山岳トンネル工事で発生する掘削岩の砒素溶出特性に関する研究

2025 年 3 月

岩手大学大学院理工学研究科

システム創成工学専攻

清水　祐也

目次

第１章　序論 1
1.1　研究の背景 1
1.1.1　日本における自然由来重金属等の分布 1
1.1.2　自然由来重金属等による問題とその対応 5
1.1.3　本研究で砒素を対象とした理由 6
1.1.4　建設工事における自然由来重金属等への対応 9
1.2　自然由来重金属等対応の課題と本研究の目的および研究の方法 11
1.2.1　処分場内の環境変化の把握 11
1.2.2　周辺環境の変化による溶出特性への影響評価 11
1.2.3　不飽和環境下での有害物質の挙動のシミュレーション 12
1.2.4　掘削した岩石の判別手法の検討 12
1.3　本論文の構成 13
参考文献 15
第２章　竣工後の処分場内部環境の変化の把握 18
2.1　概説 18
2.2　処分場内の環境モニタリング 18
2.2.1　掘削岩盛土の構造 18
2.2.2　盛土内部環境の測定 18
2.2.3　浸出水の水質測定 20
2.3　結果と考察 21
2.3.1　盛土内の温度と酸素濃度の推移 21
2.3.2　盛土内の湿度と気圧 22
2.3.3　盛土からの浸出水の水質変化 23
2.4　本章のまとめ 25
参考文献 26
第３章　環境変化による砒素溶出特性への影響 27
3.1　概説 27
3.2　試料 27
3.2.1　試料採取 27
3.2.2　対象地周辺の地質 28
3.2.3　岩石中の砒素の所在 31
3.2.4　逐次抽出試験 32
3.2.5　吸着試験 33

3.3　酸化還元環境変化評価試験の方法 34
3.3.1　還元バッチ試験 34
3.3.2　還元不飽和カラム試験 36
3.3.3　還元シリアルバッチ試験 37
3.3.4　酸素濃度影響評価試験の方法 38
3.3.5　酸化還元バッチ試験 39
3.4　結果と考察 40
3.4.1　還元バッチ試験 40
3.4.2　還元不飽和カラム試験 45
3.4.3　還元シリアルバッチ試験 48
3.4.4　各種溶出試験結果の比較 50
3.4.5　酸素濃度影響評価試験 52
3.4.6　酸化還元バッチ試験 55
3.5　本章のまとめ 60
参考文献 61
第４章　不飽和環境下の移流分散解析 63
4.1　概説 63
4.2　試料 63
4.3　不飽和カラム試験 63
4.4　結果と考察 65
4.5　解析手法の提案 74
4.5.1　基本方程式 74
4.5.2　砒素の溶出モデル 74
4.6　解析的検証 76
4.6.1　逆解析の概要 76
4.6.2　浸透流解析 76
4.6.3　移流分散解析 78
4.7　本章のまとめ 83
参考文献 84
第５章　HSC を用いた岩種判別手法の検討 85
5.1　概説 85
5.2　ハイパースペクトルカメラ（HSC） 85
5.3　撮影試験 86
5.3.1　被写体 87
5.3.2　撮影方法 89
5.3.3　解析方法 90

5.4　結果と考察 92
5.4.1　鉱物標本の特性把握..... 92
5.4.2　岩石標本の特性把握..... 95
5.4.3　岩種の判別..... 96
5.5　本章のまとめ 98
第６章　結論 100
6.1　研究成果の総括..... 100
6.2　今後の課題と展望..... 103

第１章　序論

1.1　研究の背景

地層中には様々な元素が存在している。これらの元素には地層が形成されるとき，あるいはその後のマグマの貫入等の自然現象の影響を受けて濃縮した場所が存在する。人にとって有益な元素が濃縮した場所は鉱床と呼ばれる一方で，人の健康に悪影響を及ぼす元素が濃縮していることもあり，このような自然現象で生じた地層中の有害元素を自然由来重金属等（カドミウム，六価クロム，水銀，鉛，砒素，セレン，ふっ素，ほう素）と呼ぶ。これらにより鉱山事業や建設工事の際に問題が引き起こされることがある。例えば，2022 年 9 月より進められていた和歌山県新宮市のトンネル工事現場で，掘削残土から当初想定していなかったふっ素と砒素の溶出量基準超過が確認された。これに伴う残土処分費による事業費の増額に対応することができず，工事は中断された。このような問題が生じないようにするためには，計画段階で調査を十分に実施し，効率的な処分方法を検討した上で着手するとともに，施工期間中に対策が必要な掘削岩であるかを適切に判定することや，対策処置の効果が維持されていることを確認しながら施工する必要がある。

本研究は，自然由来重金属等の一種である砒素を対象とし，掘削岩の効率的な処分方法を検討するために有効な環境変化による溶出特性への影響を評価する手法と，溶出した砒素による周辺環境への影響をシミュレーションするための数値解析手法について検討した。また，建設工事で発生する掘削岩の対策の要否を判断する手法として，岩石の反射スペクトル特性による岩種の判別について検討した。

1.1.1　日本における自然由来重金属等の分布

日本は海洋プレートが大陸プレートの下に沈み込む場所に位置しており，複雑な地層が広がっている。例えば，海洋プレートの沈み込みに伴い，海溝に堆積していた土砂が大陸側に押し付けられることで剥ぎ取られてできる付加体が全国的に存在している。さらに，深部まで沈み込んだ海洋プレートから生じる水分によって生じるマントルからのマグマの上昇により，火成岩体やマグマと接触することで生じる変成岩類，マグマの貫入と同時に発生した熱水の貫入による石英や炭酸塩鉱物を主体とする鉱脈も広く分布している。マグマや熱水の貫入によって有害物質が溶解・濃縮することにより，上述のような問題を引き起こす地層が形成されることがある。また，これらの地層の上部には，約 6,000 年前の海水準上昇等の際に堆積した海洋性堆積物が，未固結または半固結状態で平野部に広く分布している。海水にはふっ素やほう素が環境基準を超える濃度で含まれており，海洋性堆積物中にはこれらの物質が吸着され地層中に取り込まれていることがある。また，還元環境の海底等で硫酸塩還元バクテリアの作用等により，フランボイダルパイライトが晶出し[1-1)]，その表面に砒

素が蓄積[1-2)]された状態で地層中に取り込まれている。このような自然由来重金属等を含む海洋性堆積物の地層として，大阪平野北部の大阪層群 Ma13 層[1-3)]や関東平野の有楽町層[1-4)]などが知られている。

自然由来重金属等の分布を予想するためのツールとして，国立研究開発法人産業技術総合研究所が公表している地球化学図[1-5)]や阿南らによって公表された岩石の環境汚染リスク

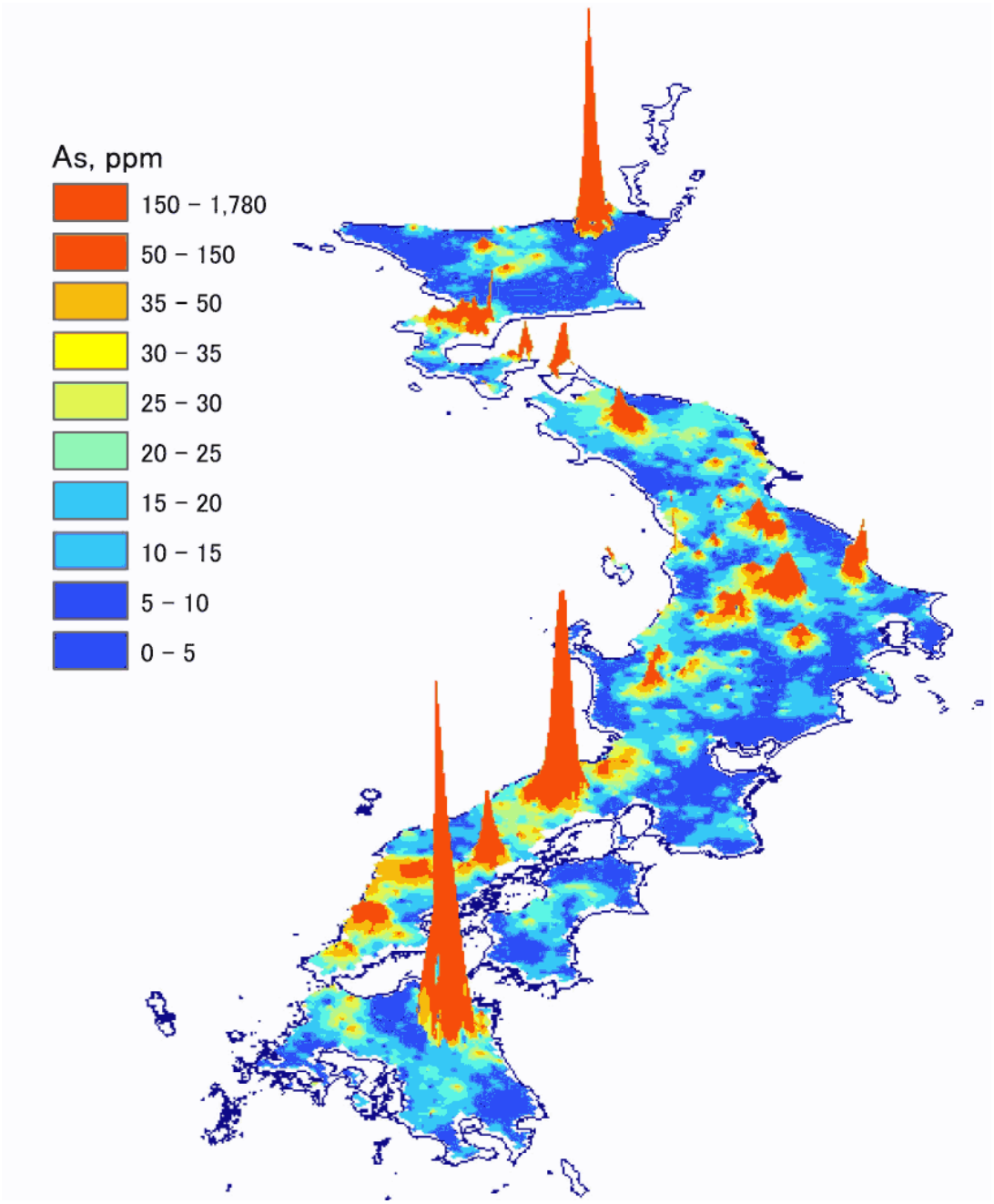


図 1-1　日本の地球化学図（砒素）
（産業技術総合研究所地質調査総合センターHP より引用（2024 年 9 月 21 日））
(https://www.gsj.jp/researches/topics/geochemmap.html)

マップ[1-6]がある。地球化学図は，日本全国の河川で堆積物を採取・分析し，元素ごとに濃度分布を示した図である。**図 1-1** に砒素の地球化学図を示す。砒素は点在して全国に分布しており，北海道東部や兵庫県，宮崎県では環境基準（150mg/kg）を大きく上回る含有量を示している。これらの砒素を多く含む場所の分布は旧鉱山あるいは鉱床の場所近くに存在している。例えば，宮崎県は土呂久鉱山，兵庫県は琢美鉱山付近が高濃度となっている。また，北海道は，カルデラ湖である屈斜路湖付近で温泉が湧き出ている環境にあり，周辺には金鉱床が複数確認されている。このように，自然由来の重金属等を含む地層と鉱山鉱床の分布に

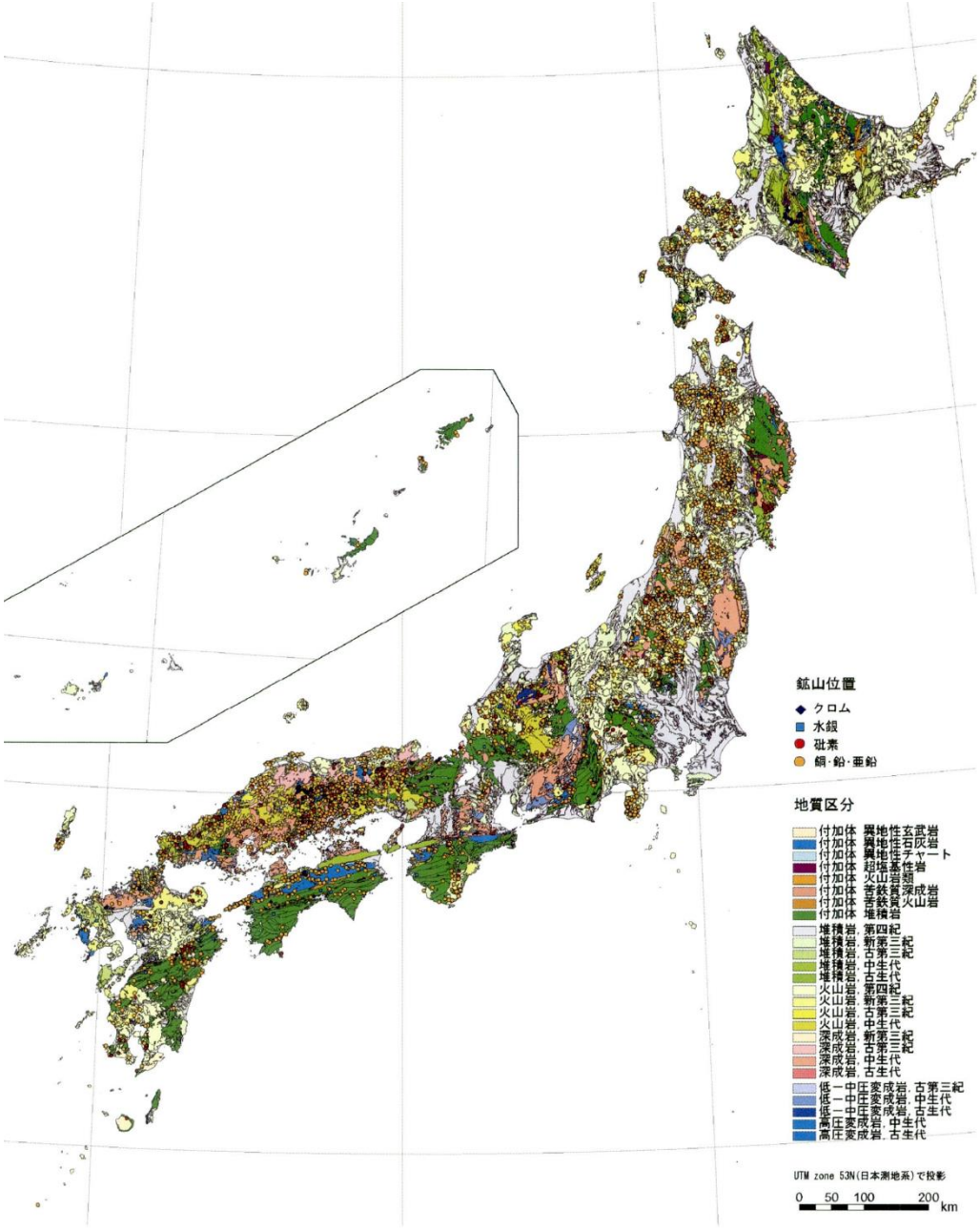


図 1-2　岩石の環境汚染リスクマップ[1-6]

は関連性があると考えられており，全国の鉱山の分布を取りまとめたのが，岩石の環境汚染リスクマップ[1-6]である（**図 1-2**）。砒素鉱物産出鉱山は，四国を除くほぼ全国に散らばって存在している[1-7]（**図 1-3**）。また，これらの鉱山で産出すると記載された鉱物には，硫砒鉄鉱などの砒素鉱物が多い。その他の鉱物として，黄銅鉱や黄鉄鉱，石英，方解石，磁硫鉄鉱等があげられる。また，銅や鉛，亜鉛を産出していた鉱山においても，砒素の含有量は比較的多いことが知られている[1-6]。

上述の砒素を含む地層の分布については，高濃度で砒素が含まれる場所を示したものであり，土壌環境基準の溶出量基準を超過するような地層についてはより広い範囲に分布していると考えられる。

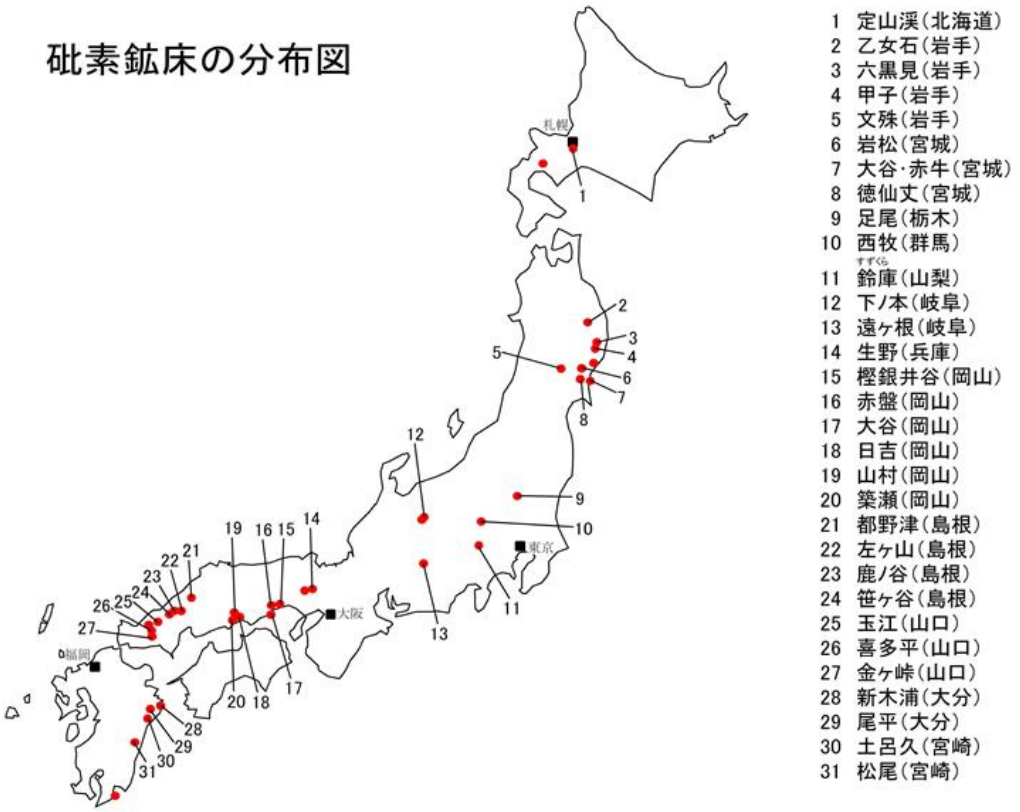


図 1-3　日本の砒素鉱床分布図[1-7]

（山口大学工学部　学術資料展示館 HP より引用（2024 年 9 月 21 日））

（http://www.msoc.eng.yamaguchi-u.ac.jp/collection/element_25.php）

1.1.2　自然由来重金属等による問題とその対応

日本国内では自然由来重金属等による環境汚染の問題の歴史は古く，明治中期に社会問題化した足尾銅山鉱毒事件が有名である。鉱山活動で使用されていた精錬所からの煙による問題に加え，選鉱や精錬過程で発生する廃石等を渡良瀬川に投棄したことで，鉛や砒素，カドミウムなどが周辺の水や土に混入するという問題が発生した。その他では，岐阜県の神岡鉱山から排出されたカドミウムが原因で生じた，富山県のイタイイタイ病が良く知られている。砒素による問題としては，島根県の笹ヶ谷鉱山や岩手県の松尾鉱山が知られており，亜砒酸の製造過程で生じた健康被害が報告されている。このような鉱山活動に伴う鉱害を防止するため，昭和 24 年に鉱山保安法が制定され，さらに昭和 48 年に閉山後の公害発生を防止するための金属鉱業等鉱害対策特別措置法が制定されたことで現在は適切に管理されている。

鉱山活動以外で自然由来重金属等が問題となるケースとして，トンネルやダムなどの建設工事で発生する掘削岩への対応が挙げられる。これは平成 22 年の土壌汚染対策法改正に伴い，自然由来の特定有害物質が含まれる土壌汚染も法の対象に加えられたことを契機に，公共工事で発生する残土や掘削岩を適切に処理・処分するようになった。なお，掘削岩は土壌汚染対策法の適用対象外であることから，各発注者が自主的に対応している。事例を一般社団法人土壌環境センターがまとめており，金澤ら[1-8]が報告している（**図 1-4**）。ここで報告されている事例は，全ての事例を網羅したものではないが，全国的に分布していることが分かる。このような工事では，自然由来重金属等を含む土壌や岩石が大量（数万～数十万 m^3）に発生することがある。そのため，これらの処理・処分には多額の費用が必要であると同時に，受け入れ先の周辺環境への負荷を最小限にする必要がある。2010 年には「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）[1-9]」がとりまとめられ，以降はこのマニュアルを参考に対応することが多く，2023 年にはマニュアルの改訂が行われた[1-10]。

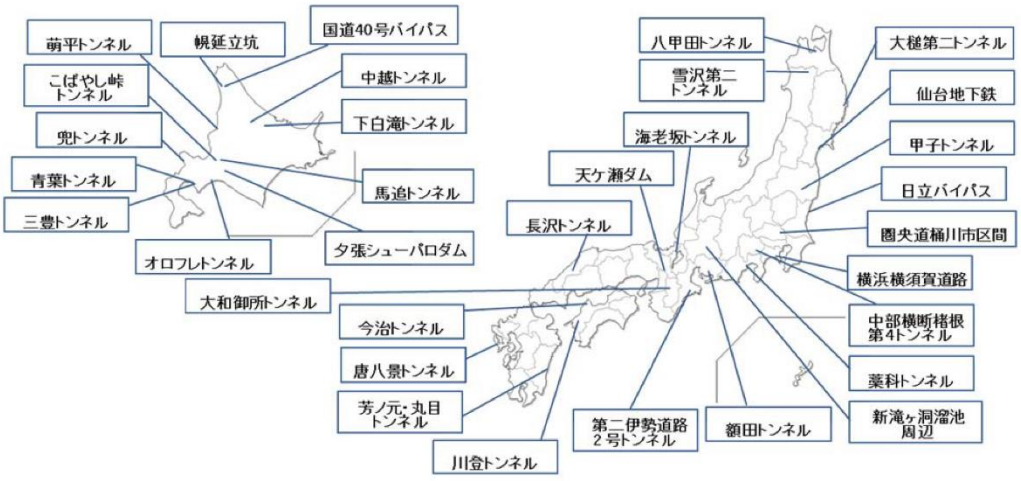


図 1-4　自然由来重金属等　対応事例[1-8]

1.1.3　本研究で砒素を対象とした理由

砒素を含む地盤が全国で広く分布しており，トンネル工事などで地盤を掘削する際に遭遇する可能性の高い元素である点が，今回対象とした理由の 1 点目である。これは，上述の地球化学図のデータに加え，土壌汚染対策法に基づく自然由来特例区域の指定物質として砒素が最も多いこと[1-11]や，新潟県[1-12]や千葉県[1-13]，岐阜県[1-14]，大阪府の北摂地域[1-15]，福岡県[1-16]等で自然的原因により地下水中の砒素濃度が環境基準を超過していること，多くの温泉で環境基準を超える砒素を含む[1-17]ことからもわかる。また，地殻中の各元素の存在度はクラーク数として知られており[1-18)，1-19)]，日本列島の上部地殻の存在度についても Togashi et al.[1-20]により算出されている。この日本列島の砒素の存在度と Wedepohl, K. H.[1-18]による世界の上部地殻の砒素の存在度を比較すると，日本の方が約 3 倍多く含まれている。

2 点目の理由は，砒素の毒性は非常に強く，形態によってその毒性が変化する点である。自然界の砒素は岩石や土壌中に無機物として存在することが多く，その形態は 3 価（亜砒酸酸）または 5 価（砒酸）として存在している。砒素の毒性は 3 価の方が強いことが知られている。岩石や土壌中の砒素が雨水や地下水等を経由して人等へ曝露することになるが，この時の形態は**図 1-5** に示すように，pH や酸化還元条件によって変化する[1-21]。そのため，トンネル工事等の施工で生じた掘削岩の周辺や砒素のキャリアとなる雨水などの水質によって毒性が変化することになり，施工中あるいは維持管理段階に pH や酸化還元条件の管理が必要な有害物質である。

最後に，砒素の所在によって溶出特性が変化する点である。先にも述べたが，地盤中の砒素を含む鉱物には，硫砒鉄鉱や黄鉄鉱，磁硫鉄鉱のような硫化鉄鉱物がある。地盤中のような酸素の存在しない還元環境では安定していた硫化鉄鉱物が地表のような酸化環境に晒された場合，酸化分解することで砒素が放出される[1-22]。また，硫化鉄鉱物の分解に伴う周辺の酸性化によって，さらに鉱物が溶解し，砒素の溶出が促進される[1-23]。一方で，硫化鉄鉱物の酸化分解で生じた砒素と鉄，硫黄を含む水の中では，放出された砒素は**図 1-6**[1-24] に示すように pH と酸化還元条件によって存在形態を変化させる。中性付近であれば硫化鉄鉱物の酸化分解で生じた水酸化鉄に吸着されて沈殿することになる。さらに，周辺が還元環境あるいはアルカリ性環境へと変化した場合，水酸化鉄に吸着されていた砒素は再度放出される。これは，水酸化鉄の表面電荷が酸化環境かつ酸性～中性溶液内では正の電荷をもつが，還元環境またはアルカリ環境では負の電荷へと変化する[1-25]ためである。また，地層中には粘土鉱物にも砒素が吸着して存在していることがある。粘土鉱物は水酸化鉄同様に表面電荷が pH によって変化するため，周辺環境によって溶出量が変化する[1-26]。そのため，砒素を含む掘削岩の処分場を設計する際には，周辺環境の変化によって溶出特性が変化する性質を考慮する必要がある。

上記の通り砒素は日本全国で遭遇する可能性があり，その存在形態や周辺環境によって毒性あるいは溶出特性が変化するため，問題を引き起こしやすい有害物質であることから，本研究では砒素を研究対象とした。

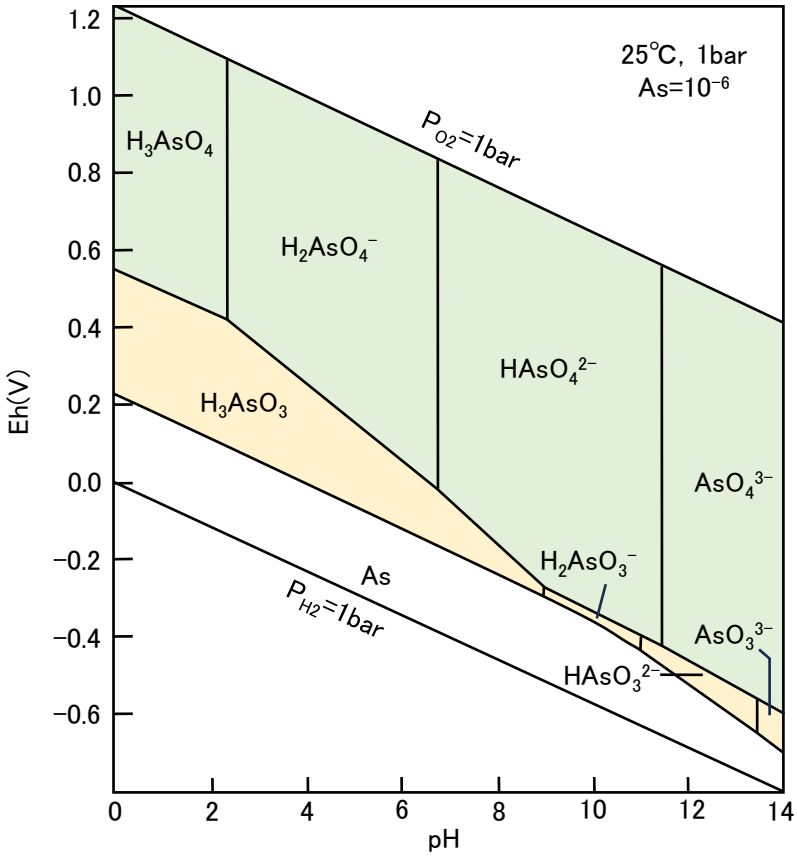


図 1-5　砒素を含む水の Eh-pH 図 [1-21)]

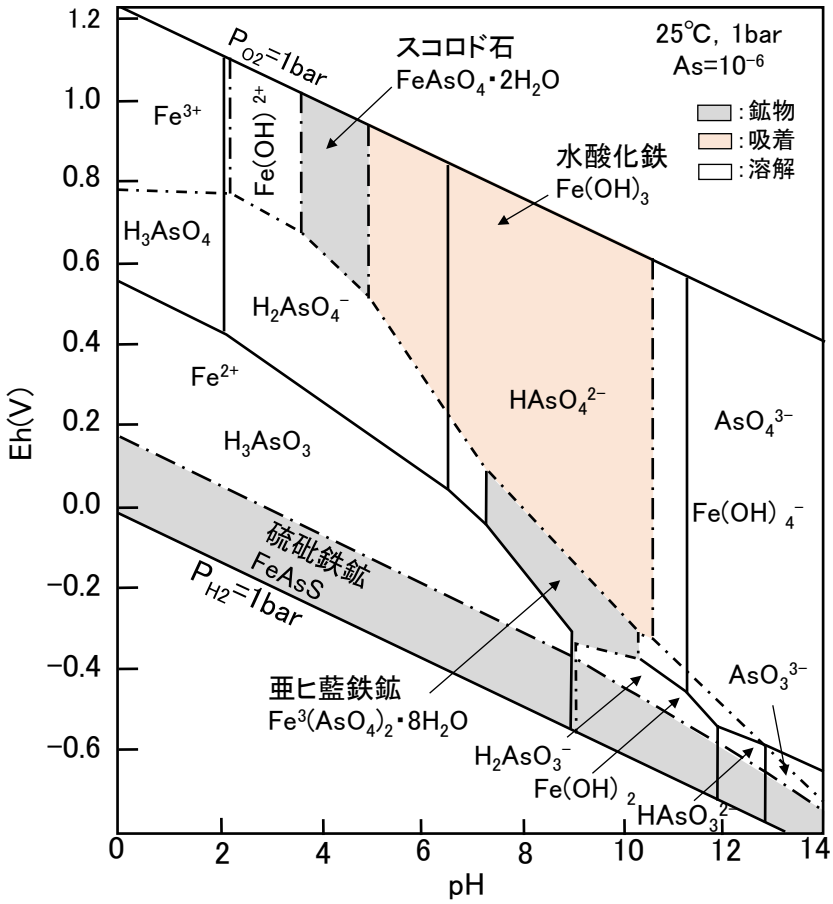


図 1-6　砒素，鉄，硫黄を含む水の Eh-pH 図 [1-24)]

1.1.4　建設工事における自然由来重金属等への対応

建設工事における自然由来重金属等への対応は，「事業計画・概略設計段階」，「詳細設計・施工計画段階」および「施工・維持管理段階」の 3 段階で進められる（**図 1-7**）[1-10]。

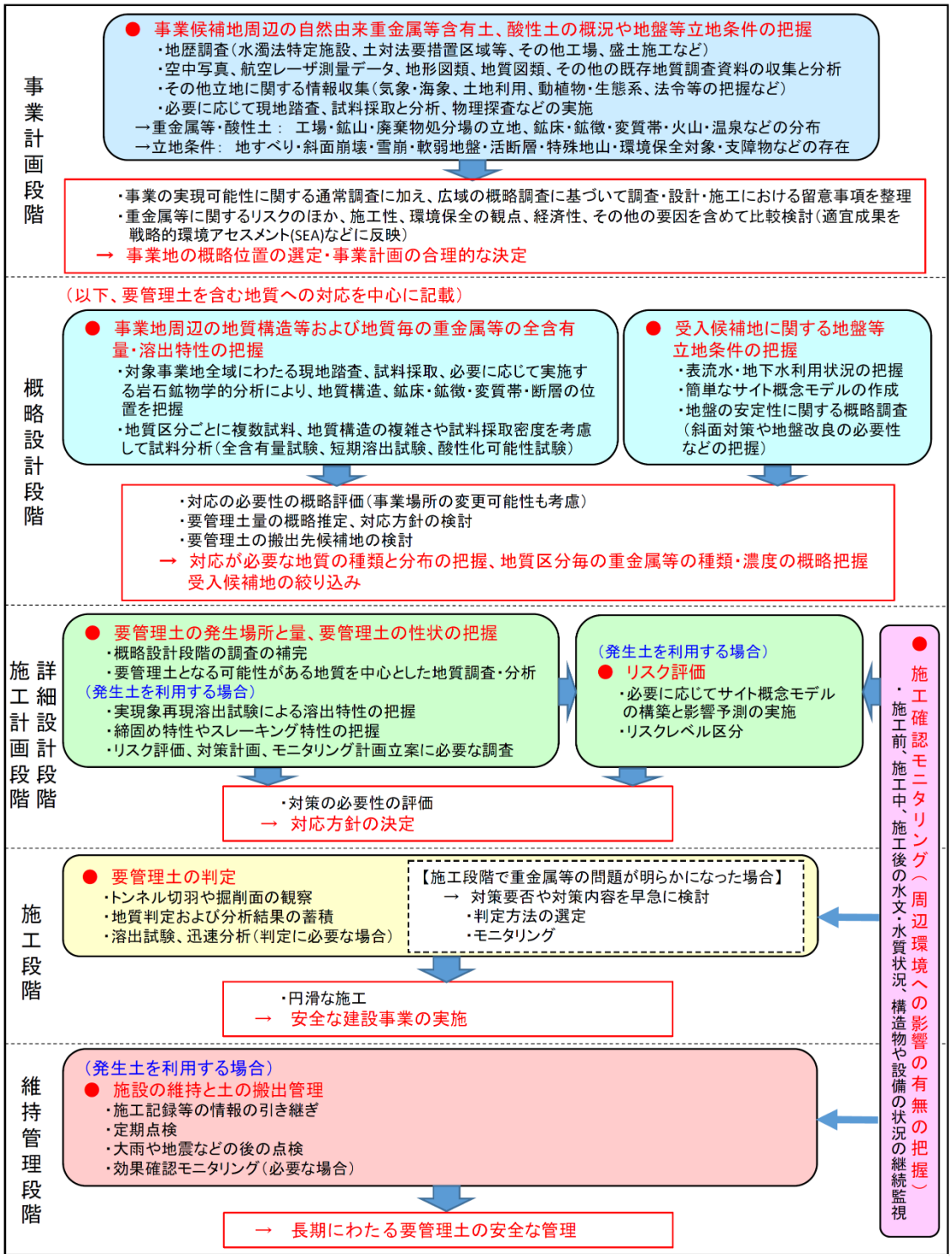


図 1-7　建設工事における自然由来重金属等への対応の流れ [1-10]

（1）事業計画・概略設計段階

この段階では，事業候補地に自然由来重金属等が存在するかの確認を行う。方法としては，周辺地域の有害物質の含有量や溶出量に関する特徴を文献や地球化学図などで調査し，自然由来重金属等を含む岩石や土砂が発生する可能性のある地層の分布を把握する。この検討を行うことで，問題となる地層の掘削量を減らし，適切な受け入れ先を選定する等の検討を進め，事業地を設定することが可能となる。次に，決定した事業地周辺の地質調査や試料採取と各種溶出量試験（短期溶出量試験[1-27]や酸性化可能性試験[1-28]）を実施し，地質構造や地層ごとの有害物質の含有量・溶出特性の概要を把握する。

（2）詳細設計・施工計画段階

この段階では，概略設計段階での調査を補完するため，詳細な溶出特性の把握を目的とした実現象再現溶出試験[1-29]やスレーキング試験（JGS 2124）を行う。さらに，これらの試験結果を基に，計画する処分場で発生する有害物質の曝露経路や曝露経路上の物質移動特性を示したサイト概念モデル（**図 1-8**）を構築し，周辺環境に与える影響のリスクを評価する[1-30]。この結果を基に，自然由来重金属等を含む岩石や土砂の処理・処分方法を決定する。

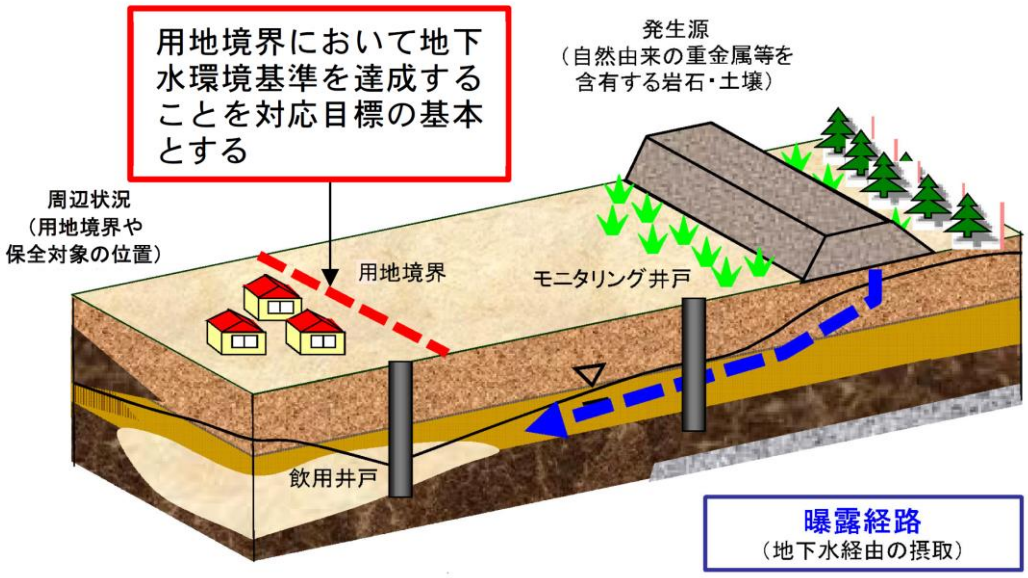


図 1-8　サイト概念モデルの例[1-30]

（3）施工・維持管理段階

施工計画段階で定めた施工計画に基づき，工事を進める段階である。工事では，発生した岩石や土砂に有害物質が含まれるか否かを迅速判定試験や岩種の同定を行うことで分別する。また，施工中には浸出水やその放流先の河川，周辺の地下水等の水質モニタリングを行うことで，講じている対策の効果確認を継続して実施する。また，竣工後も長期的に対策工の機能が維持されていることを定期的に点検することが必要である。

1.2　自然由来重金属等対応の課題と本研究の目的および研究の方法

本研究は，現在行われている自然由来重金属等への対応において課題となっている以下の点を解決することを目的として進めている。

1.2.1　処分場内の環境変化の把握

1.1.3 で示した通り，岩石や土砂中の砒素は周辺環境の影響を受けて形態（毒性）や溶出特性が変化する。そのため，処分方法を検討する上で処分場内の温度や pH，酸化還元条件等の環境変化を把握し，考慮することが重要である。しかし，その環境変化は，田本ら[1-31)]や西本ら[1-32)]が模擬盛土内の環境変化を報告しているものの，実現場の継続的な環境測定を実施した事例の報告はない。模擬盛土の大きさは底面が凡そ 16m×14m，高さ 3m，天端が凡そ 4m×6m のスケールである。一方で，実際の処分場では，その何十～何百倍もの大きさとなることがあるため，処分場（特に大規模な現場）の設計に模擬盛土でのモニタリング結果をそのまま適用して良いか判断が難しい。

本研究では，実際の処分場内での環境変化の評価を目的とし，岩手県のトンネル工事で発生した砒素を含む岩石を材料として，ベントナイト混合土による封じ込め対策を講じた上で利用した道路盛土（以下，掘削岩盛土）を対象に，工事終了後の内部環境のモニタリングを行った。

1.2.2　周辺環境の変化による溶出特性への影響評価

自然由来重金属等の対策方法を計画するため，事前調査で採取した掘削岩等に対して，複数の試験が行われており，その結果から処分対象となる岩石や土砂の溶出特性を評価している。例えば，酸性化可能性試験や実現象再現溶出試験，スレーキング試験による掘削岩等の長期的な変化に関する評価を行い，これらの試験結果を基に不溶化処理や封じ込めといった処分方法あるいは施工後の管理方法等の計画が進められる。一方，これらの試験では，掘削した岩石の粒径の差や掘削から埋立て処分までの大気曝露期間の違い，あるいは処分場内の酸化還元環境変化による溶出特性の変化は考慮されておらず，新たな評価方法が必要と考える。

本研究では，掘削後の大気曝露や埋立て等された後の変化を検討するために 2 つの室内試験を行った。一つ目は埋立て後の飽和環境あるいは雨水などの浸透水と接触する場合の酸化還元電位の影響を評価するための試験（以下，還元溶出試験）である。既往研究としては，好気性細菌による酸素消費を活用した溶出試験[1-33)]や水素ガス添加溶出試験[1-34)]，脱気水溶出試験[1-35)]が報告されている。試験方法としては実現象に近い変化を再現できていると考える。一方で，溶媒の還元力の調整が難しい点や還元状態の持続時間に課題がある。そこで，比較的安定して還元力を保持することができる還元剤（ギ酸ナトリウムおよびアスコルビン酸ナトリウム）溶液を用いた溶出試験を検討した。

二つ目の試験として，掘削後の大気曝露および埋立て後の不飽和環境下における酸化の

影響を評価するための試験である。今回対象とした岩石試料中の砒素は磁硫鉄鉱に含まれることを確認している。上述のとおり砒素を含む硫化鉄鉱物は，酸素と水が存在する環境下で酸化分解し，内部の砒素を放出することが知られている。また，処分場での埋立て後の周辺酸素濃度は微生物の呼吸や炭酸塩鉱物の化学反応等の影響で消費され，還元環境へと変化する可能性がある。そこで，岩石試料を所定の酸素濃度の環境下で曝露させたときの砒素溶出量の変化を確認する試験（以下，酸素濃度影響評価試験）を実施した。

1.2.3　不飽和環境下での有害物質の挙動のシミュレーション

1.1.4(2)で示したようにトンネル掘削工事等における自然由来重金属等を含む岩石や土砂の処分場を設計する際に，周辺環境への影響評価を行うためのサイト概念モデルがつくられる。また，この評価を定量的に行う手法の一つとして，飽和－不飽和移流分散解析が挙げられている。しかし，不飽和環境下での有害物質の挙動を解析することは不確定要素が多くなり難しいのが現状である。岩本らは，一般的な移流分散方程式に，飽和度や空隙を通過する水の流量をパラメータとして加えることを提案した[1-36)]。これにより，不飽和環境における砒素の移流分散解析の精度を高められる可能性が見いだされた。一方で，ここでは複数のパラメータに想定値を用いており，実験的に導き出されていなかった。

高精度の移流分散解析を行うためには実現象に近い試験を行い，各パラメータの数値を求める必要がある。その方法として飽和あるいは不飽和カラム試験や土研式雨水曝露試験等が行われている。さらに，これらの試験結果を反映したモデルと実現場における長期モニタリングの結果を対比することが重要である。しかし，モデル化に使用するパラメータは，一部の試料から得られたものであり，解析結果を実際のモニタリング結果と比較して検討した事例は少ない。本研究では，岩本らの考えを取り入れ，各種パラメータを不飽和カラム試験で導き出したうえで，移流分散方程式の改良を行った。

また，埋立て等の処分を行う場合，重金属等を含む掘削岩周辺の環境は，変化することが予想される。しかし，上述のカラム試験や土研式雨水曝露試験等ではこのような環境変化による影響を評価できない。この評価方法として1.2.2に示すような試験があるが，実施事例が少なく，その結果をパラメータとして数値解析に利用する検討についての報告はない。そこで，本研究では酸化還元環境の変化時における砒素溶出濃度の変化を数値解析により再現できるか検討した。

1.2.4　掘削した岩石の判別手法の検討

1.1.4(3)で示したようにトンネル掘削工事等で発生する岩石や土砂は，対策が必要な岩石等の量を減らすため，迅速判定試験や岩種の同定により対策の要否の判別が行われる。迅速判定試験の種類[1-37), 1-38)]としては，ボルタンメトリー法や蛍光X線分析法，吸光光度法が挙げられる。これらは，実際の岩石中の有害物質の含有量や溶出量を測定する方法であり，公定法との整合性に関する研究も多く行われている。一方で，この方法では掘削から分析結

果が出るまでに 1 日程度必要であり，その間仮置きしておくヤード等が必要となる。また，迅速判定試験にも費用と手間が必要となるため，予算を削減するためにも，より迅速な判定手法や迅速分析の検体数を減量する方法が課題となっている。この課題解決の手法の一つとして岩石の種類で対策の要否を判断する方法が挙げられる。地層中に自然由来重金属が含まれる原因は様々であるが，それは何らかの要因により環境基準を超過する有害物質が含まれるため，その要因を被った地層（岩種）であるか否かによって有害物質が含まれるかを判別できる可能性がある。例えば，岩石中の砒素の含有量は四国西部域に分布する，古第三紀の四万十層群の砂岩では 5mg/kg であるのに対し頁岩では 12mg/kg と細粒な砕屑物が固結した泥質岩（泥岩や頁岩，粘板岩）の方が多く，これは和泉層群でも同様の傾向であることが報告されている[1-39]。これは，砒素が粘土鉱物に吸着される性質や海底でフランボイダルパイライトに取り込まれることが原因と考えられる。火成岩では，かんらん岩（1.5mg/kg）や花崗岩（1.3mg/kg）などの深成岩よりも玄武岩（2.3mg/kg）や流紋岩（4.3mg/kg）等の火山岩の方が含有量は多く，さらに火山岩はケイ素の含有量の少ない玄武岩よりも，ケイ素の多い流紋岩の方が高いことが報告されている[1-40]。また，上述の堆積岩と火成岩を比較すると堆積岩の方が含有量は多いことがわかる。さらに，花崗岩などの貫入によって発生した熱水によって生じる変質帯に砒素が多く含まれている事例が報告されており[1-41]，上述の土呂久鉱山等の鉱床が代表的な事例である。

岩種による対策の要否判別の可否については 1.1.4(2)における事前調査結果から判断することができると考える。施工中の岩種判別は現場作業員や建設会社の職員が行うことになるが，この岩種判別は地質の専門知識を有しなければ困難な場合がある。一方で，近年建設会社における地質を専門とする技術者が減少していることから，現場で簡易的に誰でも岩種の判別が可能な手法が求められている。その一つとしてハイパースペクトルカメラ（以下，HSC）を用いた岩石の判別手法が検討されている[1-42]。本研究では，近赤外～短波赤外線領域の光を撮影する HSC を用いた鉱物・岩石判別方法について検討した。

1.3　本論文の構成

本論文は，次の 6 章から構成される。

第 1 章　序論
第 2 章　竣工後の処分場内部環境の変化の把握
第 3 章　環境変化による砒素溶出特性への影響
第 4 章　不飽和環境下の移流分散解析
第 5 章　HSC を用いた岩種判別手法の検討
第 6 章　結論

第 1 章では，地盤中の自然由来重金属等の存在についてと，これらが引き起こしている問題について説明した。次に，この問題に対して現在どのような対応が行われているかを実施事例や従来の研究から地盤工学上の課題を整理した上で，本研究の目的を設定し，それを達成するための研究手法の概要を説明した。

第 2 章では，岩手県岩泉町に構築した掘削岩封じ込め盛土において，竣工後の内部環境変化について検討した。はじめに，対象とした盛土の構造について一般的な対策方法と対比して説明した。盛土内部および浸出水集水桝に各種センサーを設置し，モニタリングを行った測定結果から，封じ込め盛土内において温度や酸化還元環境が季節変動することが明らかとなった。

第 3 章では，はじめに本研究で使用した岩石試料について，鉱物組成等の特徴と砒素の存在形態について説明した上で，国内で報告されている他の砒素を含む地層（岩石）と比較し，試験検体とした岩石が日本国内で広く存在するものであることを示した。次に，この岩石試料の砒素溶出特性が周辺環境の変化によって被る影響について，大気曝露や還元剤を用いた溶出試験による評価方法について検討した。

第 4 章では，処分場内での自然由来砒素の溶出モデルを構築するため，まず通水流量と試料の粒径が異なる複数条件の不飽和カラム試験を実施し，その結果を基に数値解析に用いる各種パラメータのデータ取得を実施した。次に，その試験結果を基に砒素溶出に関わるパラメータを絞り込み，溶出モデルの改良を行った。さらに，酸化還元環境の変化による砒素溶出濃度の変化を数値解析により再現できるか検討した。

第 5 章では，岩石の主要造岩鉱物や砒素を良く含むことが知られている硫化鉱物，砒素の濃縮を引き起こす原因である熱水脈を構成する鉱物などの標本を対象とした HSC を使った判別試験を実施した。次に，鉱物の集合体である岩石標本を対象とした判別試験として，上述のとおり砒素含有量が比較的多い堆積岩と火山岩を対象とした試験を行い，HSC による岩種判別の可能性について検討した。

第 6 章では，本研究で得られた成果を総括し，今後の課題と展望について述べた。

参考文献

1-1) M.A.A. Schoonen，H.L. Barnes：Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C：Geochimica et Cosmochimica Acta，Vol.55，No.6，pp1505-1514，1991

1-2) Tomohiko Itabashi，Jining Li，Yohey Hashimoto，Masato Ueshima，Hirofumi Sakanakura，Tetsuo Yasutaka，Yukari Imoto，Masaaki Hosomi：Speciation and Fractionation of Soil Arsenic from Natural and Anthropogenic Sources: Chemical Extraction, Scanning Electron Microscopy, and Micro-XRF/XAFS Investigation，Environmental Science & Technology，Vol.53，No.24，pp14186-14193，2019

1-3) 伊藤 浩子，勝見 武：土壌汚染対策法に基づく調査結果からみた西大阪地域における自然由来重金属等の土壌溶出量の特徴，地盤工学ジャーナル，Vol.15，No.1，pp.119-130，2020

1-4) 中山 哲：東京低地部地盤での自然由来の重金属類含有量（総括編），平成 24.都土木技術支援・人材育成センター年報，pp.233-238，2012

1-5) 今井登：地球化学図による元素解析，地学雑誌，Vol.110，No.3，pp.454-458，2001

1-6) 阿南修司，柴田光博，品川俊介，佐々木靖人，岩石由来の環境汚染対策研究グループ：岩石による環境汚染リスクマップ，応用地質，Vol.47，No.6，pp.354-359，2007

1-7) 我が国の砒素資源地質調査所好勝負金属課 地質ニュース 7 5 p 10 13 1960

1-8) 金澤孝仁，門倉伸行，門間聖子，有馬孝彦，汚染土壌等の適正な利用に関する検討部会，「自然由来重金属等含有土壌・岩石への対応事例と適正利用に関する考え方」，第 23 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，S1-16，2017

1-9) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会 : 建設工事における自然由来重金属等岩石・土壌への対応マニュアル（暫定版），pp.48-53，2010

1-10) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会 : 建設工事における自然由来重金属等岩石・土壌への対応マニュアル（2023 年版），pp，14-25，　2023

1-11) 打木弘一，宮口新治，門倉伸行，大塚誠治，三沢泉，技術実態調査検討部会：自然由来重金属等含有土壌等の調査・対策に係る現状の問題点及び技術的な課題，第 29 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会論文集，pp.396-399，2024

1-12) 金子　正史：新潟県における自然由来の砒素による地下水汚染の実態，新潟県保健環境科学研究所・新潟市衛生環境研究所　平成 21 年度調査研究発表会　発表要旨，p pp.34，2019

1-13) 千葉県地下水汚染対策連絡会，砒素含有地下水に係る調査対策部会：地下水砒素濃度分布図，https://www.pref.chiba.lg.jp/suiho/chikasui/documents/chiba-as_1.pdf（2024 年 9 月 25 日）

1-14) 西澤貴樹，加藤雅彦，堀晶子，佐藤健：濃尾平野西濃地域における地下水中への砒素の溶出メカニズム，土木学術論文集 G（環境），Vol.68，No.7，pp.III_507-515，2012

1-15) 益田晴恵，伊吹祐一，殿界和夫：大阪府北摂地域浅層地下水の天然由来砒素による汚染メカニズム，地下水学会誌，Vol.41，No.3，pp133-146，1999

1-16) 山口哲司，島田允堯：地下水汚染の対応-福岡県県南地域地下水汚染原因調査から-，資源処理技術，Vol.43，No.1，pp.17-22，1996

1-17) 地質調査所：日本鉱産誌, VI－a 水及び地熱. 本文 134p.，温泉・鉱泉別表 207p，1957

1-18) Wedepohl, K. H. : The composition of the continental crust,, Geochimica et Cosmochimica Acta，Vol.59, pp.1217-1232，1995

1-19) Taylor, S. M.，McLennan, S.M.：The geochemical evolution of the continental crust，Reviews in Geophysics，Vol.33，pp.241-265，1995

1-20) 富樫茂子，今井登・奥山（楠瀬）康子，田中　剛，岡井貴司，狛　武，村田泰章，青山秀喜：日本列島の“クラーク数”，若い島弧の上部地殻の元素存在度．地質ニュース，No. 558, pp.25-33，2001

1-21) 島田允堯 : 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質 : 砒素 : 応用地質技術年報， No.29，pp.31-59，2009

1-22) 富岡祐一，広吉直樹，恒川昌美：砒素含有鉱物に由来する環境汚染と修復に関する研究の動向－特に鉱滓堆積場における砒素の溶出と固定について－，環境資源工学，Vol.52，pp.145-150，2005

1-23) 北岡幸：自然由来の重金属等に係る調査及び対策について，地球環境，Vol.15，No.1，pp.23-30，2010

1-24) Zhu, Y. and Merkel, B. J. : The dissolution and solubility of scorodite, FeAsO4・2H2O: Evaluation and simulation with PHREEQ2. Wiss. Mitt. Inst. Geologie, TU Bergakedemie, Freiberg, Germany, 18, pp.1-12，2001

1-25) Hingston, F.J., Posner, A.M., Quirk, J.P.; Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelope, Environmental of Soil Science, 23, pp.177-192, 1972

1-26) 和田信一郎：粘土鉱物表面および粘土鉱物/電解質水溶液界面の構造に関する諸問題－土壌化学の立場から－粘土科学，Vol.30，No.2，pp.137-142，1990

1-27) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会 : 建設工事における自然由来重金属等岩石・土壌への対応マニュアル（暫定版），pp.48-53，2010

1-28) 地盤工学会「土質試験の方法と解説」改訂編集委員会編：土質試験の方法と解説－第１回改訂版－，2002

1-29) 土木研究所，応用地質，大成建設，三信建設工業，住鉱コンサルタント，日本工営：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（暫定版）．土木研究所共同研究報告書，No.358，p.89，2007

1-30) 土木研究所，自然由来重金属対策のためのリスク評価手法に関する研究，戦略研究報告書　2010 巻，No.戦 71，2011

1-31) 田本修一，阿南修司，伊東佳彦：掘削岩による砒素汚染対策としての覆土処理に関する現地実験，土木技術資料，52，6，2010

1-32) 西本彩香，門間聖子，柴田健幹，佐藤敏雄，山口尚宏：重金属等を含有する掘削土に対する環境安全性確保のための対策工法の開発, 第29回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会論文集，pp.396-399，2024

1-33) Kamata,A., Ueshima, M., Sakanakura, H., Miura, T. & Katoh, M. : The effects of redox conditions on arsenic re-release from excavated marine sedimentary rock with naturally suppressed arsenic release. Environmental Geochemistry and Health, 44, 4157-4171, 2022

1-34) 田本修一，倉橋稔幸：還元環境を再現するバッチ溶出試験方法に関する検討，第 53 回地盤工学研究発表会講演集，pp.2173-2174，2018.

1-35) 田本修一，倉橋稔幸：還元環境を模した溶出試験方法に関する検討，還元環境を模した溶出試験方法に関する検討，第 23 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，pp.559-560，2017

1-36) 岩本容昭，森田修二，大河原正文：山岳トンネル掘削岩盛土内の重金属類挙動解析に関する研究，地盤工学会誌，Vol.68，No.9，pp.9-12，2020

1-37) 樋口雅人，鎌滝裕輝，星 純也，佐々木裕子：土壌の簡易迅速分析技術の評価手法の検討およびその適用－重金属，シアン等－，東京都科学研究所年報，pp.59-64，2006

1-38) 西山依子，冨田潤一，西村修一：簡易分析法による有害金属類の土壌調査事例，全地連「技術フォーラム 2018」論文集，No.92，2018

1-39) Ishihara, S., Teraoka, Y., Terashima, S. and Sakamaki, Y.：Chemical variation of Paleozoic-Cenozoic sandstone and shale across the western Shikoku district, Southwest Japan. Bull. Geol. Surv. Japan, 36, 85-102, 1985

1-40) Boyle, R. W. and Jonasson, I. R.：The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. J. Geochem. Explor., 2, 251-296, 1973

1-41) 高橋良，原淳子，駒井武，八幡正弘，遠藤祐司：幌別硫黄鉱山地域における砒素や重金属を溶出させる熱水変質岩の地質学的特徴，応用地質，Vol.50，No.4，pp.228-237，2009

1-42) 佐藤真，中川清森，岸本恭暢，後藤健太：ハイパースペクトルカメラと深層学習を用いた岩石・土砂等の判別，全地連「技術フォーラム 2022」論文集，No.24，2022

第２章　竣工後の処分場内部環境の変化の把握

2.1　概説

従来の研究からも，自然由来の砒素の挙動は周辺環境の変化に影響を受けることが明らかとなっている。特に酸化・還元環境の変化は大きな影響があることが分かっている。一方で，砒素の拡散を防止するために封じ込め等の対策が講じられた処分場では，竣工後の内部環境変化をモニタリングしたという報告はない。そこで，処分場内部と浸出水集水桝に各種センサーを設置して測定を行った。

2.2　処分場内の環境モニタリング

2.2.1　掘削岩盛土の構造

本研究で内部環境のモニタリングを行ったのは，岩手県岩泉町の掘削岩を封じ込めた盛土である。ここは，岩手県の北上高地を縦断する唯一の幹線道路である国道 340 号線に位置し，押角峠を迂回するトンネルである。トンネル延長は 3,094 m であり，2016 年 10 月より両側から同時に掘削を行い，発生した掘削岩は掘削岩盛土へと全量運搬して使用された。掘削岩盛土では透水係数が 1.0×10^{-7}cm/s 以下となるように Na 型ベントナイトと白真砂を混ぜた混合土で封じ込める対策が講じられており，2019 年 11 月に封じ込めが完了した。使用したベントナイト混合土にはセメント等の固化材は配合していない。封じ込められた掘削岩の量は約 18 万 m^3 であり，盛土内には内部の水を外へ排水するための浸出水集排水管が設置されている。また，岩本ら [2-1)] により同掘削岩盛土で原位置不飽和透水試験 [17)] が行われており，透水係数は $2.08\sim3.33\times10^{-2}$ cm/s と報告されている。

2.2.2　盛土内部環境の測定

対象とした盛土は，2016 年から 2018 年までに施工されたトンネル工事で発生した岩石をベントナイト混合土で封じ込めている。この盛土完成後に**図 2-1** に示す地点で，盛土下端のベントナイト混合土層上の深度（14.0 m）までのボーリング調査を行った。このボーリングの掘削孔閉塞にあわせて深度 2.0 m，6.0 m，10.0 m，14.0 m に，各センサーを設置し，地上部にデータロガーを設置して測定を行った。センサー類の配置を**図 2-2** に示す。測定項目は硫化鉄鉱物の酸化分解に関係があると考えられる酸素濃度と湿度に加え，砒素の溶出に影響を与える可能性のある温度 [2-2)]，盛土内外の気体の出入りの有無を確認するため気圧の 4 項目である。酸素濃度はガルバ二電池式酸素センサー（泰榮エンジニアリング製）を用い，湿度と温度，気圧は METER 社製の ATMOS-12 を用いた。

センサーを設置する際には，土圧による損傷を防止するため，底部に通気のための穴を開けた孔径 40 mm の塩ビ管に入れて掘削孔に投入した。センサー周辺は通気性の良い 3 号 A

珪砂で充填し，センサーとセンサーの間は通気・通水を防止するため粒径 0.09 mm 以下の含有量が 80 %以上の珪砂粉で充填した。

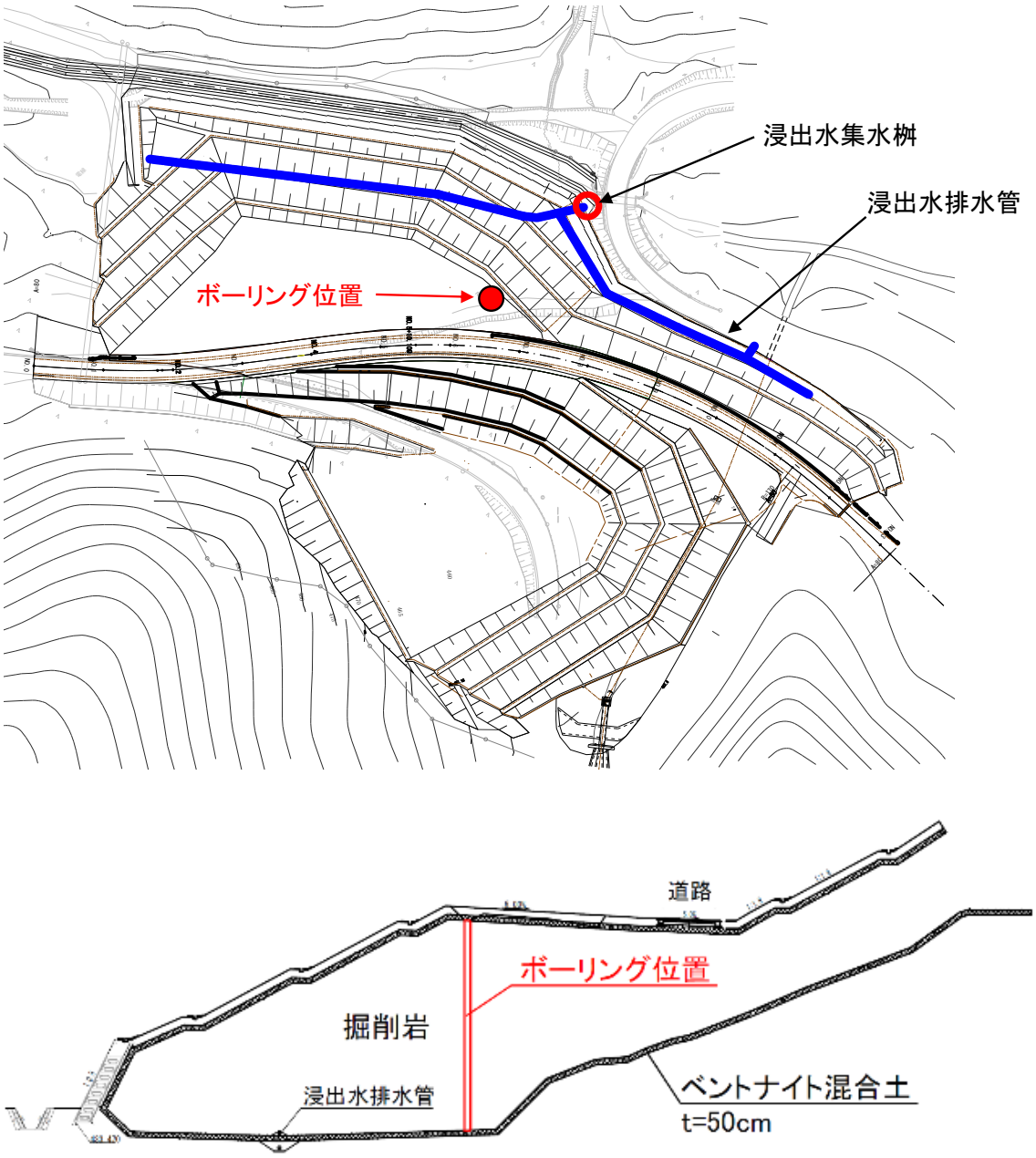


図 2-1　掘削岩盛土の平面図と断面図

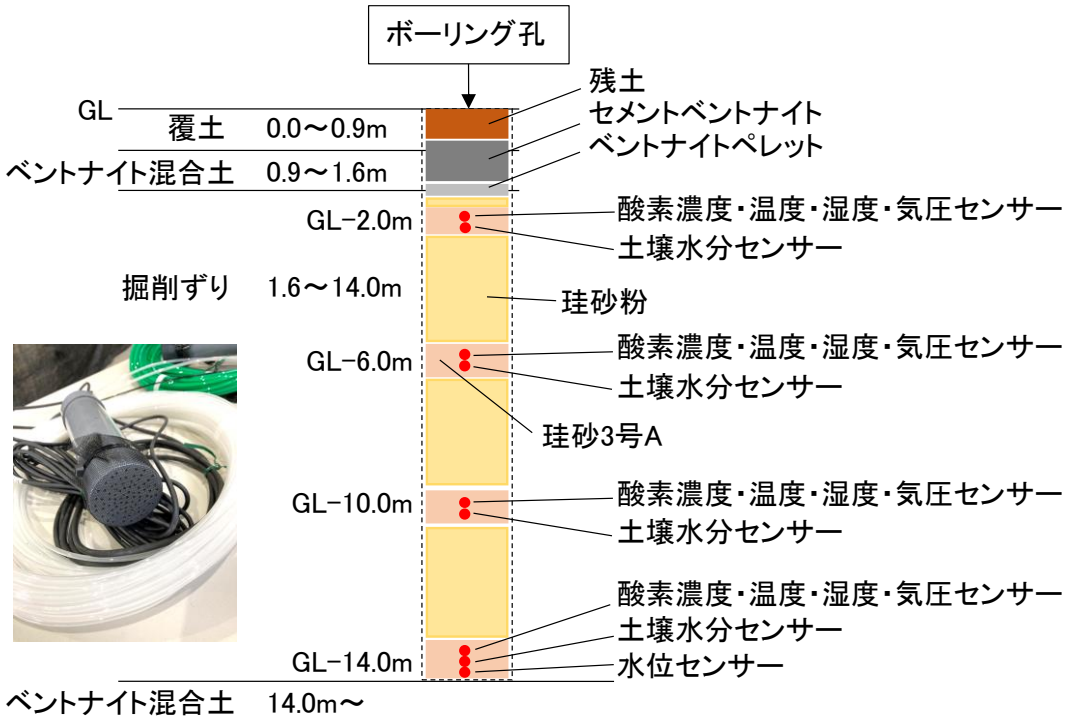


図 2-2　盛土内センサー類の配置

2.2.3　浸出水の水質測定

盛土から継続的に浸出水が排水されている。盛土内の環境変化を確認するため，浸出水の水質を連続して記録が可能なハンナインスツルメンツ製多項目水質計（HI9829）を浸出水集水桝に設置した（図 2-3）。水質の測定項目は砒素の溶出と関連性の高い酸化還元電位（ORP）や pH に加え，浸出水の水質変化を確認するため電気伝導度（以下，EC）および水温とした。なお，以下の酸化還元電位は測定した ORP を標準水素電極での酸化還元電位（Eh=ORP+224-0.6985×水温）に換算して表記している。

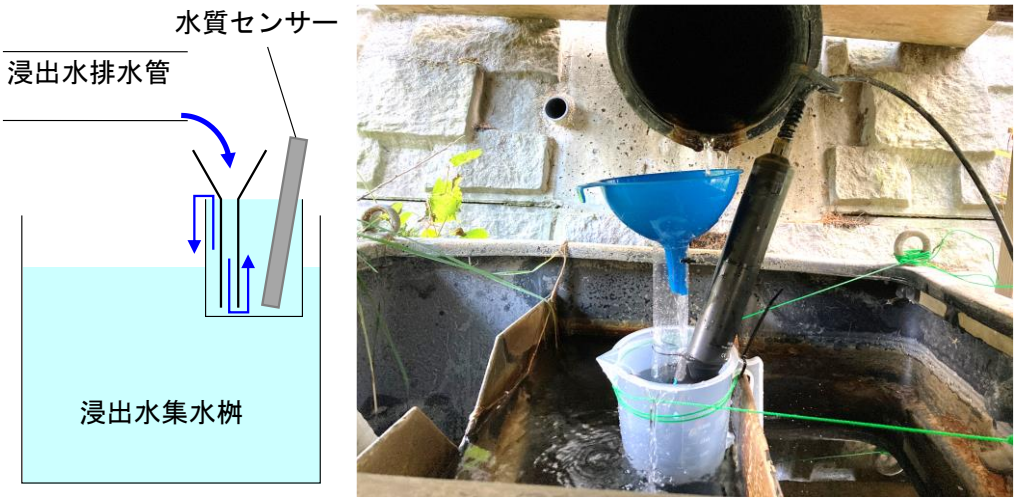


図 2-3　浸出水　水質センサー設置状況

2.3　結果と考察

2.3.1　盛土内の温度と酸素濃度の推移

温度と酸素濃度の測定結果を**図 2-4** に示す。掘削岩盛土内の温度は季節によって変動しており，深度が深くなるにつれて変動する幅が小さくなる。最も浅い GL-2.0 m では 5～18 ℃の範囲で変動しており，夏季と冬季で 13℃の差がある。GL-6.0 m でも 10 ℃～15 ℃の間で推移しているが，そのピークは GL-2.0 m よりも 2 ヶ月ほど遅れている。これは地中の熱の伝達速度による影響と考えられ，外気温と GL-2.0 m でも同様のピークのずれが生じている。GL-10.0 m と GL-14.0 m では 12 ℃度前後で推移しており，GL-10.0 m では 1℃程度の季節変動を確認した。

酸素濃度は，夏季に低く冬季に高い傾向がある。夏季はいずれの深度も 10％ 程度の酸素濃度である。冬季は GL-10.0 m と GL-14.0 m では 20 %付近まで上昇している一方で，GL-2.0 m と GL-6.0 m では 15 %程度の酸素濃度となっており，深さによって差が生じている。これは，掘削岩盛土内外をつなぐ浸出水排水管から酸素が供給されるため，濃度上昇に深度による差が生じたと考えられる。また，夏季には地表面に近い場所の温度が上昇するため，微生物の呼吸等による酸素消費量が増加することで濃度は低下したと考えられる。

いずれの深度でも酸素濃度は常時 10 %以上存在しており，砒素を含む鉱物の酸化が進む可能性があると考えられる。本研究では，このような酸素濃度の違いが岩石試料の変化に与える影響を検討するために酸素濃度影響評価試験を実施した。また，早瀬ら[2-3]は周辺温度が 10℃上昇すると，磁硫鉄鉱の酸化速度が約 2 倍になると報告しており，対象地では季節

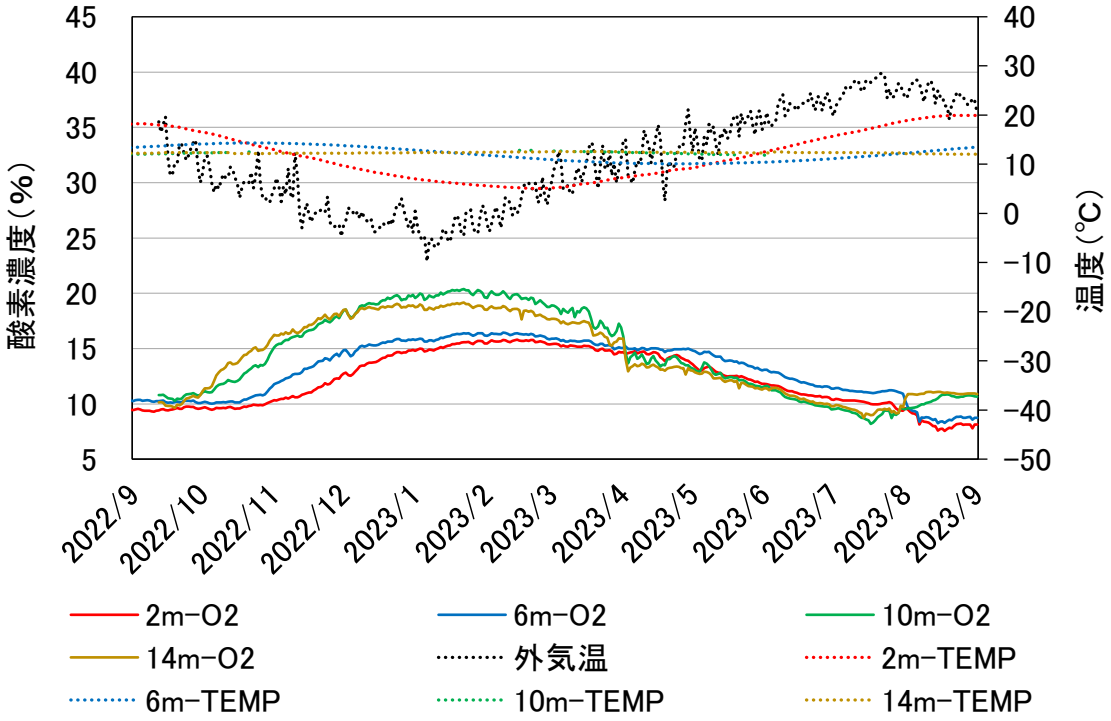


図 2-4　盛土内部の温度と酸素濃度測定結果

によって砒素の溶出量に変化が生じている可能性があると考えられる。今後は測定した温度変化による影響について検討したいと考えている。

2.3.2　盛土内の湿度と気圧

盛土内の相対湿度（RH）の測定結果を**図 2-5** に，気圧の測定結果を**図 2-6** に示す。硫化鉄鉱が酸化分解する際には酸素以外に水が重要であることが知られている。早瀬ら[2-3)]によると硫化鉄鉱の酸化には水蒸気としての水ではなく表面に付着する水滴が重要であると示唆している。封じ込めされた盛土内では降雨浸透がないことから，水蒸気の結露による水分が重要であると考えられる。盛土内の相対湿度は，測定開始後 2 ヵ月程度で 95 %以上となり，以降は安定している。そのため，上述の温度変化や後述の気圧変化によって結露が生じる可能性があると考えられる。なお，センサー設置後湿度上昇に 2 ヵ月要しているのは，設置時に充填した珪砂や珪砂粉が乾燥したものを使用しており，これらが吸湿したためと考えられる。

気圧は測定地点の標高に応じて若干の差はあるが，地上部の大気圧と連動して全ての深度で同様の変動を示している。これは掘削岩盛土の内部と外部が浸出水排水管で繋がっており，この管を通して空気の出入りがあるためと考えられる。これらの結果から，上述の酸素や水蒸気が掘削岩盛土内に供給されていると考えられる。

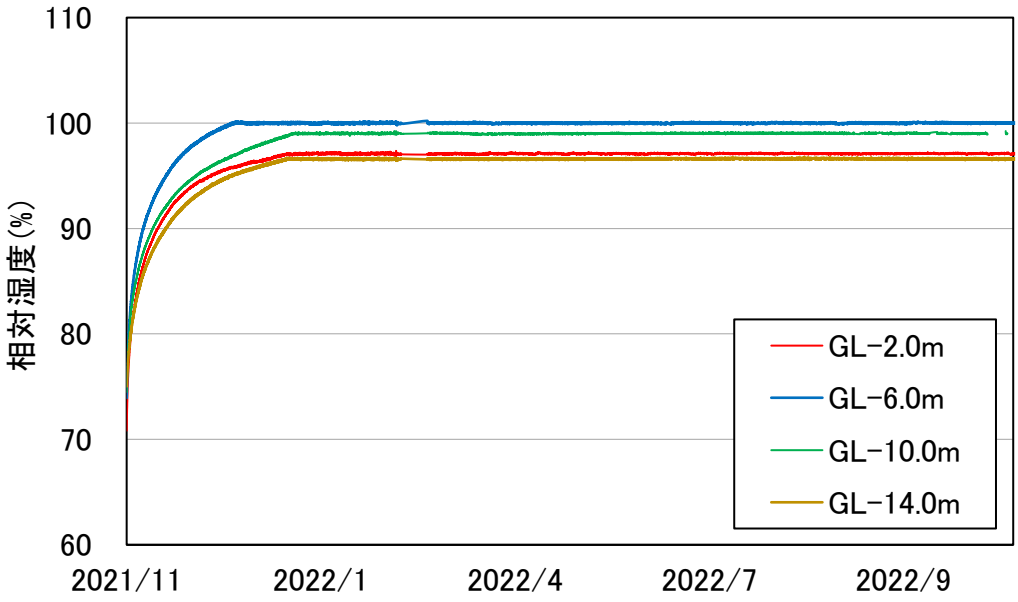


図 2-5　盛土内部の相対湿度（RH）測定結果

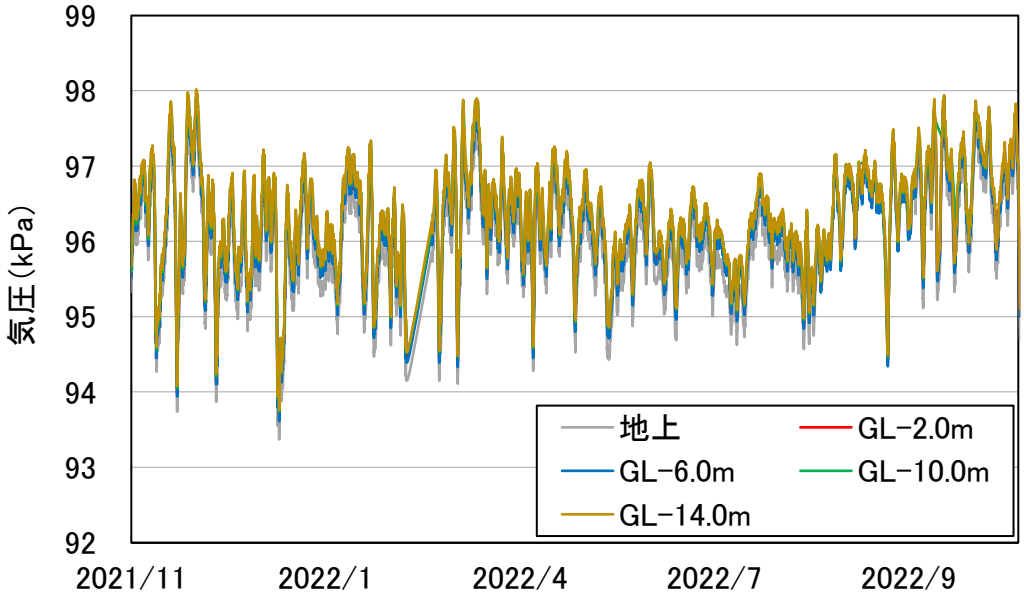


図 2-6　盛土内部の気圧測定結果

2.3.3　盛土からの浸出水の水質変化

浸出水の EC と水温の測定結果を**図 2-7** に，pH と Eh の測定結果を**図 2-8** に示す。

浸出水の水温は季節に応じて約 3 ℃～13 ℃で推移しており平均値は約 10.3 ℃である。掘削岩盛土の底盤付近（GL-14.0 m）の気温が 12 ℃前後で季節変動が 1 ℃未満であることから，浸出水は排水管に入ってから外気の影響を少なからず受けていると考えられる。

EC は 140～200 mS/m 程度で推移しており，2022 年 8 月時点と 2023 年 8 月時点で差がなく安定している。一方で，センサーを設置するより以前の掘削岩盛土が完成した直後（2019 年 11 月 1 日）に採取した浸出水では，EC が 237 mS/m であったことから，掘削岩盛土完成直後に比べ，掘削岩から溶出する成分は多少減少したと考えられる。

pH は 11.5 前後のアルカリ環境で推移しており，これは盛土完成直後から継続している。水酸化鉄鉱物は等電点を前後に，表面電荷の優位性を変化させる。等電点より低い pH では，鉱物表面の水酸基の構造が-OH^{2+}となるため正に帯電し，等電点より高い pH では鉱物表面の水酸基が-O-となるため負に帯電する[2-4]。浸出水のアルカリの原因としては掘削岩に含まれる炭酸塩鉱物や封じ込めに使用されている Na 型ベントナイトが考えられる。浸出水中のカルシウム濃度は約 25 mg/L であり，ナトリウム濃度は約 220 mg/L である。また，後述の各種溶出試験の検液の pH は 9.0 前後であることから，浸出水のアルカリは岩石中の炭酸塩鉱物由来ではなく，ベントナイト混合土由来の可能性が高いと考える。この場合，ベントナイト混合土の影響を受ける底盤付近では，硫化鉄鉱物の酸化分解により生じた砒素の多くが 5 価のオキソアニオン（$HAsO_4^{2-}$）として存在するため，水酸化鉄に吸着されにくく，浸出水として排水されている可能性があると考える。

Eh は 240～280 mV の間で推移している。センサーは浸出水排水管の出口に設置しているため，酸化還元電位は盛土内に比べ，やや高い数値であると考えられる。また，渓流の Eh が約 400 mV であることから [2-5]，盛土内は表流水と比較すると弱い還元条件にあることが分かった。

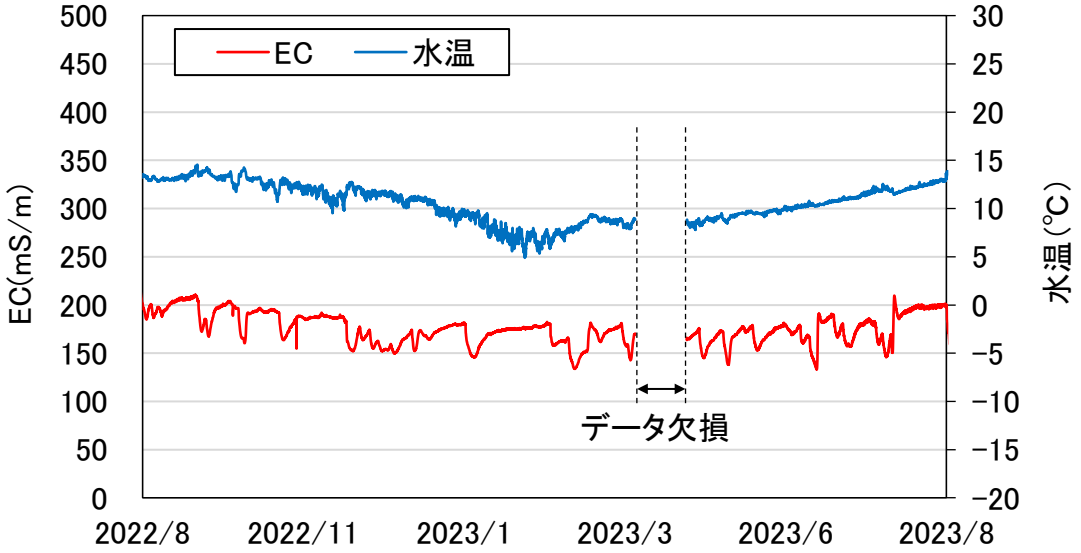


図 2-7　浸出水の EC と水温測定結果

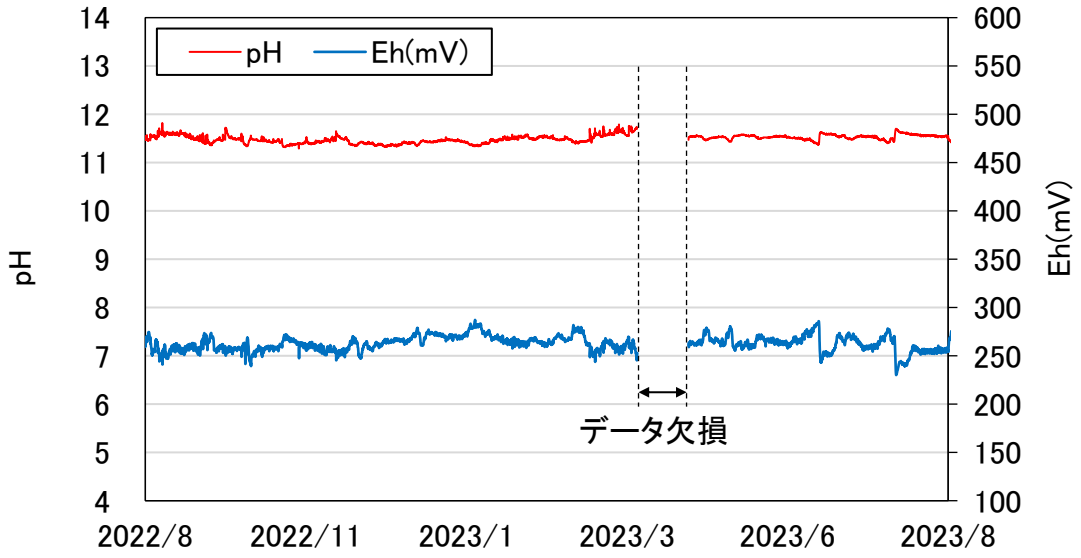


図 2-8　浸出水の pH と Eh 測定結果

2.4　本章のまとめ

掘削岩を難透水性の土木資材（ベントナイト混合土）で封じ込め対策を講じた盛土内の環境変化についてモニタリングを行った。本章の内容について以下にまとめる。

1) 土壌や岩石からの有害物質の溶出に温度が影響することが知られている。また，地中の温度は気温の変化により深さ 10.0m 付近までは季節変動する。今回測定した盛土内の温度においても，深さ 2.0m では夏季と冬季で 13℃の差があり，深さ 6.0m においても 5℃の差が生じている。砒素を含む鉱物として代表的なものとして黄鉄鉱や磁硫鉄鉱などの硫化鉄鉱物がある（3 章で示す通り，今回使用した岩石試料は磁硫鉄鉱中に砒素を含む）が，早瀬ら[2-3)]によると磁硫鉄鉱の酸化は 10℃上昇するごとに速度が約 2 倍になると報告されており，季節によって砒素の溶出量が増加する可能性があることが分かった。
2) 上記の硫化鉄鉱物の酸化には，液状の水分が大きく影響することが報告されている[2-3)]。今回測定した相対湿度（Rh）を見ると，全ての深度において 95%以上で安定しており，気圧や温度の変化によって結露が発生する可能性があることが分かった。
3) 掘削岩を封じ込める処分場では，内部に溜まる水を排出する配管が設置されることが一般的である。今回モニタリング対象とした盛土においても，浸出水排水管が設置されており，盛土内外が繋がっている。測定した盛土内全ての深度の気圧が，大気圧と連動して変化していることから，浸出水排水管を通して盛土内外の気体の出入りがあることが分かった。
4) 砒素の溶出には酸化還元環境の変化による影響がある。また，一般的に地中では微生物等により酸素が消費されて還元環境となっていると想像されることが多い。今回測定した盛土内の酸素濃度は，季節によって変動しており，夏季に低くなる傾向であったが，最も低い深度 2.0m の夏季であっても 10%程度の酸素濃度が存在しており，上述のような還元環境とはなっていないことが分かった。これは，浸出水排水管を通して酸素が供給されるためと考えられる。
5) 盛土から排出される浸出水の Eh は 250 mV 前後で推移しており，一般的な表流水（Eh = 約 400）より弱い還元条件であることが分かった。

参考文献

2-1) 岩本容昭，太田博光，倉品 悠，長 千佳，清水祐也，森田修二，大河原正文：山岳トンネル掘削岩処分場内の重金属の挙動把握に関する研究，地盤工学ジャーナル，Vol.15，No.1，pp.181-197，2020

2-2) 小河篤史，高井敦史，肴倉宏史，目黒　緑，勝見　武：自然由来の重金属等を含有する粘土の拡散溶出特性に及ぼす温度の影響，地盤工学ジャーナル，Vol.17，No.2，pp.181-194，2022

2-3) 早瀬喜太郎，大塚良平，鞠子正：硫化鉄鉱物の酸化について，日本鉱業会誌，Vol.73，No.825，pp.141-146，1957

2-4) 島田允堯：自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：砒素：応用地質技術年報，No.29，pp.31-59，2009

2-5) 武藤暢夫，金　甲守：都市河川等における水，底泥の酸化還元電位の測定方法と測定の評価，水質汚濁研究，第 9 巻，第 2 号，104-112，1986

第３章　環境変化による砒素溶出特性への影響

3.1　概説

建設工事による掘削後の大気曝露や埋立て等された後の周辺環境変化による砒素の溶出特性への影響について検討するために 2 つの室内試験を行った。一つ目は埋立て後の飽和環境あるいは雨水などの浸透水と接触する場合の酸化還元電位の影響を評価するための試験（以下，還元溶出試験）である。既往研究としては，好気性細菌による酸素消費を活用した溶出試験[3-1)]や水素ガス添加溶出試験[3-2)]，脱気水溶出試験[3-3)]が報告されている。試験方法としては実現象に近い変化を再現できていると考える。一方で，溶媒の還元力の調整が難しい点や還元状態の持続時間に課題がある。そこで，比較的安定して還元力を保持することができる還元剤（ギ酸ナトリウムおよびアスコルビン酸ナトリウム）溶液を用いた溶出試験を行った。

二つ目の試験として，掘削後の大気曝露および埋立て後の不飽和環境下における酸化の影響を評価するための試験である。今回対象とした岩石試料中の砒素は磁硫鉄鉱に含まれることを確認している。既往研究では磁硫鉄鉱等の硫化鉄鉱物中に砒素が含まれているという事例が多く報告されている[3-4)]。このような砒素を含む硫化鉄鉱物は酸化分解することで内部の砒素が放出されることが知られている[3-5)]。また，埋立て後の掘削岩周辺の酸素濃度は微生物の呼吸等の影響で変化すると考えられる。そこで，岩石試料を所定の酸素濃度の環境下で曝露させたときの砒素溶出量の変化を確認する試験（以下，酸素濃度影響評価試験）を実施した。

3.2　試料

3.2.1　試料採取

岩手県のトンネル掘削工事で発生した岩石をベントナイト混合土による封じ込めが完了する直前の 2019 年 6 月に盛土からバックホウを用いて試料採取を行った（**写真 3-1**）。その際，盛土内部の粒度組成を維持した状態で採取するため，掘削した岩石試料は直接大型土のうへ封入した。また，室内試験の作業性を考慮し，現地にて，一度大型土のうに封入した岩石試料を，袋ごとに目開き 100 mm のスケルトンバケットによりふるい分けを行い，再度大型土のうに入れて保管している。さらに，盛土内の透水性について検討するために，スケルトンバケットによるふるい分け前の大型土のう 1 袋全量を対象に粒度試験を行った。地盤材料としての分類は粒径幅の広い砂まじり礫-R_2 に分類され，土粒子の密度は 2.734g/cm^3 であった。また，地盤の透水性に大きな影響を及ぼす細粒分（粒径 0.075mm 未満）の割合は 1.7%であった。粒度試験の結果を**図 3-1** に示す。

写真 3-1　試料採取状況

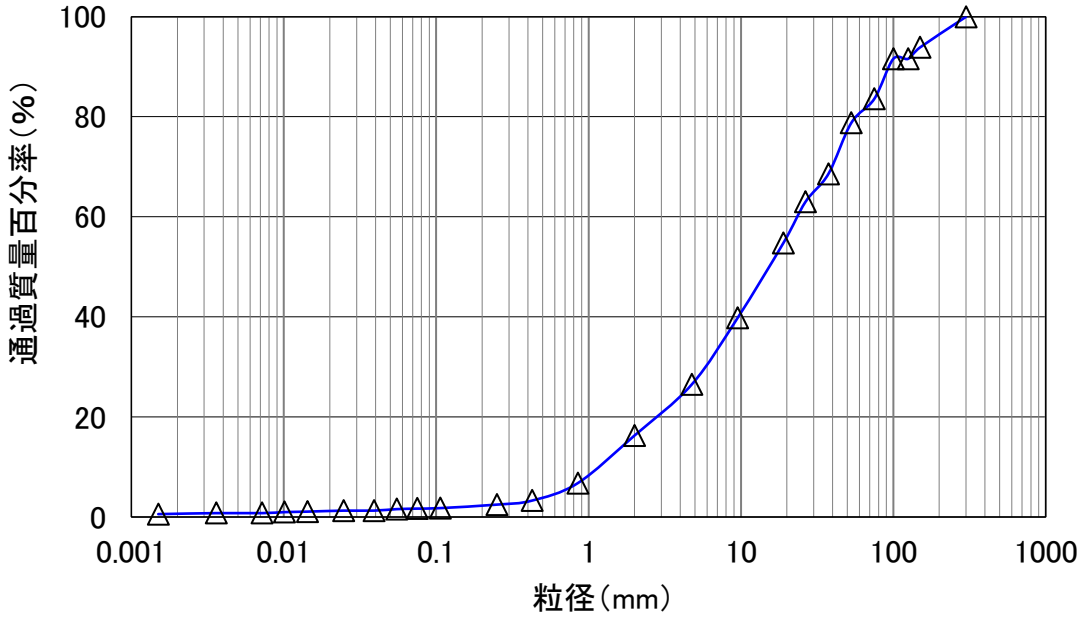


図 3-1　粒度試験結果

3.2.2　対象地周辺の地質

押角トンネルは中生代ジュラ紀付加体中の泥岩を主体とした海成堆積岩等からなる高屋敷ユニット[3-6]に位置しており，東西数 km の位置に花崗閃緑岩体が分布している（**図 3-2**）。採取したの岩石試料の主な岩種は，頁岩と砂岩である。代表的な岩石試料を**写真 3-2** に示す。いずれも石英又は炭酸塩鉱物からなる白色の脈を含むものが多い。頁岩の多くは劈開性が弱く，一部の劈開性の強い試料では応力を受けて劈開面が褶曲していた。砂岩は塊状で硬く，上記脈に沿って割れやすい性質を有する。また，全体的に弱い緑色を帯びており，弱い変成作用を被ったと考えられる。

岩石薄片を作製し，偏光および反射顕微鏡で観察を行った。代表的な偏光顕微鏡による観察写真を**写真 3-3** に示す。砂岩試料では脈状に方解石が晶出しており脈周辺にはしばしば，変質鉱物である緑泥石や緑レン石が認められ，脈中あるいはその周囲には不透明鉱物が認

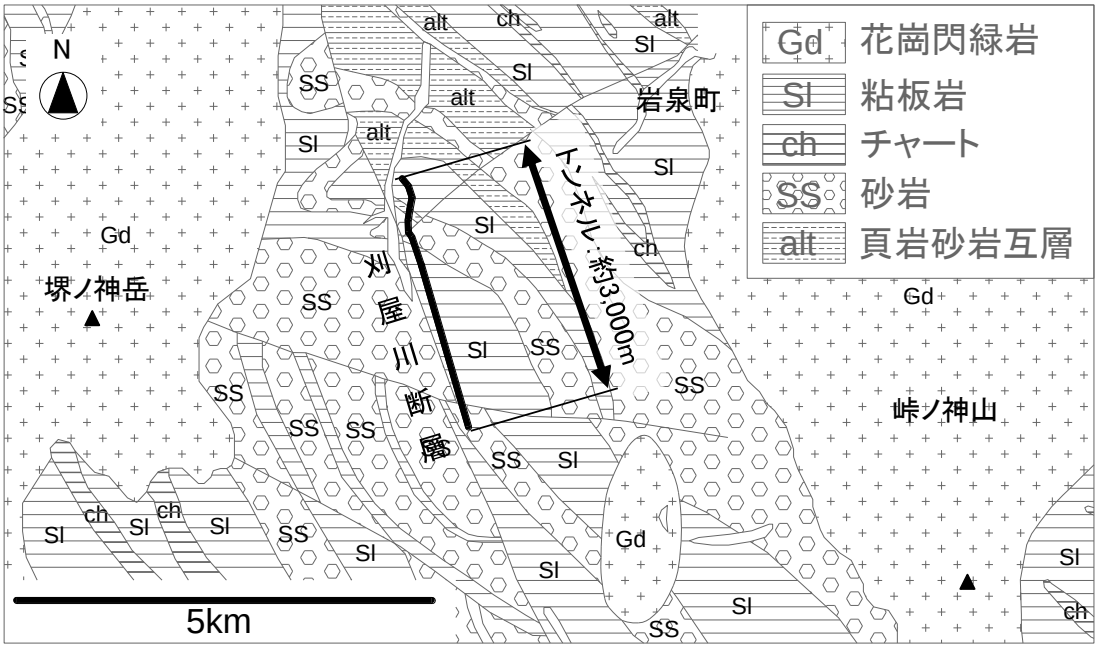


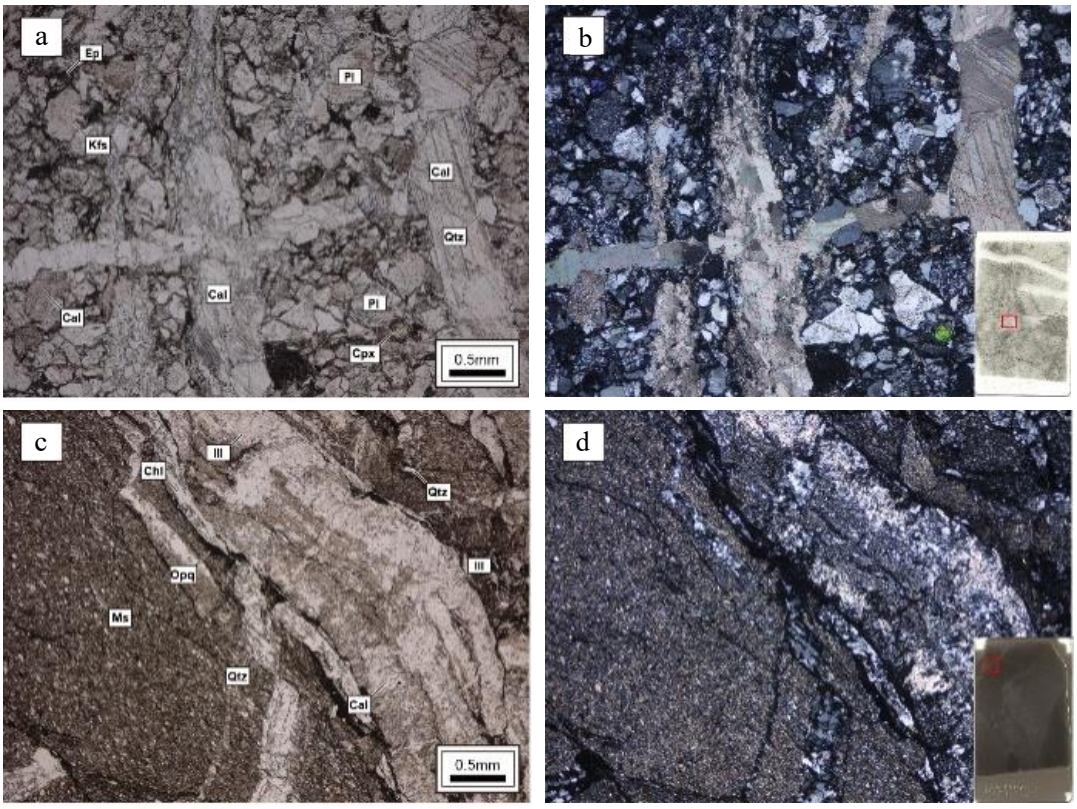
図 3-2　押角トンネル周辺の地質図

写真 3-2　岩石試料

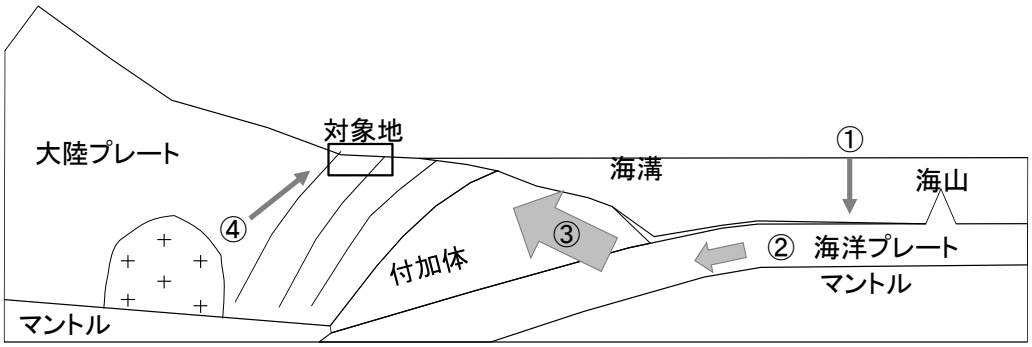
められる。これらのことから試料は石灰質成分が多く含まれる砂岩で，堆積後に地下水や熱水等の影響で炭酸塩鉱物が脈状，填間状に晶出したものと考えられる。頁岩試料では，大部分が粘土粒子（粘土鉱物）から構成される泥層と，石英や長石等の砕屑粒子が多く含まれるシルト層との互層からなる。各層の淘汰は比較的揃っており，鉱物には定向性が認められる。亀裂がしばしば認められ，内部には主に石英や緑泥石，イライトが晶出しており，これらの亀裂周辺には，不透明鉱物が認められる。方解石の晶出が少ないため，試料には石灰質成分があまり含まれていないと考えられる。また，亀裂内部に晶出する鉱物や各層は所々途切れており，堆積後や亀裂の発生後に地層のズレが起きた可能性を示唆する。

砂岩試料で確認された不透明鉱物は主に磁硫鉄鉱であり，まれに黄鉄鉱や黄銅鉱を含む。磁硫鉄鉱は他形で不規則な形状を示す粒状であり，粒径は最大で約 0.2 mm である。また，粒径数 μm 以下の粒子の集合体のような組成を示すことが多い。まれに結晶中に黄銅鉱を伴

うことがある。黄鉄鉱は他形で不規則な形状を示す粒状であり，粒径は最大で約 1.0 mm である。また，粒径数 μm 以下の粒子の集合体の様な組織を示す。黄銅鉱は他形でやや丸みを帯びた粒状であり，粒径は最大で約 0.05 mm である。磁硫鉄鉱の内部に分布することがほとんどである。頁岩試料では磁硫鉄鉱と黄銅鉱が砂岩同様に確認できる一方で，黄鉄鉱は認められなかった。以上の観察結果等から想定した対象地周辺の地層が形成されるまでのイメージを図 3-3 に示す。



a：砂岩/オープンニコル　b：砂岩/クロスニコル
c：頁岩/オープンニコル　d：頁岩/クロスニコル
写真 3-3　偏光顕微鏡による観察写真



①海山・大陸からの砕屑物や微生物の殻等が堆積
②海溝に向けて移動し，大陸プレート下へ
③表層堆積物が大陸プレートへ付加
④花崗閃緑岩の貫入に伴う熱水の通過変質

図 3-3　地層形成までの流れのイメージ

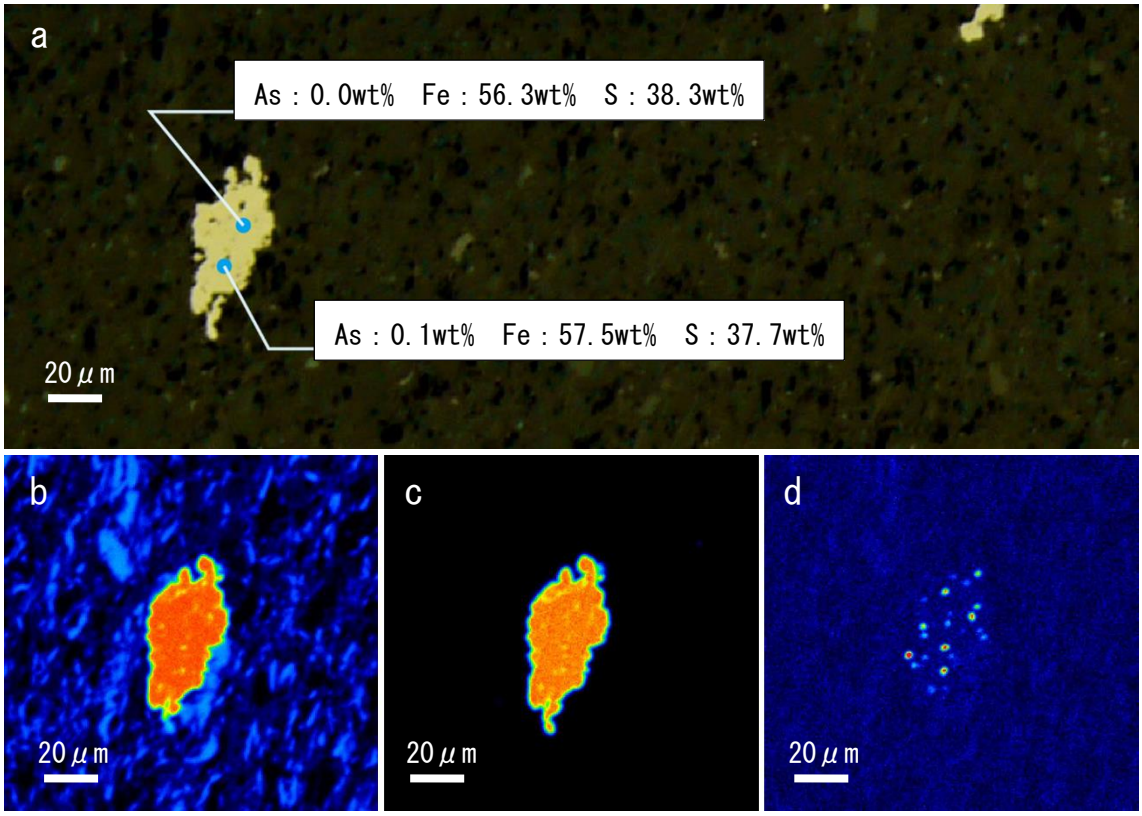
3.2.3　岩石中の砒素の所在

トンネル工事の事前調査結果[3-7]では，砒素の溶出量と岩種には関連性は認められておらず，頁岩と砂岩のいずれの試料でも短期溶出試験[3-8]の結果で，環境基準値（0.01 mg/L）を超過する結果を示すものが確認されている。また，全含有量試験（平成 24 年 8 月 8 日 環水大土発 120725002 号「底質調査方法について」）の結果でも岩種による差は認められず，最大値で 16 mg/kg で，平均値は 13 mg/kg である。日本の上部地殻の砒素の平均存在度は 6.5～7.1 mg/kg であり，これに比べて 2 倍程度の含有量である。

さらに，岩石中の砒素の所在を確認するため，作製した岩石薄片中の磁硫鉄鉱や黄銅鉱，黄鉄鉱とその周辺を対象に日本電子製波長分散型電子プローブマイクロアナライザー（JXA-8230）（以下，EPMA：電子線を固体試料表面に照射し，物質を構成する微細な組織を顕微鏡観察するとともに，組織を構成する成分元素の種類を特定すること，また濃度値を測定することができる分析装置）を用いて 3μm に含まれる各種元素の含有量を定量する点分析と一定範囲内における元素分布を計測する面分析を行った。また，計測した X 線強度を濃度へ変換する際の補正計算には ZAF 法を用いた[3-9]。EPMA 分析の設定条件を**表 3-1** に，代表的な砒素を含む磁硫鉄鉱の EPMA 分析結果を**図 3-4** に示す。EPMA 分析の結果から，磁硫鉄鉱や黄銅鉱，黄鉄鉱であることを確認した。また，磁硫鉄鉱と黄銅鉱が共生しているものや，複数の磁硫鉄鉱に砒素を含む（最大 0.2 wt%：データの標準偏差は分析値の 8.89%であり，砒素含有量のばらつき範囲は 0.159～0.189wt%となることから小数点第二位を四捨五入）ものがあり，面分析の結果より砒素は鉱物中に一様に含まれるのではなく点在していることを確認した。なお，砒素の検出限界は，全ての測点で概ね 0.01wt%であった。また，砒素の波長に対して鉄が干渉する可能性がある。今回の分析では，鉄の 5 次反射で砒素の X 線のエネルギーとは大きく異なるため，回折後の PHA で除外されるため，問題ないと考えられる。これは面分析の砒素と鉄の強度に正の相関が認められないこと等からも影響を与えていないと判断できる。

表 3-1　EPMA 分析条件

項目	点分析	面分析
メーカー	日本電子	
機種	JXA-8230	
分光結晶	TAPL，Lif，PET	
加速電圧	15 kV	15 kV
照射電流	12 nA	80 nA
ビーム径	3 μm	最小径
測点間隔	―	0.5 μm または 1 μm
測定元素	Fe，Cu，Ni，Pb，Cd，S，As，Se	Fe，S，As，Si，Ca



a：点分析結果　　b：面分析結果（鉄）
c：面分析結果（硫黄）　d：面分析結果（砒素）
図 3-4　砒素を含む磁硫鉄鉱の EPMA 分析結果

以上の性状から地層中の亀裂に，花崗閃緑岩帯の貫入で生じた熱水が通過することで，磁硫鉄鉱が砒素を伴って晶出したと推察される。また，掘削岩中に硫化鉄鉱が存在するものの存在量はわずかであり，砂岩中には方解石が多く含まれることから，盛土内を通過する水はアルカリ性となると考えられる。

3.2.4　逐次抽出試験

岩石や土壌に含まれる重金属等の化学形態を間接的に行う手法として逐次抽出試験がある。本研究においても各種試験に使用する岩石試料中の砒素の化学形態を確認するために，A. Tessier et al.,[3-10] が開発した逐次抽出試験を実施した。この試験では，土壌中に含まれる重金属が形態により溶出しやすい溶媒の種類等の条件が異なる特性を利用し，5 段階の溶媒等の条件を変えた溶出試験を行うことで，以下の 5 つの形態に分けられる。

形態 1：イオン交換体と結合している形態であり，　中性条件でも容易に溶出する形態（塩化物等）
形態 2：炭酸塩と結合している形態
形態 3：Fe-Mn 酸化物と結合している形態
形態 4：コロイド状の有機物あるいは硫黄と結合している形態
形態 5：ケイ酸塩岩石などの結晶内に存在し最も溶出しにくい形態（鉱物）

本試験では，はじめに任意の岩石試料を分取し全含有量試験を行い，岩石中に砒素が含まれていることを確認した。砒素の含有量は 9.5mg/kg であった。次に，同じ岩石試料を粒径が 2.0mm 以下となるように破砕し，試験検体とした。試験の手順は Tessier らの方法に従い行った。試験の結果，形態 4 と 5 で 90%以上となっており，ほとんどの砒素がこの形態で存在している可能性があることが分かった。形態 4 は硫化物態であり，上述の EPMA 分析で確認された磁硫鉄鉱中に砒素が含まれるという結果と整合が取れる結果である。形態 5 が多いのは，試験体の粒径を 2mm 以下としたため，粒子内部の砒素が形態 4 までの処理では溶出することなく残留し，形態 5 の処理で溶出したためと考えられる。

表 3-2　逐次抽出試験結果

抽出段階	溶媒	抽出形態	含有量（mg/kg）	割合 (%)
形態 1	1M 酢酸アンモニウム	イオン交換態	0.13	2.1
形態 2	1M 酢酸ナトリウム	炭酸塩態	0.2	3.2
形態 3	0.2M 酢酸ヒドロキシルアミン	酸化物態	0.23	3.7
形態 4	過酸化水素，酢酸アンモニウム	有機物・硫化物態	2.2	35.7
形態 5	濃硝酸，濃塩酸	残渣	3.4	55.2

3.2.5　吸着試験

各種試験で使用する岩石試料の砒素の分配係数（Kd）および遅延係数（R）を求めるため，以下の手中で吸着試験を実施した。

任意に分取した岩石試料を破砕し，目開き 1.0mm と 2.0mm のふるいで分級し，粒径 1.0～2.0mm の試験体を作成した。1L ポリ瓶に試験体（50 g）と所定の濃度に調整した砒素溶液（500 mL：濃度 0%，0.01%，0.05%）を投入し，200 rpm/分で 24 時間，振とう幅は 4 cm 以上 5 cm 以下に調整して振とうした。振とう後，上澄み液を取り，2,200 G で 10 分間遠心分離を行い，孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。振とう時間や振とう幅は土壌汚染対策法ガイドライン第 3 編 [3-11] の吸着試験法を参考に決定した。ろ液を検液として砒素濃度（JIS K 0102 61.4（ICP/MS 法））を測定した。岩石試料への吸着量と溶液の平衡濃度の関係を**図 3-5** に示す。試験検体に添加する砒素溶液濃度 0%の検体の砒素溶出量が 0.08mg/L であったことから，**図 3-5** に示す通り線形近似線を切片-0.08mg/L として引いた時の傾きが，分配係数 K であり，ここでは 25.1 である。さらに，**式 (3-1)** より遅延係数 R [3-12] を算出した結果，R=3.2 であった。なお，間隙率ρおよび乾燥密度Stは岩本らによる不飽和カラム試験の際に求めた数値（$\rho = 0.47$，St=2.7）を用いた。

$$R = 1 + \frac{\rho \times Kd}{St} \qquad (3\text{-}1)$$

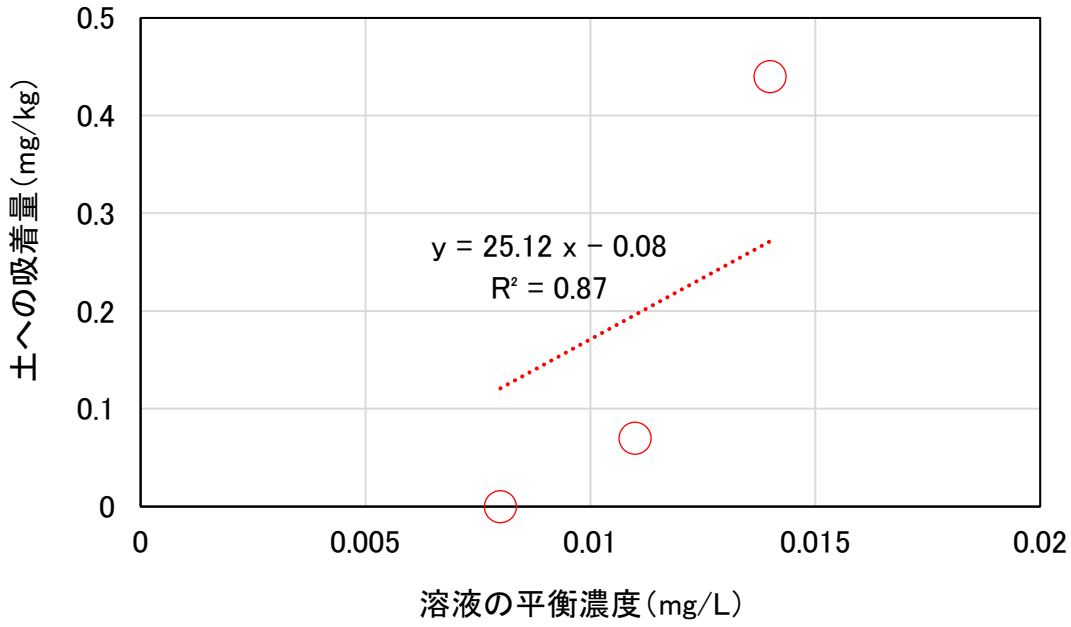


図 3-5　吸着試験結果

3.3　酸化還元環境変化評価試験の方法

3.3.1　還元バッチ試験

硫化鉱物に内包された砒素は，その鉱物の酸化分解に伴い放出されるため，地層を掘削してから埋立て完了までの期間で砒素の溶出量は変化する。さらに盛土内では，微生物などの影響により酸素が消費され，還元環境へと変化することでも砒素の溶出量は変化すると考えられる。本研究での浸出水の Eh は約 250 mV であったが，埋立て材料や処分場の形状等によっては，さらに低い Eh になることも考えられる。この酸化還元環境の変化による砒素溶出量の変化を確認するため，大気曝露と還元剤を利用した溶出試験を行った。岩石試料を破砕した後，20 ℃の室内で大気曝露させ，定期的に分取して還元剤を用いて作成した還元水を用いた溶出試験を行った。試験では，溶液の pH が中性付近（**表 3-2**）であり，還元力に差があるギ酸ナトリウムとアスコルビン酸ナトリウムの 2 種類の還元剤を使用した。また，G. Yang et al.，[3-13)] は酸化鉄鉱物であるヘマタイトへの砒素の吸着には共存するナトリウムイオンによる有意な影響がないことを報告しており，還元剤に含まれるナトリウムの影響は問題ないと考えられる。溶出試験の手順を以下に示す。

1)　粒径 70 mm～100 mm 程度の岩石試料を複数採取
2)　表面 1 cm 程度を切断して分離（**図 3-6**）
3)　表面と内側の試料を別々に 2.0 mm 以下まで破砕
4)　精製水に**表 3-3** に示す所定濃度となるように還元剤を添加し，還元剤溶液を作成
5)　500 mL ポリ瓶に 3)試験体（30 g）と 4)還元剤溶液（300 mL）を投入

6) 200 rpm/分で 3 時間，振とう幅は 4 cm 以上 5 cm 以下に調整して振とう
7) 上澄み液を取り，2200 G で 10 分間遠心分離
8) 孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過
9) ろ液を検液として酸化還元電位，砒素濃度（JIS K 0102 61.4（ICP/MS 法)），鉄濃度（JIS K 0102 41.3（イオンクロマトグラフ法)），硫酸イオン濃度（JIS K 0102 41.3（イオンクロマトグラフ法)）を測定
10) 3)の内側試料の残りを 20 ℃の室内で養生し，定期的に試料を分取して試験体とし，4)～9)を実施

表 3-3　各試験の還元剤濃度および試料名

試験	還元剤種類	還元剤濃度 (mol/L)	溶液 pH	試料名
バッチ	還元剤なし	-	6.8	B-Non
	ギ酸ナトリウム	0.05	6.7	B-sf-0.05
		0.1	7.1	B-sf-0.1
		0.2	7.4	B-sf-0.2
	アスコルビン酸ナトリウム	0.05	7.4	B-sa-0.05
		0.1	7.5	B-sa-0.1
		0.2	7.6	B-sa-0.2
カラム	還元剤なし	-	6.8	C-Non
	ギ酸ナトリウム	0.005	6.7	C-sf-0.005
		0.05	6.7	C-sf-0.05
		1.0	8.0	C-sf-1.0
シリアルバッチ	還元剤なし	-	6.8	SB-Non
	ギ酸ナトリウム	0.005	6.7	SB-sf-0.005
		0.05	6.7	SB-sf-0.05
		0.5	7.7	SB-sf-0.5
		1.0	8.0	SB-sf-1.0

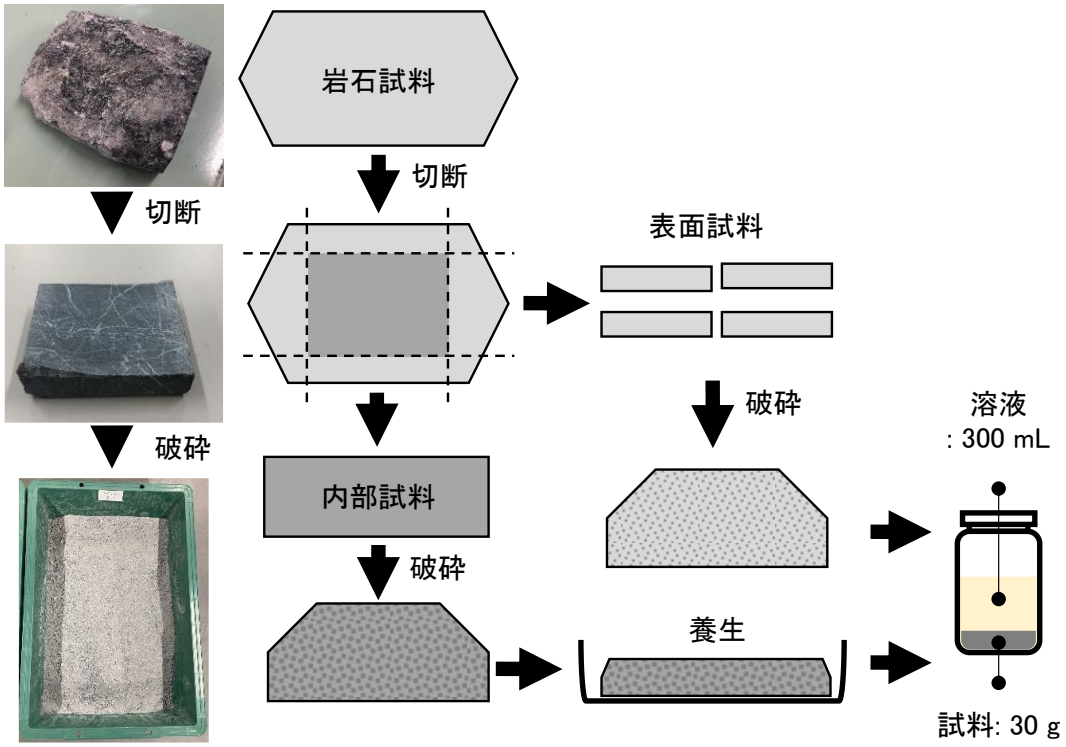


図 3-6　試料処理のイメージ

3.3.2　還元不飽和カラム試験

還元環境下における砒素の長期的な溶出特性を確認するため，濃度の異なるギ酸ナトリウム溶液を用いた不飽和カラム試験を行った。

バッチ試験同様に複数採取した岩石試料の表面を切断して取り除き，内側の岩石試料を岩石破砕機で破砕した。さらに，カラム内の透水性の不均一性を抑えるため，目開き 2.0 mm のふるいで細粒分を除去し，さらに最大粒径をカラム内形の 5 分の 1 となるように目開き 10mm のふるいで分級して試験検体を作成した。この試験検体を**図 3-7** のような直径 50 mm，高さ 500 mm のポリ塩化ビニル製のカラムに高さ 300 mm まで充填した。各カラム検体の乾燥密度と間隙率を**表 3-4** に示す。内径が 0.19 mm のプラスチックニードルを 9 本付けた散水装置から還元剤溶液を 180 mL/時間の速度で散水した。散水する還元剤溶液は純水器（栗田工業製　クリボンバーKB）にて不純物を取り除いた純水に，**表 3-3** に示す所定の濃度となるようギ酸ナトリウムを溶かして作成した。試験装置からの浸出水の ORP を測定し，定期的に採水してバッチ試験と同様の方法で砒素，鉄，硫酸イオン濃度を測定した。

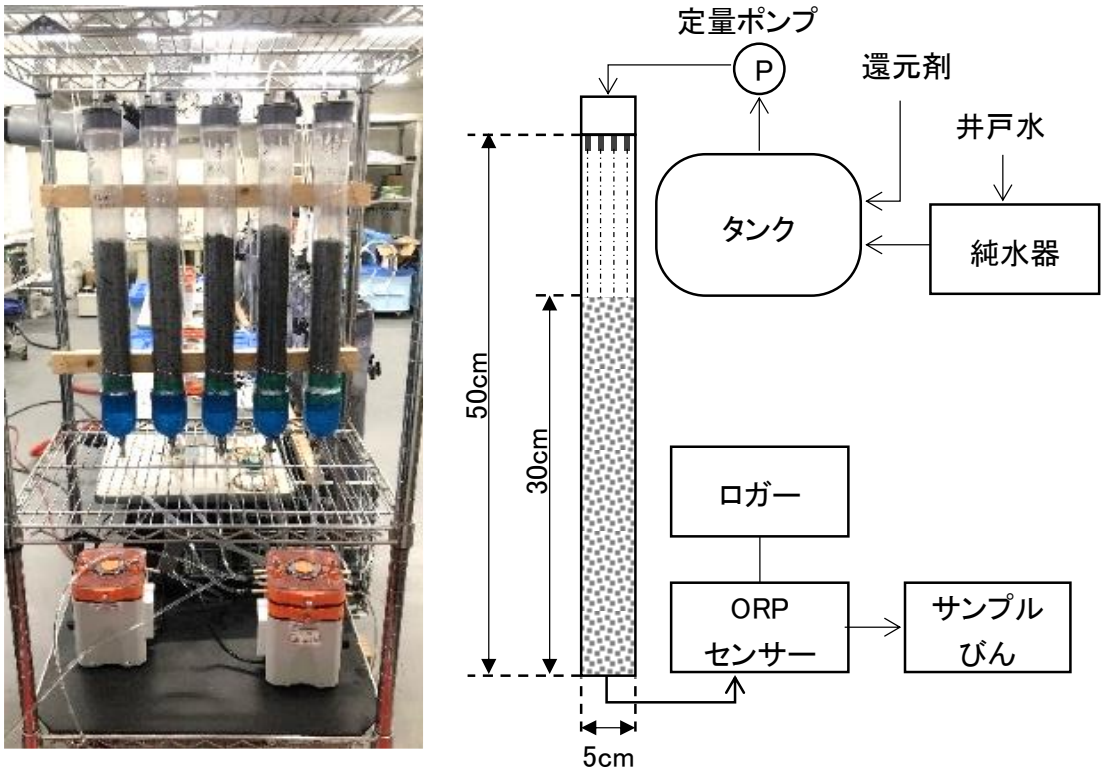


図 3-7　不飽和カラム試験装置

表 3-4　カラム試験検体の乾燥密度と間隙率

試料名	乾燥密度(g/cm^3)	間隙率(%)
C-Non	1.69	38.25
C-Sf-0.005	1.80	34.32
C-Sf-0.05	1.88	31.43
C-Sf-1.0	1.76	35.73

3.3.3　還元シリアルバッチ試験

カラム試験で長期的な溶出特性を確認しようとした場合，試験期間が長くなる。そこで，還元剤を用いたシリアルバッチ試験を行い試験方法としての有用性を評価した。

カラム試験同様，任意の岩石試料の表面を取り除いた試料を破砕し，さらに粒径 1 mm～2 mm に分級し，試験検体とした。試験検体をポリ瓶に 30 g と**表 3-3** に示す濃度の還元剤溶液 300 mL を入れ，3 時間 200 rpm/分の速度で振とうする。次に，孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターを使ってポリ瓶内の固体液体全量をろ過し，ろ液を分析検体としてバッチ試験と同様の方法で砒素濃度の測定を行った。さらに，フィルター上に残留した岩石試料を再度ポリ瓶にフィルターと一緒に入れ，還元剤溶液を加えて振とうした。振とう後，ポリ瓶内のフィルターを取り除き，再度ろ過を行った。この手順を 18 回繰り返し行った。

3.3.4　酸素濃度影響評価試験の方法

盛土内の酸素濃度は深度により異なり，GL-2.0 m では約 10～15 %，GL-10.0 m では約 10～20 %であった。大気の酸素濃度（約 20 %）と比較して，低い酸素濃度では磁硫鉄鉱の酸化速度は遅くなると考えられる。そこで，異なる酸素濃度の密閉容器内で岩石試料を養生し，所定の日数経過時点で試料を分取し，溶出試験を行った。

図 3-8 に試験のイメージを示す。密閉容器（サンプラテック製 : ガス乾燥チューブ No.2）に 1 回分の分析で使用する分量の岩石試料を入れて，試験ケースごとに容器をシリコンチューブで接続した。このとき送るガスに磁硫鉄鉱の酸化分解に必要な水分を含ませるため，容器間にガス洗浄瓶を設置した。

岩石試料は，3.3.1 に示す手順と同様に，岩石表面を除去した時の内側部分を破砕した。その後，目開き 0.8mm と 2.0mm のふるいで分級し，粒径 0.8mm~2.0m と粒径 0.8mm 以下の試料を 1 対 1 の割合で混同して試験検体を作成した。注入するガスは酸素と窒素の混合ガス（以下，酸素ガス）を使用し，その濃度は拡散防止対策の規模や形状，埋立て材料により，対策後の掘削岩が受ける酸素濃度が異なると予想されることから，0，5，10，20%で調整した。酸素ガスの注入は 0.5 mL/min の速度で，1 日 6 回各 10 分間行うようにタイマーと電磁弁を使って調整した。なお，通気していない間には，20%の試験ケース以外で酸素濃度が上昇した。各ケースの最大酸素濃度は酸素濃度 10%のケースで 11.7%，5%のケースで 7.2%，

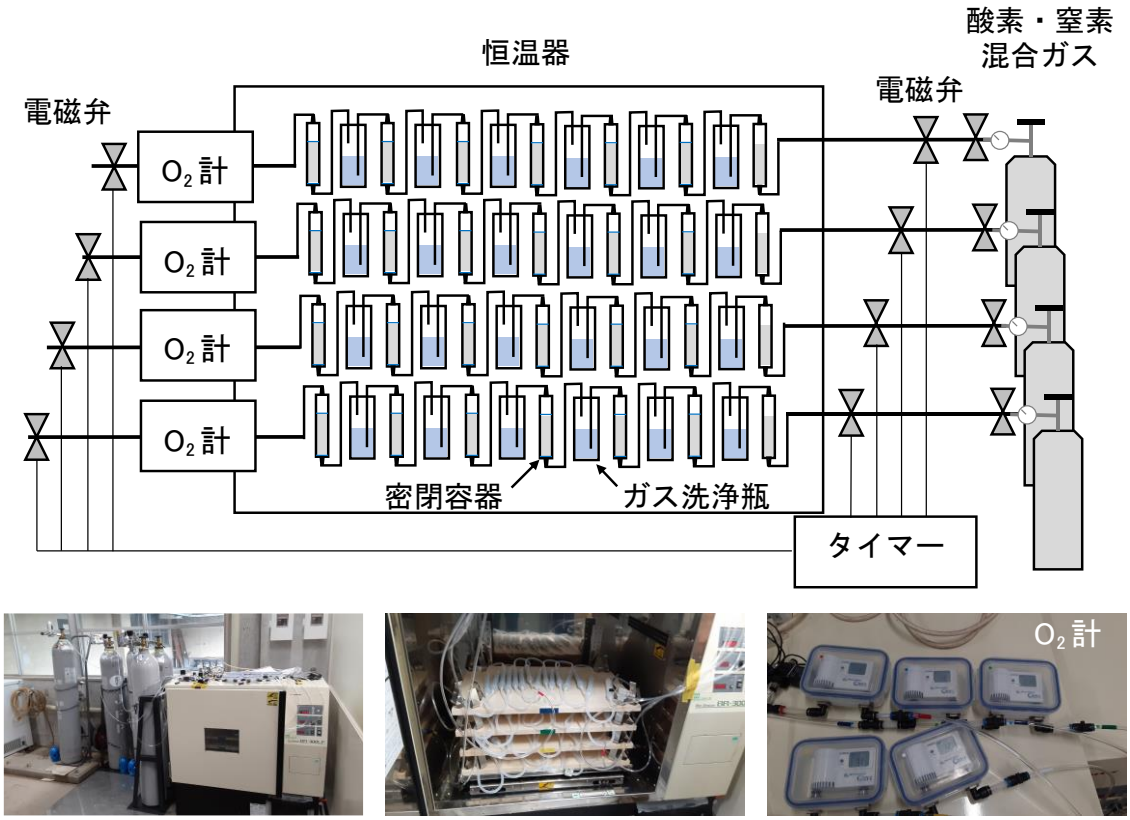


図 3-8　酸素濃度影響評価試験

0%のケースで 3.0%であった。分析は破砕直後，10 日後，16 日後，28 日後，38 日後，50 日後，65 日後，78 日後の計 8 回行った。分取した試料 20g をポリ瓶に入れ，精製水を 200 mL 添加し，200 rpm で 1 時間振とうした。振とう後，2,200G で 10 分間遠心分離した。上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し，抽出液を得た。抽出液の pH と ORP を測定し，さらに液中の砒素濃度を ICP-MS 法，鉄濃度および硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ法で測定した。

3.3.5　酸化還元バッチ試験

硫化鉱物に砒素が内包されている場合，その酸化分解の度合によって溶出量が変化すると考えられる。この酸化分解の度合と溶出量の関係を確認するために，3.3.1 のように岩石試料を大気曝露し，その期間による溶出量の変化を確認する実験を行ってきた。そのため，鉱物の酸化と砒素の溶出特性との関係を確認するためには，長期の試験期間を要してきた。そこで，鉱物の酸化を濃度の異なる酸化剤（過酸化水素水）で進行させ，その後濃度の異なる還元剤（ギ酸ナトリウム）を用いた溶出試験を行うことで，対象となる岩石周辺の酸化・還元環境変化がもたらす砒素溶出特性に与える影響について評価できないか検討した。

岩石試料を任意に複数採取し，表面を切断して取り除く。内側の岩石試料を岩石破砕機で破砕し，目開き 0.8mm と 2.0 mm のふるいで分級し，粒径 0.8～2.0 mm の試験検体を作成した。試験検体をポリ瓶に 20 g と**表 3-5** に示す濃度の過酸化水素水を 10mL 入れ，反応が終息するまで室温 20℃で静置した。次に，**表 3-5** に示す濃度のギ酸ナトリウム溶液を 190mL 添加し，振とう機で 1 時間振とうした。その後，溶液の pH と ORP を測定し，さらに，上澄み液を取り，2,200 G で 10 分間遠心分離を行い，孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。ろ液に対してバッチ試験と同じ方法で砒素濃度，硫酸イオン濃度，鉄濃度の測定を行った。

表 3-5　試験条件

No.	酸化剤濃度（%）	還元剤濃度（mol/L）	No.	酸化剤濃度（%）	還元剤濃度（mol/L）	No.	酸化剤濃度（%）	還元剤濃度（mol/L）
1	0	0.0	9	7	0.1	17	28	0.5
2	1.75	0.0	10	14	0.1	18	35	0.5
3	3.5	0.0	11	0	0.5	19	0	1.0
4	7	0.0	12	0.62	0.5	20	1.75	1.0
5	14	0.0	13	1.75	0.5	21	3.5	1.0
6	0	0.1	14	3.5	0.5	22	7	1.0
7	1.75	0.1	15	7	0.5	23	14	1.0
8	3.5	0.1	16	14	0.5	-	-	-

3.4　結果と考察

3.4.1　還元バッチ試験

還元剤を用いたバッチ溶出試験における各測定結果と Eh の関係を**図 3-9～図 3-11** に，各測定結果と養生期間の関係を**図 3-12～図 3-15** に示す。ギ酸ナトリウム溶液および精製水を溶媒とした試験の鉄溶出量は，全ての検体で定量下限値未満であった。また，アスコルビン酸ナトリウム溶液を溶媒とした試験の硫酸イオン溶出量は，検出されたピークが他物質と重なり表面試料以外は定量できなかった。

砒素の溶出量と酸化還元電位の間には，いずれの曝露期間の試料でも負の相関が認められた。Eh が 200 mV 以上の環境下では，表面試料の溶出量（平均 0.008 mg/L）より 120 日間曝露試料の砒素溶出量（平均 0.01 mg/L）の方が高い結果となった。一方で， Eh が 0 mV 付近では表面試料の砒素溶出量（0.03～0.05 mg/L）の方が 120 日間 曝露試料（0.025～0.035 mg/L）よりも高い結果となった。この原因として，硫化鉄鉱が酸化分解して生じる水酸化鉄が，さらなる酸化によって結晶度をまして酸化環境では溶出されにくくなったためと考えられる。また，表面試料以外を比較すると，いずれの Eh の領域でも曝露期間が長い方が砒素溶出量は高い結果となった（**図 3-9**）。また，いずれの還元剤条件でも曝露期間が長いほど砒素溶出量が多くなっていることが明らかであり，特に還元力の強い B-sa-0.2 で最も曝露期間による砒素溶出量の増加が顕著であった（**図 3-12**）。大気曝露による堆積岩からの砒素溶出濃度に関する既往研究 [3-14] では，14 日以上の大気曝露で砒素溶出濃度が減少することが示されている。これは，硫化鉱物である黄鉄鉱（FeS_2）の酸化分解由来の鉄イオンが水酸化鉄となって沈殿し，砒素が収着する。さらに，黄鉄鉱の酸化分解による pH の低下が水酸化鉄への砒素収着を促進したことが原因と報告されている。また，pH は砒素を収着する水酸化鉄等表面（収着サイト）の電荷バランスに影響を与え，ゼロ電荷点より高い pH では負電荷が増加し，オキソアニオンとして存在する砒素は収着力が弱くなることが知られている [3-15]。本研究において，還元剤を添加していない試験系やギ酸ナトリウムを少量添加した試験系において，長期間の大気曝露で砒素溶出濃度が増加傾向にあったのは，掘削岩中の磁硫鉄鉱の酸化分解により発生する H^+を消費する方解石が含まれ，掘削岩の pH が高かったことが原因と推察した。一方で，検液の pH が中性付近となったアスコルビン酸ナトリウムを添加した試験系では，上述の水酸化鉄等表面の電荷バランスを考えると，pH の高いギ酸ナトリウムの試験系に比べ収着量が多くなり，溶出量が多くなると考えられる。しかし，アスコルビン酸ナトリウムの試験系の方が溶出量は多くなっており，pH よりも Eh による影響の方が大きいためと考えられる。なお，不飽和カラム試験やシリアルバッチ試験では pH による影響とアスコルビン酸ナトリウムの光による変質の影響を考慮し，ギ酸ナトリウムのみで行った。この結果から，トンネル掘削で発生した掘削岩が長期間大気曝露を被った後に埋め立てられ還元環境下に置かれることで，砒素の溶出量は掘削直後に埋め立てられたものよりも多くなる可能性があると考えられる。なお，**図 3-15** のとおり全ての試験系においても曝露期間による pH の変化は認められなかった。本研究の対象盛土では浸出水の Eh

は 250 mV 程度であり，120 日曝露試料で同程度の Eh（256 mV）を示した B-sf-0.2 で砒素溶出量が 0.013 mg/L であることから，同程度の大気曝露を被った掘削岩では，環境基準（0.01 mg/L）を超過する可能性がある。

鉄の溶出量は酸化還元電位が 100 mV 付近を下回ると溶出量が増えていることが分かる（**図 3-10**）。また，**図 3-13** を見ると，大気曝露期間が長い程，鉄の溶出量が減少しており，この溶出量の減少は溶媒種類の違いによる差は認められなかった。一方で，最も酸化が進行していると考えられる表面試料で，鉄の溶出量が最も高い結果となった。この結果から，さらに酸化が進行することで溶出量が増加する，あるいは表面試料では過去に酸化以外の何らかの影響を受けていたと考えられる。なお，アスコルビン酸ナトリウムを添加した 3 つの試験系ではいずれも，pH は 7～8 の間で推移しており，磁硫鉄鉱の酸化分解に伴う酸性化の影響は受けていないと考えられる。

表面試料では酸化還元電位が低い方が硫酸イオン溶出量が多くなる傾向にあった（**図 3-11**：Eh 368mV で 84mg/L，Eh -9mV で 130mg/L）。一方で，その他の試験では溶出量が小さく有意な差は認められなかった。また，大気曝露期間が長いほど硫酸イオン溶出量が大きくなる傾向が確認でき（**図 3-14**），最も酸化が進んでいると考えられる表面試料では破砕直後の 200 倍程度の溶出量となった。一方で，硫酸イオン濃度の増加に伴う pH の低下は認められなかった（**図 3-15**）。これは，岩石試料中に方解石が多く含まれるためと考えられる。

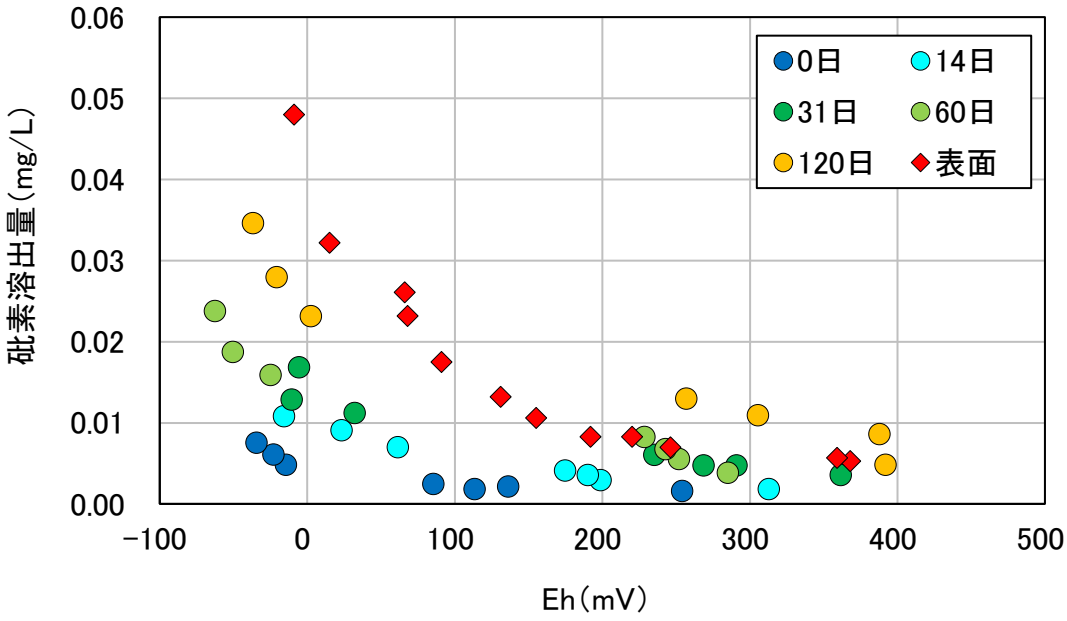


図 3-9　バッチ溶出試験における砒素の溶出量と Eh

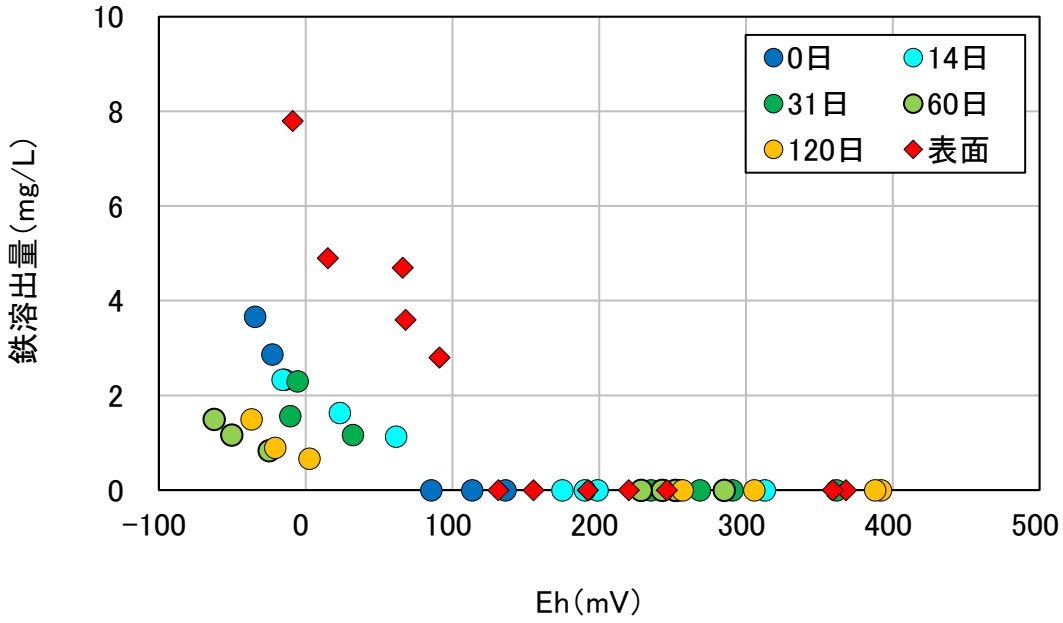


図 3-10　バッチ溶出試験における鉄の溶出量と Eh

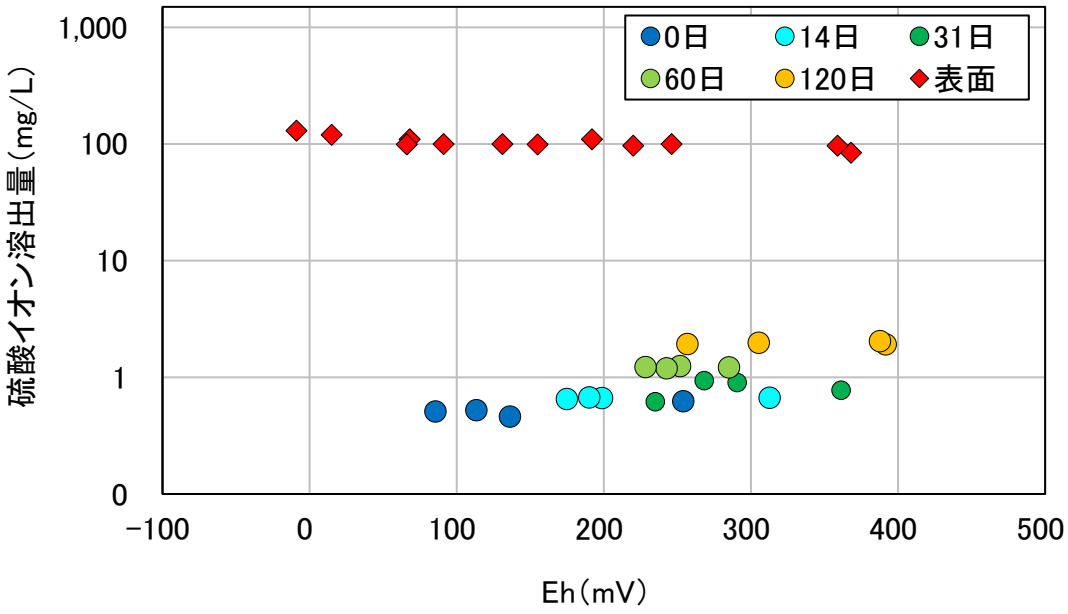


図 3-11　バッチ溶出試験における硫酸イオンの溶出量と Eh

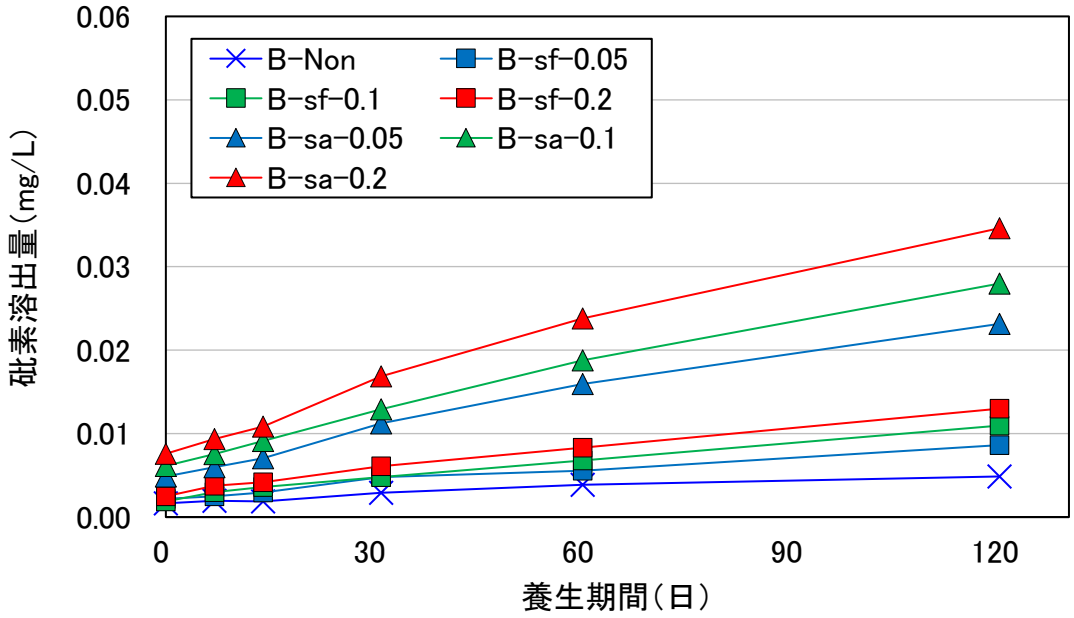


図 3-12　バッチ溶出試験における砒素の溶出量と養生期間

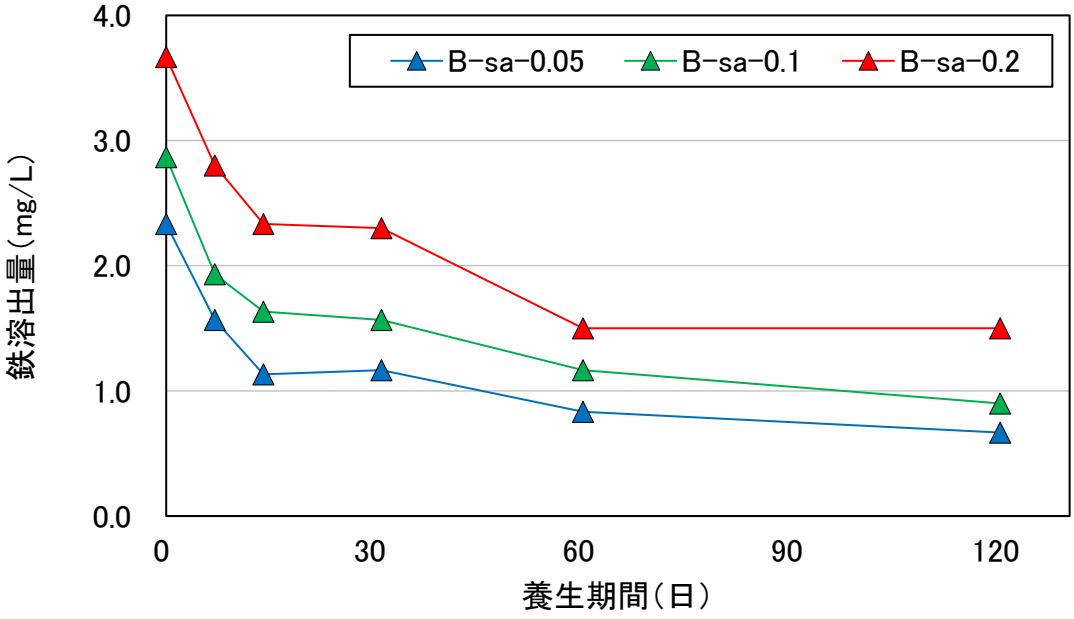


図 3-13　バッチ溶出試験における鉄の溶出量と養生期間

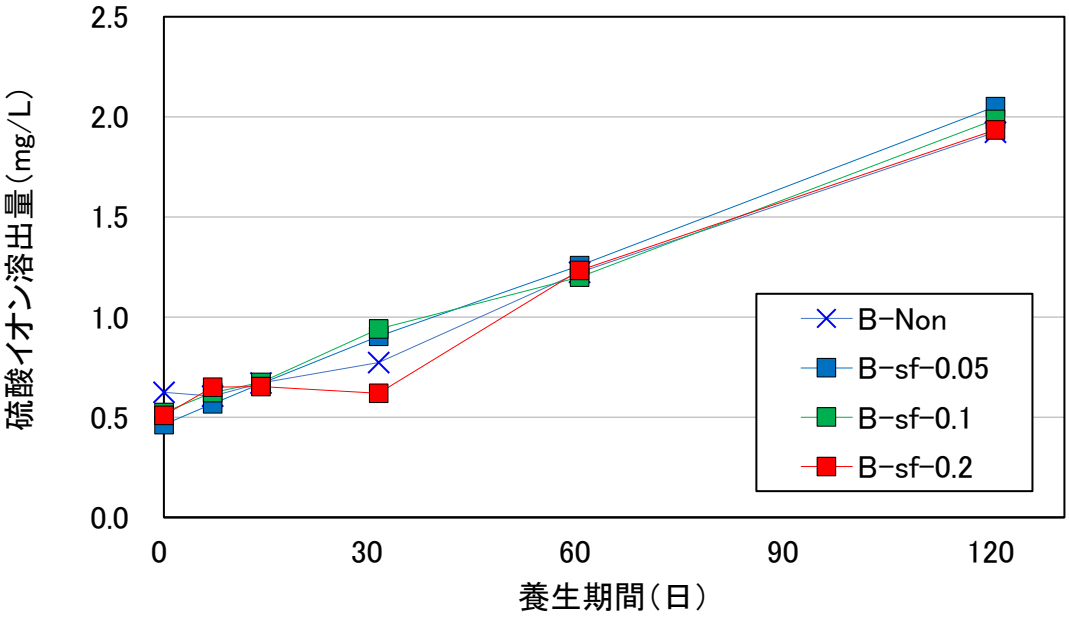


図 3-14　バッチ溶出試験における硫酸イオン溶出量と養生期間

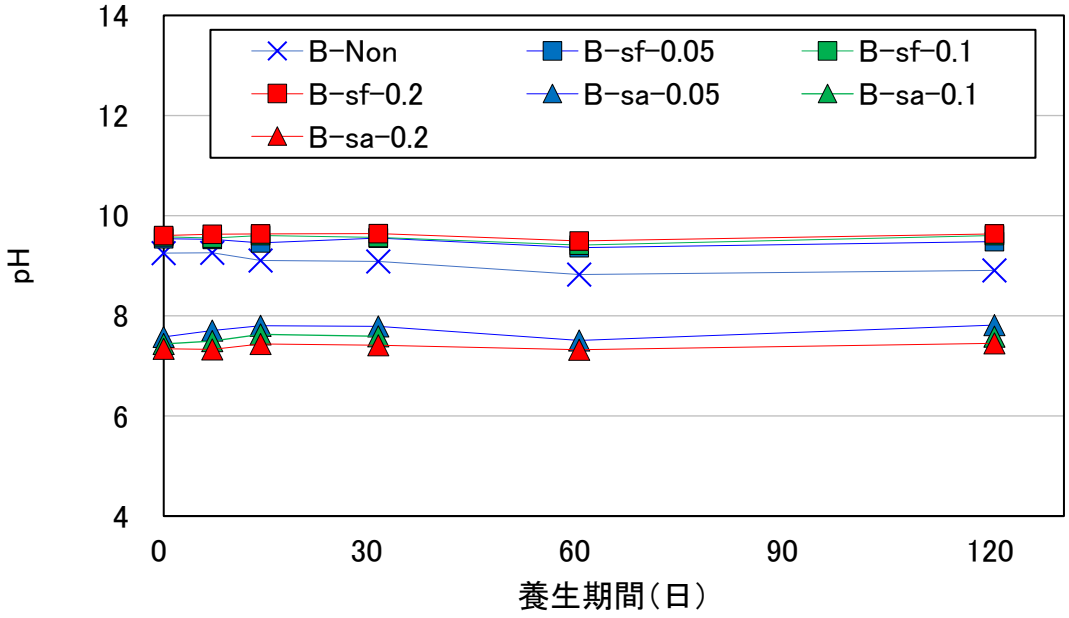


図 3-15　バッチ溶出試験における pH と養生期間

3.4.2　還元不飽和カラム試験

浸出水の分析結果とカラム内試料と通水した溶媒の液固比との関係を**図 3-16～図 3-19** に，浸出水の分析結果と酸化還元電位との関係を**図 3-20～図 3-21** に示す。

浸出水の Eh は，ギ酸ナトリウム添加量が多い程低い傾向が認められるが，sf-0.05 と sf-0.005 では大きな差は認められなかった。また，液固比と Eh の間には傾向は認められず，増減はするものの概ね初期の測定値前後で推移している（**図 3-16**）。pH も同様で概ね pH9～10 の間で推移しており，還元剤添加量との間にも傾向は求められなかった（**図 3-17**）。浸出水の砒素濃度はいずれの溶媒を使用した試験でも通水開始から低下した（**図 3-18**）。また，バッチ試験同様に不飽和カラム試験でも酸化還元電位が低い方が，浸出水の砒素濃度が高い傾向であった（**図 3-20**）。また，硫酸イオン濃度も砒素同様に通水開始直後から濃度が低下しており（**図 3-19**），砒素同様に酸化還元電位が低い方が濃度は高い傾向を示した（**図 3-21**）。

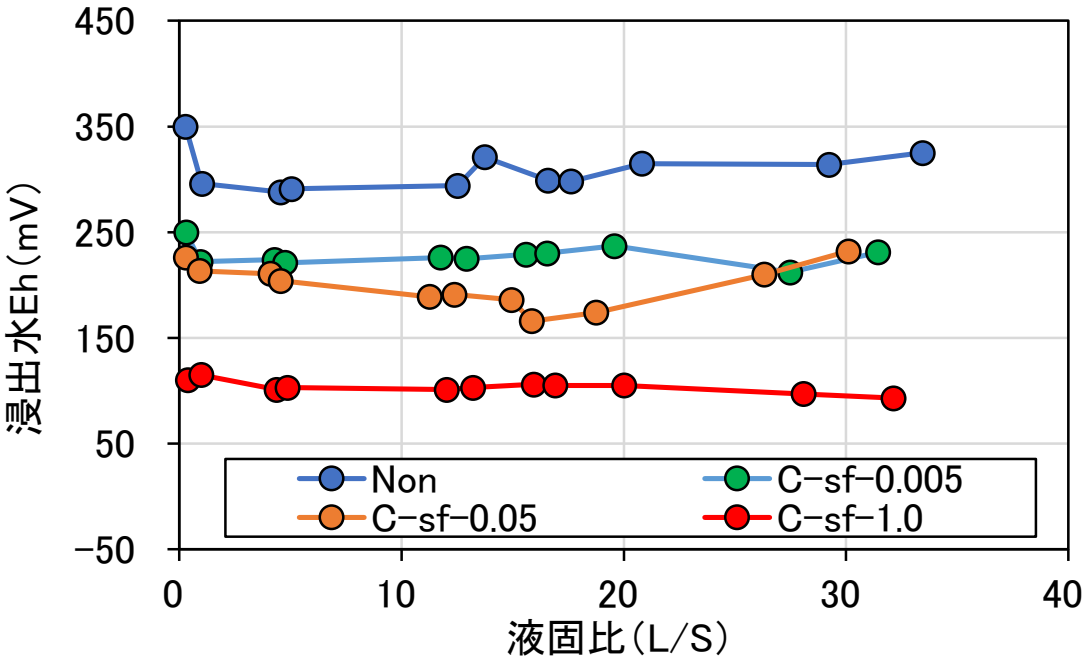


図 3-16　浸出水の Eh とカラム内試料と通水した溶媒の液固比との関係

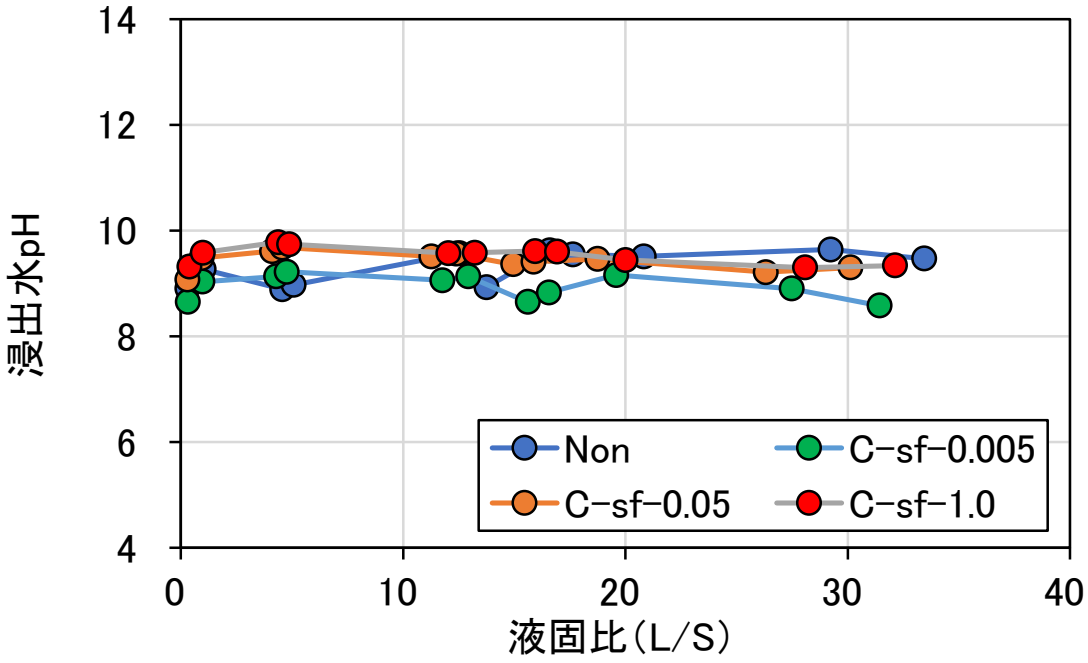


図 3-17　浸出水の pH とカラム内試料と通水した溶媒の液固比との関係

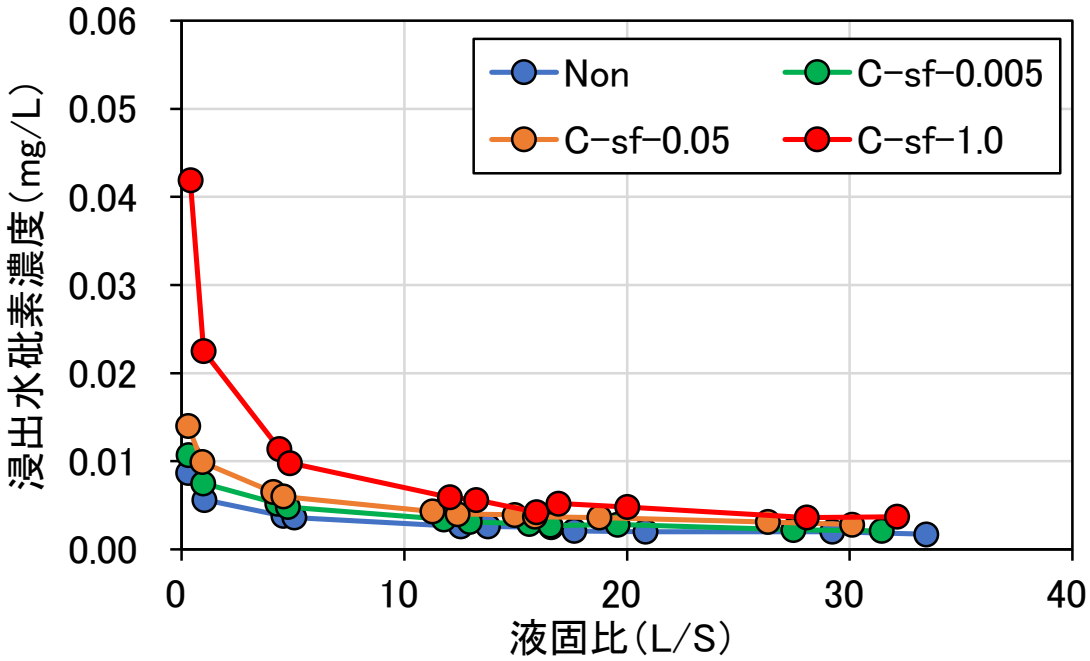


図 3-18　浸出水の砒素濃度とカラム内試料と通水した溶媒の液固比との関係

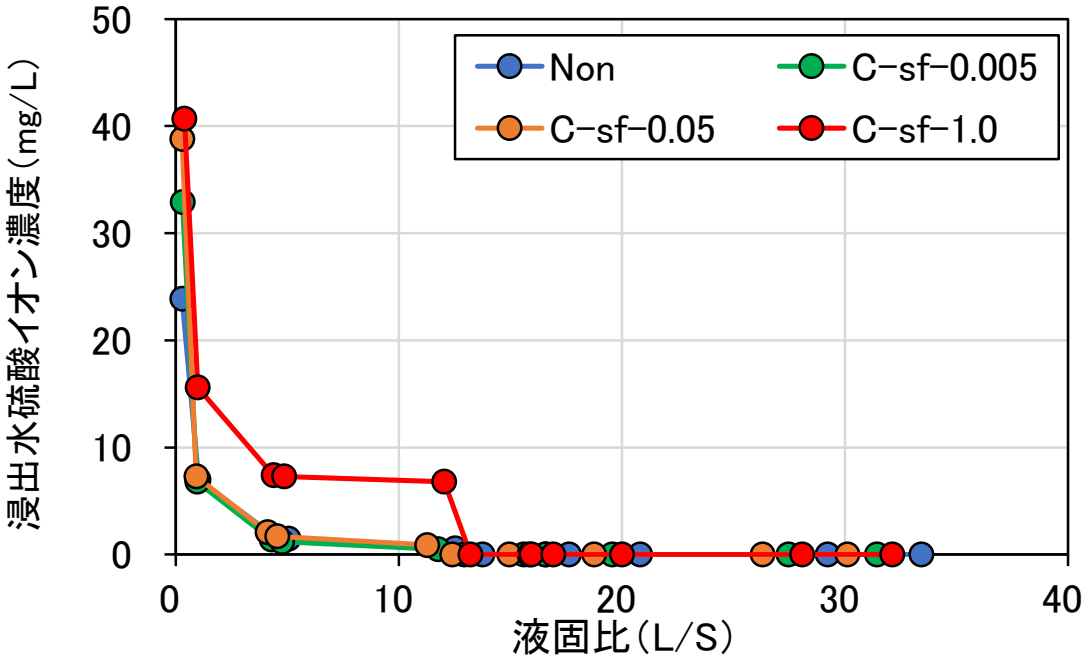


図 3-19　浸出水の硫酸イオン濃度とカラム内試料と通水した溶媒の液固比との関係

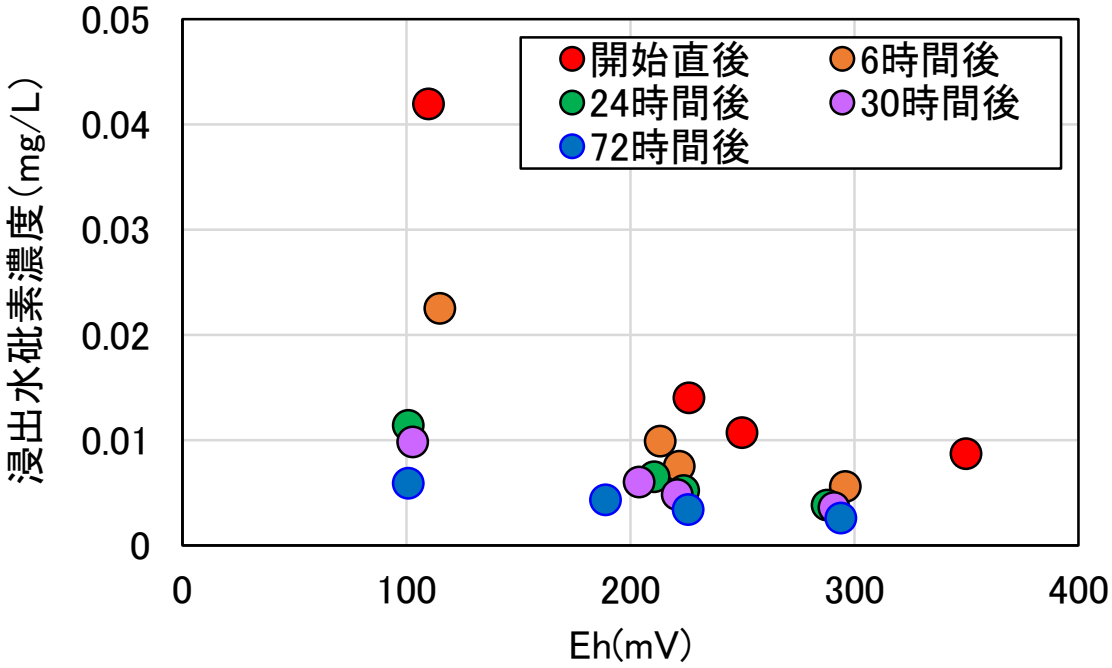


図 3-20　浸出水の砒素濃度と酸化還元電位との関係

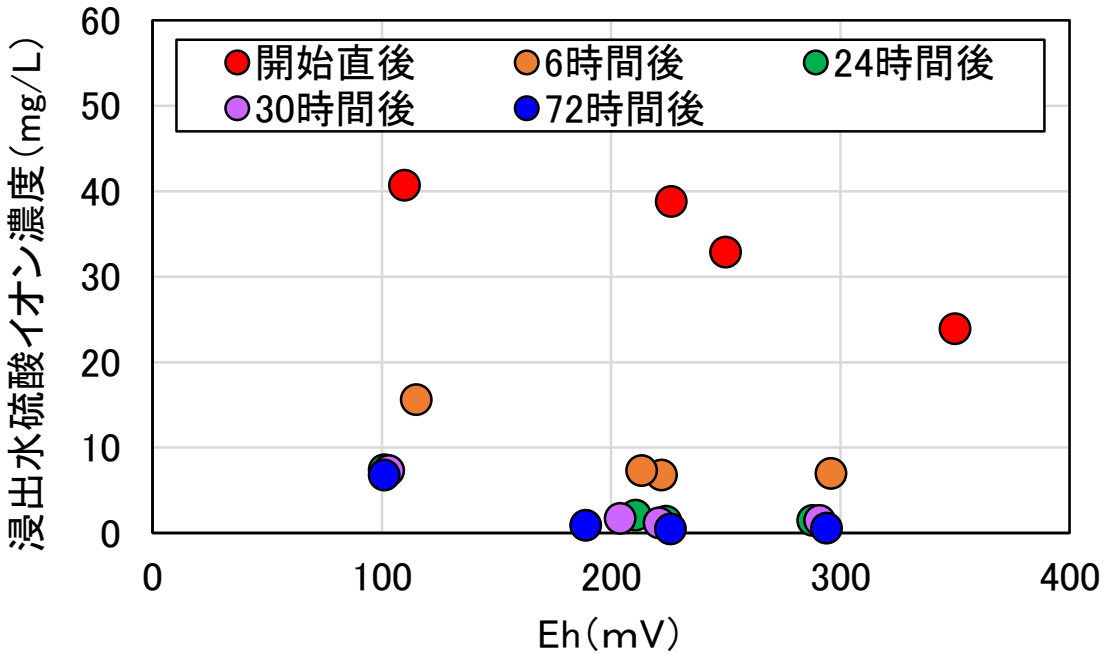


図 3-21　浸出水の硫酸イオン濃度と酸化還元電位との関係

3.4.3　還元シリアルバッチ試験

還元シリアルバッチ試験の結果を**図 3-22～図 3-24** に示す。砒素溶出量（**図 3-22**）は，ギ酸ナトリウム濃度が高く Eh が低い検体の方が砒素溶出量は多い傾向であった。また，いずれの還元剤濃度の試験でも 1 回目（液固比 10）が最も高く，2 回目（液固比 20）以降減少する傾向であり，8 回目（液固比 80）以降は横ばいとなった。カラム試験では液固比 10 付近で浸出水砒素濃度が横ばいになる傾向であり，シリアルバッチ試験の方が溶出する期間が長い結果となっている。これは，シリアルバッチ試験では岩石試料が全て水と接触するが，カラム試験では不飽和条件であり，水と接触しない岩石粒子が存在するためと考える。

Eh（**図 3-23**）は，1 回目（液固比 10）から 3 回目（液固比 30）まで低下し，以降 14 回目まで全ての検体で安定している。15 回目（液固比 150）で最もギ酸ナトリウム濃度の高い SB-sf-1.0 で，大きく Eh が低下し，16 回目（液固比 160）では SB-sf-0.5 で大きく低下し，SB-sf-0.05 と SB-sf-0.005 でも低下傾向を確認した。これは，岩石試料に含まれる酸化力を持つ成分が還元剤との反応により減少したためと考えられる。

pH（**図 3-24**）は，SB-sf-0.5 の 11 回目（液固比 110）で低い値を示すものの，その他全ての試験系で 12 回目（液固比 120）まで pH9.0 前後で安定している。一方で，13 回目（液固比 130）以降は pH7.3～9.2 の間で変動しており，ギ酸ナトリウム添加量との間に関係性は認められない。この原因については不明であり，15 回目（液固比 150）以降の Eh の低下の要因と含めて今後検討していきたいと考えている。なお，砒素の溶出量が横ばいとなる 8 回目（液固比 80）まで pH は安定していることから，pH が各試験系での砒素溶出量の差に与える影響は小さいと考えられる。

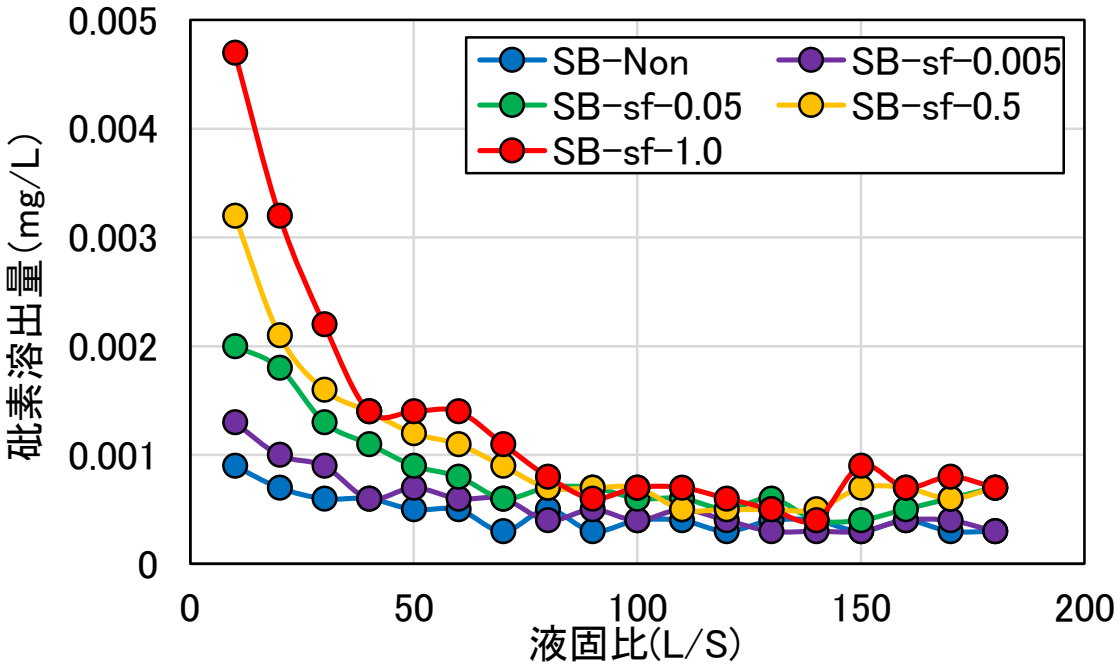


図 3-22　シリアルバッチ試験の砒素溶出量測定結果

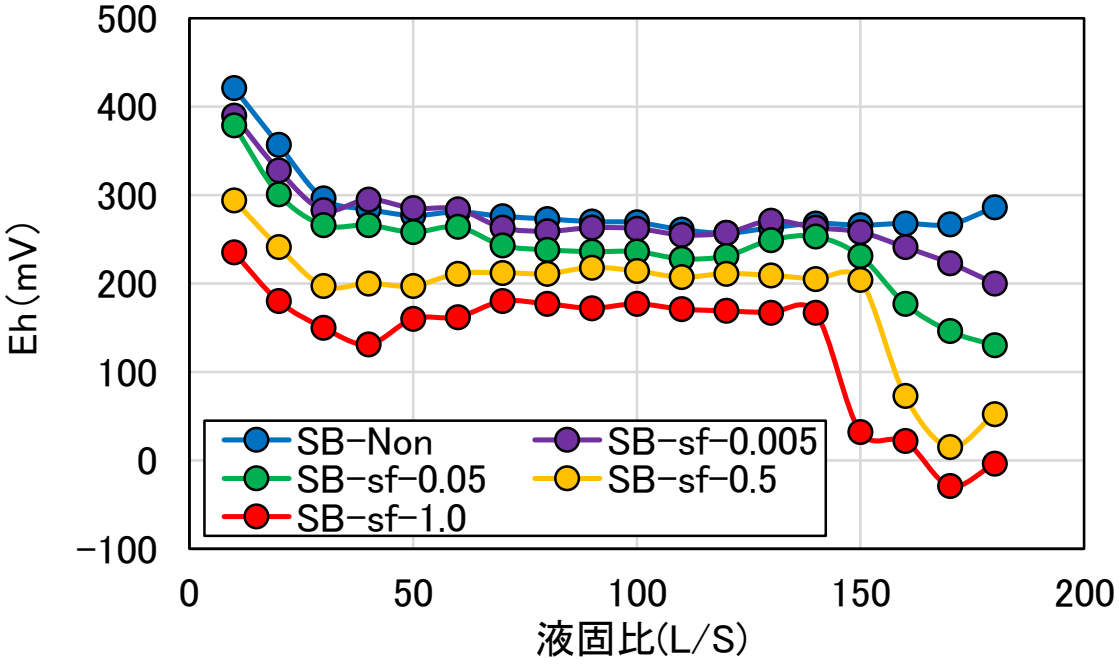


図 3-23　シリアルバッチ試験の Eh 測定結果

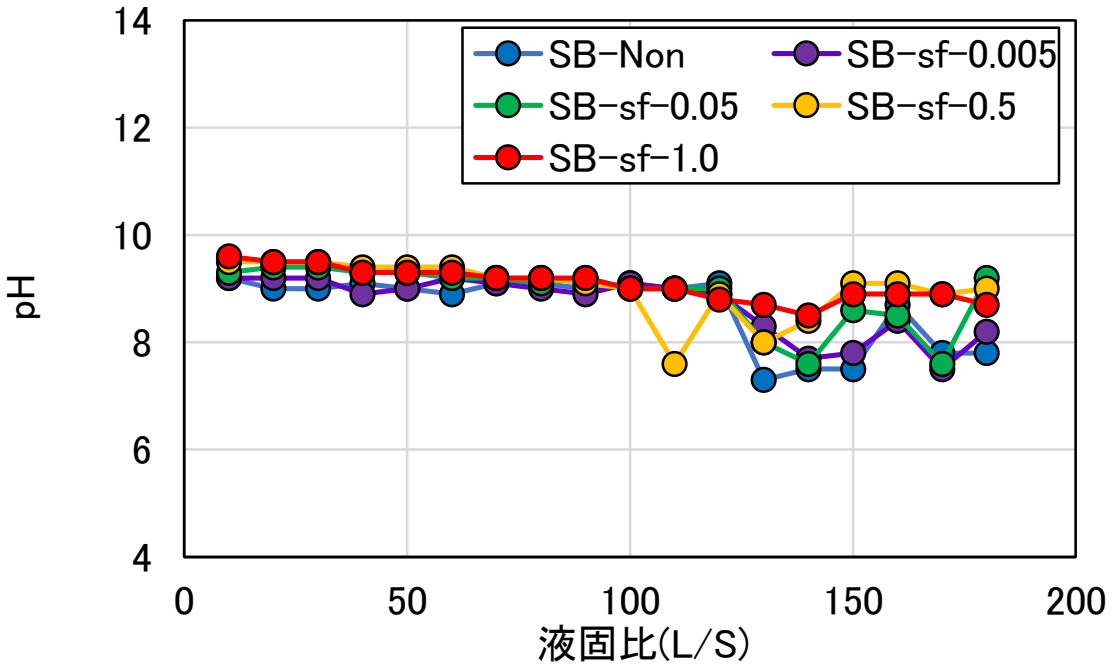


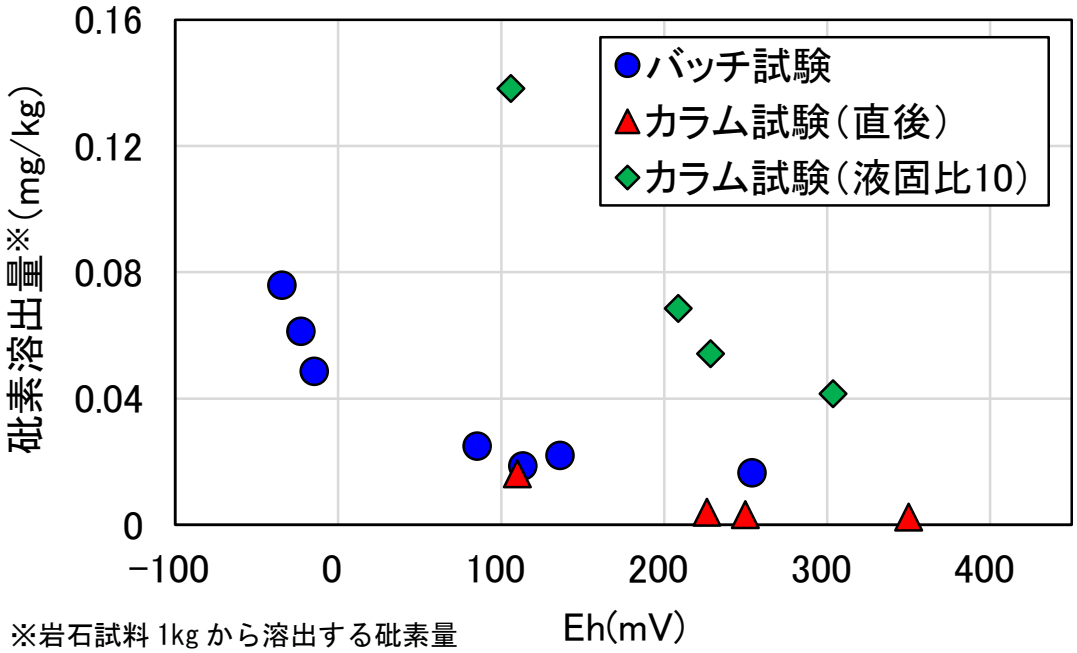
図 3-24　シリアルバッチ試験の pH 測定結果

3.4.4　各種溶出試験結果の比較

図 3-25 にバッチ試験の養生 0 日目の岩石試料 1 kg 当たりの砒素溶出量およびカラム試験の浸出水発生直後の砒素溶出量，液固比 10 までの累積砒素溶出量と Eh の関係を示す。また，図 3-26 にカラム試験とシリアルバッチ試験の掘削岩試料 1 kg あたりの累積砒素溶出量の変化を示す。

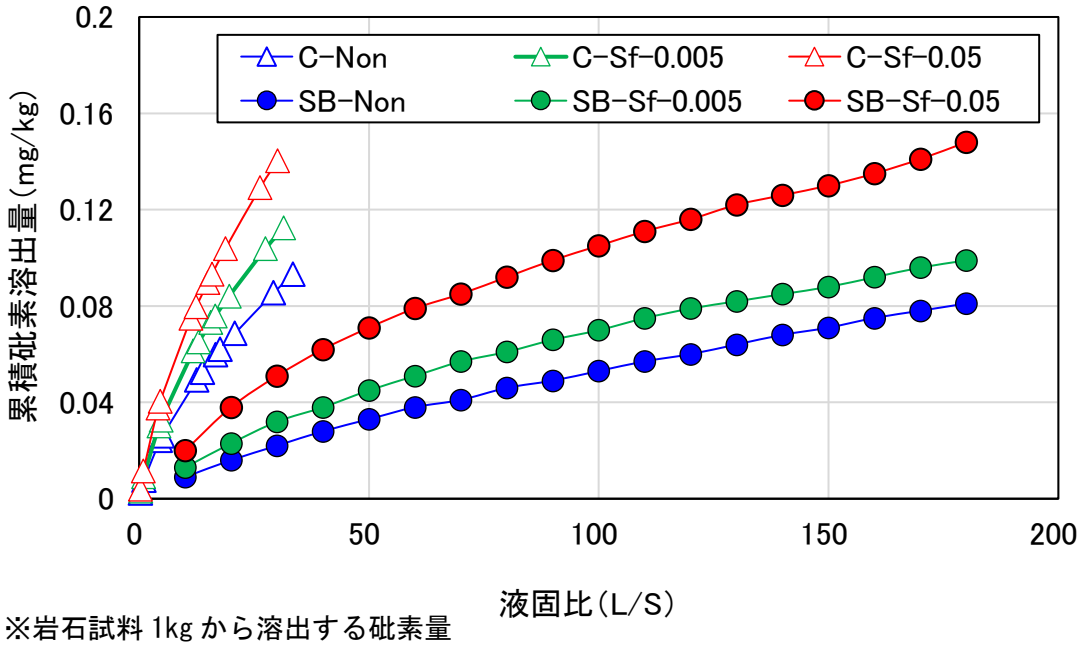
バッチ試験とカラム試験のいずれも Eh が低いほど砒素の溶出量が増加する傾向であった。一方で，同程度の Eh におけるカラム試験の液固比 10 での累積砒素溶出量はバッチ試験に比べて高い砒素溶出量であり，カラム試験の浸出水発生直後とバッチ試験で同程度の砒素溶出量であった（図 3-25）。この傾向は，図 3-26 のカラム試験とシリアルバッチ試験の結果でも認められた。同じ還元剤添加量で同程度の累積液固比での累積砒素溶出量はカラム試験の方が 2.4～4.3 倍程度多く，還元剤量が少ない方が差は大きい結果であった。これは，バッチ試験では掘削岩試料と接触する溶液の砒素濃度が上昇し，平衡状態に近づくため，振とう中に一定濃度まで上昇した段階で溶出しにくくなる。一方で，カラム試験では常に溶液が供給されるため，一定溶液量に溶出することができる砒素量が多いことが要因の一つとして考えられる。また，液固比 10 になるまでに要した時間を比較すると，シリアルバッチ試験は 1 時間，カラム試験は 388 時間であった。ある液固比に達するまでの時間の違い，つまり固液接触時間の違いも同液固比で異なる累積砒素溶出量を示した原因と考える。シリアルバッチ試験とカラム試験は，還元剤濃度の調整により近い Eh を示し，還元剤無添加での結果と同様に累積砒素溶出量はシリアルバッチ試験よりもカラム試験で多かった。このことから，実現象に近いカラム試験での砒素溶出挙動をシリアルバッチ試験で再現する

のは困難であり，過小評価となる可能性がある。しかしながら，シリアルバッチ試験の振とう時間や液固比等，試験条件を変えることでカラム試験結果との乖離を解消する余地はあると考えられる。



※岩石試料 1kg から溶出する砒素量

図 3-25　バッチ試験とカラム試験の比較



※岩石試料 1kg から溶出する砒素量

図 3-26　カラム試験とシリアルバッチ試験の比較

3.4.5　酸素濃度影響評価試験

酸素濃度影響評価試験における硫酸イオン溶出量（**図 3-27**）は，いずれの酸素濃度条件下でも経過日数に伴い増加傾向であった。これは，岩石試料に含まれる磁硫鉄鉱の酸化分解に伴い，硫酸イオンが発生したためと考えられる。酸素濃度が高い条件ほど，硫酸イオン溶出量が多く，78 日経過時点の硫酸イオン溶出量は，酸素濃度 20％，10％，5％，0％でそれぞれ 3.33mg/L，3.07mg/L，2.80mg/L，2.10mg/L であった。このことから，酸素濃度条件が高いほど，磁硫鉄鉱の酸化分解速度が速いと考えられる。掘削岩中の硫化鉱物の酸化分解速度を測定するのは困難であり，硫化鉱物単体に対して酸化分解速度に与える影響が報告されている。例えば，硫化鉱物中の砒素含有量が多いほどその硫化鉱物の酸化分解速度が速くなり，フミン酸が硫化鉱物の酸化分解を抑制することが報告されている[3-16),3-17)]。本研究より，掘削岩周辺の酸素濃度が磁硫鉄鉱の酸化分解速度に影響を与えたことが示唆された。また，一般的には磁硫鉄鉱のような硫化鉱物の酸化分解により，H+が発生し，pH が低下することが知られているが[3-18)]，本研究の pH の経時変化は約 9.0 前後を推移し，ほとんど変化がなかった（**図 3-28**）。これは，岩石試料中に含まれる炭酸塩鉱物による pH 緩衝作用が原因と推察する。また，酸素濃度 20％で 18 日目に硫酸イオン量が減少した原因は不明である。

鉄溶出量（**図 3-29**）は，砒素溶出量と一部同様の挙動を示し，経過日数に伴い鉄溶出量は一度上昇し，ピークに達し，その後減少する傾向であった。経過日数 0 日目ではほとんど鉄は検出されなかったが，酸素濃度 20％，10％では，16 日目，酸素濃度 5％では 28 日目で鉄溶出量はピークを示し，それぞれ，0.059 mg/L，0.031 mg/L，0.024 mg/L であった。ピーク後の鉄溶出量の低下後，38 日目以降は約 0.01 mg/L を示し，ほとんど変化がなかった。経過時間に伴う鉄溶出量が増加は，磁硫鉄鉱の酸化分解により生じた二価鉄イオンが起因していると考えられる。また，ピーク後の鉄溶出量の減少は，更なる酸化により二価鉄イオンが水酸化鉄として沈殿し，酸化分解により生じる二価鉄イオン量より沈殿量が多くなるためと推察する。酸素濃度が高い条件ほど，ピーク時の鉄溶出量が高く，ピークに達する日数が早い傾向にあるのは，磁硫鉄鉱の酸化分解速度の違いが原因と考えられる。

砒素溶出量（**図 3-30**）は酸素濃度 20％では 10 日目，16 日目と上昇し，砒素溶出量 0.012 mg/L を示し，28 日目から減少傾向となった。さらに，38 日目からわずかに上昇した。酸素濃度 10 ％では，16 日目，28 日目で上昇し，砒素溶出量 0.008 mg/L を示し，38 日目で低下した。酸素濃度 5%では，16 日目まではほとんど溶出量に変化がなく，28 日目で上昇し，砒素溶出量 0.008 mg/L を示し，砒素溶出量 38 日目で低下した。酸素濃度 5％，10％どちらも，酸素濃度 20 ％と同様に，28 日目以降は緩やかに上昇する傾向となった。酸素濃度 0 ％では 38 日目までは大きな溶出量変化は認められず，38 日目以降上昇し，65 日目にピークに達し（砒素溶出量 0.008 mg/L），その後低下した。各酸素濃度ケースにおけるピーク時の経過日数およびその時の砒素溶出量は，酸素濃度が高い条件ほど，ピークに達するまでの時間が早く，砒素溶出量が高い傾向であった。経過時間に伴う砒素溶出量の増加は，上述の磁硫鉄鉱の酸化分解により，磁硫鉄鉱中に含有していた砒素（**図 3-4**）が放出されたためと考えられ

る。そのため，酸素濃度条件が高いケースほど，時間当たりに酸化分解される磁硫鉄鉱量が多くなり，ピーク時の砒素溶出量が高く，ピークに達するまでの日数も早かったと考えられる。ピーク後の砒素溶出量の減少は，酸化反応により形成した水酸化鉄が砒素の収着サイトとして働き，砒素溶出を抑制したためと推察する。酸素濃度 0 %の 38 日目以降の上昇は，他の酸素濃度条件ケースの 16 日目や 18 日目と同様に，磁硫鉄鉱の酸化分解が遅れて生じたものと考えられる。また，ピーク後濃度が減少し，38 日目以降にわずかに砒素溶出量が増加傾向になったのは，酸化反応の進行により水酸化鉄の結晶度が上がったことで，水酸化鉄の比表面積が小さくなり，砒素収着サイトが減少したことで砒素の放出が徐々にされるようになったと考えられる。

以上より，岩石試料周辺酸素濃度は，磁硫鉄鉱の酸化分解速度に影響し，砒素溶出量が異なることが示唆された。これにより，同一の埋立地でも深度によりその間隙中の酸素濃度が異なる場合（**図 2-4**），深度によって砒素の溶出挙動が異なると考えられる。本研究では，酸素濃度条件 5~20 %で，経過日数 38 日以降はほとんど同じ砒素溶出挙動を示した。酸素濃度 20%は経過日数 0～30 日で高い砒素溶出量を示したことから，砒素溶出履歴が異なり，78 日以降の砒素溶出挙動には酸素濃度によって差異が生じる可能性がある。低い酸素濃度では，磁硫鉄鉱の酸化分解に時間を要すると考えると，長期的な砒素溶出が懸念される。そのため，埋立地の酸素濃度に留意する必要があると考える。

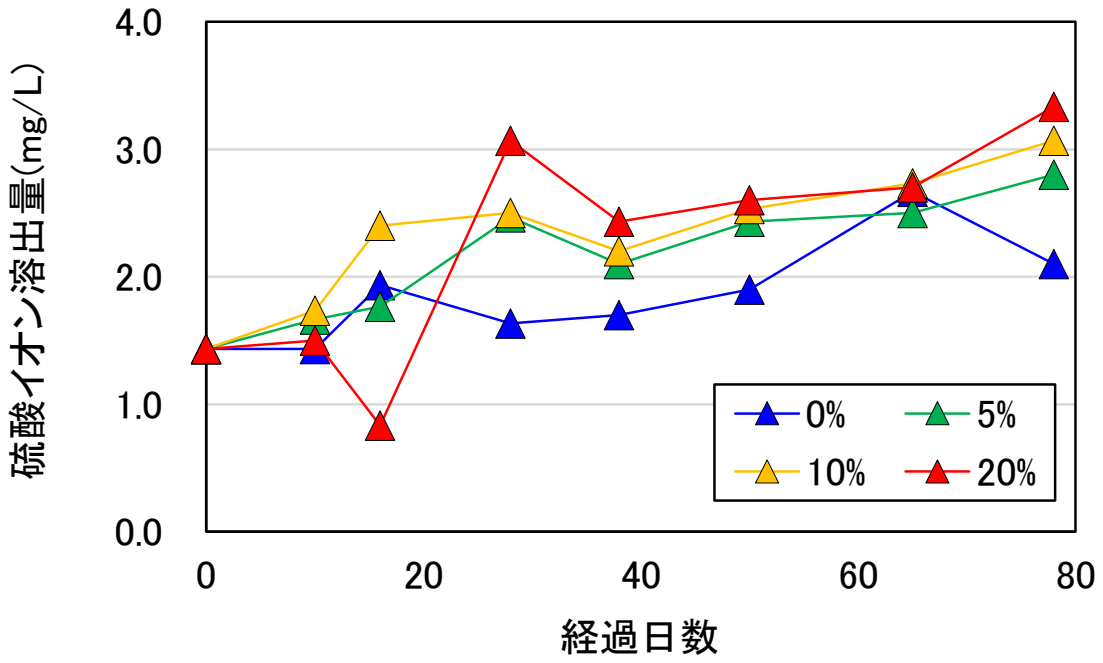


図 3-27　酸素濃度影響評価試験の硫酸イオン溶出量測定結果

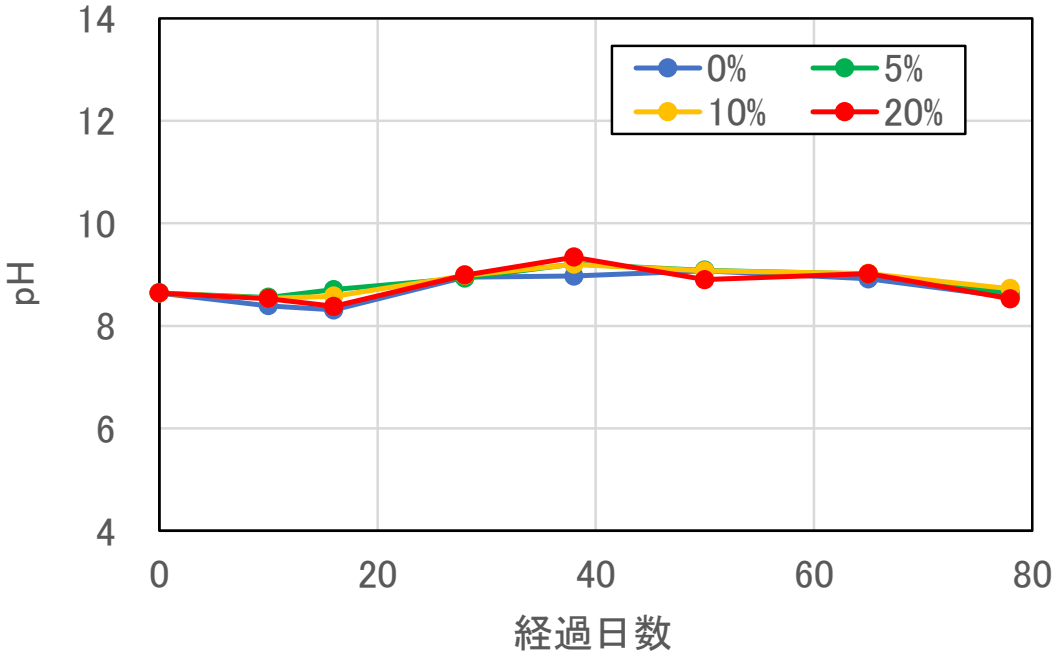


図 3-28　酸素濃度影響評価試験の検液 pH 測定結果

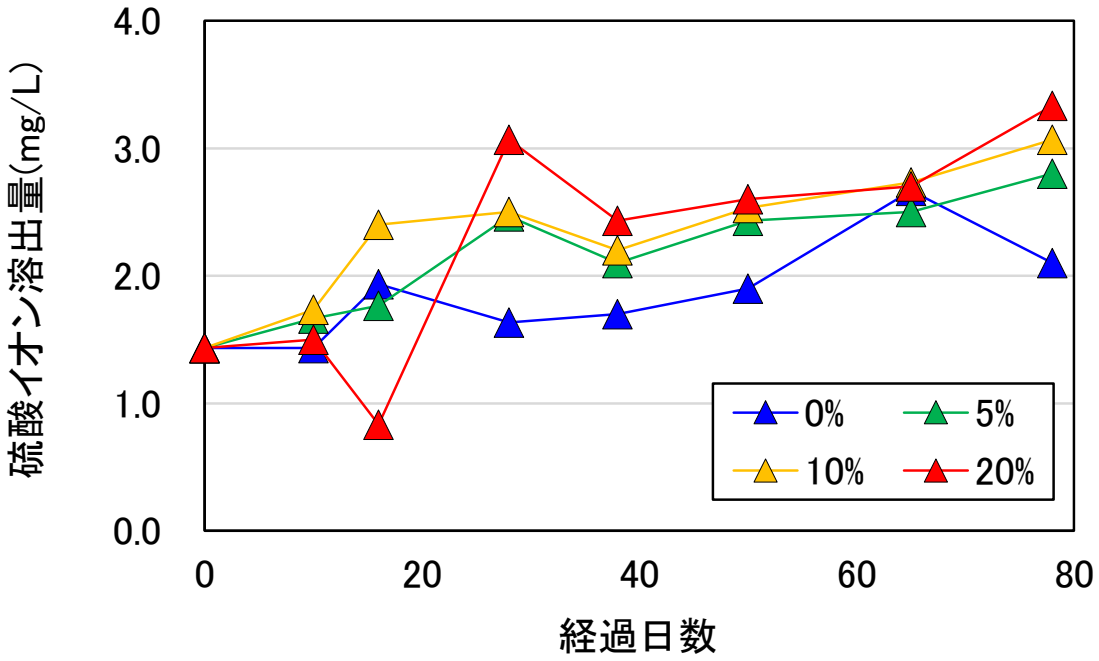


図 3-29　酸素濃度影響評価試験の鉄溶出量測定結果

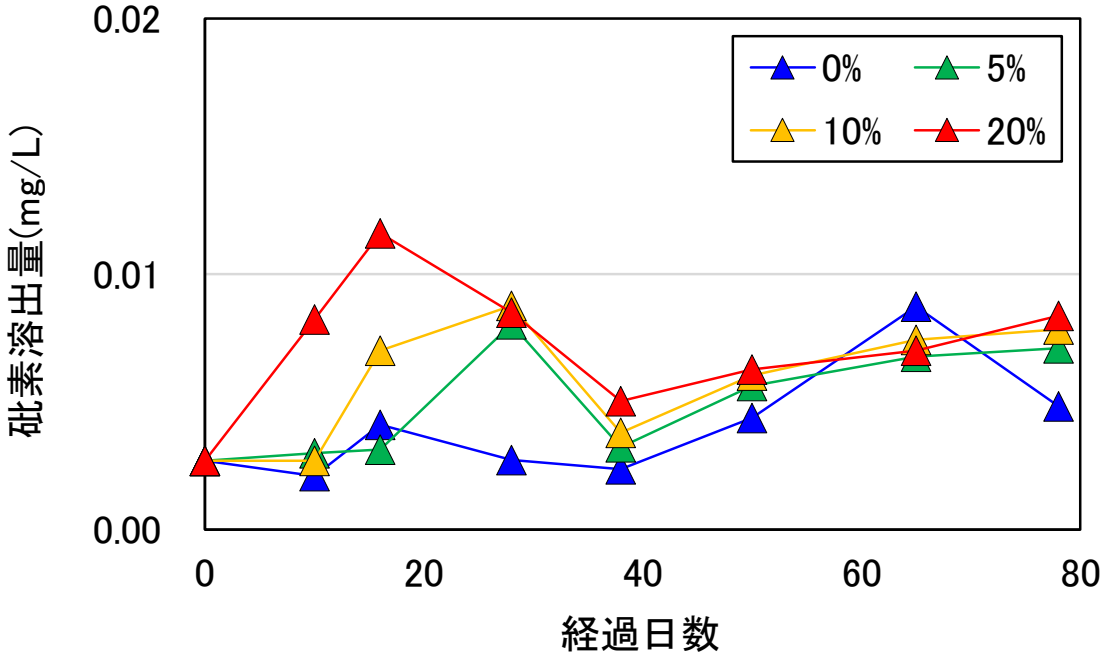


図 3-30　酸素濃度影響評価試験の砒素溶出量測定結果

3.4.6　酸化還元バッチ試験

酸化剤（過酸化水素）および還元剤（ギ酸ナトリウム）を用いたバッチ試験の各測定結果と酸化剤濃度との関係を**図 3-31(a)～図 3-31(d)**に，各測定結果と還元剤濃度，酸化剤濃度の関係を**図 3-32～図 3-35** に示す。なお，鉄の溶出量は全ての検体で定量下限値未満であった。

pH は**図 3-31a** を見ると酸化剤 14%までは低下する傾向にあり，以降は pH 9.0 程度で横ばいとなっている。**図 3-32** では全ての還元濃度で酸化剤が多いほど pH が低い結果であることがわかる。これは，**図 3-31b** の硫酸イオン溶出量を見ると酸化剤添加量が多くなるほど高くなる傾向が認められることから，酸化剤による磁硫鉄鉱の酸化分解で硫酸イオンが溶出した影響と考えられる。また，**図 3-32** では，還元剤濃度が 0mol/L から 0.5mol/L で pH の上昇が認められる。これは，硫化鉄鉱物の酸化分解で生じた鉄は水酸化鉄として沈殿する（**式 3-2**）が，還元剤を添加することによって再度溶解（**式 3-3**）する。この時，水素イオンが消費されるため，アルカリ性へと変化したと考えられる。

硫酸イオン溶出量は，上述のとおり酸化剤添加量が多いほど多くなるが，28%と 35%添加では横ばいとなっており，試料表面の硫化鉄鉱物が 30%添加で全て酸化された可能性があると考えられる。**図 3-33** では，全ての還元剤濃度で酸化剤添加量が多い方が硫酸イオン溶出量も多い傾向が認められる。また，3.4.1 の曝露期間を変えたバッチ試験同様に，還元剤添加量と硫酸イオン溶出量との間には相関は認められなかった。

Eh は**図 3-31c** の通り過酸化水素の添加量が 14%までは増加し，以降は約 350mV で一定である。上述のように酸化剤添加量 28%まで，硫化鉄鉱物の酸化分解が進んでいると考え

ると，還元剤 0.5mol/L で水酸化鉄等を還元できるのは酸化剤 14%で酸化されたものの量までであると考えられる。**図 3-34** をみると，還元剤 1mol/L でも同程度の Eh となっており，この時の Eh は酸化剤と還元剤を添加していないときの Eh（358mV）と差があまりないことから，ギ酸ナトリウム 1moL/L では，過酸化水素 1.75%添加してできる酸化物を還元しきらないと考えられる。酸化還元条件の影響を評価するために，より多くの酸化剤と還元剤の添加量を変えた試験を実施したいと考えている。

砒素溶出量は，**図 3-31d** の通り酸化剤 3.5%で最も多くなり，以降減少する傾向であった。砒素は磁硫鉄鉱の酸化分解に伴い放出される。一方で，分解で生じた鉄イオンが水酸化鉄となり，砒素とともに共沈する。このとき酸化剤の添加量が多いほど水酸化鉄の結晶度が高くなり，還元剤による水酸化鉄の溶解量が減少する。そのため，酸化剤 3.5%を境に磁硫鉄鉱の酸化分解や水酸化鉄の還元分解による砒素供給よりも水酸化鉄への吸着量の方が多くなり，減少へと転じたと考えられる。これは，添加する還元剤濃度が多いほど砒素溶出量のピークとなる酸化剤添加量が多くなることからも考察できる（**図 3-35**）。酸化還元条件の変化による磁硫鉄鉱由来の砒素溶出のイメージを**図 3-36** に示す。

$$FeS + 3O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + H^+ \qquad (3\text{-}2)$$

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O \qquad (3\text{-}3)$$

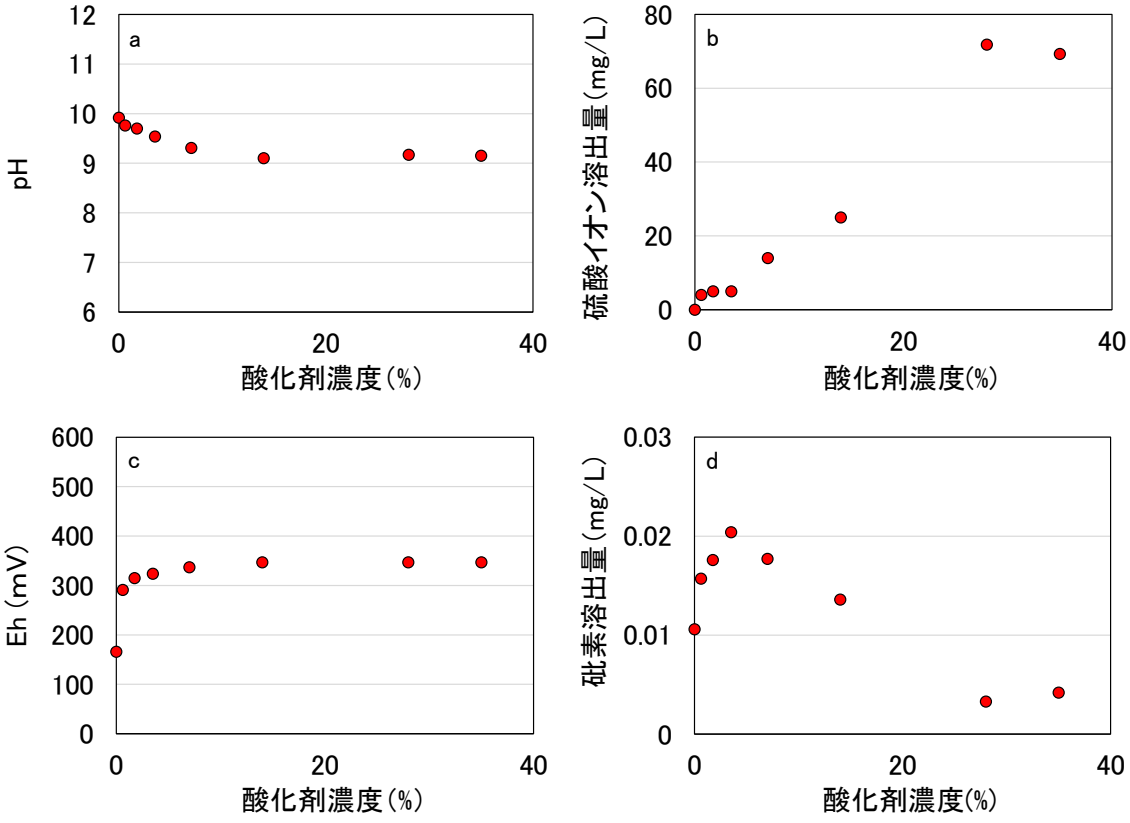


図 3-31　酸化還元バッチ試験の各測定項目と酸化剤濃度との関係

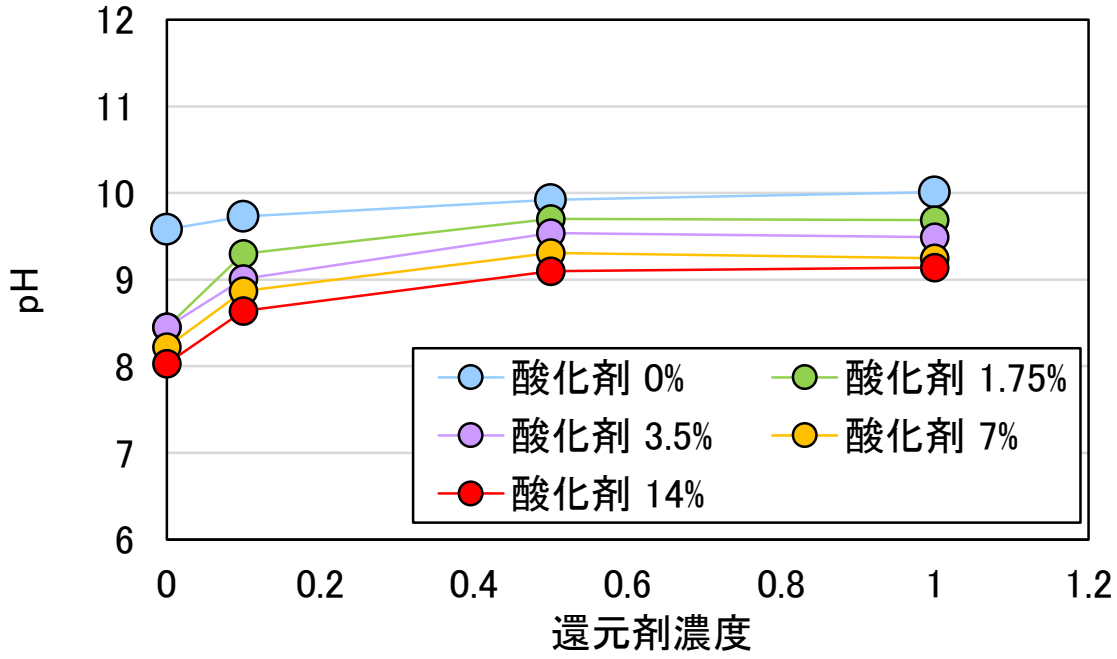


図 3-32　検液 pH 測定結果と還元剤濃度，酸化剤濃度の関係

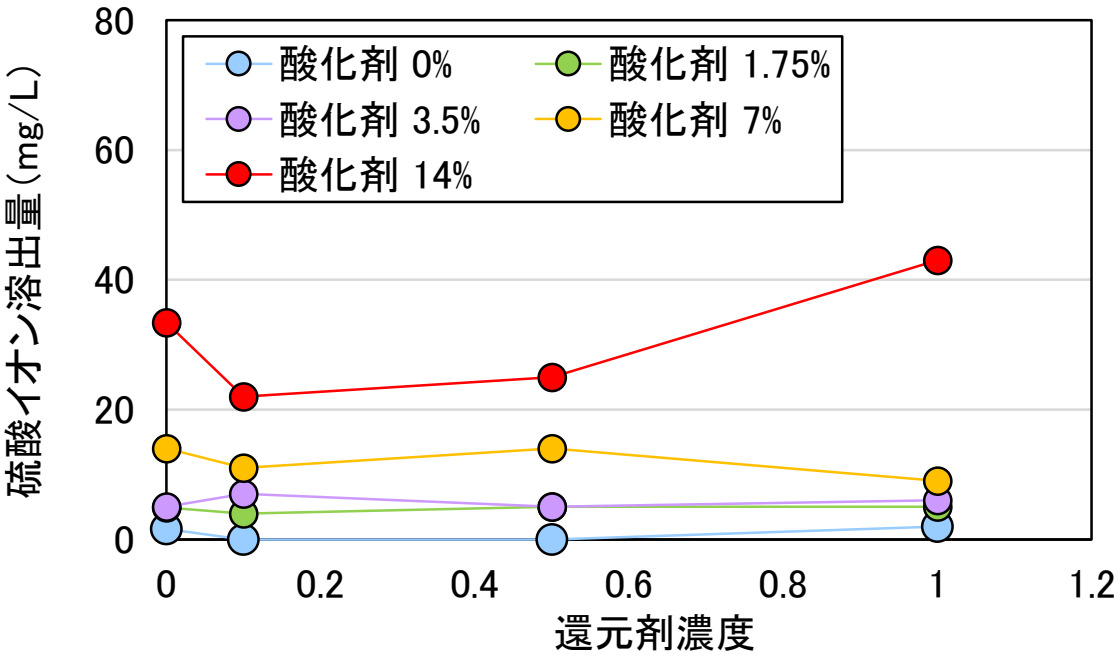


図 3-33　硫酸イオン溶出量測定結果と還元剤濃度，酸化剤濃度の関係

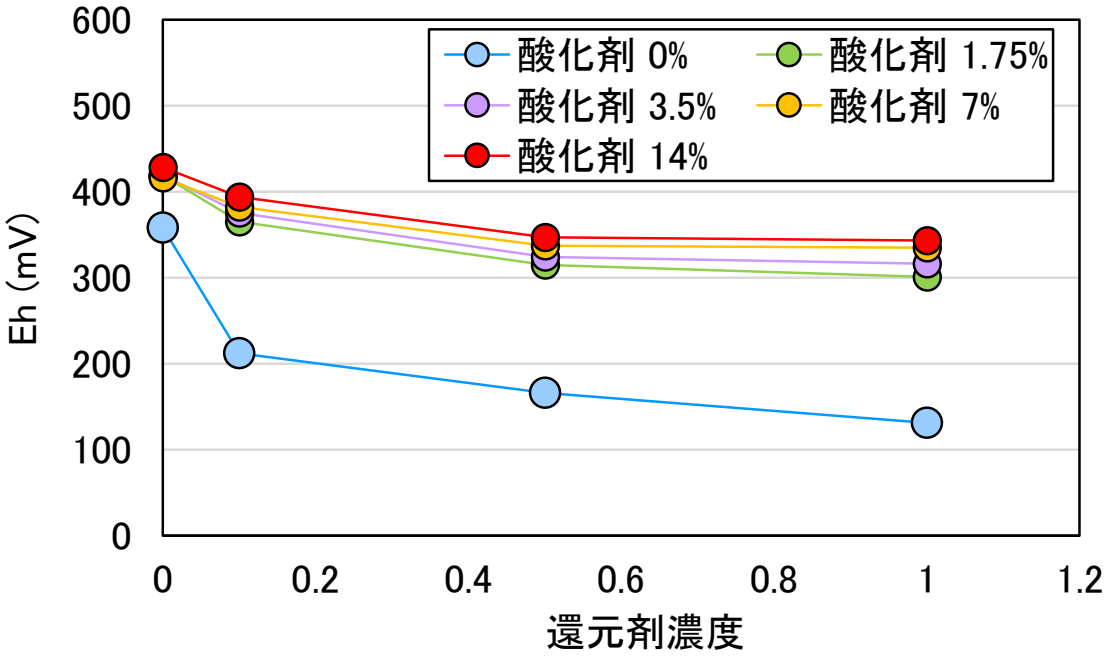


図 3-34　検液 Eh 測定結果と還元剤濃度，酸化剤濃度の関係

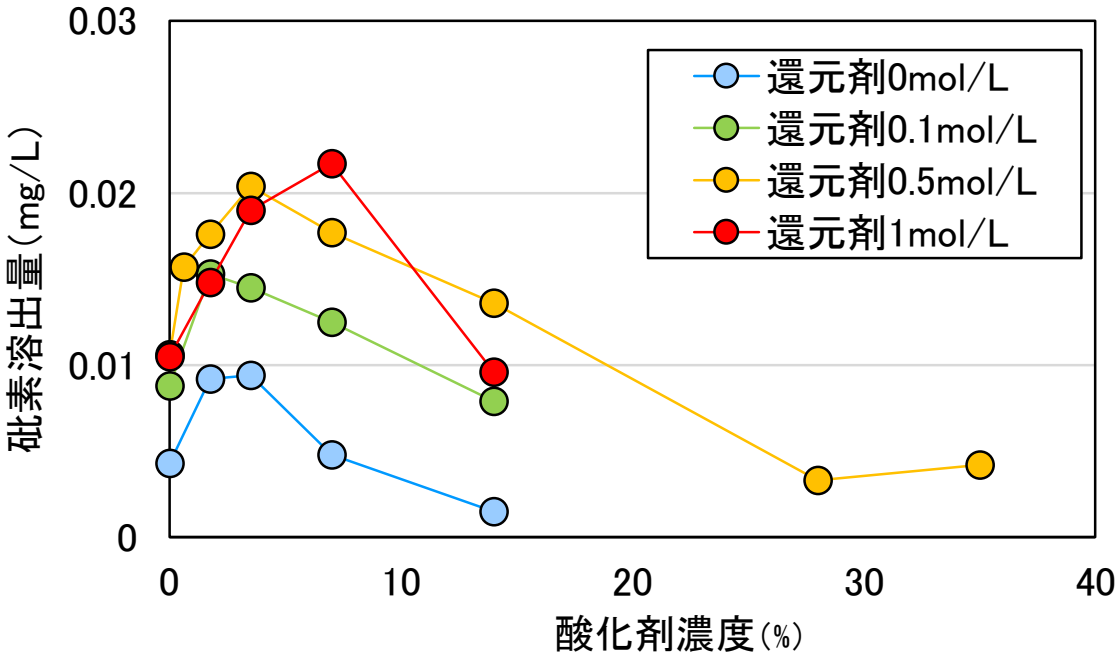


図 3-35　砒素溶出量測定結果と還元剤濃度，酸化剤濃度の関係

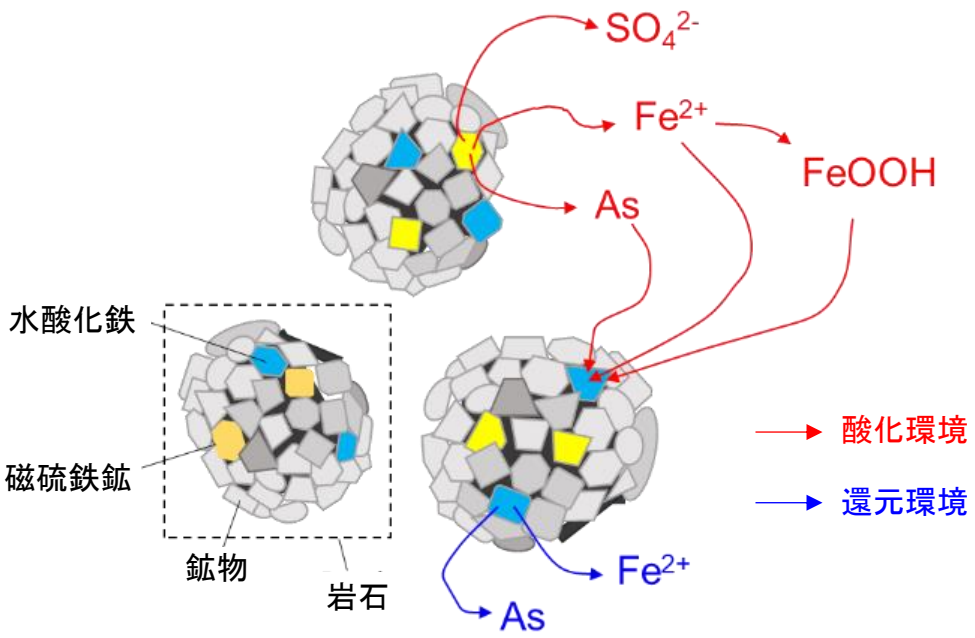


図 3-36　酸化還元環境変化に伴う鉄，硫黄，砒素の挙動に関するイメージ

3.5　本章のまとめ

本章では，磁硫鉄鉱を含む掘削岩の還元剤を用いた溶出試験により，掘削岩周辺の酸化還元環境と溶出特性の変化に関する評価方法を検討した。得られた主な結果を以下に示す。

1) 磁硫鉄鉱中に含まれる砒素は鉱物内に一様に存在するのではなく，点在していることが分かった。
2) ギ酸ナトリウムおよびアスコルビン酸ナトリウムの添加により各種溶出試験で使用する溶媒の Eh を低下させることが可能であり，上記試薬の濃度 0.005～1.0 mol/L で Eh は約-50～+300 mV の範囲を再現できた。また，バッチ試験の振とう後やカラム試験の浸出水でも Eh の上昇はなく低い値を維持でき，ギ酸ナトリウムおよびアスコルビン酸ナトリウムを用いた溶出試験の有効性が示唆された。なお，アスコルビン酸ナトリウムについては，振とう後の pH がわずかに酸性側に変化した。これは，硫化鉄鉱物の還元分解により発生した硫酸イオンによる影響と考えられる。そのため，アスコルビン酸ナトリウムを使用する場合は pH の変化による影響についても合わせて考える必要がある。
3) 掘削岩の大気曝露履歴が異なる場合，溶出試験による Eh は同値にはならず，大気曝露履歴が長いほど，Eh は高くなった（大気曝露 0 日：約 250 mV，大気曝露 120 日：約 400 mV）。また，同 Eh でも大気曝露履歴が長いほど砒素溶出量は多くなった。
4) シリアルバッチ試験はカラム試験よりも，砒素の溶出・拡散リスクを低く見積もる可能性がある（同じ累積砒素溶出量に達するまでの液固比が多い。例えば，還元剤を添加していない試験系で，累積砒素溶出量が 0.08 mg/kg に達するときの液固比は，カラム試験は約 12 であるのに対し，シリアルバッチ試験は約 60 である）。
5) 掘削岩周辺の酸素濃度が低いほど，砒素溶出量はいずれの経過日数でも低くなる傾向にあり，大気曝露で砒素溶出量が 0.01 mg/L を超過するサンプルでも，酸素濃度が 10%以下であれば経過日数によらず砒素濃度は 0.01 mg/L 以下を示した。
6) 掘削岩周辺の酸素濃度が低い場合であっても磁硫鉄鉱の酸化分解が進むことが示唆され，その反応は酸素濃度が高い方が早いと考えられた。したがって，酸素濃度が 20%よりも低い環境下では，砒素溶出は低濃度で長期間継続する可能性が示唆された。
7) 酸化剤と還元剤を使った溶出試験により，酸化還元条件の変化による砒素の溶出量の変化について評価ができる可能性があることが分かった。

参考文献

3-1) Kamata，A.， Ueshima， M.， Sakanakura， H.， Miura， T. & Katoh， M.， The effects of redox conditions on arsenic re-release from excavated marine sedimentary rock with naturally suppressed arsenic release. Environmental Geochemistry and Health， 44， 4157-4171， 2022

3-2) 田本修一，倉橋稔幸 : 還元環境を再現するバッチ溶出試験方法に関する検討，第 53 回地盤工学研究発表会講演集，pp.2173-2174，2018.

3-3) 田本修一，倉橋稔幸 : 還元環境を模した溶出試験方法に関する検討， 還元環境を模した溶出試験方法に関する検討，第 23 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，pp.559-560，2017.

3-4) 金澤孝仁，門倉伸行，門間聖子，有馬孝彦，汚染土壌等の適正な利用に関する検討部会，「自然由来重金属等含有土壌・岩石への対応事例と適正利用に関する考え方」，第 23 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，S1-16，2017

3-5) 島田允堯 : 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質 : 砒素 : 応用地質技術年報，No.29，pp.31-59，2009

3-6) 高橋聡，永広昌之，鈴木紀毅，山北聡 : 北部北上帯の亜帯区分と渡島帯・南部秩父帯との対比 : 安家西方地域のジュラ紀付加体の検討，地質学雑誌，pp.1-22，2016

3-7) 株式会社建設技術研究所 : 一般国道 340 号押角トンネル設計調査業務 報告書【トンネル設計編】, pp.4-32-4-39，2015

3-8) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会 : 建設工事における自然由来重金属等岩石・土壌への対応マニュアル（暫定版），pp.48-53，2010

3-9) 深町正利 : EPMA 分析における検出限界と ZAF 補正，軽金属，Vol.50，No.4，2000

3-10) A. Tessier，P. G. C. Campbell，M. Bisson : Anal. Chem.，51，844，1979

3-11) 環境省 : 土壌汚染対策法ガイドライン第 3 編 : 汚染土壌の処理業に関するガイドライン（改訂第 4.3 版），Apendix13_4，2024

3-12) 江種伸之 : 移流分散方程式で用いられる遅延係数について，地下水学会誌，Vol.64，No.3，pp.215，2022

3-13) G. Yang， Y. Liu， S. Song : Competitive adsorption of As(V) with co-existing ions on porous，Journal of Environmental Chemical Engineering 3，Vol.3，No.3，pp.1497–1503，2015

3-14) Kamata， A.， Katoh， M.; Arsenic release from marine sedimentary rock after excavation from urbanized coastal areas: Oxidation of framboidal pyrite and subsequent natural suppression of arsenic release， Science of The Total Environment， Vol.670， pp.752-759， 2019

3-15) Hingston， F.J.， Posner， A.M.， Quirk， J.P.; Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelope， Environmental of Soil Science， 23， pp.177-192， 1972

3-16) Qui， G.， Gao， T.， Hong， J.， Luo， Y.， Liu， L.， Tan， W.， Liu， F.: Mechanisms of interaction between arsenian pyrite and aqueous arsenite under anoxic and oxic conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta，228，205-219，2018

3-17) Zheng, K., Li, H., Xu, L., Li, S., Wang, L., Wen, X.: The influence of humic acids on the weathering of pyrite: electrochemical mechanism and environmental implications. Environmental pollution, 251, 738-745, 2019.

3-18) 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法－応用地質，Vol.43，No.6，pp.359-371，2003

第４章　不飽和環境下の移流分散解析

4.1　概説

本研究では，砒素の溶出モデルを改良するために，試料の粒径を分類することで不飽和の体積含水率や通水流量を制御することを検討した。試料の粒径や通水流量を変えた複数条件，かつ既往研究で実験的に求められていなかったパラメータのデータ取得のために長期間（1 年 5 カ月間）の不飽和カラム試験を実施した。次に，その試験結果を基に砒素溶出に関わるパラメータを絞り込み，溶出モデルの改良を行った。

また，砒素の溶出には酸化還元電位が影響することが知られている[4-1)]。本研究では，**3 章**で示す還元剤を用いた溶出試験結果と本章で示す不飽和カラム試験の結果を基に，酸化還元環境の変化時における砒素溶出濃度の変化を数値解析により再現できるか検討した。

さらに，今回提案した改良移流・分散方程式を用いて，実際の掘削岩を封じ込めた盛土から出る浸出水の砒素濃度の推移のシミュレーション解析を行った。

4.2　試料

3 章の試験で使用した試料と同じ岩手県のトンネル掘削工事で発生した岩石を用いた。

4.3　不飽和カラム試験

使用したカラム装置を**図 4-1** に，カラム試験の条件を**表 4-1** に示す。大型土のう内の岩石試料を任意に複数採取し，岩石破砕機を用いて破砕し，目開き 2 mm と 10 mm のふるいで粒径 2 mm 以下と 2～10 mm にふるい分けした。これらの試料を**表 4-1** に示す通り粒径の分布を小（粒径 2mm 以下），中小（粒径 2mm 以下：粒径 2mm～10mm＝1：2），中大（粒径 2mm 以下：粒径 2mm～10mm＝2：1），大（粒径 2mm～10mm）の 4 種類の試験検体を作成した。この試験検体を**図 4-1** に示す直径 10 cm の硬質プラスチック製カラムに高さ 70 cm まで充填した。さらに，G28 プラスチックニードルを 13 本取り付けた散水装置をカラム上部に取り付け，流量を 85 mL/h，171 mL/h，306 mL/h，605 mL/h の 4 段階で設定し，合計 12 ケースの実験を実施した。試験期間は 2022 年 8 月から 2023 年 12 月とした。2022 年 8 月の散水開始から**表 4-1** に示す頻度でカラム底部からの浸出水を 250mL ポリ容器に集水し，砒素濃度，pH，電気伝導度および水温の測定を行った。砒素濃度は JIS K 0102 61.4（ICP/MS 法），pH は JIS K 102 12.1（ガラス電極法），　電気伝導度は JIS K 0102 13（電気伝導度計法）に従って測定した。なお，砒素濃度の測定誤差は 10%である。また，カラム中の体積含水率を測定するため，カラム底面から 40 cm と 20 cm の位置に土壌水分計（Delta-T 社 EC-5）を設置した。カラム試験は室温 20℃の実験室内で実施していたが，実験室の温度設定が変更されたため，散水開始から約 3,600 時間経過した時点で室温が 35℃まで上昇し，約 3,900 時間経

過時点には再度 20℃へと低下した。

また，酸化還元電位の変化による砒素溶出量への影響について確認するため，粒径が中大で流量 85mL/h のケース（中大 85）で浸出水の砒素濃度が土壌環境基準（0.01mg/L 以下）を満たした状態で安定したことを確認した後，2023 年 9 月 25 日から試験を終了した 2023 年 12 月までの間，散水する水を還元剤であるギ酸ナトリウムの 1mol/L 水溶液に変更し，**表 4-1** に示す頻度で浸出水の砒素濃度と pH，酸化還元電位（ORP）を測定した。なお，ギ酸ナトリウムの添加量については既往研究[4-2)]の結果を参考に設定した。また，以下の酸化還元電位については白金電極で測定した ORP を標準水素電極での酸化還元電位（Eh=ORP+224-0.6985×水温）に換算して評価した。

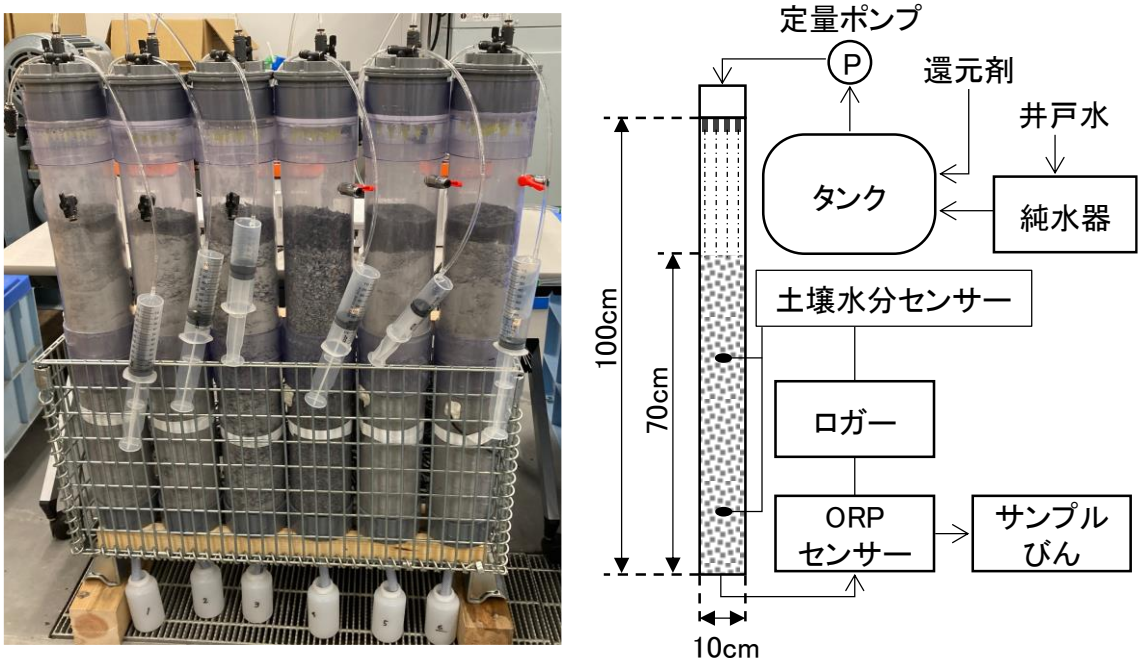


図 4-1　不飽和カラム試験装置

表 4-1　不飽和カラム試験の条件

ケース名	粒径（mm） （）内は重量比率	流量 (mL/h)	採水頻度
小 85	≦ 2	85	1 週間：試料瓶を差し替え連続採水 4 週まで：2 回/日（9 時，17 時） 6 週まで：1 回/日 8 週まで：3 回/週 4 カ月まで：1 回/週 6 カ月まで：1 回/2 週 304 日目，340 日目，407 日目 以降，中大 85 ケースのみ 419 日目（通水溶液変更前） 422 日目まで：試料瓶を差し替え連続採水 429 日目まで：2 回/日 444 日目まで：1 回/日 489 日目まで：1 回/日
中小 85	≦ 2 (2/3) 2<粒径≦10 (1/3)		
中大 85	≦ 2 (1/3) 2<粒径≦10 (2/3)		
大 85	2～10		
小 171	≦ 2	171	
中小 171	中小 85 と同じ		
小 306	≦ 2	306	
中小 306	中小 85 と同じ		
中大 306	中大 85 と同じ		
大 306	≦ 2		
中小 605	中小 85 と同じ	605	
大 605	≦ 2		

4.4　結果と考察

図 4-2 にはカラム試験（流量が 85mL/h）による体積含水率の測定結果を示す。凡例の①はカラム底面から 40 cm ，②は底面から 20 cm の高さの土壌水分計の計測値である。粒径によって異なるが，数時間から 30 時間でほぼ定常状態になった。

図 4-3 には，通水流量ごとに区間代表粒径と体積含水率の相関を示す。体積含水率は 2 か所の土壌水分計の定常状態における平均値である。なお，以降に示す体積含水率の実験値は全てこの平均値である。横軸には，小～中小～中大～大の重量平均の粒径を示している。区間代表粒径 *dn* は，粒度分布から一定間隔で離散化して算出した重量平均の粒径であり，小粒径は 1.4mm，中小粒径は 3.3mm，中大粒径は 5.2mm，大粒径は 7.2mm となる。

$$d_n = \sum(d_i \times W_i) \Big/ \sum W_i \qquad (4\text{-}1)$$

ここで，di と Wi は区間（小，中小，中大，大）内を細分化した粒径とその重量であり，粒径と体積含水率の相関関係を考察するために整理したものである。この図から，区間代表粒径が大きいほど体積含水率が小さくなる傾向であり，通水流量に関わらずおおよそ同様の変化を示した。

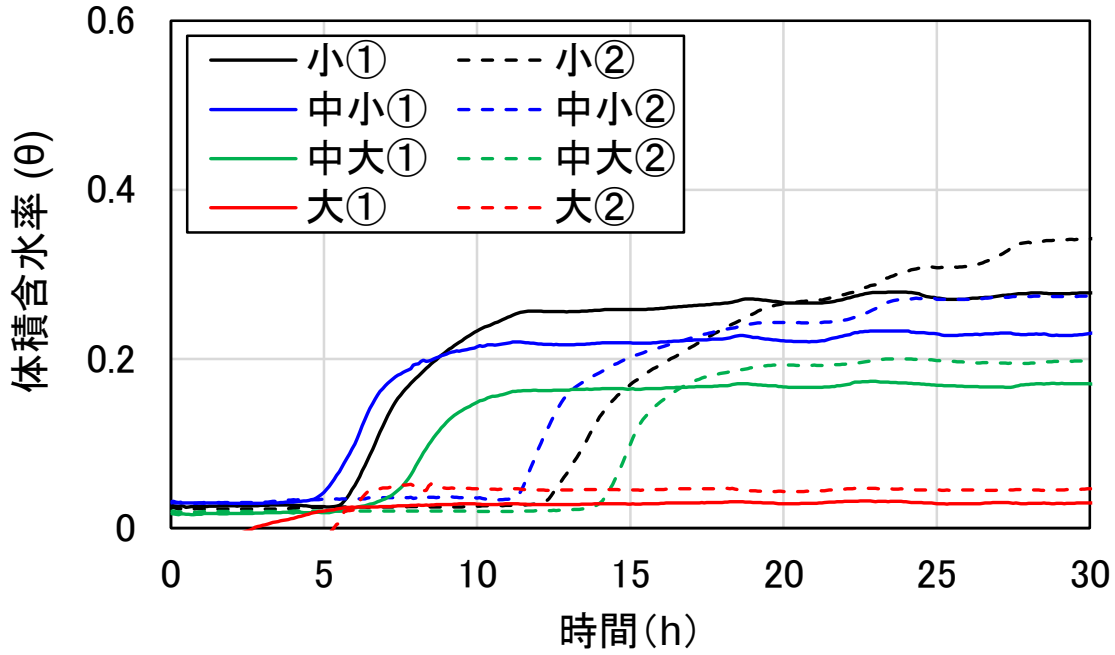


図 4-2　体積含水率の経時変化

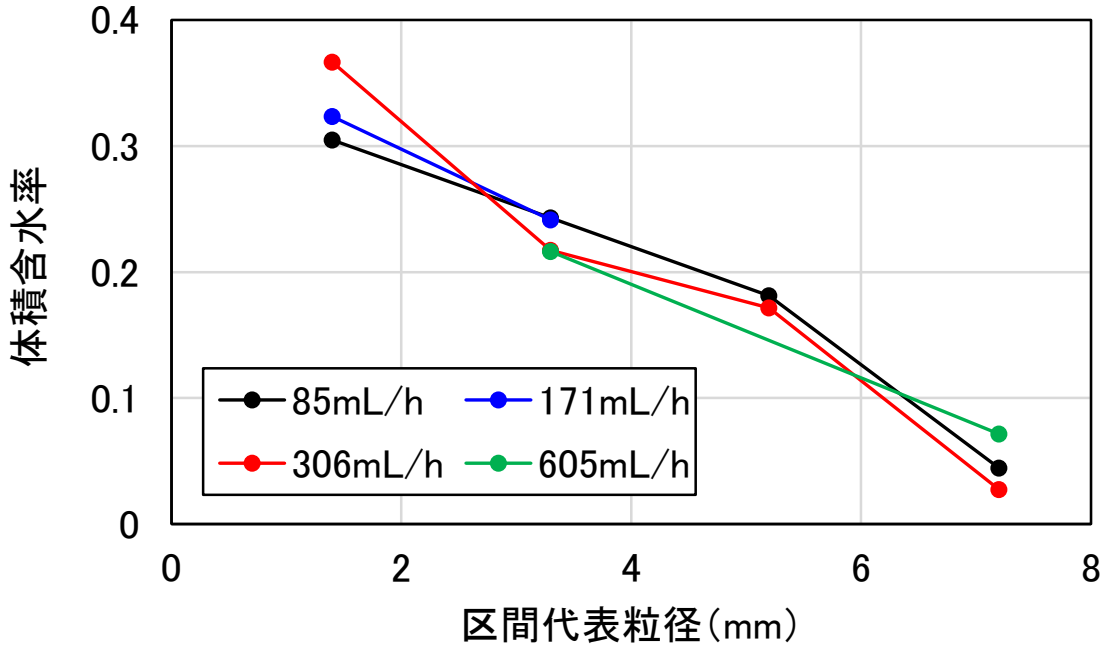


図 4-3　区間代表粒径と体積含水率の関係

図 4-4～図 4-7 は浸出水の砒素濃度の変化を流量ごとに整理したものである。いずれの流量においても 230 時間から 320 時間でピーク濃度を示しており，その後は速やかに濃度が低下し，ピーク濃度の 50%以下に低下すると低濃度の溶出が継続した。なお，約 3,600 時間から約 3,900 時間までの間，砒素濃度が上昇しているが，これは室温の上昇による影響であ

ると考えられる。

図 4-4（流量 85mL/h）の結果では，ピーク砒素濃度は大粒径（0.08mg/L）を除くと 0.15～0.16mg/L の範囲でほぼ同様の値となった。その後の低下速度は，小粒径と中小粒径は半減するのに約 700 時間要しているが，中大粒径は約 200 時間と半分以下の時間であった。大粒径はさらに早く，粒径が大きいほど濃度低下が早かった。また，中大粒径のみ 9,000 時間以降の砒素濃度を示した。9,700 時間からギ酸ナトリウム溶液を通水しており，砒素濃度が 0.024mg/L まで一時的に上昇した。酸化還元電位の低下により一旦終息していた砒素溶出が再度増加する状況（以下，再溶出）が確認できた。

図 4-5（流量 171mL/h）は小粒径と中小粒径の結果であり，両者の変化には大きな違いはなかった。**図 4-4** と比較するとピーク濃度は 0.13mg/L とやや小さく，ピーク濃度に達する時間や低下速度も早かった。

図 4-6（流量 306mL/h）の結果では，ピーク濃度は小粒径と中小粒径は約 0.1mg/L，中大粒径は 0.08mg/L，大粒径は 0.04mg/L であり，流量が大きい方がピーク濃度に達する時間や低下速度も早いのは**図 4-7** と同様の傾向であった。

図 4-7（流量 605mL/h）の結果では，ピーク濃度は中小粒径が約 0.069mg/L，大粒径が約 0.033mg/L であり，この流量ではピークの出現が特に瞬時的になった。比較的大きな流量で浸出水が流下することで溶出しやすい砒素が短時間に溶出したものと考えられる。特に大粒径では体積含水率が小さく（**図 4-3** の区間代表粒径 7.2mm）流路が限られることも影響していると考えられる。

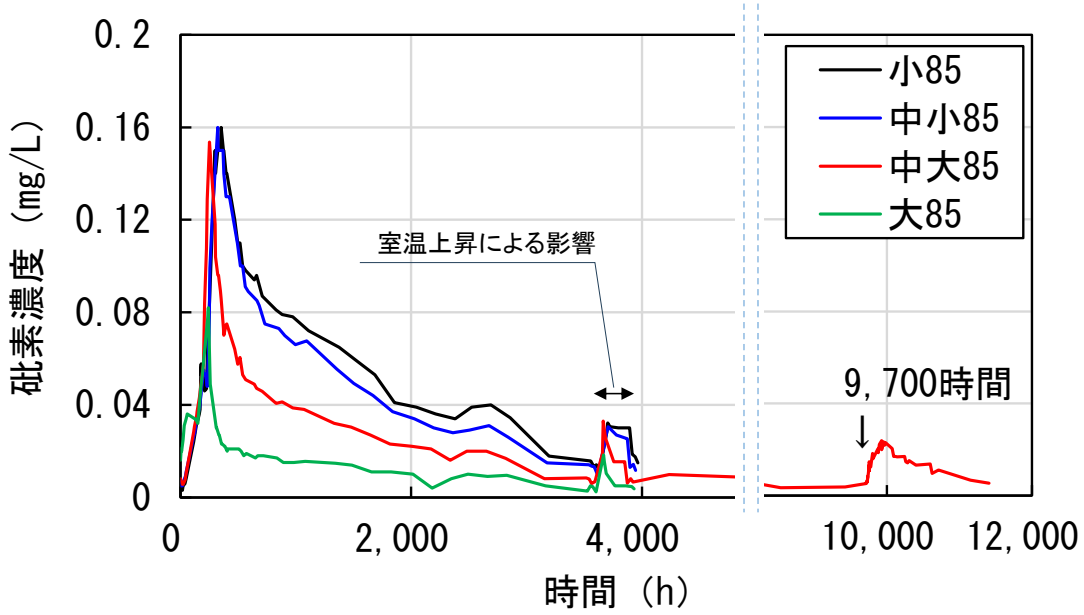


図 4-4　不飽和カラム試験における浸出水砒素濃度の経時変化（Q=85mL/h）

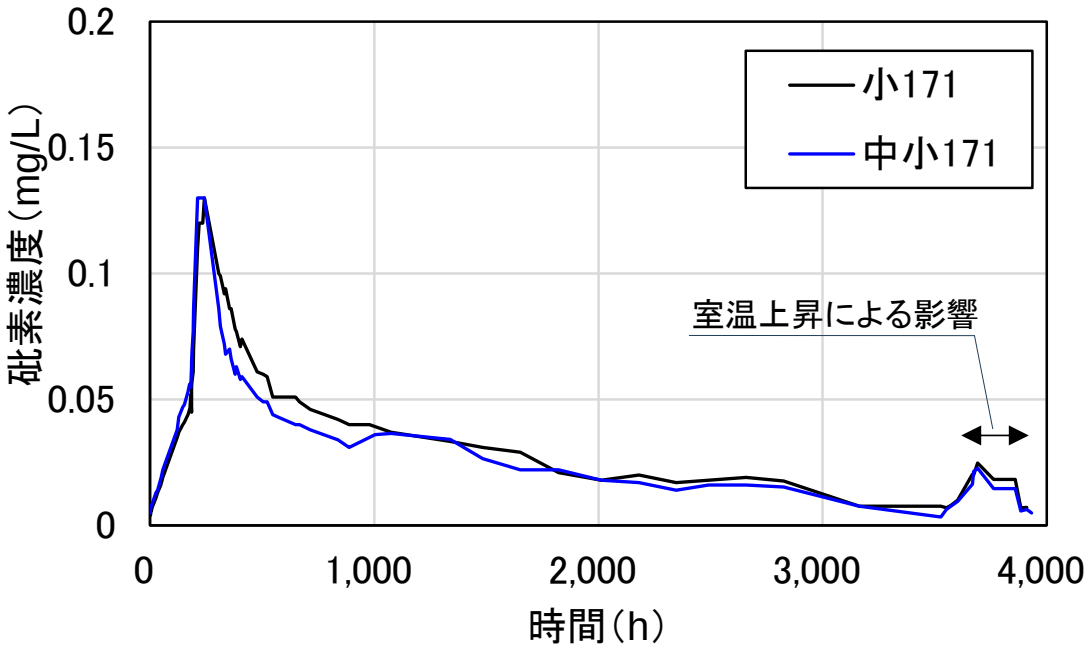


図 4-5　不飽和カラム試験における浸出水砒素濃度の経時変化（Q=171mL/h）

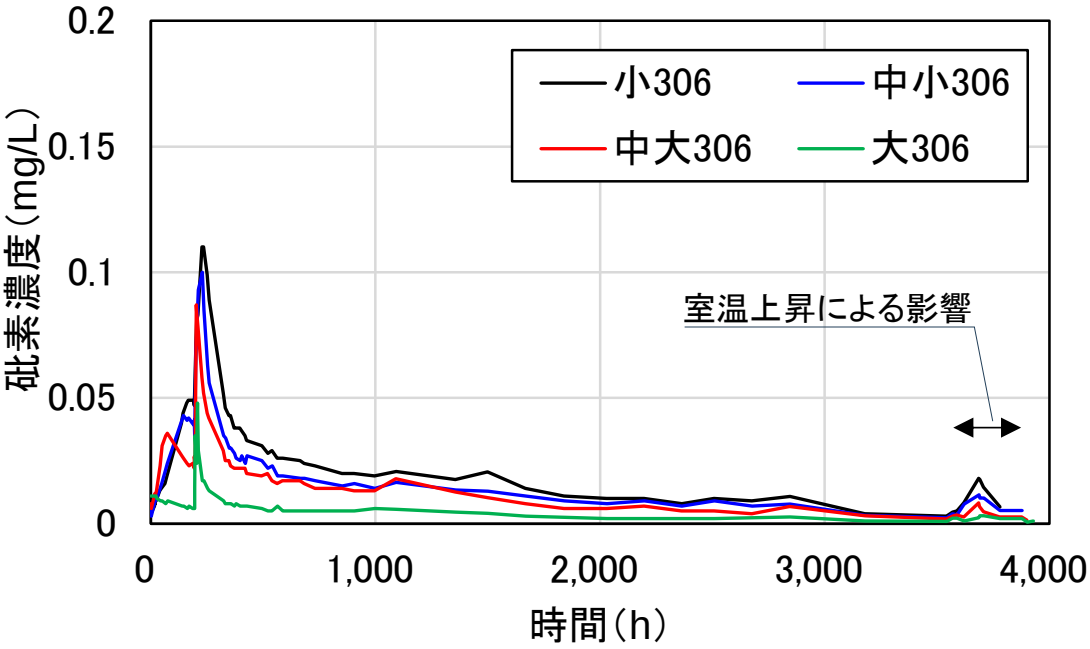


図 4-6　不飽和カラム試験における浸出水砒素濃度の経時変化（Q=306mL/h）

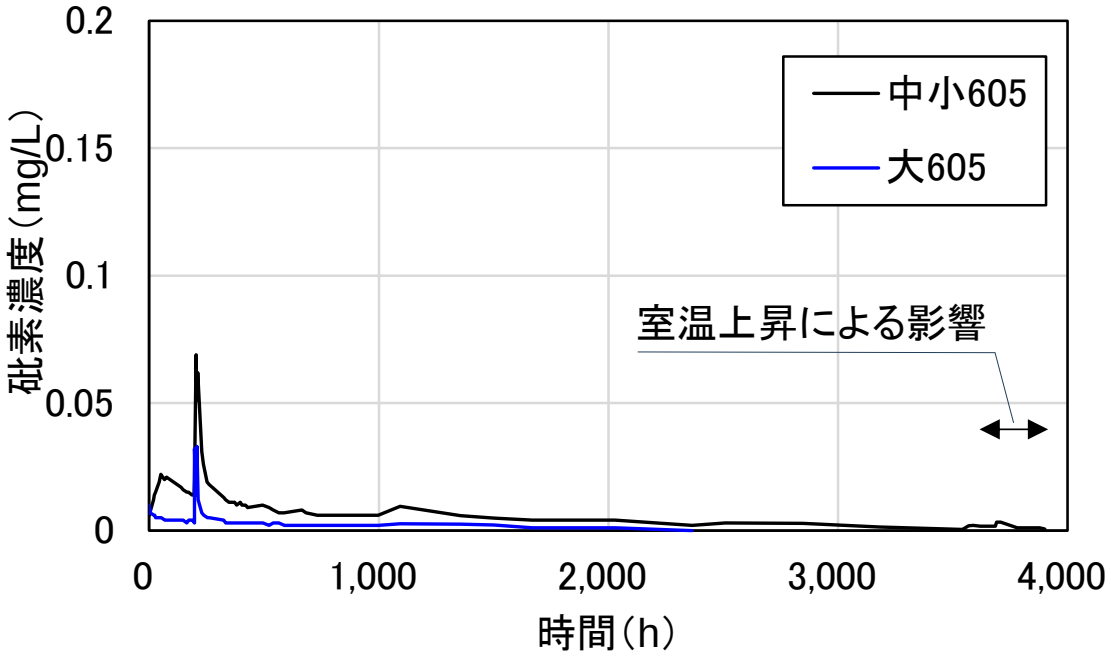


図 4-7　不飽和カラム試験における浸出水砒素濃度の経時変化（Q=605mL/h）

図 4-8 には，流量ごとに区間代表粒径と 4,000 時間までの積算砒素溶出量の関係を示す。積算砒素溶出量は浸出水の砒素濃度と浸出流量から算出した計算上の溶出量である。通水流量に関わらず，区間代表粒径と積算溶出量にはほぼ線形的な関係が見られた。図 4-3 に示すように区間代表粒径と体積含水率に線形的な関係が見られることから，粒径が小さいほど比表面積が大きく，また体積含水率が上がることから積算溶出量が増加したと考えられる。また，図 4-9 には区間代表粒径ごとに通水流量と 4,000 時間までの積算砒素溶出量の関係を示す。流量による変化幅は，小粒径は 14%，中小粒径は 13%，中大粒径は 22%，大粒径は 40%であり，中大粒径や大粒径は溶出量が少ないことから変化幅は大きくなっている。積算砒素溶出量と流量の相関関係は区間代表粒径との相関関係に比べれば明らかに影響は小さい。

図 4-10 には，区間代表粒径とピーク時の砒素濃度，図 4-11 には区間代表粒径とピーク時の砒素溶出速度の関係をそれぞれ流量ごとに示す。区間代表粒径が 5mm 以上では砒素濃度も砒素溶出速度も 5mm 以下に比べて小さい。また，流量が多い方が砒素濃度は小さい傾向にあるが，砒素溶出速度は大きくなっている。流量が多いと，ある単位体積あたりの間隙を通過する水量は多くなり，液固比が大きくなる。そのため，砒素濃度は流量が多い方が小さくなったと考えられる。また，流量が多いと，新たに溶媒が通過し，掘削岩からの砒素溶出量は多くなる。したがって，流量が多いほど砒素溶出速度は大きくなったと考える。

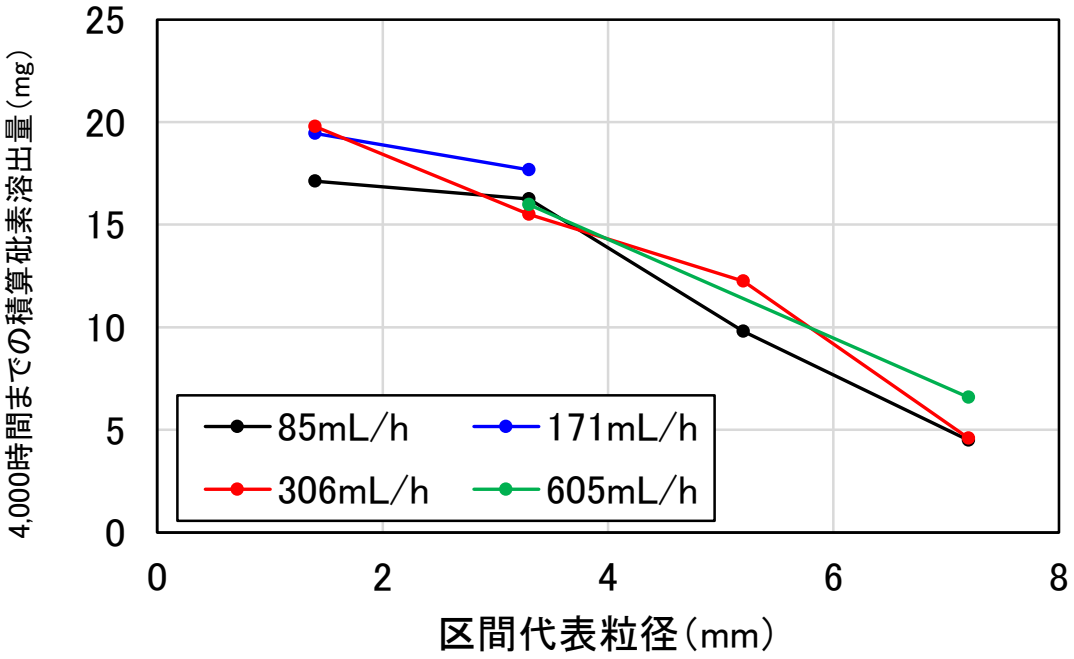


図 4-8　区間代表粒径と積算砒素溶出量の関係

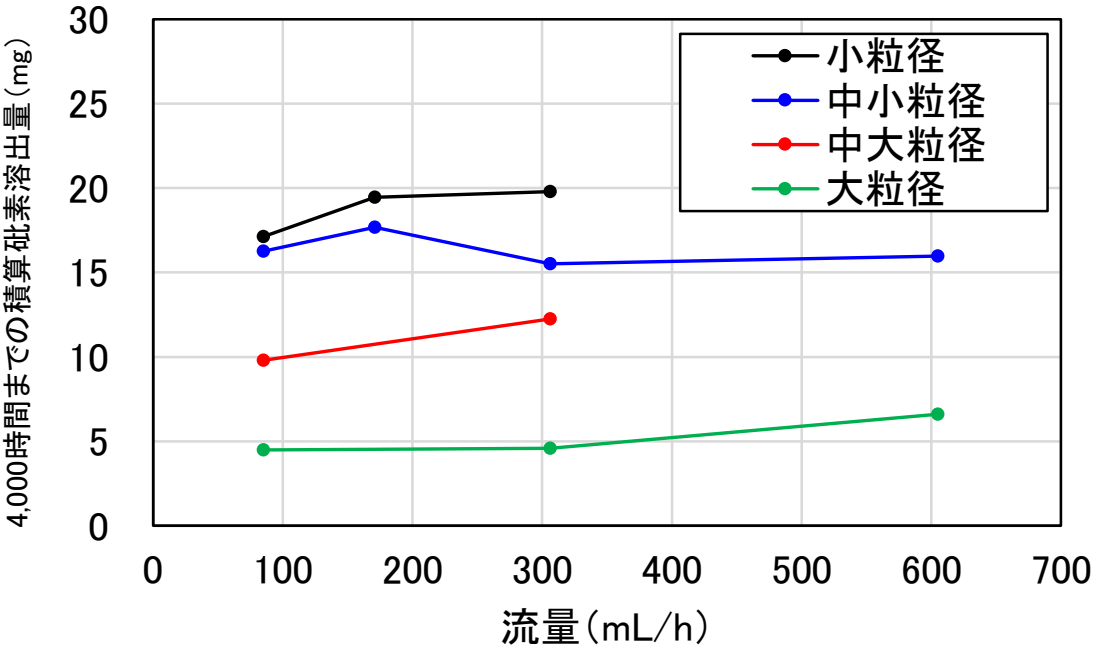


図 4-9　通水流量と積算砒素溶出量の関係

図 4-12 と**図 4-13** には，通水流量とピーク時の砒素濃度と砒素溶出速度の関係を区間代表粒径ごとに示す。全ての粒径で流量の多い方が砒素濃度は低くなるが，砒素溶出速度は増加する傾向は同じであり，大粒径を除けば概ね同じ曲線上にあった。また，**図 4-9** で流量による積算溶出量に大きな差違がないことが確認できることから，流量が多い方がより早く砒素の溶出が進むと考えられる。

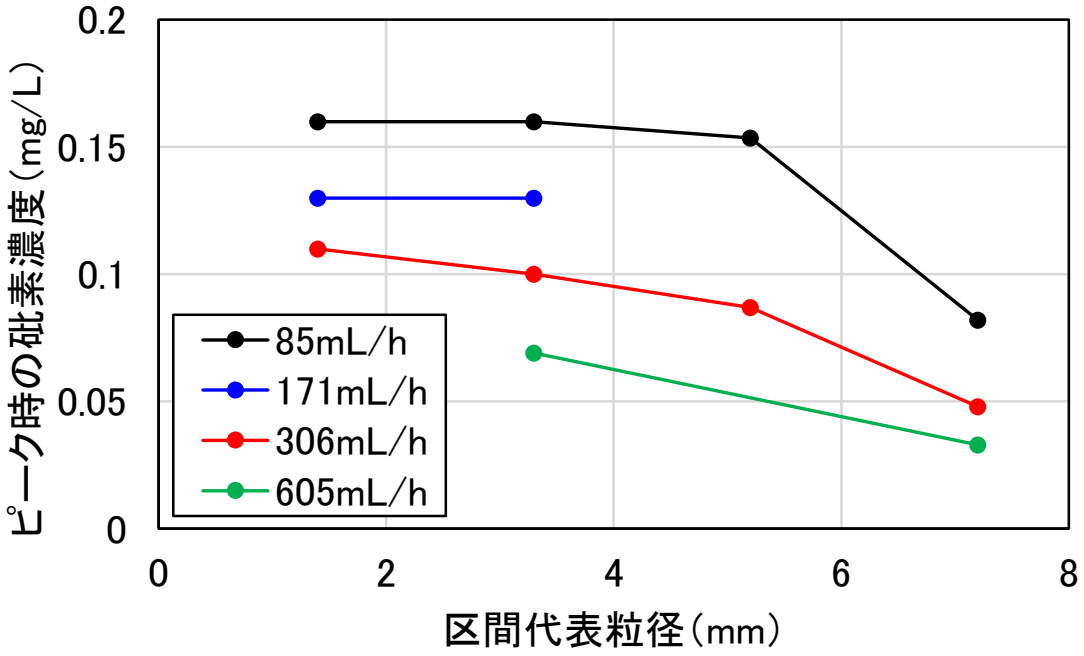


図 4-10　区間代表粒径とピーク時の砒素濃度の関係

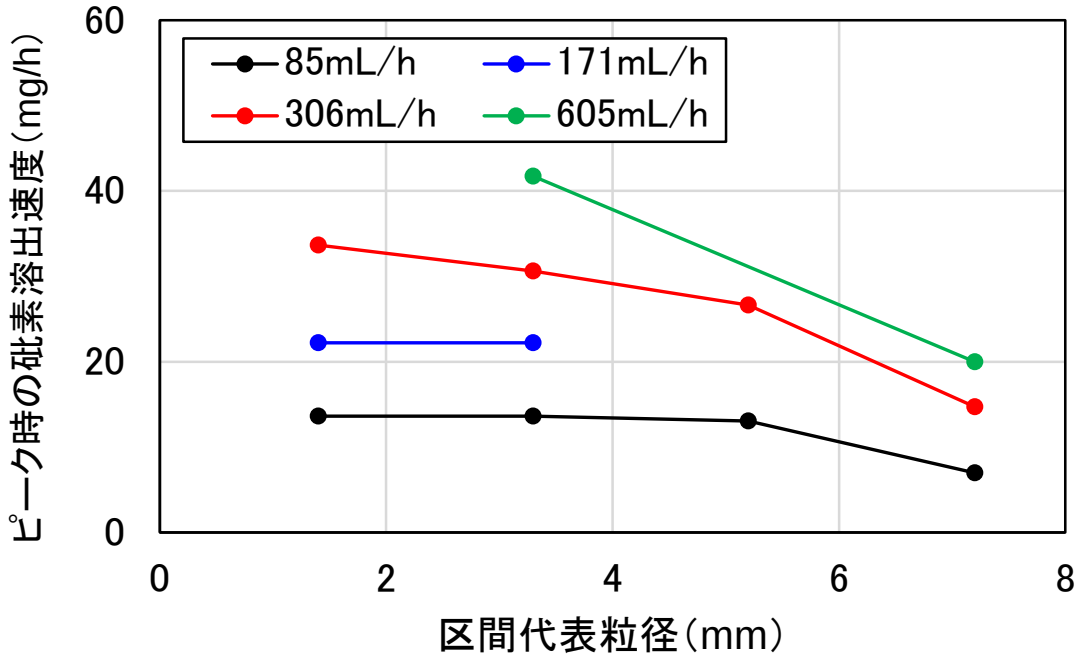


図 4-11　区間代表粒径とピーク時の砒素溶出速度の関係

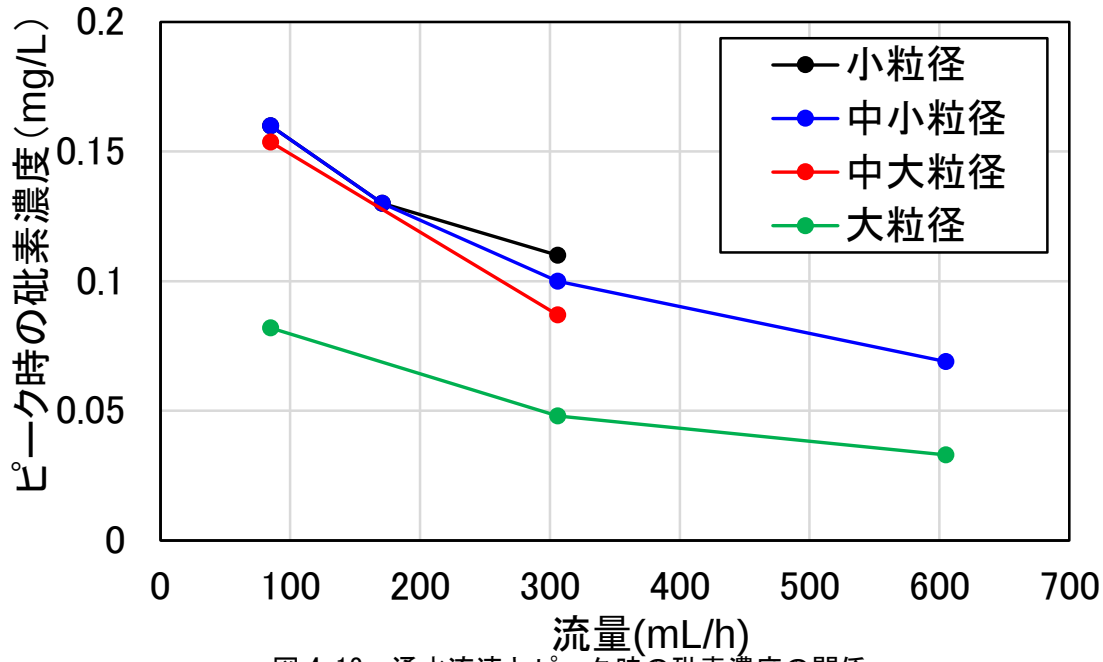


図 4-12　通水流速とピーク時の砒素濃度の関係

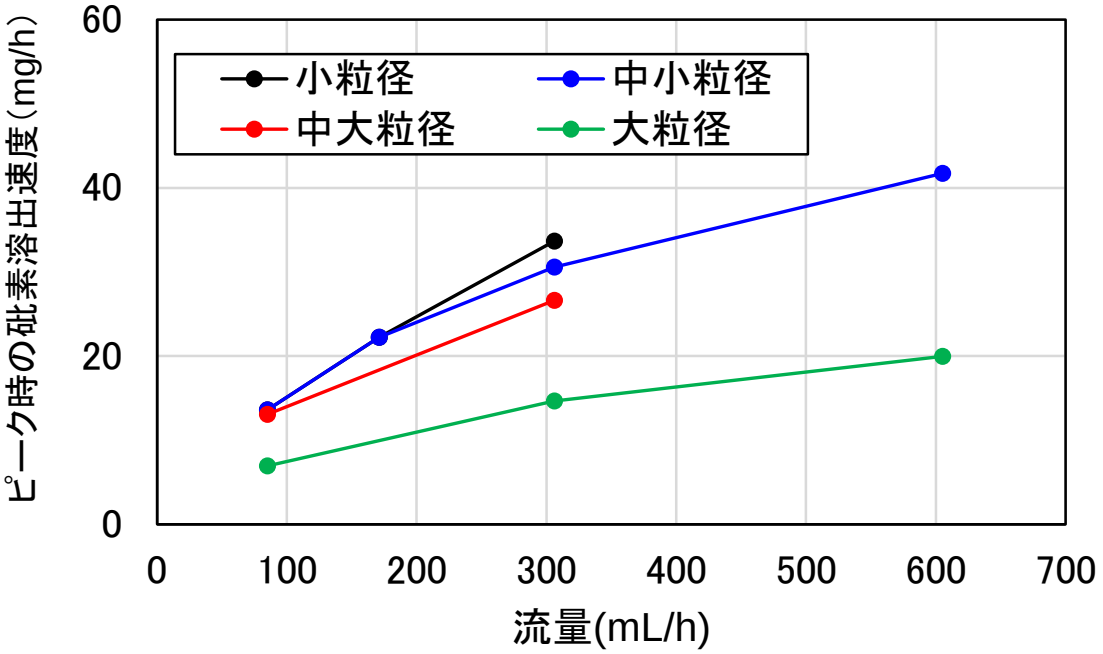


図 4-13　通水流量とピーク時の砒素溶出速度の関係

以上のことから，溶出モデルの構築においては体積含水率と通水流量に応じた評価が必要であると考える。

表 4-2 には，実験ケースごとの砒素の 4,000 時間までの積算溶出量 W_q とカラムの体積（V）あたりの最大溶出濃度 q_{max}（**式 (4-2)** で算出）を示す。後述の移流分散方程式（**式 (4-6)**）の q（砒素の溶出速度）は単位体積・時間あたりの溶出濃度である。この溶出濃度に実験で得られた総溶出量による上限を設定するために最大溶出濃度 q_{max} は体積あたりの値として算出する。

$$q_{max} = \frac{W_q}{V} \qquad (4\text{-}2)$$

このパラメータが既往研究で実験データとして得られなかったものであり，今回実施した不飽和カラム試験結果では**図 4-4～図 4-7** に示すように砒素の溶出量が概ね収束したことを確認できており，最大溶出濃度を実験的に求めることができた。

表 4-2　積算砒素溶出量と最大溶出濃度

ケース名	積算溶出量 W_q(mg)	最大溶出濃度 q_{max}(mg/L)
小 85	17.12	3.11
中小 85	16.25	2.96
中大 85	12.66	1.76
大 85	4.49	0.82
小 171	19.45	3.54
中小 171	17.67	3.21
小 306	19.79	3.60
中小 306	15.51	2.82
中大 306	12.24	2.23
大 306	4.59	0.84
中小 605	15.97	2.90
大 605	6.59	1.20

4.5　解析手法の提案

4.5.1　基本方程式

本研究では，盛土内の掘削岩から溶出する砒素の挙動に関するシミュレーションに浸透流方程式（**式(4-3)～式(4-5)**）と移流分散方程式（**式(4-6)**）を適用している[4-3), 4-4)]。ここでの目的は溶出モデルの構築にあるため，分子拡散や分散，遅延係数，密度流の影響は考慮していない。

$$\mu\frac{\partial H}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial x}\left(k_x\frac{\partial H}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial y}\left(k_y\frac{\partial H}{\partial y}\right)-\frac{\partial}{\partial z}\left(k_z\frac{\partial H}{\partial z}\right)-Q=0 \qquad (4\text{-}3)$$

有効飽和度　$S_e=\frac{\theta-\theta_r}{\theta_s-\theta_r}=\{1+(\alpha\psi)^n\}^{-m}$　(m=1-1/n)　(4-4)

比透水係数(Irmay 型)　$k_r=S_e^{\beta}$　(4-5)

$$R\frac{\partial C}{\partial t}+u_x\frac{\partial C}{\partial x}+u_y\frac{\partial C}{\partial y}+u_z\frac{\partial C}{\partial z}-\frac{\partial}{\partial x}\left(D_x\frac{\partial C}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial y}\left(D_y\frac{\partial C}{\partial y}\right)-\frac{\partial}{\partial z}\left(D_z\frac{\partial C}{\partial z}\right)-q=0 \qquad (4\text{-}6)$$

ここで，H は全水頭（m），μ は比水分容量（1/m），k は透水係数（m/s），k_r は飽和透水係数 k_0 に対する比（k=k_0×k_r），Q は流量（m³/s），Ψ：サクション（m），α，β，m，n：実験定数，θ：体積含水率，θ_s：飽和体積含水率，θ_r：残留体積含水率，R は遅延係数，C は濃度（mg/L），u は平均流速（m/s），D は分散係数（m²/s），q は砒素の溶出速度（単位体積・時間あたりの溶出濃度 mg/L/s）である。

4.5.2　砒素の溶出モデル

本研究では遮水構造の掘削岩処分場の設計に資する解析方法の開発を目指している。そのため，一様な流れを前提とし接触面でほぼ平衡状態の溶出が想定出来る溶出モデルの構築を考えており，流況が変化して接触面が大きく変わるような現象は適用外である。また，**図 4-14** に示すように掘削岩からの砒素の溶出は，浸出水と掘削岩粒子との接触で発生すると考える。そのため不飽和状態では，体積含水率や掘削岩粒子の表面積，浸出水の流速（滞留時間）に依存することが想定される。なお，掘削岩粒子内部から滲み出すこともあるが，表面付近の砒素溶出が支配的と考えている。前項のカラム溶出試験の結果で確認できた砒素の溶出が体積含水率と流量と通水時間の関係で評価できることを踏まえて既往研究で提案されたモデル[4-1), 4-5)]を改良し，新たに溶出モデルを構築した。

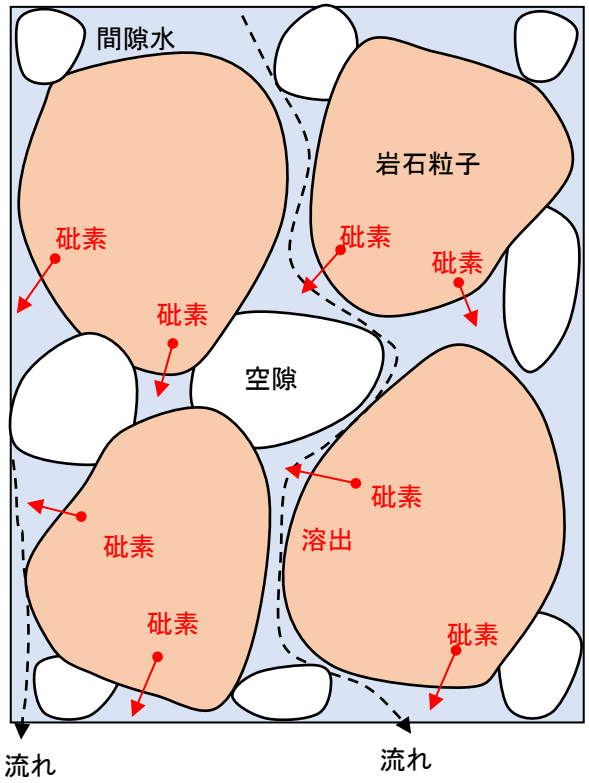


図 4-14　砒素の溶出概念

$$q = q_a \times \theta_{sum} \qquad (4\text{-}7)$$

$$q_a = q_{a0} \times \left(1 - \frac{\sum q \times dt}{q_{max}}\right) \qquad (4\text{-}8)$$

$$\theta_{sum} = \sum \theta \times dt \quad (\theta_{sum} \leq \theta_{sum}^{max}) \qquad (4\text{-}9)$$

式 (4-7) には溶出速度 q（mg/L/s）を基準溶出速度 q_a（mg/L/s）と積算体積含水率 θ_{sum} の積で表した。溶出速度とは，**式 (4-6)** において単位体積あたり単位時間あたりの物質の発生量に相当する。**式 (4-6)** の変数 C の単位は本来任意であるが，実験値と照合しやすいように mg/L としている。

変数 C の単位に合わせて，発生量すなわち溶出速度の単位を mg/L/s としている。実現象から見れば，岩石粒子から物質が溶け出す現象ではあるが，**式 (4-6)** の基礎方程式では，ある空間に生じる物質の発生量として定式化している。岩石粒子からの溶出濃度（発生する物質量を溶出濃度と称する）には溶出可能な最大量が存在すると想定した。**式 (4-8)** では，溶出濃度が体積あたりの最大値 q_{max}（mg/L）に依存して変化すると仮定した。q_{a0}（mg/L/s）は初期の基準溶出速度であり，Σq×dt は単位体積あたりの積算溶出濃度（mg/L）である。初期状態では q_a=q_{a0} であるが，積算溶出濃度が最大値 q_{max} に漸近するように q_a を低下させる式とした。θ_{sum} は積算体積含水率と定義して，**式 (4-9)** で単位体積あたりの体積含水率の時間

積算値として含水率の通水時間に依存する指標を用いる。いわゆる積算温度と同じような指標となる。積算体積含水率は**式(4-9)**に示すようにタイムステップごとの体積含水率に時間間隔を乗じて算出する。岩石粒子に間隙水が接触して岩石内部に浸出水が浸潤して内部に含有される砒素が外部に出やすくなると想定している。接触水量と相関関係がある含水率の時間の効果を反映させるために積算体積含水率を定義した。ただし，θ_{sum} は時間の経過とともに単調に増加するため，上限値 θ_{summax} を設定する。一定時間経過すれば溶出速度が平衡状態になると仮定した。砒素溶出に対する体積含水率の寄与は θ_{sum} で評価し，流量の寄与は q_{a0} で評価する。通水流量による短期的な溶出速度の変化は初期の基準溶出速度で再現する。

4.6　解析的検証

4.6.1　逆解析の概要

解析では，2 次元の軸対称モデルで上端が流入境界，下端が流出境界として非定常の移流分散解析を行った。カラム試験は 1 次元的な実験ではあるが，積算溶出量を対比しやすくするために実験と同じ形状の 2 次元軸対称モデルでシミュレーションを実施した。

浸透流解析と移流分散解析では，体積含水率や砒素濃度の経時変化を再現するために，複数の未知のパラメータを拡張カルマンフィルターによる逆解析[4-6)]により同定した。逆解析のフローを**図 4-15** に示す。浸透流解析と移流分散解析の 2 段階で逆解析を実施した。解析フローの中では順解析のタイムステップのループを組み込むことで，経時変化する観測値（体積含水率や浸出水の砒素濃度）をシミュレーションした。

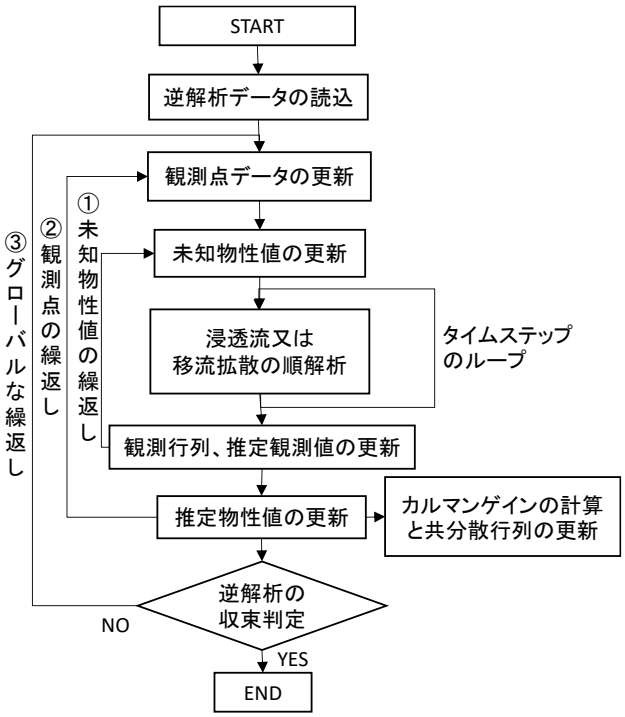


図 4-15　逆解析のフロー

4.6.2　浸透流解析

図 4-16 と**図 4-17** には逆解析によって求められた体積含水率のシミュレーション結果を示す。破線が実験結果，実線が解析結果である。解析結果は土壌水分計の設置位置に該当する要素の体積含水率である。**表 4-3** に決定したパラメータを示す。拡張カルマンフィルターによる逆解析が非線形性の強いパラメータに対しては不安定になることが知られており，

逆解析のターゲットを絞り込むことで逆解析の安定化を試みた。すなわち，飽和透水係数とVG モデルの不飽和パラメータ（n と α）を逆解析のターゲットとし，パラメータ β やその他のパラメータ（θ_s，θ_r）は予備計算を踏まえて固定値としている。予備計算の結果を踏まえて飽和透水係数については，1.0×10^{-1}m/h から 1.0×10^{-4}m/h まで 1 オーダーずつ透水係数を変更して不飽和パラメータ（n と α）の逆解析を行って観測値の平均推定誤差が最も小さい組合せで決定した。解析では一様な土質条件を想定しているので，土壌水分計の位置によるばらつきは再現できないが，一定程度の解析精度は確保できた。本解析の目的は砒素の溶出量の評価である。それに関わる平衡状態での体積含水率の解析と実験の差違は 10 %～20 %という結果であり，解析精度としては許容範囲にあると考えられる。

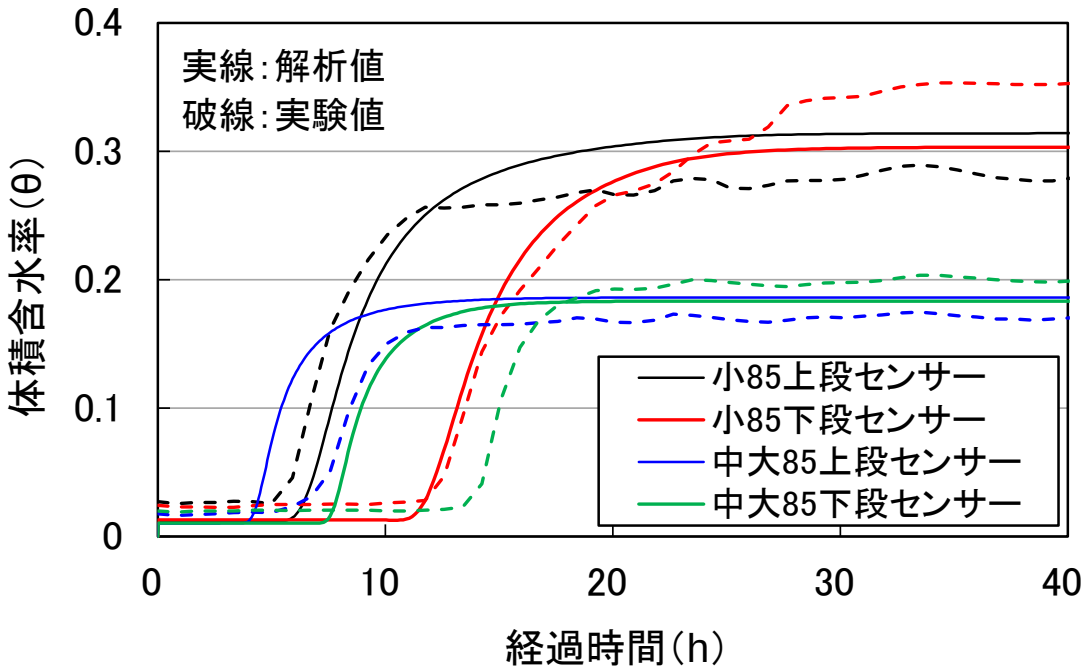


図 4-16　体積含水率の経時変化（小 85 と中大 85）

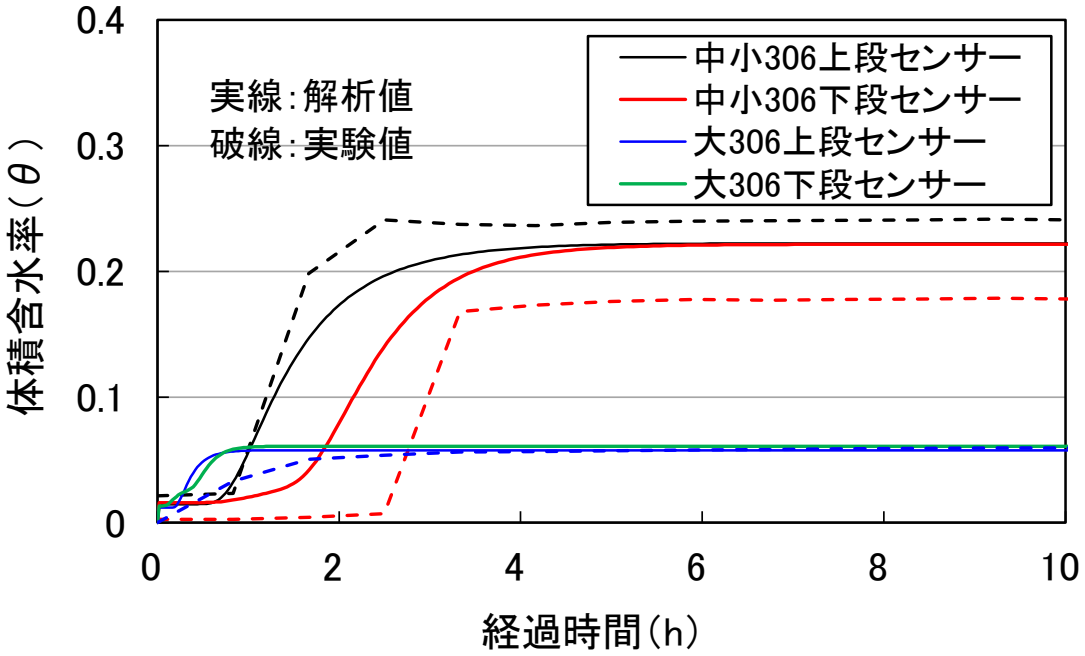


図 4-17　体積含水率の経時変化（中小 306 と大 306）

表 4-3　透水係数と不飽和パラメータ

ケース名	k_0 (m/h)	n	α	β	θ_r	θ_s
小 85	0.01	3.60	4.10	2	0.01	0.32
小 171	0.01	3.89	1.79	2	0.01	0.32
中小 306	0.10	2.90	5.60	2	0.01	0.35
中大 85	0.02	4.90	3.60	2	0.01	0.25
中大 306	0.10	2.97	4.66	2	0.01	0.35
大 306	1.00	3.68	4.90	2	0.01	0.25

4.6.3　移流分散解析

図 4-18 と**図 4-19** には逆解析によって求められた砒素濃度のシミュレーション結果を示す。破線が実験結果，実線が解析結果である。**表 4-4** に決定した溶出パラメータを示す。また，解析では提案式の最大溶出濃度 q_{max} は**表 4-2** の最大溶出濃度の値を適用し，基準溶出速度 q_{a0} と最大積算体積含水率 θ_{max} を逆解析のターゲットとした。最大積算体積含水率は低濃度で砒素溶出が継続する現象を再現するための解析的な経験定数である。実験結果のピーク濃度は通水流量が大きいほど鋭く立ち上がる傾向にあり，流量や粒径が大きいケースは解析結果とはやや差違が見られた。特に短期の濃度変化に差違が見られるが，この特徴を再現するためには**式 (4-7)** ～**式 (4-9)** の溶出モデル式を見直す必要がある。溶出パラメータ

の同定にはさらに多くの実験データを蓄積する必要がある。

図 4-18 の中大 85 の結果には，ギ酸ナトリウム添加後の砒素濃度の変化を合わせて示す。解析では，**表 4-2** に示す最大溶出濃度 q_{2max} を 9,700 時間の時点で q_{max} に加算した。この q_{2max} はギ酸ナトリウム添加後の積算溶出量 W_{2q}（9,700 時間～12,000 時間）から**式(4-2)**で算出した。解析では概ね 4,000 時間までに最大溶出濃度に達して砒素の溶出が止まるが，最大溶出濃度を大きくすることで再び砒素溶出が生じるモデルとした。ギ酸ナトリウム添加後の基準溶出速度 q_{a0} は逆解析により決定したが，**表 4-3** の初期値の約 2 倍という結果であった。ギ酸ナトリウム添加前の酸化環境下では，水酸化鉄に砒素が吸着した状態にあると考えられる。水酸化鉄は酸化環境下では負の電荷をおびているため，砒素と電気的に結合しているが，還元環境へと変化していくことで，正の電荷へと変化していく[4-7)]。今回はギ酸ナトリウム添加により酸化還元電位が下がることで砒素との結合が切れ，溶出量が増加したと考えられる。

また，**図 4-20** と**図 4-21** には積算砒素溶出量の比較を示す。破線が実験結果，実線が解析結果である。**図 4-19** や**図 4-20** に示す濃度の経時変化には実験と解析に大きな差違が見られる部分もあるが，積算溶出量で見れば，4,000 時間経過後で大 306 を除くと 1～2%程度の差違にとどまっている。大 306 は約 20%の差違が見られ大粒径の再現性に課題がある。

図 4-20 の中大 85 の結果には，ギ酸ナトリウム添加後の積算砒素溶出量の変化を合わせて示す。ただし，4,000 時間から 9,700 時間までの低濃度の溶出に差違が見られるので，この期間の積算砒素溶出量（約 1mg）は実験値から除外して解析結果と比較している。解析には低濃度の溶出に課題があるが，再溶出過程の積算砒素溶出量を概ね再現できている。この実験と解析は定性的に砒素の再溶出を評価できることを確認したものである。解析的には最大溶出濃度を時間の関数としてモデル化することで現地の砒素の再溶出を評価する必要がある。

管理盛土周辺への環境負荷を評価するためには総溶出量を予測することがより重要である。ベントナイト混合土等により封じ込めされた管理盛土では，少量の浸出水による長期的な砒素の溶出が問題となる。短期的な濃度変化の再現には課題が残るが，長期的に継続する低濃度の変化を再現することで積算溶出量が再現できていることから，管理盛土の設計には有効な解析手法と考えられる。

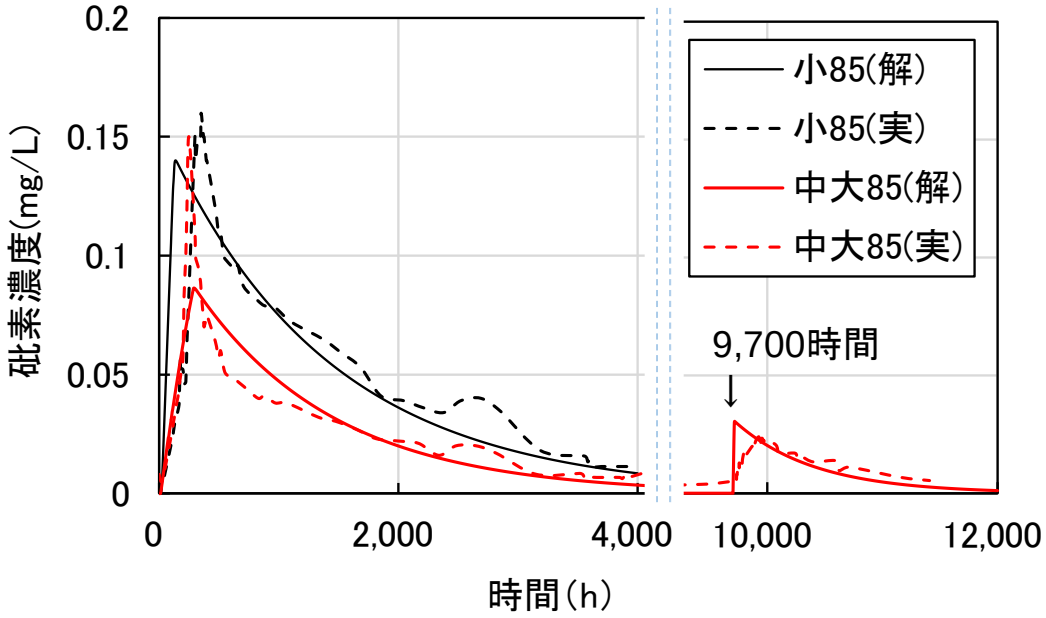


図 4-18　砒素濃度の経時変化（小 85 と中大 85）

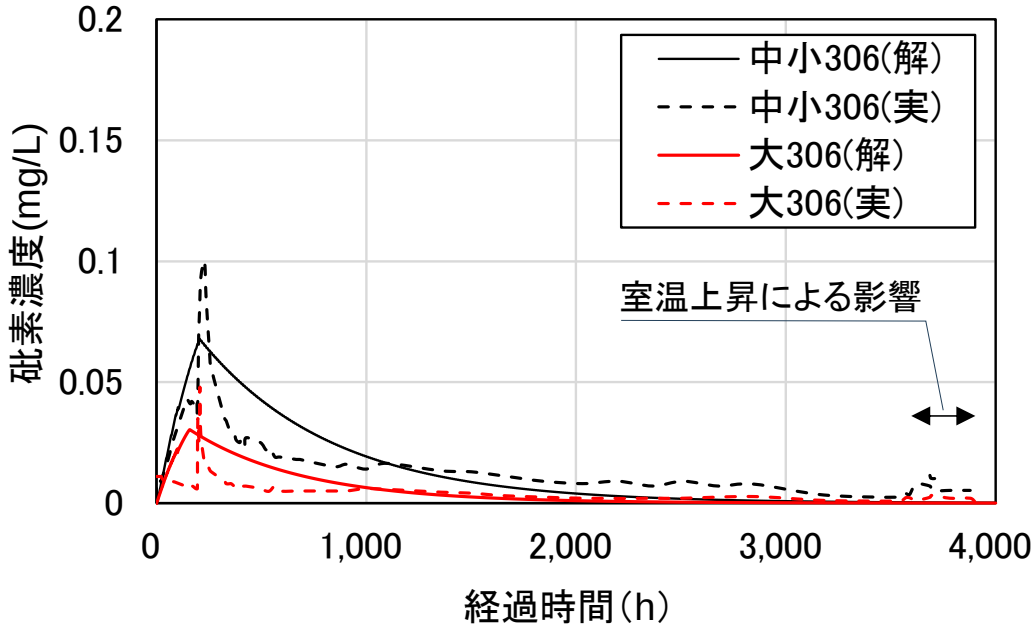


図 4-19　砒素濃度の経時変化（中小 306 と大 306）

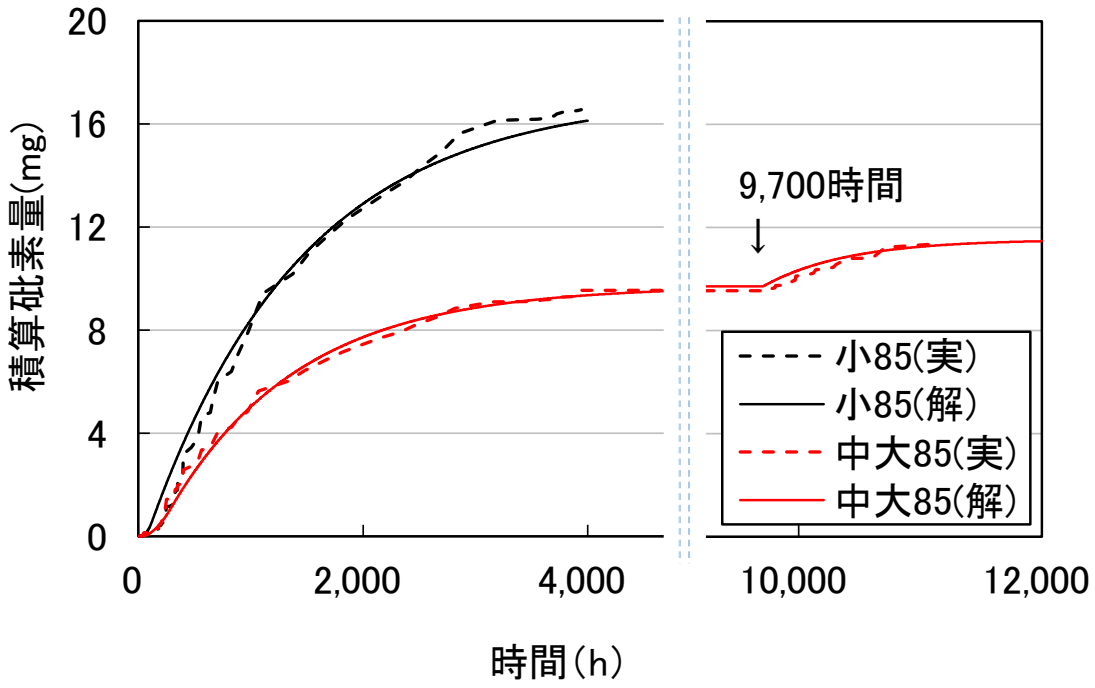


図 4-20　積算砒素溶出量の経時変化（小 85 と中大 85）

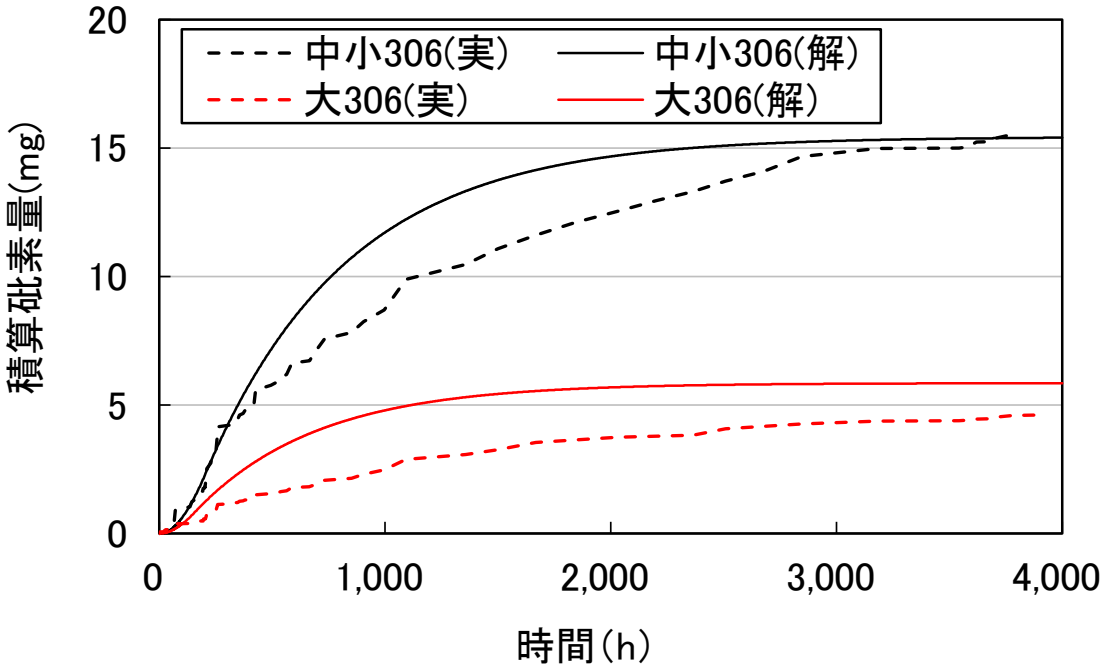


図 4-21　積算砒素溶出量の経時変化（中小 306 と大 306）

表 4-4　溶出パラメータ

ケース名	θ_{max} (h)	q_{a0} (×10^{-4}mg/L/h)	q_{max} (mg/L)
小 85	32.8	2.31	3.11
小 171	60	1.42	3.54
中小 306	42.8	5.22	2.82
中大 85	48.6	1.78	1.76
中大 306	29.6	7.46	2.23
大 306	7.49	46.0	0.84

4.7　本章のまとめ

本章では，長期の不飽和カラム試験によって掘削岩からの砒素の総溶出量（積算砒素溶出量）の測定を行った。この総溶出量は既往研究では実験的に求めることができていなかったデータであり，提案する溶出モデルの基礎的なデータとなった。粒径の影響を特定するために，小粒径，中小粒径，中大粒径，大粒径に分けた不飽和カラム試験を実施し，その結果を基に構築した砒素の溶出モデルの検討を行った。その結果，短期の砒素濃度についてはピーク濃度などの再現性に課題が見られたが，長期の濃度変化については概ね再現できている。積算砒素溶出量については大粒径を除けば 1～2%の差違で再現できた。現地の掘削岩の粒度分布は，2mm 以下の砂やシルトなどの細粒分も多く含まれており，今回の試験ケースの中小粒径や中大粒径に近い粒度分布であると考えられる。そのため，これらの実験結果の再現性が確認できた本溶出モデルは実現場で適用できる可能性があると考える。そこで，今後は現地の粒度分布を考慮した溶出モデルへの展開を検討する。また，流量の寄与は溶出パラメータの基準溶出濃度で評価することを考えているが，流量が大きいケースでは再現性に課題がある。現在は封じ込め処分を対象としているため，浸透する流量が大きくなることはないが，将来的に不溶化埋立処分や吸着層工法などに転用するためには，引き続き検討が必要と考える。さらに，本研究ではトンネル掘削工事設計段階で行うボーリングコア試料等を用いたカラム試験と提案する溶出モデルを使った設計手法の構築を目指しているので，その設計手法の一般化に向けて，研究対象とした現場の盛土で測定した浸出水量や砒素濃度の推移と解析結果の比較に加え，他現場等の掘削岩を用いた実験データを蓄積することで，溶出モデルの予測精度や汎用性の向上を目指す。

また，酸化還元電位を強制的に低下させることで砒素の再溶出を再現し，その解析的な評価方法を検討した。これにより，現地での掘削岩周辺の酸化還元環境変化による砒素溶出特性の変化を解析的に評価できる可能性があることが確認できた。この評価方法を現地に適用するためには，酸化還元電位の低下のメカニズムを明らかにして，解析の定式化に組み込む必要があると考えられる。そのため今後は，実際の処分場内の環境変化のモニタリングや室内試験による評価手法の検討を行いたいと考えている。

参考文献

4-1) 島田允堯 : 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質 : 砒素 : 応用地質技術年報， No.29，pp.31-59，2009

4-2) Y. Shimizu，S. Suzuki，M. Okawara : Effects of changes in oxidizing and reducing environments on the characteristics of arsenic elution from excavated rocks，Proceedings of the 9th International Congress on Environmental Geotechnics，Volume 2，pp.163-170，2023

4-3) Van Genuchten，M.T.: A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils，Soil Science Society of America Journal，Vol.44，No.5，pp.892-898，1980

4-4) 河野伊一郎，西垣　誠：不飽和砂質土の浸透特性に関する実験的研究，土木学会論文報告集，第 307 号，1981

4-5) 岩本容昭，森田修二，大河原正文：山岳トンネル掘削岩盛土内の重金属類挙動解析に関する研究，地盤工学会誌，Vol.68，No.9，pp.9-12，2020

4-6) 佐藤忠信,「地盤工学における逆解析　4.最適化手法」，土と基礎 43-6(449)，PP.75～79，June,（1995）

4-7) Hingston, F.J., Posner, A.M., Quirk, J.P.; Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelope, Environmental of Soil Science, 23, pp.177-192, 1972

4-8) 岩本容昭，清水祐也，倉品 悠，森田修二，斎藤剛，大河原正文：トンネル掘削岩の飽和・不飽和カラム試験による砒素溶出特性の研究．廃棄物資源循環学会論文誌，Vol.33，pp.83-93，2022

第５章　HSC を用いた岩種判別手法の検討

5.1　概説

山岳トンネル工事では，掘削して発生する岩石が要対策か否かを現場で判断する必要があり，迅速判定試験が行われることが多い。この試験では，試験結果が出るまでに少なくとも 1 日程度必要であり，掘削岩の一次仮置き場の確保が問題となっている。これに対して，岩石の種類を同定することで，要対策かどうかを判断する方法がとられることがある。自然由来重金属等は特定の条件下で濃縮するため，地層中に取り込まれていることが多い。例えば，第 1 章で記述した通り岩種としては泥質岩で最も砒素の含有量が高い傾向にある。また，花崗岩などの貫入により発生した熱水が通過した後である白色の脈状部分やその周辺の変質部にも砒素が濃縮していることがある。事前調査でこのような自然由来重金属等が含まれる岩石の種類を明確にすることで，岩種の同定によって対策の必要性について判断できる。しかし，岩種の同定は地質学の専門知識が必要であり，専門家を現場に配置することが求められるが，昨今の人材不足により難しいのが現状である。この課題を解決するため，現場職員が容易に岩種の判別を行える技術の開発を目的として，HSC を使った判別試験を行った。

5.2　ハイパースペクトルカメラ（HSC）

我々が日常生活で使用しているデジタルカメラ（RGB カメラ）は，撮影しようとしている物から反射してきた赤（R）と緑（G），青（B）の光の強度からピクセル（デジタル画像の最小単位）ごとに色を決定し，画像（RGB 画像）として出力するものである。一方で HSC は，RGB カメラよりも広い波長領域の光を波長ごとに分光して撮影するカメラである。物質はその分子構造などにより吸収あるいは反射する光の波長に特性がある。たとえば，水分子の主な吸収波長は，OH の伸縮振動の 2.2μm や H_2O の対象伸縮振動および偏角振動の 2.5μm，H_2O の対象・非対称伸縮振動の 2.91～2.95μm がある [5-1)]。近年，様々な分野でセンシングツールとして HSC の活用が検討されている。例えば，廃棄物の種類を同定する技術 [5-2)]や塗装前の鋼板表面状態の定量評価技術 [5-3)]，異物検出技術 [5-4)]が挙げられる。また，ハイパースペクトルセンサを衛星に搭載して地球規模の観測が行われている。日本においても 2019 年 12 月打ち上げられ，国際宇宙ステーション（ISS）の「きぼう」に搭載された。これにより取得されたデータは，資源分野や環境分野への活用が検討されている。地質学の分野では，スメクタイト含有地山の評価法に関する研究 [5-5)]やトンネル切羽における風化度評価技術 [5-6)]などが報告されている。また HSC を利用したものではないが，鉱物が有する反射スペクトルの特性に関する報告もされている [5-7)]。

本研究では，撮影波長領域が 900nm～1,700nm の近赤外～短波赤外線領域の撮影が可能な HSC（RESONON 社製：PIKA NIR-320）を使用した。試験で使用したカメラの仕様を**表 5-1**

に示す。また，HSC を使った撮影には汎用画像解析ソフト Spectronon（RESONON 社製）を用い，岩石標本の画像解析には画像解析ソフト perClass Mira（perClass 社製）を用いて行った。

表 5-1　HSC の仕様

項目	仕様	説明
測定波長範囲	900～1,700nm	撮影が可能な光の波長領域 近赤外線～短波赤外線領域
撮影方式	ラインスキャン型	対象物を線で撮影する方式で，カメラまたは被写体を移動させながら撮像し，画像を繋ぎ合わせて 1 枚の画像を作る方式 面で撮影するエリアスキャンに比べ高精細
波長分解能	8.8nm	分離することのできる最小の輝線間隔
波長チャンネル数	168	撮影する波長の数
空間分解能	1×320px	1 度に撮影することができる画素数
最大フレームレート	508fps	1 秒間あたりに撮影される画像数
レンズ焦点距離	25mm	ピントを合わせた時のレンズからセンサーまでの距離

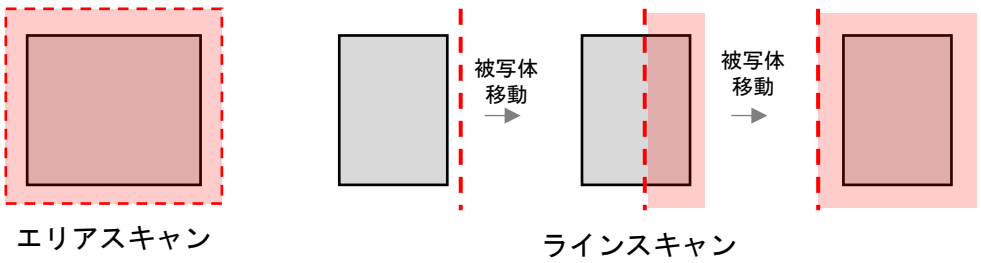


図 5-1　撮影のイメージ

5.3　撮影試験

HSC による岩種判別の可能性について検討するためには，それを構成する鉱物の反射スペクトルを調べることが重要と考えられる。既往研究で報告されている各鉱物の反射スペクトルデータは HSC によるものではなく，被写体に充てる光の条件等で得られるスペクトルデータが変化する HSC による撮影では同様の結果を得るかを確認する必要がある。そこで，鉱物の反射スペクトルに特徴的な差が見いだせるか確認するため，複数の鉱物標本を被写体として HSC での撮影試験を行った。次に，肉眼では判別が難しい岩石標本を対象に，HSC での撮影試験を行い，鉱物の集合体である岩石においても鉱物標本と同様の手順で，岩種の違いによる反射スペクトルの特性の差を評価できるか確認した。さらに，上記試験で

使用した岩石標本のスペクトルデータを教師データとして，同種の岩石標本が判別できるかを確認した。

5.3.1　被写体

本試験では，60 種類の鉱物標本と 213 種類の岩石標本を被写体として使用した。鉱物標本の鉱物の種類を**表 5-2** に，鉱物標本の写真を**写真 5-1** に，本論文で比較対象とした岩石標本を**写真 5-2** にそれぞれ示す。

本論文では，まず岩石を構成する主要鉱物（主要造岩鉱物）である石英と長石，黒雲母，かんらん石の比較を行った。次に，砒素を含むことが知られている硫化鉱物の黄銅鉱と黄鉄鉱の比較を行った。また，砒素の濃縮部となる熱水脈の主要鉱物である石英と方解石（炭酸塩鉱物）の比較を行った。さらに，岩石標本として， 砒素の含有量が高い岩種である泥質岩（頁岩と粘板岩）と肉眼での印象が類似している玄武岩を比較した。また，解析手法について検証するため，肉眼での印象が類似している堆積岩の砂岩と火山岩である安山岩についても比較した。

表 5-2　標本の鉱物一覧

めのう	鉄ばんザクロ石	アマゾナイト	紫水晶	燐灰石	魚眼石
アベンチュリン	藍銅鉱	縞状鉄鉱	黒雲母	斑銅鉱	方解石
方解石（青）	方解石（橙）	方解石（緑）	方解石（茶）	黄銅鉱	珪孔雀石
自然銅	コランダム	氷晶石	苦灰石	長石	蛍石
蛍石	クロム白雲母	方鉛鉱	石墨	灰ばん柘榴石	透石膏
ハックマン石	碧玉	藍晶石	青金石	リチア雲母	磁鉄鉱
孔雀石	白雲母	黒曜石	黒曜石	かんらん石	蛋白石
蛋白石	砂金	黄鉄鉱	水晶	石英	紅石英
透石膏	方ソーダ石	輝安鉱	硫黄	滑石	虎目石
黄玉	電気石	トルコ石	曹灰硼石	バナジン鉛鉱	珪酸亜鉛鉱

AGATE
ALMANDINE
AMAZONITE
AMETHYST
APATITE
APOPHYLLITE
AVENTURINE
AZURITE
BANDED IRON
BIOTITE
BORNITE
CALCITE
CALCITE (Blue)
CALCITE (Orange)
CALCITE (Green)
CALCITE (Brown)
CHALCOPYRITE
CHRYSOCOLLA
CORUNDUM
CRYOLITE
FELDSPAR
FLUORITE

写真 5-1　鉱物標本

反射スペクトル特性の確認で使用

頁岩
（三畳系　宮城県）

玄武岩
（島根県那賀郡長浜）

安山岩
（豊後國北海部郡）

砂岩
（三畳系　駿河國志太郡）

判別精度確認で使用

粘板岩
（古生界　若狭國三方郡）

写真 5-2　岩石標本

5.3.2　撮影方法

写真 5-3 に示す配置で HSC と照明（ハロゲンライト），被写体を設置して撮影を行った。レンズを被写体から 70cm の高さに配置しており，この時の撮影範囲は 120mm×400mm の範囲で，1 ピクセルの面積は 0.38mm×0.38mm である。撮影する際のフレームレートは 80fps に設定した。照明は可視光から近赤外線領域の波長帯の光を発生させることが可能なハロゲンライト（日動工業製　HS-500D-5ME）を採用し，被写体全面に光が当たるように 2 台設置した。

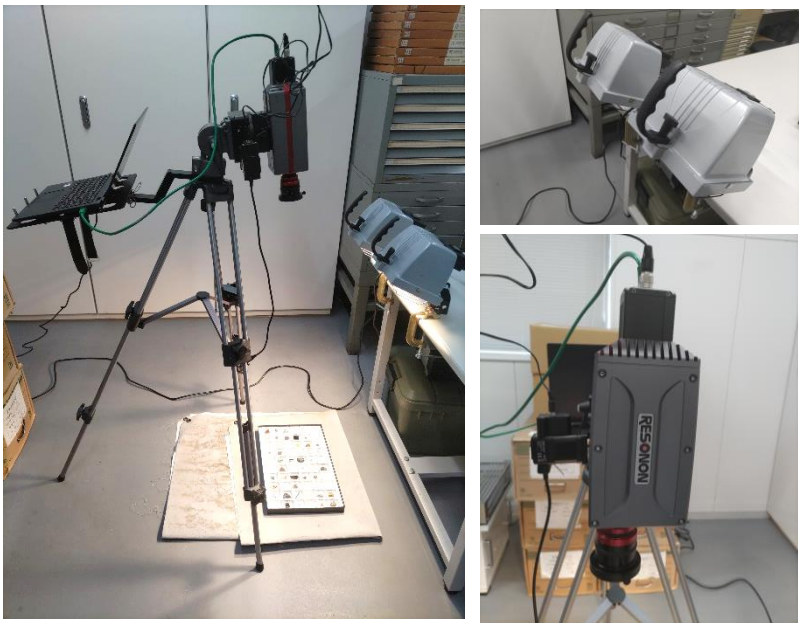


写真 5-3　撮影状況

5.3.3　解析方法

本研究では 2 種類の鉱物または岩石のスペクトルデータを比較し，種類の判別の可能性について検討した。以下に，撮影したスペクトルデータの処理手順を示し，データ処理の例を**図 5-2** に示す。

① 対象の任意のピクセルを鉱物標本では 200px，岩石標本では 400px 以上選択して，各標本のスペクトルデータの平均値を抽出する。

② ①データで折れ線グラフを作成し，反射スペクトルのピークのある波長等を比較する。

③ 抽出したスペクトルデータの中から，全ての波長間での反射スペクトルの比を算出する。

④ ③で算出した比について比較対象とする鉱物または岩石間でさらに比を求める。この時，解が 1 以上となるように波長帯によって分母と分子を入れ替える。

⑤ ④で算出した比が大きいものを抽出する。この時の③の 2 つの波長帯が，比較する鉱物間の強度差が大きくなる特徴的な反射スペクトルと言える。

⑥ ①のスペクトルデータを対象となる岩種の教師データとして解析ソフトに取り込み，同じ岩種の標本を判別できるか確認する。この時，全波長帯を評価対象とする場合と②や⑤で得られた特定の波長帯を用いる場合の 2 通りで行う。

① スペクトルデータの抽出

波長 / 対象	891	896	901	906	910
鉱物 A	100	200	100	100	400
鉱物 B	100	200	200	100	100

③ 各鉱物の波長間の反射スペクトルの比の算出

波長 / 対象	896/891	901/891	906/891	910/891
鉱物 A	2	1	1	4
鉱物 B	2	2	1	1
波長 / 対象		901/896	906/896	910/896
鉱物 A		0.5	0.5	2
鉱物 B		1	0.5	0.5
波長 / 対象			906/901	910/901
鉱物 A			1	4
鉱物 B			0.5	0.5
波長 / 対象				910/906
鉱物 A				4
鉱物 B				1

④⑤ ③の比の鉱物間での比較

波長 / 対象	896/891	901/891	906/891	910/891
鉱物 A/B	1	0.5	1	4
鉱物 B/A	1	2	1	0.25
波長 / 対象		901/896	906/896	910/896
鉱物 A/B		0.5	1	4
鉱物 B/A		2	1	0.25
波長 / 対象			906/901	910/901
鉱物 A/B			2	8
鉱物 B/A			0.5	0.125
波長 / 対象				910/906
鉱物 A/B				4
鉱物 B/A				0.25

※鉱物Ａと鉱物Ｂでは波長 910nm と 901nm の差の割合が最も大きく，特徴的な波長帯

図 5-2　データ処理の例

5.4　結果と考察

5.4.1　鉱物標本の特性把握

以下に示す鉱物について比較し，鉱物種類の違いによるスペクトル特性の差を確認する方法について検討した。

①黄鉄鉱と黄銅鉱

黄鉄鉱（FeS_2）と黄銅鉱（$CuFeS_2$）は硫黄と金属元素からなる不透明鉱物であり，いずれも本研究の溶出試験等で使用した岩石中に含まれる鉱物である。肉眼で観察した時の色は，黄鉄鉱は淡黄色で，黄銅鉱は黄鉄鉱よりも黄色が濃い真鍮色である。黄鉄鉱と黄銅鉱の反射スペクトルデータを図 5-3 に示す。

黄銅鉱の方が黄鉄鉱に比べ，全体的に反射スペクトルが大きくなっているが，これは各鉱物に当たる光の強度の差によるものと考えられる。なお，同じ光源からの光であることから，各鉱物に当たる光の波長は同様であると考えられる。

両鉱物ともに大きなピークは認められないが，1,192nm と 1,216nm で異なるピークが確認できる。黄銅鉱では 1,192nm に下向きのピーク（鉱物に吸収される波長）があり，波長が長くなるにつれて反射スペクトルは大きくなる。さらに 1,216nm でも小さなピークが認められるが，1,192nm の方が低い反射スペクトルとなっている。一方で，黄鉄鉱では同じ波長でピークは認められるが，1,216nm の方が低くなっている。また，987nm を境に反射スペクトルの上昇は緩やかになるが，黄鉄鉱に比べ黄銅鉱の方が，上昇率の減少は少ない。波長間での反射スペクトルの比を鉱物間で比較する（（黄鉄鉱の 987nm の反射スペクトル÷1,216nm の反射スペクトル）÷（黄銅鉱の 987nm の反射スペクトル÷1,216nm の反射スペクトル）＝（2,882.5÷2,022.4）÷（1,125.8÷934.0）＝1.2））と，987nm と 1,216nm 間で最も変化の割合が大きい結果となった。以上の結果から，黄鉄鉱と黄銅鉱を比較する場合，1,192nm と 1,216nm や 987nm と 1,216nm の反射スペクトルの比を見ることで判別できる可能性があると考える。

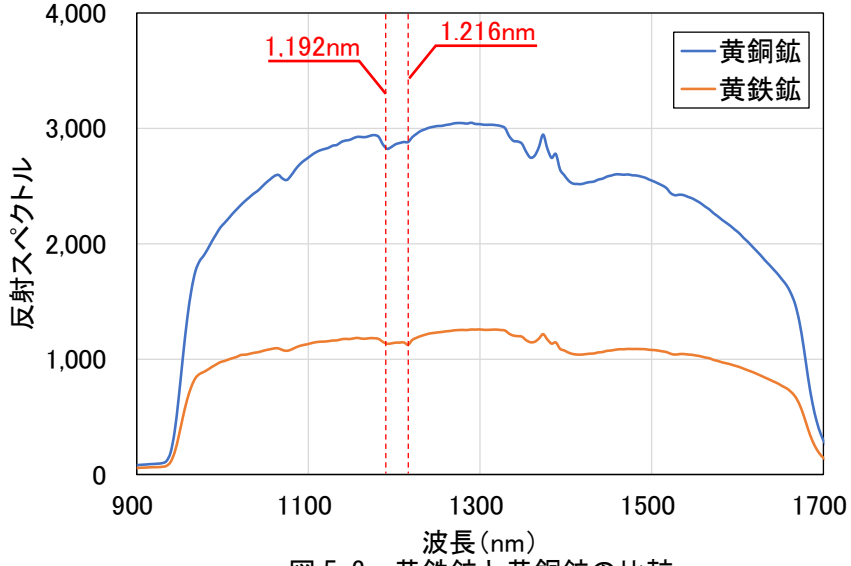


図 5-3　黄鉄鉱と黄銅鉱の比較

②石英と方解石

石英（SiO_2）と方解石（$CaCO_3$）はいずれも地層中に熱水が通過した際に生じる脈状部分で見ることができ，本研究で使用した岩石試料でも見られた。これらの鉱物が脈状に存在した場合，肉眼での判別は専門家でなければ難しい。一方で，方解石は溶解するとアルカリ性を示すため，トンネル湧水や掘削岩処分場からの浸出水のアルカリ性の原因となる[5-8]可能性があるため，環境問題を考えるうえで重要な鉱物の一つと言える。石英は無色または白色の透明鉱物であり，不純物を含まれない方解石も同様である。石英と方解石の反射スペクトルデータを**図 5-4** に示す。なお，方解石は無色の標本と不純物が含まれている青色の標本について示す。また，透明鉱物であるため鉱物下のバックグラウンドの反射スペクトルについても示す。

無色の方解石の反射スペクトルはバックグラウンドと差は認められないことから，近赤外線～短波赤外線領域の光は殆ど吸収しないことが分かる。一方で，石英と青色の方解石は，1,216nm でバックグラウンドよりも反射スペクトルの低下が小さい傾向にある。これは，この波長帯の光を石英と青色の方解石が反射したためである。また，バックグラウンドと無色の方解石では 1,403nm にピークが認められるが，石英と青色の方解石では認められず，この波長帯の光を石英と青色の方解石が吸収することが分かる。次に石英と青色の方解石の反射スペクトルを比較すると，石英では 1,110nm 前後の反射スペクトルよりも 1,300nm 前後の方が高くなっている一方で，青色の方解石では 1,100nm 前後の方が高くなっている。また，2 点の波長の反射スペクトルの比の鉱物間での差は，最大で 1.14 倍（983nm と 1632nm）青色の方解石の方が変化の割合が大きい結果であった。

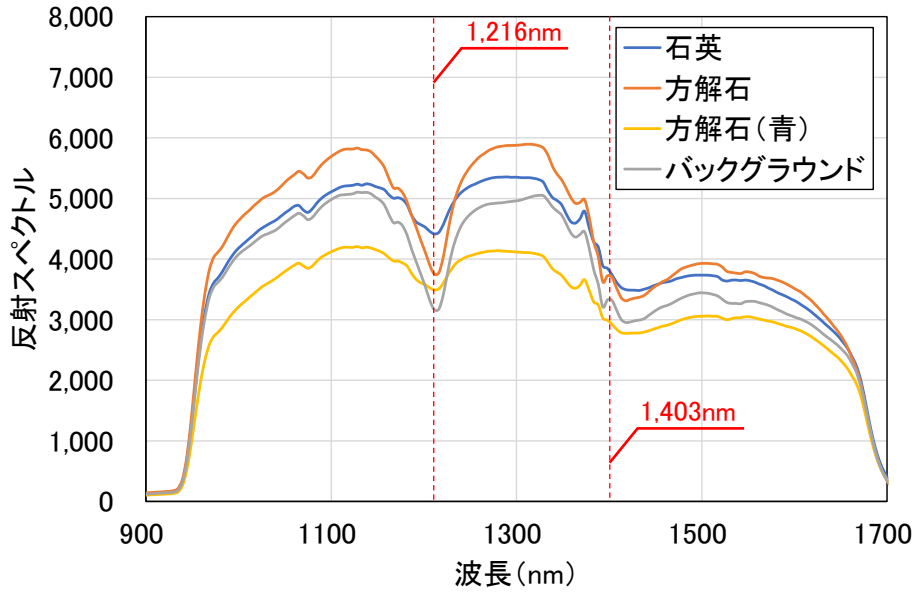


図 5-4　石英と方解石の比較

③石英と長石，かんらん石，黒雲母

石英（SiO2）と長石（$(Na,K,Ca,Ba)(Si,Al)_4O_8$，もしくは $(Na,K,Ca,Ba)Al(Al,Si)Si_2O_8$），かんらん石（$(Mg,Fe)_2SiO_4$）と黒雲母（$K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$）に，角閃石と輝石を加えた計 6 種類の鉱物を主要造岩鉱物と呼び，岩石を構成している主要な鉱物である。そのため，これらの鉱物の反射スペクトルの特性を把握することは，岩石の判別に重要な要素と考えられる。石英と長石の反射スペクトルデータを**図 5-5** に，かんらん石と黒雲母の反射スペクトルデータを**図 5-6** に示す。

有色鉱物のかんらん石や黒雲母は，無色鉱物の石英や長石に比べ吸収する光の量が多いため，反射スペクトルは 5 分の 1 以下と小さい結果であった。1,167nm から 1,241nm で石英より長石の方が反射スペクトルは大きくなり，石英では見られる 1,216nm の下向きのピークは長石では認められない。また，1,428nm 以上の波長帯で再度長石の反射スペクトルが大

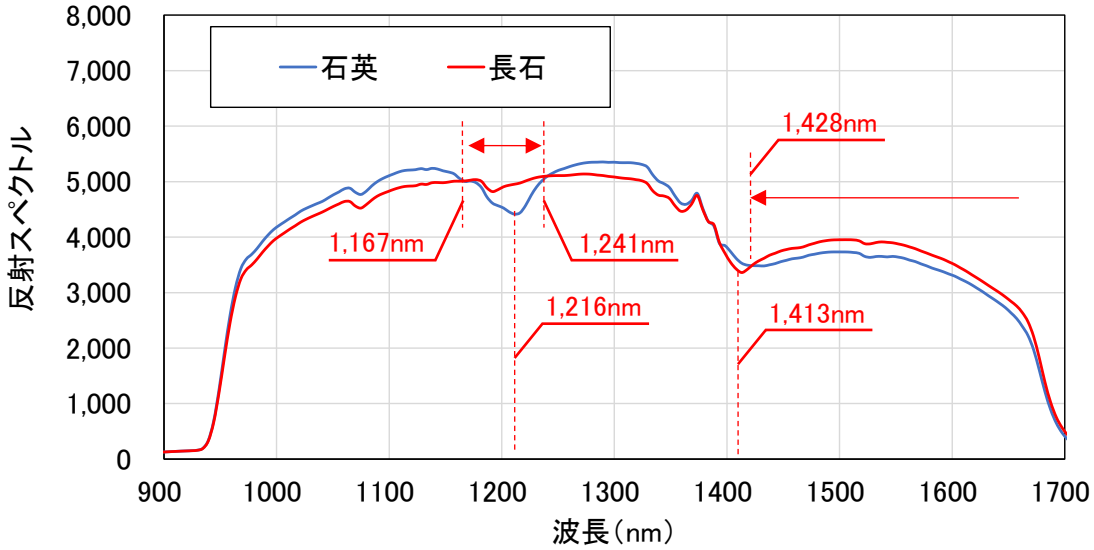


図 5-5　石英と長石の比較

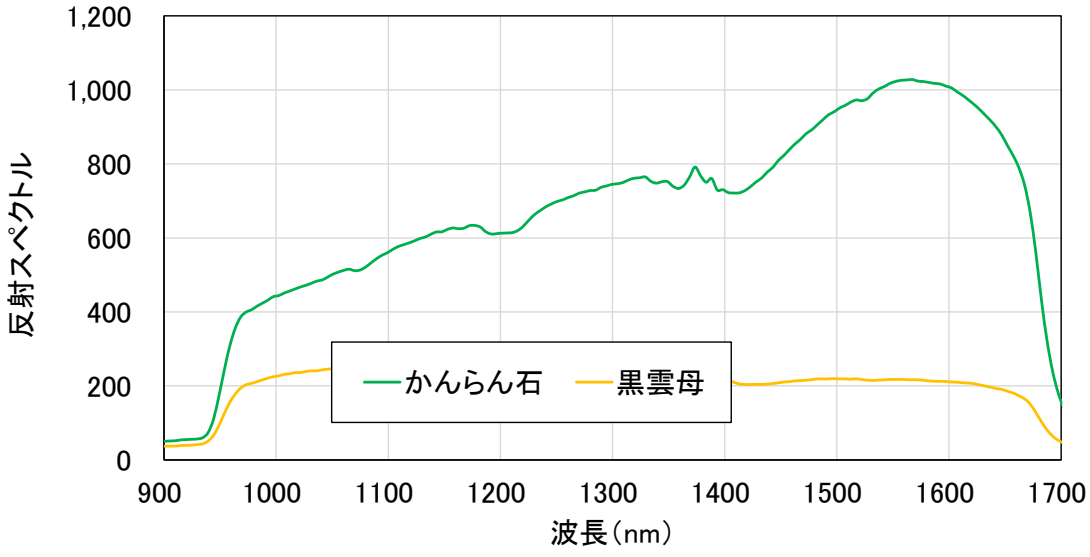


図 5-6　かんらん石と黒雲母の比較

きくなった。有色鉱物のかんらん石では波長が長くなる程，反射スペクトルが高くなる傾向があり，特に 1,418nm 以上の波長で反射スペクトルが高くなる特徴を有している。黒雲母は石英と比べた場合，特徴的なピークは認められない。

5.4.2　岩石標本の特性把握

以下に示す岩石標本の違いによるスペクトル特性の差を鉱物標本と同様の手順で評価できることを確認した。

①　玄武岩と頁岩

玄武岩は火山岩の一種で，塩基性マグマが地表付近で急速に固結することでできる珪酸濃度が 45～52%の岩石である。日本では，富士山や島根県の隠岐の島が良く知られている。構成鉱物は，無色鉱物の長石と有色鉱物のかんらん石と輝石が主体である。頁岩は，シルトや粘土を主体とする砕屑物が堆積した後，続成作用を受けて固結した薄く割れやすい性質を有した岩石である。いずれの黒色を呈する物が多く，肉眼での判別には専門知識が必要となる。玄武岩と頁岩の反射スペクトルデータを図 5-7 に示す。

963nm～1,339nm の波長では頁岩と玄武岩の反射スペクトルの差が大きくなる傾向にあり，玄武岩の方がこの波長帯の光を多く反射することが分かる。1,364nm と 1,383nm の下向きのピークを比較すると頁岩では前者の方が低い値であるが，玄武岩では後者の方が低い反射スペクトルとなっている。さらに，1,458nm 以上の波長帯では玄武岩の方が高い反射スペクトルとなる。玄武岩に含まれるかんらん石では 1,400nm 付近から反射スペクトルが大きくなる特性を有しており，この特性による影響を受けている可能性があると考えられる。

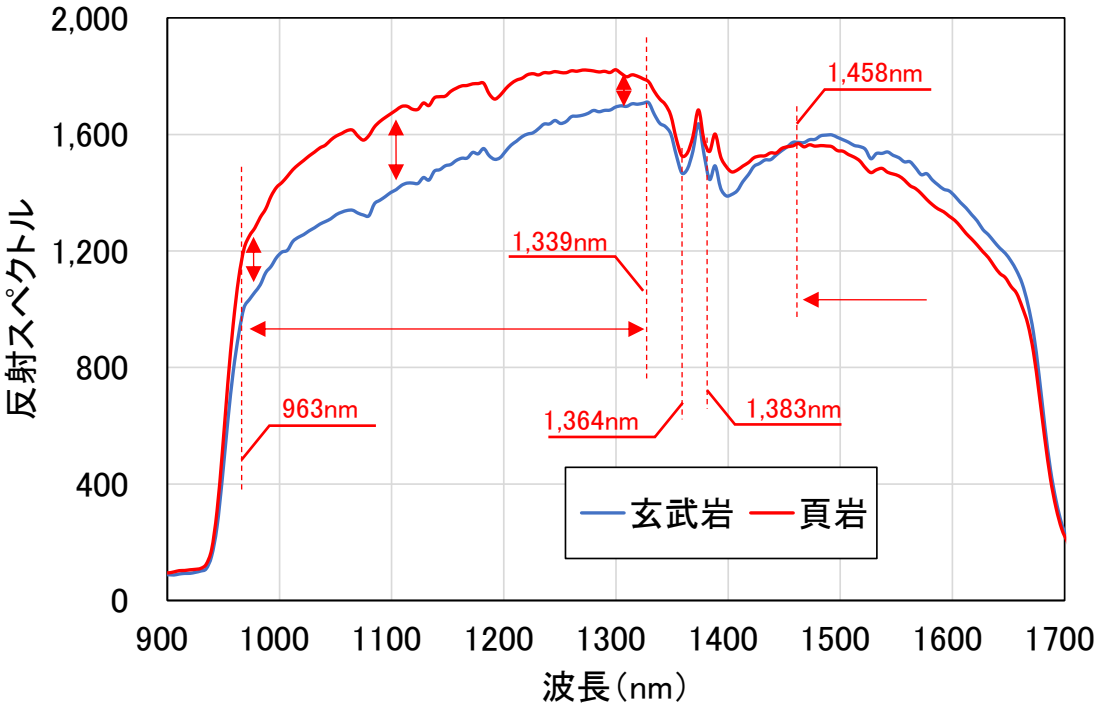


図 5-7　玄武岩と頁岩の比較

②安山岩と砂岩

安山岩は火山岩の一種で，珪酸濃度が 52～66%の岩石である。無色鉱物の長石と有色鉱物の角閃石および輝石が主要な構成鉱物である。また，無色鉱物の石英を含むこともある。日本の火山の多くは安山岩からなり，桜島や浅間山が有名である。砂岩は，主に砂が続成作用により固結してできた堆積岩である。いずれも，肉眼では小さな結晶が認められる岩石であり，判別が難しい似た色を呈する場合も多く存在する。また，砂岩層中に安山岩質のマグマが貫入している地層では，これらが隣接して存在している場合がある。安山岩と砂岩のスペクトルデータを**図 5-8** に示す。

963nm から 1,329nm の間で安山岩と砂岩の反射スペクトルの差が大きくなる傾向が認められ，この波長帯の光は砂岩の方が多く吸収されることが分かる。また，いずれの標本においても 1.408nm に下向きのピークが認められるが，砂岩の方が大きい下向きのピークを示した。2 点の波長間での反射スペクトルの比を鉱物間で比較すると，1,408nm と 1,657nm 間で最も変化の割合が大きい結果となった（砂岩が 1.2 倍大きい）。

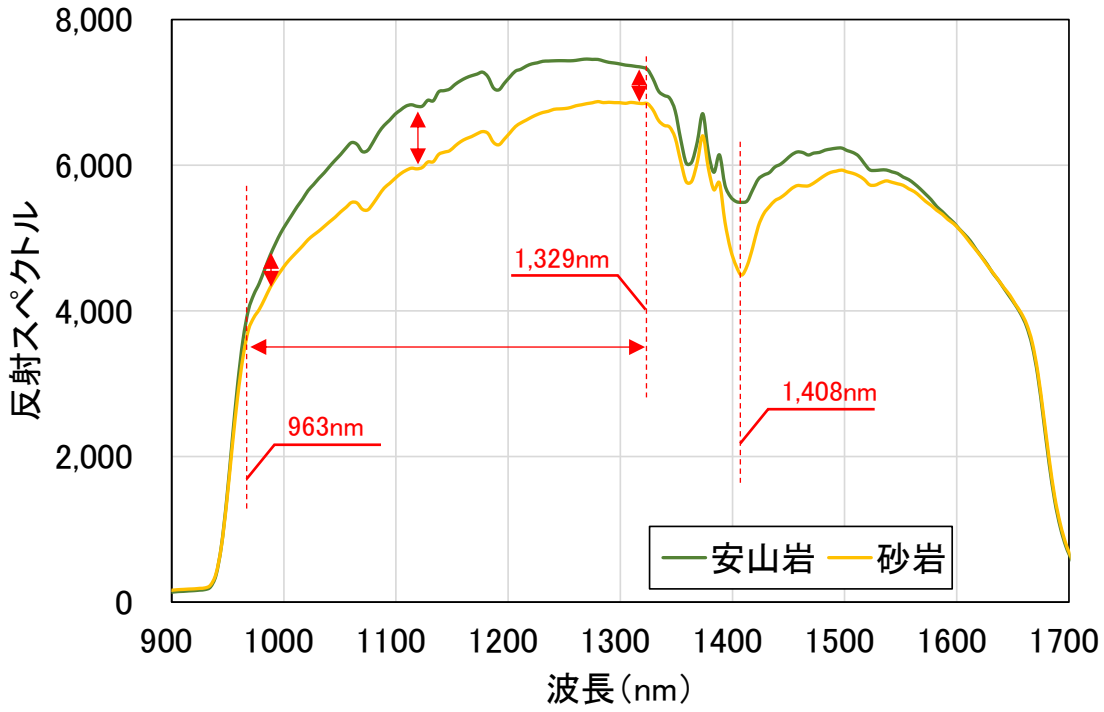


図 5-8　安山岩と砂岩の比較

5.4.3　岩種の判別

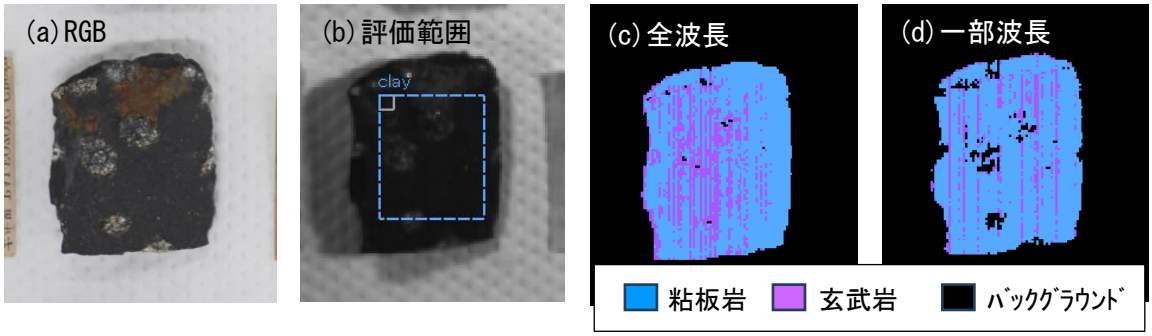
本試験では，5.4.2 で抽出した玄武岩と頁岩のスペクトルデータを教師データとして解析ソフトに取り込み，**写真 5-2** に示す別の粘板岩（頁岩同様にシルトや粘土が固結した泥質岩）の判別を行った。なお，解析に全波長帯を使用した場合と 5.4.2 に示す特徴的な波長帯

のみを使用した場合の 2 通りで評価を行い比較した。使用した波長帯を以下に，判別結果を図 5-9 に示す。

【解析に使用した波長帯】

890～920nm：同程度の反射スペクトルで基準となる波長帯
968～977nm：玄武岩と頁岩の反射スペクトルの差が大きくなり始める波長帯
1,060～1,142nm：玄武岩と頁岩の反射スペクトルの差が最も大きい波長帯
1,294～1,314nm：玄武岩と頁岩の反射スペクトルの差が収束していく波長帯
1,353～1,442nm：ピークの大きさに差が見られた 1,364nm と 1,383nm 前後の波長帯

結果，全ての波長領域を評価対象とした場合であっても，評価範囲（図 5-9b）の正解率は 62%と概ね正解することができた。誤認したピクセルでは，バックグラウンド（標本を置いている台座）として判別されたピクセルは 18px と少なかった。さらに，評価対象の波長領域を限定した場合，正しく判定された割合が 78%となり，精度が向上する結果が得られた。また，バックグラウンドとして判別されたピクセルが 137px と増加しているが，この岩石標本には，白色の明らかに粘板岩とは異なる結晶が含まれており（図 5-9a），波長帯を絞り込むことで，この範囲がバックグラウンドとして判定される結果となっている（図 5-9c, d）。この結果から，事前調査で採取されたボーリングコア試料等で教師データを作成しておくことで，工事期間中の掘削岩の判別を HSC で行える可能性があることが分かった。



	正解 判定ピクセル数	玄武岩 判定ピクセル数	バックグラウンド 判定ピクセル数	正解率
全波長で評価	1477px	890px	18px	61.9%
一部波長で評価	1880px	368px	137px	78.8%

図 5-9　粘板岩の判別結果

5.5　本章のまとめ

本章では，建設工事で掘削した岩石に対策が必要かを現場で判断する方法として，HSC による岩種の判別手法について検討した。

1) 検討手法としてはまず，岩石を構成する鉱物の標本を対象に撮影試験を行い，取得したスペクトルデータに鉱物標本間で異なる特性（ピークの位置や大きさ，複数の波長における反射スペクトルの割合の差等）が見いだせるかを確認した。結果，鉱物間で反射スペクトルの特性を評価できる可能性があることが確認できた。
2) 鉱物の集合体である岩石に対しても同様の手順で，反射スペクトルの特性を把握することができるか確認した。結果，肉眼では判別が難しい容姿の岩石標本であっても，それぞれの反射スペクトル特性の差を評価できることを確認した。
3) 岩石標本の反射スペクトルの特性を把握するために抽出したスペクトルデータを教師データとして，別の岩石標本の岩種判別が可能であるか確認した。結果，全波長帯を評価対象とした場合よりも，反射スペクトルの特徴的な波長帯で評価した方が精度は向上できる可能性があることを確認した。

参考文献

5-1)　仲内悠祐：特集「月揮発性成分の研究による科学と探査」近赤外分光観測から得られた月の水の証拠，日本惑星科学会誌遊星人，Vol.28，No.1，pp.45-52，2019

5-2)　羽渕博臣，清水祐也，岩下将也，吉村藤子：ハイパースペクトルカメラを用いた災害廃棄物の種類と量の推定に関する基礎研究，奥村組技術研究年報，Vol.49，pp.77-82，2023

5-3)　篠原紀昭，木治昇：ハイパースペクトルカメラによる塗装前の鋼板表面状態の定量評価，日本船舶海洋工学会講演会論文集，Vol.36，pp.319-322，2023

5-4)　竹内佑介，大野努，青柳賢英，野呂直樹，佐鳥新：ハイパースペクトル技術による異物検出，可視化情報学会誌，Vol.28-1，No.2，pp.189-190，2008

5-5)　市來孝志，山上順民：ハイパースペクトルカメラを用いたスメクタイト含有地山の評価法に関する研究 波長域の異なる 2 つのカメラを用いた比較実験，大成建設技術センター報，Vol.55，pp.31-1 - 31-7，2022

5-6)　翟思敏，大森禎敏，石田仁，野村貴律：複数の分析技術を組合せた切羽評価システムの開発について，トンネル工学報告集，Vol.30，pp.20-1 – 20-17，2020

5-7)　牧野州明：赤外吸収スペクトルから鉱物の何が読み取れるか，地球化学，Vol.59，pp.111-116，2005

5-8)　青木卓也，五十嵐敏文，飯尾佳浩：アルカリ性トンネル排水の性状と自然浄化作用による中和過程，応用地質，Vol.50，No.5，pp.273-279，2009

第６章　結論

6.1　研究成果の総括

本研究では，自然由来砒素を含む地盤を掘削して生じる岩石を適切に処分するための設計に必要な，「処分場内の環境変化の把握（**第 2 章**)」，「酸化還元環境変化による砒素溶出特性への影響評価（**第 3 章**)」および「不飽和環境下での砒素の移流分散方程式の改良（**第 4 章**)」を目的とし，各種実験や解析を行った。また，施工期間中に発生する掘削岩の対策の要否を判別する手法として「HSC を用いた岩種判別手法の検討（**第 5 章**)」を行った。

第 1 章では，はじめに日本における自然由来重金属等の分布や特徴について示し，さらに本研究で砒素を対象とした理由について説明した。次に，トンネル掘削工事などにおける自然由来重金属等への対応について示すとともに，現在の対応で課題となっている以下の点について記述し，その課題解決のための研究手法の概要を説明した。

課題①：岩石からの砒素の溶出は，周辺環境の影響を大きく受けるが，処分場内の環境変化が把握されていない。

課題②：環境変化によりどの程度影響を受けるか確認するための評価手法が確立されていない。

課題③：不飽和環境での砒素の移流分散解析手法が確立されていない。

課題④：施工現場において地質学に詳しくない作業員などが掘削した岩石の対策の要否を容易に判別する手法が求められている。

第 2 章では，上記課題①に対して岩手県岩泉町の自然由来砒素を含む掘削岩を封じ込めた盛土内の環境モニタリングを行った。得られた結果は以下の通りである。

（1）盛土内の温度においても，深さ 2.0m では夏季と冬季で 13℃の差があり，深さ 6.0m においても 5℃の差が生じている。この結果から，季節によって砒素溶出量が変動する可能性があることが分かった。

（2）盛土内の気圧は，全ての深度で地表面の気圧変動と連動して推移していた。この結果から，盛土内外で気体が出入りしていることが分かった。気体の出入口は，盛土内外を繋いでいる盛土底面に設置された浸出水排水管であると考えられる。

（3）盛土内の酸素濃度は季節変動し，夏季に低く，冬季に高い傾向であった。また，浅い深度の方が酸素濃度の変動が大きい傾向にあった。最も酸素濃度が低くなった深度 2.0m の 8 月でも 10%程度の酸素濃度が存在しており，常時酸素は存在する環境であり，硫化鉄鉱物の酸化分解が盛土内でも進行する可能性があることが分かった。

（4） 盛土内の相対湿度（Rh）は，全ての深度において 95%以上で安定しており，気圧や温度の変化によって結露が発生する可能性がある。水分は硫化鉄鉱物の酸化分解に大きく関りがあり，特に液状の水分の存在が重要であるため，結露の発生により砒素を含む硫化鉄鉱物の酸化分解が進行する可能性があることが分かった。
（5） 盛土から排出される浸出水の Eh は 250 mV 前後で推移しており，一般的な表流水（Eh = 約 400）より弱い還元条件であることが分かった。

第 3 章では，はじめに掘削岩中の砒素の所在について薄片観察や EPMA 分析の結果から説明した。次に，酸化還元環境の変化による掘削岩からの砒素溶出特性への影響について検討した。実施した試験は，還元剤であるギ酸ナトリウムとアスコルビン酸ナトリウムで還元環境を模擬して行った 3 種類の溶出試験（バッチ試験，不飽和カラム試験およびシリアルバッチ試験）と岩石を異なる酸素濃度の環境下で養生することで，砒素溶出量に差が生じるかを確認する酸素濃度影響評価試験である。得られた結果は以下の通りである。

（1）磁硫鉄鉱中に含まれる砒素は鉱物内に一様に存在するのではなく，点在していることが分かった。
（2）還元剤の添加により各種溶出試験で使用する溶媒の Eh を低下させることが可能であり，試薬濃度 0.005～1.0 mol/L で Eh は約-50～+300 mV の範囲を再現できた。また，バッチ試験の振とう後やカラム試験の浸出水でも Eh の上昇はなく低い値を維持でき，これらの還元剤を用いた溶出試験の有効性が示唆された。なお，アスコルビン酸ナトリウムについては，振とう後の pH がわずかに酸性側に変化した（硫化鉄鉱物の還元分解により発生した硫酸イオンによる影響と考えられる）。そのため，この pH 変化による影響も合わせて考える必要がある。
（3）掘削岩の大気曝露履歴が異なる場合，溶出試験による Eh は同値にはならず，大気曝露履歴が長いほど，Eh は高くなった（大気曝露 0 日：約 250 mV，大気曝露 120 日：約 400 mV）。また，同 Eh でも大気曝露履歴が長いほど砒素溶出量は多くなった。
（4）シリアルバッチ試験はカラム試験よりも，同累積砒素溶出量に達するまでの液固比が多かった（累積砒素溶出量 0.10 mg/kg になる液固比は，カラム試験で約 20，シリアルバッチ試験で約 100）。カラム試験での砒素溶出挙動を再現することは困難であることが示唆された。 ただし，振とう時間などにより改善の可能性はあると考える。
（5）周辺酸素濃度が低いほど，砒素溶出量はいずれの経過日数でも低くなる傾向にあり，大気曝露で砒素溶出量が 0.01 mg/L を超過するサンプルでも，酸素濃度が 10%以下であれば経過日数によらず砒素濃度は 0.01 mg/L 以下を示した。
（6）周辺酸素濃度が低い場合であっても磁硫鉄鉱の酸化分解が進むことが示唆され，その反応は酸素濃度が高い方が早いと考えられた。したがって，酸素濃度が 20%よりも低い環境下では，砒素溶出は低濃度で長期間継続する可能性が示唆された。

（7）酸化剤と還元剤を使用した溶出試験により，短期間で酸化還元環境変化による砒素の溶出特性への影響を評価できる可能性が示唆された。

第 4 章では，はじめに提案する移流分散解析に必要な不飽和カラム試験を実施し，その結果を基に移流分散方程式の改良を行った。次に，提案式を用いて実際に砒素を含む掘削岩を封じ込めた現場で発生する浸出水の砒素濃度の推移を数値解析して実測値との対比を行った。得られた結果は以下の通りである。

（1） 提案する溶出モデルの基礎的なデータとなる掘削岩からの砒素の総溶出量（積算砒素溶出量）が測定できた。
（2） 掘削岩の粒径による影響は，通水開始後最も溶出量が多くなる時の濃度などの短期的な砒素溶出量の推移の再現性に課題が見られたが，長期的な濃度変化については概ね再現できた。また，積算砒素溶出量については大粒径を除けば 1～2%の差違で再現できた。
（3） 通水流量が多い程，単位時間当たりの溶出砒素量が多くなることを確認した。
（4） 酸化還元電位を強制的に低下させることで砒素の再溶出を再現し，その解析的な評価方法を検討した。これにより，現地での掘削岩周辺の酸化還元環境変化による砒素溶出特性の変化を解析的に評価できる可能性があることが確認できた。

第 5 章では，建設工事で掘削した岩石に対策が必要かを現場で判断する方法として，HSC による岩種の判別手法について検討した。

（1） 岩石を構成する鉱物の標本を対象に撮影試験を行い，取得したスペクトルデータに鉱物の種類による反射スペクトルの特性を評価できる可能性があることを確認した。
（2） 鉱物の集合体である岩石に対しても同様の手順で，反射スペクトルの特性を把握することができることを確認した。
（3） 同じ岩種の岩石のスペクトルデータを教師データとすることで，岩種の判別が可能であることを確認した。
（4） 岩種の判別を行う際，全波長帯を評価対象とした場合よりも，反射スペクトルの特徴的な波長帯で評価した方が，精度が向上することを確認した。

6.2　今後の課題と展望

最後に，本研究を取りまとめるにあたり得られた今後の課題と展望について述べる。

（1）処分場内環境変化に関するデータの蓄積

今回の環境測定結果は，自然由来重金属等の対策方法を検討する上で貴重なデータである。一方で，測定データはベントナイト混合土で封じ込めた盛土内の一データであり，他の方法による処分場とは異なると考えられる。そのため，他現場のデータ収集と蓄積が重要な課題である。また，実現場でのモニタリングによるデータ蓄積には，多くの労力と長い時間が必要である。今後は，今回取得したデータを基に，処分場内の環境変化を再現できるような実験手法について検討していきたいと考えている。

（2）酸化還元環境変化が砒素溶出に与える影響評価手法の一般化

今回の試験では，岩手県岩泉町で発生した掘削岩を用いて実験を行った。日本国内には同様の特徴を持つ地層が多く存在するため，それらの地層を掘削する工事があれば，同様の実験方法で酸化還元環境変化による砒素溶出に与える影響について評価できると考える。一方で，砒素を含む地層には，上記とは異なる特性を有したものも存在する。例えば，大阪層群の Ma13 層のような沖積層では，有機物が多く含まれる。今後は，様々な砒素を含む地層に対しても同様に評価ができるかを検討する必要があると考える。

また，酸化条件下での経時変化については，大気曝露期間の違いによって評価している。この試験方法では，長い養生期間が必要であり，処分場の設計段階で実施することは難しい。今後は，酸化条件下での影響評価について過酸化水素などの酸化剤を用いた実験方法について検討したいと考えている。

（3）移流分散解析の高度化と環境変化を考慮した解析方法の検討

本研究ではトンネル掘削工事設計段階で行うボーリングコア試料等を用いたカラム試験と提案する溶出モデルを使った設計手法の構築を目指しているので，その設計手法の一般化に向けて，研究対象とした現場の盛土で測定した浸出水量や砒素濃度の推移と解析結果の比較に加え，他現場等の掘削岩を用いた実験データを蓄積することで，溶出モデルの予測精度や汎用性の向上を目指す。

また，今回実施した酸化還元環境の変化による砒素溶出特性の変化を解析的に評価する手法を現地に適用するためには，酸化還元電位低下のメカニズムを明らかにして，解析の定式化に組み込む必要がある。そのため今後は，実際の処分場内の環境変化のモニタリングや室内試験による評価手法の検討を行いたいと考えている。

さらに，現在のモデルでは施工期間中の砒素の移動については評価できない。規模の大きな山岳トンネル工事では工期が数年に及び，その間にも埋め立てられた掘削岩から砒素が溶出し続ける。本研究では引き続き，処分場の埋立ての量の経時変化を取り込んだモデルの

構築に取り組んでいる。

（４）岩石のスペクトルデータの蓄積

今回の撮影試験により近赤外線～短波赤外線領域のスペクトルデータから岩種の判別ができる可能性を見出すことができ，将来的には砒素など自然由来重金属等への対策要否の判定など，実務への展望が期待される。しかし，今回試験に使用した試料は標本であり，表面の変質等が少ないものを使用し，撮影も正面から行っている。一方で，現場で撮影する場合は，光や撮影角度あるいは岩石表面の状態が均一ではないことが想定される。そのため，実用化に向けた今後の取り組みとして，実際の工事現場で発生する掘削岩を試料とした撮影試験や光の入射角等の条件を変更した撮影試験を行い，スペクトルデータを蓄積していくことで精度の向上を目指したいと考えている。

謝辞

本研究の遂行に当たり，多くの方々にご指導ご鞭撻を賜りました。この場を借りて，感謝の意を述べさせていただきます。

システム創成工学科の大河原教授には指導教官として終始多大なご指導を賜りました。また，同科の大西教授と齊藤教授には，副査として本論文の作成にあたり，適切なご助言を賜りました。ここに深謝の意を表します。

システム創成工学科の晴山助教をはじめ，岩手大学理工学系技術部の齊藤技官，中村技官，竹花技官，並びに，システム創成工学科の木村技術補佐員には，学内で行った長期にわたる実験にご協力いただきました。厚くお礼申し上げます。

岩手県沿岸広域振興局土木部岩泉土木センターの皆様には現場での計測を快く了承いただきました。この計測により貴重なデータを収集することが出来ました。感謝申し上げます。

京都大学地球環境学堂の勝見教授，及び八千代エンジニヤリング株式会社の鈴木様，土木研究所の品川様には，本研究を進めるにあたり終始適切なご指導を賜りました。心から感謝申し上げます。

株式会社奥村組の大塚部長や今井室長，岩本部長，をはじめ多くの方に本研究の遂行に当たり，御協力いただきました。また，株式会社ハイドロ総合技術研究所の森田様には，数値解析について御協力いただき，株式会社奥村組技術研究所の白石主管，鈴木様，萩原様には，株式会社奥村組の技術研究所で行った不飽和カラム試験等にご協力いただきました。感謝申し上げます。

最後に，本論文完成に至るまでの間，温かく見守り支えてくれた多くの方々に深く感謝申し上げます。

2025 年 3 月

清水　祐也