

# 泥岩掘削残土からの酸性水・有害元素の 溶出持続性評価

太田 岳洋\*

## Drainage Continuation of Acid Water Containing Toxic Metal from Mudstone Rock Muck Disposal Site

Takehiro OHTA

The pollution of surface and/or ground water caused by the inflow of drainage water from mudstone excavation sites is a serious issue. It is afraid that the surface water will be polluted by the acid water drainage containing toxic substances from rock muck disposal site where mudstone are disposed. The drainage water from the disposal site contains inorganic toxic substances actually, and the concentrations of these substances decrease with time. It is possible to presume the water qualities of drainage water from mudstone rock muck by numerical simulation. The chemical hazard of drainage water from the muck disposal sites can be evaluated based on the geochemical and leaching features of mudstone and the numerical study on drainage water of rock muck disposal sites.

キーワード：泥岩掘削残土，酸性水，有害元素，溶出持続性，熱力学解析

### 1. はじめに

わが国には山間部，平野部を問わず普遍的にイオウ，ヒ素，重金属元素を含む海成泥質堆積物が分布している。泥質堆積物中のイオウは黄鉄鉱として存在し，重金属元素は黄鉄鉱中の不純物として含まれていることが多い。この黄鉄鉱は酸化すると分解し，酸性水や重金属元素が溶出することが知られている<sup>1)</sup>。黄鉄鉱などの酸化・分解による環境汚染は廃止鉱山などで大きな社会問題となり，多大な費用と労力をかけて廃鉱や残土処分地からの浸出水の処理が行われている<sup>2)</sup>。また，最近では泥質堆積物が分布する地域で，黄鉄鉱の酸化・分解に起因する宅地造成地周辺の地表水の酸性化<sup>3)</sup>やトンネル掘削残土からの酸性水・有害物質の溶出<sup>4)</sup>などが顕在化し，遮水や中和による対策が施されるなど，土木工事でも環境保全に対する社会的要請がより高くなっている。

この問題については，鉄道分野においても今後進められる都市部の大深度地下開発や整備新幹線などの建設時に多量の泥質堆積物が掘削されることが予想されることから，堆積物由来の有害物質の溶出による周辺の地下水や河川水の汚染，構造物の劣化などの顕在化が懸念される。さらには人為的な汚染土壌を対象とした「土壌汚染対策法」施行（2003年2月）後は，「建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル」<sup>5)</sup>に準拠し，自然の泥質堆積物を掘削対象としたトンネル工事でも有害物質の溶出の可能性があると判断された残土は管理型処分場に処理

されるようになった。一方，このような開発工事は鉄道などの社会基盤を整備する上で，いまだ必要であり，公共事業費の低減などの社会的要請を考慮すると，泥質堆積物を掘削した場合に必要な有害物質汚染対策を効率的に実施することも強く望まれている。

泥質堆積物においては黄鉄鉱の酸化・分解による酸性水の浸出現象と堆積物中の方解石などによる酸性浸出水の中和反応が明らかにされている<sup>6)</sup>。また，このような堆積物からの酸性水溶出能力を評価する考え方が提案されている<sup>7)</sup>。しかし，酸性水とともに環境汚染の原因となるヒ素や重金属元素の溶出挙動は不明であり，これらの溶出現象がどの程度の期間継続するかは明らかではない。今後不可避な泥質堆積物掘削時における環境保全を考慮した残土処分などをより効果的かつ経済的に行うためには，有害物質の溶出挙動や溶出現象の継続する期間の推定が重要である。そこで本報告では，既工事箇所における残土処分地からの浸出水の水質の現状調査，溶出試験，熱力学にもとづく理論計算を行い，泥質堆積物から溶出するイオウ，ヒ素，重金属元素の反応モデルを明らかにし，速度論に基づく考察から溶出の継続期間を含めた溶出モデルを構築し，そのモデルを根拠とした泥質堆積物残土処分地からの酸性水の溶出期間の予測手法と処分地浸出水の管理方法を提案する。

### 2. 泥質堆積物掘削残土処分地からの浸出水の水質

わが国ではこれまでに多くの泥質堆積物を対象としたトンネル工事などの掘削工事が行われている。前述のよ

\* 防災技術研究部（地質）

特集：防災技術

うに「土壌汚染対策法」施行などにより掘削残土処分  
環境保全に関する社会的要請が大きくなっているが、こ  
れまでの工事で泥質堆積物が埋め立てられた掘削残土処  
分地からの浸出水の水質が大きな社会問題となった例は  
報告されていない。そこで本章では、泥質堆積物を埋め  
立てた処分地からの浸出水による周辺環境への影響を明  
らかにするために、工事誌などで確認できる過去の工事  
における残土処分地などで現地調査を行い、浸出水を採  
取して水質分析を行った結果を述べる。

2.1 実際の残土処分地における浸出水等の水質

泥質堆積物からなる残土処分地について現地調査を行  
い、残土処分地からの浸出水や周辺の河川水などを採取  
し、それらの水質を分析した。浸出水等の採取が可能で  
あった残土処分地は、中部地方の新第三紀中新世の泥岩  
を対象として約30年前に施工されたトンネル工事（Aト  
ンネル）の処分地3か所（a処分地2ヶ所、b処分地、c処  
分地）、関東地方の新第三紀鮮新世～第四紀更新世の泥  
岩を対象とした約10年前の造成地1か所（B造成地）、東  
北地方の新第三紀中新世の泥岩を対象として1～2年前  
に施工されたトンネル工事（Cトンネル）の残土処分地  
2か所（d処分地、e処分地）である。

表1にそれぞれの個所における浸出水の水質に関する分  
析結果を示す。いずれの箇所の浸出水においても浸出水の  
pHは中性を示しており、残土処分地内部の水-泥質堆積  
物間の反応による酸性化は認められない。また、電気伝  
導率（EC）や各イオン濃度は施工時期から時間が経過し  
ているほど低い値を示している。中部地方のトンネルの残土処  
分地のうちの1箇所（a処分地）は電気伝導率やイオン濃  
度が非常に高い値を示すが、これは一般的な山間部の地下  
水に比べてCl<sup>-</sup>濃度が高く、また残土処分地上に病院施設  
があることなどから、人為的な汚染の影響が推定される。

2.2 施工中の残土処分地浸出水の水質変化

表1のe処分地からの浸出水の水質の経時的な変化を  
例として図1に示す。図に示すように、大局的にはpHの  
低下にともない電気伝導率が增大する。また、残土処分

地からの浸出水の流量の累積値（累積流量）の増加に  
したがってpHは中性に収束し、電気伝導率も低下する。金  
属元素はあまり高い濃度を示していないが、累積流量  
の増加にともない電気伝導率の低下とともに濃度が減少  
する傾向がある。

このような浸出水の水質の時間変化は、黄鉄鉱の分解  
と方解石や長石などによる中和作用の結果であると考え  
られる<sup>6)</sup>。図1に示すように、金属元素の濃度変化がpH  
や電気伝導率の変化に対応することから、泥質掘削残土  
からの金属元素の溶出についても、これらの鉱物の反応  
の結果であると推定される。

以上のように、施工間もないCトンネルの残土処分地  
からの浸出水で各イオンが高い濃度を示すことから、施  
工当初は残土処分地内で黄鉄鉱の分解や方解石・斜長石  
の中和作用が活発であることが考えられる。一方、図1  
に示した浸出水の時間変化と施工後30年経過したAトン

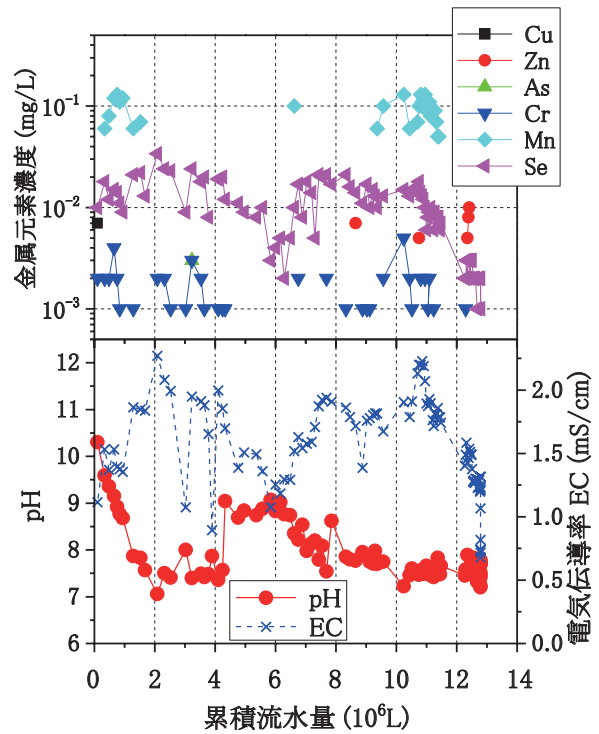


図1 残土処分地からの浸出水水質の時間変化

表1 既設の残土処分地からの浸出水の水質

施設名	Aトンネル残土処分地				B 造成地	Cトンネル残土処分地	
	a処分地	b処分地	c処分地	約30		d処分地	e処分地
経過年数	約30	約30	約30	約30	約10	約2	約1.5
pH	6.90	6.43	6.34	7.73	7.54	7.86	7.37
EC (mS/m)	74.7	117.4	7.4	10.4	103.7	144.7	72.9
(mg/l)							
Na <sup>+</sup>	60.5	52.0	3.5	2.4	47.0	156.2	77.7
Ca <sup>2+</sup>	71.8	53.0	7.9	5.0	142.0	170.5	58.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	70.6	48.6	1.5	3.6	170.0	655.6	263.8

ネルの処分地からの浸出水の水質から、有害元素の濃度などは時間の経過とともに減少することが推察される。

### 3. 泥質堆積物からの溶出現象に関する実験的検討

泥質堆積物からの酸性水や重金属などの溶出挙動を明らかにするために、泥質堆積物と水の平衡状態における溶出現象を把握することを目的とするバッチ式溶出試験と、水の流れのある場における溶出現象を再現したカラム式溶出試験を行った。

北海道地方の新第三紀の泥質堆積物6試料を採取し、溶出試験の試料として用いた。試料のSiO<sub>2</sub>含有量は74～83wt.%で、珪質の泥質堆積物である。また、イオウ含有量は2,000～11,000ppmで、一般的な海成泥岩と同程度である。すべての試料は石英と斜長石を多量に含み、少量の緑泥石、セリサイト、方解石、黄鉄鉱、石膏を含む。また、一部の試料では菱鉄鉱やドロマイトが含まれる。

#### 3.1 バッチ式溶出試験による検討

バッチ式溶出試験は、以下の手順で行った。

- ① 試料を乾燥させ、10mm以下の大きさに粉砕する。
- ② 粉砕した試料100gを500mlの蒸留水と混ぜ、3分間攪拌する。
- ③ 攪拌後静置し、1時間、24時間、7日、28日、56日後に溶出水のpHと電気伝導率（EC）を測定する。
- ④ 56日経過後の溶出水について、金属元素濃度（Cu, Pb, Zn, Fe, As, Cd, Cr, Mn, Se）、イオン濃度（Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>）を測定する。

バッチ式溶出試験における泥質堆積物の溶出水のpHおよびECの時間変化を図2に示す。試験を行った6試料のうち1試料の溶出水でのみ酸性を示した。この試料の溶出水では、7日後までにpHが急激に低下し、28日以降はほぼ一定の値を示した。他の試料の溶出水も7日後まではpHの下降あるいは上昇などの変化が見られるが、それ以降はほぼ一定の値となる。また、ECは全試料

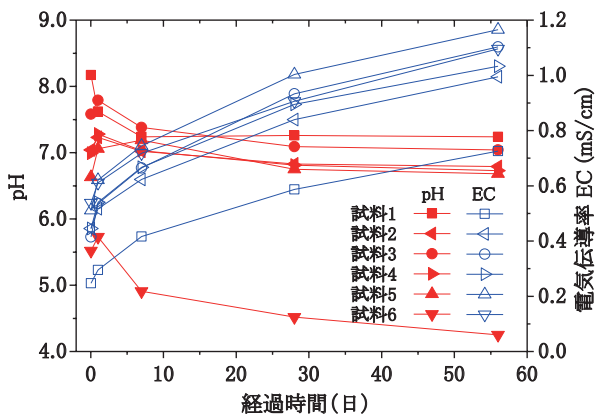


図2 バッチ式溶出試験における溶出水のpHとECの時間変化

において時間の経過とともに上昇するが、上昇する速度は徐々に低下する傾向がみられる。

図3に56日後の溶出水のpHに対する各イオンの濃度を示す。陽イオンの濃度は、pHと明瞭な関係が認められない。一方、陰イオン濃度はpHとの関係が認められ、pHの低下とともに硫酸イオン（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）濃度は高くなり、重碳酸イオン（HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>）濃度は減少する。

次に、56日後の溶出水におけるpHと金属元素濃度の関係を図4に示す。すべての試料の溶出水でMn濃度が1.0mg/l以上を示す。Zn濃度は溶出水のpHの低下にしたがって増加する。Seはすべての試料の溶出水に含まれるが、その濃度は10<sup>-2</sup>mg/l程度と低く、またPb, Fe, Cdは酸性を示した溶出水でのみ検出される。

#### 3.2 カラム式溶出試験による検討

採取した泥質堆積物のうち4試料について、カラム式溶出試験を行った。試験の手順は以下のとおりである。

- ① 試料を乾燥させ、10mm以下の大きさに粉砕する。
- ② 粉砕した試料を直径55mm、長さ300mmのカラムに充填する。
- ③ 試料を充填したカラムの下端にポンプで蒸留水を送り、上端へ流れるようにして56日間通水させる。蒸留水の流速は10<sup>-7</sup>～10<sup>-6</sup>m/sに設定した。

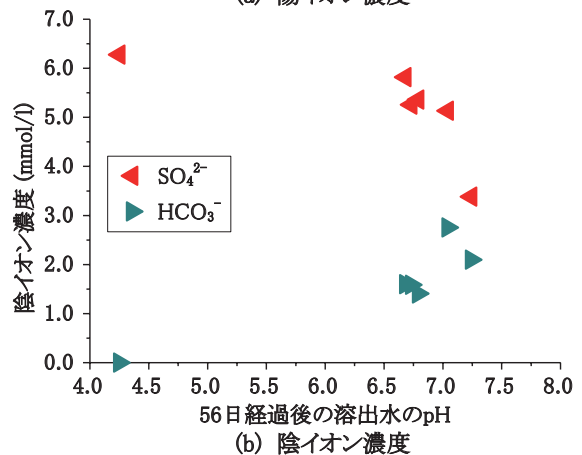
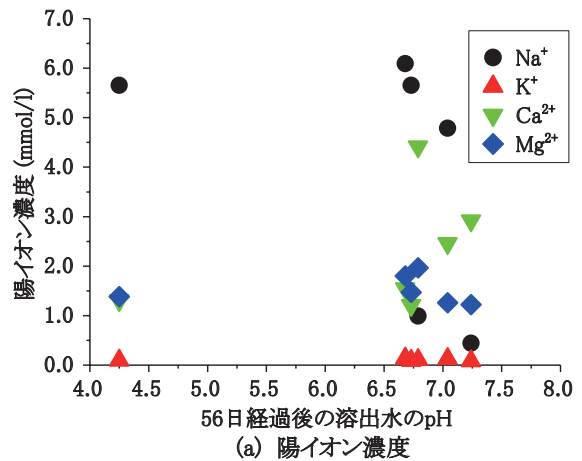


図3 バッチ式溶出試験における溶出水のイオン濃度

特集：防災技術

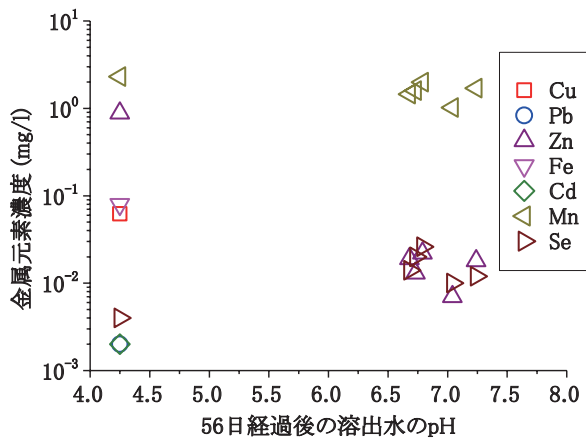


図4 バッチ式溶出試験における溶出水の金属元素濃度

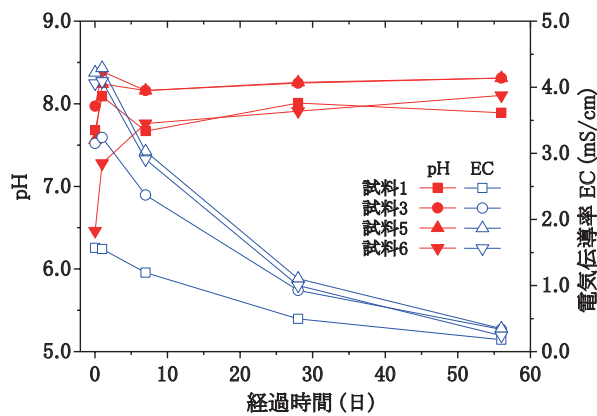


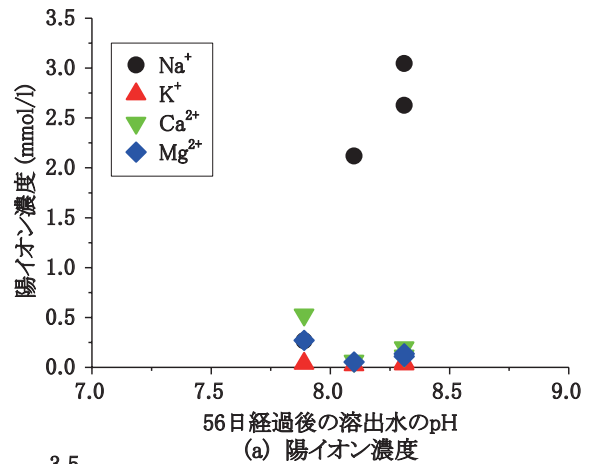
図5 カラム式溶出試験における溶出水のpHとECの時間変化

- ④カラム上端から流出した溶出水について、1時間、24時間、7日、28日、56日後のpHとECを測定する。
- ⑤56日経過後の溶出水について金属元素とイオンの濃度を測定する。

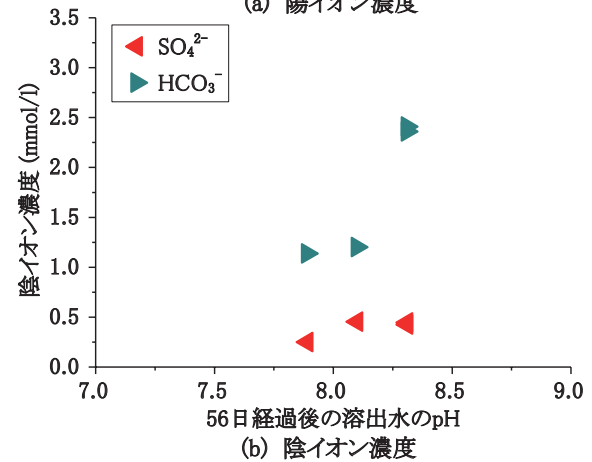
図5にpHとECの時間変化を示す。ECは24時間経過後まで上昇し、その後急減して、56日経過後には初期の1/10の値となる。またpHは1～7日後まで上昇し、その後ほぼ8.0前後で一定の値を示した。

56日通水後の溶出水について、pHと各イオンの濃度の関係を図6に示す。図3と比較すると、カラム式溶出試験の溶出水の各イオンはバッチ式試験の溶出水よりも低い濃度を示す。3試料の溶出水のNa<sup>+</sup>は2mmol/l以上の濃度を示すが、他の陽イオンの濃度はすべての溶出水で0.5mmol/l以下である。また、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度はバッチ式試験の溶出水とほぼ同程度であるが、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は明らかに低い濃度を示す。

また、カラム式溶出試験の溶出水では、検出された金属元素はMnとSeのみであり、これらの濃度もバッチ式試験の溶出水の1/10以下であった。



(a) 陽イオン濃度



(b) 陰イオン濃度

図6 カラム式溶出試験における溶出水のイオン濃度

#### 4. 熱力学解析による溶出現象のモデル化

掘削残土処分地からの浸出水の水質の予測には、熱力学に基づいた理論計算によるシミュレーションが有効である。シミュレーションを行う際には、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。溶出試験結果を熱力学に基づいた地球化学解析コードPHREEQC<sup>8)</sup>を用いてモデル計算により再現できることはすでに報告した<sup>9)</sup>。そこで、本章ではこれらの溶出実験の再現結果に基づき、掘削残土処分地からの浸出水の水質を予測するために現象のモデル化を行った。

##### 4.1 バッチ式溶出試験結果の再現

前回の報告ではバッチ式溶出試験の再現結果の概要を示した<sup>9)</sup>。その計算では、分解する鉱物として黄鉄鉱、方解石、斜長石および石膏を仮定した。試料中の黄鉄鉱含有量は試料のイオウ含有量から推定し、方解石と斜長石の含有量は試料のCaO含有量から見積もった。また、溶出水水質の時間変化を検討するために、各鉱物の反応速度を考慮できるPHREEQCのkineticキーワード<sup>8)</sup>を用いて、黄鉄鉱、方解石、斜長石の分解をモデル化し、平衡状態を模擬するequilibrium phasesキーワード<sup>8)</sup>によ

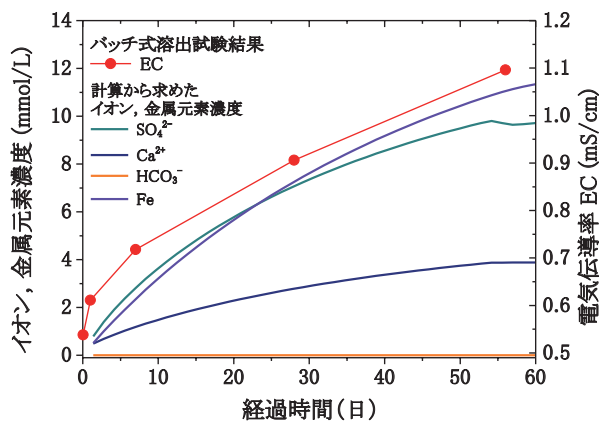


図7 モデル計算によるパッチ式溶出試験における水質変化の再現結果<sup>9)</sup>

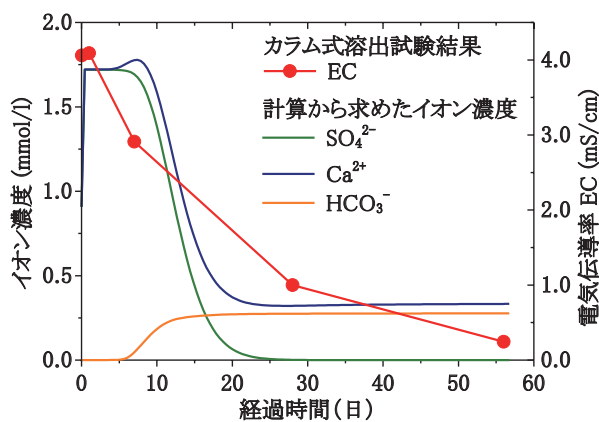


図8 モデル計算によるカラム式溶出試験における水質変化の再現結果<sup>9)</sup>

り、石膏の析出をモデル化した。また、試料に含まれる黄鉄鉱，方解石，斜長石の結晶は，顕微鏡観察結果からそれぞれ直径 $6\mu\text{m}$ ， $200\mu\text{m}$ ， $200\mu\text{m}$ の球体と仮定した。

上記の条件で計算した結果，前報では次のことを確認した。1) 溶出水 pH の計算値と実測値の時間変化の傾向は類似する<sup>9)</sup>。2)  $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の計算値は EC の実測値と同様の変化傾向を示す (図7)<sup>9)</sup>。3) 56日後の溶出水の各イオン濃度も，実測値と計算値が同程度を示す<sup>9)</sup>。これらのことから，PHREEQCによる解析によりバッチ式溶出試験を再現できると考えられる。

#### 4.2 カラム式溶出試験結果の再現

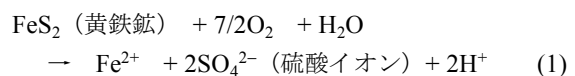
カラム式溶出試験の再現結果についても，おおよその結果を前回報告した<sup>9)</sup>。その計算では反応鉱物やその含有量および大きさなどを，バッチ式溶出試験の場合と同様とした。カラム内の水の拡散はPHREEQCのtransportキーワード<sup>8)</sup>でモデル化し，流速は試験時の実測から約 $3 \times 10^{-7} \text{m/s}$ とした。前回報告したように，pHに関しては絶対値は溶出試験の実測値とやや異なるが，その変化傾向はほぼ再現できることを確認した<sup>9)</sup>。また， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の計算値とECの実測値は類似の時間変化を示す (図8)<sup>9)</sup> ことから，解析によりカラム式溶出試験の結果をおおむね再現できると判断できる。

す (図8)<sup>9)</sup> ことから，解析によりカラム式溶出試験の結果をおおむね再現できると判断できる。

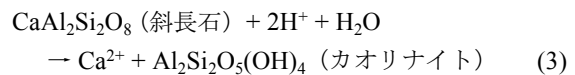
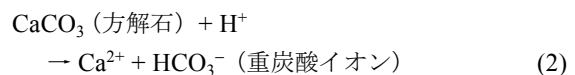
#### 4.3 熱力学解析による再現結果から求めた溶出モデル

前述した2つの溶出試験結果の熱力学解析による再現試験では，試験試料の鉱物組合せから分解する鉱物あるいは析出する鉱物を推定し，その含有量を試料の全岩化学組成から求め，水-泥質堆積物間の反応をモデル化した。その結果，いずれの溶出試験結果についても解析により溶出試験の結果が再現されたことから，計算時に設定した反応モデルは妥当であると考えられる。この反応モデルの化学反応式は以下のように要約される。

① 黄鉄鉱の分解 (酸化反応)



② カルシウム鉱物の分解 (中和反応)



③ 石膏の析出



### 5. 泥質堆積物残土処分地からの浸出水水質予測法

第3章で述べたようにバッチ式溶出試験の結果では，Pb，Cd，Znなどの有害性のある金属元素は，溶出水が酸性を示すと泥質堆積物からの溶出が認められ (図4)，水の流れのあるカラム式溶出試験では有害な元素としてはごく微量のSeのみが検出された。これらのことから，泥質堆積物からなる残土処分地における有害元素の溶出に関する危険性については，酸性溶出水の溶出の有無とその溶出現象が継続する期間を推定することにより評価できると考えられる。また第4章の結果から，残土処分地からの浸出水の水質予測にPHREEQCによる解析が有効であることが確認できた。

そこで，第3章の溶出試験を行った泥質堆積物からなる仮想の処分地からの溶出水の水質の時間変化について，PHREEQCを用いた試計算を行った。溶出モデルは4.3で示した反応モデルとし，反応する黄鉄鉱，方解石，斜長石の量は全岩化学組成から推定した。これらの鉱物の大きさは第4章と同様に設定した。また，これらの鉱物の反応についても第4章で設定したモデルと同様に反応速度を考慮してPHREEQCのkineticキーワードを用いて計算した。また，石膏も第4章と同様にequilibrium phasesキーワードにより析出をモデル化した。仮想の残土処分地は，その内部の水の流れを一方向と仮定して延長50mの一次元モデルとした。残土処分地内部の水の流

特集：防災技術

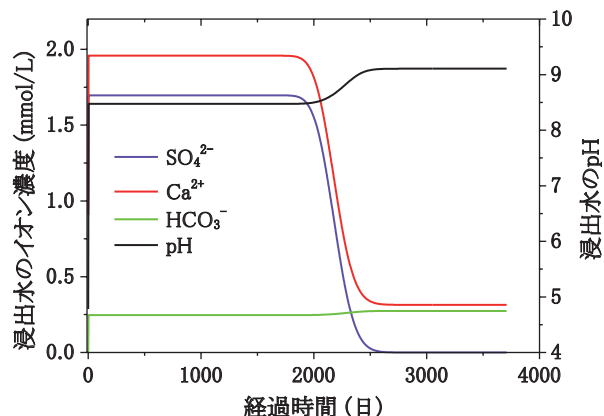


図9 仮想の残土処分地からの溶出水の水質変化の予測結果

れる速度は $10^{-5}$ m/sとした。水の流れや拡散はPHREEQCのtransportキーワードを用いて計算した。

図9に計算した仮想の残土処分地からの溶出水の水質変化の予測結果を示す。図にはpHと各イオン濃度の変化を示した。溶出水のpHは約2,000日後まで約8.3で一定値を示す。その後2,500日後までの間に緩やかに約9.1まで上昇し、その後一定となる。各イオン濃度はpHの変化と対応するように変化する。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCa<sup>2+</sup>は溶出開始直後にそれぞれ1.7mmol/l、1.9mmol/lまで急増し、その後2,000日まで一定の濃度を示す。2,000日から2,500日にかけて、両イオン濃度とも0.3mmol/l以下まで減少する。特にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は2,500日後にはほぼ0mmol/lとなる。

この結果から、今回検討した仮想の処分地では、溶出開始から2,500日後までに残土中の黄鉄鉱が分解し、その後は方解石や斜長石の分解のみが生じると推定される。一般に泥質堆積物では、重金属元素などは黄鉄鉱中に不純物として含まれているため、これらの有害元素の溶出も2,500日後に黄鉄鉱の分解が終了する時に停止すると考えられる。

以上のことから、掘削残土処分地からの浸出水の水質は、熱力学的な解析手法により予測することが可能であり、これに基づいて有害物質を含有する可能性のある酸性水が溶出する期間を推定することができる。また、この手法により浸出水のイオン濃度や有害物質濃度の推定も可能と考えられ、浸出水の管理にも有効と考えられる。

## 6. まとめ

泥質堆積物を対象とした掘削工事などともなう掘削残土処分地からの有害物質の溶出による周辺環境への影響を把握するために、浸出水の水質の現状調査と溶出試験、熱力学的な解析による溶出試験の再現を試みた。これらの検討から、以下のことが明らかとなった。

- 1) 既設の残土処分地からの浸出水におけるイオン濃度や金属元素濃度は経過時間とともに低下する。

- 2) 平衡状態の溶出試験では有害元素は溶出水が酸性の場合に溶存し、水の流れのある試験ではイオン濃度や金属元素濃度が低い値を示す。
- 3) 溶出現象は黄鉄鉱、方解石、斜長石の分解と石膏の析出でモデル化でき、熱力学的な解析により再現できる。以上の結果に基づき、仮想の残土処分地からの浸出水の水質の時間変化について熱力学的な試算を行い、その結果が実際の現象等と類似することから、長期的な予測ができることを確認した。このような熱力学的な計算で残土処分地からの浸出水の水質変化を予測することにより、適切な浸出水の監視期間を設定することが可能となり、泥質堆積物からなる掘削残土を効率よく処分することができると考えられる。

## 謝辞

本研究は、科学研究費補助金(基盤研究(C)18560782)により実施した。

## 文献

- 1) 桜本勇治：海成泥質岩が酸性水を発生させる可能性について、地下水技術、Vol.36, No.4, pp.29-33, 1994
- 2) 黒沢邦彦：旧日産戸井鉱山の酸性坑内水について、地下資源調査所報告、Vol.57, pp.1-12, 1985
- 3) 尾崎哲二、下垣久、塩月隆久、吉田恒夫：堆積性泥岩に起因する強酸性水の発生とその対策について、土木学会論文集、No.624, III-47, pp.283-291, 1999
- 4) 野坂飯、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
- 5) 独立行政法人土木研究所編：建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル [暫定版]、鹿島出版会、149p, 2004
- 6) 五十嵐敏文、大山隆弘、斎藤典之：黄鉄鉱を含む堆積岩の溶出水酸性化ポテンシャルに関する実験的検討、応用地質、Vol.42, No.4, pp.214-221, 2001
- 7) 服部修一、太田岳洋、木谷日出男：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—、応用地質、Vol.43, No.6, pp.359-371, 2003
- 8) Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J : User's Guide to PHREEQC (version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, 312p., 1999.
- 9) 太田岳洋、榎本秀明、川越健、長谷川淳：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、鉄道総研報告、Vol.22, No.1, pp.47-52, 2008