



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	新第三紀中新世の堆積岩類における自然由来有害元素の溶出濃度の頻度分布とその要因に関する研究 [全文の要約]
Author(s)	中嶋, 啓太
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16133号
Issue Date	2024-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/96054
Type	doctoral thesis
File Information	Nakajima Keita_summary.pdf



学位論文内容の要約

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 中嶋 啓太

学位論文題名

Study on the frequency distribution of leaching concentrations of naturally occurring toxic elements
in Neogene Miocene sedimentary rocks and its contributing factors

(新第三紀中新世の堆積岩類における自然由来有害元素の
溶出濃度の頻度分布とその要因に関する研究)

1. 序論

山岳部や都市部においてトンネルを建設する際に発生する建設発生土（掘削ずり）には、地質条件によりヒ素（As）、セレン（Se）、鉛（Pb）およびフッ素（F）といった自然由来有害元素が含まれることがあり、掘削ずりからこれらの有害元素が溶出した際には、周辺の土壌や地下水の汚染を引き起こす可能性があるため、適切な対策を実施する必要がある。

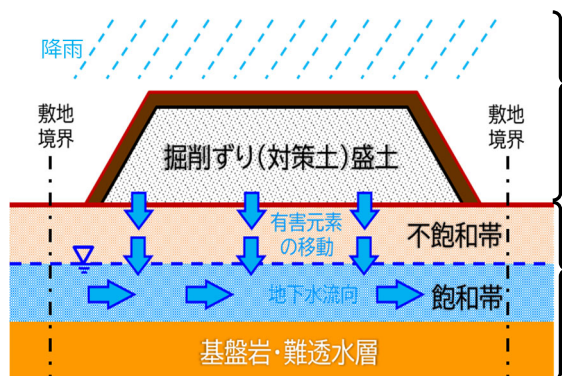
近年では、サイト概念モデルを用いたリスク評価、吸着層工法、不溶化工法などについて様々な研究およびマニュアルの整備がなされ、対策工が実施されている。このような場合、汚染源となる掘削ずりの盛土等における有害元素とその濃度を適切に設定する必要がある。そのため、トンネル掘削ずりからの自然由来有害元素の溶出特性を把握し、対策を合理化することが求められている。

サイト概念モデルによるリスク評価に用いるパラメータは、一部の一般値を用いるものを除き掘削ずりの地質、自然由来有害元素の元素および受入地毎に設定することで、合理的な対策工の選定を行うことが可能となる。従来から、例えば、掘削ずりの盛土には、トンネル掘削前に実施するボーリング調査のコアを用いた溶出試験における自然由来有害元素の溶出濃度の最大値を初期濃度として盛土全体に含まれると設定しているが、掘削ずりから溶出する自然由来有害元素の濃度には不均質性が想定され、試験の最大値を用いることが最適ではない可能性がある。

したがって、掘削対象となる地質における自然由来有害元素の溶出傾向の評価、すなわち、どの程度の濃度の有害元素の溶出がどの程度の確率で発生しうるかといった、有害元素の溶出濃度の頻度分布を明らかにすることは非常に重要である。また、その頻度分布をトンネル掘削前の限られたデータにより推定する、逆に言えば、どの程度のデータ数をトンネル掘削前の段階で得ておけば掘削対象となる地質全体における頻度分布を推定できるか、について明らかにすることで、設計に用いる有害元素の溶出濃度を適切に設定することができ、より合理的な評価および対策工の設計が可能となり、今後計画されているトンネル掘削を伴う種々のプロジェクトにとって非常に有益になり得る。

本研究では、自然由来有害元素を含む掘削ずりを適切に取り扱うための対策工設計の合理化のため、北海道新幹線新函館北斗・長万部間のトンネル工事で主な掘削対象となる新第三紀中新世の堆積岩類の地層を対象に、トンネル掘削前および掘削中に実施する地質調査のコアを用いて実施した溶出試験等の数

百ものデータを整理することで、含まれる As, Se, Pb および F の溶出濃度の頻度分布とそれに影響を与える因子について明らかにすること、As に対して、トンネル掘削方向に試料採取間隔の異なる溶出試験における溶出濃度の頻度分布の相違について統計的手法を用いて明らかにすること、トンネル工事に伴って発生し自然由来有害元素を含有する掘削ずりを適切に取り扱うための対策工の設計に用いる溶出濃度を評価することを目的とした。



	項 目	調査・評価方法
対策土盛土	溶出濃度	溶出試験における溶出濃度の最大値
	透水係数	一般値
	遅延係数	カラム試験
	降雨浸透	降雨量：アメダス 降雨浸透量：降雨量の 30%
対策土受入地	分布地質	ボーリング調査
	バックグラウンド値（地下水質）	地下水水質分析
	地下水位	地下水位観測
	透水係数	粒度試験、現場透水試験等の結果または一般値（文献値）
	分配係数	バッチ試験
	遅延係数	分配係数、乾燥密度および有効間隙率から算出
	乾燥密度	一般値（文献値）
	有効間隙率	一般値（文献値）
	分散長	縦分散長：水の流路長 横分散長：縦分散長の 1/10

図1 リスク評価に用いる入力パラメータの例

2. トンネル掘削岩石から溶出する自然由来ヒ素濃度の頻度分布

本章では、北海道新幹線新函館北斗・長万部間のトンネル工事で掘削対象となる新第三紀中新世の代表的な3つの地層である訓縫層、八雲層および黒松内層の泥岩、砂岩、凝灰岩および凝灰角礫岩などの堆積岩類から溶出する自然由来有害元素のうち As について、トンネル工事に伴って実施した地質調査ボーリングのコア試料を用いた、地層毎に数百以上にものぼる大量の溶出試験（液固比 10）のデータを用いて溶出濃度の頻度分布を評価した。また、その分布に影響を及ぼす岩石中の As の含有量や主要な化学組成、溶出液中の pH や EC および風化の程度などの要因について評価した。

溶出試験において ICP-MS の定量下限値（0.001 mg/L）以上となったデータについて、溶出濃度を対数値に変換した上で、図2に地層毎に頻度と累積確率を整理した。また、図3には、地層毎に累積確率と As の溶出濃度の関係を対数正規確率紙上にプロットしたものを示す。ここでは、 $(\mu, 50.0\%)$ 、 $(\mu+1\sigma, 84.1\%)$ 、 $(\mu-1\sigma, 15.9\%)$ を通る直線（破線）を引いており、訓縫層と八雲層については、データが直線状に分布していることから、As の溶出濃度は対数正規分布に従うということが言える。一方で、黒松内層では、0.03 mg/L 付近に変曲点が認められ、これは、黒松内層には溶出特性の異なる2つの岩相が存在することを示唆している。そこで、黒松内層のデータを砂岩とそれ以外の岩相に分け、それぞれの As の溶出濃度の累積確率を整理すると、砂岩とそれ以外の岩相で2種類の直線（破

線)が引けることが分かり、これは、砂岩とそれ以外の岩相で溶出特性が異なることを示唆している。黒松内層の砂岩では、ボーリングコア観察の結果やXRDによる鉱物分析において黄鉄鉱、ス멕タイトおよび沸石族の存在が確認されていることから、黒松内層の砂岩は熱水変質の影響を受けており、Asは熱水変質によって生じた鉱物に濃集していると推察される。

各地層の岩相毎のAsの溶出濃度とpHの関係は、訓縫層では、岩相によらずpHは7から11の範囲であり、岩相による溶出濃度の有意な差は認められない。平均的には、pH 9から10.5付近でよりAsの濃度が高い。八雲層では、すべての岩相でpH 7~10の弱アルカリ性の範囲と、泥岩試料ではpH 4~5の酸性の範囲の両方でAsの濃度が高い。黒松内層では、砂岩ではpH 7~10まで、特にpH 9以上の試料ではpHが高くなるにつれてAsの溶出濃度が増加したが、他の岩相ではpH 6~10ではAsの溶出濃度は明確には増加しなかった。

Asの溶出濃度と溶出液のECの関係は、3つの地層において、Asの溶出濃度はECとともに高くなる傾向にある。また、アルカリ性領域ではpHが高いほど、酸性領域においてはpHが低いほどECは高くなる。一方、ECが高いほど、 Ca^{2+} や硫酸イオン(SO_4^{2-})などの共存イオンの濃度が高いと考えられることから、ECはpHだけでなく共存イオンの影響を受けるため、ECはAsの溶出濃度に間接的に影響すると考えられる。

試料採取地点の土被り厚さとの関係に着目すると、Asの溶出濃度は、黒松内層では土被り40~220 mで比較的高いのに対し、訓縫層と八雲層では60~80mで高くなる傾向にある。これらの範囲では、大気や風雨の影響による風化の進行に伴って酸化フロントが形成される。逆に、土被り厚さが大きい箇所では岩体が新鮮で安定していることから、鉱物が安定な状態であり、大気に曝されてもAsが溶出しにくいことが示唆される。また、酸化フロント下に溶解帯が形成されることから、鉱物が酸化されやすい状態にあり、大気に曝されることで有害元素が溶出しやすいことが示唆される。一方、黒松内層では、土被り厚さが40~220 mの範囲において、Asの溶出濃度およびECが他の2つの地層よりも比較的高い。ECが高いことから、この黒松内層の酸化または溶解フロントが他の2つの地層よりも厚いか、黒松内層が熱水変質を受け、 Ca^{2+} や SO_4^{2-} などの共存イオンが溶出することが示唆される。訓縫層や八雲層において、土被り厚さが大きい範囲でAsの溶出濃度やECが高いのは、同様に熱水変質の影響によるものと示唆された。

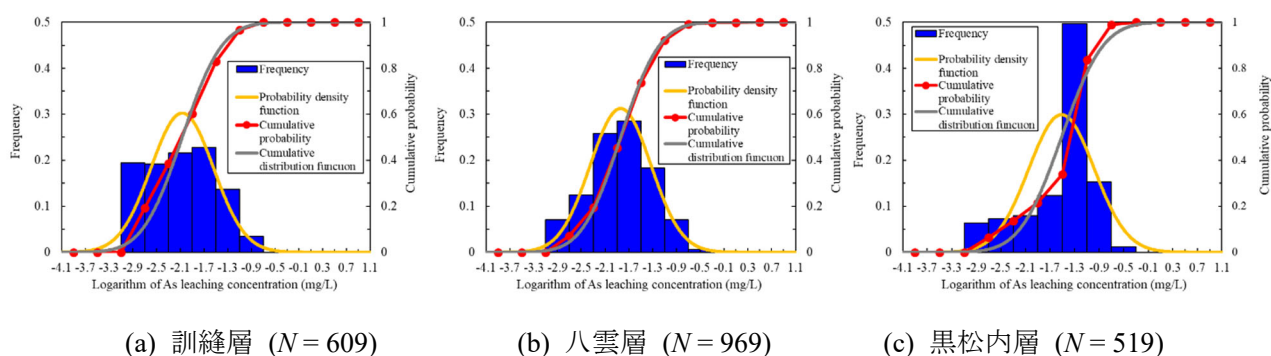


図2 Asの溶出濃度の頻度分布

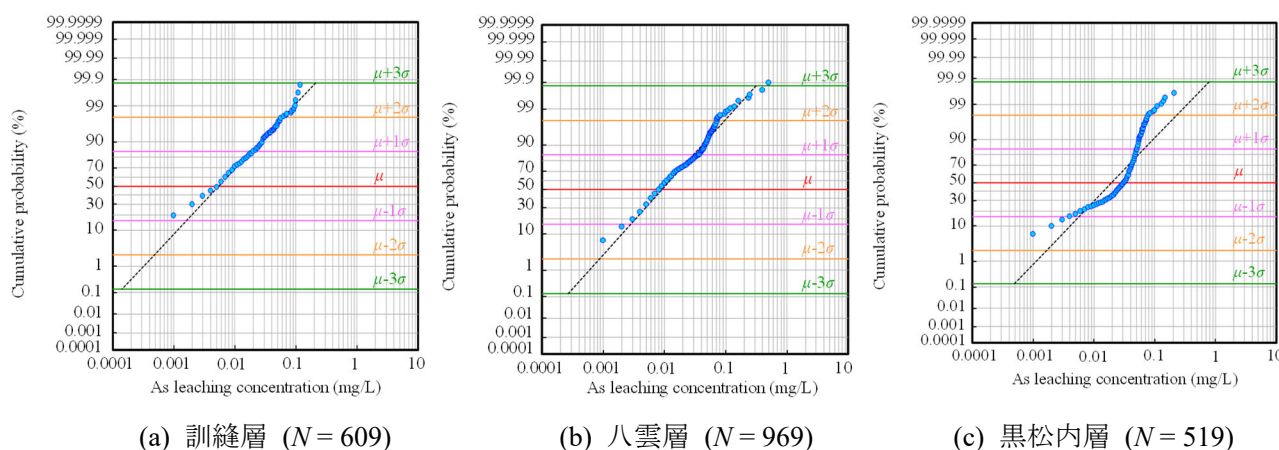


図3 Asの溶出濃度の累積確率

3. トンネル掘削前および掘削中の調査におけるヒ素溶出濃度の統計的比較

本章では、掘削岩石におけるAs溶出濃度の対数値が正規分布に従うことから、ある有意水準 α のもとで仮説検定を行うことが可能であるため、施工前調査および施工中調査におけるAs溶出濃度の対数値で算出した平均値と分散に有意な差が認められるかどうかについて、仮説検定（F検定およびt検定）を用いて検証した。

堆積岩が主体となる八雲層と黒松内層は、施工前調査と施工中調査の確率密度関数は概ね一致しているように見えるが、火山岩が主体の訓縫層については、両者の確率密度関数は明らかに異なっている。いずれの地層も、施工前調査においては、すべてのデータが $\mu \pm 2\sigma$ 以内に収まっているのに対し、施工中調査においては、 $\mu + 2\sigma$ あるいは $\mu + 3\sigma$ を超えるものも含まれている。正規分布の場合、 $\mu \pm 2\sigma$ の範囲には95.5%、 $\mu \pm 3\sigma$ の範囲には99.7%のデータが含まれることから、施工中調査における最大値は出現確率の数%あるいは0.3%以下の非常に稀なデータであることがわかる。

3つの地層のF検定の結果については、八雲層と黒松内層では、帰無仮説は棄却されず、施工前調査と施工中調査における分散 σ^2 は一致していると言える。一方、訓縫層については、帰無仮説が棄却され、2つの調査における σ^2 は一致しているとは言えない。

t検定については、八雲層と黒松内層では、スチューデントのt検定を行った。八雲層については、帰無仮説は棄却されないが、黒松内層については、帰無仮説は棄却されるため、2つの調査の μ は、八雲層については一致していると言えるが、黒松内層については一致しているとは言えない。一方、訓縫層については、ウェルチのt検定を行ったところ、帰無仮説は棄却されるため、2つの調査の μ は一致していると評価されなかった。

μ 、 σ^2 とも一致した八雲層については、施工前調査および施工中調査とも主たる岩相が同一（泥岩）であったのに対し、 σ^2 は一致したが μ が一致しなかった黒松内層は、主たる岩相が施工前調査と施工中調査で異なったこと、また、他の岩相と比較して砂岩の溶出傾向が異なり、比較的As濃度が高かったことから施工前調査の μ が砂岩の値強く影響されたと考えられる。一方、 μ も σ^2 も一致しなかった訓縫層については、出現した全ての岩相で施工前調査と施工中調査の岩相の比率が大きく

異なっていること、溶出傾向に連続性がなく、緑泥石化や炭酸塩化などの変質作用を受けた箇所において前後区間に比べて極端に濃度が高くなっており、施工前調査においてはその箇所を捉えられていないことがわかった。施工前調査と施工中調査における岩相の比率が同様の場合は両者の頻度分布は一致し、岩相の比率が同様でなくかつ溶出傾向が他と異なる岩相が主体となる場合には両者の頻度分布は一致しないと考えられる。

頻度分布を精度良く推定するには、施工前調査においてより多くの溶出試験を実施しておくことが望ましいが、現実的には数が限定される。今回対象とした3つの地層において、施工中調査の頻度分布を推定するために必要な施工前調査における試料数については、概ね一様にAsが存在していると想定される堆積岩が主体的な地層では、施工前調査において20試料程度であることが示唆された。なお、その条件としては、施工前調査と施工中調査の岩相の比率が同程度であることが必要と考えられる。また、訓縫層のように熱水変質の影響により局所的にAs溶出濃度が高い地層については、施工前調査において20試料より多くの溶出試験を実施しなければ施工中調査のAs溶出濃度の頻度分布を推定することは困難であることが示唆された。

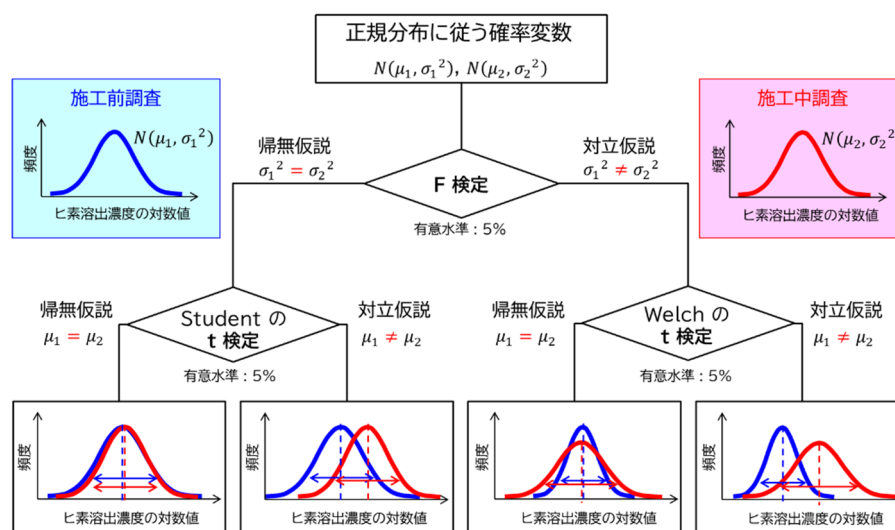


図4 仮説検定の流れ

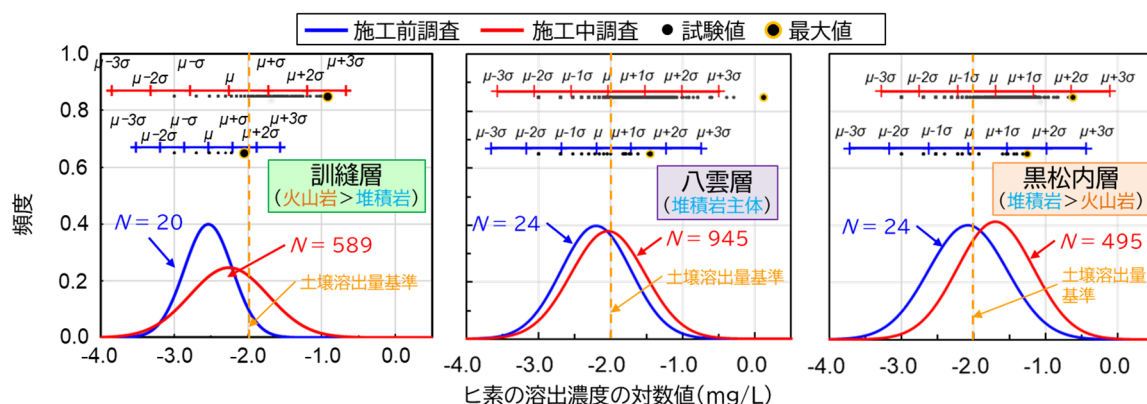


図5 施工前調査および施工中調査におけるAs溶出濃度の頻度分布の比較

施工前調査：■ As 溶出濃度 ◆ pH 施工中調査：○ (泥岩) As 溶出濃度 ▲ pH

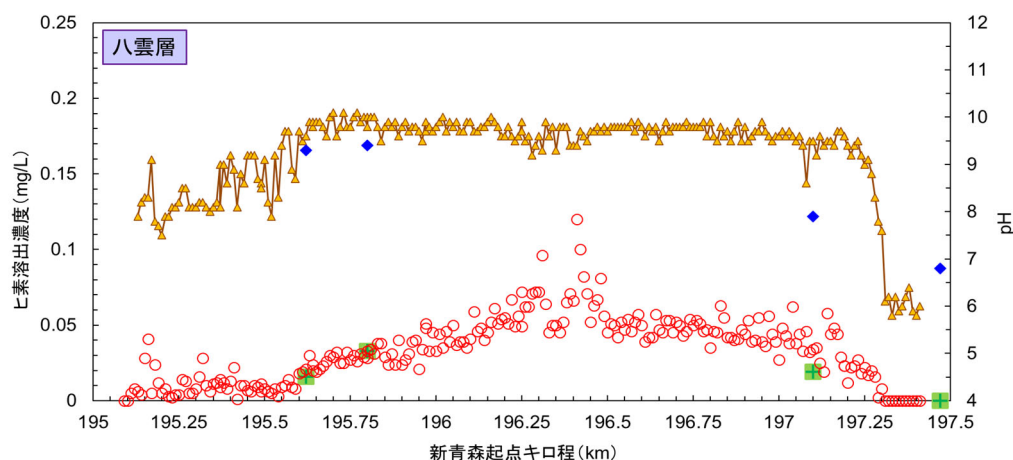


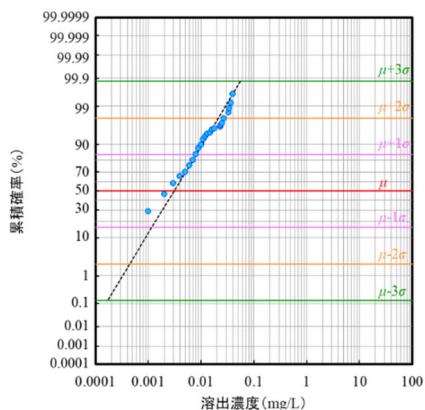
図6 代表的なトンネル工区におけるトンネル方向のAs溶出濃度とpHの推移

4. トンネル掘削岩石から溶出する自然由来セレン、鉛、フッ素濃度の頻度分布

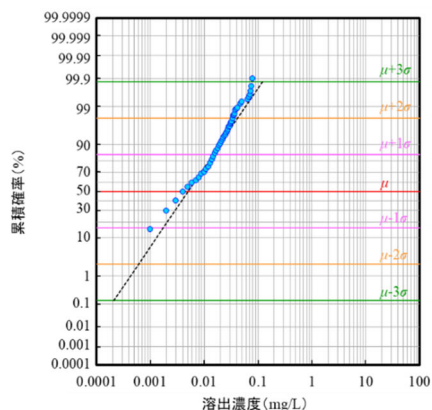
本章では、第2章と同様に、As以外の元素(Se, PbおよびF)の溶出濃度の頻度分布を評価するとともに、Asも含め複数の元素が同時に溶出する可能性およびその傾向について検討した。

試料の採取、溶出試験および鉱物と化学組成の分析については、第2章と同様の条件で実施し、溶出試験結果については、第2章と同様にICP-MSの定量下限値(Se, Pb: 0.001 mg/L, F: 0.08 mg/L)以上となったデータを対数値に変換した上で、頻度及び累積確率等を整理した。その結果、Se(黒松内層を除く)、Pb, Fの溶出濃度は対数正規確率紙上で直線状に分布しているため、対数正規分布に従うということが言える。一方で、黒松内層のSeでは、Asと同様に累積確率が直線状ではなく変曲点が認められるため、岩相により溶出特性が異なるものと考えられる。Asと同様に、黒松内層Seのデータを砂岩とそれ以外の岩相に分けて累積確率を整理すると、砂岩とそれ以外の岩相で2種類の直線が引けることから、岩相の影響によるものと考えられる。溶出液のpHおよびECと各元素の溶出濃度の関係を整理すると、pHが中性から酸性側においては、Se, PbおよびFの溶出濃度は上昇し、中性からアルカリ性においてはSe溶出濃度が上昇する傾向が確認され、中性領域においては、Se溶出濃度は概ね一定となることが確認され、Asと同様にpHおよび共存イオンの影響を受けていることが示唆される。

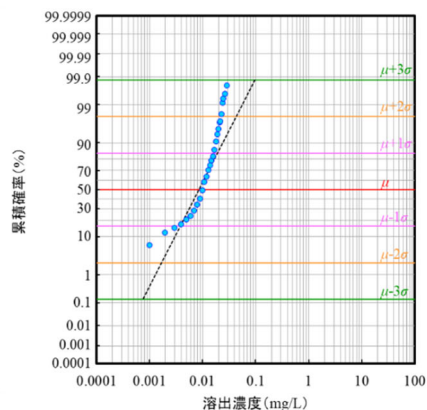
複数元素の溶出濃度を比較したところ、AsとSeについて、地層により11.1~52.4%が同時に土壌溶出量基準を超過した。それ以外の元素の組合せでは、いずれも10%未満であり、非常に低い割合となったことから、本研究で対象とした新第三紀中新世の堆積岩類においては、主にAsとSeの組合せで基準超過すること、また、Asの方がSeよりも基準超過する割合が高いことがわかった。したがって、自然由来有害元素を含む掘削ずりに対するリスク評価および対策工の設計を行う際には、AsとSeについてはそれぞれ単体ではなく、両者が共存する系において受入地原地盤での遅延や吸着層での吸着性能の評価を行うことが重要であると言える。



(a) 訓練層 (N = 255)

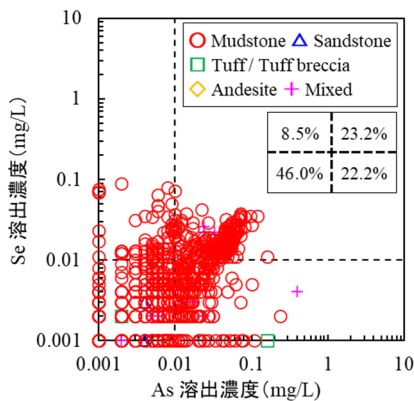


(b) 八雲層 (N = 997)

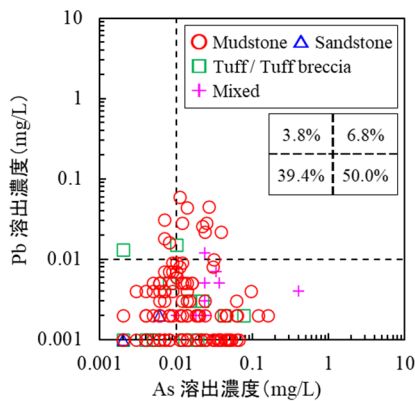


(c) 黒松内層 (N = 450)

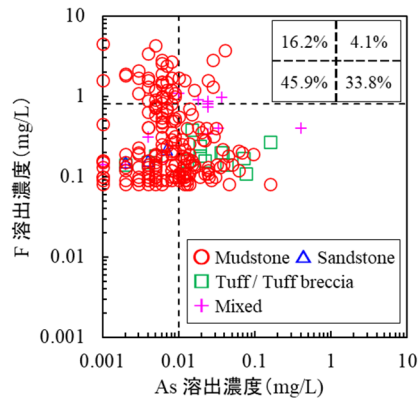
図7 Se溶出濃度の累積確率



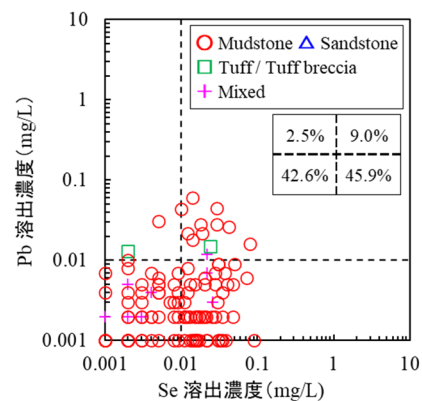
(a) As vs Se (N = 819)



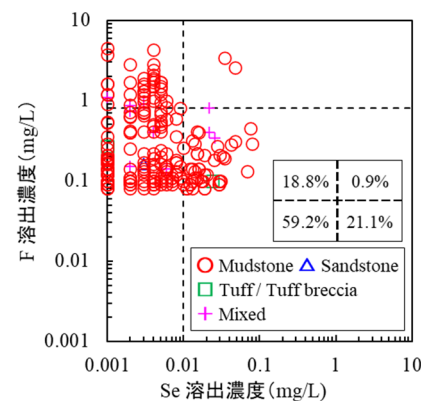
(b) As vs Pb (N = 132)



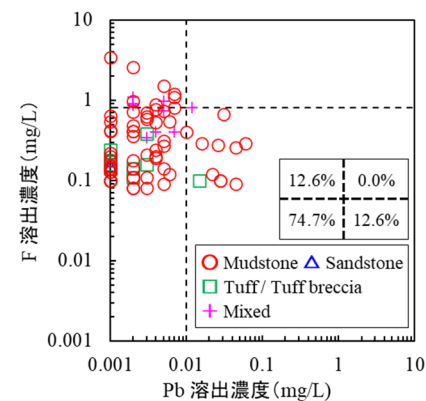
(c) As vs F (N = 222)



(d) Se vs Pb (N = 122)



(e) Se vs F (N = 213)



(f) Pb vs F (N = 87)

図8 2元素の溶出濃度の関係 (八雲層)

5. 結論

新第三紀中新世の堆積岩類に含まれる自然由来の有害元素 As, Se, Pb および F の溶出濃度の頻度分布は対数正規分布に従うこと、また、これらの有害元素の溶出は岩石中の化学組成, 含有量, pH, EC および土被り厚さなど, 元素毎に様々な要因に依存することが数百以上の溶出試験データにより明らかになった。さらに, 複数元素が同時に溶出する可能性について検討し, As と Se がその主な元素の組合せであることが明らかになった。

本研究で得られた知見は, これらの有害元素を放出する掘削岩石に対する対策設計に有効に活用できる可能性がある。従来は, 有害元素の溶出濃度の最大値を発生源(掘削ずりの盛土)の濃度として対策設計を行っているが, 今後の設計にあたっては, 図9に示すように, 頻度分布の平均値 μ や標準偏差 σ を用いた代表値を盛土全体の有害元素の溶出濃度として設定し設計するのが合理的であると考えられる。さらに, その代表値が第二溶出量基準を超過するような溶出濃度が高い場合には, より低い濃度の代表値で設計し, その代表値を超過する掘削ずりに対しては, 別の対策を組み合わせるなどの柔軟な対応も可能となる。

本研究で得られた知見に基づき, トンネル掘削前の段階で必要な数の溶出試験データにより頻度分布を用いて代表値を推定することができれば, より合理的な対策設計が可能となり, 円滑な事業の推進に寄与するものと考えられる。

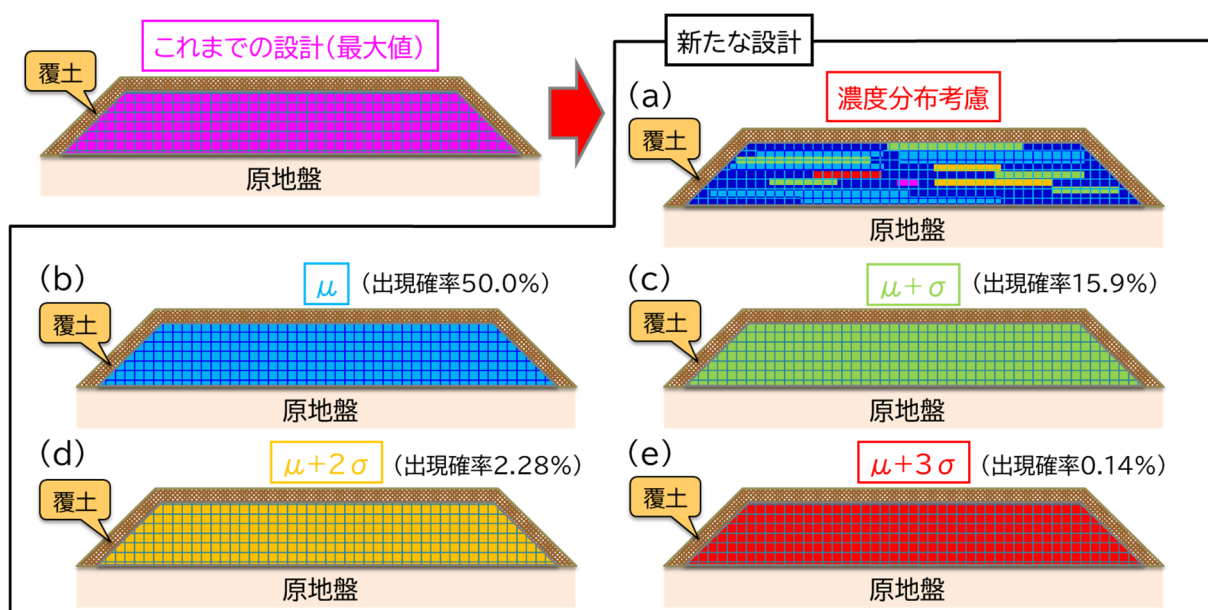


図9 対策土盛土の新たな設計値