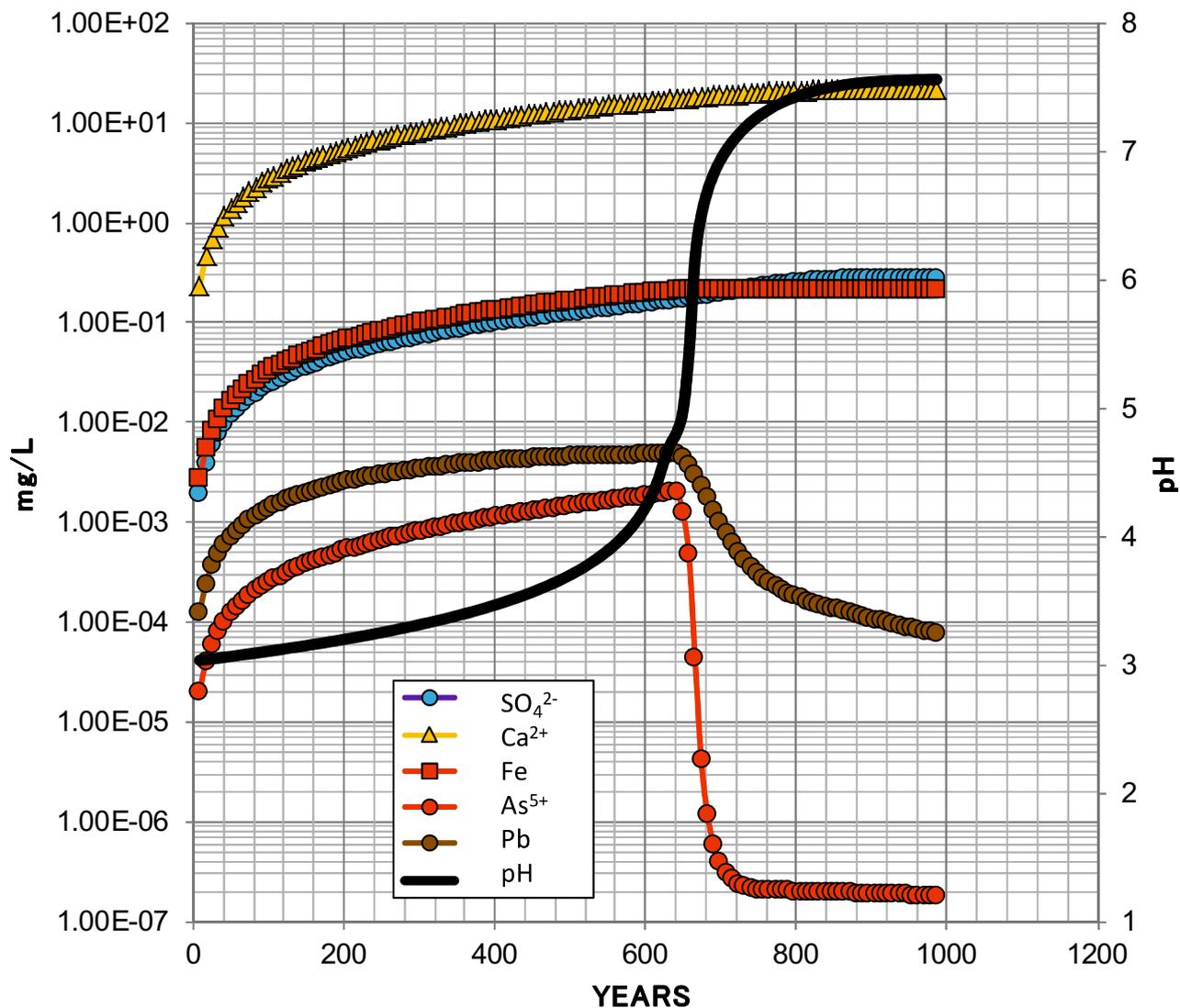


図 3.1-12 上総層群堆積物試料の熱力学解析結果

### 3.1.6 考察

#### (1) 溶出量試験から見た上総層群堆積物の砒素溶出機構

上総層群堆積物で確認される砒素溶出量が基準値超過するメカニズムを、砒素溶出量とそれぞれ、

砒素全含有量、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 及び $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ の結果を基に比較検討する。

$\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 試験結果からは、未風化の泥岩で酸性化する傾向が見られた(図3.1-8)。また、その中で、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ で酸性化し砒素溶出量がそれほど高くないタイプと $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ がわずかに酸性化し高濃度の砒素溶出量タイプに区分される可能性がある(図3.1-8)。

5試料のEPMAによる黄鉄鉱の鉱物化学試験を行った結果、黄鉄鉱中に一定量の砒素が含有していることが確認された(図3.1-9、表3.1-4、図3.1-10)。

図3.1-13に、図3.1-9で示した「①Open Space Type」のフランボイダルパイライトのEPMAの元素濃度分布図を示す。フランボイダルパイライト中の砒素は、マイクロクリスタルの中心部に分布することから、フランボイダルパイライトの形成時の結晶成長の初期に、結晶構造的に不安定な間に取り込まれた可能性がある。また、フランボイダルパイライト結晶の周辺部に砒素が存在する(図3.1-12)。

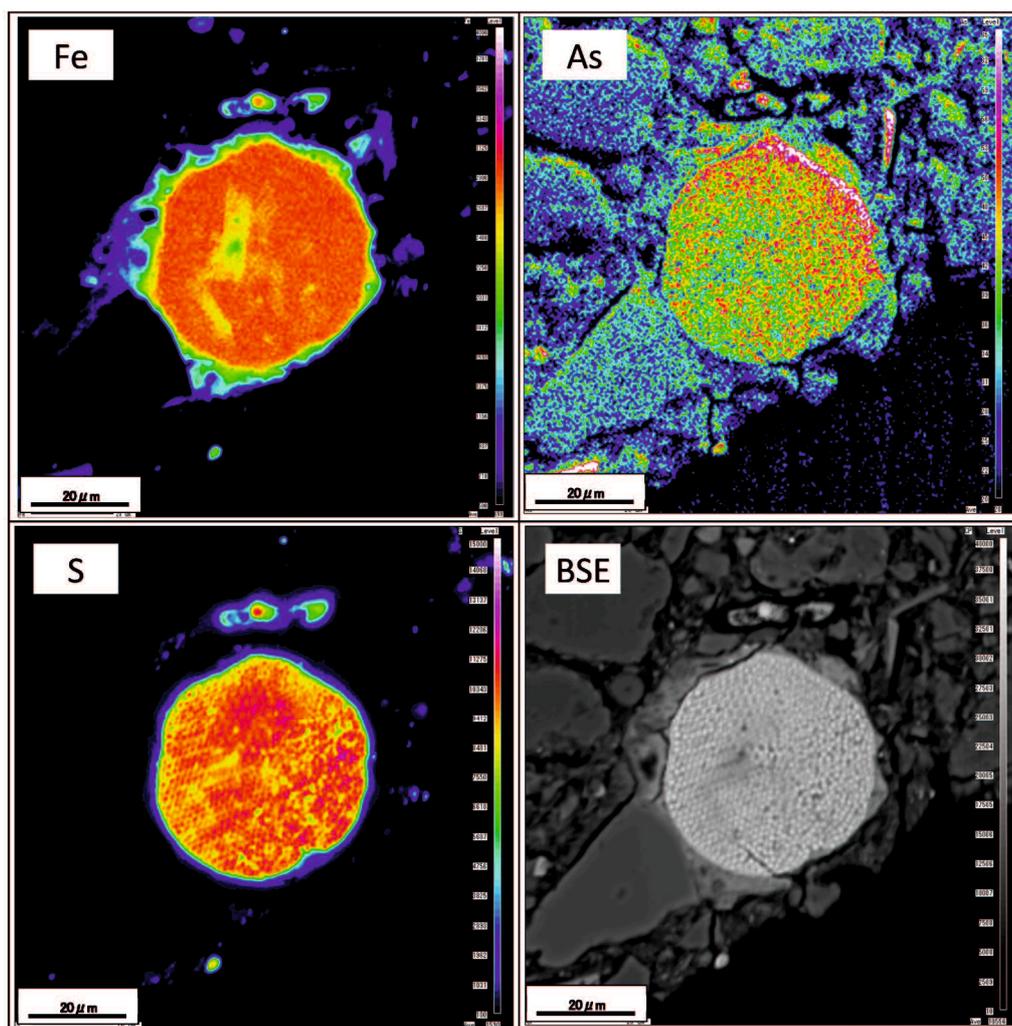


図 3.1-13 フランボイダルパイライト中とその周辺部の元素濃度分布

上総層群堆積物の砒素溶出機構のメカニズムの1つとして、砒素を含有するフランボイダルパイライトの分解が促進されることで酸性化が起こると同時に砒素が溶出される可能性が示唆される(式3.1-1)。



これは、土壌・地下水の砒素汚染のメカニズムにおける「酸化説」を支持する。しかしながら、式3.1-1における反応を考慮した熱力学解析プログラム (PHREEQC) による計算結果 (図3.1-12) は、砒素溶出量はそれほど高い値を示さなかった。これは、黄鉄鉱の分解による酸性化に伴い、黄鉄鉱中の砒素の溶出が促進されるが、砒素溶出量がそれほど高い値を示さない、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ で酸性化し砒素溶出量がそれほど高くないタイプの特徴を示す可能性がある (図3.1-8)。

一方、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ がわずかに酸性化し高濃度の砒素溶出量タイプは、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ で $\text{pH} 8$ 前後に集中し (図3.1-7)、特に砒素溶出量の高い試料は、 $\text{pH} 8\sim 9$ を示した (図3.1-7)。 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ では、未風化である泥岩で、わずかな酸性化が確認されることから (図3.1-8)、風化・未風化の違いが $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ の差異を生じたと推定される。上総層群堆積物では、一般的に偏光顕微鏡、反射顕微鏡による鏡下観察で、堆積物の空隙を埋める炭酸塩鉱物、非晶質水酸化鉄及び有機物の含有が確認できた (図3.1-3)。砒素が水酸化鉄鉱物の表面に吸着形態で存在する場合<sup>3)</sup>、酸化環境下で炭酸塩鉱物や有機物によって $\text{pH}$ が次第に上昇し弱アルカリ性になり、表面電荷が等電位点 ( $\text{pH}8.0\sim 8.5$ ) を経てマイナスに帯電することで、砒素イオンの脱着が生じ砒素イオン濃度が急激に上昇したことが示唆される (図3.1-14)。

次に黄鉄鉱の分解による「酸化型」で砒素溶出量における砒素全含有量について、検証を行う。表 3.1-3 における上総層群堆積物試料の全含有量試験結果である砒素全含有量 (5.8 mg/kg) を用いて、図 3.1-8 及び図 3.1-9 における、黄鉄鉱中の砒素の平均組成 (2,200 mg/kg) に対し、黄鉄鉱は堆積物試料中に約 0.5 vol.%含まれることから、黄鉄鉱すべてに同じ含有量で砒素が含まれると仮定すると、堆積物試料の砒素全含有量は、1.1 mg/kg と計算される。これは、上総層群堆積物試料の砒素全含有量の実測値と計算値では相違があることとなり、黄鉄鉱以外で砒素が存在することを示唆する。

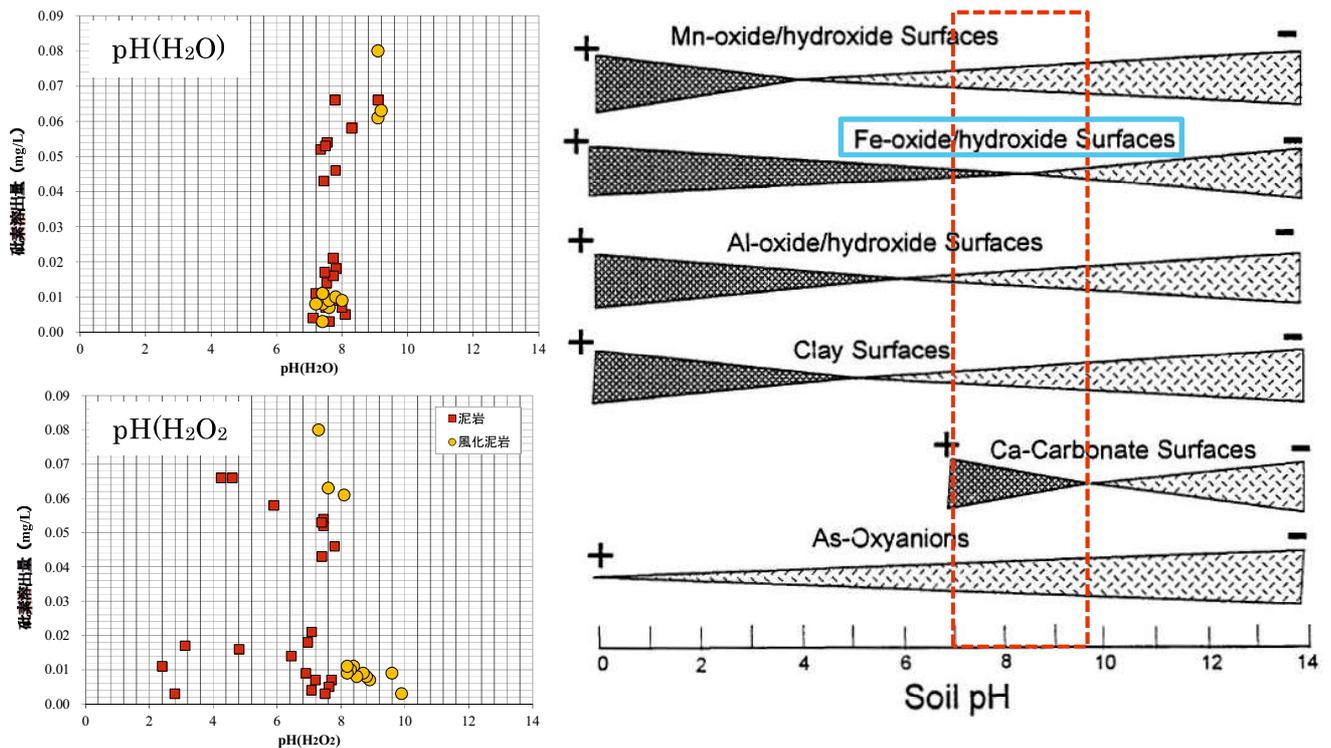


図3.1-14 上総層群堆積物の砒素溶出量とpH(H<sub>2</sub>O), pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)とpHの変化に伴う固体表面荷電<sup>33)</sup>

また、図3.1-12の解析結果は、上総層群堆積物の溶出において、フランボイダルパイライトが全溶出した場合でも、マスバランス的には計算上合わないことを示唆する。これは、上総層群堆積物中の砒素が、黄鉄鉱以外にも存在する可能性を示す。

図3.1-13では、フランボイダルパイライトのEPMAの元素濃度分布図を示した。砒素は、フランボイダルパイライトのマイクロクリスタルの中心部に分布すると共に、フランボイダルパイライト結晶の周辺部にも砒素が存在する。これは、上述のフランボイダルパイライト結晶の周辺に、黄鉄鉱中ではなく吸着態などとして砒素が存在する可能性を示す(図3.1-13)。

## (2) 全含有量試験結果から見た上総層群堆積物の堆積環境と砒素・硫黄の挙動

上総層群の堆積物は、硫黄と砒素とで風化による含有量の変化に大きな相違が確認された(図3.1-5)。このことは、初期値として硫黄全含有量及び砒素全含有量に差があることを前提としても、風化における両元素の挙動の差を示していると考えられる。硫黄全含有量は、泥岩では深度が下がるにつれ徐々に増加するようにみられる(図3.1-5)。これは堆積時の堆積環境に起因する可能性がある。一方、風化泥岩では硫黄はほとんど含有されない。これは硫黄を含む硫化鉱物が分解して、

硫黄が硫酸 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) として移動し、堆積物から除去されたためと推察される。

砒素全含有量については、泥岩と風化泥岩での差異は確認されなかった (図 3.1-5)。これは以下に述べるように、砒素の全含有量は堆積時の堆積環境などの初生的な条件と、風化過程における二次的な元素の挙動の両方の影響を受けたためと考えられる。砒素を初生的に含む鉱物は、上総層群堆積物では硫化鉱物である黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) であると考えられる。現在、風化泥岩の試料に認められる砒素全含有量は、風化により硫化鉱物が分解され、砒素 (As) も溶出されたが、同時に溶出された鉄 (Fe) が水酸化鉄を形成し、これに再吸着等することにより見掛け上移動しなかったように見えると考えられる。これは上総層群堆積物の泥岩の基質に非晶質水酸化鉄が含まれることから (図 3.1-3)、風化過程における元素の再配置としての吸着現象が堆積物中の元素の分布に重要な役割を果たすことを示唆する。

### (3) 鉱物化学組成から見た上総層群堆積物の砒素・硫黄の挙動

黄鉄鉱を形態及び産状と鉱物化学分析から、3タイプに区分した。その結果、3タイプ区分に応じた砒素含有量の濃度と頻度に傾向が認められた (図3.1-9、表3.1-4、図3.1-10)。島田 (2009)<sup>2)</sup> はジュラ紀の海成泥質岩中の黄鉄鉱を形態別に区分し、砒素の組成割合を中央値で比較した結果、フランボイダルパイライトの方が塊状黄鉄鉱 (立方体タイプ) に比べ、砒素の組成割合が高いことを示した。その解釈として、塊状黄鉄鉱 (立方体タイプ) は、地層の続成過程でフランボイダルパイライトが溶解し、再結晶したものとした。これは、ジュラ紀の海成泥質岩であることから、ある程度の温度圧力条件による弱変成を被ったことにより、フランボイダルパイライトの溶解から塊状黄鉄鉱の結晶成長に至るプロセスが生じたと考えられる。上総層群堆積物の場合、島田 (2009)<sup>2)</sup> と同様にフランボイダルパイライト (但し、「Open Space Type」のみ) の方が「Cubic Type」に比べて砒素の含有量が高い傾向が確認された (図3.1-9)。これは上総層群の堆積から続成過程において、フランボイダルパイライトの形成時の結晶成長の初期に、結晶構造的に不安定な間に不純物として砒素が取り込まれた可能性がある。その根拠として、同じフランボイダルパイライトの形態のものでも、「①Open Space Type」と「②In Pumice Type」では①の方で濃度が高く、これは開放系タイプの①の方が、フランボイダルパイライトの結晶成長時に砒素の供給が豊富であったことが関係すると推察される。また、大藤 (2011)<sup>27)</sup> は、フランボイダルパイライトのマイクロク

リスタルの不規則充填状構造<sup>27)</sup> が、生成当時の周囲の局所環境、例えば、結晶成長界面での過飽和度や酸化還元状態を表す可能性を示唆しており、上総層群堆積物におけるフランボイダルパイライトでも検討できる可能性がある。

「①Open Space Type」と「③Cubic Type」の砒素の含有量を比較すると、①の方が高く、この傾向は先述の通り、島田（2009）<sup>2)</sup>でも指摘されている。これは、続成作用が進行し、初生的な黄鉄鉱であるフランボイダルパイライトが、より安定な自形の黄鉄鉱へ結晶が成長する過程<sup>34)、35)</sup>で、砒素が拡散等で平準化した可能性も考えられる（図3.1-15）。

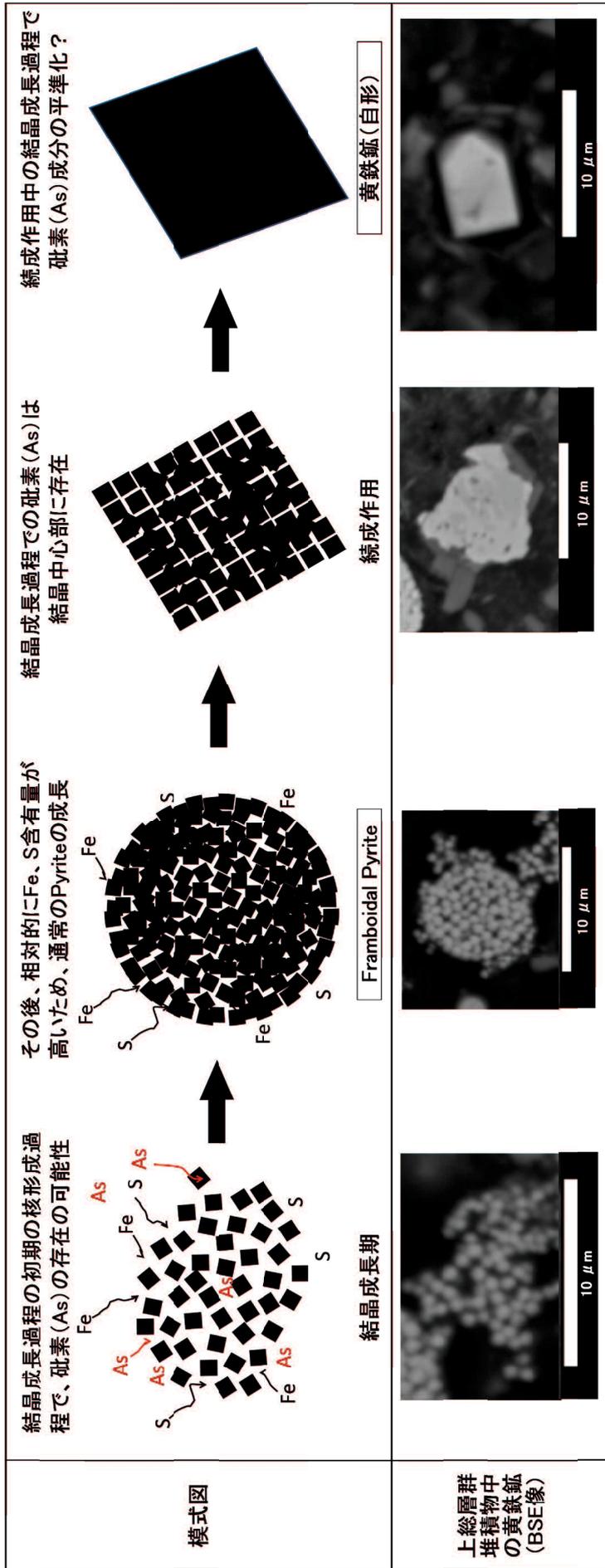


図 3.1-15 フランボイダルパイライトから自形黄鉄鉱への成長と砒素の挙動の模式図 (Sawlowicz, 1993 を基に作成) <sup>33)</sup>

#### (4) 熱力学解析結果から見た上総層群堆積物の砒素溶出及びpH変化

上総層群堆積物の熱力学解析結果からは、鉄イオン (Fe) と硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) が同じ濃度レベルで増大することが確認される。これは、当初黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) の分解により酸性で推移するpHの変化に対応している。また、5価の砒素 (As) と鉛 (Pb) は同様に溶出量が増加する傾向を示し、これは先述の黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) の分解とともに、微量に含まれる砒素 (As) や鉛 (Pb) が分解に伴い溶出されていると考えることができる。

#### (5) 上総層群堆積物の溶出機構

上総層群堆積物の溶出機構について、環境地質的な側面から検討を行った。上総層群堆積物の堆積層序と全含有量試験の結果から、堆積時の水深と硫黄全含有量との間の明瞭な相関が認められたが、砒素の全含有量との明瞭な相関は確認されなかった。鉱物学的、熱力学的解析からは、主にフランボイダルパイライトの溶解により、砒素の溶出量の増加が推定された。一方で、砒素の溶出量試験と酸性化可能性試験からは、必ずしも酸性化の可能性のある堆積物試料で砒素の溶出量が高くないことが示唆された。3.1.6 (1) で示した通り、黄鉄鉱すべてに砒素が含まれると仮定した場合の砒素全含有量の計算値と全含有量試験の実測値との相違が確認され、黄鉄鉱と関連しない砒素が存在することを示唆された。これは、フランボイダルパイライト及びその周辺部の砒素の濃度分布から、黄鉄鉱の結晶中ではなく黄鉄鉱の周囲に吸着態として砒素が存在することと調和的である (図3.1-13)。

島田 (2009)<sup>2)</sup>、吉村・赤井 (2003)<sup>3)</sup> は、地下水中の砒素の溶出機構について、黄鉄鉱の酸化による機構を「酸化型」、鉄酸化物・水酸化鉄の還元による機構を「還元型」、また水酸化鉄が関与する溶出機構として、水酸化鉄からの脱着による水酸化鉄脱着型に分けられることを示している。上述のように今回検討対象とした上総層群堆積物における砒素 (As) の溶出機構は、溶出量試験における砒素の溶出量と  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  及び  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$  との関係により黄鉄鉱の分解による「酸化型」と水酸化鉄の脱着 (水酸化鉄脱着型) による溶出が考えられる。また、フランボイダルパイライト結晶の周辺に、黄鉄鉱中ではなく吸着態などとして砒素が存在することから、「その他 (粘土鉱物、有機物)」についての検証が必要と考えられる。

## 引用文献

- 1) 島田允堯 (2003) : ヒ素に汚染された地下水の起源と問題点, 資源地質, No.53, pp.161-172
- 2) 島田允堯 (2009) : 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質: ヒ素, 応用地質技術年報, No.29, pp.31-59
- 3) 吉村尚久・赤井純治 (2003) : 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—, 地球科学, 第 57 号, pp137-154.
- 4) 益田晴恵 (2000) : 地殻表層付近のヒ素の挙動と地下水汚染の拡大機構, 地下水学会誌, 第 42 巻, 第 4 号, pp.295-313.
- 5) 丸茂克美 (2007) : 自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ, 地学雑誌, Vol. 116, pp.877-891.
- 6) 和田信一郎 (2010) : 土壌中における重金属類の動態, 地球環境, Vol.15, No.1 pp.15-21
- 7) 三梨昂・山内靖喜 (1988) : 上総層群の堆積盆の形成機構, 地質学論集, No.30, pp.67-75
- 8) 伊田一善・三梨昂・影山邦夫(1956) : 関東南部の地層の大区分について. 地調月報, vol. 7, pp.1-2.
- 9) 三梨昂・菊池隆男 (1982) : 横浜地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅), 地質調査所. 35p.
- 10) Katsura Y. (1984) : Depositional environments of the Plio -Pleistocene Kazusa Group, Boso Peninsula, Japan. Science Report of the Institute of Geoscience, University ofTsukuba B5, pp.69-104.
- 11) 伊藤慎・大原隆 (1992) : 房総半島第四系上総層群上部の砂礫質堆積物.千葉大学環境科学研究報告, 17, pp.12-21
- 12) Ito Makoto・Katsura Yuzo (1993) : Depositional sequences in turbidite successions of the lower Kazusa Group, the Plio-Pleistocene forearc basin fill in the Boso Peninsula, Japan, Journal of the Geological Society of Japan, vol.99, pp.813-829.
- 13) 伊藤慎 (1997) : 上総丘陵の地質.千葉県自然誌, 本編 2, 千葉県の大い, 第 2 章第 5 節, pp.201-239.千葉県, 823p.
- 14) 狛武・坂本亨・安藤厚 (1983) : 茨城県中部地域における上部新生界堆積岩の全硫黄量と堆積

環境，地質調査所月報，第34巻，第6号，pp.279-293

- 15) 金井豊・坂本亨・安藤厚（1985）：茨城県茨城町におけるGS66試錐試料の化学組成，地質調査所月報，第36巻，第4号，pp.173-189
- 16) 狛武（1992）：堆積岩の化学組成による堆積環境の研究—特に硫黄含有量による識別—，地質調査所月報，第43巻第8号，pp.473—548
- 17) 地盤工学会「土質試験の方法と解説」改訂編集委員会編（2000）：土質試験の方法と解説（第一回改訂版），地盤工学会，164p
- 18) 環境省（2012）：土壤汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン（改訂第2版），516p.
- 19) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会（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），90p.
- 20) 嘉門雅史・勝見武・（独）土木研究所・（一財）土木研究センター地盤汚染対応技術検討委員会（2015）：建設工事で発生する自然由来重金属等含有土対応ハンドブック，101p.
- 21) 日本工業標準調査会（2008）：土砂類中の全ひ素及び全鉛の定量—エネルギー分散方式蛍光X線分析法(JIS K 0470)，16p.
- 22) 地盤工学会・過酸化水素水による土及び岩石の酸性化可能性試験方法基準化 WG（2017）：新規制定地盤工学会基準・同解説書「過酸化水素水による土及び岩石の酸性化可能性試験方法」（JGS 0271-2016）」，丸善株，p.1-16
- 23) 菅木浅彦・島敏史・北風嵐（1976）：EPMA分析における硫化鉍物の標準試料，鉍物学雑誌，No.12，pp.58-65
- 24) 西本昌司（1996）：画像処理ソフト“Adobe photoshop™”を用いた花崗岩質岩石のモード測定，岩鉍，No.91，pp. 235-241.
- 25) Rust G.W.（1935）：Colloidal primary copper ores at Cornwall mines，southeastern Missouri. Journal of Geology，No.43，pp.398-426
- 26) Ohfuji H., and Rickard D. (2005)：Experimental syntheses of framboids – a review. Earth-Science Reviews，71，pp.147-170.
- 27) 大藤弘明（2011）：フランボイダルパイライト—天然における鉍物の不思議な自己組織化作

- 用, 日本結晶学会誌, No.53, 46-51.
- 28) 大藤弘明 (2012) : 微細組織から探るフランボイダルパイライトの自己組織化プロセス, 岩石鉱物科学, 41, 12-18.
- 29) Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J (2013) : Description of Input and Examples for PHREEQC version3 - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497p.
- 30) 太田岳洋・丸茂克美・熱田真一 (2011) : 熱力学シミュレーションから見た溶出量試験, 日本応用地質学会平成 23 年度研究発表会講演論文集, p.85-86
- 31) 太田岳洋・丸茂克美・熱田真一 (2013) : 土壌・岩石のバッチ式溶出試験の熱力学的解析, 13th Japan Symposium on Rock Mechanics & 6th Japan-Korea Joint Symposium on Rock Engineering, pp.601-606
- 32) 十河孝夫・池田佳世・岡敬一 (2015) : 県内における酸性雨のイオン成分の変遷, 神奈川県環境科学センター研究報告 No.38, pp.27-33
- 33) Sadiq, M. (1997) :Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. Water Air and Soil Pollution Vol. 93:117-136.
- 34) Sawlowicz, Z. (1993) : Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism, Geologische Rundschau, Volume 82, Issue 1, pp 148-156
- 35) 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, 第 27 巻, 第 2 号, pp.93-103

## 3.2 ふっ素

### 3.2.1 目的

ふっ素は土壤汚染対策法<sup>1)</sup>の第二種特定有害物質（重金属等）の項目であり、環境省の平成27年度土壤汚染調査<sup>2)</sup>、同じく地下水質測定結果<sup>3)</sup>でも、基準値（基準値:0.8 mg/L）の超過が確認されている。ふっ素は、ハロゲン元素の一種で、陰イオン性の物質のため、地下水汚染の到達距離の検討<sup>1)</sup>では、六価クロム、ふっ素、砒素及びほう素の順で移動性が高いと考えられている（図1-2）。また、ガラス・ふっ素樹脂製造工場の廃液等の人為由来による汚染問題としても知られている<sup>1)</sup>が、自然由来として堆積物や岩石中に多く含まれており<sup>4)</sup>、深海底粘土（1,300 mg/kg）、花崗岩（850 mg/kg）、頁岩（740 mg/kg）<sup>5)</sup>に多く含まれる（表2.2-2）。また、ふっ素を含有する鉱物としては、蛍石、氷晶石、燐灰石、角閃石及び黒雲母があげられ（表2.2-1）、高ふっ素含有鉱物である黒雲母が、土壤のふっ素含有量に影響を与える可能性を示唆する報告もなされている<sup>3),6)</sup>。黒雲母は、花崗岩など酸性火成岩に普遍的に存在する鉱物であり、数 vol.%程度含まれている主成分鉱物である。火成岩中でのふっ素の挙動は、そのイオン半径が133 pm (1.33 Å) で、酸素のイオン半径の140 pm (1.40 Å) に大変近い<sup>7)</sup>。またフッ化物は珪酸塩メルト中での拡散速度が(OH)<sup>-</sup>よりも小さく、他のハロゲンと異なり揮発相にほとんど入らない<sup>4)</sup>。そのため、ふっ素は含水鉱物中で(OH)<sup>-</sup>を置換することがしばしば起こる<sup>5)</sup>。

一方、日本の地球化学図<sup>8)</sup>では、土壤汚染対策法の対象項目である、ふっ素、ほう素、セレンが検討されておらず、ふっ素の分布に関するデータは乏しい。このことから、本節では、自然由来のふっ素の高含有量が期待される花崗岩を対象に、高ふっ素溶出量の起源と溶出鉱物について環境地質学的な検討を行った。

### 3.2.2 対象地域の選定

これまでの研究から、花崗岩など火成岩類では他の元素とふっ素全含有量との間に相関があることが知られている。例えば火山岩類は、玄武岩組成ではふっ素全含有量と K<sub>2</sub>O 含有量の相関性が高く、特にアルカリ火山岩で高いとされている<sup>9)</sup>。一方、深成岩類のふっ素全含有量は概ね斑レイ岩に比べ花崗岩が高いことが報告されているが<sup>10)</sup>、さらに花崗岩を形成時の成因により細区分すると磁鉄鉱系花崗岩に比べ、チタン鉄鉱系花崗岩類でふっ素含有量が高いとされている<sup>9)</sup>。

今回、2 地域の花崗岩類を対象にふっ素全含有量と溶出量の関係について検討を行った。1 地域はチタン鉄鉱系花崗岩類の代表として領家花崗岩類<sup>11)</sup>を、もう 1 地域はふっ素全含有量 (7,160 mg/kg) が高い花崗岩体として知られる足摺岬花崗岩類<sup>12), 13)</sup>を対象とした (図 3.2-1)。それぞれの花崗岩類の特徴は、後述する。

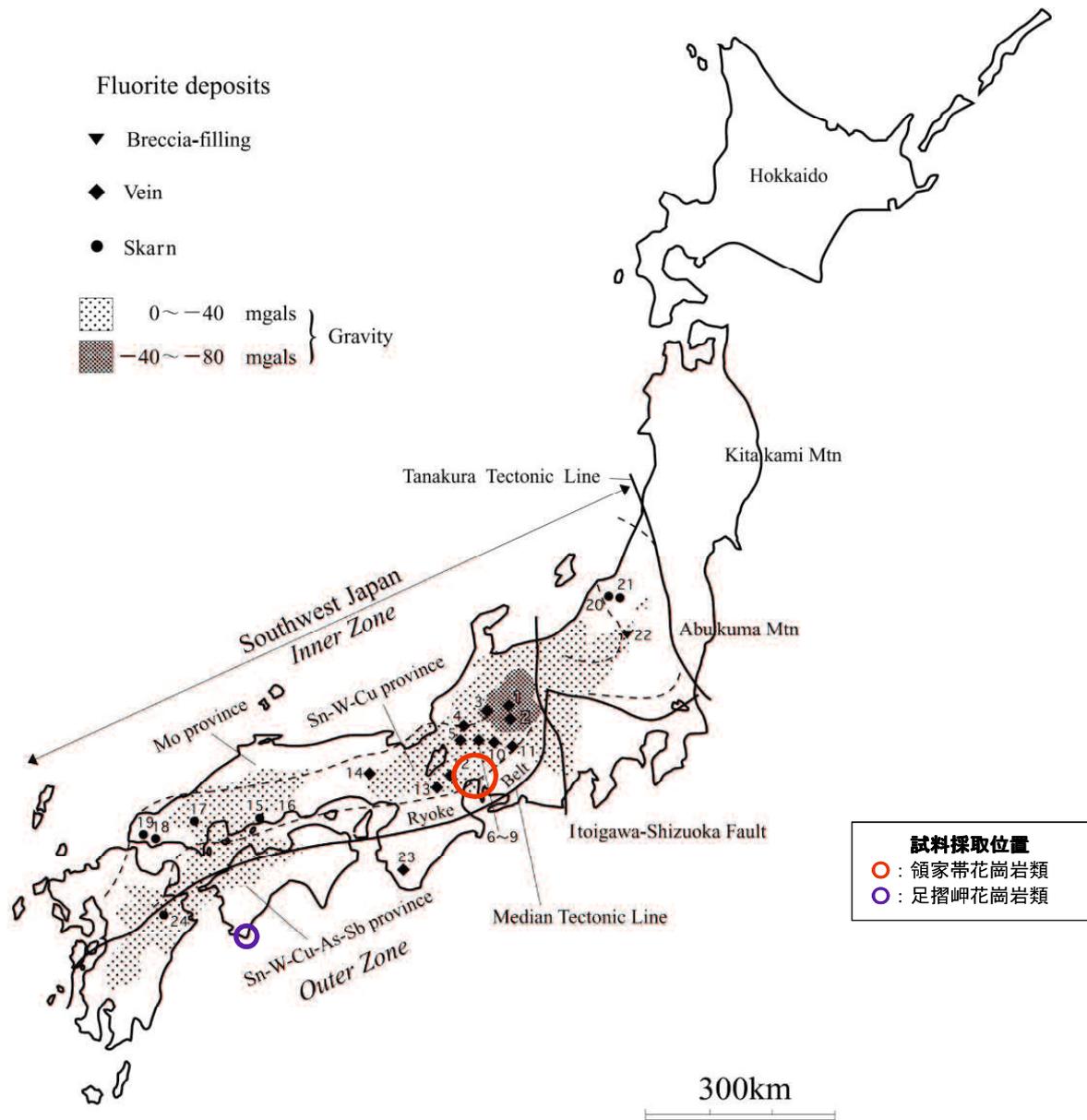


図 3.2-1 対象地域の試料採取位置<sup>11)</sup>に追記

### 3.2.3 分析方法

対象地域の試料は、未風化～風化の様々な状態の試料を採取後、粒度調整により各種分析に供した。ふっ素の溶出量試験は環境省告示 18 号試験<sup>13)</sup>によった。また、全含有量試験では、底質調査分析法<sup>14)</sup>に基づきアルカリ分解し、ランタン・アリザリンコンプレキソン吸光光度法（JIS K0102 の 34.1）により全含有量を求めた。また鉍物の同定のため、一部の試料で X 線回折試験を行った。なお、試験方法の詳細は、第 2.2 節 第 2.2.2 項に示した通りである。

### 3.2.4 領家花崗岩類

#### (1) 地質概略

調査地域は、白亜紀の領家帯の花崗岩類・泥質変成岩類が広域的に分布し、それらを基盤岩類として堆積した古第三紀の湖沼堆積物からなる。その湖沼堆積物は基盤岩を不整合に覆っている。

調査対象とした中部地方・平岩鉍山周辺<sup>11)</sup>（図 3.2-1）に分布する領家花崗岩類からの建設発生土であり、花崗岩類はほぼ未風化のものから、タマネギ状風化を経てマサ化したもの、元の岩石の組織が判別できない程、風化による粘土化が進行した土壤まで様々である。花崗岩の基盤を覆う湖沼堆積物もアルコース質砂岩であり、浸食・堆積においては移動性が少ないと思われる。研究には風化黒雲母花崗岩類由来である建設発生土を用いた。

#### (2) 風化度による検討

風化の程度は、岩種、風化時の環境条件によって異なる。これまで、土質工学会（1989）<sup>14)</sup>、(財)日本建設情報総合センター（1999）<sup>15)</sup> および、I.A.E.G（1981）<sup>16)</sup>によって、岩石の風化度の区分と統一がなされてきた。

ふっ素溶出量と風化区分との関係を検討するため、岩石～土壤を目視観察により I.A.E.G に準拠し、I～VIの等級区分を行なった。その結果、花崗岩の風化度に応じてふっ素の溶出量が増加する傾向が見られた（図 3.2-2）。ふっ素溶出量の最大値である 4.2 mg/L を示した試料は風化が進み土壤化が顕著である。ふっ素の基準超過は、風化区分で V レベルの試料の半数で見られた。

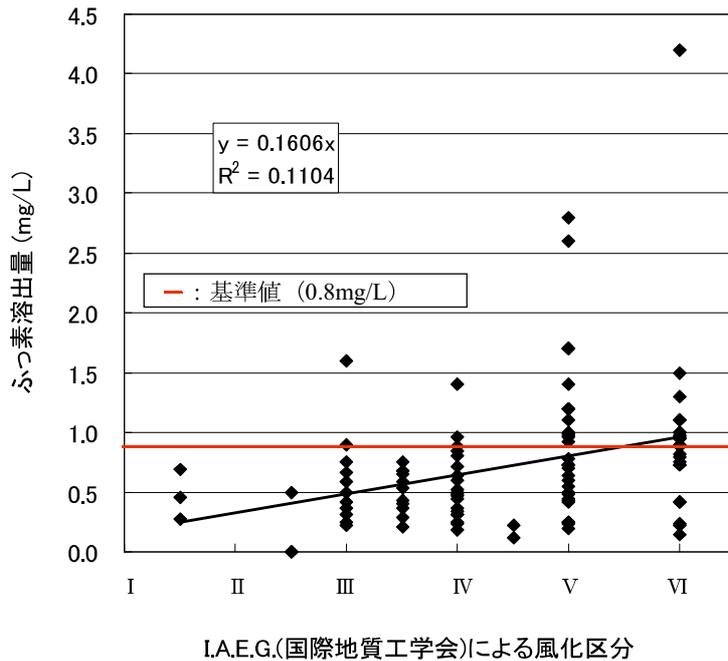


図 3.2-2 風化区分とふっ素溶出量の関係

### (3) 鉱物のモード分析による検討

一般的に、岩石中の鉱物量比は、岩石薄片やスミアスライド等を用いて表面を平滑化した試料を偏光顕微鏡、双眼実体顕微鏡で計測する方法（モード分析）により見積もられている。本研究では、岩石・土壌試料を高感度 CCD カメラ（KEYENCE VH-Z35）を用いて含有鉱物を観察し、鉱物の種類や結晶の形態などの特定を行なった。その中で、特にふっ素溶出量に関係すると思われる雲母類（黒雲母，白雲母）に着目し、35 倍の画像を 1 試料につき 3 枚の撮影を実施した。撮影した画像を元に、Photoshop を用いた画像解析<sup>17)</sup>によりモード分析を行った。黒雲母は黒色，白雲母は白色のそれぞれ 2 階調化した面積のピクセルを計測することで求めた。鉱物のモード分析の結果、雲母類（黒雲母＋白雲母）の vol% とふっ素の溶出量には相関が見られ、ふっ素の基準値と近似直線との交点から、雲母量が約 1.0vol% を超える試料で、ふっ素の溶出量基準値の超過が見られた（図 3.2-3）。

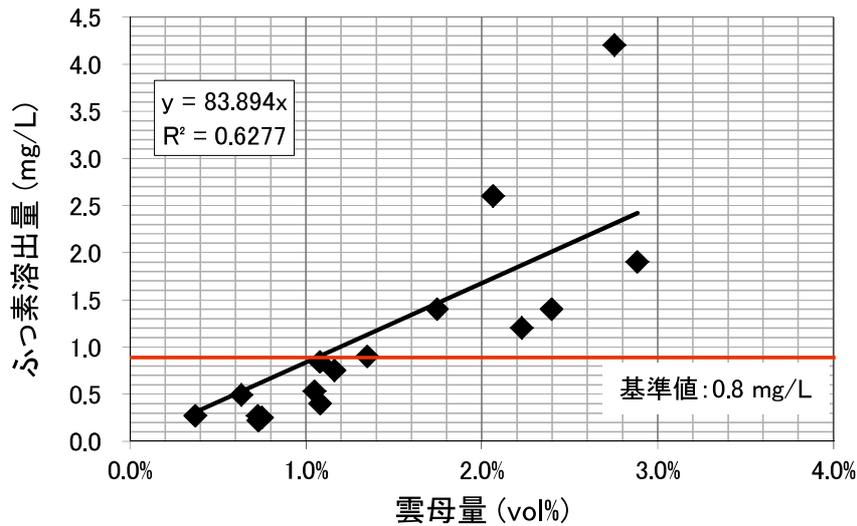
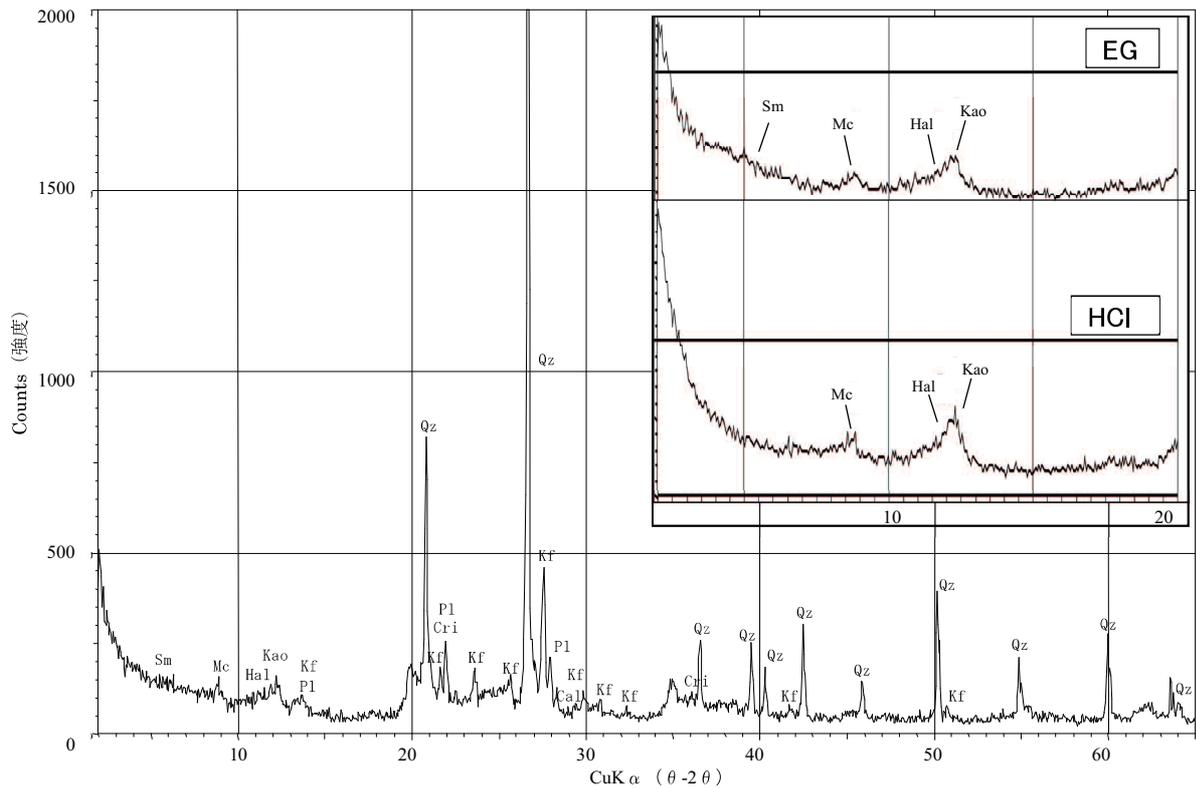


図 3.2-3 雲母量とふっ素溶出量の関係（領家花崗岩類）

#### (4) X線回折分析による検討

雲母類及び粘土鉱物の同定と半定量を目的として、X線回折分析を行った。詳細は、第 2.2 節 第 2.2.2 項の通りである。X線回折による測定結果の一例を図 3.2-4 に示す。

顕微鏡観察及びX線回折の結果、主成分鉱物は石英、斜長石、カリ長石及び雲母類からなり、微量の角閃石、方解石を含む（図 3.2-4、表 3.2-1）。粘土鉱物では、緑泥石、スメクタイト、カオリナイト及びハロイサイトが認められた（表 3.2-1）。また、斜長石は、ふっ素溶出量が低いもの（ $<0.05 \sim 0.40 \text{ mg/L}$ ）で数 10%程度含まれるのに対し、ふっ素溶出量が中程度から高くなる（ $0.5 \text{ mg/L} \sim$ ）と 5~10%程度となる。一方、スメクタイトはふっ素溶出量の値が中程度（ $0.5 \sim 0.8 \text{ mg/L}$ ）で 0.1 ~ 1.0 %程度、ふっ素溶出量が高くなる（ $0.8 \sim 4.2 \text{ mg/L}$ ）と 1~5 %確認され、微増する。



Qz:石英、Pl:斜長石、Kf:カリ長石、Am:角閃石、Cal:方解石、Cri:クリストバライト、  
 Mc:雲母、Chl:緑泥石、Sm:スメクタイト、Kao:カオリナイト、Hal:ハロイサイト

図 3.2-4 ふっ素溶出量 (2.6mg/L) の風化花崗岩の X 線回折結果例

(EG: エチレングリコール処理, HCl: 塩酸処理)

表3.2-1 X線回折結果一覧表

ふっ素溶出量(mg/L)	Qz	Pl	Kf	Am	Cal	Cri	Mc	Chl	Sm	Kao	Hal
<0.05~0.40	◎	◎	○	△	△	—	△	—	—	—	▲
0.5~0.8	◎	○	○	—	△	—	△	▲	▲	▲	▲
0.8~4.2	◎	○	○	—	△	—	△	—	▲	△	▲

(◎: 数10%、○: 5~10%、△: 1~5%、▲: 0.1~1%、—: 不検出)

Qz:石英、Pl:斜長石、Kf:カリ長石、Am:角閃石、Cal:方解石、Cri:クリストバライト、  
 Mc:雲母、Chl:緑泥石、Sm:スメクタイト、Kao:カオリナイト、Hal:ハロイサイト

調査地域におけるふっ素溶出量の平均値は、0.72mg/L (n=105) であり、最大値は 4.2mg/L であった。表 3.2-1 に示すふっ素溶出量試験結果と X 線回折結果による鉍物量を基に、調査地域を代表する 5 試料を選定し、ふっ素全含有量試験を行った。その結果、ふっ素の溶出量と全含有量との間には、決定係数  $R^2=0.95$  といった強い相関が見られた (図 3.2-5)。

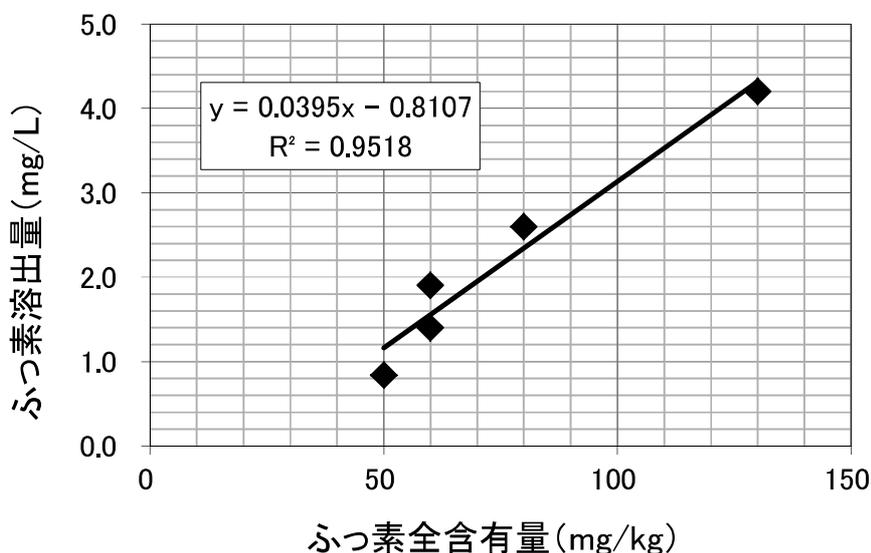


図 3.2-5 ふっ素全含有量と溶出量の関係 (領家花崗岩類)

#### (5) 領家花崗岩類におけるふっ素溶出機構

領家花崗岩類の風化度、鉍物モード分析、X線回折分析と、ふっ素溶出量、ふっ素全含有量との関係は、以下の通りである。

- ①風化度が高くなるにつれて、ふっ素溶出量が増加する傾向がある (図 3.2-2)。
- ②雲母類の量比に応じてふっ素の溶出量が高くなる。このことは、ふっ素の溶出に雲母類が関与していることを示す (図 3.2-3)。
- ③粘土鉍物に注目すると、ふっ素溶出量の低いものでは緑泥石、スメクタイト、カオリナイトを含まないのに対し、溶出量が高くなるに従いカオリナイトの量が増加する (表 3.2-1)。
- ④ふっ素溶出量が低濃度の試料は、斜長石を多く含み、粘土鉍物が少量である。一方、溶出量が高濃度の試料では、粘土鉍物を多く含み、カオリナイトが含まれるのが特徴である (表 3.2-1)。
- ⑤ふっ素の全含有量が高い場合、ふっ素溶出量も高くなる (図 3.2-5)。

③、④の鉍粒組合せの変化は、以下の反応式で表わされる斜長石の風化による分解反応で説明で



テージIV（粗粒花崗岩・中粒花崗岩・アプライト・花崗斑岩）、ステージV（アルカリドレライト・石英閃長斑岩）で構成される（図3.2-6）。

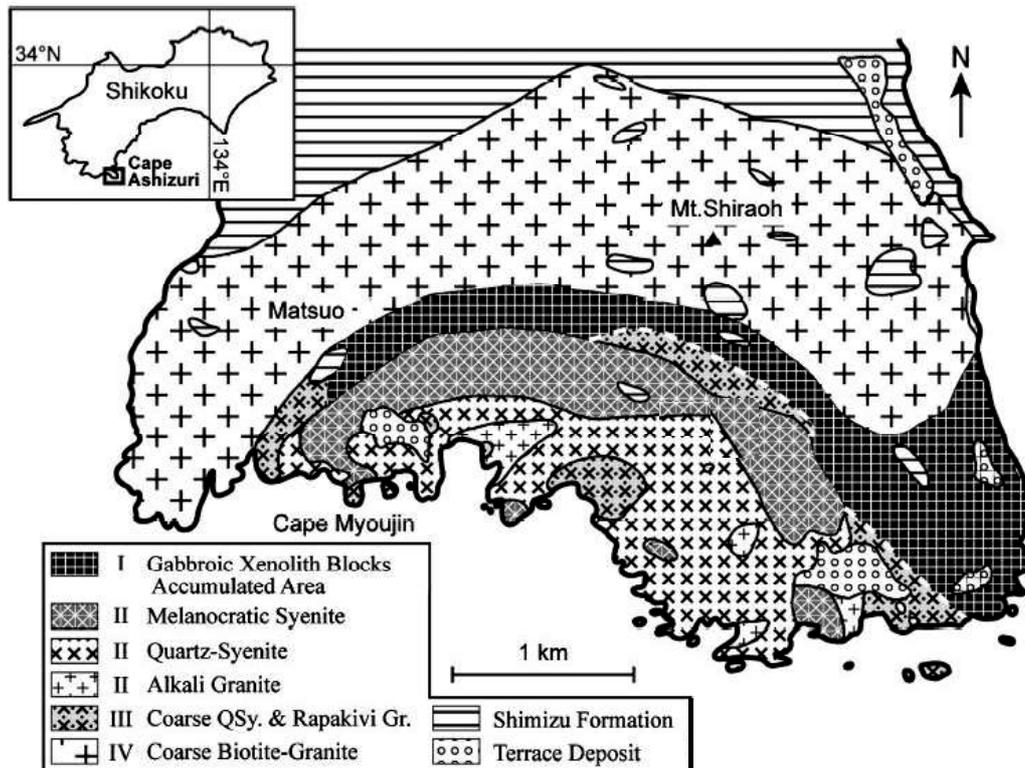


図 3.2-6 足摺岬花崗岩体の地質図<sup>19),20)</sup>

これら深成岩類は主成分鉱物としてカリ長石、斜長石、石英、角閃石及び黒雲母、副成分鉱物として蛍石、燐灰石、褐簾石、チタン石、モナザイト、チェフキナイト、フェルグソナイト、サマルスキー石、ジルコン、磁鉄鉱、チタン鉄鉱等が記載されている<sup>20)</sup>。

村上・石原（2006）<sup>21)</sup>によれば、足摺岬花崗岩類の風化に伴い、石英、カリ長石量に変化は見られないが、黒雲母や斜長石が減少し、緑泥石、ギブサイト、カオリン及びハロイサイトが増加していることが報告されている。このような風化に伴う鉱物変化傾向から、母岩の黒雲母は緑泥石に、長石はギブサイト、カオリン及びハロイサイトに、それぞれ変質していると考えられる。

## (2) 足摺岬花崗岩類のふっ素

第 2.2 節 第 2.2.2 項に示す方法で、ふっ素溶出量とふっ素全含有量の分析を行った。岩級区分（風化程度）でみると、B級区分の新鮮な花崗岩は、ふっ素溶出量が 0.46～13.0 mg/L（基準値 0.8

mg/L) と高く、一方、C<sub>H</sub>級区分以下の風化花崗岩のふっ素溶出量は 0.013~0.578 mg/L と、非常に低い値を示す (表 3.2-2)。

表3.2-2 足摺岬花崗岩類の分析結果一覧表

No.	岩石種	岩級区分	ふっ素溶出量 (mg/L)
AS-0233	モンゾ斑レイ岩	B	1.00
AS-0028	ラパキビ花崗岩	B	0.64
AS-5073	ラパキビ花崗岩	B	0.46
AS-0377	中粒黒雲母花崗岩	B	9.60
AS-5516	粗粒黒雲母花崗岩	B	2.40
AS-0005	粗粒黒雲母花崗岩	B	3.10
AS-0002	粗粒黒雲母花崗岩	B	3.10
AS-5014	閃長岩	B	5.10
AS-0369	石英閃長岩	B	4.20
AS-5012	アルカリ長石石英閃長岩	B	6.50
AS-0378	アルカリ長石花崗岩	B	13.00
AS-1	花崗岩	CM	0.152
AS-2	真砂	D	0.048
AS-3	ラパキビ花崗岩	CM~CH	0.124
AS-4	真砂+岩片	D	0.024
AS-5	細粒花崗岩	CM~CL	0.065
AS-6	花崗岩	CL~D	0.146
AS-7	真砂	D	0.039
AS-8	真砂	D	0.108
AS-9	花崗岩(転石)	CM~CH	0.204
AS-10	花崗岩	CH	0.578
AS-11	MME	CH	0.238
AS-12	風化MME近傍	D	0.149
AS-13	風化細粒花崗岩	D	0.142
AS-14	風化粗粒花崗岩	D	0.047
AS-15	風化粗粒花崗岩	D	0.013

### (3) 鉱物のモード分析による検討

B級区分の新鮮な花崗岩の岩石薄片について偏光顕微鏡により、モード分析を行った。その結果、黒雲母量とふっ素溶出量との関係は、黒雲母量のわずかな増加と共に、ふっ素溶出量が低下する (図 3.2-7)。黒雲母量とふっ素全含有量との関係についても、同様に黒雲母量の増加と共に、ふっ素全含有量が低下する傾向を示した (図 3.2-8)。このことから、領家帯花崗岩類のように、ふっ素溶出量に黒雲母は関与しないことが明らかとなった。

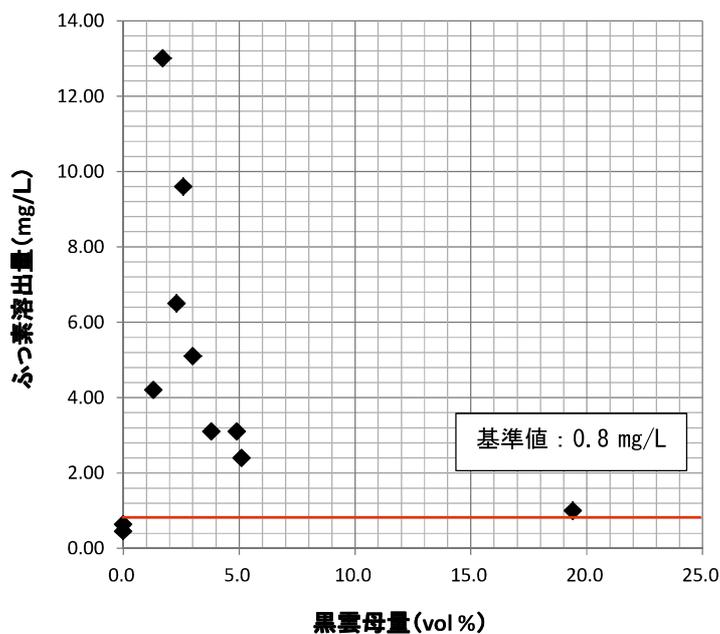


図 3.2-7 雲母量とふっ素溶出量の関係（足摺岬花崗岩類：B級区分）

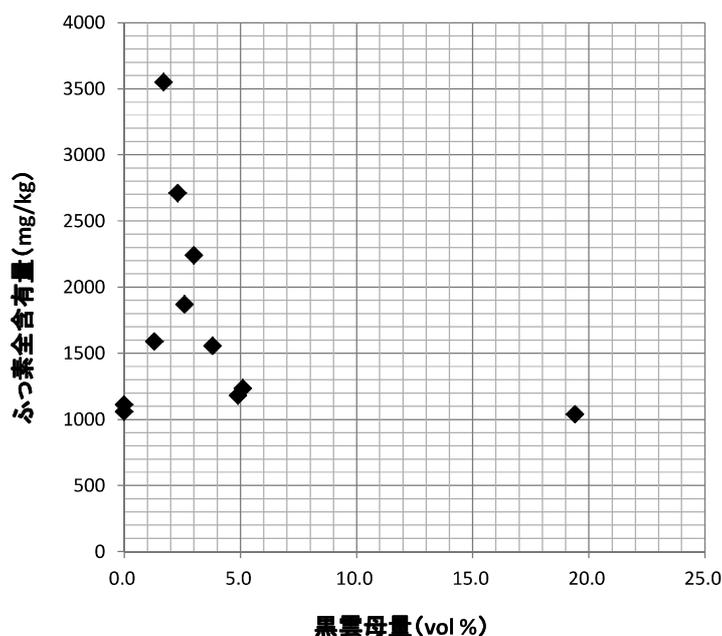


図 3.2-8 雲母量とふっ素全含有量の関係（足摺岬花崗岩類：B級区分）

#### (4) 足摺岬花崗岩類におけるふっ素溶出機構

岩級区分（風化程度）とふっ素の溶出量、全含有量の関係に注目すると、B級区分（Fresh type）の方が、C<sub>H</sub>級区分以下（Weathered type）に比べ、ふっ素の溶出量・全含有量が共に高い値を示す。また、B級区分（Fresh type）ではふっ素全含有量の増加と共にふっ素溶出量も増大し、C<sub>H</sub>級区分以下（Weathered type）ではふっ素全含有量が高い濃度でも、ふっ素溶出量があまり増加

しない傾向が認められた（図 3.2-9）。

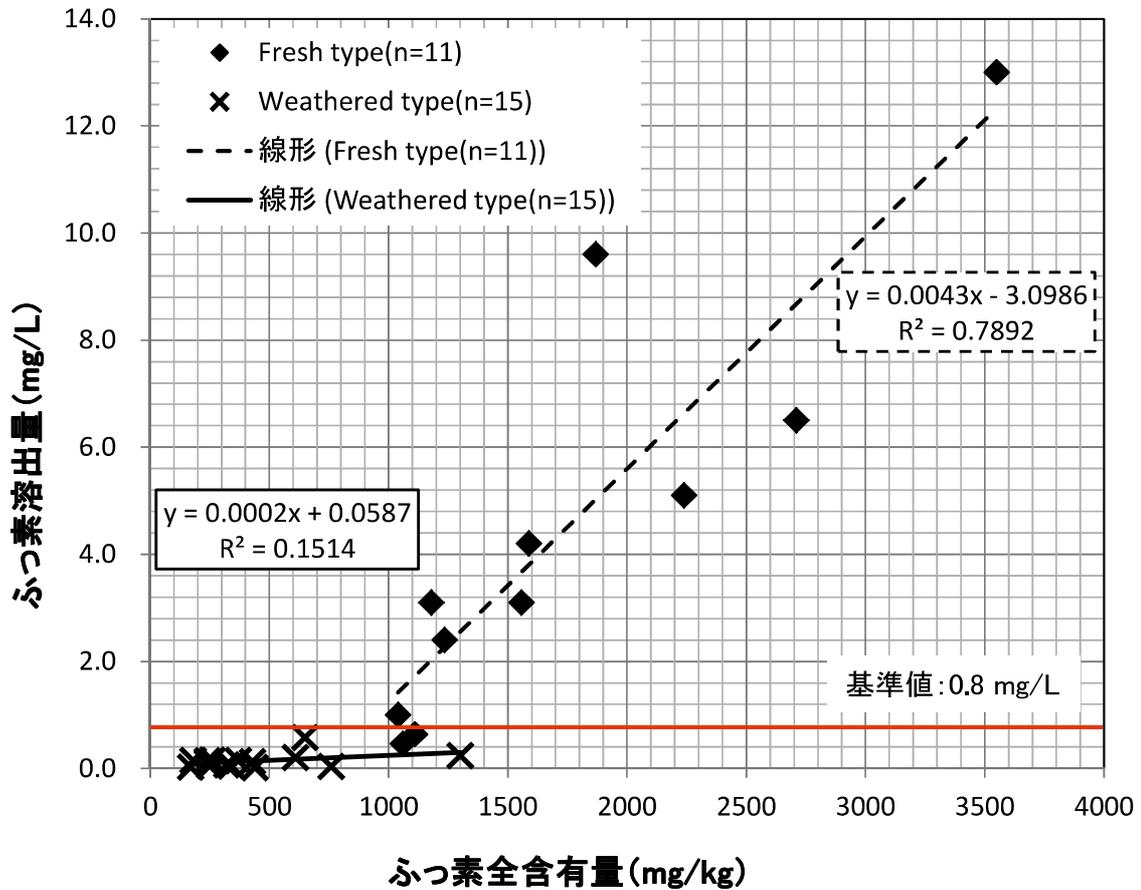


図 3.2-9 ふっ素全含有量と溶出量の関係（足摺岬花崗岩類）

表3.2-3 本調査で産するふっ素含有鉱物の理想的な化学組成

Mineral group	Phase	Chemical formula
Fluoride mineral	Fluorite	$\text{CaF}_2$
Phosphate mineral	Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Silicate mineral	Hornblende	$\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$
	Biotite	$\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$

足摺岬花崗岩類では、副成分鉱物として蛍石、燐灰石といったふっ素含有鉱物が産出する（表 3.2-3）。このことと、黒雲母とふっ素全含有量及び溶出量は相関が認められないことから、当該地に特徴的に産する蛍石（ $\text{CaF}_2$ ）の水への溶解によるふっ素の溶出の可能性を検討するため、溶解度積（ $K_{sp}$ ）を式（3.2-3）の通りとし<sup>22)</sup>、蛍石の 25℃の水への溶解度を以下の通り計算した（式 3.2-4～3.2-7）。

$$K_{sp} = 3.9 \times 10^{-11} \quad \dots\dots\dots (3.2-3)$$



$$[Ca^{2+}] = ([F^-])/2 \quad \dots\dots\dots (3.2-5)$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = ([F^-]^3)/2 = 3.9 \times 10^{-11} \quad \dots\dots\dots (3.2-6)$$

$$[F^-] = 4.27 \times 10^{-4} \text{ mol/l} = 8.1 \text{ mg/L} \quad \dots\dots\dots (3.2-7)$$

足摺岬花崗岩類のB級区分 (Fresh type) の未風化岩におけるふっ素溶出量 (0.46~13.0 mg/L) は、蛍石の溶解で概ね説明できる。

一方、C<sub>H</sub>級区分以下 (Weathered type) の場合、領家花崗岩類に比べても十分ふっ素全含有量が高いが、ふっ素溶出量は低い。これは、燐灰石中のふっ素が関係すると思われる。Krauskopf (1979)<sup>23)</sup>によれば、燐灰石の溶解度積は以下の通り、与えられる。



$$K'_{sp} = 1.58 \times 10^{-58} \quad \dots\dots\dots (3.2-9)$$



$$K''_{sp} = 3.98 \times 10^{-61} \quad \dots\dots\dots (3.2-11)$$

このように、燐灰石の溶解度積 ( $K'_{sp}$ ,  $K''_{sp}$ ) は、蛍石の溶解度積 ( $K_{sp}$ ) に比べかなり小さく、水-岩石反応においては、ほとんど燐灰石の溶解反応は無視できる。

なお、領家花崗岩類でふっ素溶出の原因と考えられる黒雲母の溶解度は、蛍石の溶解度積 ( $K_{sp}$ ) や燐灰石の溶解度積 ( $K'_{sp}$ ,  $K''_{sp}$ ) に比べ高い<sup>24)</sup>が、pH 依存性がありまた花崗岩類中の斜長石から溶出するカルシウムとの反応で蛍石を沈殿することが指摘されている<sup>25)</sup>。

### 3.2.6 領家帯花崗岩類と足摺岬花崗岩類のふっ素溶出機構

検討対象の各岩相における岩石学的特徴とふっ素の溶出率 (=溶出量/全含有量比) を比較すると (図 3.2-4、図 3.2-7)、以下の通りとなる (表 3.2-4)。

表3.2-4 各岩相における特徴とふっ素の溶出率の関係

区分	領家花崗岩類	足摺岬花崗岩類	
		B級区分 (Fresh type)	C <sub>H</sub> 級区分以下 (Weathered type)
鉱物組合せ	<b>主成分鉱物：</b> 石英、斜長石、カリ長石、 黒雲母（雲母類）、角閃石、 <b>副成分鉱物：</b> 方解石、緑泥石、スメクタイ ト、カオリナイト、ハロ イサイト	<b>主成分鉱物：</b> カリ長石、斜長石、石英、 角閃石、黒雲母 <b>副成分鉱物：</b> 蛍石、燐灰石、褐簾石、チ タン石、モナザイト等	<b>主成分鉱物：</b> カリ長石、斜長石、石英 <b>副成分鉱物：</b> 燐灰石、蛍石、褐簾石、チ タン石、モナザイト <b>粘土鉱物</b> 緑泥石、ギブサイト、カオ リン、ハロイサイト <sup>21)</sup>
ふっ素含有鉱物	黒雲母（雲母類）	蛍石、燐灰石、黒雲母、 角閃石	蛍石、燐灰石、（粘土鉱物）
ふっ素溶出に 関与した鉱物（推定）	黒雲母（雲母類）	蛍石、黒雲母、角閃石	蛍石、燐灰石、（粘土鉱物）
ふっ素の溶出率 （決定係数：R <sup>2</sup> ）	0.04 (R <sup>2</sup> =0.95)	0.004 (R <sup>2</sup> =0.79)	0.0002 (R <sup>2</sup> =0.15)

領家花崗岩類の溶出率の約 0.04（決定係数 R<sup>2</sup>=0.95）に対し、足摺岬花崗岩類の未風化の B 級区分（Fresh type）が約 0.004（決定係数 R<sup>2</sup>=0.79）及び風化した C<sub>H</sub> 級区分以下（Weathered type）が約 0.0002（決定係数 R<sup>2</sup>=0.15）であり、領家花崗岩類に比べると足摺岬花崗岩類の溶出率が明確に低い（表 3.2-4）。また、足摺岬花崗岩類では、未風化の B 級区分（Fresh type）は風化した C<sub>H</sub> 級区分以下（Weathered type）に比べ溶出率が高い。これは、足摺岬花崗岩類は風化により、ふっ素全含有量が減少したことで、ふっ素の溶出量が抑えられたと考えられる。

ここで、足摺岬花崗岩類の風化について考察する。足摺岬花崗岩類（C<sub>H</sub> 級区分以下（Weathered type））では、最大 1,300 mg/kg のふっ素全含有量含まれる（表 3.2-2）。しかし、ふっ素全含有量（1,300 mg/kg）の試料（試料 AS-11）は苦鉄質包有物（MME）であり、特異部であると考えられることから、一般的な足摺岬花崗岩類の風化したマサ（試料 AS-7）のふっ素全含有量の値（760 mg/kg）（表 3.2-2）に対し、燐灰石（Fluorapatite）の鉱物容量を算定した。なお、算定には燐灰石（Fluorapatite）のふっ素全含有量を 2.92 wt%<sup>26)</sup> を用いて計算した。その結果、燐灰石の容量として 2.6 vol% 程度が算定された。この値は、副成分鉱物として含まれる燐灰石量としては非常

に多いと考えられる。

村上・石原 (2006)<sup>21)</sup>によれば、足摺岬花崗岩類の粘土鉱物は、風化に伴い黒雲母は緑泥石に、長石はギブサイト、カオリン及びハロイサイトに、それぞれ風化変質により置換されていると考えられているが、ふっ素について分析は行われていない。ふっ素と粘土鉱物の関係については、杉田他 (2005)<sup>18)</sup>による、ふっ素に関する吸着平衡試験があり、ふっ素のカオリナイト等、粘土鉱物への吸着性の高さが指摘されている。

足摺岬花崗岩類の風化試料 (C<sub>H</sub>級区分以下 (Weathered type)) は、ふっ素全含有量に比べ、溶出率が低く (約 0.0002)、ふっ素全含有量の上昇とふっ素溶出量には傾向が認められる。これは、風化に強い燐灰石に支配されるためと考えられる。一方、ふっ素全含有量とふっ素溶出量の相関性を示す決定係数 ( $R^2=0.15$ ) は低くバラツキが大きい (図 3.2-7、表 3.2-4)。これは、元々ふっ素全含有量の高い足摺岬花崗岩類が風化に伴い、粘土鉱物等に吸着するなどふっ素の再配置が行われたことで、ふっ素全含有量の理由と、ふっ素全含有量とふっ素溶出量の相関性のバラツキを説明することができる。

以上から、領家帯花崗岩類と足摺岬花崗岩類のふっ素溶出機構は以下の通りと推定される。領家花崗岩類は、雲母類の量比に応じてふっ素の溶出量も高くなる。一方、足摺岬花崗岩類では、ふっ素溶出機構に黒雲母の影響は少なく、風化程度に応じて蛍石・燐灰石が関与した可能性が高い。これは、領家花崗岩類と足摺岬花崗岩類とで、それぞれふっ素を含有する鉱物組合せ (黒雲母、蛍石、燐灰石) が異なり、ふっ素の溶出に関与した各鉱物の溶解度積が溶出率を支配する主たる要因であると考えられる。

## 引用文献

- 1) 環境省 (2012) : 土壤汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン (改訂第2版), pp.516.
- 2) 環境省 水・大気環境局 (2017) : 平成 27 年度 土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果, pp.87 < <http://www.env.go.jp/water/report/h29-01/index.html> > (accessed 2017.9.27)
- 3) 環境省 水・大気環境局 (2016) : 平成 27 年度地下水質測定結果, pp.95 < <https://www.env.go.jp/water/report/h28-03/index.html> > (accessed 2017.9.27)
- 4) 島田允堯 (2011) : 自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質 : フッ素, 応用地質技術年報, No.30, pp3-29.
- 5) Faure, Gunter (1991) : Principles and Applications of Inorganic Geochemistry, pp.626, Macmillan Publishing Company.
- 6) 渡邊克晃・平田貴志・地下まゆみ・小笠原洋・北川隆司 (2005) : 広島花崗岩中の黒雲母のフッ化物イオン含有量, 粘土科学, 第 44 巻, 第 4 号, pp.191-198.
- 7) Shannon. R. D. (1976) : Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, Acta Crystallogr. A 32, pp.751-67
- 8) 今井登・寺島滋・太田充恒・御子柴(氏家)真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井豊・上岡晃・谷口政碩 (2004) : 日本の地球化学図, pp209, 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- 9) 蟹澤聰史・青木謙一郎 (1980) : 岩石中におけるフッ素の挙動とその岩石学への適用, 岩石鉱物鉱床学会誌特別号, 2 号, pp325-333.
- 10) Kokubu, N. (1956) : Fluorine in rocks. Mem. Fac.Sci. Kyushu Univ., Ser. C2, 3, pp1-95.
- 11) 石原舜三 (2005) : 岐阜県平岩ほたる石鉱床の地質と日本のほたる石鉱床区における重要性, 地質調査研究報告, 56, pp167-176.
- 12) 村上允英・蟹澤聰史・石川賢一 (1983) : 高知県足摺岬産第三紀火成岩類の高フッ素含有量, 岩鉱, 78, pp497-504.
- 13) 今岡照喜・中島和夫・村上允英 (1991) : 高知県足摺岬 A タイプ花崗岩中のガリウム, 岩鉱,

86, pp.354-363.

- 14) 土質工学会 (1989) : 岩の調査と試験, pp506
- 15) (財)日本建設情報総合センター (1999) : ボーリング柱状図作成要領(案)解説書 (改訂版)
- 16) I.A.E.G.Comm.on Engineering Geological Mapping (1981) : Rock and soil description and classification for engineering geological mapping.Bull.I.A.E.G., 28, pp.235-274.
- 17) 西本昌司 (1996):画像処理ソフト“Adobe photoshopTM”を用いた花崗岩質岩石のモード測定, 岩鉱, 91, pp.235-241.
- 18) 杉田創・駒井武・沖田伸介・徳永修三・松永烈 (2005) : 粘土鉱物へのフッ素吸着挙動に関する Freundlich 吸着式による解析, 資源と素材, Vol.121, pp.416-422.
- 19) 村上允英・今岡照善・魚住誠司 (1989) : 高知県足摺岬の環状複合岩体とその形成機構, 地団研専報, No.36, pp.115-142.
- 20) Imaoka, T. and Nakashima, K. (1994) : Fluocerine in a peralkaline rhyolite dyke from Cape Ashizuri, Shikoku Island, Southwest Japan. Neues Jahrb.Mineral. Monatsh, 12, pp.529-539.
- 21) 村上浩康・石原舜三 (2006) : 足摺岬深成岩類風化土壌の希土類地球化学 : 希土類資源としての蓋然性について, 地球化学, 40, pp.147-165.
- 22) Pradyot, Patnaik (2002) : Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill Publishing Company, pp.1086.
- 23) Krauskopf, K.B. (1979) : Introduction to Geochemistry, McGraw-Hill, pp.617.
- 24) 古賀昭人(1958) 温泉成分の見掛上の過飽和現象について, 温泉科学, 9 卷, 第 2, 3 号, pp.58-62
- 25) Chae,Gi-Tak., Yun,Seong-Taek., Kwon, Man-Jae., Kim, Yi-Seop and Mayer, Bernhard (2006) : Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater, Geochemical Journal, Vol. 40, pp. 95 -102.
- 26) Fluorapatite, MinDat.org < <https://www.mindat.org/show.php?id=1572> > (accessed 2018.11.29)

### 3.3 酸性水

#### 3.3.1 酸性水がもたらす問題について

近年、自然的原因の重金属等の基準値超過が認められる建設発生土のうち、掘削等に伴い空気と水に触れて酸性化するいわゆる“酸性土”についても建設工事では問題視されて対応が求められている<sup>1),2)</sup>。その理由として建設工事により、土壌・岩石が地下環境（還元環境）から地上環境（酸化環境）への移動することにより、硫化鉱物に含まれる硫黄分が原因となり酸性化が進むこと、また酸性化に伴い岩石・土壌に含まれる自然由来の重金属等の溶出が促進されるリスクが顕在化する可能性があるからである<sup>1),2)</sup>。

本節では、黄鉄鉱含有土砂の酸性水発生リスクについて、現在、広く用いられている酸性化可能性試験等の判定試験と、実際に試料を長期間水への曝露を続けた際の長期的モニタリング結果、さらにその結果を基にした熱力学解析による検討結果を述べる。

#### 3.3.2 酸性水発生リスクを有する岩石・土壌

##### (1) 試料Ⅰ

試料Ⅰは、トンネル工事に伴って発生した土砂で、中生代の広域変成作用で生じた変成岩類（片麻岩）が広く分布しており、砂質片麻岩及び泥質片麻岩が卓越する。また、それら片麻岩に中生代白亜紀に花崗岩類が貫入し、それに伴う熱水活動により鉱脈タイプの鉱床が発達する。花崗岩と周辺の片麻岩の間には明瞭な接触変成岩が分布し、花崗岩近傍では変成度が高い。黄鉄鉱は、砂質片麻岩に比べ泥質片麻岩に多く含まれ、最も多く産するのは花崗岩付近の泥質片麻岩であった。試料は接触変成作用の熱源と考えられる花崗岩の境界部からの距離に応じて採取した。

##### (2) 試料Ⅱ

試料Ⅱは、区画整備事業の大規模な切土工事で発生した土砂である。当該地では古生代ペルム紀の頁岩、礫岩が基盤岩として分布し、中生代白亜紀の花崗岩類が貫入岩として分布する。花崗岩類の貫入岩等の影響で、区画整備事業対象地の周辺では熱水変質、鉱化変質帯が存在し、亀裂等に沿って脈状に硫化鉱物（黄鉄鉱、閃亜鉛鉱）と方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）が分布する。試料は、変成度と変質度による分帯区分を行い、試料を採取した。

##### (3) 試料Ⅲ

試料Ⅲは、トンネル工事で発生する掘削ズリで美濃帯に属する地域で得た試料である。美濃帯は、北側の飛騨外縁帯と南側の領家帯との間に分布する構造帯で、長野県木曾地方から岐阜県飛騨～美濃地方を経て、愛知県尾張地方を通り、さらに養老・鈴鹿山地にかけて断続的に分布する。美濃帯は、古生代～中生代の海洋性および陸源性の堆積岩類の複合体により構成され、中生代ジュラ紀頃に形成された付加体と考えられている。

美濃帯の地質は、①古生代（ペルム紀）の海洋起源の石灰岩・火山岩（緑色岩）、②古生代（ペルム紀）～中生代（ジュラ紀）の海洋起源のチャート・泥岩、③中生代（ジュラ紀）の大陸起源の砕屑岩（礫岩・砂岩）、など形成時期や岩相の異なる多様な岩石よりなる（図 3.3-1）<sup>3)</sup>。これらの地層は、地域・地質単位によりいくつかのまとまった「ユニット」に区分され、巨視的には北側には古期、南側には新期の地層が分布する。これらのうち、トンネル付近では③のユニットが分布する。

試料Ⅲは、試料Ⅰ、試料Ⅱのように鉱脈や熱水変質脈が、近傍に分布しないが、チャート、泥岩などの堆積岩は弱変成作用が進んでおり、泥岩を主体として粒状の硫化鉱物（黄鉄鉱）が全体的に 1～数%程度含有される。

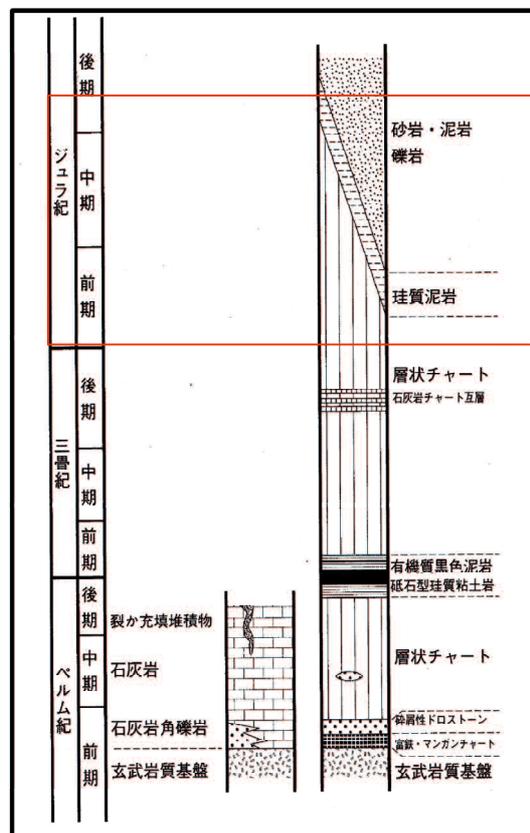


図 3.3-1 美濃帯（試料Ⅲ）の模式柱状図<sup>3)</sup>（□：試料採取位置）

### 3.3.3 試験方法

#### (1) 岩石試料の調整

岩石材料は風乾を行い、粉碎して調整した。詳細は、第 2.2 節 第 2.2.2 項の通りである。

#### (2) 岩石試料の酸性水発生リスクの測定

##### 1) 蛍光 X 線分析装置による化学組成の検討

岩石試料中の全含有量分析は、主成分元素、微量元素（重金属類）共に、JEOL 製 JSX-3100R II 型エネルギー分散法蛍光 X 線（XRF）分析装置及び、X 線技術研究所製 ED-05S エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（XRF）を使用し、検量線法により実施した。詳細は、第 2.2 節 第 2.2.2 項の通りである。

酸性化を検討する項目は、硫黄含有量（酸性化発生の目安値：2.0 wt%）<sup>4),5)</sup> 及び硫黄とカルシウムのモル比（酸性化発生の目安値：S/Ca モル比= 1.0）<sup>4),5)</sup> とした。

なお、カルシウムにおける中和反応は、方解石や斜長石の分解反応で示すことができる（式 3.3-1、式 3.3-2）<sup>2),4)</sup>。



（方解石）



（斜長石 Anorthite）

（カオリナイト）

##### 2) 酸性化可能性試験 pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の検討

酸性化可能性試験 pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の詳細は、第 2.2 節 第 2.2.2 項の通りである。pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) が 3.5 以下であれば酸性土とみなされる<sup>1),2),4)~7)</sup>。

##### 3) 公定法検液 pH(H<sub>2</sub>O) の検討

環境省告示 18 号試験で作成した検液について、pH(H<sub>2</sub>O) を測定した。pH(H<sub>2</sub>O) では 5.8 以下（水質汚濁防止法に定める一般排水基準の最低値）が酸性水の目安値である<sup>1),2)</sup>。

##### 4) 溶出量の検討

溶出量試験については、環境省告示 18 号試験<sup>8)</sup>で作成した検液について、シアンを除く第二種

特定有害物質（カドミウム、六価クロム、水銀、セレン、鉛、砒素、ふっ素、ほう素）の各項目を分析した。また、後述の通り、過酸化水素による強制的に重金属等を溶出した促進酸化試験<sup>1)</sup>を実施した。

### 3.3.4 酸性水発生リスクにおける化学的特徴

#### (1) 試料 I

溶出検液におけるpH(H<sub>2</sub>O)は5.56～9.65を示し、1検体のみpH5.8以下を示した。蛍光X線分析による硫黄含有量及び、硫黄・カルシウムモル比と酸性化可能性試験pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)との関係を図3.3-2、図3.3-3に示す。硫黄含有量、S/Caモル比の増加に伴い、pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)も下がり、pH3.5を下回るものがみられる。溶出量試験の結果、花崗岩近傍の砂質片麻岩と泥質片麻岩の各1試料でそれぞれ鉛、砒素で基準値をわずかに超過したものが認められた（鉛：0.015mg/L；砒素：0.011mg/L）。

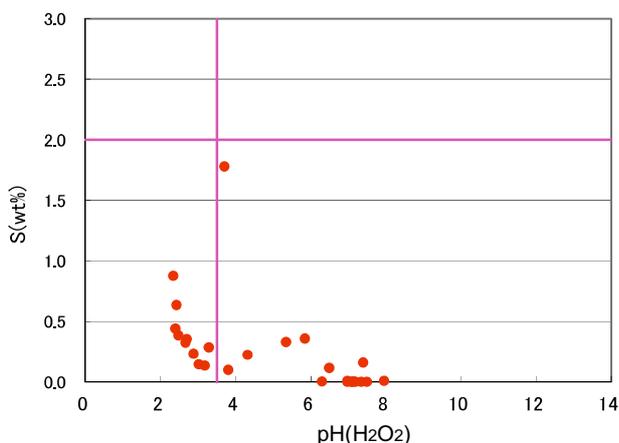


図3.3-2 試料 I のpH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)と硫黄含有量

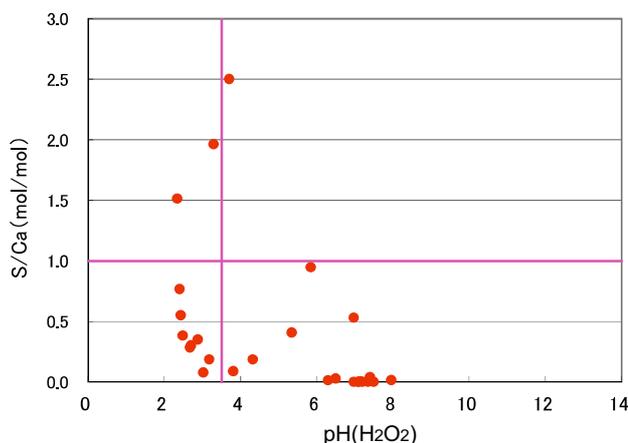


図3.3-3 試料 I のpH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)とS/Caモル比

#### (2) 試料 II

溶出検液におけるpH(H<sub>2</sub>O)は5.94～8.42を示し、水質汚濁防止法に定める一般排水基準のpHの範囲内（pH=5.8～8.6）<sup>1),2)</sup>であった。蛍光X線分析による硫黄含有量及び、硫黄・カルシウムモル比と酸性化可能性試験pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)との関係を図3.3-4、図3.3-5に示す。硫黄含有量、S/Caモル比の増加に伴い、pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)も下がり、pH3.5を下回るものがみられる。溶出量試験の結果、基準値を超過するものは認められなかった。

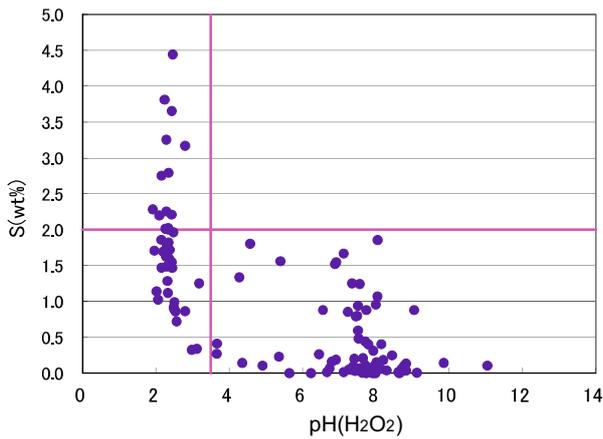


図3.3-4 試料ⅡのpH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)と硫黄含有量

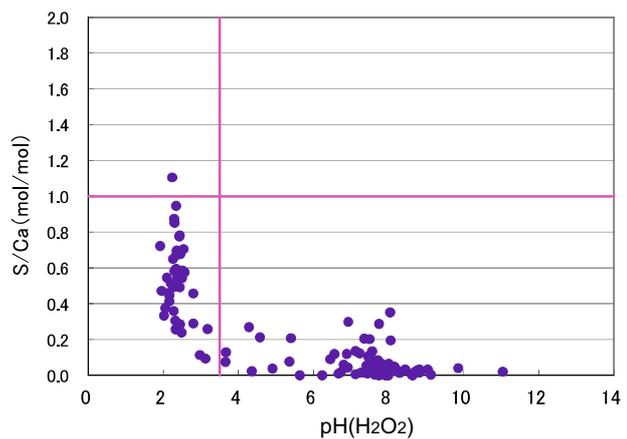


図3.3-5 試料ⅡのpH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)とS/Caモル比

### (3) 試料Ⅲ

溶出検液におけるpH(H<sub>2</sub>O)は6.64～7.44を示し、酸性化は示さない。蛍光X線分析による硫黄含有量及び硫黄・カルシウムモル比と酸性化可能性試験pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)との関係を図3.3-6、図3.3-7に示す。硫黄含有量、S/Caモル比の増加に伴い、pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)も下がり、pH3.5を下回るものがみられる。溶出量試験の結果、基準値を超過するものは認められなかった。また、チャート主体のため、岩石試料中の全含有量分析値ではSiが多く含まれ、第二種特定有害物質に対応する重金属類の含有量は微量であった。

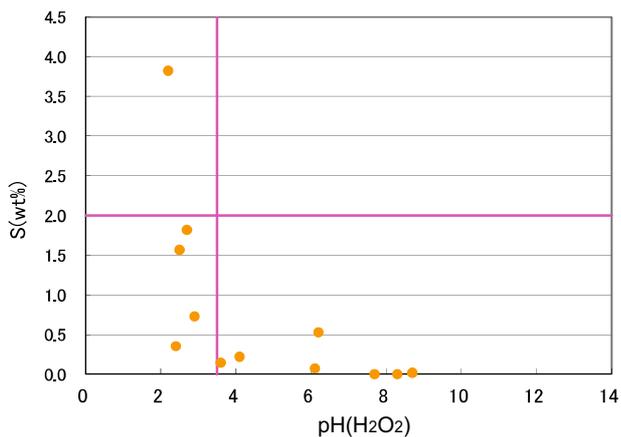


図3.3-6 試料ⅢのpH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)と硫黄含有量

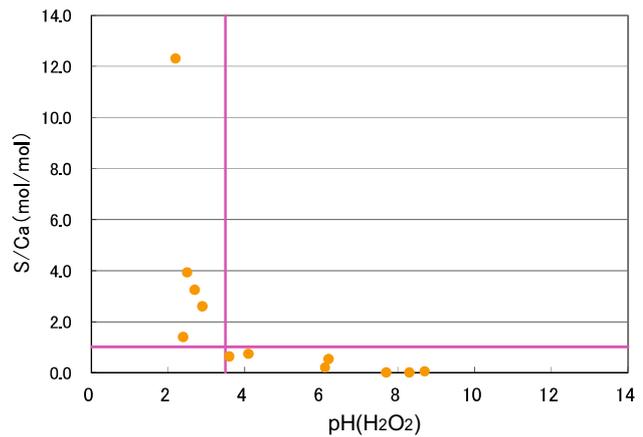


図3.3-7 試料ⅢのpH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)とS/Caモル比

## 3.3.5 酸性水発生リスクの判定と対策

### (1) 酸性水発生リスクのある岩石・土壌の比較検討

試料Ⅰ～Ⅲすべての蛍光X線分析による硫黄含有量及び硫黄・カルシウムモル比と酸性化可能性試験  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ との関係を図 3.3-8、図 3.3-9 及び図 3.3-10 に示す。図 3.3-10 の通り硫黄含有量と S/Ca モル比の傾きのトレンドは、試料Ⅱ>試料Ⅲ>試料Ⅰの順で多く含まれ、酸性化の目安値である硫黄含有量 2.0 wt%を、試料Ⅱ、試料Ⅲで上回る。一方、図 3.3-10 の通り、S/Ca モル比からは、試料Ⅲと試料Ⅰの一部で S/Ca モル比 = 1.0 を超えるが、試料Ⅱではほぼそれ以下である。これは、試料Ⅲはチャートや一部泥岩（珪質）で構成され、Si を多く含み、緩衝作用<sup>9)</sup>となる Ca をほとんど含まないためと思われる。一方、試料Ⅱでは、硫黄含有量の目安値 2.0 wt%は上回っているものが多くみられるが（図 3.3-7）、S/Ca モル比 1.0 は 1 試料のみを除きほぼすべて下回る（図 3.3-9、図 3.3-10）。これは試料Ⅱでは、亀裂等に沿って脈状に硫化鉱物（黄鉄鉱、閃亜鉛鉱等）とともに方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）が分布するため、S/Ca モル比が低くなる。

試料Ⅰは、硫黄含有量で 2.0 wt%を上回るものは認められないが（図 3.3-8）、S/Ca モル比で 1.0 を超過するものが 3 試料で認められる（図 3.3-3、図 3.3-9）。

試料Ⅱ、試料Ⅲについて、溶出量試験の結果、第二種特定有害物質について基準値超過が認められなかったが、酸性水発生リスクの懸念は否定出来なかったことから、田本他（2009）<sup>6)</sup>（図 3.3-11）や品川他（2012）<sup>7)</sup>などを基にした 3 つの要素（ $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2) \leq 3.5$ 、硫黄含有量  $\geq 0.4\%$ 、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) < 7.0$ ）の全てを満たす”強酸性化”について判別した。特に、試料Ⅱは硫化鉱物と方解石の共存関係から、原位置の発生土砂内で緩衝鉱物による中和現象<sup>9)</sup>が生じる可能性があり、酸性水発生リスクが少ないと判断した。

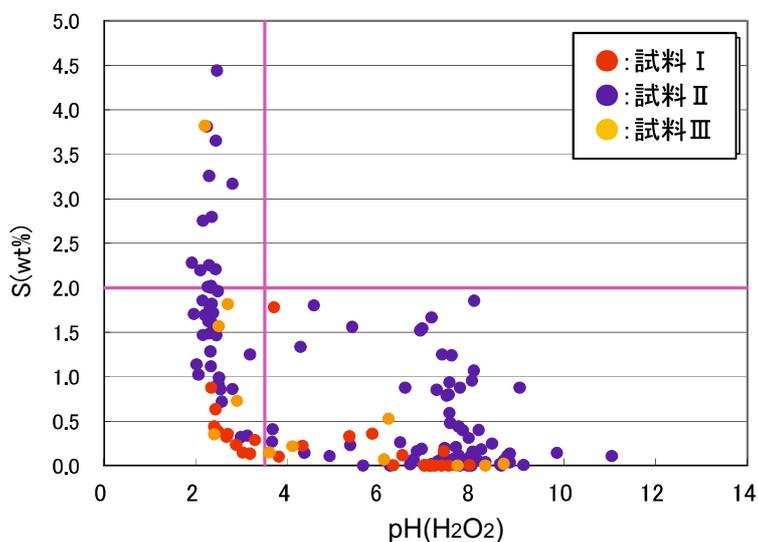


図3.3-8 試料Ⅰ～Ⅲの $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ と硫黄含有量

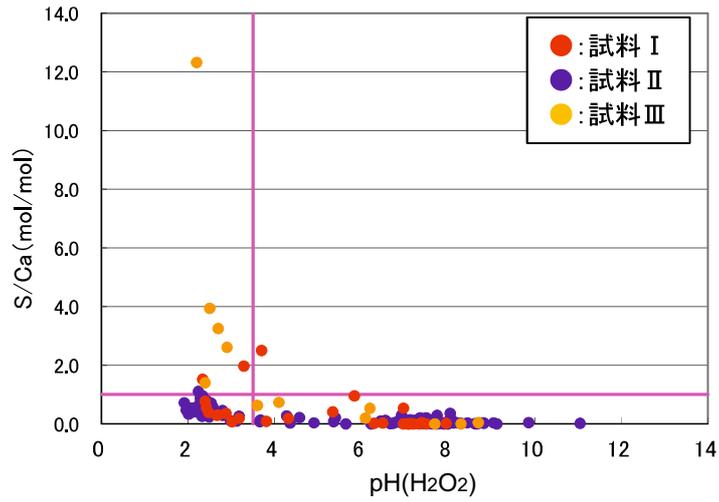


図3.3-9 試料 I ~ IIIのpH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) とS/Caモル比

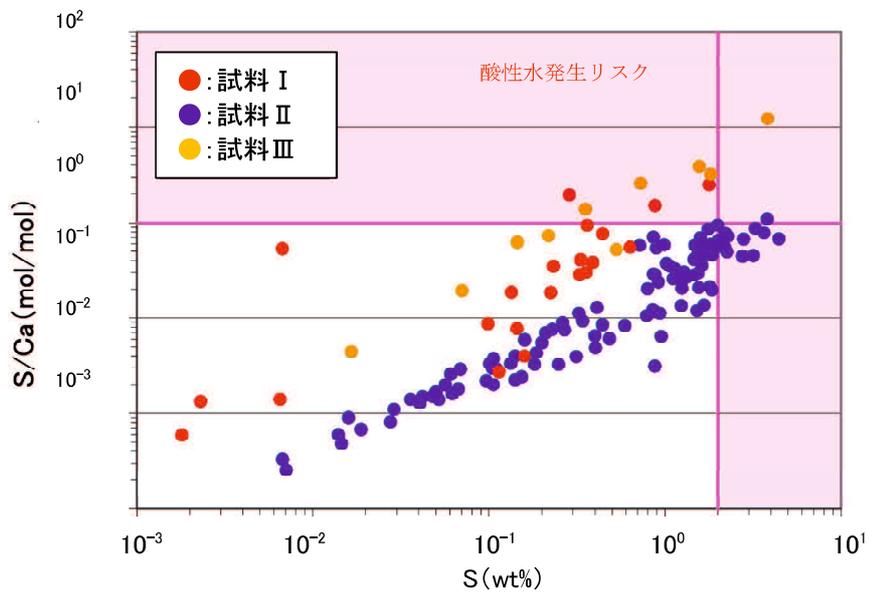


図3.3-10 試料 I ~ IIIの硫黄含有量と S/Ca モル比関係図<sup>4)</sup>

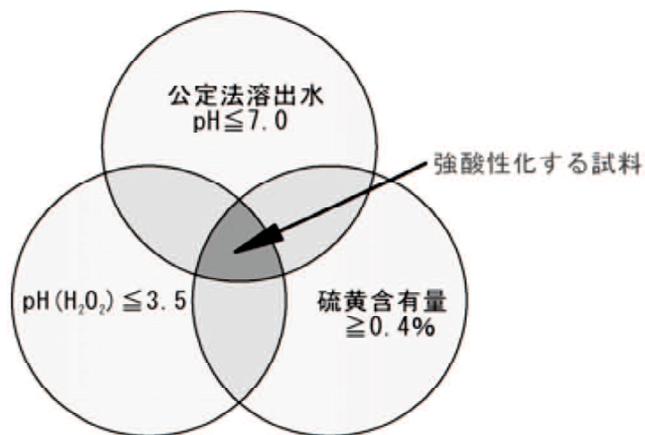


図3.3-11 溶出水が強酸性化する岩石ずりの判定条件<sup>1)、6)</sup>

(2) 試料 I における酸性化と重金属等の溶出リスクの把握

試料 I は溶出量試験の結果、鉛、砒素においてそれぞれ 1 試料が基準値をわずかに超過した (鉛 : 0.015mg/L ; 砒素 : 0.011mg/L)。また、S/Ca モル比で 1.0 を超過するものが 3 試料で認められる (図 3.3-3、図 3.3-9) ことから、酸性化に伴う重金属等の溶出リスクを検証した。

試料 I について、酸性化可能性試験と同じ要領で作成した検液 (過酸化水素による溶出) について、溶出量試験を実施したところ、新たに 5 試料 (溶出量試験の 1 試料を含む、計 6 試料) で鉛の溶出が確認された (図 3.3-12)。

試料 I は砂質片麻岩及び泥質片麻岩で構成されることから、同じ堆積岩系のデータ<sup>4)</sup>と比較した。その結果、試料 I の硫黄含有量と pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の関係は、堆積岩系の硫黄含有量と 56 日後の pH(H<sub>2</sub>O) の関係と非常によく似た傾向が示された (図 3.3-13、図 3.3-14)。このことから、今後、長期的に酸化が進むことで、酸性化に伴い鉛の溶出が促進される可能性を示す。

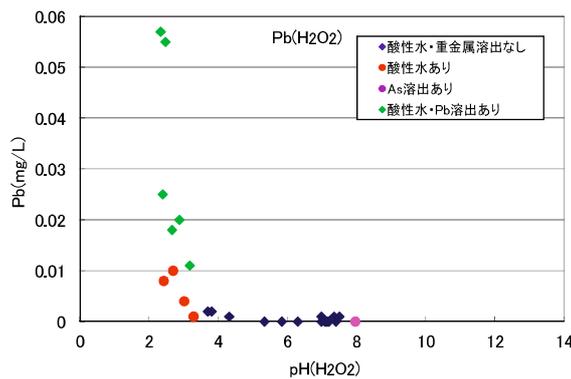


図 3.3-12 試料 I の過酸化水素による Pb 溶出試験と pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

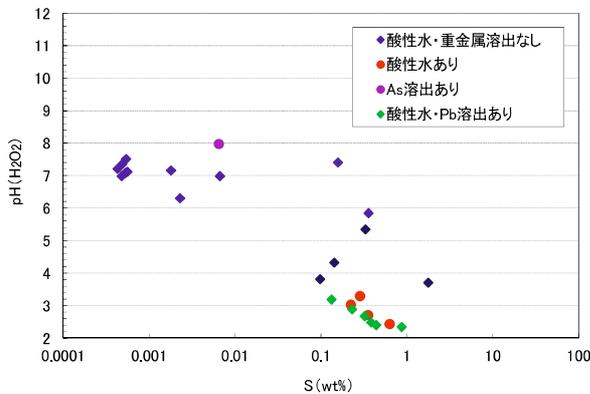


図 3.3-13 試料 I の硫黄含有量と pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

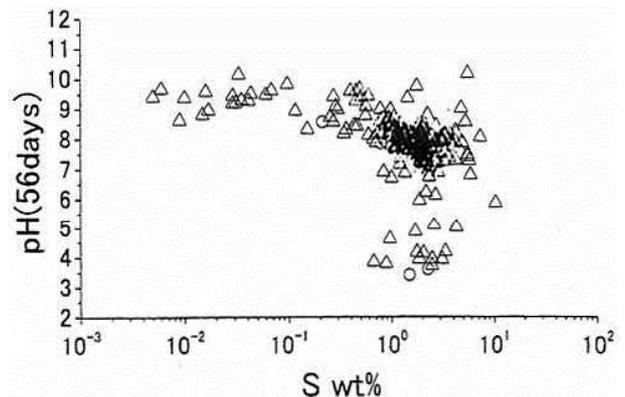


図 3.3-14 泥岩の全岩化学組成と pH(56days) の関係<sup>4)</sup>

### 3.3.6 酸性水発生リスクの長期的な評価

#### (1) 試料Ⅲにおける検証の目的

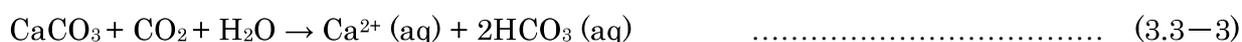
試料Ⅲは、溶出量試験の結果、第二種特定有害物質について基準値を超過しなかった。しかし、試料Ⅲはチャートであり、硫化鉱物と方解石の共存する試料Ⅱのように、原位置の発生土砂内で緩衝鉱物による中和現象<sup>9)</sup>が生じる可能性が少ない。このことから、酸性水発生リスクについて、実際に試料を長期間水に曝露し続けた際の長期的モニタリング結果、さらにその結果を基にした熱力学解析での検討結果を述べる。

#### (2) 試料Ⅲにおける地質概要の詳細

試料Ⅲは、トンネル工事で発生する掘削ズリで美濃帯に属する地域で得た試料である。トンネル内で連続試料として得たチャートの特徴は、灰色、灰白、暗灰、褐灰、暗褐、赤褐色といった色調の変化が認められる。また、暗灰色チャートから黒色の珪質泥岩への漸移が確認された（図 3.3-15）。酸性水発生の原因となる黄鉄鉱は、珪質泥岩中及びチャート中の泥岩の薄層（レンズ状、細脈状）部分で特徴的に産するなど、暗灰色など黒色が強いチャートに含まれる傾向が見られた。なお、灰白色チャートは風化チャートであり、岩石表面に溶脱痕が認められることから、溶脱が原因で黄鉄鉱が認められなかったと考えられる。

コア試料の分析の結果、砒素、セレン、ふっ素は溶出したが、その量は基準値を超過しなかった。一方で、酸性化可能性試験による pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の結果が酸性化の目安値 (pH 3.5)<sup>1),2),4)~7)</sup>より、低い値を示すものが多かった。岩石の色調と酸性化可能性試験の結果は、非常に調和的であり、黒色（還元色）が強いほど、酸性水発生リスクが高い結果を示した（図 3.3-15）。

前述の通り、試料Ⅱのように海成堆積物の場合、酸性水発生リスクの要因である黄鉄鉱を含んでも、ある程度のカルシウム成分が含まれることによる緩衝作用が期待される。上述の通り、当該地では、チャート主体の海成堆積物であり、海洋底での堆積時に炭酸塩補償深度 (CCD) よりも深海での堆積環境であったと考えられる（式3.3-1）。



CCD以深の海中においては、上記式(3.3-3)の右側への反応が進み、炭酸カルシウムが海中へ溶解し、炭酸塩堆積物が形成されなくなる。美濃帯の地質特性として堆積物自体にカルシウム成分が乏しいため、酸性水発生リスクが高くなったと考えられる。

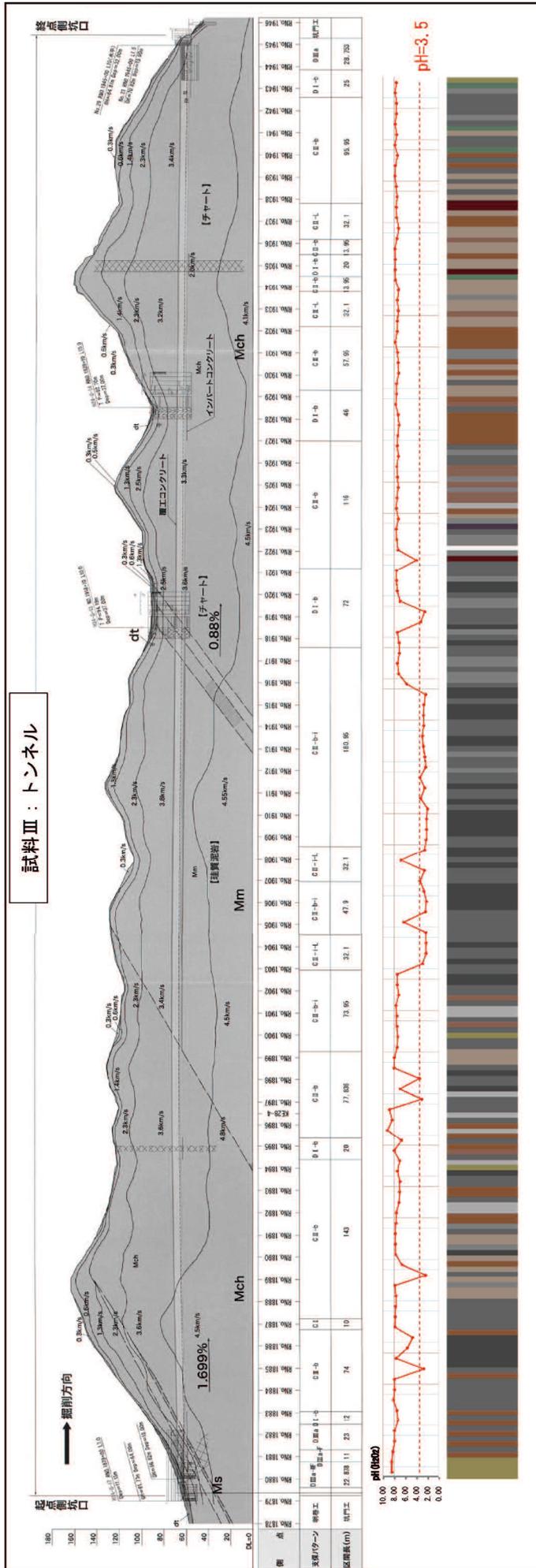


図 3.3-15 トンネル全区間の地質・酸性化可能性試験・色調変化

地質時代	地層名	記号	記事
沖積層	盛土・埋土層	B	田の耕作土、造成による盛土および谷底低地に分布する表土で、シルトおよび粘度混じりの砂礫が主なものになります。
	崖錐堆積物	dt	山地性丘陵地の谷部の表層に分布し、砂礫および礫混じり粘土から構成されています。
美濃帯	砂岩	Ms	中〜細粒砂岩から構成されます。この付近では少ない分布です。
	珪質泥岩	Mm	珪質な泥岩を主体とし、砂岩やチャートの一部を含んでいます。風化が進んで比較的砕けやすい岩です。
	チャート	Mch	この地域の基盤をなす岩盤で概ねこの地域全般で確認されています。層状チャートを主体とし、一部塊状のものもあります。比較的硬い岩です。

### (3) 試料Ⅲにおける長期モニタリングの手順

試料Ⅲの長期的な酸性水リスク評価のため、実現象再現溶出試験<sup>1),2)</sup>としてタンクリーチング試験<sup>1),2)</sup>を実施した(図3.3-16)。

#### 1) 試験方法

2 mm の粉碎試料 400g を pH5.8~6.3 に調整した蒸留水を溶媒として、固液比 1:10 で 20°C の恒温槽内に静置し、所定の日数経過後、溶媒水を分析する。

#### 2) 目的・想定条件

試料を溶媒中に長期間静置することから、地下水中の掘削ずりの長期溶出傾向を把握する試験として準用される。



図 3.3-16 トンネル発生土の長期モニタリング試験(タンクリーチング試験)

表 3.3-1 試料Ⅲの全含有量試験結果

主成分元素		微量元素	
	(wt.%)	(mg/kg: ppm)	
SiO <sub>2</sub>	65.71	S	16400
TiO <sub>2</sub>	0.74	As	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.35	Pb	20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.04	Cd	4.0
MnO	0.10	Hg	<0.2
MgO	2.60	Se	1.1
CaO	1.35	Zn	250
Na <sub>2</sub> O	1.49	Cu	160
K <sub>2</sub> O	1.52	Ba	480
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	Cr	60
LOI	2.91	Ni	52
Total	99.97	S/Ca	2.12

#### 3) 測定項目

測定項目は、①試料Ⅲの全含有量試験、②タンクリーチング試験で得られた時間ごとの溶出水について、水温、溶出水の pH、電気伝導率 (EC : mS/m)、溶存イオン濃度 (Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : mg/L)、酸化還元電位 (ORP : mV) を測定した(図 3.3-16)。全含有量の試験結果を表 3.3-1 に示す。なお、全含有量(表 3.3-1)は、熱力学解析の入力値として使用した。

#### 4) 試験日数

0日、7日、28日、50日、100日、200日、300日、400日、500日、600日、700日の計11回計測を行った。

#### (4) 試料Ⅲにおける長期モニタリング結果

タンクリーチング試験は、飽和状態における水-岩石反応の経時変化を把握する試験法として位置づけられる。ただし、繰り返し溶出試験と違い、溶出するイオンが溶出水中に蓄積していくことには留意する必要がある。

pHは、0日から100日間で上昇し、その後、徐々に減少する傾向が認められる(図3.3-17)。イオンの総量であるECは時間経過に伴い、徐々に増加する(図3.3-17)。溶存イオン濃度である $\text{SO}_4^{2-}$ (酸性要因)、 $\text{Ca}^{2+}$ (アルカリ要因)が時間経過に伴い増加し、EC(イオンの総量)と対応している(図3.3-17)。繰り返し溶出試験とは違い、溶出するイオンが溶出水中に蓄積するため、各イオンの溶出量の積分値としてpH、ECが示される。

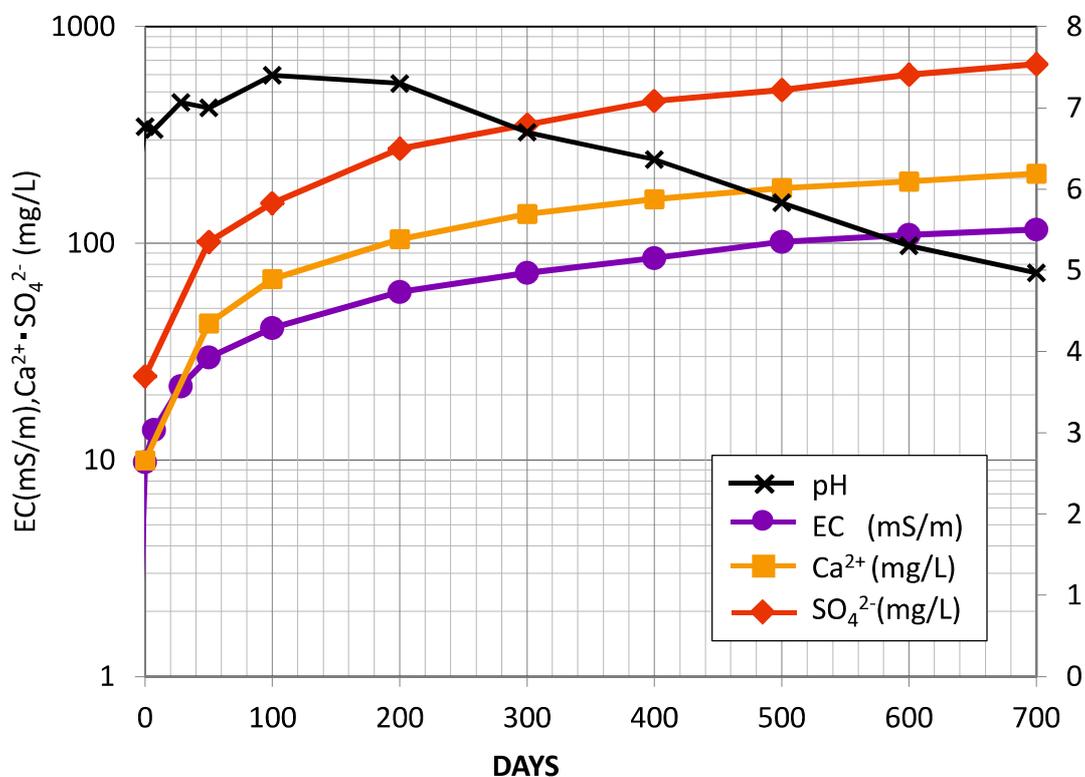


図3.3-17 タンクリーチング試験結果 (pH、EC、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )

### (5) 試料Ⅲにおける熱力学解析

長期モニタリング結果について熱力学解析プログラム (PHREEQC) <sup>10)</sup>を用いて、鉱物 (黄鉄鉱) の溶解による酸性化メカニズムの現象をモデル化し、時間的变化との対応関係について検証した。

発生源は、試料Ⅲの試料を建設発生土とし、タンクリーチング試験の結果を再現するため、2 mm の調整試料 400 g を 5L のタンク (溶媒 4L) の飽和条件下で設定して計算した。

解析に用いた表 3.3-1 に示す試料Ⅲの全含有量の値からノルム計算を用いた手法 (2.3.4 項) により理想鉱物量を算出した。また、顕微鏡観察結果から、各鉱物の粒径を、斜長石 300 μm、方解石 100 μm とし、黄鉄鉱の粒度は 10 μm を用いた。また、Geotite と Gibbsite への各イオンの吸着の反応式と平衡定数は PHREEQC に付属する熱力学データベース (wateq4f) <sup>29)</sup> を用いた。

タンク内での溶出現象は速度則を用い、KINETICS キーワードで設定した。この計算で必要となるそれぞれの鉱物の反応速度式は、珪酸塩鉱物についての各係数は表 2.3-6 の係数を用いて設定し、既存データの少ない炭酸塩鉱物は全て方解石と同じ式とした。また硫化鉱物については全て黄鉄鉱と同じ反応速度式とした。これらの反応速度式を RATES キーワードで設定した。吸着現象として表面錯体形成を SURFACE キーワードにパラメータを入力し、沈殿現象の鉱物相については EQUILIBRIUM\_PHASES キーワードで設定した。反応における溶媒は、実験に使用したイオン交換水 (通常 pH5.8~6.3) の実測値を用いた。解析結果を図 3.3-18 に示す。

pH値は、試験開始直後から一旦pH値が上昇し、その後はpH値の低下傾向が得られた。この傾向は、700日までの実施したタンクリーチング試験との結果と非常に調和的である。また、Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の経時変化もタンクリーチング試験との結果と非常に調和的である。これは、長期モニタリングによるpHの低下が、黄鉄鉱の溶解であることを証明する。

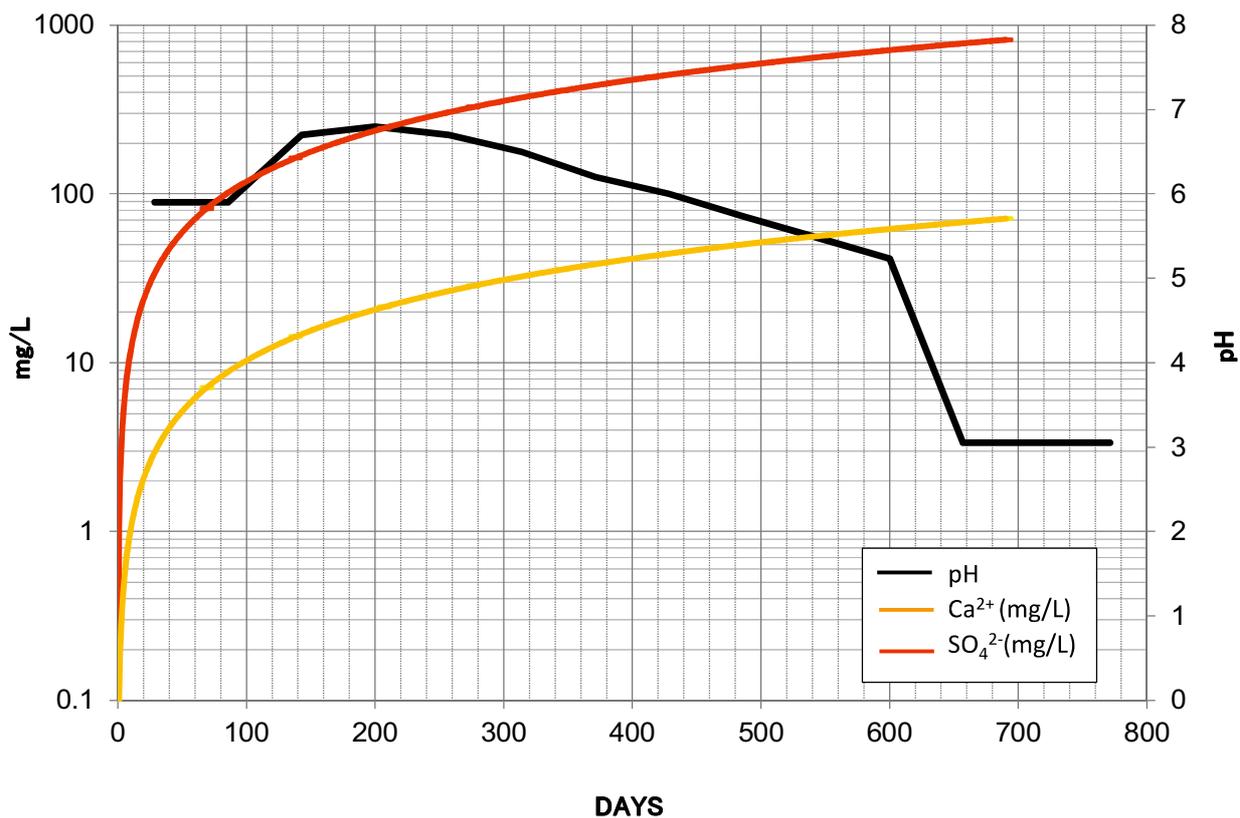


図3.3-21 熱力学解析結果 (pH, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

### 3.3.7 酸性水発生リスクの評価結果

本節では、黄鉄鉱含有土砂の酸性水発生リスクについて、酸性化可能性試験等の判定試験<sup>1),2)</sup>と、実際に試料をタンクリーチングにより長期間水に曝露し続けた際の長期的モニタリング試験、さらにその結果を基にした熱力学解析を行った。酸性可能性試験で予想された緩衝作用の効果の乏しいチャート主体の試料では、長期的モニタリングの結果、時間経過と共に酸性化が確認された。全含有量試験結果を基に熱力学解析プログラム (PHREEQC)<sup>10)</sup>による検討の結果、時間経過と共に酸性化する傾向を再現することができ、鉱物の溶解現象と鉱物への元素の吸着現象を直接にモデル化することにより、酸性水の溶出を長期予測できる方法確立した。

## 引用文献

- 1) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会（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）、90p.
- 2) 嘉門雅史・勝見武・（独）土木研究所・（一財）土木研究センター地盤汚染対応技術検討委員会（2015）：建設工事で発生する自然由来重金属等含有土対応ハンドブック、101p.
- 3) 小嶋 智・田中姿郎（2006）：美濃帯、日本地質学会編 日本地方地質誌4「中部地方」、(株)朝倉書店、pp.214～229
- 4) 服部修一、太田岳洋、木谷日出男（2003）：酸性水発生に関わる掘削残土の応用地質学的検討—鉾山に近接して施工される八甲田トンネルにおける岩石特性評価法、応用地質、第43巻第6号、pp359-371
- 5) 太田岳洋、木谷日出男、服部修一（2004）：掘削残土からの酸性水溶出に関する岩石特性評価、鉄道総研報告、vol.18、No.9、pp.59-64
- 6) 田本修一、岡崎健治、阿南修司、伊東佳彦（2009）：酸性化した溶出水による岩石ずりの重金属類溶出量評価に関する考察、第8回環境地盤工学シンポジウム発表論文集、pp203-208.
- 7) 品川俊介、安元和己、阿南修司、佐々木靖人(2012)：岩石からの重金属等の長期溶出特性評価、第47回地盤工学研究発表会講演論文集、pp.1859-1860.
- 8) 環境省（2012）：土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン（改訂第2版）、516p.
- 9) 五十嵐敏文（2006）：緩衝鉱物による黄鉄鉱起因酸性水の中和現象、地質と調査、No.2006/2、pp20-24.
- 10) Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J（2013）：Description of Input and Examples for PHREEQC version3 - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497p.

## 第4章. 自然由来重金属等の流れ場における土壌・地下水汚染の検討

### 4.1 目的

第4章では、第3章で検討してきた自然由来重金属等のうち、土壌汚染対策法の溶出量の基準値の超過が多数確認されている砒素、酸性水<sup>1)</sup>について、実際の建設現場等で発生した自然由来重金属等含有土を用いて、水-岩石反応に基づいた砒素の溶出機構を土質毎に明らかにすることを目的に検討を行った。本章では、砒素が硫砒鉄鉱や黄鉄鉱といった嫌気性環境で安定に存在する硫化鉱物等に主に含有され<sup>2)~10)</sup>、これらの鉱物が酸化環境下で溶解が生じるなど、発生土の酸化還元状況の変化により砒素が溶出する現象を定量的に検討することにある。具体的には、岩石・土壌中の構成鉱物と水との化学的相互作用に着目し、固液比一定の条件下で、溶出時間に応じた砒素の溶出機構の変化を検討した。また、建設工事により掘削され、一度酸化環境下にさらされ、その後埋め土・盛土等の地下の還元環境下におかれる条件、かつ地下水が存在するような流れ場の条件を想定した水-岩石反応を模擬したステップバッチ試験と土槽実験を行い、発生源である土捨場からの酸性水や砒素の溶出機構と岩石・土壌から発生した砒素を含む浸出水と酸性水が自然地盤に浸透し移流・分散するメカニズムについて検討した。

### 4.2 実験に用いた自然由来の砒素を含有する岩石・土壌

#### 4.2.1 試料の選定

水-岩石反応における溶出から拡散に至る機構は、岩石・土試料における重金属等の存在形態や、短期的、中期的、長期的な重金属等の溶出量、地下水等を媒介とした重金属等の移流・分散、及び重金属等の吸着などの複合的な現象の積分値である。広いpH領域での水-岩石反応と溶出機構を、pH-Eh図等で重金属等の存在形態に基づき検討するために、自然由来の砒素を含有する岩石・土壌を実験試料に用いて、6時間振とうで作成した溶出検液のpHが、それぞれ酸性、中性、アルカリ性の各pH領域の実験試料を各1試料ずつ用意した。

#### 4.2.2 試料の特徴

##### (1) 試料A

試料Aは、後期白亜紀の四万十帯の付加体堆積物で、砒素の溶出量が土壤環境基準値を超過する頁岩の試料である。試料採取地付近の地質構造は、付加体堆積物の特徴であるメラングジュの発達と、硬質の砂岩と頁岩の互層がみられる。頁岩には細かな割れ目が発達し、その割れ目を方解石が充填する。実験に使用した頁岩試料は、オールコアボーリングで採取した。暗灰～暗黒色を呈し、岩級区分は C<sub>L</sub>～D 級で層理面にそって弱風化し、原岩組織を残してわずかに脱色する程度の変質が確認され、脱色部を取り除いた暗黒色の酸化していないコア試料を用いた。コアで採取した岩石試料は表面を風乾したのち、実験までの間真空パック詰めをして保管した。

## (2) 試料B

試料Bは、硫黄・硫化鉄鉱床からなる休廃止鉱山が上流部に位置する湖成堆積物の粘土～シルトの土壤試料である。湖成堆積物は黄褐色を呈し、鉱山廃水処理に伴う中和生成物を一部混入する。堆積物の上部は粒度の粗い砂層により厚く覆われている。試験に用いた湖成堆積物は乱れの少ない試料として採取後、濃褐色を呈する還元状態のまま窒素ガスで封入して窒素雰囲気下で保管した。

## (3) 試料C

試料Cは、新生代第四紀更新世の海成堆積物の土試料である。試料採取地域の地質は、下位から中礫を主体とする礫層、礫混じり砂層、シルト～砂質シルト層、粗礫層、腐植質土層を挟在するシルト～砂質シルト層からなる。使用した海成堆積物は、暗灰～青灰色を呈する還元状態のシルトで、試料採取後は空気を抜いた密閉状態で保管した。

## 4.3 試験方法

試験方法について、以下に示す。なお、試験方法の詳細は、第2.2節 第2.2.2項に示す。

### (1) 試料の調整

試料Aは、岩石のため、粉砕した試料を2 mmの篩を通過したものを実験に供した。

試料B、試料Cについては、分析直前に風乾後、乳鉢で調整し、2 mmの篩を通過したものを実験に供した。

### (2) X線回折試験

X線回折試験の詳細は、第2.2節 第2.2.2項の通りである。

### (3) 全含有量試験（全岩分析）

全含有量試験は、蛍光X線分析（XRF）により試料中の主成分元素、微量元素（重金属類）の全含有量を測定した。エネルギー分散型蛍光X線分析法は、JIS K 0470<sup>11)</sup> に準拠した。

### (4) 水溶出及び酸抽出試験方法

土壌からの砒素の水溶出量や酸抽出量を求める方法は、それぞれ土壌溶出量試験（環境省告示18号試験）<sup>12)</sup>、土壌含有量試験（環境省告示19号試験）<sup>12)</sup> の手順を基本とし、水－岩石反応の時間変化を検討するため、振とう時間を15分、30分、1時間、2時間、3時間、及び通常の公定法の振とう時間である6時間後として経時的に検液中の砒素濃度を測定した。また比較のために、1分（手振とう）<sup>13)、14)</sup>、10分（超音波振とう）<sup>13)、14)</sup>もあわせて実施した。なお、振とう時間が6時間以外のものもあり、また試料Aに関しては岩盤の粉砕試料であるため、正確には土壌溶出量試験（環境省告示18号試験）<sup>12)</sup> 等に類似した短期溶出試験<sup>15)</sup>であることから、以下では単に“溶出量試験”と称する。

1分の手振とうによる抽出は、試料5gに対しイオン交換水50 mLを100 mLポリエチレン容器に入れて1分間手振りして5分静置後、上澄みを0.45 µm GD/X シリンジフィルターを用いた加圧ろ過により検液とした。手振り後、遠心せず静置のみで上澄みをろ過するので溶液に若干濁質が含まれる。10分内の超音波抽出は、試料10gに対しイオン交換水100 mLを250 mLポリエチレン容器に入れ、28 kHz超音波で10分間印加し、遠心分離器で10分間回転後、0.45 µmメンブレンフィルターで吸引ろ過したものを検液とした。15分以上の振とうは、試料1に対しイオン交換水10倍で横振とうを行い、遠心分離10分後、0.45 µmメンブレンフィルターで吸引ろ過したものを検液とした。

### (5) 溶液中の重金属分析方法

溶液中の重金属分析には、第2.2節第2.2.2項で示したストリッピング・ボルタンメトリー分析法（SV法）を用いた<sup>16)</sup>。分析精度については、ICP質量分析計等の結果との相関性も確認されている<sup>14)</sup>。

### (6) 溶出量試験の検液及び水質のpH、EC、ORPの分析方法

溶出量試験の検液及び水質のpH、電気伝導率（EC）及びORP（Eh）を測定した。なお、ORPの測定は換算式で補正した<sup>17)</sup>。詳細は、第2.2.2項に記述した。

#### 4.4 各種試験結果

##### 4.4.1 X線回折分析結果

X線回折分析による測定結果を表4-1、図4-1に示す。

試料Aは、主に石英、斜長石からなり、少量の黄鉄鉱、方解石、雲母類及び緑泥石を含む。

試料Bは、主として石英、クリストバライト、トリディマイトからなり、少量の斜長石を含む。

また中和生成物として石膏（Gypsum:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）が確認される。また、後背地の休廃止鉱山に伴う酸性変質帯に特徴的な明礬石（Alunite:  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ）<sup>18)</sup>も認められる。

試料Cは、石英を主とし、斜長石、クリストバライト、トリディマイトと、少量の雲母類、緑泥石及びハロイサイトを含む。

表4-1 X線回折結果一覧表

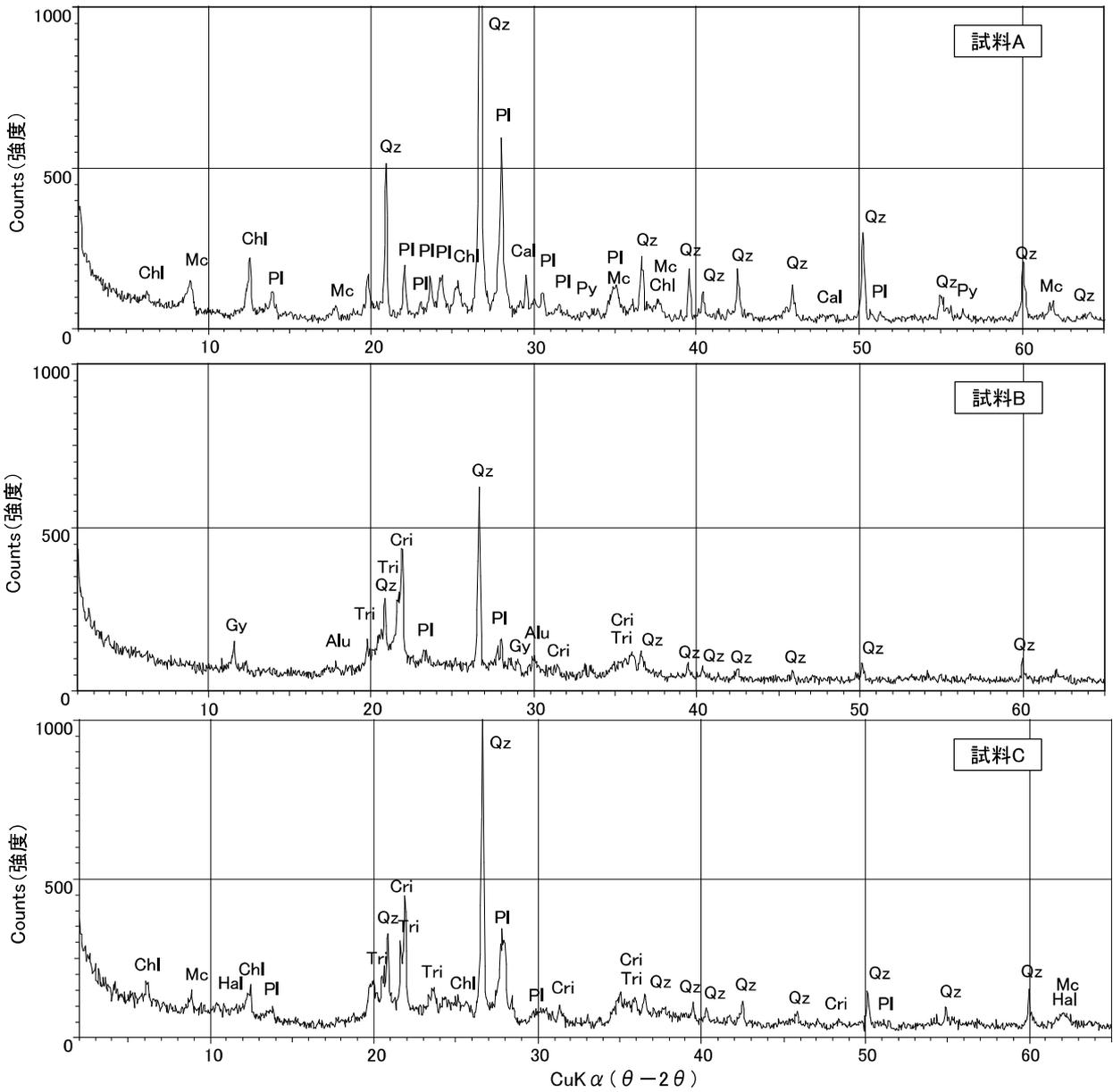
試料名	単位	Qz	Pl	Cri	Tri	Gy	Alu	Py	Cal	Mc	Chl	Hal
試料A	目安量比	◎	○					-	+	+	+	
	I (counts)	1462	319					12	68	56	102	
	QI	9.7	2.1					0.1	0.4	0.4	0.7	
試料B	目安量比	△	+	△	△	+	-					
	I (counts)	377	62	243	124	54	35					
	QI	2.5	0.4	1.6	0.8	0.4	0.2					
試料C	目安量比	◎	△	△	△					+	+	+
	I (counts)	727	169	240	128					39	58	41
	QI	4.8	1.1	1.6	0.8					0.3	0.4	0.3

(◎:極多量 ○:多量 △:中量 +:少量 -:微量)

I (counts) : 最強ピークカウント数

含有量は石英指数(QI)で表記 (標準試料石英の最強ピークカウント数=15112counts)

Qz: 石英, Pl: 斜長石, Cri: クリストバライト, Tri: トリディマイト, Gy: 石膏,  
Alu: アルレーナイト, Py: 黄鉄鉱, Cal: 方解石, Mc: 雲母類, Chl: 緑泥石, Hal: ハロイサイト



Qz: 石英, Pl: 斜長石, Cri: クリソバライト, Tri: トリディマイト, Gy: 石膏,  
 Alu: アルーナイト, Py: 黄鉄鉱, Cal: 方解石, Mc: 雲母類, Chl: 緑泥石, Hal: ハロイサイト

図 4-1 実験試料の X 線回折結果

#### 4.4.2 溶出量試験・酸抽出試験結果

溶出量試験・酸抽出試験の結果を表4-2に示す。

表4-2 試験結果一覧表

	抽出方法	時間 (min)	As(SV)			As(XRF)	pH	Eh (V)	EC (mS/m)	°C
			溶出量 (mg/L)	溶出率 (%)	酸抽出 (mg/kg)	全含有量 (mg/kg)				
試料A	1分(手振とう)	1	0.004	32.1		14	9.4	0.455	8.81	23.0
	超音波(28 kHz)	10	0.003	24.2			10.7	0.384	8.60	21.4
	振とう	15	0.004	34.2			9.6	0.412	12.2	21.7
		30	0.004	36.2			9.6	0.471	11.0	21.8
		60	0.006	50.5			9.8	0.441	11.0	23.7
		120	0.009	70.9	2.5		9.7	0.451	11.2	21.8
		180	0.008	67.6			9.6	0.458	11.4	22.4
		360	0.012	100.0			9.6	0.426	12.3	23.0
		試料B	1分(手振とう)	1	0.019		135.8		740	3.2
超音波(28 kHz)	10	0.005	36.0		3.1	0.707	145	20.3		
振とう	15	0.006	42.8		3.3	0.715	405	18.9		
	30	0.009	59.8		3.3	0.728	395	19.2		
	60	0.008	57.8		3.2	0.734	437	19.0		
	120	0.013	90.9	108	3.1	0.743	416	19.1		
	180	0.014	94.3		3.1	0.744	425	20.3		
	360	0.014	100.0		3.1	0.722	439	19.0		
	試料C	1分(手振とう)	1	0.017	604.1		13	7.1		0.611
超音波(28 kHz)		10	0.003	99.2		6.7		0.614	11.3	20.7
振とう		15	0.003	115.5		7.1		0.338	15.6	18.7
		30	0.003	122.9		7.1		0.488	11.1	18.9
		60	0.004	146.5		7.0		0.518	11.8	18.8
		120	0.005	171.7	3.3	7.1		0.566	11.9	18.9
		180	0.003	121.8		6.1		0.576	12.0	19.9
		360	0.003	100.0		7.1		0.568	13.6	18.7

##### (1) 試料A

試料Aの6時間振とうでの溶出量試験の砒素溶出量の値は、0.012 mg/Lであった。6時間振とうの値を基にそれぞれの振とう時間による溶出量値を割った値を溶出率（6時間振とうの溶出量に対する各溶出時間での溶出量の比）として評価すると、溶出時間に応じてほぼ単調に溶出率が増加する傾向が見られる（図4-2）。試料Aの全含有量値に対する溶出量は、 $1/10^4 \sim 1/10^3$  L/kgを示す（表4-2、図4-3）。酸抽出による砒素溶出量は2.5 mg/kgであり、砒素の全含有量は14 mg/kgであった（表4-2）。

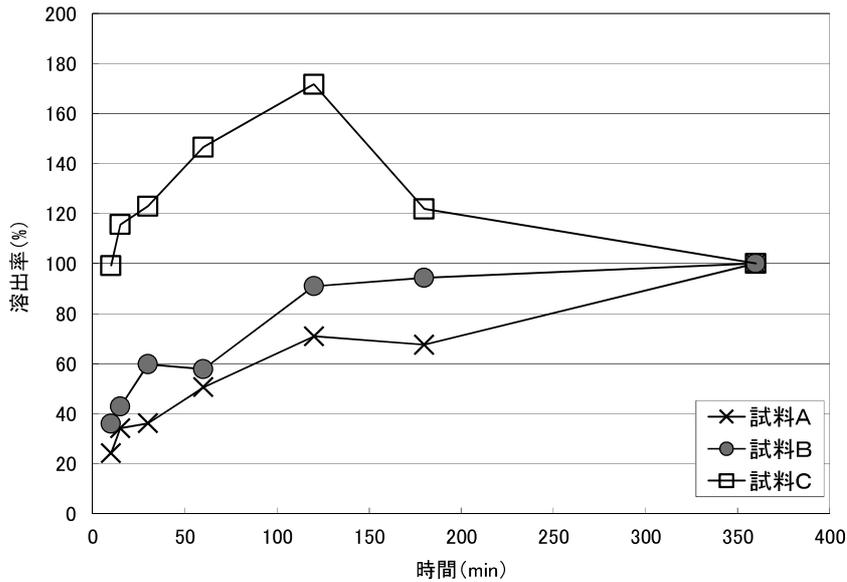


図4-2 各試料の溶出時間と溶出率の関係

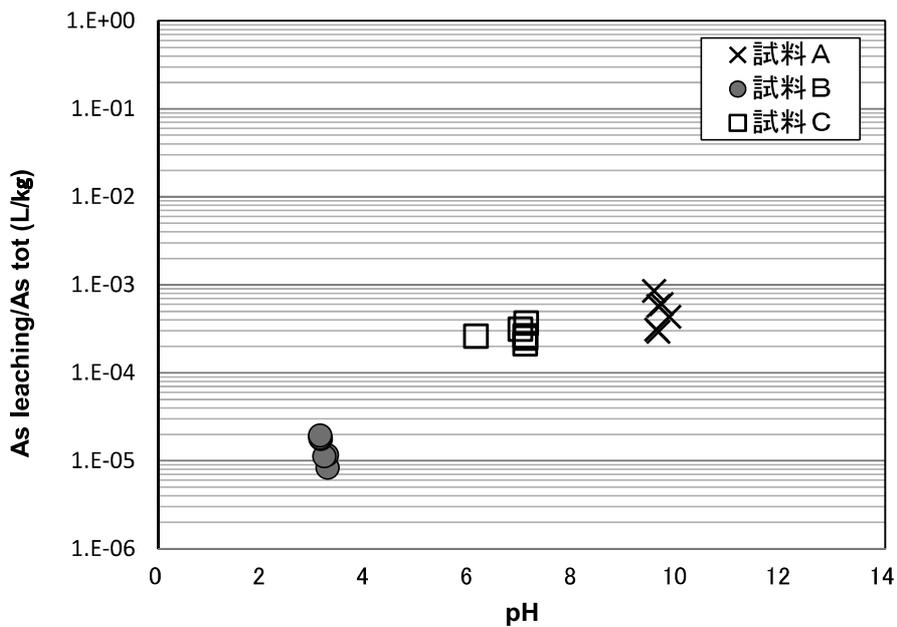


図4-3 砒素全含有量に対する砒素溶出量

溶出量試験の検液でそれぞれ測定したpHは 9.4~10.7 の範囲であり弱アルカリ性を示す。溶出量試験の検液の酸化還元電位 (Eh) は、0.384~0.471 Vの比較的狭い範囲内に分布する。

## (2) 試料B

試料Bの溶出試験6時間振とう後の砒素溶出量は0.014 mg/Lであった。試料Bの経時変化は、振とう時間120分経過以降は、6時間振とうの溶出量の90%以上の値を示す(図4-2)。酸抽出試験

での砒素溶出量は108 mg/kgで、また砒素の全含有量は740 mg/kgと非常に高い値を示した。試料Bの全含有量値に対する溶出量は、 $1/10^5$  L/kgを示す（表4-2、図4-3）。溶出量試験の検液でそれぞれ測定したpHは 3.1～3.3 の酸性を示す。溶出量試験の検液のORP (Eh) は、0.691～0.743 Vである。

### (3) 試料C

試料Cの溶出量試験での6 時間振とう後の砒素溶出量は0.003 mg/Lであった。試料Cの経時変化は、振とう時間120 分経過時に溶出率が最大となり、以降は減衰する（図4-2）。酸抽出試験での砒素溶出量は3.3 mg/kgと低く、砒素の全含有量は13 mg/kgであった。試料Cの全含有量値に対する溶出量は $1/10^4$  L/kgであり、試料Aと同程度を示す（表4-2、図4-3）。

溶出量試験における試料B、Cの1 分（手振とう）の結果は、6 時間振とうより大きく1.3～6 倍の値（試料B：0.019 mg/L、試料C：0.017 mg/L）を示す。これは、試料B、Cの試料が土試料であり、静置のみで、かつ上澄みのろ過の影響で濁質分が含まれることによると思われる。

## 4.5 固液比一定下での自然由来の砒素含有試料の砒素の溶出機構

各振とう時間ごとの溶出量試験時の検液で測定したpH、酸化還元電位（Eh）及び砒素溶出量の結果を基に、実験に用いた自然由来の砒素含有試料における砒素の溶出機構を推定する。

図4-4は砒素、鉄、硫黄、酸素、水素の各化学種が $10^{-6}$  mol/Lの活動度において、pH、酸化還元電位（Eh）条件で熱力学的に安定に存在する鉱物を計算して作成されたpH-Eh図<sup>19)</sup>である。pH-Eh図<sup>19)</sup>は、横軸にpHを縦軸に酸化還元電位（Eh）をとり、地下水中の水-岩石反応を扱う際に、固相種と溶存種の相平衡の変化として溶出機構をとらえるための最も基本的な情報となる。図上に今回実験に用いた3試料の試験結果を示し、実際の鉱物組合せ及び溶出水の化学組成から、水-岩石反応における重金属等の存在形態や、短～長期的な重金属等の溶出量と固相種と溶存種の相平衡の変化に基づき砒素の溶出機構を推定する。

### (1) 試料A

試料Aの溶出水は、pH-Eh図<sup>19)</sup>では、酸化環境下で赤鉄鉱（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）と砒酸（ $\text{HAsO}_4^{2-}$ ）が安定に存在する領域に位置する（図4-4）。岩石試料である試料Aの鉱物組合せは、粉末試料のX線回折分析の結果（表4-1）から石英+斜長石+雲母類+緑泥石と、黄鉄鉱（ $\text{FeS}_2$ ）と方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）である。方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）の25℃における溶解度積（ $K_{\text{sp}} = 3.6 \times 10^{-9}$ ）から溶解度は小さいことから、試料Aは、方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）がわずかに溶解することにより、式（4-1）の通り電離する。



$\text{CO}_3^{2-}$ が加水分解により検液が弱アルカリ性になる（式4-2）。



溶出液のpHは9.4～10.7の弱アルカリ性を示し（表4-2）、このことは上式から $\text{CO}_3^{2-}$ が70%程度加水分解されることによる緩衝効果で説明できる。

次に、この鉱物組合せの場合、砒素は黄鉄鉱中の硫黄（S）の一部を置換して、微量に含まれている（硫砒鉄鉱： $\text{FeAsS}$ ）と考えられる<sup>3)</sup>。溶液がアルカリ性の場合、硫砒鉄鉱（ $\text{FeAsS}$ ）は酸化により、水酸化鉄（針鉄鉱： $\text{FeOOH}$ ）と亜砒酸（ $\text{H}_2\text{AsO}_3$ ）と硫酸（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）へ分解する反応が報

告されている (式 4-3) <sup>20)~22)</sup>。亜砷酸 ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) から、砷酸 ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) が形成される (式 4-4)。

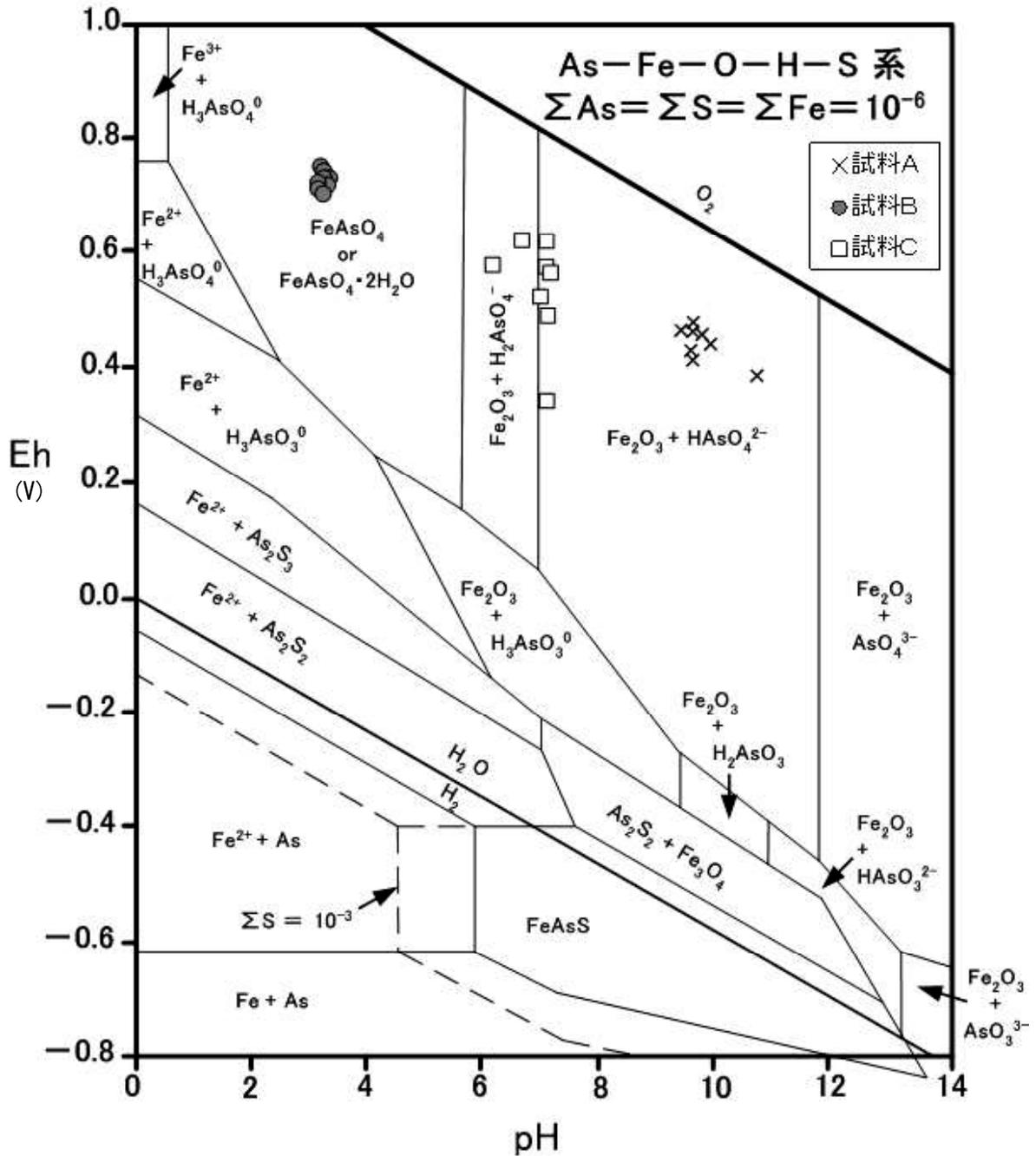
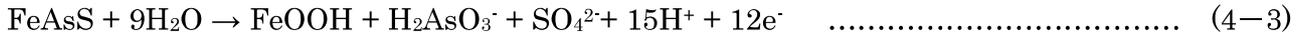


図4-4 各種溶出量試験結果のAs-Fe-O-H-S系・pH-Eh図<sup>19)</sup>

前述の通り、試料Aの溶出水はpH-Eh図<sup>19)</sup>では、酸化環境下で赤鉄鉱( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )と砒酸( $\text{HAsO}_4^{2-}$ )が安定に存在する領域に位置し(図4-4)、鉱物の安定性からはFe系の非晶質物質<sup>2)</sup>などが生じていると考えられ、振とう時間に応じて砒素溶出量の濃度が高くなること(図4-2)も、上記反応による溶出機構を支持する。

## (2) 試料B

試料Bの溶出水は、pHが3.1~3.3と酸性を示し、Ehが+0.691~0.743 Vと高い酸化還元電位を示す。pH-Eh図<sup>19)</sup>ではスコロド石( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )の安定領域に位置する(図4-4)。試料Bの鉱物組合せは、X線回折分析の結果から石英+斜長石を主とし、硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ )を主成分とする石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )や明礬石( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )を含む(図4-1、表4-1)。硫黄は、この石膏と明礬石に固定されていたが、これら鉱物の溶解により溶出検液が硫酸( $\text{SO}_4^{2-}$ )を示すと考えられる。

本試料は湖成堆積物であり、pH-Eh図<sup>19)</sup>からもスコロド石様非晶質相( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )として砒素が存在すると考えられる<sup>3)</sup>。スコロド石様非晶質相( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )の溶解度は結晶度の高いものと比べ、2桁以上高いとされる<sup>3),23)</sup>。試料Bの砒素溶出量が経時変化に応じて増加する(図4-2)傾向は、スコロド石様非晶質相( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )の溶解で説明できる。

## (3) 試料C

試料Cの溶出水はpHが中性付近を示し、Ehが+0.3~0.65 Vと他の2試料よりEhの幅が大きい。pH-Eh図<sup>19)</sup>では亜砒酸( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ )~砒酸( $\text{HAsO}_4^{2-}$ )の領域にあたる(図4-4)。この領域の海成堆積物の試料では、鉄酸化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )が含まれていることが予想される<sup>3)</sup>。但し、試料Cは比較的新しい時代の堆積物であるので続成作用が進んでおらず、水酸化鉄( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )のコロイド状態で存在すると考えられる<sup>2)</sup>。水酸化鉄コロイドは、酸化環境下で水質が中性から弱アルカリ側に変化することで水酸化鉄の表面電荷が負側に変化し、砒素の脱着が行われる。また水が還元的になることで、水酸化鉄コロイドが2価鉄イオンに還元されて溶解することが考えられる<sup>3)</sup>。またX線回折分析の結果、粘土鉱物の一種であるハロイサイト( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )が含まれる(図4-1、表4-1)。陰イオンのふるまいをする亜砒酸( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ )は、アロフェンやハロイサイトなど比較的アルミニウムに富み、比表面積が大きな粘土鉱物に特異吸着<sup>24)</sup>されることから、砒素がこれ

らの水酸化鉄 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) や粘土鉱物に吸着等されることにより、振とう時間120 分経過時に溶出率が最大となるものの砒素の再吸着等により、溶出量が低下したと推察される (図4-2、図4-4)。

また、1 分 (手振とう) の試料では、上澄み検液を加圧ろ過した検液を分析に供したため、水酸化鉄コロイド粒子が溶出水に混入した可能性があり、砒素の溶出量は水酸化鉄コロイド粒子に吸着した砒素も含めて分析されたため高い値 (0.017 mg/L) を示したと考えられる (表4-2)。

以上の通り、固液比一定下で試料A、試料B及び試料Cの異なる pH 領域の検液での溶出機構は、pH-Eh 図<sup>19)</sup>で推定される安定に存在する固相種の溶解と、溶存種の固相種表面への吸着といった複合現象として推定できる。

本研究の目的は、水-岩石反応に基づく自然由来重金属等含有土の短期的、中期的、長期的な溶出機構の検討と溶出源のリスク評価である。現状では、建設発生土の評価は土壤溶出量試験による短期溶出試験が主な評価方法であるが、施工・対策に関する社会的要請の一つとして、より短時間での溶出特性の評価が求められている。

試料A、試料Bのように、短い振とう時間でも 6 時間振とうと pH や Eh がほぼ同じ値を示すものは、時間の経過に伴い砒素溶出量が増加する傾向が認められる。これは、溶出率の時間依存性を示す可能性があり、水-岩石反応時に pH-Eh が一定に推移する場合、安定に存在する固相種の溶解と溶存種の鉱物表面への吸着とにより溶出機構が捉えられること示唆する。即ち、試料A、試料Bのように事前に重金属等の存在形態と土質毎の性状の把握を行うことで、水-岩石反応における評価の短縮化 (施工前評価及び施工時評価) が出来る可能性がある。一方、試料Cのような検液が中性付近を示す海成堆積物は、鉄酸化鉱物や粘土鉱物といった固相種と、溶存種の吸着やコロイドなどの影響がわずかな pH 変化により複雑な溶出経路を示すことから、水-岩石反応における溶出機構の評価の短縮化にはさらなる検討が必要である。

## 4.6 流れ場条件下での自然由来の砒素含有試料の溶出機構

### 4.6.1 検討方法

通常、建設工事で発生する自然由来重金属等含有土からの砒素など重金属等の溶出量の評価は、土壌溶出量試験（環境省告示 18 号試験）<sup>12)</sup> で評価され、岩盤の場合にはそれに類似した短期溶出量試験で評価されている。また、近年は酸性化可能性試験<sup>25)</sup> と実現象再現溶出試験により評価されている事例も多い<sup>15),26)~31)</sup>。4.5 節において、水-岩石反応の時間変化を検討するため、通常の 6 時間振とうに加え、様々な振とう時間において、溶出機構の経時変化について検討した。4.6 節では、実際に搬出される建設発生土の評価方法を検討するために、自然由来重金属等含有土が一度大気状態におかれた後に土捨場に埋戻しされた場合を想定し、地下水の流れ場条件下において、砒素と硫黄含有量の高い発生土から水-岩石反応の結果として砒素や酸性水の溶出機構と地盤中での挙動特性を検討することを目的に、前述の試料 B を用いてステップバッチ試験と土槽実験を行った。試料 B は砒素の全含有値（740mg/kg）が試料 A、試料 C に比べ高いが、全含有量値に対する溶出量は、試料 A、C が  $1/10^3 \sim 1/10^4$  L/kg に対し、試料 B は  $1/10^5$  L/kg と低い（表 4-2、図 4-3）。水-岩石反応による溶出機構の評価のために、全含有量値の高い試料 B で、重金属等の溶出量の経時的な変化を検討することは意義があることと思われる。なお、本章では前章までの固液比一定下での水-岩石反応ではなく、流れ場の中で固液比、pH 及び酸化還元電位（Eh）が変化する条件下において、発生源での水-岩石反応の進行過程を主な焦点として議論する。

### 4.6.2 ステップバッチ試験の方法

流れ場条件下である土槽試験の溶出機構の検証には、後述の通り大掛かり装置が必要となる。ステップバッチ試験<sup>32)</sup> は、溶媒を入れ替えて発生源である溶質からの溶出を促進する試験方法であり<sup>32)</sup>、地下水流動など流れ場を簡易的に模擬できる可能性があり、流れ場の溶出機構の比較するため実施した（図 4-5）。ステップバッチ試験の詳細は、容器の中に岩石・土試料と溶媒を固液比 1:10 で入れ、反応させるバッチ式溶出試験に数段階のステップを設け、ステップごとに新しい溶媒（水）に交換する（図 4-5）<sup>32)</sup>。試験は、試料 50 g に対しイオン交換水 500 mL を 1 L ポリエチレン容器に入れて、容器内に攪拌子を入れて、自公転式スターラーで攪拌した。なお、検討項目は、砒素（As）とした。試料の粒径は、土槽実験の場合と同じく、2 mm 以下に調整した。

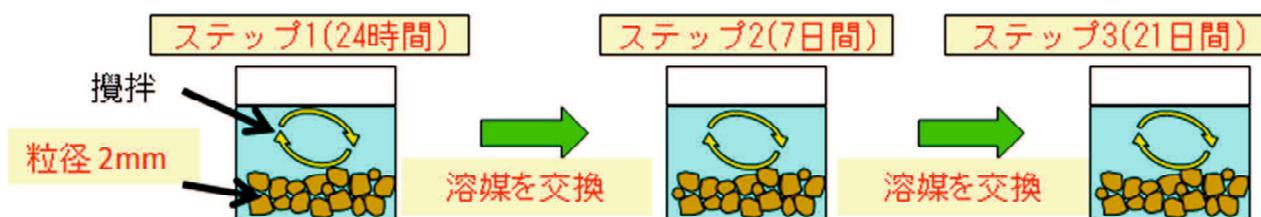


図 4-5 ステップバッチ試験の概要<sup>32)</sup>

### 4.6.3 土槽実験の方法

#### (1) 装置と方法

土槽試験装置には、試験土槽（高さ 70cm、長さ 120cm、幅 18.5cm）を使用した。土壌の両端に水位を調整できる貯水タンクを設置し、土槽の内部に高さ 40cm、長さ 80cm で周辺土壌を構築し、その内部に土捨て場を模擬した発生源（試料 B : 10 cm×10 cm×18.5cm）を埋設した（図 4-6～図 4-8）。試験土槽の周辺土壌は、乾燥密度を均質にするため空中自由落下法により一段の高さを 5 cm として段ごとに作成した。土槽へ浸透する水は、水質を安定させるため、水道水をイオン交換水製造機に通した水を用い、上流側の貯水タンクに給水し、試験土層の左右両端の水位（左側 40 cm、右側 38 cm : 水頭差 2 cm）に差を与えることにより、導水勾配を 0.025 に設定した。土槽内には、発生源からの距離に応じて、採水管（ $\phi$  2 cm、長さ 10 cm）を埋設し、水に飽和した条件で、細い吸引管を通して採水管から採水した（図 4-6、図 4-9）。その際、水質変化を防止するため、水は空気と接触しないよう還元環境下での採水に留意した。採水管は長さが 10cm の有孔管（ステンレス鋼管、内径  $\phi$  1.6 cm、開口率約 10 %）であり、両端部をゴム栓で閉じ、吸引管をゴム栓に通して採水管に設置している（図 4-9）。土壌微粒子の流入を防ぐためにステンレス網（網目：0.074mm）をプラスチック製結束バンドで採水管外部に巻きつけた。そして、各地点の水質試験を行い、発生源における砒素の溶出機構と、砒素及び酸性水の移流・拡散状況を検討した（図 4-7、図 4-8）。採水の開始は、事前に浸透流解析で検討した結果、水位線が定常状態になるまで約 3 時間かかることから、通水開始の 3 時間後を初期値（0 時間）として採水を実施し、その後 3 時間ごとに 8 回（3 時間後、6 時間後、9 時間後、12 時間後、15 時間後、18 時間後、21 時間後、24 時間後）採水したのち、75 時間後、193 時間後、360 時間後に採水し、初期値を含めて計 12 回採水を行った。また試験時間が長期にわたることから、蒸発を抑えるため、試験中は土槽の上部

をサランフィルムで覆った（図 4-6）。

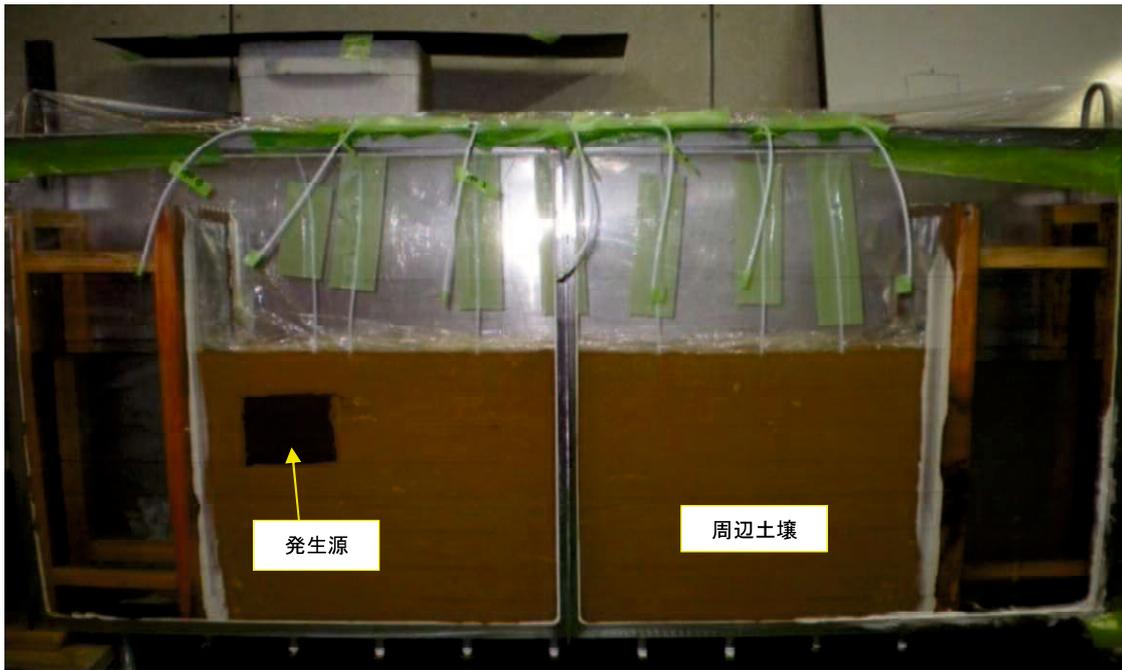


図 4-6 室内土槽試験の写真

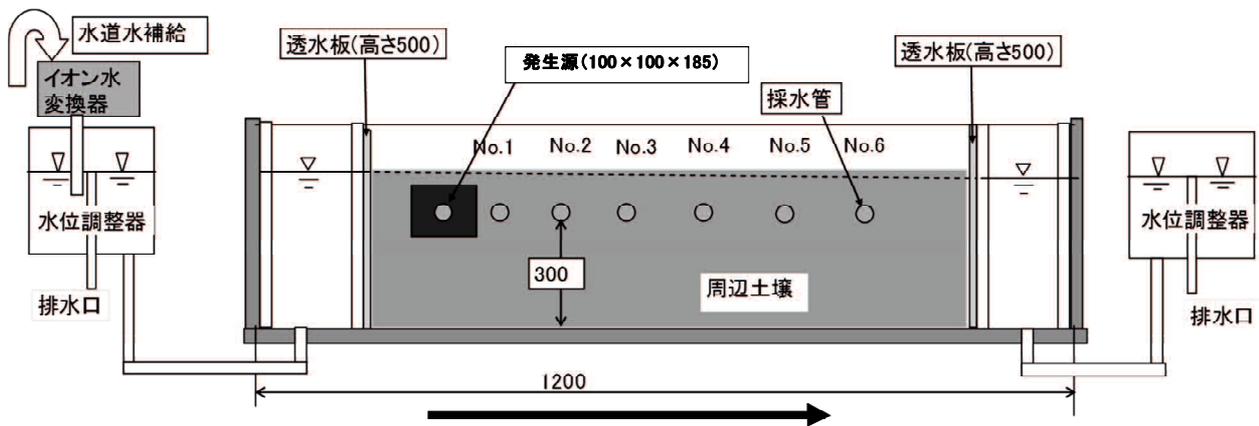


図 4-7 室内土槽試験の断面概要図と流向

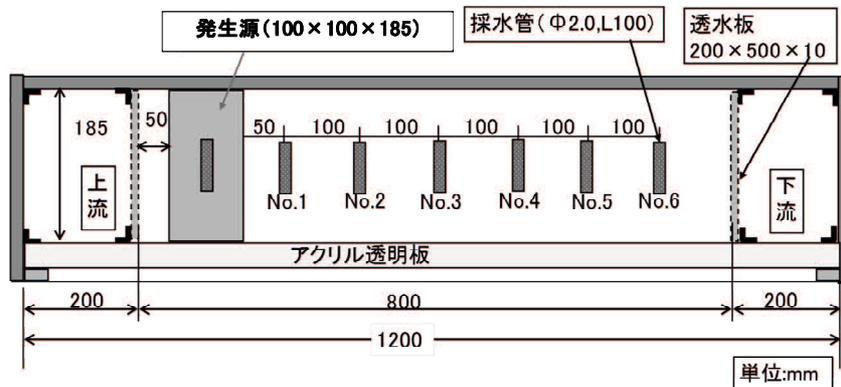


図 4-8 試験土層、掘削残土と採水管の平面位置図

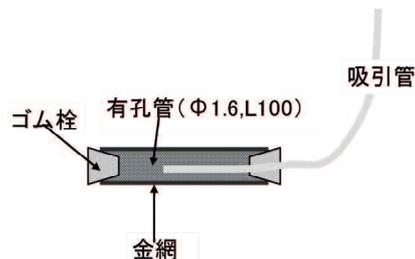


図 4-9 埋め型採水管断面の概要図

## (2) 発生源と周辺土壌の特徴

### 1) 構成鉱物と物理特性

発生源を模擬した試料Bの特徴は、4.4節で述べた通りである。発生源土壌を構成する粒子の粒度は砂分2.3%、シルト分51.6%、粘土分46.1%での粗粒粘土 ( $\phi 0.005 \text{ mm}$ ) である。周辺土壌を模擬する試料は、豊浦標準砂を用いた。豊浦標準砂は、850  $\mu\text{m}$ 以下の細砂であり、主として石英からなり、極少量のカリ長石、斜長石を含み無色鉱物でほぼ98%以上が占められる。また、重金属類の吸着相である雲母類などのフィロ珪酸塩鉱物、粘土鉱物を含まない。このため、流れ場条件下の中で水の流動による元素の拡散機構を検証することができる。また、発生源よりも上流側の周辺土壌を流下する水への化学的な影響を無視できる。

豊浦標準砂および発生源土壌の物理特性として湿潤密度、土粒子の密度、間隙率の実測値を表4-3に示す。透水係数は粒度分布から推定した (表4-3)。

表 4-3 土壌の物理特性

項目 試料	湿潤密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	土粒子の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	間隙率 (%)	透水係数 ( $\text{m}/\text{sec}$ )
発生源土壌	1.41	2.66	78.5	$3.0 \times 10^{-4}$
豊浦標準砂	1.52	2.64	42.7	$4.5 \times 10^{-0}$

### 2) 化学組成

発生源土壌として用いられたのは、前述の通り上流部に休廃止鉱山がある湖成堆積物のシルト (試料B) であり、砒素 (As)、鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 及び硫黄 (S) の含有量が高く、砒素 (As) の含有量は740  $\text{mg}/\text{kg}$ である (表4-4)。土からの酸性水発生の目安値 (硫黄含有量: 2.0 wt%<sup>33)-35)</sup>、硫黄とカルシウムのモル比 ( $\text{S}/\text{Ca} = 1.0$ )<sup>33)-35)</sup> を大幅に上回る (表4-4)。砒素 (As) 以外の第二種特

定有害物質の全含有量は、鉛（Pb）が47 mg/kgであり、その他の項目（カドミウム、水銀、セレン）も、自然的レベルの目安値<sup>15),26)</sup>を下回った（表4-4）。

周辺土壌の豊浦標準砂の全含有量は、SiO<sub>2</sub>成分が92.4 wt%と非常に高く、重金属類については鉛（Pb）が14 mg/kg含まれるが、他項目については極微量の全含有量であり、周辺土壌からの砒素の化学的な付加については影響がないと言える（表4-4）。

表 4-4 発生源土壌試料と豊浦標準砂の化学組成

試料	組成	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total
		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
発生源土壌		64.5	0.24	13.4	17.2	0.06	0.51	1.36	0.29	0.37	0.07	2.05	99.98
豊浦標準砂		92.4	0.01	3.70	0.70	0.01	0.20	0.50	0.56	1.73	0.002	0.14	99.95
試料	組成	As	Pb	Cd	Hg	Se	Zn	Cu	Ba	Cr	Ni	S	S/Ca
		(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(wt%)	mol/mol
発生源土壌		740	47	0.3	ND	1.3	93	120	225	160	1.3	3.60	4.62
豊浦標準砂		2.7	14	ND	ND	ND	12	ND	186	4.8	5.3	0.03	0.10
自然的原因による含有量の上限値の目安 <sup>1)</sup>		39	140	1.4	1.4	2.0	—	—	—	—	—	—	—
酸性水発生の目安 <sup>1),2) etc</sup>		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	1.0

#### 4.6.4 ステップバッチ試験から見た発生源試料の溶出特性

発生源の土試料6時間振とう及びステップバッチ試験においては、pHが3.58～3.97と酸性を示し、Ehが+0.580～0.643と通常の溶出量試験に比べやや還元状態であった。砒素（As）の溶出量は、6時間振とう後で0.012 mg/Lで、24時間攪拌後のステップ1では0.020 mg/Lと最も高い値を示すが、その後溶出量は徐々に減少し、ステップ3では定量下限値未満となった（表4-5）。この結果は、溶媒の交換により発生源の土試料中の砒素がステップごとに水に溶出することで枯渇することを示し、溶媒中の電気伝導率（EC）の減少とも相関性を示す。以上から、発生源からの地下水流動など流れ場での溶出特性が評価できたと考えられる。

表 4-5 発生源土壌試料のステップバッチ試験結果

発生源土壌			pH	温度 (°C)	EC (mS/m)	Eh (mv)	濁度 (FTU)	砒素(As) (mg/L)
試験方法								
6時間振とう			3.63	18.2	199	0.604	0.1	0.012
ステップバッチ方式	ステップ1	24時間攪拌	3.58	22.2	195	0.643	0.01	0.020
	ステップ2	7日間攪拌	3.67	24.5	53.1	0.580	0	0.003
	ステップ3	21日間攪拌	3.97	13.5	34.1	0.592	0	<0.002

#### 4.6.5 土槽試験による砒素の溶出と拡散

土槽試験の結果を、**図4-10**～**図4-13**及び**表4-6**に示す。土槽試験開始直後は、イオン交換水から注水した初期値 (pH:5.75、EC:1.0 mS/m、ORP:-117 mV) に対し、発生源では、計測初期にpH3.28と低い値が測定され、時間の経過と共に緩やかにpHの上昇傾向がみられる (**図4-10**)。また、電気伝導率 (EC) は、徐々に減少している (**図4-11**)。酸化還元電位 (ORP) の換算前の実測値は、計測初期に高い値を示したが、3時間後にはイオン交換水から注水した初期値に近い値を示し、還元状態へと変化した (**図4-12**)。発生源から採水した間隙水の砒素の濃度は、ECの変化と明瞭な相関性を示し、初期値で1.71 mg/Lと最も高濃度の砒素溶出量の値を示した後、3 時間後に1.39 mg/L、6 時間後に0.350 mg/L、24 時間後に0.028 mg/L、193 時間後 (約8 日後) に0.003 mg/L、360 時間後 (15 日後) で0.002 mg/Lを示し、ECと同様に時間経過と共に減少する (**図4-13**、**表4-6**)。

発生源からの移流・拡散について、観測点ごとのpHの経時変化をみると、初期値から75時間までは時間経過により発生源に近い位置からpHが順次低下していき、発生源から酸性水の移流が現象としてとらえられる。75時間以降は発生源のpHの上昇傾向と共に下流域でのpHが中性域に回復する傾向が認められる (**図4-10**)。

砒素濃度の経時変化における下流側周辺域への移流・拡散状況を**図4-13**、**表4-6**で示す。以下は、発生源近傍から下流方向の測点に順に特徴を述べる。No.1では、6 時間後に0.003 mg/Lの砒素 (As) が観測され、9 時間後から75 時間後まで高い砒素濃度 (0.010～0.016 mg/L) で推移し、193 時間後以降には0.003 mg/Lと砒素濃度の低下がみられた。No.2では12 時間後に0.005 mg/Lの砒素が観測され、21 時間後に0.012 mg/Lと砒素濃度が高くなり、193 時間後には定量下限値未満となった。No.3でもNo.2と同様に12 時間後に0.002 mg/Lの砒素が検出され、75 時間後に0.011 mg/Lと最も高くなり193 時間後には定量下限値未満となった。No.4では18 時間後に0.003 mg/Lの砒素が検出され、75時間後に0.008 mg/Lの最大値を示した後、193 時間後以降は減少する。No.5、No.6は21 時間後に砒素が検出され、No.5では、24 時間後に最大値として0.005 mg/Lが、No.6では少し遅れて75 時間後に最大値の0.005 mg/Lが観測された。いずれも193時間以降は定量下限値未満である。

以上から、①初期において発生源では低pH 条件での高濃度の砒素の溶出、②流れ場条件で発生

源の低pH（酸性水）と砒素濃度が周囲へ移流・分散し、③下流側周辺域でのpHの低下と、砒素濃度の上昇域の拡大、④発生源でのpHの緩やかな上昇と砒素溶出量の低下（発生源の枯渇）、⑤水質全体の平準化、といった流れ場条件下での溶出と拡散現象が確認された。

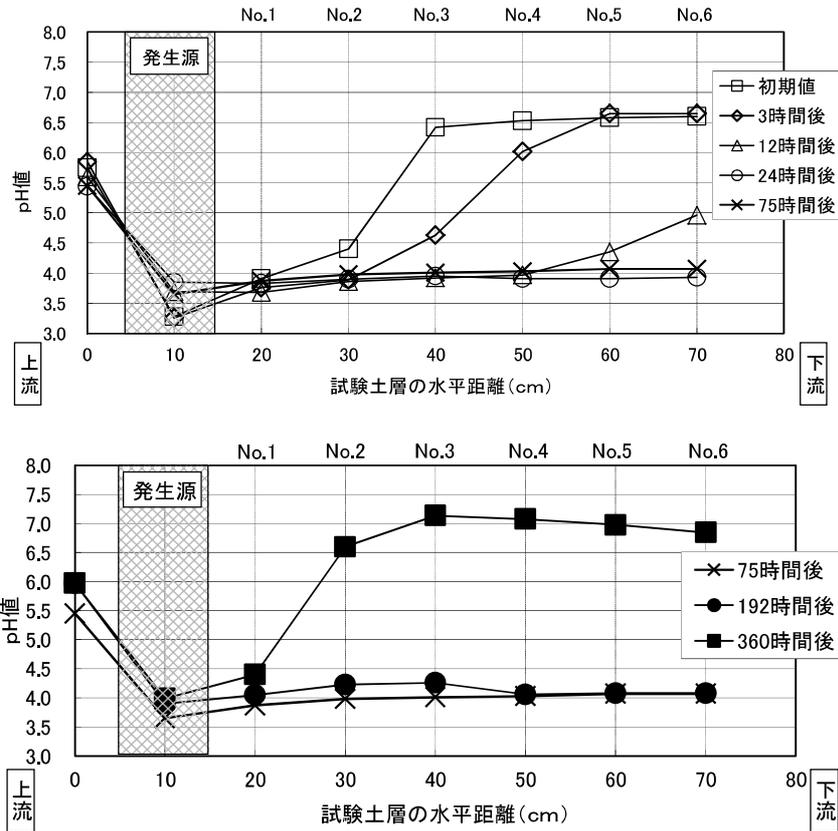


図 4-10 pH の計測結果と経時変化  
(上 : 75 時間迄、下 : 75 時間後以降)

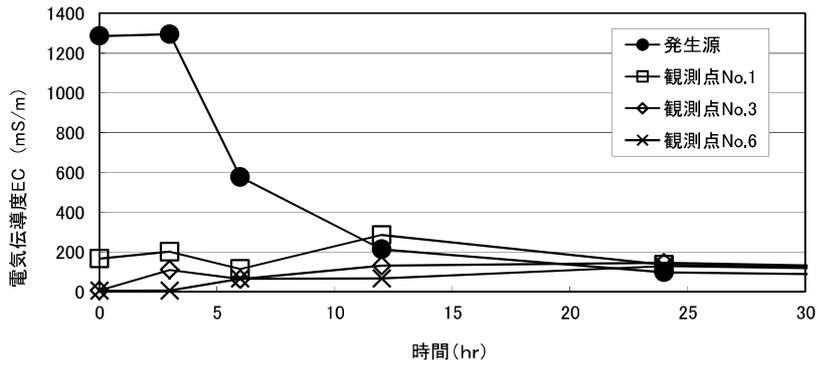
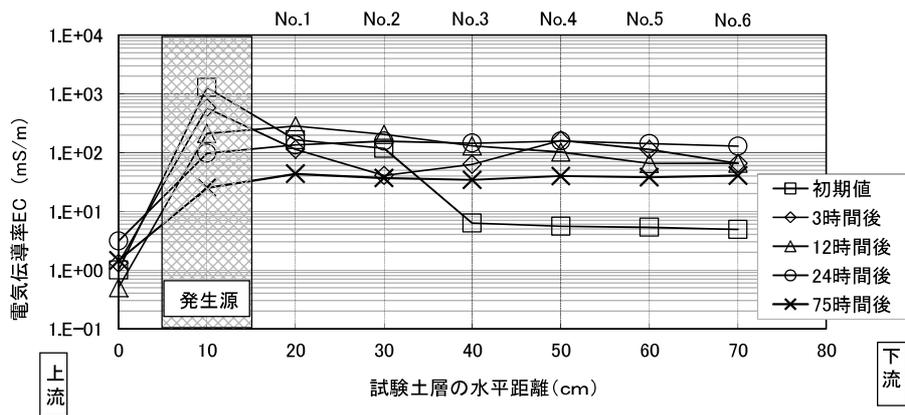


図 4-11 電気伝導率 (EC) の計測結果  
(上：経時変化、下：観測点毎)

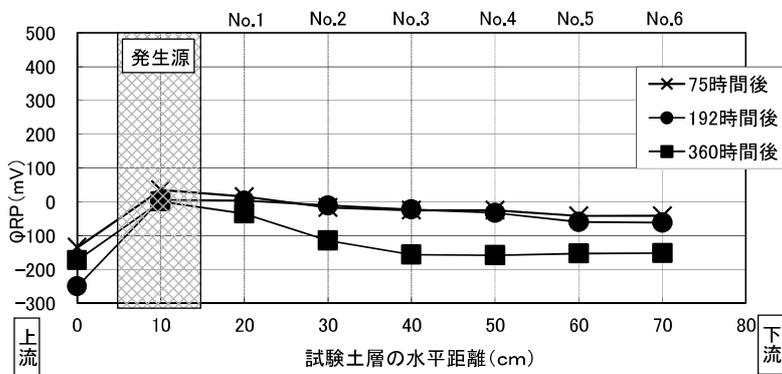
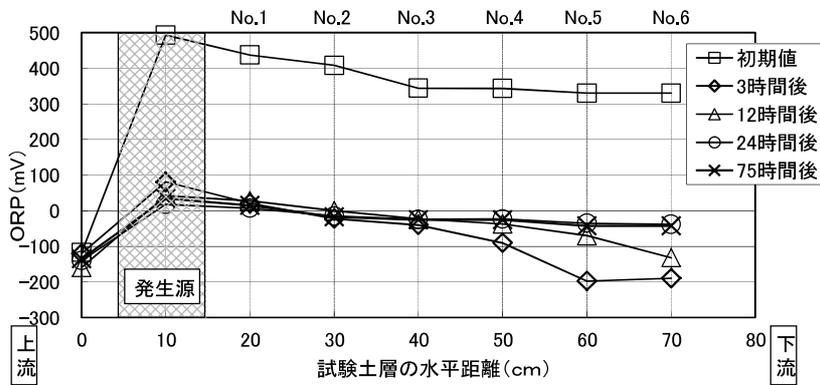


図 4-12 ORP の計測結果と経時変化  
(上：75 時間迄、下：75 時間後以降)

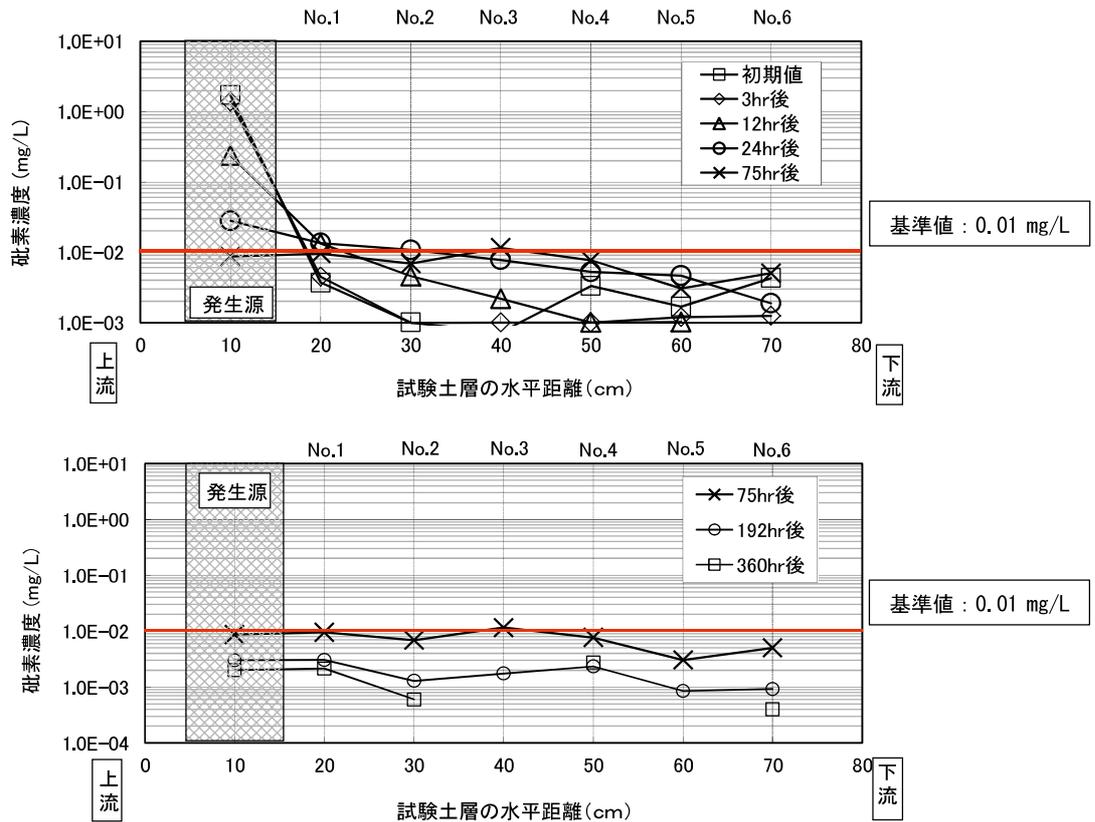


図4-13 砒素濃度の計測結果と経時変化

(上：75時間迄、下：75時間後以降)

表 4-6 砒素濃度の計測結果と経時変化一覧表

(単位:mg/L)

観測点	発生源	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
距離(cm)	10	20	30	40	50	60	70
初期値	<b>1.71</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3時間後	<b>1.39</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6時間後	<b>0.350</b>	0.003	ND	ND	ND	ND	ND
9時間後	<b>0.212</b>	<b>0.010</b>	ND	ND	ND	ND	ND
12時間後	<b>0.238</b>	<b>0.013</b>	0.005	0.002	ND	ND	ND
15時間後	<b>0.096</b>	<b>0.010</b>	0.005	0.002	ND	ND	ND
18時間後	<b>0.123</b>	<b>0.016</b>	0.009	0.004	0.003	ND	ND
21時間後	<b>0.026</b>	<b>0.015</b>	<b>0.012</b>	0.007	0.004	0.003	0.002
24時間後	<b>0.028</b>	<b>0.013</b>	<b>0.011</b>	0.008	0.005	0.005	0.002
75時間後	0.009	<b>0.010</b>	0.007	<b>0.011</b>	0.008	0.003	0.005
193時間後	0.003	0.003	ND	ND	0.002	ND	ND
360時間後	0.002	0.002	ND	ND	0.003	ND	ND

太字: 砒素基準値超過 (0.01 mg/L以上)  
 ND: 未検出

## 4.7 考察

試料Bを用いた土槽試験、ステップバッチ試験の結果から、pH-Eh 図を基に発生源からの砒素 (As) の溶出機構を推定する (図 4-14)。

土槽試験の初期 (図 4-14) は、6 時間振とう試験と同様に、酸性 (pH3.28) かつ酸化状態 (Eh+0.7 V 付近) の環境下で、砒素 (As) は鉄 (Fe) と結合してスコロド石様非晶質相 ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) として存在していたと考えられる。水位線が定常状態になり飽和後は、発生源の砒素溶出量は高い値を示した。また、実験開始直後は、酸化還元電位 (Eh) が高く、通常は pH-Eh 図の上ではスコロド石として砒素 (As) が固定されることになり、砒素溶出量が低くなることが予想されるが、4.5 節で述べたように試料B中の砒素 (As) は、容易に溶解できる非晶質物質として存在したため、この溶解にともない砒素 (As) が放出されたと推定される。流れ場条件で 3 時間後には、酸化還元電位 (Eh) が+0.288 V と自然環境下での地下水レベルまで低下した。その後は、pH-Eh 図の As(V) と As(III)の境界線上に沿った溶存種と固相種が化学的に平衡な状態で、Eh は低下、pH が上昇する。360 時間後には Eh が+0.208 V まで低下し、pH は 3.99 となった (図 4-14)。この程度まで Eh が低下すると、砒素 (As) は亜砒酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ) として溶出する (図 4-14)。含有鉱物である石膏 (Gypsum:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) は溶解しやすいため早期に溶解が進行することで、すぐに硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の遊離による pH の低下、その後、水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 成分が残り、アルカリ性溶液へと変化していったものと考えられる。井岡他 (2007)<sup>36)</sup>によれば、通常、地下水の Eh は深度とともに低くなる深度依存性が認められる。今回の土槽実験では、試験開始から次第に Eh が低くなり、地下水での酸化還元レベルまで低下したことが確認された。これは、地下水位以下の飽和状態に置かれた土捨場からの溶出特性を評価できたことを示す。

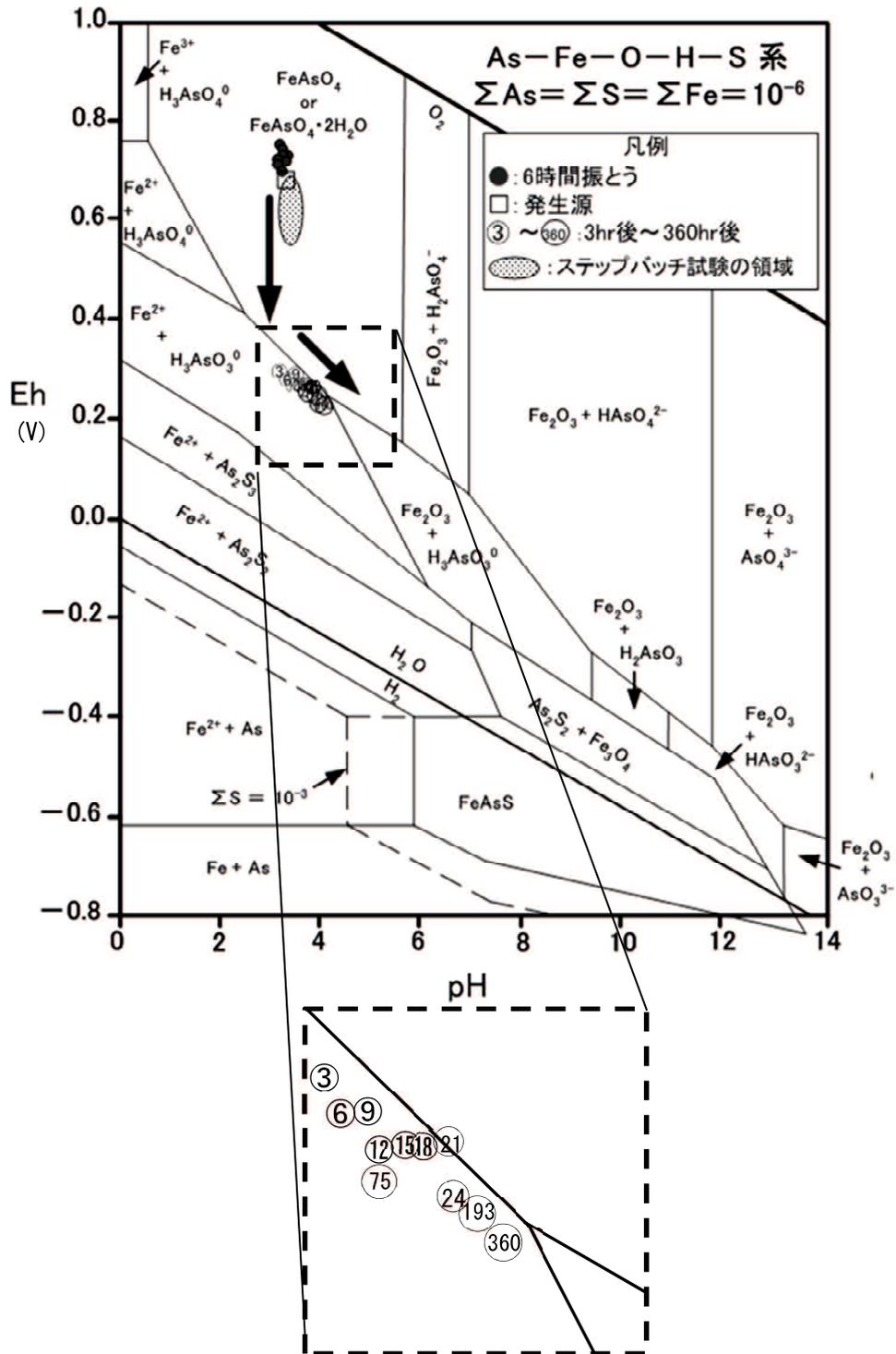
同一試料におけるステップバッチ試験では 24 時間後に最大溶出量 (0.020 mg/L) が分析され、7 日後 (168 時間後) には砒素溶出量は 0.003 mg/L まで低下した。ステップバッチ試験の結果は、土槽試験で確認された砒素濃度 (24 時間後 : 0.028 mg/L、193 時間後:0.003 mg/L) とほぼ同じ傾向を示す結果となった。しかしながら、ステップバッチ試験の 6 時間後の砒素濃度が 0.012 mg/L であるのに対し、土槽実験の 6 時間後の砒素濃度は 0.350 mg/L となり、土槽実験の結果は約 30 倍とかなり差異が生じている。このことは、ステップバッチ試験における固液比 (1:10) が水-岩石反応における溶出機構を規定するものと考えられる。ステップバッチ試験は、溶媒が交換されるこ

とで、発生源としての土試料からの砒素溶出量の最大溶出量とその後の低減（枯渇）が評価できるが、土槽試験のような ORP (Eh) の大幅な低下は確認されない。これはステップバッチ試験が、地下水下における還元条件での溶出機構の評価ではなく、地下水位以上の仮置き盛土などにおける発生源としての溶出リスク評価に適していると考えられる。

一方、土槽試験は、流れ場条件として導水勾配 0.025 で水が発生源に流入し、還元条件における溶出機構が検討できる。また水-岩石反応における固液比は、表 4-3 に示した間隙率、推定透水係数にもとづく固液比と流れ場条件として定量化できる可能性があり、今回の結果からは固液比の割合が高い状態で、砒素 (As) が亜砒酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ) として溶出し、発生源の間隙中から下流側へ移流したことが示された。

本節では、実際に搬出される建設発生土の評価方法を検討するために、自然由来重金属等含有土が一度大気状態におかれた後に土捨場に埋戻しさせた場合の、地下水の流れ場条件下における、砒素と硫黄の全含有量の高い発生源土壌からの水-岩石反応による砒素、酸性水の溶出、拡散の機構を検討した。発生源は、酸化環境下で溶出しやすいスコロド石様非晶質となり、酸性水と共に砒素 (As) が溶出した。その後、地下水レベルの還元条件下では As (V) と As(III)の境界線に沿う平衡状態で固相種の反応により亜砒酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ) として溶出することが示された。時間経過にともなう砒素溶出量の低下は、酸化環境下での非晶質物質の分解及び還元環境下での亜砒酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ) の生成で溶出が促進され、土槽中の水の流動により下流側周辺域に移流したと推定される (図 4-12、表 4-6)。

以上から、流れ場を加味した発生源の検討から、現在、土壤汚染対策法で行われている土壤溶出量試験が実現象を示していないことが明らかとなった。埋戻され還元環境下となった発生源土壌は、溶出量試験結果より高い濃度の砒素が最初溶出し、徐々に流れ場の中で分散、希釈されていき、次第に溶出量は低下していくことが示された。



## 引用文献

- 1) 環境省 水・大気環境局 (2016) : 平成 27 年度地下水質測定結果, 95p.  
< <https://www.env.go.jp/water/report/h28-03/index.html> > (accessed 2017.9.27)
- 2) 吉村尚久・赤井純治 (2003) : 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—, 地球科学, 第 57 号, pp137-154.
- 3) 島田允堯 (2009) : 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質: ヒ素, 応用地質技術年報, No.29, pp31-59.
- 4) 益田晴恵 (2000) : 地殻表層付近のヒ素の挙動と地下水汚染の拡大機構, 地下水学会誌, 第 42 巻, 第 4 号, pp.295-313.
- 5) 丸茂克美 (2007) : 自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ, 地学雑誌, Vol. 116, pp.877-891.
- 6) 和田信一郎 (2010) : 土壌中における重金属類の動態, 地球環境, Vol.15, No.1 pp.15-21
- 7) Sadiq, M. (1997) :Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. Water Air and Soil Pollution Vol. 93:117-136.
- 8) Savage, K. S., Bird.D.K, and Ashley, R.P.(2000) : Legacy of the California Gold Rush: Environmental Geochemistry of Arsenic in the Southern Mother Lode Gold District, International Geology Review, 42(5), pp.385-415.
- 9) Tabelin, C.B. and Igarashi, T.(2009) : Mechanisms of arsenic and lead release from hydrothermally altered rock, Journal of Hazardous Materials, Vol.169, pp.980-990.
- 10) Tabelin, C.B., Igarashi, T. and Tamoto, S.(2010) : Factors affecting arsenic mobility from hydrothermally altered rock in impoundment-type in situ experiments, Minerals Engineering, Vol.23, pp.238-248.
- 11) 日本工業標準調査会 (2008) : 土砂類中の全ヒ素及び全鉛の定量—エネルギー分散方式蛍光 X 線分析法(JIS K 0470), 16p.
- 12) 環境省 (2012) : 土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン (改訂第 2 版), 516p.
- 13) 東京都: 都が選出する土壌汚染調査 (重金属等) の簡易で迅速な分析技術の詳細について <

[http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/soil/information/analysis/heavy\\_metals.html](http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/soil/information/analysis/heavy_metals.html) >

(accessed 2017.9.27)

- 14) 佐々木裕子 (2008) : 東京都における土壌中の重金属や VOC 等の簡易迅速分析技術の選定と活用, 水環境学会誌, 第 31 巻, 第 8 号, pp415-418.
- 15) 嘉門雅史・勝見武・(独) 土木研究所・(一財) 土木研究センター地盤汚染対応技術検討委員会 (2015) : 建設工事で発生する自然由来重金属等含有土対応ハンドブック, 101p.
- 16) 石山高・高橋基之・鈴木幸治・古庄義明 (2004) : 水銀膜微小電極を用いたストリッピングボルタンメトリーによる土壌中亜鉛, カドミウム, 銅, 及び鉛の簡易迅速定量, 水環境学会誌, 第 27 巻, pp. 715-720.
- 17) 岩月輝希・森川佳太・細谷真一・吉川英樹 (2009) : 深部地下水の物理化学パラメーター (pH, 酸化還元電位) の測定とその留意点, 地下水学会誌, 第 51 巻第 3 号, pp.205-214.
- 18) Utada. M. (1980) : Hydrothermal alteration related to igneous activity in Cretaceous and Neogene formations of Japan, Mining Geology, Special Issue, No.8, 67-83.
- 19) Vink B.W. (1996) : Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. Chem. Geol. Volume 130, Number 1, pp. 21-30.
- 20) Sanchez.V.M., Hiskey B.J. (1991) : Electrochemical behaviour of arsenopyrite in alkaline media. Min. Metall. Proc., pp.1-6.
- 21) Sanchez, V., Hiskey, B.J., 1998. An electrochemical study of the surface oxidation of arsenopyrite in alkaline media. Metallurgical Transactions B: Process Metall. 19B, pp.943-949.
- 22) Corkhill, C.L., D.J. Vaughan (2009): Arsenopyrite oxidation- A review, Applied Geochemistry, 24, pp.2342-2361.
- 23) Krause, E and Ettl, V.A. (1988) : Solubility and stability of scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : New data and further discussion. Amer Mineral, 73, pp.850-854.
- 24) 柴田清・平井直樹 (2002) 重金属汚染土壌の処理技術, まてりあ, 第 41 巻, 第 11 号, pp.787-791.
- 25) 地盤工学会 室内試験規格・基準化委員会 WG2 化学特性 (2009) : 過酸化水素水を用いる pH 試験方法, 地盤材料試験の方法と解説-二分冊の 1 - (社) 地盤工学会, pp.314-315.

- 26) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会 (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), 90p.
- 27) 田本修一・伊東佳彦・日下部祐基・五十嵐敏文・渡邊歩・青木卓也(2007) : 覆土による重金属汚染対策に関する現場実験, 地盤工学会北海道支部第 47 回技術報告会, pp.247-250.
- 28) 五十嵐敏文・斉藤綾佑・長沢俊輔・朝倉国臣・木村裕俊 (2005) : カラム溶出試験による緩衝鉱物の酸性水中和現象の解明, 応用地質, 第 46 巻, 第 5 号, pp.256-264.
- 29) 肴倉宏史・保高徹生・井野場誠治・渡邊保貴・中村謙吾・藤川拓朗 (2015) : 環境影響評価のためのカラム通水試験の標準化に向けて, 地盤工学会誌, 63(1), pp.18-21.
- 30) Yasutaka, T., Naka, A., Sakanakura H., Kurosawa A., Inui T., Takeo M., Inoba S., Watanabe Y., Fujikawa T., Miura T., Miyaguchi S., Nakajou K., Sumikura M., Ito K., Tamoto S., Tatsuhara T., Chida T., Hirata K., Ohori K., Someya M., Katoh M., Umino M., Negishi M., Ito K., Kojima J., and Ogawa S. (2017) : Reproducibility of up-flow column percolation tests for contaminated soils, *Journal Plos One*, 12(6): e0178979, DOI: 10.1371/journal.pone.0178979
- 31) 浦越拓野・川越健・太田岳洋・孫躍・熱田真一・仲野允浩・劉昶明 (2016) : 周期的な注水によるカラム溶出実験, 日本応用地質学会研究発表会講演論文集, pp. 139-140.
- 32) 石原朋和・浦越拓野・太田岳洋 (2011) : ステップバッチ試験による岩石溶出特性に関する検討, 日本応用地質学会平成 23 年度研究発表会講演論文集, p165-166.
- 33) 服部修一・太田岳洋・木谷日出男(2003) : 酸性水発生に関わる掘削残土の応用地質学的検討—鉱山に近接して施工される八甲田トンネルにおける岩石特性評価法—, 応用地質, Vol.43, No.6, pp.359-371.
- 34) 服部修一・太田岳洋(2008) : 重金属等を含む掘削残土の分別処理方法, トンネルと地下, Vol.39, No.10, pp.51-61.
- 35) 太田岳洋・木谷日出男・服部修一 (2004) : 掘削残土からの酸性水溶出に関する岩石特性評価, 鉄道総研報告, vol.18, No.9, p.59-64.
- 36) 井岡聖一郎・岩月輝希・酒井利彰・石島洋二 (2007) : 深層地下水の酸化還元状態—現状と今後の課題—, 日本水文科学会誌, 第 37 巻, 第 4 号, pp.287-293.

## 第5章. 水—岩石反応からみた土壌・地下水汚染の評価

### 5.1 本研究の内容と成果

本研究では、水—岩石反応に基づく溶出機構の検討の結果、以下のことが明らかとなった。

#### 第1章：

- ・研究の契機となった土壌汚染対策法等の法律の動向やリスク評価方法について日本及び諸外国の状況と課題を示した。
- ・国内では土壌・地下水汚染物質として砒素、ふっ素、酸性水の事例が多いことから、これら3物質を本研究で対象とした目的と位置づけを示した。

#### 第2章：

- ・3物質が問題となっている国内外の事例を挙げ、地質と3物質の含有量や溶出現象の関係性をレビューし、これらの物質の土壌・岩石からの溶出特性を評価する既存の試験方法、リスク評価方法の課題をとりまとめた。
- ・従来の土壌・地下水汚染のリスク評価方法では、自然由来重金属等における発生源評価に課題があるため、熱力学解析の概要と構成則を整理し、開発を行った解析プログラムの概要をまとめた。

#### 第3章：

水—岩石反応における溶出機構の解明のため、地質学的、環境科学的、鉱物学的検討として、各種分析、実験、数値解析により、土壌・岩石からの砒素、ふっ素、酸性水の3物質の溶出機構を検討した。それぞれ砒素、ふっ素、酸性水の溶出原因となる鉱物中の重金属等の存在形態と水との反応を考慮した溶出機構を明らかにした。その結果に基づき砒素、酸性水は熱力学解析を、ふっ素は鉱物反応計算を行い、土壌・地下水汚染の発生源土壌の評価方法を確立した。

- ・砒素は、上総層群堆積物を用いて、酸性環境下では、堆積物中の砒素を含むフランボイダルパイライトの鉱物化学組成から、その溶解が原因であることを示した。その鉱物化学的特徴を基に熱

力学解析によりモデル化し、溶出機構の定量化を行った。また、砒素の溶出機構とpHの関係から水酸化鉄、粘土鉱物又は有機物に吸着した砒素が脱着することで高濃度の砒素の溶出が生じる可能性を上げた。これらから、フランボイダルパイライトだけでは説明できない溶出量の問題について、鉱物量・鉱物化学組成の特徴からマスバランスを基に定量的に明らかにした。

- ・領家帯花崗岩類及び足摺岬花崗岩類を対象地として、ふっ素の溶出機構を検討した。ふっ素の溶出現象は、風化に伴う黒雲母の分解に伴って溶出する場合と、未風化の花崗岩類中に産する蛍石からの溶解により高濃度のふっ素が溶出する場合があることを明らかにし、各鉱物（黒雲母、蛍石、燐灰石）の溶解度積が溶出率を支配することを示した。
- ・黄鉄鉱含有土砂の酸性水発生リスクを酸性化可能性試験等の各種判定試験を組合せて検討し、酸性水発生リスクの抽出と比較を行った。その中で緩衝作用の低い最も酸性水リスクの高い試料を用いて、タンクリーチング試験により長期的な溶出機構の評価を行った。
- ・長期溶出結果は、熱力学解析を用いて、鉱物の含有量や分解速度を適切にモデル化することで再現できることを示した。このことにより熱力学解析による溶出現象の長期予測方法を確立した。

#### 第4章：

発生源評価から周辺への影響評価を、固液比一定の条件下における経時変化による溶出機構をpH-Eh 図等を基に検討した。また、実際の建設工事現場を想定した、一度掘削により酸化環境下にさらされた土壌が、その後埋め土・盛土等の地下の還元環境下におかれ、かつ地下水が存在する流れ場条件下での水-岩石反応を模擬したステップバッチ試験と土槽実験を行った。

- ・砒素の溶出機構は、試料を構成する土壌・岩石の鉱物組合せと、水-岩石反応現象を相平衡に基づく pH-Eh 図上の固相種で解釈することで、各 pH 領域における砒素の存在形態を熱力学的に理解できることを明らかにした。特に、固液比一定下では、平衡状態で溶出機構が推移し、その機構は安定に存在する固相種の溶解度と、溶存種の鉱物表面吸着特性で評価できることを示した。
- ・自然地盤中における流れ場条件下での、発生源からの酸性水や重金属等の溶出機構をステップバッチ試験と土槽実験により検討した。その結果、溶媒を交換するステップバッチ試験により土試料からの砒素溶出量の最大溶出量と低減（枯渇）が評価でき、地下水位以上の仮置き盛土などの発生源の溶出リスク評価に適していることが明らかとなった。

- ・地下水が存在するような流れ場では還元状態となり、発生源からの砒素、酸性水は、しだいに溶出量を減少させながら流動に伴う分散により、周辺地盤へは十分希釈されることが明らかとなった。また、その溶出機構は、酸化環境下から還元環境下まで pH-Eh 図上で熱力学的に平衡に推移することを示し、既存の溶出量試験では評価できない現象を、発生源からの溶出機構として明らかにした。

## 5.2 今後の課題

砒素の土壌・地下水汚染の原因として、「酸化説」、「還元説」、「その他（粘土鉱物、有機物）」が上げられており、本研究から砒素の溶出機構として、硫化鉱物であるフランボイダルパイライト中の砒素が溶出する「酸化説」の検証、及び酸化・水酸化鉄に吸着した砒素の分解・溶出（水酸化鉄還元分解型）の複合要因であることを実証した。一方で、フランボイダルパイライト近傍には、「その他（粘土鉱物、有機物）」（図5-1）の砒素の吸着態としての存在が確認された（図5-2）。

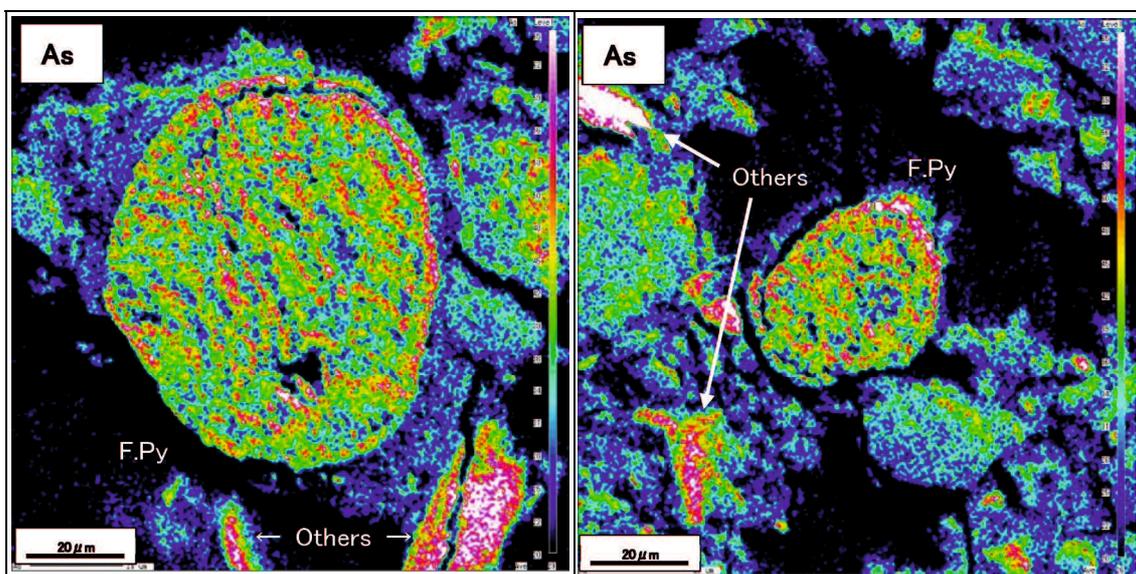


図5-1 上総層群堆積物中のフランボイダルパイライト周辺部の砒素の分布  
(F.Py : Fram boidal Pyrite、Others : その他(粘土鉱物、有機物))

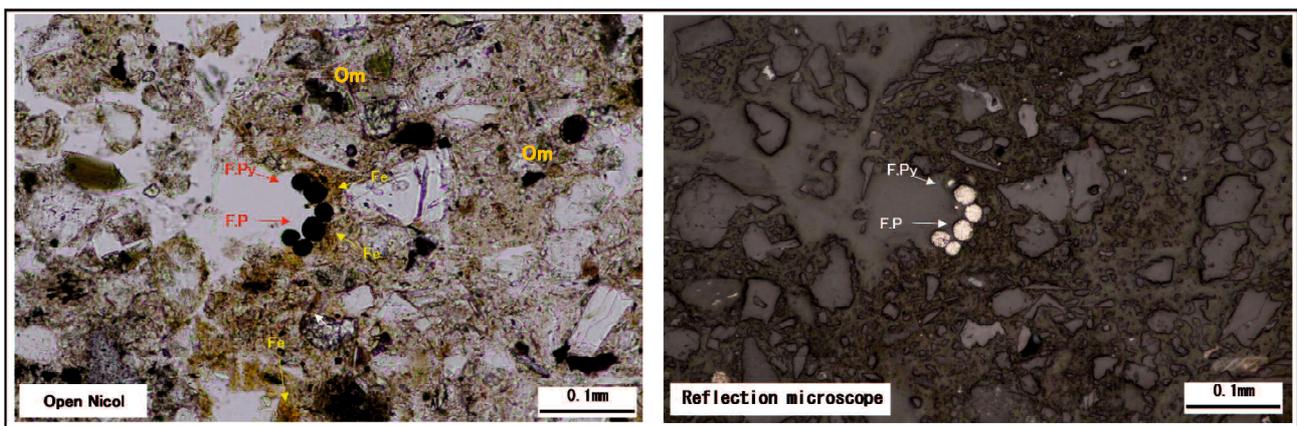


図5-2 本研究で明らかとなった上総層群堆積物中のフランボイダルパイライトと周辺部の粘土鉱物、有機物の分布  
(F.Py : Framboidal Pyrite、Fe[ferric hydroxide] : 水酸化鉄、Om[organic matter] : 有機物)

溶出機構の総理解には、「その他（粘土鉱物、有機物）」の、粘土鉱物や有機物の種類、分布、量といった定量的な評価が必要である。また、このような粘土鉱物や有機物を含めた熱力学的解析の評価を含めた汎用性の確立が必要である。

また、2017年5月19日に土壤汚染対策法の一部を改正する法律（改正法）が公布され、改正法のうち、公布後2年以内の施行とされている部分については、2019年4月1日から、土壤汚染対策法の一部を改正する法律の施行（第二段階）が実施されることとなる。この中で、土壤汚染の実施措置を行うにあたっての新たな技術的基準が導入され、土壤汚染の除去などの評価として、評価地点で地下水基準を満たすための、「目標土壌溶出量」、「目標地下水濃度」が設定されることが挙げられる（図5-3）。「目標土壌溶出量」は、要措置区域より地下水の下流側、かつ保全対象より上流側の地点で評価地点（措置後に地下水基準に適合することを評価する地点）が設定され、地下水基準を適合することを評価するために、要措置区域において達成すべき土壌溶出量と定義される（図5-3）。また、「目標地下水濃度」は、評価地点において地下水基準に適合させるために、要措置区域において達成すべき地下水濃度と定義される（図5-3）。この新たに導入される評価は、これまで発生源での溶出量基準の判断から、実際の溶出機構を鑑みた対策が求められることを示す。

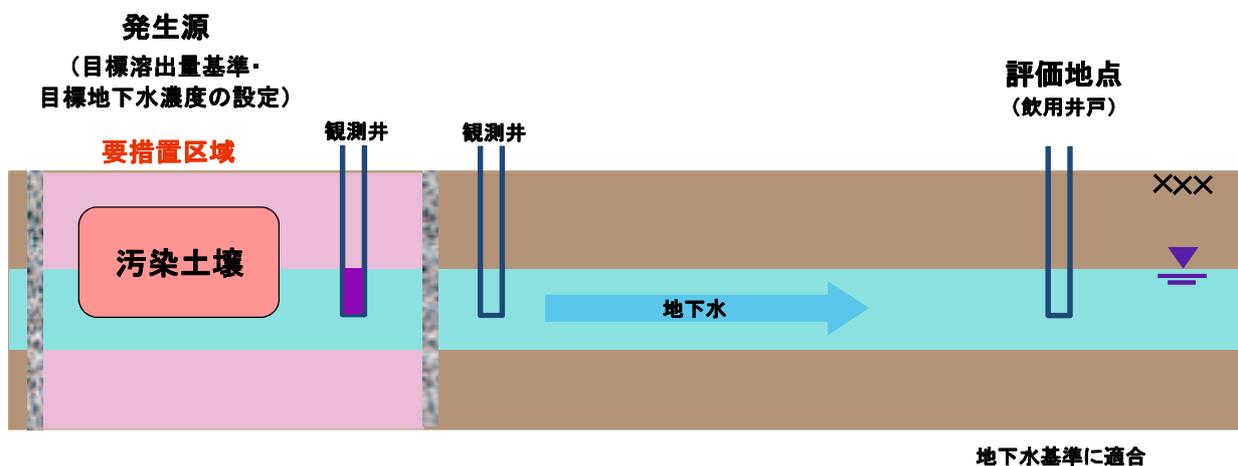


図5-3 土壤汚染対策法の一部を改正する法律の施行（第二段階）における「目標土壌溶出量」、「目標地下水濃度」のイメージ図

### 5.3 水-岩石反応を考慮した自然由来重金属等の評価手法の提案

本論文での研究成果をふまえ、自然由来重金属等による土壌・地下水汚染と水-岩石反応に関する調査・評価に関して、考え方と評価方法を提案した。それは、発生源評価としてこれまでの溶出量試験による評価ではなく、発生源の土壌・岩石から地下水への移行機構を地質学的・環境科学的・鉱物化学的に検討すること、適切にモデル化した熱力学解析に基づく長期評価を導入することにより、適切な施工・対策等への活用が可能であることを示した。今後導入が予定されている土壌汚染対策法の一部を改正する法律の施行（第二段階）の「目標土壌溶出量」において、活用が期待される。

従来の評価方法に対して本研究で明らかになった事象に基づいた新しい評価方法の流れを図 5-1 に示す。

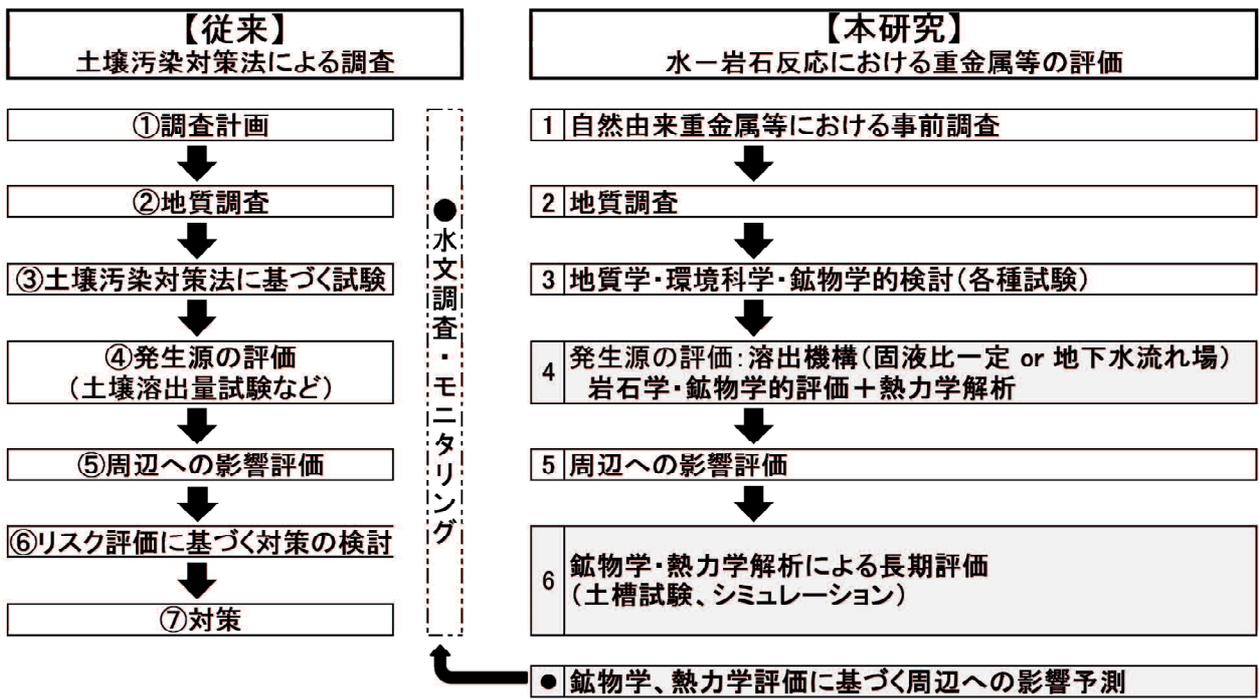


図 5-4 本研究で提案する水-岩石反応における重金属等の評価手法

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、山口大学大学院創成科学研究科の太田岳洋准教授には、研究全般にわたり終始温かく、時には挫けそうになる私を丁寧にご指導を賜いました。筆者は太田岳洋先生の名前を、花崗岩類に記録されたマグマ混合現象の研究を行っていた約 20 年前に、太田岳洋先生の由布・鶴見火山のマグマ混合の研究で知りました。その後、本博士論文のテーマである自然由来重金属等の土壌・地下水汚染問題を、東北大学大学院産学官連携研究員～現所属会社である株式会社アサノ大成基礎エンジニアリングで実務として遂行する中、太田岳洋先生の前所属先の公益財団法人鉄道総合技術研究所で再度お名前を知り、研究をご一緒させていただくという幸運に恵まれました。この間、私の拙い草稿、原稿に目を通していただき、また日曜・祭日などお休みの貴重な御時間を取っていただいた。太田岳洋先生のおかげで今回の学位論文提出に至ることが出来ました。言葉では言い表せないくらい大変感謝しております。

富山大学大学院理工学研究部の丸茂克美教授には、東北大学大学院産学官連携研究員時代に、土壌・地下水汚染の研究をスタートするきっかけを頂いたと共に、現在に至るまで多くの助言を頂いた。また、太田岳洋先生と研究をご一緒させていただくきっかけは、丸茂先生によって与えて頂いた。丸茂先生の厳しく、本質を見極めようとする姿勢をいつも尊敬しています。

本論文をまとめるにあたり、有益なご助言や、論文の審査において非常に貴重なご指導をいただきました山口大学大学院創成科学研究科の宮田雄一郎教授、大和田正明教授、坂口有人教授、永島真理子准教授に大変感謝いたします。宮田先生には上総層群堆積物をはじめ堆積環境の全般においてレビューの機会をいただくと共に、非常に貴重なご意見をいただきました。大和田先生には筆者が花崗岩類の研究をしていた学生時代から終始暖かく見守っていただき、本研究をまとめる際にも様々なご助言を頂きました。坂口先生は筆者の学部学生時代に助手としてご赴任された頃から、常に物事の捉え方を別の切り口でみる視点を教えて頂きました。永島先生には本論文において鉱物学的な視点で終始一貫したご指導を頂くと共に、文章の校閲をしていただきました。副査をしていただいた先生方の貴重なご助言が本博士論文に多くの改善に至りました。大変有難うございます。

また、山口大学大学院創成科学研究科の今岡照喜名誉教授は、筆者が花崗岩類を研究していた頃に御会いた時から、いつも優しく時には厳しく、一貫した研究に対する姿勢を教えて頂きました。

また、本研究の第3章で使用した足摺岬花崗岩類の新鮮な未風化試料は、今岡先生の貴重な試料の一部をご提供していただいたことで研究が実施できました。今後その成果をまとめる際に、引き続きどうかご指導の程、宜しく願い申し上げます。

山口大学大学院創成科学研究科の志村俊昭教授は、第5回 Hutton Symposium 実行委員会編集委員長をされていた頃から、とにかく発散がちになる研究に対して一つ一つ段階を追ってとりまとめていくことの重要性を勉強させていただきました。本学創成科学研究科の脇田浩二教授には、東北大学大学院産学官連携研究員時代のプロジェクトで土壌汚染リスク評価についてご助言を頂きました。また、本学創成科学研究科の川村喜一郎准教授には学生時代から折にふれ、先輩として兄貴分として、いつもお世話になりました。また、大橋聖和博士には本学進学後、新進気鋭の若手研究者の研究姿勢とは何かということを学ばせていただきました。山口大学総合科学実験センター機器分析実験施設の森福洋二技官には、波長分散型電子プローブマイクロアナライザーを用いた鉱物分析において標準試料や分析条件の設定で有益なご意見を頂いた。本学を含め3大学を渡ってきた筆者にとって、本学の先生方の多くを学生時代から存じ上げており、2年前、社会人博士課程として進学した際に、全く違和感なく溶け込ませていただき、とても温かく見守っていただきました。大変感謝申し上げます。

山口大学理学部 太田岳洋研究室の学部生や OB の諸氏、山口大学大学院創成科学研究科の博士課程の中川孝典氏、田村友識氏、児玉省吾氏とは、研究室内や巡検、ゼミ等で多くの議論をすることができ、非常に楽しい時間を共有できました。有難うございます。

東北大学大学院理学研究科の吉田武義名誉教授には、筆者の筆が遅く同学での博士学位記取得に至らなかったことを常に気をかけて頂き、いつも暖かい励ましの御言葉をいただいております。また本学の社会人博士課程への入学の際にも、東北大学大学院時代の取得単位変換の事務手続き等、様々なご配慮をいただきました。

東北大学大学院理学研究科の蟹澤聰史名誉教授には、花崗岩類の研究時代から温かいご指導を頂きました。また本論文の第3章のふっ素については、大学院生時代に先生にご指導いただいた分析手法がその後の改善に大きな糧になりました。

高知大学大学院教育研究部自然科学系理工学部門の吉倉紳一 元教授/元 副学長（現在、放送大学高知学習センター所長）には、地質調査における視点「見る、観る、診る」（まずは大局的に見て、自然現象を観察し、総合的に診断する）を教えて頂き、また花崗岩類研究を通じた地質学研究への取り組み方をご教示いただきました。

株式会社アサノ大成基礎エンジニアリングの社長兼会長の平山光信博士、取締役遠藤一郎氏には、本学への社会人博士課程において様々なご配慮をいただき、背中を押していただきました。また所属する地盤技術事業部をはじめ、役職員の皆様には多くのご支援、励ましをいただき、本論文に取り組みせていただきました。特に、平山光信博士、糸永眞吾氏、孫 躍博士とは、社内で土壌・地下水汚染問題と自然由来重金属等について、常に議論させていただき、また本の執筆の機会を頂き、また共同研究を通じて多くを学ばせて頂きました。大変感謝申し上げます。

公益財団法人鉄道総合技術研究所の浦越拓野 副主任研究員には、自然由来重金属等に関する考え方、またいくつかの実験を通して、溶出機構の現象について議論させて頂きました。国立研究開発法人 土木研究所の品川俊介 主任研究員には、公共事業における建設発生土の在り方やマニュアル等を通じた社会貢献を、日本工営株式会社中央研究所 副技師長の鈴木弘明氏、応用地質株式会社技術本部 技師長 門間聖子博士には、一般社団法人 土壌環境センター等で、民間会社として社会貢献を目指した建設発生土の適正利用の考え方をご議論いただきました。

最後になりますが、筆者が研究を続けてこられたのは大学を3つ渡り、また現在の職場、また業務を通じた委員会、学会、協会等の社外活動を含めて多くの方々と出会わせていただいたことによります。その出会いが筆者の財産になっております。本論文の執筆に寄せ、ここに深い感謝の意を表します。

2019年3月

熱田真一