

8.5 自然的原因による重金属汚染の対策技術の開発（1）

研究予算：運営費交付金（道路勘定）

研究期間：平 18～平 22

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・浅井健一・品川俊介

【要旨】

近年、建設工事において自然的原因による重金属等を含む岩石等の対応を合理的に行える技術の開発が求められている。

重金属等の溶出可能性の高い地質体の調査手法に関して、堆積岩地域における重金属の溶出に関して情報を収集した結果、様々な年代の海成層のみならず陸成層においても溶出事例が見られ、堆積岩・堆積物からの重金属の溶出については、現時点においては幅広く注意を払う必要があることがわかった。

各種岩石についての様々な溶出試験結果に基づき、重金属等の長期溶出特性評価のための促進溶出試験方法を検討した。その結果、短期溶出試験と酸性化可能性試験の組み合わせにより、泥質岩を除いて概ね重金属等の長期溶出特性が評価できることが判った。

実験用盛土の内部環境および浸出水のモニタリングを実施し、盛土の締固めの有無や覆土条件の違いによる重金属等の溶出特性の違いを把握した。その結果、締固め、覆土および植被によって、盛土から環境への重金属等の負荷量を低減できる可能性がある。

研究成果の一部を、国土交通省が公表した「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）」に反映させた。

キーワード：自然的原因、重金属、酸性水、化学形態別分析、長期曝露試験

1. はじめに

トンネル工事等において自然的原因による重金属等を含む岩石や堆積物（以下、岩石等という）に遭遇すると、掘削ずりの処分に多大な費用が発生することがある。土壌汚染対策法では自然的原因の重金属等を対象としておらず、また自然由来の重金属等は酸化反応により溶出することがあるため、掘削ずりの処理の可否の判定および処理方法の選定は通常の土壌汚染の手法をそのまま適用できない。このため、自然的原因による重金属等を含む岩石等の対応を合理的に行える技術の開発が求められている。

そこで本研究では、自然的原因の重金属等への対応として、事前調査の段階から対策まで一連の段階で必要とされる事項について検討を実施した。

まず、事前調査の段階においては、重金属等の溶出可能性の高い地質体の調査手法に関して、堆積岩地域における重金属等の溶出に関する情報を収集し、考察した。

また、自然由来の重金属問題の中心的な課題である長期溶出特性の把握については、各種岩石についての

様々な溶出試験結果に基づき、重金属等の長期溶出特性評価のための促進溶出試験方法を検討した。

対策工法に関しては、安価で大量の処理が可能な方法として、盛土処理法を検討した。実験用盛土の内部環境および浸出水のモニタリングを実施し、盛土の転圧条件や覆土条件の違いによる重金属等の溶出特性の違いを把握した。

また、研究成果の一部を、自然由来の重金属等の調査、評価、対策についてマニュアルをまとめた。

2. 堆積岩地域における重金属の調査手法に関する検討

2.1 堆積岩・堆積物からの重金属の溶出事例

変質を伴わない堆積岩等からの重金属等の溶出事例について、文献等により情報を収集し、その地質体が形成された地質時代、地層名、堆積環境および溶出量基準を超過した元素を整理した（表-1）。

2.2 堆積岩地域における重金属の溶出の特徴

岩石等からの重金属等の溶出メカニズムに関しては、これまでの多くの研究から、黄鉄鉱などの硫化鉄

表-1 重金属の溶出事例

地質時代	地域	地層名	堆積環境・岩相	溶出基準 超過元素	文献
完新世	関東平野	沖積層	海成	Cd,Pb,As	1)
	大阪府	沖積層	海成、シルト	Pb,As,F,B	2)
更新世・ 鮮新世	宮城県	仙台層群	海成、シルト岩・ 砂岩・凝灰岩？	Cd,Pb,As	3)
			陸成、砂岩・ シルト岩・凝灰岩？	Cd,Pb,As	1),3)
	福島県	和泉層	陸成、砂岩～泥岩	Cd,Pb,As	4)
	千葉県	上総層群・ 下総層群	海成、泥層～砂層	Pb,As	5),6)、本報告
	愛知県	段丘堆積物	陸成	Pb	1)
中新世	大阪平野	大阪層群	海成、泥層	Cd,Pb,As	2)
		秋保層群・ 志田層群	海成、砂岩？	Pb,As	3)
	宮城県	名取層群	陸成、凝灰岩？	Pb,As	3)
			海成、シルト岩	Cd,Pb,As	3)
中生代・ 古生代	北海道	日高帯	砂岩・泥岩	As	7)、本報告
三重県	秩父帯	泥質片岩	Cd,Se	本報告	

物の酸化に伴って、これらに含まれる重金属等が溶出することが明らかになっている。

大阪層群の海成粘土層中に黄鉄鉱が多く含まれ、淡水成の粘土層には少ない⁸⁾ことや、硫酸酸性土が海水の影響を受けた堆積物中に含まれる黄鉄鉱の酸化に起因する⁹⁾ことから、従来、重金属等の溶出に関しては、海成の地層について注意を払うべきと考えられてきた¹⁰⁾。

しかしながら前節で把握した事例から、堆積岩・堆積物について、海成層のみならず、陸成層についても重金属等の溶出があることが明らかになった。

また、重金属等の溶出が認められる地質体の年代に関しては、ほとんどすべての年代のものを含んでいることがわかった。さらに堆積物の粒径に関しても、砂質から泥質まで幅広く含んでいる。

陸成層から重金属等が溶出する原因については知見が充分ではないが、いくつかの可能性が考えられる。

1) 黄鉄鉱等の存在

黄鉄鉱等の硫化鉱物が多く含まれている場合、硫化鉱物中の不純物として含まれる重金属等が溶出する可能性があることが知られているが、陸成層中に黄鉄鉱等が存在すれば、重金属等の溶出の可能性が考えられる。

陸成層中に黄鉄鉱が多量に含まれていることが明らかになった事例として、阿蘇カルデラ内の湖沼堆積物中に多量の黄鉄鉱が認められた例⁹⁾がある。この事例では、阿蘇火山から供給される硫黄が、湖沼底の還元的环境によって還元され、黄鉄鉱として堆積したと考えられる。

このように陸成層においても硫黄の供給がある還元環境の堆積物では、黄鉄鉱が生成するため、これを掘削等の酸化的な環境に置くことで、酸性水の発生と、これに伴う重金属等の溶出が起こる可能性がある。

2) 上流地域からの重金属の供給と濃縮、再移動

重金属等を含む地質体（鉱山、変質帯）の分布域下流の河川底質を分析した土屋ほか¹³⁾は、分布域の直下流ではなく、さらに下流の地点で重金属等含有量が大きくなる例を示し、その原因として、岩体から溶存体またはコロイド粒子に取り込まれた形で排出された重金属等が、異なる成分の河川水の合流により、沈殿が起こった可能性を指摘している。つまり、陸水中において重金属等の濃縮プロセスが存在する可能性を示している。

一度濃縮を受けた重金属等が、再移動するプロセスも知られている。仙台地域の地下水の砒素汚染に関する研究¹⁴⁾によると、環境中の砒素を吸着した水酸化第二鉄が、還元環境あるいは塩基性環境に置かれることで砒素を脱着するという。そして仙台地域では地下水水質が塩基性のものほど、地下水中の砒素濃度が高く、砒素の溶出は塩基性地下水に起因すると考えられている。

また、福岡県南部地域の地下水中の砒素に関する研究¹²⁾では、砒素含有地下水の帯水層を形成している中原層、川副層は、酸化鉄を伴う赤褐色砂礫層（河成堆積物）であり、地層堆積時に河川水中の砒素を酸化鉄鉱物が選択的に吸着した可能性があるという。そして、酸化鉄鉱物が還元的な地下水によって還元され、砒素が脱着したと考えられている。

今後は陸成層からの重金属等の溶出について、地質体の特徴、溶出機構に基づく分類を進めていく必要がある。

2.3 堆積岩地域における重金属調査の留意点

前節に述べたことから、堆積岩地域における重金属調査の留意点について、次のような点が指摘できる。

- 1) 堆積岩・堆積物については、海成、陸成を問わず、重金属等を溶出させるものが存在する。重金属等を溶出させる堆積岩・堆積物の年代に関しては、すべての年代のものが含まれる。さらにその粒径についても様々なものからの溶出が確認されている。すなわち、堆積岩・堆積物については、陸成層においても重金属等の溶出の可能性のあるものとして最低限の溶出試験を実施する必要がある。
- 2) 堆積岩・堆積物からの重金属等の溶出原因に関しては現状ではいくつかの可能性が考えられる。
 - ①地質体に含まれる黄鉄鉱等の硫化鉱物の酸化
 - ②上流の地質や水の成分に起因する堆積物中での重金属等の濃縮
 - ③堆積物中に濃縮した重金属等の再移動

以上のことから、黄鉄鉱等の硫化鉱物を含む地層が存在する場合や、堆積物の供給源に鉱床、変質帯や温泉が分布する地域、あるいは工事の施工によって酸化環境にある地質体が再還元を受ける可能性がある場合などでは、注意深く調査を行う必要がある。

3. pH 緩衝液を用いた岩石の溶出試験法の検討

岩石等からの重金属等の溶出特性を把握するために、一般に、岩石を粒径 2mm 以下に粉碎し、土壤汚染対策法で定める溶出試験（環告 18 号試験）を準用して試験を行うことが多い。

岩石等からの重金属等の溶出には、温度、pH、酸化還元電位、溶液中の溶存種の濃度などが複雑に関わっているが、各種試験液を用いた溶出試験（液種以外は環告 18 号に準拠）を実施した結果から、試験開始前と終了後の試験液の pH は大きく変化し、重金属等の溶出量が pH に大きく依存していることがわかった¹⁴⁾。

そこで本研究では岩石等からの重金属等の溶出に関する pH 依存性を明らかにするため、過年度に実施した 3 種類の試験液のほかに、pH 緩衝液を用いた溶出試験を実施した。

3.1 各種試験液を用いた溶出試験

3.1.1 実験に用いた試料

実験に用いた試料を表-2 に示す。その内訳は鉱石が 5 種類、火山岩質の変質岩が 6 種類、および非変質の堆積岩および変成岩が 5 種類である。なお、試料 KS については還元状態の半固結堆積物であった。そこで採取後脱気封入を行い、開封後風乾させたもの(KS-1)と、開封後湿潤状態のままのもの(KS-2)を供試した。

表-2 実験に用いた試料

分類	略号	岩種	採取地
鉱石	TR	黒鉱	岩手県
	MG	スカルン	福島県
	GF2	ホルンフェルス	岐阜県
	SK2	石英質鉱脈	山梨県
	CH2	キースラーガー	愛媛県
変質岩	MT	火山礫凝灰岩	北海道
	SS	安山岩	北海道
	HK	火山礫凝灰岩	北海道
	YN	安山岩	福島県
	DM	火山礫凝灰岩	福島県
	SE	凝灰岩	静岡県
非変質岩	NK	泥岩	北海道
	SP	砂岩	北海道
	YB2	泥岩	北海道
	KS-1	砂質泥岩(風乾)	千葉県
	KS-2	砂質泥岩(湿潤)	千葉県
	TK	泥質片岩	三重県

3.1.2 試験方法

各種試験液（表-3）を用い、環告 18 号試験に準拠して溶出試験を行い、検液の各種成分の定量を行った。検液の作成方法は次のようである。

- 1) 粒径 2mm 以下の試料と試験液を重量体積比 10% の割合で混合し、その総量を 500ml 以上とした。
- 2) 混合液を常温常圧（おおよそ 20℃、1 気圧）で振とう機（振とう回数約 200 回/分、振とう幅 4～5cm）を用いて 6 時間連続振とうした。
- 3) 混合液を 10～30 分静置し、遠心分離（約 3,000 回転/分、20 分）後の上澄み液をメンブランフィルター（孔径 0.45μm）でろ過したものを検液とした。

表-3 各種試験液の成分

試験名称	試験液の成分
環告18号	pH6塩酸水溶液
H ₂ SO ₄	pH2硫酸水溶液
Ca(OH) ₂	pH12.4飽和水酸化Ca水溶液
pH3緩衝液	0.1Mクエン酸-0.1M硝酸
pH5緩衝液	0.1Mクエン酸-0.1Mクエン酸Na
pH7緩衝液	0.1M酢酸-0.1M酢酸アンモニウム
pH8.5緩衝液	0.1M炭酸Na-0.1M炭酸水素Na
pH10緩衝液	0.1M炭酸水素Na-0.1M水酸化Na

3.1.3 試験結果

- 1) 環告 18 号試験（表-4）

重金属等（表-4 のカドミウムからほう素まで）の溶出量を見ると、硫砒鉄鉱を含む鉱石である、MG および SK2 については特異に砒素の溶出量が多い。それ以外の元素については土壤環境基準の 10 倍以内であった。

pH について見ると、多くの試料では 7～10 程度であり、やや塩基性を示す。これは溶出初期に起きるアルカリイオンと水溶液中の水素イオンのイオン交換反応によるもの考えられる。

例外は MT および TK で、非常に低い値を示した。

半固結堆積物の KS についてみると、風乾試料の方が有害物質（特に砒素、ふっ素）の溶出量が大きい。この結果は、試料の保管状態によって溶出量が異なる試料が存在することを示している。

- 2) 緩衝能のない溶液を用いた溶出試験（図-1）

緩衝能のない、pH の異なる 3 種類の溶液を用いた溶出試験（H₂SO₄、環告 18 号、Ca(OH)₂ 試験）の結果を並べて見ると、いずれの元素もおおむね中性領域で溶出が小さくなる傾向がある。

カドミウムについては酸性領域での溶出が大きく、塩基性領域ではほとんど溶出しにくい。鉛については酸

性領域、塩基性領域ともに溶出量が大きくなる。

砒素については、鉛と似た傾向を持つが、強塩基性領域では溶出が小さくなる。

3) 緩衝溶液を用いた溶出試験 (図-2)

いずれの元素も図-1と同様の傾向が見られるが、図-1に比べて酸性領域、塩基性領域ともに溶出量が著しく大きい結果となった。特に酸性領域においてはpH5

の溶出量が大きく、ものによってはpH3より大きな溶出量が見られる。

3.2 考察

緩衝溶液を用いた溶出試験で溶出量が大きくなった原因の一つに、緩衝能のない溶液を用いた場合、鉱物の溶解によって中和が起こり、時間とともに溶出が起こりにくくなっているものが、緩衝溶液によって酸

表-4 環告18号試験結果

試料名	pH		濃度													
	試験前	試験後	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	As	T-Hg	Se	F	B	Cu	Zn	T-Fe	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	EC
	—	—	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mS/m
TR	6.0	7.7	<0.001	0.14	<0.005	<0.005	<0.0005	0.006	<0.1	<0.1	<0.005	2.8	<0.01	100	230	53.3
MG	6.0	7.7	<0.001	0.005	<0.005	1.3	<0.0005	<0.005	3.8	<0.1	<0.005	0.025	0.02	16	33	13.5
GF2	6.0	9.4	<0.001	<0.005	<0.02	0.008	<0.0005				<0.01	<0.01		6.6	2.2	4.7
SK2	6.0	7.1	<0.001	0.012	<0.02	2.1	<0.0005				<0.01	0.02		30.3	63.2	17
CH2	6.0	8.0	0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.0005	0.014	<0.1	<0.1	0.007	0.27	0.08	290	620	120
MT	6.0	2.7	0.002	0.015	<0.005	<0.001	<0.0005	0.049	0.3	<0.1	0.7	<0.1	158	444	2074	300
SS	6.0	9.0	<0.001	<0.005	<0.005	0.017	<0.0005	<0.005	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	12.1	55	20.2
HK	6.0	9.3	<0.001	<0.005	<0.005	0.016	<0.0005	<0.005	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.2	<0.1	3	4.2
YN	6.0	9.8	<0.001	0.005	<0.005	0.005	<0.0005	<0.005	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.02	118	335	65
DM	6.0	8.7	<0.001	0.002	<0.005	0.005	<0.0005	<0.005	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.02	112	361	67
SE	6.0	7.7	<0.001	<0.005	<0.005	0.017	<0.0005	<0.005	0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.02	4.5	<6.3	5.7
NK	6.0	9.8	<0.001	0.003	<0.005	0.009	<0.0005	<0.005	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.04	18.8	58	19
SP	6.0	10.1	<0.001	0.008	<0.005	0.084	<0.0005	<0.005	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	1.5	1.7	1.5	9
YB2	6.0	9.6	<0.001	<0.005	<0.005	0.046	<0.0005	0.008	0.2	0.2	<0.003	<0.1	8.1	12.6	11	8.7
KS-1	6.0	6.9	<0.001	<0.005	<0.005	0.024	<0.0005	0.005	0.4	<0.1	0.01	<0.01	0.1	23	83	27
KS-2	6.0	6.5	<0.001	<0.005	<0.005	0.011	<0.0005	<0.005	0.1	<0.1	0.01	<0.01	0.21	11	39	22
TK	6.0	3.4	0.004	<0.005	<0.005	<0.005	<0.0005	<0.005	<0.1	<0.1	0.11	0.05	1.4	1.6	20	36

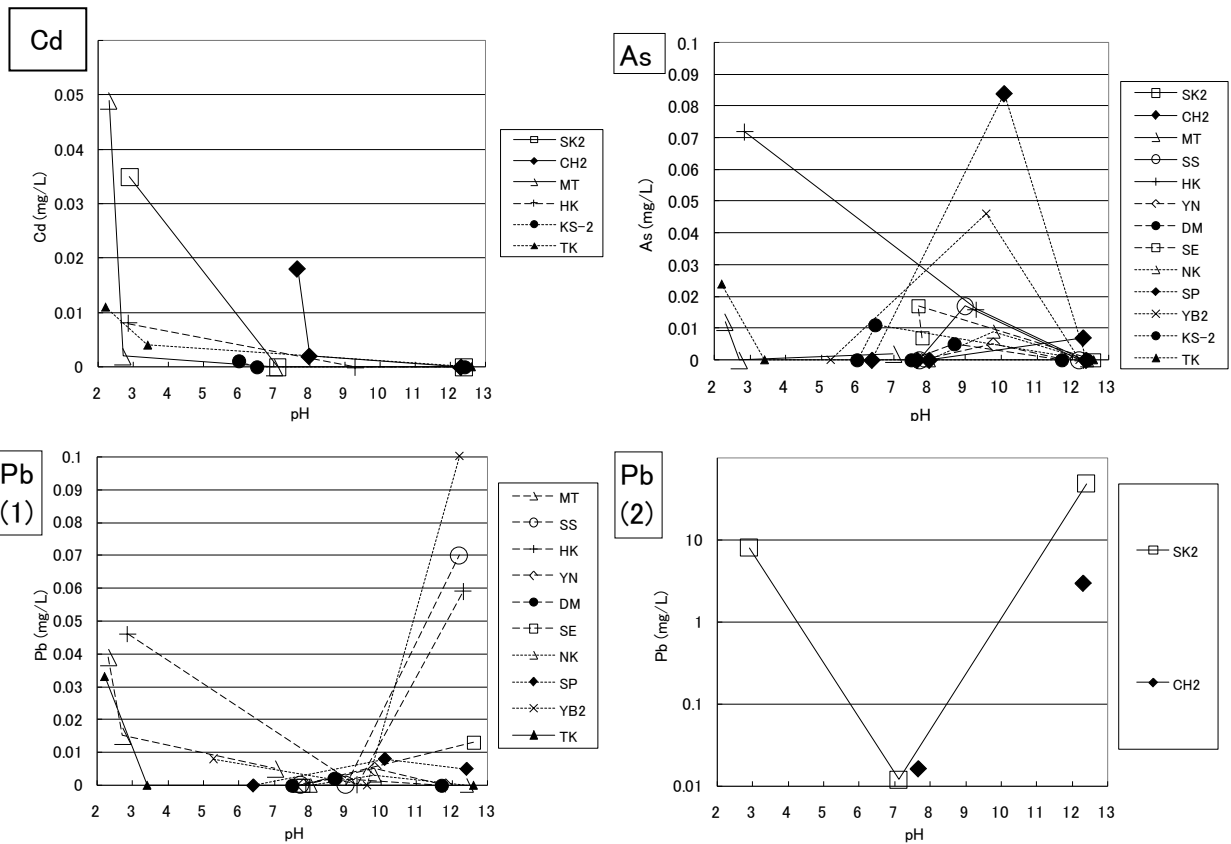


図-1 H₂SO₄、18号、Ca(OH)₂試験の結果

試験液のpH (横軸) は、試験終了時の値。

性が維持されるために溶出が継続的に起こっている可能性がある。

しかしながら、塩基性領域ではCa(OH)₂溶液を用いた場合、試験終了時において多くの試料が高pHを維持していたにもかかわらず、pH10 緩衝溶液の溶出量の方が大きいものも見られ、溶出量は単純にpHに依存しているわけではないようである。

酸性領域においてはpH3とpH5でほぼ同じか、むしろpH5の緩衝溶液の方が大きな溶出量を示しているものがある。pH5の緩衝溶液としてクエン酸-クエン酸Na 緩衝液を用いたが、クエン酸は金属イオンと錯体を形成することが知られており¹⁵⁾、化学平衡論的に金属イオンが溶出しやすくなっている可能性がある。

また、溶融飛灰からの重金属等溶出実験の結果から、クエン酸が塩酸に比べて著しく重金属等を溶出する原因として、錯体形成よりもむしろ、クエン酸が触媒的に重金属の溶出を促進している可能性も指摘されている¹⁶⁾。

さらに、正長石、石英および水酸化アルミニウムの

溶出実験からは、クエン酸とアルミニウムの間には何らかの強い相互作用があるために、クエン酸がシュウ酸や酢酸に比べて正長石をよりよく溶解させることが指摘されており¹⁷⁾、珪酸塩鉱物を多く含む試料を用いた本研究の試験結果においても、同様の解釈が成り立つ可能性がある。

以上のことから、重金属等の溶出量を評価する場合、緩衝溶液を用いると、緩衝能のない溶液を用いた場合に比べて著しく大きな溶出量を示す場合があることがわかった。緩衝溶液を使った溶出試験と緩衝能のない溶出試験は、pHによって単純に対比可能なものではなく、溶出反応の機構がかなり異なる可能性がある。

4. 重金属等溶出試験法の検討

4.1 研究方法

岩石等からの重金属等の溶出特性を把握するために、一般に、短期溶出試験（岩石を粒径2mm以下に粉碎し、土壤汚染対策法で定める溶出試験（環告18号試験）を準用した試験）を行うことが多い。

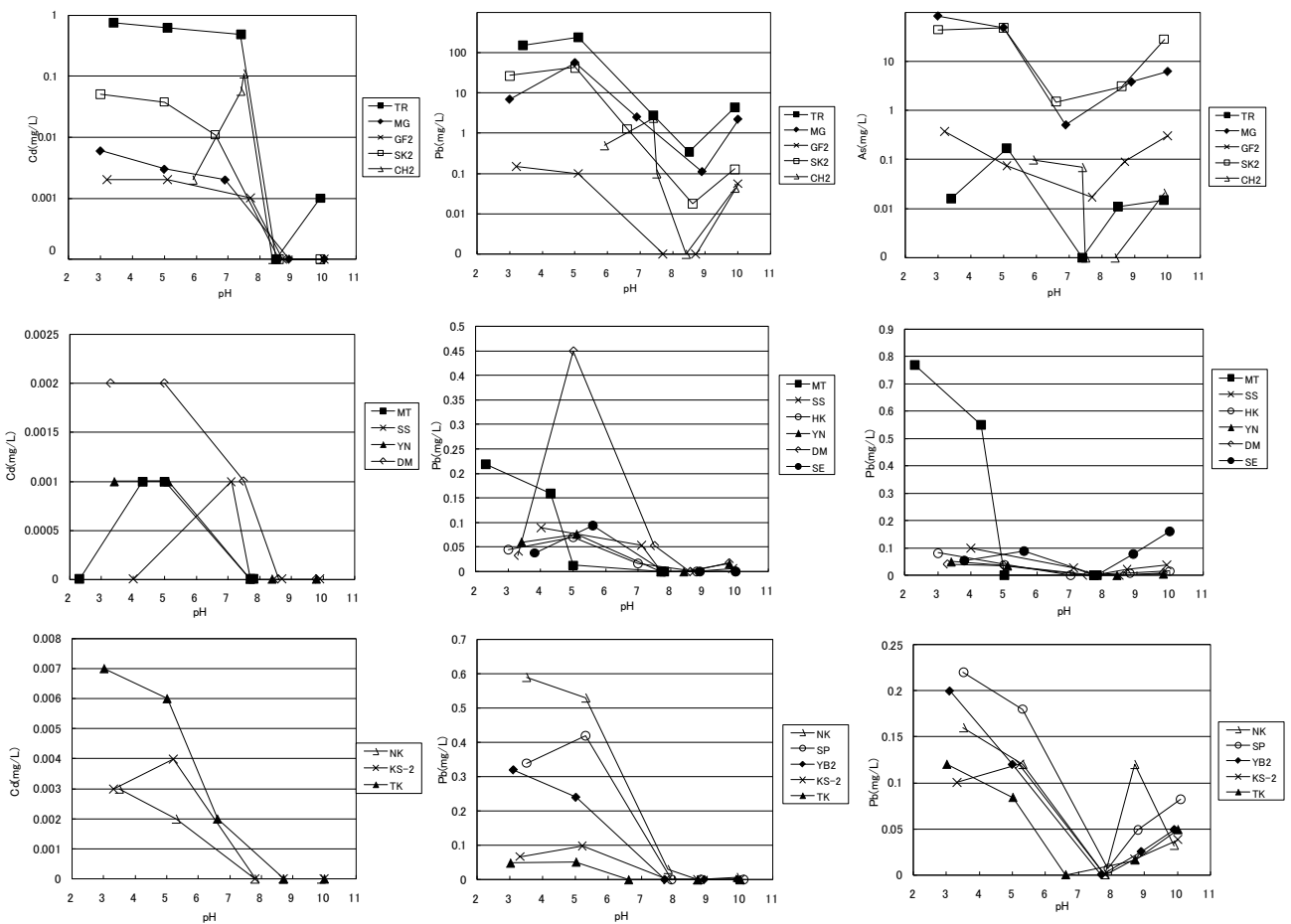


図-2 緩衝溶液を用いた溶出試験結果

(左列：Cd、中列：Pb、右列：As、上段：鉱石、中段：変質岩、下段：非変質岩。上段の溶出量は対数表

岩石等からの重金属等の溶出には、温度、pH、酸化還元電位、溶液中の溶存種の濃度などが複雑に関わっている。従って短期溶出試験結果のみで岩石等からの重金属等の溶出特性を評価することは適切でない場合がある。

そこで本研究では、長期溶出試験（土研式雨水曝露試験、タンクリーチング試験）と、各種の促進溶出試験とを比較し、長期溶出特性の評価のための促進溶出試験を検討した。

4.2 試料および試験方法

同一試料を用いて各種の溶出試験を実施した。各試験の実施試料について表-5に、主要な試験条件を表-6に示す。

試験には国内各地で採取した岩石 24 試料を用いた。これらの原岩をハンマーで粗粉碎し、ジョークラッシャーおよびステンレス製の鉄鉢で試験に適する粒径となるよう粉碎した。

各種溶出試験においては、検液のカドミウム、鉛、ひ素濃度および pH を測定した。

①促進溶出試験

長期溶出試験との比較を行う目的で、3種類の試験を実施した。

1) 短期溶出試験

試料調製方法を除き、土壌汚染対策法で定める溶出試験（環告 18 号試験）に準拠した試験である。

2) 酸性溶出試験

試料が酸性化した場合の溶出を想定した試験である。試料調製方法および、pH を 2 に調整した硫酸水溶液を溶媒に用いるほかは、環告 18 号試験に準じた。

3) 強制酸化試験²⁾

表-5 試料および試験項目一覧

試料名	岩種	試験	短期溶出	酸性溶出	強制酸化	タンクリーチング	雨水曝露
AN1	酸性変質安山岩溶岩	○	○	○	○	○	○
AN2	中性変質安山岩溶岩	○	○	○	○	○	○
TB1	酸性変質安山岩質凝灰角礫岩	○	○	○	○	○	○
TB2	酸性変質安山岩質凝灰角礫岩	○	○	○	○	○	○
WS	ワッケ質中粒砂岩	○	○	○	○	○	○
DR	粗粒玄武岩	○	○	○	○	○	○
MS	泥岩	○	○	○	○	○	○
WT	溶結凝灰岩	○	○	○	○	○	○
SL	粘板岩	○	○	○	○	○	○
HA	角閃石安山岩	○	○	○	○	○	○
LT2	火山標凝灰岩	○	○	○	○	○	○
SK2	石英質脈(磁鉄鉱)含有	○	○	○	○	○	○
CH2	キースラーガー	○	○	○	○	○	○
GF3	泥岩(風化部)(黒色片岩)	○	○	○	○	○	○
YN	安山岩	○	○	○	○	○	○
DM	火山標凝灰岩	○	○	○	○	○	○
SE	凝灰岩	○	○	○	○	○	○
TK	泥質片岩	○	○	○	○	○	○
KS	砂質泥岩	○	○	○	○	○	○
MB1	泥岩	○(Cd除く)	○	○	○	○	○
MB2	泥質細粒砂岩	○(Cd除く)	○	○	○	○	○
MB3	泥岩	○(Cd除く)	○	○	○	○	○
MB4	凝灰岩	○(Cd除く)	○	○	○	○	○
MB5	泥質砂岩	○(Cd除く)	○	○	○	○	○

*酸性化可能性試験を実施

表-6 溶出試験等の条件

試験区分	試験名称	溶出条件	試料の最大粒径
促進溶出	短期溶出試験	固液比 1:10, 6時間振とう HCl 水溶液(pH5.8-6.3)	<2mm
	酸性溶出試験	固液比 1:10, 6時間振とう H ₂ SO ₄ 水溶液(pH2)	<2mm
	強制酸化試験	固液比 1:10, 30% H ₂ O ₂ 溶液 反応が収束するまで静置	<2mm
長期溶出	タンクリーチング試験	固液比 1:10, 室内で静置 蒸留水(約 200 日間継続)	<40mm
	土研式雨水曝露試験	野外で試料を通過した雨水を 28 日間貯留(308 日間継続)	40~10mm
pH	酸性化可能性試験	固液比 1:10, 30% H ₂ O ₂ 溶液	<2mm

硫化鉱物が酸化することによる、重金属等の溶出を想定した試験である。30%過酸化水素水を用いて硫化鉱物を強制的に酸化させ、検液の重金属等の濃度を測定するものである。

②長期溶出試験

実現象に近い状況を再現する試験方法として、大粒径の試料を用いた長期溶出試験を2種類実施した。

1) タンクリーチング試験

滞留時間の長い土中水中での溶出を想定した試験である。「セメントおよびセメント系固化材を使用した改良土を対象とした六価クロム溶出試験(案)」に準拠した方法で、一定期間経過ごとに採水分析する。

2) 土研式雨水曝露試験¹⁾

土研式雨水曝露試験は、試料をワグネルポットに詰めて屋外にて曝露し、試料を通過した雨水を採水

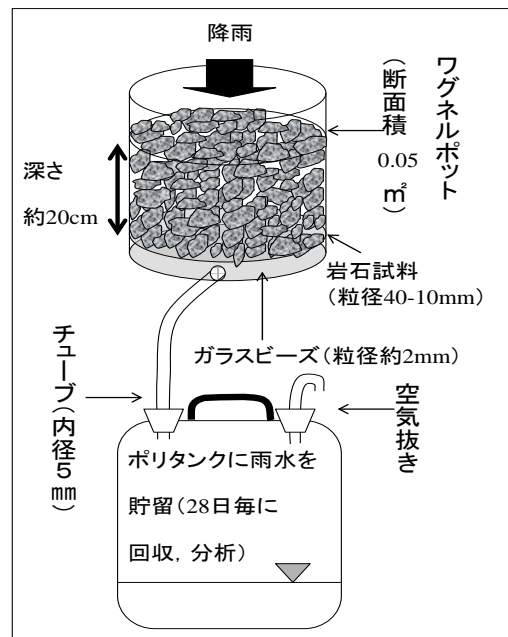


図-3 土研式雨水曝露試験の概要

瓶に貯留し、28日毎に採水分析する（図-2）。

③酸性化可能性試験

酸性硫酸塩土の判定に用いられる試験方法であり、「過酸化水素水を用いる pH 試験」²⁾に準拠する。本試験の結果、検液の pH が 3.5 以下を「長期的に酸性化する試料」（酸性硫酸塩土）と判定する。なお本報告では、強制酸化試験の検液の pH 測定結果も本試験の結果とみなして整理した。

4.3 試験結果と考察

1) 促進溶出試験と長期溶出試験の結果の相互比較

岩石からの重金属等の長期溶出特性を把握する試験として土研式雨水曝露試験とタンクリーチング試験を取り上げ、これらと促進溶出試験結果の比較により、長期溶出を適正に把握する方法を検討した。

図-4～7 に各種溶出試験結果の比較例を示す。図中の直線より上位にプロットされるものは長期溶出試験結果より促進溶出試験結果の方が大きな値を持つものであり、促進溶出試験が長期溶出試験で示される溶出特性を安全側に評価していると考えられることができる。

カドミウムについては強制酸化試験が、タンクリーチング試験で示される長期溶出特性を安全側に評価できる（図-4）。

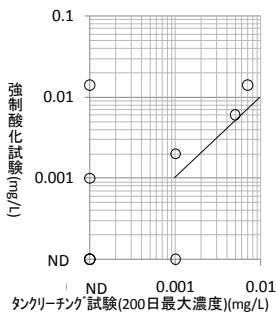


図-4 強制酸化試験とタンクリーチング試験の結果（カドミウム）

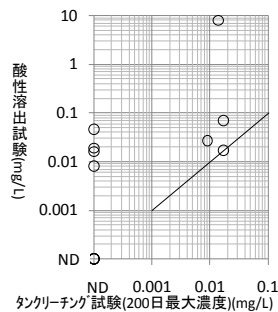


図-5 酸性溶出試験とタンクリーチング試験の結果（鉛）

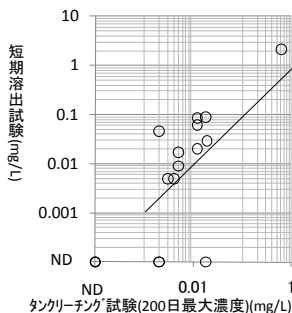


図-6 短期溶出試験とタンクリーチング試験の結果（ヒ素）

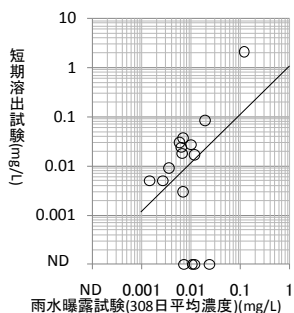


図-7 短期溶出試験と土研式雨水曝露試験の結果（ヒ素）

鉛については酸性溶出試験が、タンクリーチング試験で示される長期溶出特性を安全側に評価できる。ただし一部の試料については過大に安全側に評価してしまう（図-5）。

ヒ素については短期溶出試験が、長期溶出特性を概ね安全側に評価するものの、一部の試料について危険側に評価してしまう（図-6、図-7）。短期溶出試験で危険側に評価してしまう試料(AN1,AN2,TB1,TB2,LT2,GF3,TK)はすべて、短期溶出試験および長期溶出試験の検液の pH が 5.8 を下回るものであった。このことから、短期溶出試験と検液の pH を組み合わせることで、ヒ素の長期溶出特性の評価ができる可能性がある。

その他の組み合わせについては、促進溶出試験はすべて長期溶出を危険側に評価してしまう。以上より、単一の促進溶出試験により長期溶出を評価することは困難であることが分かった。そのため、長期溶出特性の評価は、岩石・鉱物学的特性や複数の試験結果などから総合的に評価する必要がある。

2) 長期的な酸性化に関する評価

図-8 に土研式雨水曝露試験の検液の pH 変化を示す。長期溶出試験の検液の pH が 5.8（水質汚濁防止法に定める一般排水基準の最低値）を下回るものを酸性化と定義すると、それらはすべて、酸性化可能性試験の結果が 3.5 以下もしくは、短期溶出試験の検液の pH が 5.8 以下である。

以上のことから、酸性化可能性試験の検液の pH が 3.5 以下もしくは、短期溶出試験の検液の pH が 5.8 以下のものを、地質試料の長期的な酸性化の可能性のあるものとして評価できる。

3) 各種試験を組み合わせた長期溶出特性評価方法

短期溶出試験および長期溶出試験の結果、いずれかの元素で土壤溶出量基準を超過したか、酸性化可能性試験の結果 pH ≤ 3.5 か、短期溶出試験および長期溶出

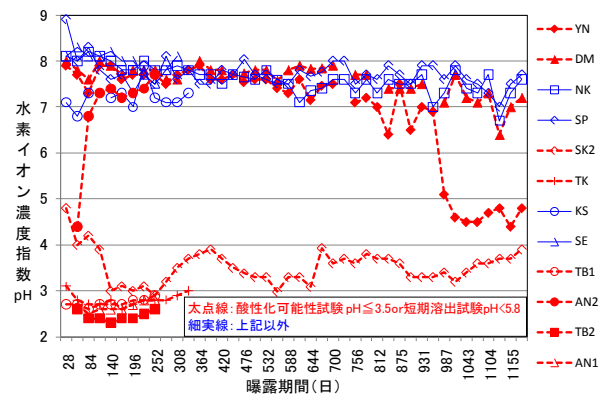


図-8 土研式雨水曝露試験の検液の pH 変化

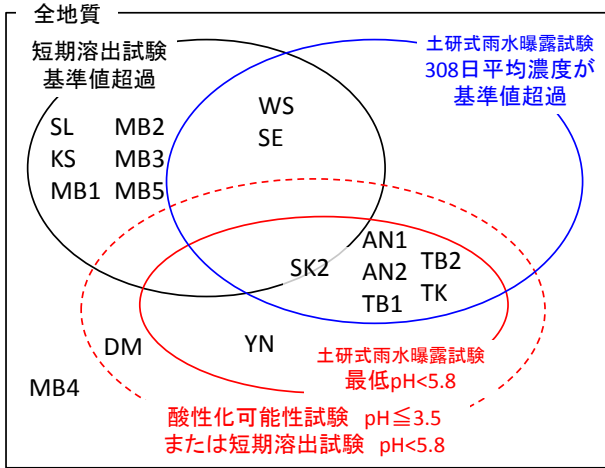


図-9 長期溶出試験と各種促進溶出試験結果の関係
(1) 土研式雨水曝露試験

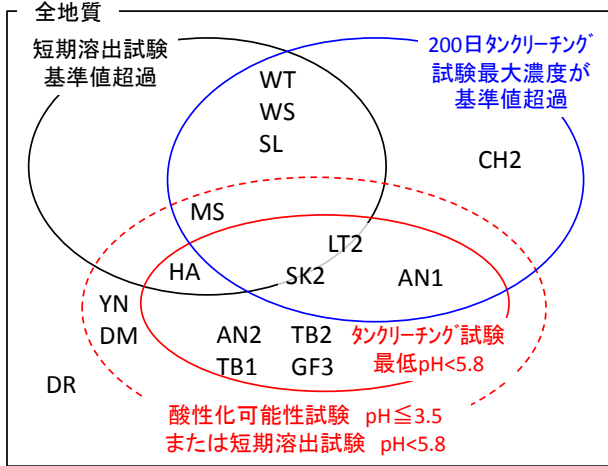


図-10 長期溶出試験と各種促進溶出試験結果の関係
(2) タンクリーチング試験

試験の検液が pH<5.8 かどうかにより各試料を整理し、ベン図に表した (図-9,10)。

その結果、短期溶出試験の重金属等の濃度、検液の pH、および酸性化可能性試験によって、長期溶出特性を概ね評価することができることが分かった。ただし、図-7において短期溶出試験が基準値超過するものの、土研式雨水曝露試験で基準値を満足する試料が 6 試料も存在する。これらはすべて泥質岩であり、泥質岩に関する評価方法は別途検討の余地がある。

5. 対策方法に関する検討

建設工事で発生する掘削ずりに含まれる自然由来重金属等について、人の健康への影響がないようにするための対策を行う場合がある。重金属等が溶出する可能性のある掘削ずりを盛土構造物に利用する場合、遮水シートを用いた遮水工法、吸着層工法、不溶化工法などの化学的処理工法を行うことが多いが、盛土の安定性、資材の耐久性、工法の性能評価方法、費用など様々な課題がある。

本研究では、通常の盛土施工による自然由来重金属等の溶出抑制効果を把握する目的で、4種類の異なる仕様の試験盛土を築造して浸出水等の観測を行い、重金属等の溶出特性の相互比較を行った結果を述べる。

5.1 実験の概要

5.1.1 実験に用いた掘削ずり

第四紀中期、上総層群笠森層の海成泥岩を用いた。この泥岩は、地山掘削後、屋外に数ヶ月間仮置きされていたものを再掘削して試験盛土に利用したものであり、土砂化している部分が多い状態であった。仮置き場の表層および深度 80cm で採取した掘削ずりを粉碎し、粒径を 2mm 以下に調製した試料を用いた溶出試験 (環境省告示第 18 号、平成 15 年 2 月 4 日に準拠) の結果を表-7 に示す。ひ素(As)、ふっ素(F)の溶出量が比較的高い。

5.1.2 試験盛土の仕様

締固めの有無、覆土の有無による盛土内環境および浸出水の水量、水質の違いを把握するため、表-8 に示す 4 種類の仕様の盛土を築造した。締固めは、30cm 厚ごとにタンパで行った。

また、各盛土の底面にはドレン材 (前田工織製、エンドレンマットリブ型)、さらにその下に遮水用のシートを敷き、1 箇所集水した。盛土の断面図を図-11 に示す。

なお、盛土は築造当初 (平成 21 年 4 月) は無植生

表-8 試験盛土の仕様

名称	高さ×幅×奥行	覆土	締固め
No.1	2.0×5.6×5.6m	なし	なし
No.2	2.0×5.6×5.6m	なし	あり
No.3	2.5×7.0×7.0m	砂質土 50cm 厚	あり
No.4	2.5×7.0×7.0m	ローム 50cm 厚	あり

表-7 実験に用いた掘削ずりの溶出試験結果

項目 試料 単位	pH	EC	Cd	Pb	As	Se	F	B	Fe	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
	-	mS/ m	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
表層	7.0	29.2	<0.005	<0.005	0.009	<0.005	0.82	<0.1	<0.005	58	151
深度 80cm	7.0	26.3	<0.005	<0.005	0.043	<0.005	<0.08	<0.1	<0.005	32	1.5

としたが、平成21年6月にはのり面の崩壊防止を目的に芝貼りを行った。1年目は植生の伐採は行わなかった。また、2年目は夏場に1回伐採を行った。

5.2 観測項目とその方法

各盛土には深度50cmごとに、酸素濃度計（日本環境計測製MIJ-03）を埋設し、盛土内環境をモニタリングした。また、各盛土の浸出水量を、転倒ます形雨量計を改造した流量計で計測した。さらに、降雨と各盛土からの浸出水量との関係を把握する目的で、転倒ます形雨量計にて雨量の観測を行った。なお、観測は10分間隔で行った。

ほぼ1ヶ月間雨が降らなかった直後の浸出水を採水した（平成21年10月8～9日、平成22年9月6～8日）。採水は自動採水器により1時間おきに行い、砒素(As)、フッ素(F)、水素イオン濃度指数(pH)、電気伝導率(EC)を測定した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 降雨と盛土浸出水量との関係

盛土からの浸出水量のモニタリング（図-12）は盛土築造より5ヶ月後の平成21年12月より開始した。観測開始より平成22年9月までの期間（12ヶ月）について、各盛土の流出率を表-9に示す。その結果、覆土をしなかったNo.1が15.6%以上（大雨時に欠測があったため）、No.2が28.6%、覆土をしたNo.3が1.7%、No.4が7.6%と、覆土が浸透量を大幅に減少させる効果があることを確認した。また、植生繁茂期（4～10月）と無植生期（11月～3月）の流出率を比較すると、どの盛土も植生繁茂期に流出率が低下した。特に覆土なしの場合にその差が大きい。

また、降雨と流出との関係をみると、締固めなし（No.1）、締固めあり（No.2）、締固め+砂質土覆土（No.3）、締固め+ローム覆土（No.4）の順で降雨に対する反応が悪くなり、浸出水のピーク流量、総量とも小さくなった。

5.3.2 酸素濃度の変化

酸素濃度のモニタリングは盛土築造より半年後の平成21年10月より開始した。盛土中の酸素濃度の観測例（各盛土の最下層の測定結果）を図-13に示す。盛土構造の違いや深度によらずよく似た傾向を示した。酸素濃度の変動範囲は21～15%がほとんどであり、酸化的な環境が維持されているものと考えられる。

3. 3 盛土構造と重金属等溶出量との関係

盛土浸出水の化学分析結果（表-10）は、覆土したもの（No.3,4）が覆土しないもの（No.1,2）に比べてpH、ECの値や、As、Fの濃度がいずれもやや小さい。その原因

については現在のところ不明であるが、覆土が何らかの溶出抑制対策となっている可能性があると考えられる。

5.4 まとめ

4種の盛土の観測結果を比較した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 盛土の浸出水量は覆土の有無、植生の有無に大きく左右される。
- 2) 盛土内の酸素濃度はいずれも21～15%を示し、盛土構造による違いは小さかった。
- 3) 浸出水中の重金属等濃度は、覆土をしない場合に比べて覆土をした場合が低く、覆土が重金属等の溶出対策の効果を持つ可能性が示唆された。ただし、そのメカニズムは現在のところ不明であり、今後の検討が必要である。
- 4) 1), 3) から、締固めと覆土によって、盛土から環境への重金属等の負荷量を低減できる可能性がある。

6. 「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）」³⁾の作成

これまでの研究成果の一部を、土木研究所が主要な構成メンバーとして執筆・とりまとめを行った、「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）」に反映させた。以下にその骨子を示す。

1) 調査の基本的考え方

地質体に含まれる自然由来の重金属等は、地質体の成因に起因して偏在する。特に特定の元素が高濃度で含まれる地質体は、鉱山の採掘対象となっている。

公共工事における自然由来の重金属等を含む建設発生土の調査に当たっては、対象となる区域が広大であり、土壌汚染対策法の調査方法を適用しようとした場合、非常に効率が悪い。

自然由来の重金属等の存在の特徴を踏まえ、事業の初期段階において概査を行い、事業の進捗に合わせて問題となる地質および対象元素を絞り込んで精査を実施することとした。調査範囲や対象元素の絞り込みの原理は、類似の地質は類似の重金属等含有・溶出特性を持つという考え方に依っている。

事業段階毎に行うべき主な調査内容を下記に示す。

① 施工前の初期段階（概査）

- ・資料等調査、地質調査、試料分析および水文調査（バックグラウンドの把握）による、重金属等が自然由来であることの確認

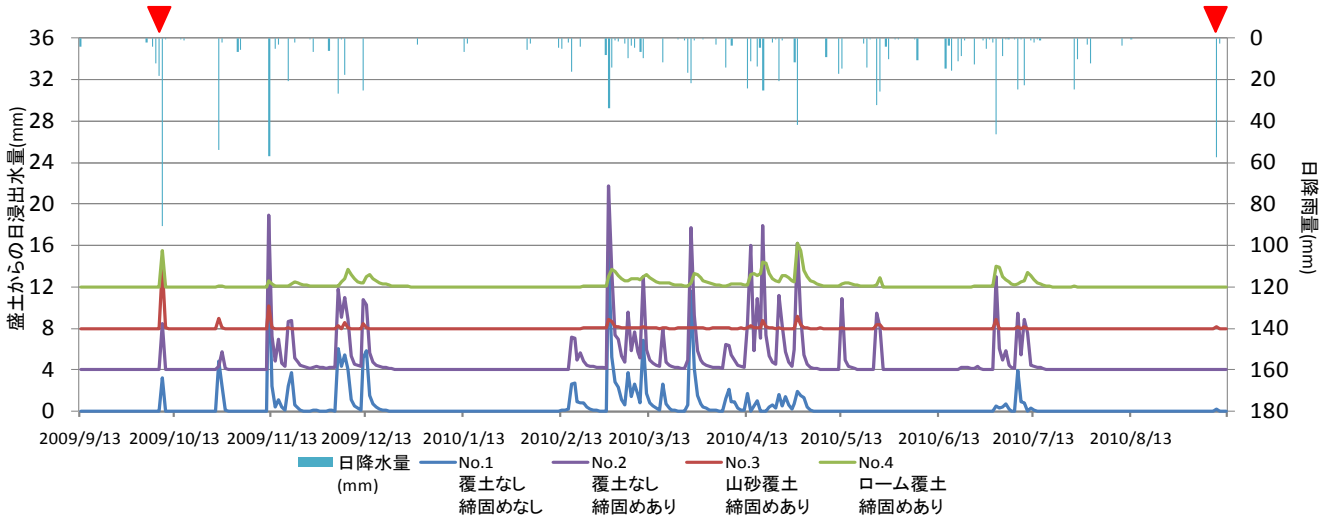


図-12 盛土からの浸出水量と降雨量との関係

▼は盛土浸出水の化学分析実施日

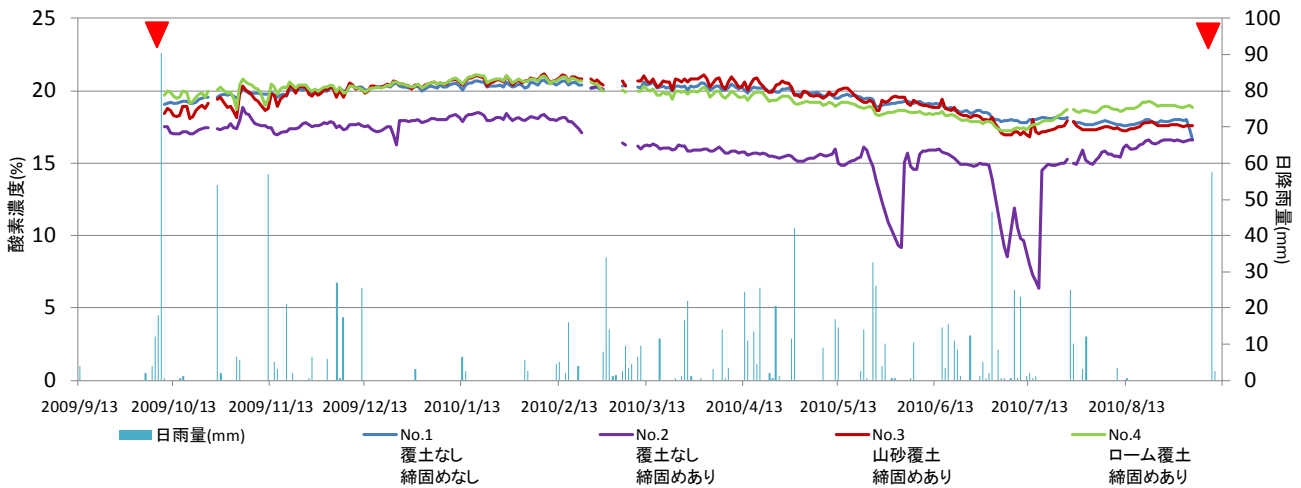


図-13 盛土内の酸素濃度と降雨量との関係

No. 1, 2 は深度 2.0m、No. 3, 4 は深度 2.5m のデータ。▼は盛土浸出水の化学分析実施日

表-9 盛土からの季節別流出率

	流出率				降水量
	No.1 覆土なし 締固めなし	No.2 覆土なし 締固めあり	No.3 山砂覆土 締固めあり	No.4 ローム覆土 締固めあり	
通年(2009.9-2010.9)	15.6%以上	28.6%	1.7%	7.6%	1189.0mm
植生繁茂期(4-10月)	5.1%	18.9%	1.6%	6.4%	806.5mm
無植生期(11-3月)	37.9%	49.1%	2.0%	10.1%	382.5mm

表-10 盛土からの浸出水の化学分析

	No.1 (覆土なし、締固めなし)		No.2 (覆土なし、締固めあり)		No.3 (山砂覆土、締固めあり)		No.4 (ローム覆土、締固めあり)	
	H21.10.8-9	H22.9.6-8	H21.10.8-9	H22.9.6-8	H21.10.8-9	H22.9.6-8	H21.10.8-9	H22.9.6-8
採水日	H21.10.8-9	H22.9.6-8	H21.10.8-9	H22.9.6-8	H21.10.8-9	H22.9.6-8	H21.10.8-9	H22.9.6-8
試料数	19	18	30	14	25	16	28	15
pH	7.6-7.8	7.0-8.3	7.4-8.0	7.2-8.2	6.3-7.5	6.5-7.6	7.3-7.7	6.5-7.8
EC(mS/m)	250-320	27-230	130-300	120-240	16-110	44-130	200-260	14-270
As(mg/L)(最大値)	0.008	0.006	0.011	0.006	<0.005	0.002	<0.005	0.004
F(mg/L)(最大値)	1.9	2	1.9	1.9	0.85	1.1	1.5	1.9

- ・資料等調査、地質調査および試料分析による、地質分布と重金属等ののどの把握、問題となる地質の絞り込み
- ・要対策量の概略推定など、設計・施工計画のための基礎的な情報取得と計画への反映

② 施工前の後期段階（精査）

- ・問題となる地質を中心とした地質調査、試料分析による、問題となる元素に関する地質分布や重金属等の濃度の把握
- ・水文調査による、バックグラウンドの把握の継続（＝モニタリング）
- ・要対策土量の詳細推定など、設計・施工計画のための基礎的な情報取得と計画への反映
- ・必要に応じて施工中の迅速判定手法の検討

③ 施工中の段階

- ・建設発生土の現場判定（必要に応じて迅速判定の実施）
- ・工事影響および施工した施設のモニタリング

2) 試験方法

I 土の直接摂取による曝露リスク評価のための試験

直接摂取のリスクを把握するための試験（岩石の粉碎試料を用い、試料調製方法以外の手順を環境省告示第19号（平成15年3月6日）に従って行う溶出試験）による。

ただし、後述のスクリーニング試験（全含有量試験）の結果は、原理的に本試験の結果を上回る値を示すので、全含有量試験の結果をもって本試験の結果に代えることが可能であるとした。

II 地下水飲用による曝露リスク評価のための試験

建設発生土の対策の可否を判定するためには、現場で建設発生土が曝される環境条件をできるだけ忠実に模した試験（実現象再現溶出試験）を実施し、保全対象での地下水濃度を適切に推定することが理想である。

実現象再現溶出試験は定まった方法はなく、実施に当たっては、現場毎に、現場条件を反映した適切な実験条件の設定や実験方法の検討を行う必要がある。ただし、これらの検討や試験の実施に時間や費用がかかることから、すべての場合において実現象再現溶出試験を実施することは現実的でない。その場合には、次の試験を実施することとした。

- ① スクリーニング試験（全含有量試験；環水管127号試験、蛍光X線分析法もしくは湿式分析法）
- ② 短期溶出試験試験
- ③ 酸性化可能性試験

3) 評価

調査および試験の結果を踏まえ、自然由来の重金属等を含む建設発生土の評価を次のように行うこととした。試験・評価フローを図-11に示す。

I 土の直接摂取によるリスクの評価

土壌汚染対策法の評価方法に準じ、直接摂取のリスクを把握するための試験の結果が土壌含有量基準の基準値以下であるものを、問題がないものとして扱う。

II 地下水飲用によるリスクの評価

地下水飲用によるリスクの評価に当たっては、発生源評価、およびそれを踏まえたサイト概念モデルを用いた評価を行う。

発生源評価の方法として次の①～④の試験の結果を基準値と比較することによることを基本とする。

ただし、対象地域と同じ地質または類似地質に関するより詳細な溶出試験の結果（たとえば、実現象再現溶出試験の結果、溶出量の経時変化など）、当該重金属等の全含有量、地質試料の鉱物組成、試験結果のばらつきや基準値の超過の程度等を考慮し、地下水飲用によるリスクを定性的に評価（専門家の総合評価）する。その上で必要に応じて試験の種類を追加し、再度評価を行う。

① スクリーニング試験

- ・溶出源評価としては、全含有量が岩石の平均的な含有量以下のものを、問題がないものとして扱う。

② 短期溶出試験

- ・溶出源評価としては、試験結果が土壌溶出量基準の基準値以下であるものを、問題がないものとして扱う。

③ 酸性化可能性試験

- ・試験結果が $\text{pH} > 3.5$ であるものについては、長期的な酸性化の可能性がないものとして扱う。
- ・溶出源評価としては、長期的に酸性化しないものを、長期的な重金属等の溶出に関する問題がないものとして扱う。

④ 実現象再現溶出試験

- ・溶出源評価としては、試験結果が土壌溶出量基準の基準値以下であるものを、問題がないものとして扱う。

7. まとめ

1) 重金属等の溶出可能性の高い地質体の調査手法に関して、堆積岩地域における重金属等の溶出に関して

8.5 自然的原因による重金属汚染の対策技術の開発（1）

情報を収集した結果、様々な年代の海成層のみならず陸成層においても溶出事例が見られ、堆積岩・堆積物からの重金属等の溶出については、現時点においては幅広く注意を払う必要があることがわかった。

2) 各種岩石についての様々な溶出試験結果に基づき、重金属等の長期溶出特性評価のための促進溶出試験方法を検討した。その結果、短期溶出試験と酸性化可能性試験の組み合わせにより、泥質岩を除いて概ね重金属等の長期溶出特性が評価できることが判った。

3) 実験用盛土の内部環境および浸出水のモニタリングを実施し、盛土の締固めの有無や覆土条件の違いによる重金属等の溶出特性の違いを把握した。その結果、締固め、覆土と植被によって、盛土から環境への重金属等の負荷量を低減できる可能性がある。

4) 研究成果の一部を、国土交通省が公表した「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）」に反映させた。

参考文献

- 1) 丸茂克美、氏家亨、江橋俊臣：日本各地の土壌中の重金属含有量と鉛同位体組成、資源地質、第53巻、第2号、pp.125-146、2003年
- 2) 国土交通省都市・地域整備局大都市圏整備課大深度地下利用企画室：平成18年度大深度地下利用における地層の化学反応に関する検討調査報告書、国土交通省都市・地域整備局大都市圏整備課大深度地下利用企画室、2007年3月
- 3) 丸茂克美、根本尚大、氏家亨、江橋俊臣、小野木有佳、山田亮一、吉田武義：土壌・地質汚染評価基本図～5万分の1仙台地域～、数値地質図E-2、産業技術総合研究所地質調査総合センター、CD-ROM、2006年
- 4) 阿賀川河川事務所、郡山国道事務所：第1回阿賀川掘削土対策検討委員会 配付資料-2、阿賀川掘削土対策検討委員会、2006年8月
- 5) 鈴木喜計、かずさ砒素研究会：自然地質からの砒素の溶出一房総丘陵における上総層群・下総層群を例として一、砒素をめぐる環境問題 自然地質・人工地質の有害性と無害性、古今書院、pp.47-62、1998年2月
- 6) 丸茂克美、竹内美緒、江橋俊臣、楡井久：土壌・地質汚染評価基本図～5万分の1姉崎～、数値地質図E-1、産業技術総合研究所地質調査総合センター、CD-ROM、2003年

- 7) 藤井研介、石田道彦、掛田浩司、山田信行：自然的原因による有害物質を含むトンネル掘削ずりの土捨場管理について、ジオシンセティックス技術情報、2005年10月
- 8) 市原優子：大阪層群の泥質堆積物中の有機物と硫黄、大阪層群、pp.273-282、1993年6月
- 9) 久馬一剛、村上英行、加村崇雄、川崎弘：酸性硫酸塩土壌をめぐる、アーバンクボタ、第25号、pp.42-56、1986年3月
- 10) 独立行政法人土木研究所、応用地質(株)、大成建設(株)、三信建設工業、住鋁コンサルタント(株)、日本工営(株)：岩石に由来する環境汚染に関する共同研究報告書 建設工事における自然由来の重金属汚染対応マニュアル、独立行政法人土木研究所、91p.、2007年3月
- 11) 金子恵美子：仙台市における地下水中のヒ素濃度、地球化学、第13巻 pp.1-6、1979年
- 12) 島田允堯：砒素含有地下水の地質環境—福岡県南地域を例にして一、砒素をめぐる環境問題 自然地質・人工地質の有害性と無害性、古今書院、pp.95-116、1998年2月
- 13) 土屋範芳、狩野真吾、小川泰正、山田亮一：地圏における重金属類の分布と岩石からの移行プロセスにおける化学形態に関する基礎的な研究、地学雑誌、第116巻、第6号、pp.864-876、2007年
- 14) 品川俊介、田本修一、佐々木靖人、伊東佳彦、岩石由来の環境汚染対策研究グループ：重金属含有岩石の各種溶出試験の相互比較、平成19年度研究発表会講演論文集、日本応用地質学会、pp.241、2007年10月
- 15) 久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋（編）：岩波理化学事典 第4版、岩波書店、pp.335-336、1987年10月
- 16) 齋藤千愛、岡田浩樹、Monica Joy Titus、吉岡敏明、溝口忠昭：有機酸を用いた都市ごみガス化溶融飛灰からの重金属浸出、廃棄物学会論文誌、第18巻、第3号、pp.157-166、2007年
- 17) Blake, R. E. and Walter, L. M.: Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH 6, Chemical Geology, 第132巻、pp.91-102、1996年

DEVELOPMENT OF COUNTERMEASURES FOR HEAVY METAL POLLUTION BY NATURAL CAUSES (1)

Abstract: Recently, construction works requires the technical development of countermeasure to rocks containing heavy metals by natural causes.

In order to develop the methods to investigate the geologic bodies which have high concentration exudation of heavy metals, we collected information of heavy metal exudation from distribution area of sedimentary rocks. According to the findings of survey, we recognized exudation of heavy metals from sediments which has variable formative period and not only marine sediments but also terrestrial sediments.

On the basis of reaching tests of various types of rocks, we studied accelerated reaching test to evaluate long-term reaching characteristics of heavy metals from rocks. The results show that the combination of the short-term reaching test and the acidification possibility test can roughly evaluate long-term reaching characteristics of heavy metals from rocks except for mud stones.

The differences in the reaching characteristics of heavy metals caused by the structural difference of the embankment were studied by monitoring of the internal environment and the properties of the seepage water of experimental embankments. One of the findings was that soil compaction, soil cover and vegetation cover have some possibility of being effective in reaching control of heavy metals.

Part of the research results were reflected in “The Manual for Controlling Heavy Metal Pollution Caused by Natural Rocks and Soil on Construction Sites (Provisional version)” published by MLIT.

Key words : natural factors, heavy metals, acidic water, state analysis using sequential chemical extraction method, long-term exposure test