

自然地盤中の重金属類等の周辺環境への 影響評価に関する検討

太田 岳洋* 榎本 秀明* 川越 健* 長谷川 淳*

Study on Evaluation of Environmental Pollution Caused by Heavy Metal Elements in Natural Ground

Takehiro OHTA Hideaki ENOMOTO Takeshi KAWAGOE Atsushi HASEGAWA

The pollution of surface and/or ground water caused by the inflow of drainage water from mudstone excavation sites is a serious issue in Japan. It has been recognized that this issue results from the discharge of sulfate generated by the decomposition of pyrite contained in the mudstone. In general, marine mudstone includes the primary framboidal-type pyrite formed during sedimentation and diagenesis. The pyrite in mudstone discharges acid water into the environment by decomposition during the weathering process. The ground under the big Japanese cities such as Tokyo and Osaka contains sand and/or mud sediments formed in the late Pliocene to Pleistocene. When the underground environment in these cities is altered by tunnels and other underground openings pollution by acid water originated from the mud sediments is possible. Therefore, the evaluation and prediction of the possibility of pollution by the acid water from mud sediment is an important theme of environmental geology when tunnels and other underground openings are constructed in these cities. We have made an attempt to predict the spatial extent of pollution due to the exudation of the acid water and/or the heavy metals from mud sediment by numerical simulation that combines advection/diffusion and geochemical models.

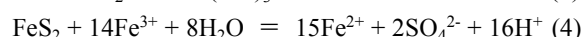
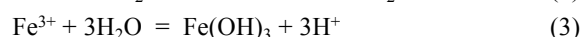
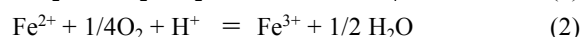
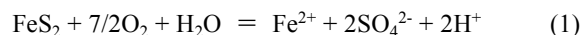
キーワード：自然地盤，泥質堆積物，黄鉄鉱，重金属，溶出

1. はじめに

自然地盤からの重金属類や酸性水などの溶出による環境への影響に関しては、近年のトンネルやダム建設などの土木工事でも問題とされることが多く、地山掘削により露出した岩盤や掘削残土からの酸性水の浸出や重金属類の溶出が問題となった事例も報告されている¹⁾。また、日本各地に分布する鉱山および鉱山跡地では、坑道からの地下水や掘削残土処分地からの浸出水が強酸性を示し重金属を多く含むことから、それらが流入する周辺の河川水などの汚染が社会問題となっている²⁾。これらの問題は、岩盤や掘削残土に含まれる黄鉄鉱をはじめとする硫化鉱物が酸素を含んだ降水や地下水と接触し、酸化・分解することに起因すると考えられている³⁾。

東京、大阪、名古屋などの都市部地域の地下自然地盤を構成する地質は、一般に海成の砂質堆積物や泥質堆積物からなる。これらの堆積物は堆積時に海水を取り込むが、海中には一般的に様々な金属元素や硫酸イオンが含まれているため、堆積物にもこれらの元素やイオンが含まれることになる⁴⁾。そのうちの砂質堆積物は有効間

隙率が大きいと、続成作用の際に間隙中の海水とともに金属元素や硫酸イオンが堆積物から外部へ放出される。一方、泥質堆積物は有効間隙率が小さいために、続成過程においても金属元素や硫酸イオンが堆積物中に保持され、特に硫酸イオンについては続成過程の間に黄鉄鉱となって泥質堆積物に含まれるようになることが知られている⁴⁾。また鉛や亜鉛などの重金属類やヒ素、セレンなどが黄鉄鉱中に不純物として含有される。このような泥質堆積物が酸素とともに地表水や地下水に触れると、そこに含まれている黄鉄鉱(FeS₂)が次の化学式のように酸化されて硫酸イオン(SO₄²⁻)と鉄イオン(Fe²⁺)に分解し、地表水や地下水が硫酸酸性化する⁵⁾。



土木工事などで泥岩を掘削した場合、このような硫酸酸性化した水が河川や地下水に流入して環境汚染の原因となることがある。これらの鉱物が掘削などの環境変化に伴って分解し、酸性水や重金属類が溶出することによる土壌・地下水汚染や構造物劣化の事例が多数報告されている。たとえば、大阪層群の泥質岩分布域では金属性

* 防災技術研究部(地質)

特集：防災技術

のガス管の腐食が古くから報告され⁶⁾、また地下水に高濃度のヒ素が含有されていることも報告されている⁷⁾。また、東京においても多摩ニュータウンの水道管が上総層群の泥質堆積物分布域で腐食が進んでいることが知られている。これらのことから、今後鉄道においても、都市部の駅周辺開発、新線建設・線増工事および大深度地下の利用にともなって、泥質自然地盤からの酸性水や重金属類の溶出による周辺環境への影響や鉄道構造物自体の腐食などの影響が懸念される。そこで、主に都市部に分布する泥質自然地盤を対象として酸性水や重金属類の溶出に関する現象の解明とそれらに関する調査・評価法について検討した。本報告では、これらの検討結果について述べる。

2. 泥質堆積物からの酸性水・重金属類等の溶出現象

泥質堆積物からの酸性水や重金属類の溶出現象を明らかにするために、各地から採取した泥質堆積物について、試料を溶媒（蒸留水）に浸潤させたバッチ式溶出試験、および試料に溶媒（蒸留水）を通水させたカラム式溶出試験を行った。また、これらの溶出試験結果について熱力学的計算を行い、溶出現象のモデル化を試みた。本章ではその結果を述べる。

2.1 バッチ式溶出試験による検討

2.1.1 試験試料と試験方法

バッチ式溶出試験を行った試料は、地質時代の新しい順に、東京都内で実施したボーリングにより採取した相模層群の泥質堆積物、大阪府内の露頭から採取した大阪層群の泥質堆積物、東京多摩地区の露頭から採取した上総層群の泥質堆積物、千葉県内の露頭から採取した上総層群の泥質堆積物および北海道南部渡島半島の中新世八雲層の泥質堆積物である。八雲層試料以外はすべて更新世以降の堆積物である。

バッチ式溶出試験は以下の手順で行った。

- ①試料調整：採取試料を乾燥させ、10mm以下に粉碎する。
- ②振とう・静置：粉碎試料 100 g と蒸留水 500ml を容器に入れ、3分間振とうさせた後、静置する。
- ③pH・電気伝導率測定：静置した後、1時間、24時間、7日、28日、56日経過後にpH、電気伝導率を測定する。
- ④56日後溶出水中の重金属元素・イオン濃度測定：56日経過後の溶出水を0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、金属元素濃度とイオン濃度を測定した。

2.1.2 pH、電気伝導率の時間的変化

バッチ式試験における溶出水の水質の時間的変化については、試験途中で各種イオン等の分析を行うための採水が不可能であるため、前述のようにpHと電気伝導率のみを測定した。試験結果を図1に示す。

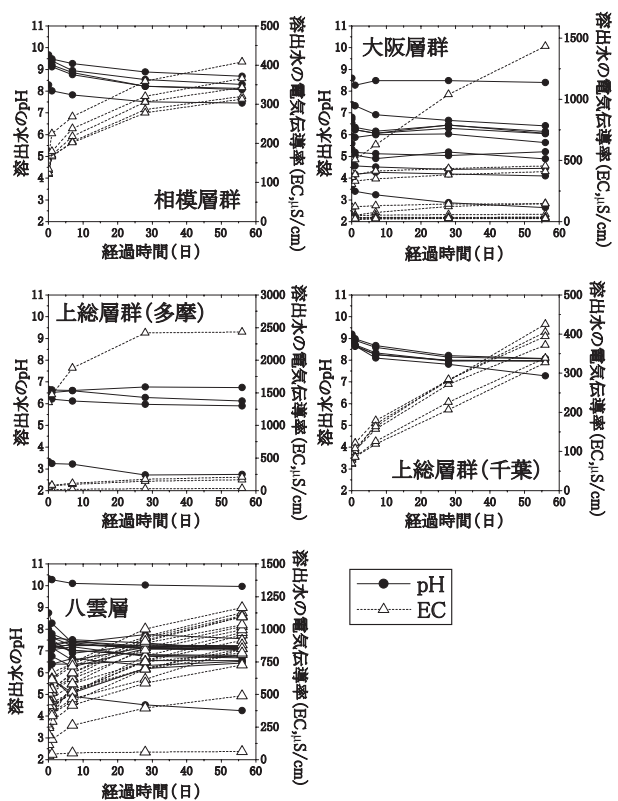


図1 バッチ式溶出試験におけるpH、電気伝導率(EC)の時間的変化

大阪層群6試料、多摩地区上総層群1試料、北海道八雲層1試料で、溶出水の酸性化が認められた。これらの酸性化を示す試料のpHの時間的な変化は、試験初期からpHの急激な低下が生じ、28日から56日にかけてはあまりpHが低下しない傾向が見られる。また、電気伝導率はpHと逆に試験初期に急激に上昇し、28日以降はあまり上昇しない特徴がみられる。

酸性化が認められない試料については、試験初期からあまりpHは変化しないが、電気伝導率は時間とともに増大する傾向が認められる。

2.1.3 溶出水のイオン濃度と金属元素濃度

バッチ式溶出試験で56日を経過した試料の溶出水について、各種のイオン濃度と金属元素濃度を測定した。図2に溶出水のpHとイオン濃度の関係を、図3にはpHと金属元素濃度の関係を示す。

pHが9から7へ低下すると、Ca²⁺濃度が上昇する方解石(CaCO₃)の溶解度曲線よりも、溶出水のCa²⁺濃度は酸性側に分布する。これは、堆積物中の方解石の溶解が溶出水のCa²⁺濃度を規制していることを示唆する。

SO₄²⁻濃度は陽イオンの濃度に比べて高く、pHの低下にしたがい上昇する傾向が認められる。特にpH4.0以下で急増する。

次に、溶出水中の金属元素濃度について整理する。

Feは中性から弱アルカリ性で0.01mmol/L程度と非常

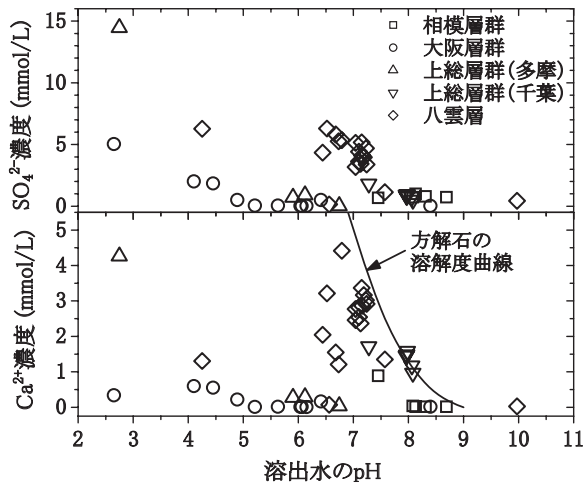


図2 バッチ式溶出試験 56 日後溶出水のイオン濃度

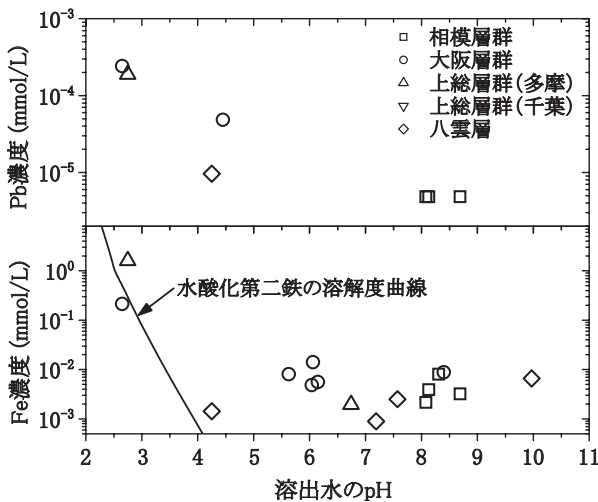


図3 バッチ式溶出試験 56 日後溶出水の金属元素濃度

に低い濃度を示し、弱酸性からpHの低下にしたがって濃度が上昇する。pH3.0以下では1.0mmol/Lを超える濃度を示す場合もある。pH低下にともなうFe濃度上昇の傾向は水酸化第二鉄(Fe(OH)₃)の溶解度曲線に近似する。

Pbも溶存量は非常に低く、酸性化した大阪層群の1試料と多摩地区上総層群の1試料でのみ0.0002mmol/Lの溶存が確認された。

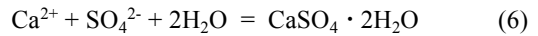
2.1.4 泥質堆積物の平衡状態における溶出機構の推定

堆積物などの溶出現象は水と鉱物との反応であり、反応速度に規制されるため、速度論的な考察が必要である。一方で、前述したようなバッチ式溶出試験の結果(図1)を見ると、今回の試験期間である56日の間に溶出水は平衡状態に達したと考えることができる。つまり、今回のバッチ式溶出試験の最終的な溶出水の水質は、水と堆積物の平衡状態下の反応を示していると考えられる。そこで、ここでは56日後の溶出水における水質の特徴から、水と泥質堆積物の平衡状態における溶出機構を推定する。

溶出水に含まれるイオンのうち、SO₄²⁻の濃度が最も高い。SO₄²⁻の溶出は主に黄鉄鉱に代表される硫化鉱物に起

因すると考えられ、(1)式に示したような黄鉄鉱の酸化による分解が推定される。一般的に、泥質堆積物ではPbなどの重金属元素類は黄鉄鉱に不純物として含まれており、(1)式の反応にともなって溶出水中に放出される。

一方、図2に示したようにCa²⁺濃度は方解石の溶解に規制されている可能性がある。また、図2に示すようにCa²⁺濃度はSO₄²⁻濃度と相関が認められ、これらの濃度は石膏(CaSO₄・2H₂O)が析出する濃度以下である。このことから、溶出水のSO₄²⁻濃度およびCa²⁺濃度の決定に石膏が影響している可能性も考えられる。したがって両イオンの濃度決定に際しては、(1)式に示した黄鉄鉱の酸化分解とともに、方解石の分解(式(5))と石膏の分解・析出(式(6))が関与すると推定される。

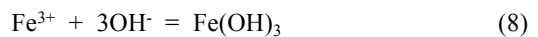


しかし、方解石はすべての泥質堆積物に含有される鉱物ではなく、今回各種試験を行った試料についても、X線回折試験において方解石を検出できなかった試料が多い。一方、泥質堆積物に一般的に含まれるカルシウム含有鉱物として、灰長石成分に富む斜長石が考えられる。灰長石は風化過程において分解してCa²⁺を放出し、カオリナイトやスメクタイトに変化することが知られている⁸⁾。一般的に地表部では

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (7) で表される反応により、カオリナイト(Al₂Si₂O₅(OH)₄)に変化すると考えられる⁸⁾。このような灰長石の分解も溶出水の水質決定に少なからず影響すると推定される。

(5)、(7)式のいずれの反応でも黄鉄鉱の分解により放出されたH⁺を消費するため、酸性化を抑制する中和作用として機能する。

一方、Feは図3に示すようにpH4.0以上ではほとんど溶存せず、それ以下ではpHの低下にともない急激に濃度が上昇する。この上昇傾向はFe(OH)₃の溶解度曲線とほぼ一致し、この曲線よりもアルカリ性を示す溶液中では、



という反応により、Fe(OH)₃として析出していると考えられる。つまり、溶出水の水質決定には(8)式で示されるFeの挙動も関与していると推定される。

2.2 カラム式溶出試験による検討

前述のように、泥質堆積物と水、特に地下水との反応については、反応速度だけでなく流速も関与する速度論的な検討が必要である。そこで、バッチ式溶出試験を行った泥質堆積物試料の一部について、試料に連続的に水を通させるカラム式溶出試験を行った。

2.2.1 試験試料と試験方法

北海道八雲層2試料を対象にカラム式溶出試験を行った。カラム式溶出試験は、十分乾燥させた泥質堆積物を

特集：防災技術

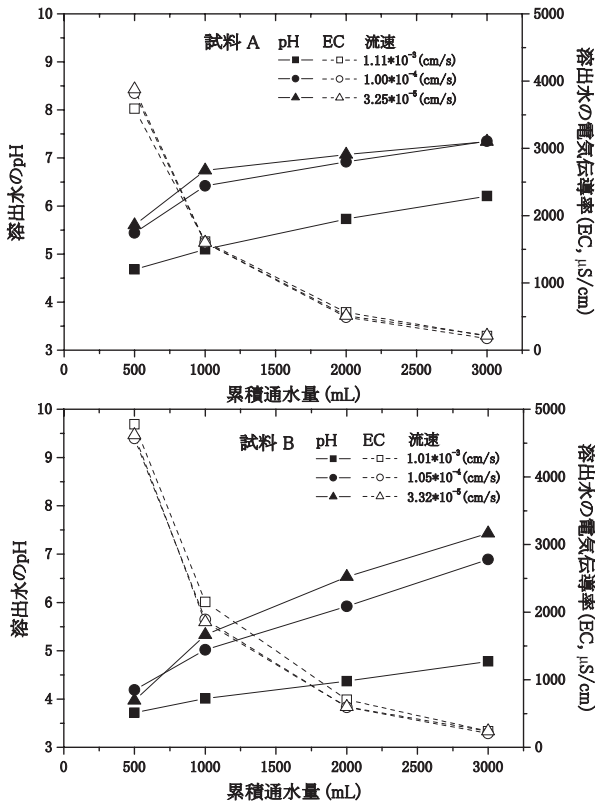


図4 カラム試験における溶出水のpH、電気伝導率(EC)の累積通水量に対する変化

10mm以下に粉碎して試料とし、内径55mm、長さ300mmの樹脂カラムに充填し、設定流速になるようにカラム下端から定量ポンプを用いて蒸留水を注水した。流速による溶出水水質の変化を検討するために、2試料についてそれぞれ3種類の流速で試験を行った。またこの試験では、累積通水量の増加にともなうイオン濃度や金属元素濃度の変化を検討するために、累積採水量が500, 1000, 2000, 3000mLの時に採水を行い、それぞれの試料についてpH、電気伝導率とイオン濃度、金属元素濃度の分析を行った。

2.2.2 pH、電気伝導率の時間変化

図4に累積通水量に対するpHと電気伝導率の変化を示す。pHは累積通水量の増加にともない徐々に上昇するが、上昇程度は流速が遅いほど大きく流速依存性が認められる。電気伝導率は累積通水量の増加にしたがい急激に減少するが、その減少率は流速に関わらずほぼ一定である。

2.2.3 イオン濃度、金属元素濃度の時間変化

累積通水量に対するイオン濃度の変化を図5に示す。試験を行った2試料ともイオン濃度は累積通水量の増加にしたがって低下し、低下率は通水初期が大きく、徐々に小さくなる傾向がみられる。イオン濃度の絶対値およびその変化傾向は、同一の試料ではカラム内の水の流速に関わらずほぼ同様である。

図6に累積通水量に対する金属元素濃度の変化を示す。

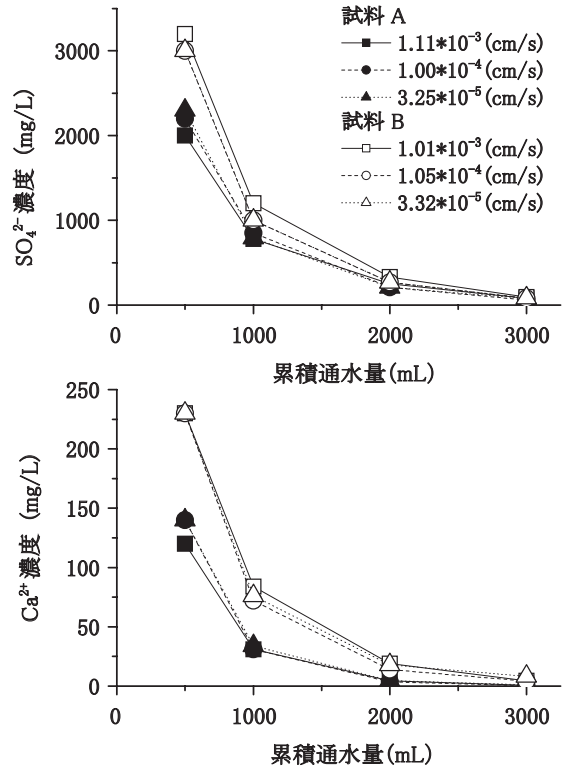


図5 カラム式溶出試験における累積通水量に対するイオン濃度の変化

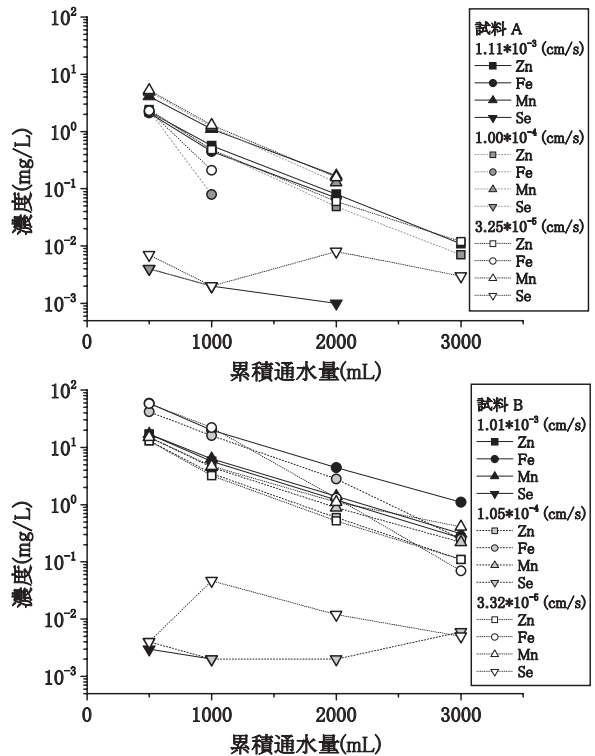


図6 カラム式溶出試験における累積通水量に対する金属元素濃度の変化

バッチ式溶出試験の溶出水が酸性を示す試料Bでは、試料Aに比べてZn, Fe, Mnの濃度が10倍程度を示す。いずれの試料においても、累積通水量が増加するにした

がって金属元素濃度が顕著に低下する。累積通水量に対する金属元素濃度の低下に関して、カラムを流れる水の流速の影響はあまり顕著ではないが、試料BのFeは流速の遅い方が濃度の低下率が大きい。

以上のように、イオン濃度および金属元素濃度については、前述の電気伝導率と同様に流速による濃度値や変化傾向の差異はあまり認められなかった。

2.3 熱力学的計算による溶出現象の検証

水と鉱物の反応は熱力学的反応則に支配されているので、上述してきた各種の溶出試験結果について熱力学的な理論に基づいた数値実験により再現を行い、その妥当性を検討した。計算にはU.S.G.S (United States Geological Survey) が公開する化学反応解析ソフト (PHREEQC) を用いた。

2.3.1 バッチ式溶出試験の数値実験

2.1で述べたように、バッチ式溶出試験においてもpHや電気伝導率は経時的に変化する。このことは、バッチ式試験の場合も平衡状態に達するまでは、反応速度論に基づいた水質の変化が生じていることを示唆する。そこで、反応速度論を考慮した熱力学解析により、北海道八雲層の泥質堆積物(試料B)のバッチ式溶出試験結果の再現を試みた。溶出モデルは、2.1.4で検討した反応式を用いた。図7に解析結果を示す。図7上図では溶出試験におけるpHと解析でのpHを比較した。また図7下図で

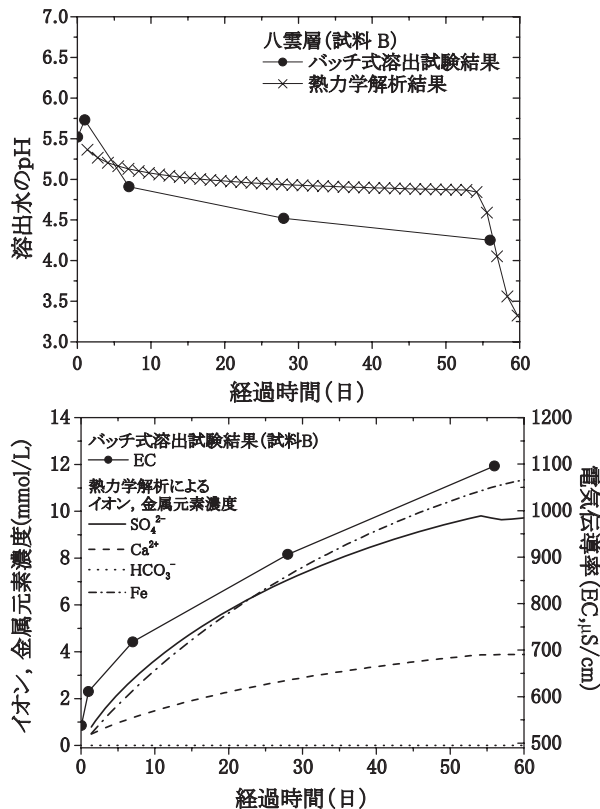


図7 熱力学解析結果とバッチ式溶出試験結果の比較

は、電気伝導率が溶出水中のイオン濃度に対応することから、溶出試験の電気伝導率と解析結果のイオン濃度の時間的な変化を比較した。解析により溶出試験結果がほぼ再現されていることから、溶出現象が水-鉱物間の熱力学的な反応則に支配されていると推定できる。

2.3.2 カラム式溶出試験の数値実験

次に、カラム式溶出試験について熱力学解析で再現を試みた。図8に北海道八雲層の泥質堆積物(試料B)について黄鉄鉱、方解石、灰長石の溶解と石膏の析出・溶解をモデル化した解析結果と溶出試験結果を示す。pHに関しては試験初期に上昇した後一定値となる傾向はほぼ再現できているが、その絶対値は一致していない。一方、溶出試験の電気伝導率の変化と解析によるイオン濃度変化は、ともに初期にはほぼ一定からやや上昇する傾向を示し、その後急減する傾向が認められる。しかし、その変化率はやや異なっている。

以上から、熱力学的な解析により流速のある場での水質の変化現象もある程度予測可能と考えられる。しかし、現状ではその精度は低く、今後の検討が必要である。

2.3.3 溶出機構の推定

以上に述べたことから、溶出試験結果から推定された反応式を用いた熱力学的な解析により、溶出水水質およびその時間変化がおおむね再現できることがわかった。したがって、泥質堆積物の溶出現象は以下のような機構で生じていると推定できる。

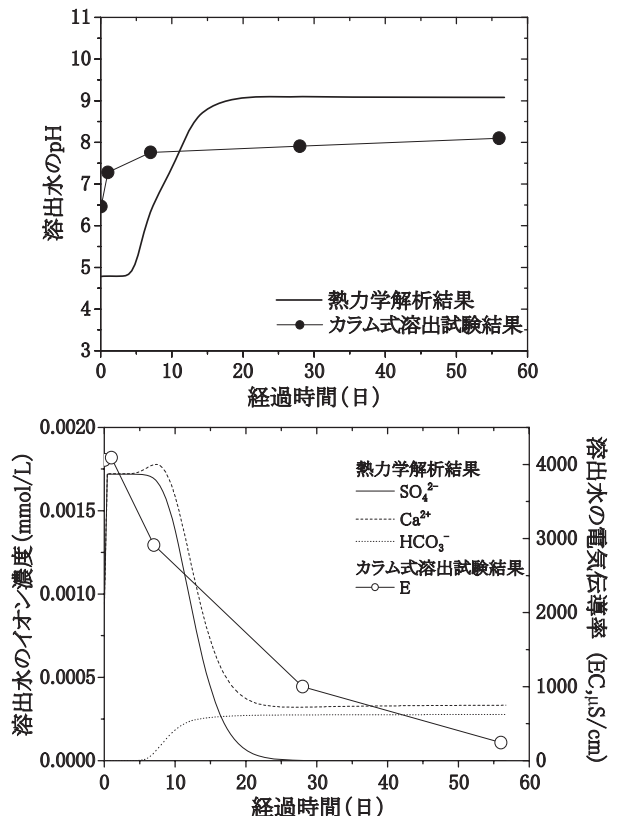
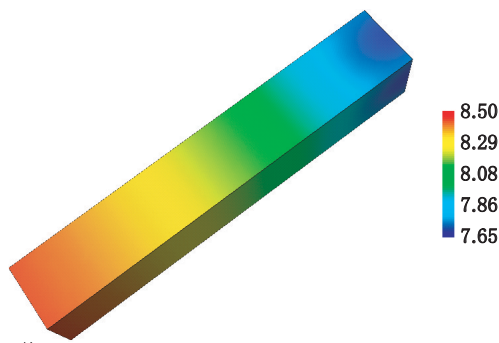


図8 熱力学解析結果とカラム式溶出試験結果の比較



2日後

図9 地下水流れ場での溶質輸送解析ソフトを用いたカラム試験でのpH分布解析結果

- ① 黄鉄鉱の酸化・分解
- ② 斜長石、方解石などのカルシウム鉱物の分解
- ③ 石膏の分解・析出による水質の規制
- ④ 水酸化第二鉄の分解・析出による水質の規制

3. 溶出・拡散解析による周辺環境への影響評価手法の検討

自然地盤中における泥質堆積物からの酸性水や金属元素の溶出による周辺環境への影響を評価するためには、前章で検討した溶出モデルに基づいて、熱力学的解析により溶出程度を予測するとともに、移流・拡散モデルを用いて地盤中での酸性水・金属元素の拡散現象をシミュレーションし、影響範囲を予測する必要がある。そこで、前章で述べたカラム式溶出試験について、カラム内における水素イオン濃度 (pH) の拡散をシミュレーションした。解析にはU.S.G.S公開の地下水流れ場での溶質輸送解析ソフト PHAST を用いた。この PHAST は、3次元での浸透流解析ソフト (HST3D) と前述の化学反応解析ソフト (PHREEQC) とを組み合わせたもので、地下水流れ場で起こる複数の溶質の化学反応に関して、反応速度を考慮した解析が可能であることを特徴としている。

図9は試料Bを2.3.2と同条件で解析した結果で、一定流速でカラム内に蒸留水を流したときのカラム内のpHの分布を示したものである。右上が上流側で左下が下流側となっており、左下の排水口付近の節点におけるpHの変動傾向は図8上段の解析結果と類似した結果となっている。

単純なモデルではあるが、この解析によって化学反応の速度を考慮した地下水流れを3次元で解析可能であることを確認した。

4. まとめ

自然地盤中に分布する泥質堆積物からの酸性水や重金

属類等による周辺環境への影響を検討するために、採取した泥質堆積物について、バッチ式およびカラム式の溶出試験を行い、その結果を熱力学的な解析で再現することで溶出機構を推定した。泥質堆積物の溶出機構は、黄鉄鉱の酸化・分解とともにカルシウム鉱物の分解で特徴づけられ、溶出水の水質は石膏や水酸化第二鉄の分解・析出の影響を受けることが明らかとなった。

さらに推定した溶出機構に基づいて、水素イオン等の溶出現象と拡散過程のモデル解析を行った。その結果、溶出現象を熱力学解析で、拡散過程を浸透流解析で計算することにより、カラム式溶出試験の際の水素イオン濃度の時間的、空間的変化を再現できることがわかった。

これらから、自然地盤中での泥質堆積物からの酸性水や重金属類の溶出・拡散現象が解析的に推定できる可能性が示された。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、東京大学の徳永朋祥准教授には、水-鉱物間の化学的反応や移流・拡散に関する解析的な検討についてご指導いただいた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 野坂徹, 飯酒盃久夫, 川越健, 片山政弘, 石濱茂崇: 建設分野における環境地質的課題—事例報告—, 日本応用地質学会平成12年度研究発表会講演論文集, pp.305-308, 2000
- 2) 黒沢邦彦: 旧日産戸井鉱山の酸性坑内水について, 地下資源調査書報告, Vol.57, pp.1-12, 1985
- 3) SINGER, P.C. and STUMM, W., "Acidic mine drainage: the rate determining step," Science, No.167, pp.1121-1123, 1970
- 4) 狛武: 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, Vol.43, No.8, pp.473-548, 1992
- 5) 笹木圭子: 黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究, 鉱物学雑誌, Vol.27, No.2, pp.93-103, 1998
- 6) 電食防止研究委員会: 電食, 土壌腐食ハンドブック, 電気学会, pp.465, 1966
- 7) 殿界和夫・三田村宗樹: 大阪府北部における湧水・地下水中のひ素とその地質的背景, 地質汚染シンポジウム 砒素をはじめとした有害自然地質—自然地質の有害性と無害性を語る—, 日本地質学会環境地質研究委員会, (社)日本工業技術振興協会, pp.28-35, 1996
- 8) 千木良雅弘: 泥岩の化学的風化—新潟県更新統灰爪層の例—, 地質学雑誌, Vol.94, No.6, pp.419-431, 1988