

## 1-10 特殊な岩盤及び岩石による環境汚染の評価手法の開発

研究予算：運営費交付金（道路整備勘定）

研究期間：平14～平17

担当チーム：材料地盤研究グループ（地質）

研究担当者：佐々木靖人、阿南修司、伊藤政美

### 【要旨】

掘削面として露出する岩盤や掘削ズリなどの岩石中には、重金属等を含むものがあり、道路計画・調査、施工、管理の各段階で、岩盤や掘削ズリからの重金属類溶出の抑制対策が求められている。本研究では、岩石からの重金属類や酸性水の溶出の予測手法に関して、溶出試験を実施し、溶出特性、溶出量および含有量基準の適合性の判定方法に関する検討を行った。

その結果、岩石の種類、溶媒の種類、酸の種類、溶液のpH、元素の種類によって異なること、また、岩石に含まれる硫酸態硫黄、黄鉄鉱態硫黄、カルシウムの量によって、酸性水の発生が予測できることが分かった。これらを踏まえ、自然由来の重金属の調査・評価に関するマニュアル（暫定案）を平成18年度中に刊行予定である。  
キーワード：掘削ズリ、重金属、酸性水、汚染リスク、溶出試験

### 1. はじめに

岩石には、自然の状態では重金属類を高い濃度で含有しているものがある。このような岩石は、掘削によって重金属類を溶出することがあり、このような岩石の分布する地域で工事を行う場合、重金属類の溶出による周辺環境や生態への影響、人の健康などへの影響が懸念される。

現在、土壤汚染など人為的な重金属汚染に対する調査や試験の方法については、基準や指針がまとめられているが、土壤汚染においては、前述のような「自然由来」の汚染は対象外とされている。また、土壤汚染の試験方法は土に浸透した汚染物質を対象とするもので、岩石中に含まれる重金属類の溶出のような固相からの拡散や化学反応は考慮していない。このように、現状では岩石に含まれる自然由来の有害物質に対する調査、試験、対策の方法が確立されていないため、本研究では重金属類の溶出抑制対策を構築するために、掘削面として露出する岩盤や掘削ズリからの重金属の溶出および酸性水の発生について溶出試験を主とした実験を行い、汚染源の地質的要因（岩種ごとの重金属の存在形態・分布形態等）および溶出機構を明らかにし、汚染源の地質調査手法、汚染発生の予測のための試験方法ならびにモニタリングの手法を提案するとともに、汚染対策の検討を行うこととしている。

### 2. 研究方法

自然界における重金属の存在状況ならびに重金属リスクを把握し、重金属の溶出が予想される岩石の特性について試験を行った。また、これらをもとに重金属汚染リスクの調査と評価の手法について検討した。

#### 2.1 自然界の重金属の存在状況

自然界において重金属が濃集している箇所の一部は、鉱山として利用されることがあるため、鉱山の産出鉱物と分布を調査した。

鉱床の位置と鉱床の成因、産出鉱物、重金属の品位のデータについて文献をもとにデータベース化した。このデータベースをGISソフトウェア上で、1/100万の地質図と重ね合わせて、それぞれの鉱山が位置する地質区分の読み取りを行った。

対象となる重金属ごとに鉱山の分布、地質区分と鉱山の成因をとりまとめ、重金属汚染のリスクが高い岩石の種別と地質的要因について検討した。

#### 2.2 溶出機構の把握

##### 2.2.1 試料

国内15箇所から採取した岩石を粉砕して試験を行った。SK1、SK2は花崗岩体中の鉱脈を採掘した際のズリ、CH1、CH2は三波川帯のキースラーガー型鉱床の採掘した際のズリ、TRは黒鉄鉱、MGはスカルン鉄鉱、GF1、GF2、GF3、YB1およびYB2は微細な黄鉄鉱を含む黒色泥岩、MT、HK、SSはそれぞれ新第三紀以降の火山岩および火山砕屑岩、YNは輝石安山岩、DMは火山礫凝灰岩、NKは泥岩、SPは砂岩である。これらの原岩をハ

表-1 分析方法

項目	方法
Ti, Al, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, T-Fe	ICP 発光分析法
Si, H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> , T-C, T-S, T-O	重量法
CO <sub>2</sub>	燃焼-赤外線吸収法
T-C, T-S	高周波融解-燃焼-赤外線吸収法
T-O	不活性ガス融解-赤外線吸収法
Fe(II)	酸化還元-容量滴定法
Fe(III)	計算による (Fe(III)=T-Fe-Fe(II))
Cd, Pb, Cu, Zn, As, Cr	ICP 質量分析法
Hg	原子吸光光度法
単体 S	紫外吸収
硫酸型 S	イオンクロマト法
酸揮発型 S	メチレンブルー吸光光度法
黄鉄鉱型 S	メチレンブルー吸光光度法、ICP 発光分析法

表-2 蛍光X線分析の条件

分析条件	測定方法	管球	分析方法	試料	分析機器
条件 1	波長分散方式	Rh	FP 法	圧縮成型	S 社製
条件 2	エネルギー分散方式	Rh	FP 法	圧縮成型	J 社製
条件 3	エネルギー分散方式	Rh	FP 法	圧縮成型	J 社製
条件 4	エネルギー分散方式	Mo	内標準法	粉末	O 社製

ンマーで粗粉碎し岩種毎にジョークラッシャー及びステンレス製の鉄鉢で 2mm 以下となるよう粉碎した。

各試料について、原岩の密度・吸水率試験・粉碎後の各粒度の粒度分布試験、比表面積測定を実施した。

各試料の化学組成について、2mm 以下に粉碎した試料をさらに 0.075mm 以下に粉碎し、分析した(表-1)。

溶出量および含有量判定への機器分析の適用性の検討のため、表-2 に示す条件で蛍光X線分析を行った。

### 2.2.2 溶出試験

岩石の溶出特性を把握するため表-3 に示す項目について試験を行った。

### 2.2.3 長期溶出試験

溶出時間の違いによる溶出特性を把握するために表-3 に示す項目について試験を行った。最大粒径 40mm の試料を水中に静置するタンク溶出試験、最大粒径 0.075mm の試料を入れた水を攪拌子で長時間攪拌する連続攪拌試験、野外で粒径 40-10mm の試料を通過した雨水を 28 日間貯留する曝露試験を開発・実施した。

### 2.3 調査および浄化手法の検討

自然界の存在状況と元素ごとの溶出機構に注目し、既往の地質調査手法を活用した、重金属汚染リスクの調査および評価方法を検討した。検討にあたっては、以下の3つの点を柱にマニュアル案の検討を実施した。

- ・ 岩石に由来する汚染は事前の地質調査によりある程度予測可能であることから、計画段階での調査に

表-3 溶出試験等一覧

試験内容	試験名称	溶出条件	試料の最大粒径
含有量	全岩分析	湿式酸分解およびアルカリ溶融による完全溶液化	-
	19号試験*	固液比 3:100, 2時間振とう 1mol/L HCl 溶液	2mm
溶出量	46号溶出試験	固液比 1:10, 6時間振とう	2, 0.3, 0.075mm
	硫酸溶出試験	固液比 1:10, 6時間振とう pH2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液	2, 0.3, 0.075mm
	水酸化カルシウム溶出試験	固液比 1:10, 6時間振とう 飽和 Ca(OH) <sub>2</sub> 溶液	2, 0.3, 0.075mm
	炭酸カルシウム溶出試験	固液比 1:10, 6時間振とう 飽和 CaCO <sub>3</sub> 溶液	2, 0.3, 0.075mm
	塩酸溶出試験	固液比 1:10, 6時間振とう 1mol/L HCl 溶液	2mm
長期溶出量	タンク溶出試験	固液比 1:10, 室内で静置	40mm
	連続攪拌試験	固液比 1:10, 攪拌子による連続攪拌	0.075mm
	曝露試験	野外で試料を通過した雨水を 28 日間貯留	40~10mm
pH	pH(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )試験	固液比 1:10, 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液	2, 0.3, 0.075mm

\*:19号試験の結果は含有量(mg/kg)に換算

よりリスクを低減する手法を整理する。

- ・ 岩石に由来する汚染は土壌汚染対策法の対象外であり、現象そのものも土壌汚染とは異なることから、一義的な評価ではなく岩石の成因および岩石特有の溶出機構を考慮した調査・評価方法を選定する。
- ・ 岩石に由来する汚染は、含まれる有害物質の種類や溶出機構が多岐にわたるため、一義的な試験方法や判断基準を確立することは難しいため、リスク判定の手順の構築方法を提案する。

また、事業の進捗によってリスク調査および評価の考え方が異なるため、事業の段階に応じた調査および評価の手順についても検討した。

## 3. 研究結果

### 3.1 自然界の重金属の存在状況

#### 3.1.1 重金属汚染リスクの分布

重金属を産出した鉱山等の分布を図-1 に示した。銅・鉛・亜鉛は、それぞれの鉱石が組み合わさって一体として産出することが多く、また鉱山としても複数の金属を稼行対象としていることが多いため一括して図示した。図には調査が行われたのみで鉱山として稼行されなかった箇所も含まれる。また、ヒ素に関しては、ヒ素鉱山以外でもヒ素を含む鉱物を産出することが記録されていたものを含めた。なお、これらの鉱山等の分布は、既知あるいは探鉱によって発見された箇

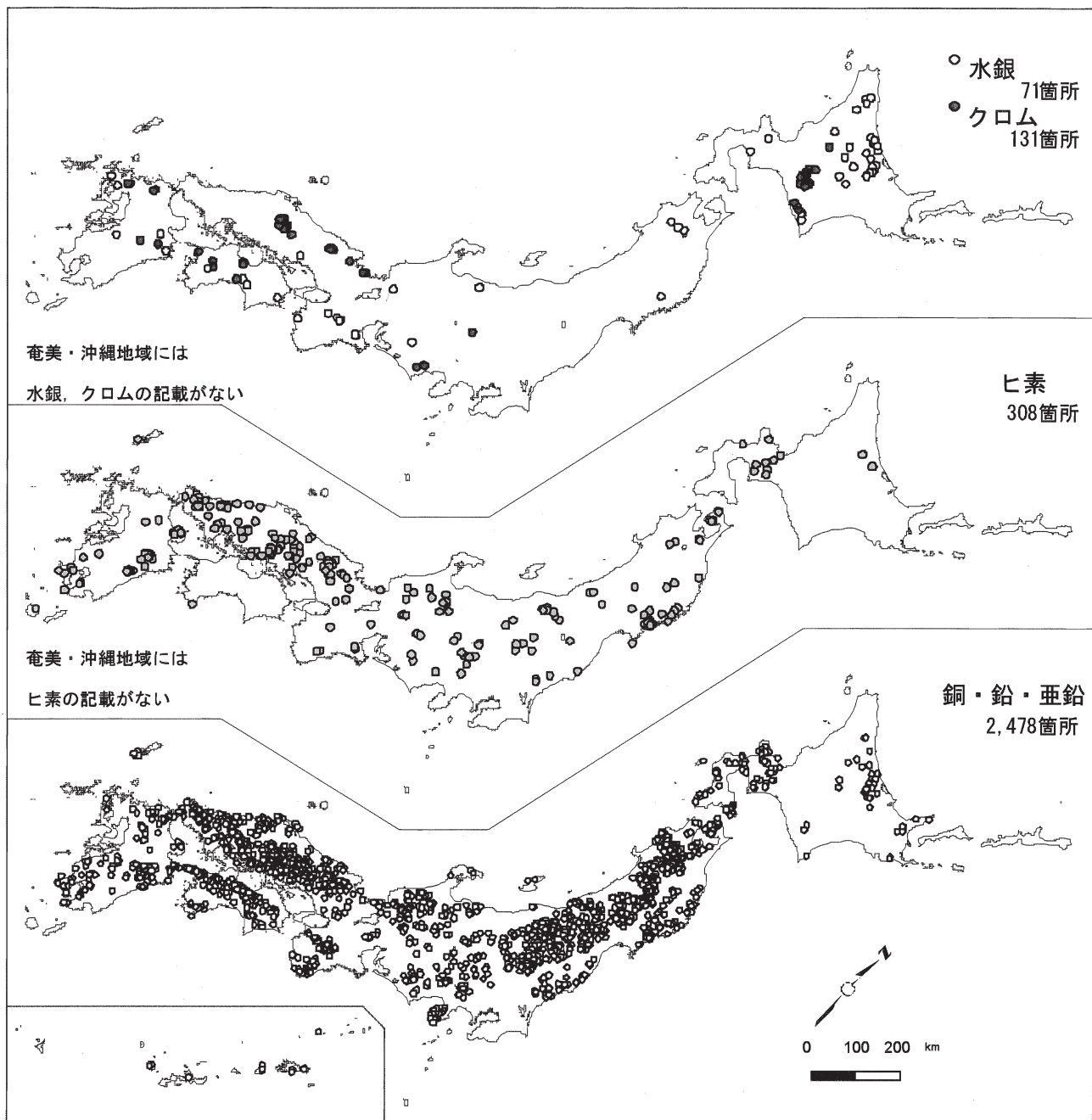


図-1 重金属を産出した記録のある鉱山の分布

所が、重金属等の濃度の程度に対する経済的な価値によって開発されたものであるため、未発見の濃集箇所や、経済的に鉱山として成り立たないが問題となるおそれがある程度の濃集箇所も存在している可能性がある。

図-2には、図-1の各重金属の鉱山が位置する地質区分の比率を示した。各重金属元素の鉱山の地理的分布、地質区分との比較、鉱山の成因、産出区分をまとめると以下ようになる。

(1) 銅・鉛・亜鉛(カドミウム)： 関東平野などの沖積平野や北海道中央部を除くと、国内のほぼ全域に分布している。地質区分との対応をみると、東北日本の

中央から日本海側を中心とする地域では、グリーンタフの火山岩類の分布域に重なっており、この地域の鉱山は黒鉱鉱床がほとんどを占める。四国山地付近の分布は、三波川変成岩の分布域と重なり、この地域の鉱山は変成岩中の含銅硫化鉄鉱床(キースラーガー)を主としている。これ以外にも東北、中部・北陸、中国山地などに散在しているが、これらは火山岩類、深成岩類の小岩体に起因する鉱脈鉱床やスカルン鉱床である。図-2において、堆積岩類、付加体が相対的に比率が高いのは、このような鉱脈鉱床とスカルン鉱床が含まれているためである。

銅・鉛・亜鉛鉱山で産出する鉱物の上位を占めるの

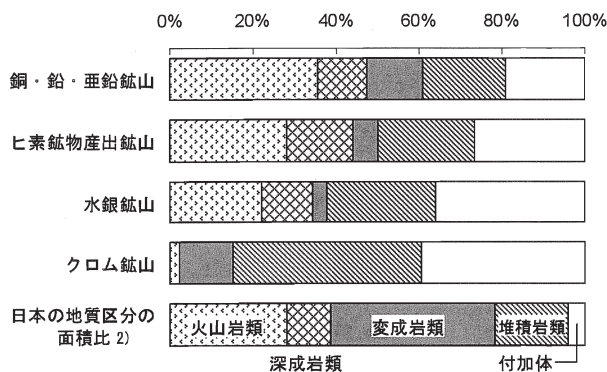


図-2 各鉱山の位置する地質区分の比率

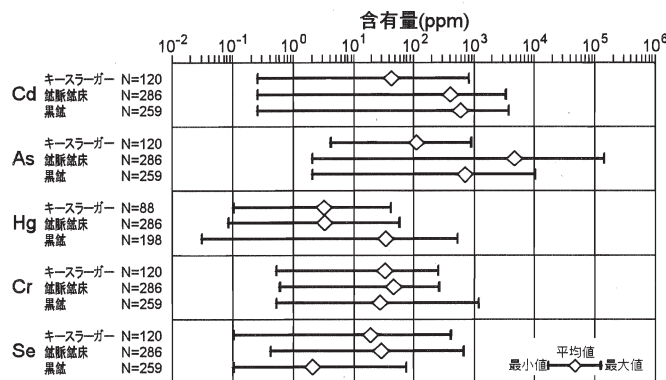


図-3 銅・鉛・亜鉛鉱石に含まれる他の重金属

は、黄銅鉱 ( $\text{CuFeS}_2$ )、黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ )、石英 ( $\text{SiO}_2$ )、閃亜鉛鉱 ( $\text{ZnS}$ )、方鉛鉱 ( $\text{PbS}$ )、方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )、磁硫鉄鉱 ( $\text{FeS}$ )、斑銅鉱 ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )、重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ )、自然金 ( $\text{Au}$ ) である。このうち、方解石はスカルン鉱床のような接触交代鉱床に、重晶石は黒鉱鉱床に多くみられるが、その他の比率は大きくは変わらない。銅・鉛・亜鉛を含む鉱物はいずれも硫化物である。

これらの鉱山で産出する鉱石の重金属の含有量をみると、図-1 に示した鉱山の鉱石の平均的な品位は、銅 1.5% 前後、鉛 1% 強、亜鉛 5% 程度であったとされており、カドミウム、ヒ素、水銀、クロム、セレンについても、図-3 に示すように高濃度で含まれていることがわかる。特に、黒鉱鉱床と鉱脈鉱床におけるカドミウムとヒ素の平均値と黒鉱鉱床における水銀の平均値は、土壤汚染対策法の指定区域に相当する含有量を超過している。このように、銅・鉛・亜鉛が高濃度で含まれる岩石の場合、カドミウム、ヒ素、水銀等の他の重金属類も高濃度で含まれている可能性が高い。

(2) ヒ素： ヒ素鉱物産出鉱山は、四国を除くほぼ全国に散らばって存在している。地質区分でみると火山岩や花崗岩の分布域に点在しており、銅・鉛・亜鉛鉱山の分布の内、キースラーガー鉱床を除いた分布にほぼ一致し、ヒ素鉱山の鉱床のタイプも同様である。

これらの鉱山では、ヒ素鉱物として硫ヒ鉄鉱 ( $\text{FeAsS}$ ) が最も多く、ついで硫ヒ銅鉱 ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )、ルソン銅鉱 ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) が多い。黒鉱では組合せは同じであるが、硫ヒ銅鉱とルソン銅鉱が硫ヒ鉄鉱より頻度が高い。ヒ素鉱物以外で上位を占めるものの組合せは、銅・鉛・亜鉛鉱山とほぼ同様だが、四面銅鉱が比較的多くみられる点が異なっている。

ヒ素を対象とした鉱山では、2~3% 程度の品位のものを産出しており、20% 程度のものが産出していた（純粋の硫ヒ鉄鉱でヒ素含有率は 46%）箇所もある。ヒ素を対象としない鉱山についても、(1) で述べたように鉱脈鉱床や黒鉱鉱床の鉱山では、高い濃度で出現する可能性がある。

(3) 水銀： 北海道の北東部、西南日本の付加体分布域に点在しており、いずれも火山岩の付近に分布している。図-2 において、堆積岩類と付加体の比率が高いのは、これらに貫入した火山岩類に伴う鉱山が多いためである。水銀鉱山は、9 割以上が鉱脈型かあるいは鉱染型（岩石が網状に鉱化されたもの）の鉱床であり、砂礫中に胚胎する堆積鉱床がごくわずかに存在する。

水銀を含む鉱物の産出は、ほとんどの場合辰砂 ( $\text{HgS}$ ) に限られ、自然水銀 ( $\text{Hg}$ ) がともに産出する場合がある。このほか、金、銀や銅、鉛の鉱物がともに産出することがあり、鶏冠石 ( $\text{AsS}$ ) を伴うことがある。水銀鉱山の品位は 0.3% 程度となっているほか、前述のように他の鉱山でも高濃度で含有される。

(4) クロム： クロム鉱山は北海道南部と中国山地中央部、四国山地から九州山地にかけて地域に帯状に点在しているが、これらはいずれも蛇紋岩やカンラン岩などの超塩基性岩体の分布域であり、クロム鉱山もこれらの岩体中にある。図-2 において、堆積岩類と付加体の比率が高いのは、超塩基性岩の岩体がこれらの分布域に存在することが多いためである。クロム鉱床は全て超塩基性岩体中に胚胎しているクロム鉄鉱 ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) であり、砂礫化したものが堆積鉱床となっているものもある。

クロムは他の重金属と異なり、多種類の鉱物の中に出現することはなく、超塩基性岩の母岩中にクロム鉄鉱が濃集して産出する。クロム鉱山では純粋なクロム鉄鉱を採取しているため品位は概ね 40% 程度である。

### 3. 1. 2 自然界の各重金属

図-1 で示した鉱山の含有量と土壤汚染区域指定の基準とを比較してみると、鉱山の方が 2~3 桁大きい。現時点で、自然由来の重金属については、土壤汚染対策法等でも対象となっていないが、鉱山付近で工事を

行う場合には、掘削残土や掘削面からの重金属溶出について慎重に検討する必要がある。

### 3.2 溶出特性

#### 3.2.1 試料

##### (1)化学組成

表-4に顕微鏡観察による鉱物組成を、表-5に各試料の化学組成を示す。SKは黄鉄鉱等の硫化鉱物を含むため、S、Fe、As、Pbの含有量が高く、Sの大部分は酸化による分解が進みやすい黄鉄鉱態である。CHも黄鉄鉱等の硫化物を含むためS、Fe、As、Cuが多い。特にCH2は方解石を大量に含むためCaの含有量が多い。TRは方鉛鉱、閃亜鉛鉱等の硫化物を含むため、Pb、Znの含有量が多い。またTRは硫酸態Sと大量の黄鉄鉱態Sの他に、黄鉄鉱態に比べ酸化されにくい酸揮発態Sを含んでいる。この酸揮発態Sは閃亜鉛鉱(ZnS)と考えられる。MGは硫ヒ鉄鉱等の硫化物を含むため、As、Fe、S、Znの含有量が多い。

GFおよびYBは微細な黄

表-4 顕微鏡観察による鉱物鑑定結果

鉱物名	SK1	SK2	CH1	CH2	GF1	GF2	GF3	YB	YB2	MT	HK	SS	NK	SP	YN	DM	TR	MG
石英	◎	◎	◎		◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎			△	△
斜長石	△	△	○	○	○	△		○	○		○	○	△	△	◎	◎	+	△
白雲母	○	-	+															
黒雲母								+										
角閃石					+													
斜方輝石															△			
単斜輝石						△						○		△				
緑廉石						-	-											-
緑泥石	+			-	-			+	+				+			△		-
方解石	+	+	△	◎	+	+											△	
螢石																		+
スメクタイト															△	△		
Fe-スメクタイト																		
イライト							△		△					+	○			
ジルコン	-																	
スコロド石																		-
炭酸塩鉱物														△	△	△	○	
沸石																		
岩片								-										
黄鉄鉱	+	△	○	○	+	-	◎	+	-	○	○	○	+	+			-	△
白鉄鉱																	+	
硫ヒ鉄鉱		△																◎
磁硫鉄鉱						○												-
閃亜鉛鉱	-			○		-											◎	+
方鉛鉱	+	+		-														-
黄銅鉱	+		-	+		+												+
斑銅鉱			-	-														
輝銅鉱グループ																		
四面銅鉱		+		-														
針鉄鉱	-		-	-	-			-										

凡例 ◎:たいへん多い ○:多い △:普通 +:少ない -:たいへん少ない (○:含有する)

表-5 各試料の化学組成

試料名	単位	SK1	SK2	CH1	CH2	GF1	GF2	GF3	YB	YB2	MT	HK	SS	NK	SP	YN	DM	TR	MG
Si	%	31.92	32.15	25.74	15.63	32.75	31.72	34.05	29.66	29.2	25.63	34.92	27.63	28.9	31.9	23.5	24.4	8.84	7.99
Ti	%	0.18	0.003	0.21	0.13	0.36	0.2	0.3	0.43	0.31	0.68	0.12	0.36	0.43	0.26	0.41	0.42	0.004	0.049
Al	%	6.18	0.33	3.93	1.7	7.78	6.71	5.44	7.47	8.5	7.92	5.52	7.57	8.21	7.08	8.72	8.33	0.21	0.93
T-Fe	%	4.85	7.94	20.72	19.20	3.74	2.55	3.07	4.07	3.51	3.59	1.37	3.81	4.63	2.35	6.29	5.7	13.21	23.62
Mn	%	0.064	0.002	0.008	0.15	0.041	0.043	0.029	0.061	0.022	0.011	0.039	0.17	0.064	0.047	0.19	0.14	0.2	0.077
Mg	%	0.63	0.021	0.20	1.04	1.23	0.65	1.06	1.36	0.90	1.10	0.22	1.00	1.72	0.71	2.53	2.29	1.14	1.05
Ca	%	1.50	0.28	0.32	6.56	0.67	2.63	0.16	1.97	0.94	1.20	1.04	5.49	1.44	0.91	6.4	5.45	1.12	1.42
Na	%	0.42	0.007	0.35	0.082	1.19	1.71	0.29	2.00	1.17	0.26	2.68	1.77	1.88	3.07	1.59	1.48	0.047	0.011
K	%	1.99	0.061	1.66	0.28	2.24	1.91	2.2	1.83	2.65	0.61	2.31	1.51	2.01	2.04	0.27	0.32	0.13	0.19
P	%	0.024	0.0009	0.015	0.035	0.068	0.037	0.093	0.068	0.029	0.032	0.015	0.055	0.058	0.027	0.038	0.04	0.007	0.026
CO <sub>2</sub>	%	0.90	0.081	<0.05	6.6	<0.05	<0.05	5.17	<0.05	2.91	0.49	0.17	3.83	3.19	1.06	2.93	3.45	<0.05	<0.05
H <sub>2</sub> O+	%	5.05	11.99	16.75	12.82	4.07	0.58	6.33	2.11	5.29	17.94	1.34	4.84	4.45	1.93	4.48	4.59	8.62	35.96
H <sub>2</sub> O-	%	1.22	0.13	0.26	0.40	0.72	0.35	1.34	1.00	3.01	10.01	0.92	2.38	0.69	0.41	2.91	3.83	0.26	0.26
T-C	%	0.36	0.043	0.079	2.03	1.24	0.15	1.39	0.43	0.77	0.12	0.047	1.02	0.87	0.29	0.8	0.94	0.45	0.031
T-S	%	2.02	5.71	35.8	20.3	0.51	1.22	1.16	0.52	0.720	4.07	0.022	2.56	0.58	0.059	2.17	1.69	31.2	14.5
T-O	%	40.8	36.4	6.42	25.3	41.9	43.1	48.5	42.1	41.3	53.3	48.0	41.5	41.1	36.9	34.9	46.6	8.43	8.98
Cd	ppm	34	19	44	320	<2	3.2	<0.5	2.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.066	0.031	0.12	0.12	1,000	58
Pb	ppm	7,600	6,700	59	540	32	20	19	<20	26	116	17	13	20	16	5.6	5.3	57,000	20,000
Cr	ppm	13	<10	<10	20	58	32	41	50	32	20	<10	18	73	83	22	15	<10	<10
As	ppm	36,000	110,000	99	28	32	21	19	25	14	48	2.9	13	7.4	8.6	5.5	12	580	280,000
Hg	ppm	0.51	0.30	7.1	48.0	0.022	2.0	0.076	0.092	0.041	9.5	0.015	0.14	0.11	0.045	0.27	1.4	1.3	0.026
Cu	ppm	1,000	1,600	3,300	9,700	48	110	38	31	22	32	5.5	17	52	9.3	31	33	9,000	110
Zn	ppm	1,400	670	11,000	65,000	100	550	48	120	83	44	44	78	100	48	79	89	280,000	18,000
単体S	%	0.003	0.057	0.069	<0.002	0.008	<0.002	0.039	0.006	0.008	0.146	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	0.023
硫酸態S	%	0.28	0.076	0.033	0.608	0.012	0.017	0.511	0.031	0.005	0.859	0.004	0.064	0.028	0.006	0.251	0.203	1.647	0.249
酸揮発態S	%	0.027	0.066	0.408	1.81	0.004	0.653	0.006	0.006	0.003	0.005	<0.001	0.003	0.01	0	0.008	0.005	11.641	0.891
黄鉄鉱態S	%	1.736	3.459	21.519	11.263	0.187	0.215	0.486	0.392	0.619	1.663	0.003	1.967	0.423	0.046	1.782	0.112	18.368	12.376

鉄鉱を含み、一般的な泥岩に比べ5~10倍にあたる0.5~1%のSを含んでいる。特にGF3では、その半分が硫酸態であり、風化作用によって既に黄鉄鉱の一部が酸化され、硫酸を生成していると推定される。

MTとSSはSの含有量が通常の火山砕屑岩と火山岩の値(数10~数100ppm)に比べ100倍以上高くなっている。両者とも熱水変質より生成した黄鉄鉱に起因する黄鉄鉱態Sを多く含んでいる。MTには硫酸態Sが多く含まれており、変質起源の石膏あるいは風化による硫酸塩の存在が推定される。またSSはCaの含有量が高くなっている。HKはSの含有量が低く、Caの含有量が高くなっており、MT、SSと変質のタイプもしくは程度が異なっていると思われる。

(2) 機器分析による含有量測定

図-4に蛍光X線分析と全岩分析のよって得られたFe、S、Pb、Asの含有量を示した。今回の試料では蛍光X線によってCdの含有量を測定することはできなかった。PbとAsは0.01%を下回る部分で相関が悪いが、0.1%を上回る部分での相関は高い。一方、Sは分析値が系統的に低くなっているものの相関は高い。図-5に示すように19号試験で求められる含有量(=土壤汚染対策法の含有量基準)は、全岩分析に比べ1~2桁低い値となるため、蛍光X線分析の0.1%は19号試験の1

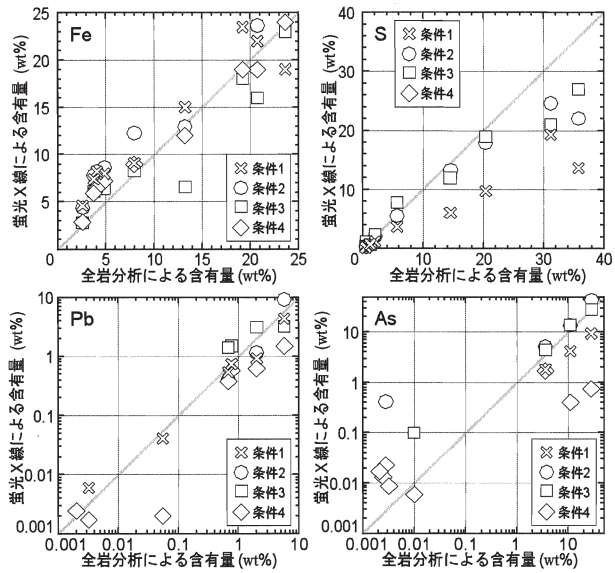


図-4 全岩分析と蛍光X線分析の比較

0~100ppmに相当する。このため、サイトごとに19号試験と蛍光X線分析の相関を把握すれば、含有量基準の簡易判定として利用可能である。

次に、分析条件による違いをみると、EDS(エネルギー分散)方式に比べて精度が高いといわれているWDS(波長分散)方式の間には大きな違いはなく、他の条件についても精度の上では大きな違いはなかった。こ

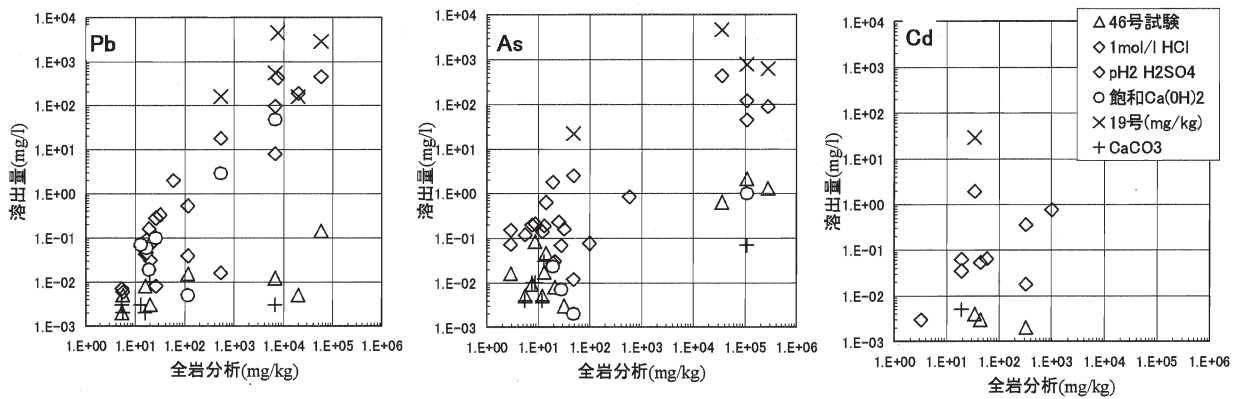


図-5 溶媒の違いによる溶出量と全岩分析含有量との関係

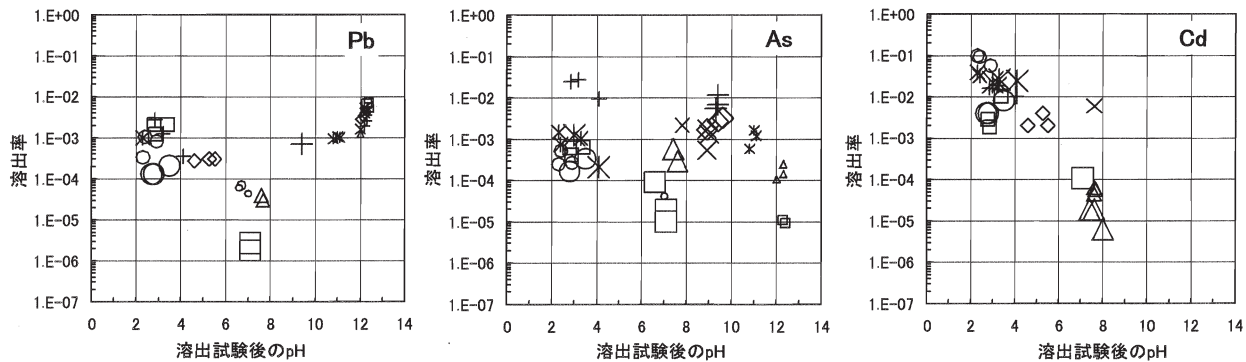


図-6 溶出試験後の溶出液のpHと溶出率の関係

これらのことから、岩石の含有量基準の判定において、通常の岩石の化学組成分析に用いられる分析条件をそのまま使用しても実用上問題がないと思われる。

### 3. 2. 2 溶出試験結果

#### (1) 溶媒の違い

図-5に溶媒の違いによる溶出量の違いを示した。水溶出(46号試験)では含有量との相関が全く見られず、10%以上のヒ素を含むものでも溶出量は1ppm前後である。酸性溶液のうち塩酸にはPb、As、Cdとも含有量に比例して溶出がみられる一方、硫酸では溶出量がまちまちである。水酸化カルシウム溶液では、元素によって溶出量が異なっているが、酸と同程度の溶出量を示す場合もある。炭酸カルシウム溶液では、相関がみられず、溶出量は水溶出と同じかそれ以下である。

図-6には、反応後の溶液のpHと溶出率(溶出量で除した値)を試料別に示した。両性元素であるPbは酸、アルカリ領域とも溶出率が大きく、中性付近の溶出率が最低である。Asは酸性領域で最も溶出率が大きく、アルカリ性領域では試料によって溶出率がまちまちである。アルカリ領域で溶出率の小さいSK2は硫ヒ鉄鉱を多く含むことから、Asの存在状態の違いを表していると考えられる。Cdは酸性領域で溶出率が大きく、Pb、Asに比べ10~100倍の溶出率となっている。このことは、Cdについては含有率が低くても溶出に注意が必要であることを示している。

以上のように溶出状況は、溶媒の種類、酸の種類、溶液のpH、元素の種類によって異なっており、溶媒と岩石の反応および溶液中の反応を考慮しないと溶出量の予測ができないことを示している。

#### (2) 岩石の酸化ポテンシャル

図-7に過酸化水素処理後のpHと46号試験によるpHを示した。図に示すように、46号試験すなわち水溶出のpHが低いもの、46号試験と過酸化水素処理後もpHが高いもの、過酸化水素処理によるpH低下が大きいものの3つのタイプがみられる。

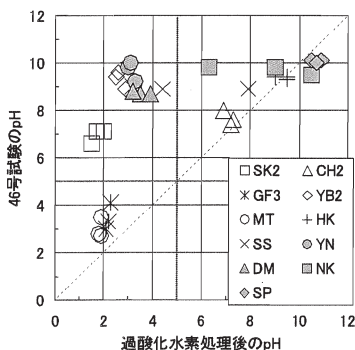


図-7 過酸化水素処理によるpH変化

図-8には黄鉄鉱態Sと硫酸態S及び中和に寄与するCaの含有量を示した。水溶出においてpHが低いものは硫酸態Sの含有量が多く、Caの含有量はSに比べて少ない。46号試験

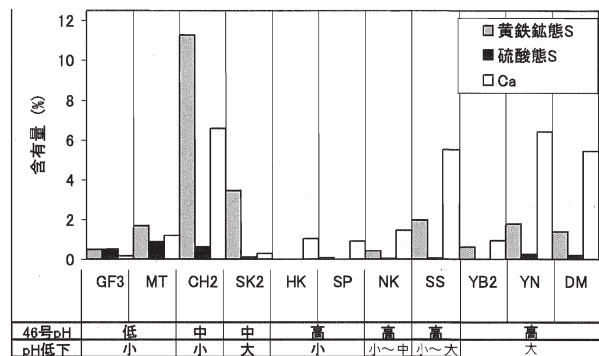


図-8 S及びCa含有量とpH変化

と過酸化水素処理後もpHが高いものはSをほとんど含まない。水溶出においてpHが高く過酸化水素処理でpH低下の大きなものは、黄鉄鉱態Sが含まれている。

#### (3) 長期溶出

図-9にタンク溶出の経時変化を示した。硫酸態Sが多く溶出初期から低pHとなるMTとGF3は徐々にpHが低下し、それ以外の試料はpH7程度に収斂してゆく傾向が見られる。しかし黄鉄鉱態Sの酸化によるpHの低下現象はみられない。ECについてはいずれの試料も時間経過と対応して増加している。

図-10に長期溶出後(タンク溶出は128日後、連続攪拌は1,680時間)と46号試験による溶出量の関係を示した。タンク溶出はどの項目も46号試験と同程度の値となっており、46号試験は掘削ズリの100日程度までの溶出現象を捉えていると考えられる。連続攪拌ではECおよび重金属の溶出量がタンク溶出の数倍~10倍程度の値であり、タンク溶出の数年以上の溶出量に相当すると考えられる。その一方で、YB2でpHの低下現象がわずかながら確認されるものの、過酸化水素処理に相当するレベルの酸化現象はみられなかった。

図-11に曝露試験結果(溶出は84日目)も加えたpHとECを示している。46号試験と同程度もしくは過酸化水素処理側の値となっている。

以上のことから、溶液の出入りや酸素の供給がないバッチ試験の状態での長期溶出では、今回の経過時間では黄鉄鉱態Sの酸化現象を捉えることはできないことが分かった。掘削ズリからの酸性水および重金属溶出を再現するには、酸化条件がより実現象に近い試験である曝露試験を継続して実施する必要がある。

### 3. 3 調査および評価手法のマニュアル化

#### 3. 3. 1 マニュアルの基本的考え方

岩石による自然由来の環境汚染の調査・評価・対策に関するマニュアルを暫定案として作成中で、平成18年度中に刊行を予定している。なお、今回の暫定案

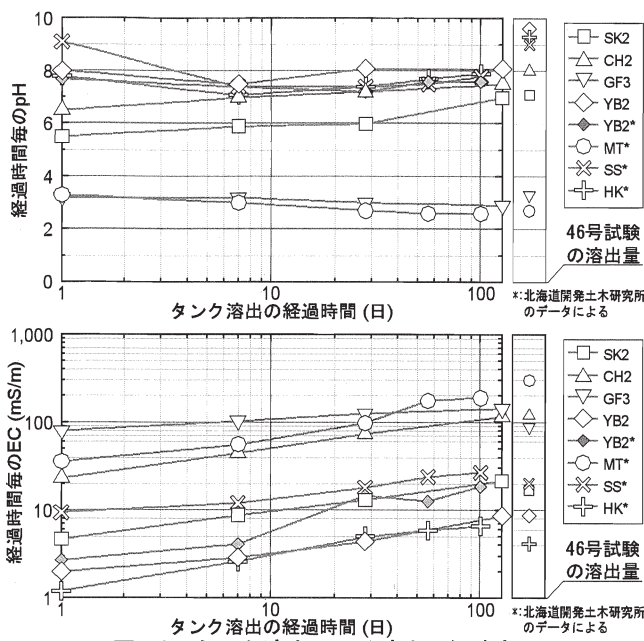


図-9 タンク溶出による溶出の経時変化

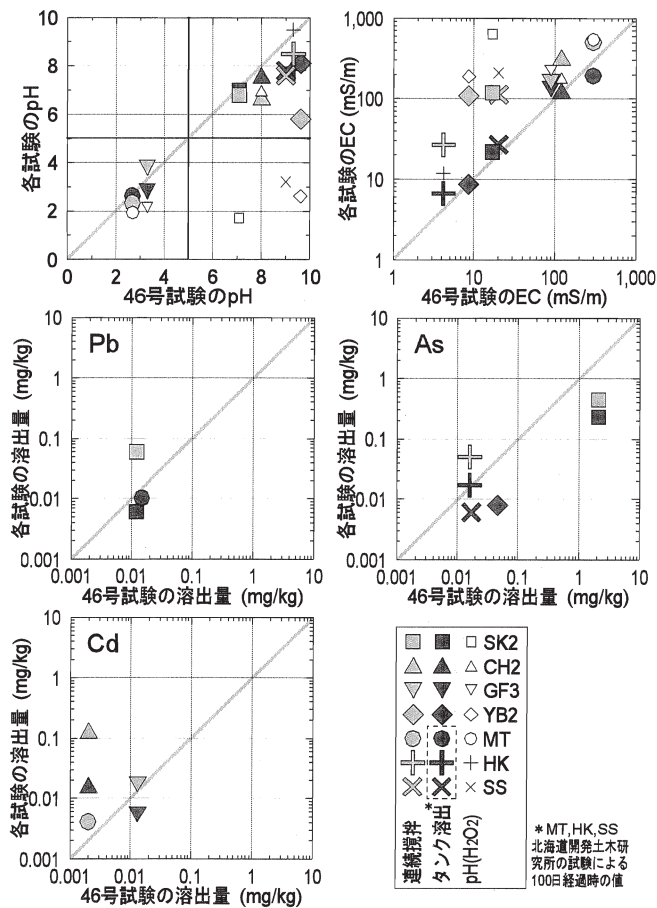


図-10 長期溶出と46号試験の溶出量等の関係

では、主に鉱山起源の重金属による汚染の調査・評価を対象としているが、実際の自然由来の重金属汚染では、海成泥岩中に含まれる重金属など、非鉱山起源の汚染も存在する。今後はこれらについての考慮する必要がある。

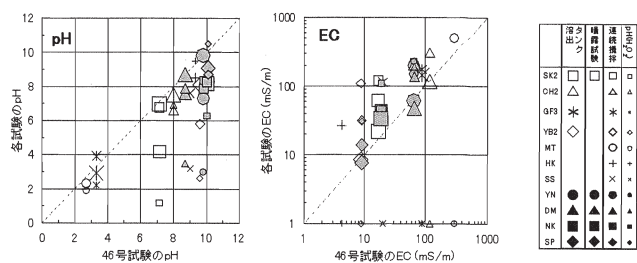


図-11 長期溶出と46号試験のpH, ECの関係

岩石に由来する汚染リスクの調査および評価においては、土壌とは異なる視点が必要であるため、今回の暫定案では以下の点を基本的な考え方としている。

- ①岩石由来の汚染リスクの判定にあたっては「溶出基準」、「第二溶出基準」、「含有量基準」を基本とするが、これらの基準は土壌を対象としたものであるため、岩石を対象とした調査結果、試験結果では地質学的解釈を加えて判断するものとする。  
(簡易分析結果や地質特性による区分(岩盤分類的な定性区分)による判定基準などの、中間的な基準値の採用を推奨。サンプリング頻度・手法への地質特性による重み付けを容認。)
- ②地質学的解釈を効率的に行うため、地球化学的な調査手法等の土壌汚染対策法で定めのない調査・試験方法を補助的な手法として活用する。(簡易分析手法、間接的調査手法による迅速判定を採用することを推奨)

また、このようなリスク判定を効果的に行う手法として、岩石の成因(および有害物質の濃集機構)が、有害物質の存在状況に影響を与えていることから、鉱床学的な視点を用いて地質調査手法の整理を行った。

ここで主な重金属等について、溶出ポテンシャルの高い箇所について整理すると以下のとおりである。

銅・鉛・亜鉛(カドミウム)については、国内のほぼ全てにおいて遭遇する可能性があるが、主に変成岩類に関連して出現するキースラーガーの分布域、火山岩類と深成岩類の分布域あるいはこれらの小岩体が存在する箇所については、銅、鉛、亜鉛が濃集する可能性の高い箇所として注意する必要がある。ヒ素については、火山岩類と深成岩類の分布域あるいはこれらの小岩体が存在する箇所に注意が必要である。水銀については、付加体中の火山岩体で濃集箇所に遭遇する可能性が高く、銅・鉛・亜鉛の濃集している箇所では水銀も濃集している可能性が高い。クロムは超塩基性岩に伴って出現するため、超塩基性岩体の分布する地域で注意が必要である。



表-6 マニュアル（暫定案）の目次構成

1.	総説
1.1	本マニュアルの目的
1.2	適用範囲
1.3	用語の定義
2.	自然的原因による環境汚染 —環境汚染源となる物質の種類と地質的、 化学的特徴—
2.1.	自然界における有害物質
2.2.	汚染リスクの分布状況
2.3.	汚染現象の種類
2.4.	環境に係わる各種法制度と基準値
2.5.	自然的原因による汚染かどうかの判定
3.	事業の段階ごとの対応
3.1.	対応の基本的な流れ
3.1.1	調査・施工段階毎の対応の流れ
3.2.	調査段階における対応
3.2.1.	広域調査
3.2.2.	広域リスク調査
3.3.	精査段階における対応
3.3.1.	詳細調査
3.3.2.	サイト・路線のリスク調査
3.4.	対策の設計
3.4.1.	対策の基本方針
3.4.2.	対策の選定と設計
3.4.3.	対策の設計に必要な調査
3.4.4.	浸出水等の環境保全対策と必要な調査
3.5.	施工段階における対応
3.5.1.	施工段階における掘削ズリ等の管理
3.5.2.	緊急時の対応
3.5.3.	記録の保存
3.6.	管理段階における対応
3.6.1	管理段階における対応の基本方針
3.6.2	モニタリングの計画及び実施
参考	
4.	調査・試験の方法
4.1.	調査手法
4.1.1.	環境調査
4.2.	分析手法
4.2.1.	試料の調整方法
4.2.2.	簡易分析
5.	対策技術
5.1.	処理技術
5.2.	モニタリング技術

### 3. 3. 2 マニュアルの構成

表-6に、検討の結果とりまとめた、マニュアル（暫定案）の目次構成を示す。1章は総説として適用範囲、用語の定義等を記述する。2章は自然的原因による環境汚染についての技術的な一般論と関連基準等の状況、また自然的原因かどうかの判定方法等を記述する。3章では、事業段階ごとの対応の流れを示し、さらに、広域調査・精査段階・対策段階・施工段階・管理段階などの各段階での必要な調査等を詳述する。また、参考として4章以降に、本研究において開発した試験法

を含めて、関連する各種の調査法・試験・分析方法を詳述したほか、主な対策技術・モニタリング技術も記載する。

### 4. まとめ

本研究では、岩石の重金属の含有量と溶出特性に関する試験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 日本全国の、鉱山等に関連する自然由来の重金属汚染リスク箇所をデータベース化するとともに、GISを用いて汚染リスクマップを作成した。本データベースならびにマップは、事業者が事業実施予定地域において自然由来の重金属汚染リスクの有無をあらかじめ把握する際に参考になる。
- 2) 土壌汚染対策法の含有量基準の簡易判定において、蛍光X線分析が適用可能であることを明らかにした。
- 3) 重金属の溶出特性は、溶媒の種類、酸の種類、溶液のpH、元素の種類によって異なることを、多くの試料を用いて実証的に明らかにした。
- 4) 岩石に含まれる硫酸態硫黄、黄鉄鉱態硫黄、カルシウム量によって、酸性水の発生がおおむね予測できることを明らかにした。
- 5) バッチ試験では黄鉄鉱態硫黄の酸化現象が捉えられないこと、粒度によっても溶出特性が異なることなどを明らかにした。このため、実際の現場の実現象に近い長期溶出試験として、曝露試験等の試験方法を新たに開発した。
- 6) 上記のほか、必要な調査手法・試験方法・対策手法等を取りまとめ、岩石による自然由来の環境汚染の調査・評価・対策に関するマニュアル（暫定案）を作成中で、平成18年度中に刊行予定である。

### 参考文献

- 1) 阿南修司、岩石由来の環境汚染対策研究グループ：「岩石に由来する重金属汚染リスクの分布調査」、平成16年度研究発表会講演論文集、pp. 329-332、日本応用地質学会、2004年10月
- 2) 宮口新治、岩石由来の環境汚染対策研究グループ：「粒径の違いによる重金属の溶出特性」、平成16年度研究発表会講演論文集、pp. 333-336、日本応用地質学会、2004年10月
- 3) 阿南修司：「岩石に由来する土壌・地下水汚染に関する研究」、土木技術資料、第47巻第1号、pp. 9-10、2005年1月

- 4) 宮口新治、岩石由来の環境汚染対策研究グループ：「溶出条件の違いによる重金属の溶出特性」、平成 17 年度研究発表会講演論文集、pp. 407-410、日本応用地質学会、2005 年 10 月
- 5) 伊藤政美、阿南修司、佐々木靖人、岩石由来の環境汚染対策研究グループ：「岩石に由来する重金属の蛍光 X 線を用いた含有量の簡易判定」、平成 17 年度研究発表会講演論文集、pp. 411-414、日本応用地質学会、2005 年 10 月