

# 岩石中に含まれる自然由来重金属類の 長期溶出傾向について

寒地土木研究所 道東支所 ○渡邊 崇史  
寒地土木研究所 防災地質チーム 田本 修一  
帯広開発建設部 足寄道路事務所 深谷 弘明

北海道内では、トンネル建設工事に伴いヒ素などの自然由来の重金属類を含有する掘削ずりが発生する事例が多数確認されており、その経済的で安全な処理方法の構築が事業上の課題となっている。

本研究では、重金属類を含有する岩石ずりの合理的な処理対策工に関する設計法の構築を目的として、トンネル工事で発生した岩石ずりを用いて屋外カラム試験を行い、重金属類の長期溶出傾向と現地発生土を用いた吸着層の重金属類溶出濃度の低減効果について考察した結果を報告する。

キーワード：重金属、土壤汚染、溶脱

## 1. まえがき

北海道内には、旧鉱山、温泉、火山などが多く分布しており、これらの地域では、重金属などの元素が濃集している場合が少なくない。このような地域で道路建設やトンネル建設などの公共事業により発生した岩盤掘削ずりからヒ素、セレン、ホウ素など人体に健康被害を与えるような重金属類が溶出し、これらの元素により地下水や土壤を汚染する可能性が懸念される。一方、平成14年5月に成立した土壤汚染対策法では、自然由来が明らかで指定基準を超過する特定有害物質を含む土壤については、対象外とされている。自然由来の重金属類を含む掘削ずりの処理の要否判定および処理方法の選定は、土壤汚染対策法の手法をそのまま適用できない。このため、自然由来の重金属類を含む岩石の対策を合理的、かつ低コストで行える技術の開発が求められている。

本研究では、掘削ずりから溶出する自然由来の重金属について、合理的な対策手法の開発を目的として屋外カラム試験を行い、掘削ずりからの重金属類長期溶出機構の把握、および現地発生土による吸着層の重金属類溶出濃度の低減効果について考察した結果を報告する。

表-1 X線粉末回折分析結果（泥岩）

鉱物	Qz	Pl	Cal	Py	Mc	Chl	Sm
ピーク強度	+++	++	+	-	+	+	+

凡例：+++：強、++：中、+：弱、-：微  
Qz：石英、Pl：斜長石、Cal：方解石、Py：黄鉄鉱  
Mc：雲母類、Chl：緑泥石、Sm：スメクタイト

## 2. 試験の概要

### 2.1 試料

対象とする岩盤掘削ずりは泥岩で、吸着層には周辺地山で産出する火山灰を用いた。それぞれ写真-1に示す。泥岩の含有する主要鉱物を明らかにするために実施したX線粉末回折の結果を表-1に示す。また、泥岩の溶出量・含有量試験結果を表-2に、別途実施された火山灰の物理化学試験結果を表-3<sup>1)</sup>に示す。なお、泥岩掘削ずりは、2mm以下と10mm以下の2種類に分けて粉碎した。また、試料を均質化するために全ての粉碎試料を混合し、試験に供した。

表-2より試験に用いた掘削ずりは、土壤含有量基準値を超過するものはなく、土壤溶出量基準値を超過するものがセレンとホウ素であった。なお、溶出量試験結果でヒ素は検出されているが、基準値を超過していない。



写真-1 粉碎泥岩（左）と火山灰（右）

表-2 溶出量・含有量試験結果（泥岩）

溶出量試験結果※1	分析項目	砒素 (mg/l)	セレン (mg/l)	鉛 (mg/l)	カドミウム (mg/l)	六価クロム (mg/l)	総水銀 (mg/l)	フッ素 (mg/l)	ホウ素 (mg/l)	鉄 (mg/l)	硫酸イオン (mg/l)	カルシウム (mg/l)	シリカ (mg/l)	電気伝導率 (mS/m)	pH
	分析値	0.007	0.020	<0.005	<0.001	<0.005	<0.0005	0.8	1.77	0.01	38.5	44.1	16.6	88.5	
含有量試験結果※2	分析項目	砒素 (mg/kg)	セレン (mg/kg)	鉛 (mg/kg)	カドミウム (mg/kg)	総クロム (mg/kg)	総水銀 (mg/kg)	フッ素 (mg/kg)	ホウ素 (mg/kg)	鉄 (%)	総硫黄 (%)	カルシウム (%)	強熱減量 (%)	含水率 (%)	
	分析値	6.9	0.59	13.8	0.04	66.1	0.18	115	113	3.14	0.240	1.54	4.0	6.9	

※1：試料を2mm粒径以下に粉碎後、環境省告示第18号による方法に準じた。

※2：底質調査方法によるほか、総硫黄はJIS M 8122

表-3 物理化学試験結果（火山灰）<sup>1)</sup>

湿潤密度	(g/cm <sup>3</sup> )	1.41
乾燥密度	(g/cm <sup>3</sup> )	1.10
土粒子の密度	(g/cm <sup>3</sup> )	2.87
自然含水比	(%)	34.2
非晶質Al	(g/kg)	22.6
非晶質Fe	(g/kg)	9.16
Fe+Al	(mmol/kg)	1002

※参考文献<sup>1)</sup>の表を編纂

## 2.2 試験方法

試験ケース一覧を表-4に示す。試験は、ずりの層厚、ずりの粒径、通水条件、吸着層厚を変えて6ケース行った。屋外試験用に設置したカラムは、写真-2に示す内径29.8cm、高さ73.0cmの塩化ビニル製である。このカラム内に表-4に示す条件で風乾状態の掘削ずりおよび火山灰を充填した。充填方法は、1層あたり11kgのずりを投入し、仕上がり厚さが10cmとなるよう突き棒で突き固め、各ケースの設計層厚となるよう必要回数充填した。火山灰は、1層あたり2.4kg投入し、ずりと同様に突き固めて必要回数充填した。降雨によりカラム内からの浸出水は、カラム底部に設置した5Lポリ容器で回収した。回収頻度は、おおむねポリ容器が満水となる累積雨量100mm程度を回収の目安とした。試験期間は、表-4に示すとおりケースによって異なるが、2009年12月までのおおむね5ヶ月間である。ただし、ケース2は雨水を貯留しているため、回収時に貯留状況を確認し、満水状態のときのみ貯留水を回収した。また、浸出水の回収後、採取重量を測定し、ポリ容器ごと振とう均一化させ、0.45μmメンブランフィルターを用いてろ過を行った。ろ過後の溶液を分析試験に供した。分析項目は、表-2に示す溶出試験結果において、検出したヒ素、セレン、ホウ素およびpH、Ecである。各項目の分析手法は、表-5に示す。

表-4 試験ケース一覧表

ケース	ずり層厚 (cm)	ずり粒径 (最大粒径mm)	通水条件	吸着層	吸着層厚 (cm)	試験開始 年月日
1	60	2	通過	無	無	2009/5/18
2	60	2	貯留	無	無	2009/5/18
3	60	9.5	通過	無	無	2009/5/18
4	30	2	通過	無	無	2009/5/18
5	60	2	通過	火山灰	2	2009/6/12
6	60	2	通過	火山灰	6	2009/7/10



写真-2 屋外カラム試験器

表-5 分析項目及び分析手法一覧表

項目	試験方法
pH (at25°C)	ガラス電極法 (JIS K0102 12.1)
電気伝導度 (at25°C)	白金黒電極法 (JIS K0102 13)
ヒ素	ICP質量分析法 (JIS K0102 61.4)
セレン	ICP質量分析法 (JIS K0102 67.4)
ホウ素	ICP質量分析法 (JIS K0102 47.4)

## 3. 試験結果

カラム浸出水の浸出期間と各種分析結果の関係を図-1~5に示す。ここで、各図中には、比較対象とするすべてのデータが得られた試験期間をプロットした。

図-1より、浸出期間とpHの関係では、ずりのみの場合と吸着層を入れた場合のpHの差が大きく読み取れる。ずりのみの場合はpH9.7~11.5と高アルカリ性を示すが、吸着層を用いたケース5、6は、ともに時間経過によるpHの上昇は見られるものの、pH6.9~8.3と中性付近で安定した。これは吸着層として使用した火山灰が弱酸性であるため、初期の浸出水はこれらの火山灰中の鉱物と反応し、中性を示したものと考えられる。また、ケース1、ケース2を比較してみると、通水条件の違いにより、通過としたケース1はpHの減少、貯留としたケース2はpHの増加といった傾向が見られるため、pHの増減には水との接触期間が関係していると考えられる。

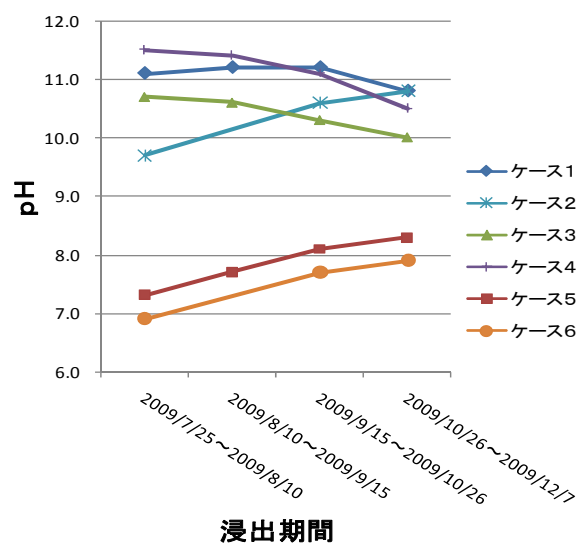


図-1 浸出期間とpHの関係

図-2に浸出期間とEcの関係を示す。ずり層厚、吸着層厚、掘削ずり粒度の差によって、初期の値に違いはあるが、通水条件を貯留としているケース2以外は時間経過とともにほぼ一樣にEcは減少していくことがわかる。これは、図-3、4、5で示される、ヒ素、セレン、ホウ素の溶出濃度の時間経過による推移と調和的であり、値は層厚6cmの吸着層を使用しているケース6が一番高

い値を示している。水分を貯留しているケース2の推移、及びその他のケースの傾向から、E<sub>c</sub>はカラム試験器内の通過する雨水によりカラム内試料から溶脱する各成分の含有量が減少していくことを表しているものと考えられる。

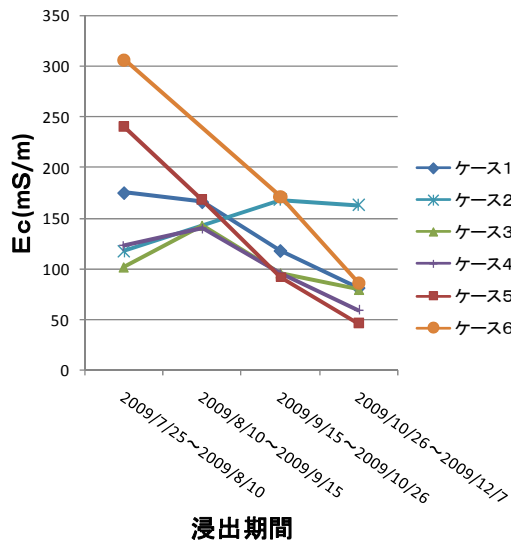


図-2 浸出期間とE<sub>c</sub>の関係

図-3に浸出期間とヒ素溶出量の関係を示す。この図より、ずりのみのケースでは、表-2で基準値を超過していないヒ素が、いずれのケースでも基準値を超過している。ケース2は他のケースと違い、試験開始当初から濃度が増加しているが、ある一定期間を迎えると急激に低下する。これは掘削ずりが浸潤状態にあるため、継続的にヒ素が溶出したものと考えられる。このことから、10月26日以降中に含まれるヒ素が他のケースより溶出しやすくなり、ずり内を占める含有量が急激に減少したものと考えられる。ケース1、3、4のヒ素溶出濃度の時間経過による推移は充填条件による差はあるが、ほぼ一様に減少している。しかし、粒度の粗いずりのケース3は、ずり層厚の薄いケース4よりヒ素濃度が早く低下しているため、ずりのみのケースでは、ヒ素の溶出速度は試料の粒度に影響されたと考えられる。吸着層のあるケースでは、掘削ずりから溶出したヒ素濃度を抑制する効果が確認できる。またケース5と6では吸着層厚に差があるため、層厚の薄いケース5の方が早い時間でヒ素の濃度が増加し始めていると考えられる。

図-4に浸出期間とセレン溶出量の関係を示す。ずりのみのケースでは、表-2と比較して溶出量試験の最大10倍程度の溶出量を示した。通水条件の異なるケース1、3、4でも溶出量試験の6倍程度の溶出量を示した。吸着層を用いたケース5、6のセレンの溶出傾向は、図-3に示すヒ素の溶出傾向と比較して時間経過とともに低下している。そして、9月15日以降からはケース1、3、4とほぼ同様な傾向が見られる。しかしケース1、3、4の溶出濃度が同時期に一度増加していることに着目すると、その時期にも溶出濃度が減少傾向にあるケース5、

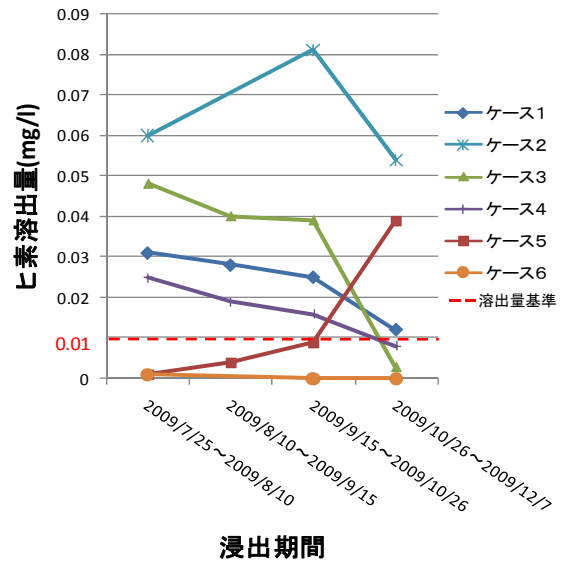


図-3 浸出期間とヒ素溶出量の関係

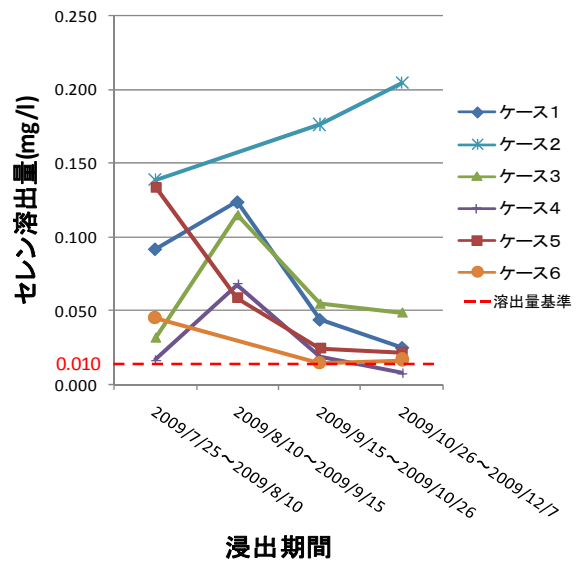


図-4 浸出期間とセレン溶出量の関係

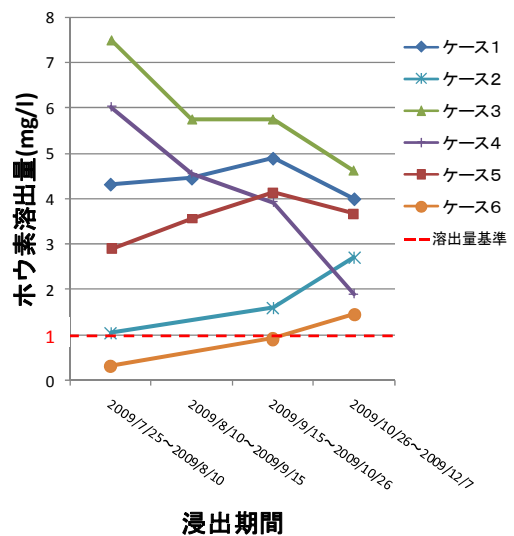


図-5 浸出期間とホウ素溶出量の関係

6では、吸着層がセレンの溶出を抑制していると考えられる。また、他のケースの溶出濃度が減少傾向にある一方でケース2のみ増加しており、浸潤状態である掘削ずりがセレンの溶出を促進していると考えられる。また、この時間経過に伴い溶出量が増加していくという傾向は、**図-1**で示されているpHの推移と調和的であり、セレンはpHの増加とともに溶出しやすくなると考える。

**図-5**に浸出期間とホウ素の溶出量の関係を示す。ずりのみのケースでは、**表-2**と比較して最大4倍程度の溶出量を示した。ホウ素の溶出傾向は、通水条件の違うケース2を除いておおむね時間の経過とともに濃度が低下する。通水条件の違うケース2では、ヒ素、セレンともに溶出量をもっとも高いものが、6cmの吸着層厚を使用しているケース6に次いで低い。これは、ケース2ではカラム内が満水状態であるため、ホウ素が再沈殿した可能性が考えられる。粒径の違いに着目すると、粗粒なケース3の方が細粒なケース1よりも濃度が高い。これは、試料のばらつきや不均質さによるものと考えられる。ずりの層厚の違いに着目すると、浸出初期段階では、層厚の薄いケース4の方が濃度は高いが、時間経過とともに層厚の厚いケース1が高くなる。これは、降雨の状況によりカラム内を浸透する雨水の浸透速度の差によるものと考えられるが不明である。吸着層のあるケース5、6を見ると、ずりのみのケースと比較してホウ素の溶出濃度低減効果が確認できる。吸着層厚を厚くすることによりその効果が高くなるものと考えられる。

#### 4. 考察

今回の6パターンの屋外カラム試験の分析結果より、標準設定としたケース1のパターンと他のケースを比較して考察する。

ケース1と充填内容は同じであるが、カラム内を常に浸潤状態に保ったケース2は再沈殿を起こしたと考えられるホウ素以外の2種類の元素において、他のケースと異なる溶出傾向が見られ、高濃度であった。この結果から、自然由来の重金属類は、常に浸潤状態にある方が、降雨による乾湿の繰り返しを受けるよりも高濃度の溶出をするということが考えられる。

吸着層厚2cmを充填したケース5および吸着層厚6cmを充填したケース6は、他のケースと比べて、初期の値より、重金属の溶出濃度を低減していることがわかる。さらに、本試験の対象となったヒ素、セレン、ホウ素は、浸出期間と溶出濃度の関係におおむね同様な傾向が見られた。吸着層を設置することで掘削ずりから溶出する自然由来の重金属類の溶出濃度や溶出速度に大きな影響を与えることが認められた。また、同様な傾向であっても溶出濃度に差があるのは吸着層厚の違いであり、重金属類の溶出濃度、溶出速度の低減には吸着層厚を厚くすることが効果的であると考える。本試験では、特にヒ素に

おける溶出低減効果が高く、吸着層の耐久期間は吸着層厚に比例して長くなっている。

ケース1とケース3は掘削ずりの粒度、ケース1とケース4はずり層厚に違いがある。ケース1、ケース3、ケース4はどの元素に対しても時間経過による溶出濃度の推移は、おおむね同様な傾向を示しているが、初期の溶出濃度が0に近づいていくまでの速度が違うため、掘削ずりの粒度、ずり層厚のどちらが溶出濃度に影響するかは、元素、pHの変化、共存するイオンによって違うと考えられる。

#### 5. おわりに

本研究では、現場から収集した掘削ずりおよび現地発土を吸着層として用いた屋外カラム試験を実地し、条件の違う6ケースの分析結果から、自然由来の重金属類であるヒ素、セレン、ホウ素の長期溶出傾向および吸着層の溶出低減効果について述べた。本研究で行った屋外カラム試験の分析結果からの考察により、自然由来の重金属は試料を浸潤状態に保つことによって、溶出濃度・溶出速度が促進されることがわかった。各分析結果から、吸着層を設置することにより、溶出濃度・溶出速度が低減されることも確認されたが、土壌溶出量基準はヒ素0.01mg/l、セレン0.01mg/l、ホウ素1.0mg/lであるため、もっとも溶出量、溶出速度を低減していたと考えられる吸着層6cmを使用したケース6でも、まだ基準値を超過している。

今後の課題として、各カラム試験で更なるデータを蓄積し、有害物質の長期溶出特性と吸着層の溶出低減効果についてさらに検討を続けていきたいと考える。本報告は、国立大学法人北海道大学大学院工学研究科およびパシフィックコンサルタンツ株式会社との共同研究「自然由来の重金属を含む岩石からの溶出水処理対策工に関する研究」の成果の一部である。

最後に、本試験の実施にご協力いただいた関係各位に記して厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) (社)北海道環境保全技術協会：自然由来ヒ素含有掘削ずり処理のための道内産火山灰土・粘性土の吸着層への利用可能性、道環境 技術レポート、No.1、2009.5.