

P44. 岩石に由来する重金属の蛍光 X 線を用いた含有量の簡易判定 Simple Evaluation of Heavy Metal Content of the rocks using X-ray Fluorescence

○伊藤政美 (土木研究所)、阿南修司 (国土交通省近畿地方整備局)、佐々木靖人 (土木研究所)、
岩石由来の環境汚染対策研究グループ
Masami Ito, Shuji Anan, Yasuhito Sasaki,
Research group for pollution due to natural factors

1. はじめに

岩石には、自然の状態で重金属類を高い濃度で含有しているものがある。このような岩石は、掘削によって生じる環境の変化(酸素や水との接触)によって、重金属類を溶出することがあり、このような岩石の分布する地域で工事を行う場合、重金属類の溶出による周辺環境や生態系への影響、人の健康などへの影響が懸念される。

現在、人為的な重金属汚染に対する調査や試験の方法については基準や指針がまとめられているが、前述のような「自然由来」の汚染は対象外とされている。また、土壌汚染の試験方法は土に浸透した汚染物質を対象とするもので、岩石中に含まれる重金属類の溶出や岩石と水の反応は考慮していない。このため、道路等の計画、調査・設計において重金属の溶出の危険性があるかどうかの判断が困難となっている。

本研究では、平成 15 年環境省告示 19 号溶出試験(以下「19 号試験」と略す)と蛍光 X 線による重金属の含有量分析との関係を把握することにより、蛍光 X 線分析が特定有害物質の簡易判定として利用可能か否か、比較試験を実施した結果を報告する。

2. 研究方法

2.1 試料

国内 14 箇所から採取した岩石を粉砕して試験を行った。岩石の産状や種類は、SK は鉱脈を採取した際のズリ、CH は三波川体のキースラーガー型鉱床の採掘した際のズリ、GF および YB は微細な黄鉄鉱を含む黒色泥岩、MT、HK、SS は新第三紀以降の火山岩および火山砕石岩、TR は黒鉄鉱石、MG はスカルン鉱

石である(表-1)。

これらの原岩をハンマーで粗粉砕した後、ジョウクラッシャーおよびステンレス製の鉄鉢で 2mm 以下となるよう粉砕した。

2.2 顕微鏡観察

各試料の含有鉱物を把握するため、偏光顕微鏡および反射顕微鏡による観察を行った。

2.3 全岩分析

岩石の化学組成を把握するため、全岩分析を行った。主要元素については湿式酸分解およびアルカリ溶融したものを ICP 発光分析によって測定し、Si と T-Fe (全鉄) は重量法、FeO は酸化還元一定容滴定法、CO₂ は燃焼-赤外吸収法、T-C (総炭素) と T-S (総硫黄) は高周波溶融-燃焼-赤外吸収法で処理した。As は ICP 質量分析、それ以外は ICP 発光分析を行った。S については、岩石中の存在形態ごとの含有量を測定した。

2.4 19 号試験

粒径 2mm 以下に調整した試料を、固液比 3:100 で 1N の HCl と混合し、振とう機で 2 時間連続振とうを行った後、試料液を 10~30 分程度静置後、上澄み液をメンブレンフィルターでろ過して検液を作成し、検液を特定有害物質の種類に応じた測定方法で測定した。

2.5 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析は、表-2 に示す条件で行った。

分析に用いた試料は、粒径 2mm 以下に調整したものをさらに、

表-1 試料の種類

記号	産地	産状・岩石
SK1	山梨	鉱脈
SK2	山梨	鉱脈
CH1	愛媛	キースラーガー
CH2	愛媛	キースラーガー
TR	岩手	塊状鉄石
MG	福島	塊状鉄石
GF1	岐阜	泥岩
GF2	岐阜	泥岩
GF3	岐阜	泥岩
YB	北海道	泥岩
YB2	北海道	泥岩
MT	北海道	火山礫凝灰岩
HK	北海道	火山礫凝灰岩
SS	北海道	角閃石安山岩

表-2 蛍光 X 線分析の条件

分析条件	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4
測定方法	WDS	EDS	EDS	EDS
管球	Rh	Rh	Rh	Mo
管電圧(kV)	40	30	30	40
管電流(mA)	70	自動	0.6	0.05
走査速度 (deg/min)	重元素 20.0 軽元素 10.0	—	—	—
ステップ (deg/step)	0.05	—	—	—
測定時間 (s)	—	600 (5分 0秒)	600 (5分 0秒)	600 (5分 0秒)
分析方法	FP 法	FP 法	FP 法	内標準法
試料状態	圧縮成型	圧縮成型	圧縮成型	粉末
分析機器	S 社製	J 社製	J 社製	O 社製

条件ごとに粉碎している。条件1はディスク型振動ミルおよびモルターグラインダ（粉碎容器はいずれもメノウ）を用いて200mesh以下まで粉碎した。条件2は、振動ミルを用いて10分間粉碎した。条件3はメノウ鉢で200mesh以下まで粉碎した。条件4はステンレス製の鉄鉢で粉碎した。

3. 結果と考察

3.1 各試料の化学組成

表-3に顕微鏡観察による鉱物組成を、表-4に全岩分析による化学組成を示す。

SKは黄鉄鉱等の硫化鉱物を含むため、S、Fe、As、Pbの含有量が高く、Sの大部分は酸化による分解が進み易い黄鉄鉱態である。CHも黄鉄鉱等の硫化物を含むためS、Fe、As、Cuが多い。特にCH2は方解石を大量に含むためCaの含有量が多い。TRは方鉛鉱、閃亜鉛鉱等の硫化物を含むため、Pb、Znの含有量が多い。またTRは硫酸態Sと大量の黄鉄鉱態Sの他に、黄鉄鉱態に比べ酸化されにくい酸揮発態Sを含んでいる。この酸揮発態Sは閃亜鉛鉱（ZnS）と考えられる。MGは硫酸鉄鉱等の硫化物を含むため、As、Fe、S、Znの含有量が多い。

GFおよびYBは微細な黄鉄鉱を含み、一般的な泥岩に比べ5~10倍にあたる0.5~1%のSを含んでいる。特にGF3では、その半分以上が硫酸態であり、風化作用によって既に黄鉄鉱の一部が酸化され、硫酸を生成していると推定される。

MTとSSはSの含有量が通常の火山砕屑岩と火山岩の値（数10~数100ppm）に比べ100倍以上高くなっている。両者とも熱水変質より生成した黄鉄鉱に起因する黄鉄鉱態Sを多く含んでいる。MTには硫酸態Sが多く含まれており、変質起源の石膏あるいは風化による硫酸塩の存在が推定される。またSSはCaの含有量が高くなっている。HKはSの含有量

が低く、Caの含有量が高くなっており、MT、SSと変質のタイプもしくは程度が異なっていると思われる。

3.2 19号試験

図-1にPb、As、S（19号試験は SO_4^{2-} ）の19号試験で求められる含有量と全岩分析による含有量を示した。Pbは、0.05%以上で溶出している。しかし、（MGは）全岩分析で2%の含有量であるにもかかわらず、（CH2の）全岩分析0.05%と同じ値の溶出

表-3 顕微鏡観察による鉱物鑑定結果

鉱物名	SK1	SK2	CH1	CH2	YB	GF1	GF2	TR	MG
石英	◎	◎	◎		○	○	◎	△	△
斜長石	△	△	○	○	○	○	△	+	△
白雲母	○	-	+						
黒雲母					+				
角閃石						+			
単斜輝石							△		
緑輝石					-		-		-
緑泥石	+			-	+	-			-
方解石	+	+	△	◎		+	+	△	
螢石									+
Fe-ス멕タイト		-							
ジルコン	-								
スコロド石									-
岩片					-				
黄鉄鉱	+	△	○	○	+	+	-	△	
硫酸鉄鉱		△							◎
磁鉄鉱							○		-
閃亜鉛鉱	-			○			-	◎	+
方鉛鉱	+	+		-				-	+
黄銅鉱	+		-	+			+	+	+
斑銅鉱			-	-					
輝銅鉱グループ				-					
四面銅鉱		+		-					
針鉄鉱	-		-	-	-	-			

凡例 ◎:たいへん多い ○:多い △:普通 +:少ない -:たいへん少ない

表-4 各試料の化学組成

試料名	単位	SK1	SK2	CH1	CH2	GF1	GF2	GF3	YB	YB2	MT	HK	SS	TR	MG
Si	%	31.92	32.15	25.74	15.63	32.75	31.72	34.05	29.66	29.2	25.63	34.92	27.63	8.84	7.99
Ti	%	0.18	0.003	0.21	0.13	0.36	0.2	0.3	0.43	0.31	0.68	0.12	0.36	0.004	0.049
Al	%	6.18	0.33	3.93	1.7	7.78	6.71	5.44	7.47	8.5	7.92	5.52	7.57	0.21	0.93
T-Fe	%	4.85	7.94	20.72	19.20	3.74	2.55	3.07	4.07	3.51	3.59	1.37	3.81	13.21	23.62
Mn	%	0.064	0.002	0.008	0.15	0.041	0.043	0.029	0.061	0.022	0.011	0.039	0.17	0.2	0.077
Mg	%	0.63	0.021	0.20	1.04	1.23	0.65	1.06	1.36	0.90	1.10	0.22	1.00	1.14	1.05
Ca	%	1.50	0.28	0.32	6.56	0.67	2.63	0.16	1.97	0.94	1.20	1.04	5.49	1.12	1.42
Na	%	0.42	0.007	0.35	0.082	1.19	1.71	0.29	2.00	1.17	0.26	2.68	1.77	0.047	0.011
K	%	1.99	0.061	1.66	0.28	2.24	1.91	2.2	1.83	2.65	0.61	2.31	1.51	0.13	0.19
P	%	0.024	0.0009	0.015	0.035	0.068	0.037	0.093	0.068	0.029	0.032	0.015	0.055	0.007	0.026
CO ₂	%	0.90	0.081	<0.05	6.6	<0.05	<0.05	5.17	<0.05	2.91	0.49	0.17	3.83	<0.05	<0.05
H ₂ O+	%	5.05	11.99	16.75	12.82	4.07	0.58	6.33	2.11	5.29	17.94	1.34	4.84	8.62	35.96
H ₂ O-	%	1.22	0.13	0.26	0.40	0.72	0.35	1.34	1.00	3.01	10.01	0.92	2.38	0.26	0.26
T-C	%	0.36	0.043	0.079	2.03	1.24	0.15	1.39	0.43	0.77	0.12	0.047	1.02	0.45	0.031
T-S	%	2.02	5.71	35.8	20.3	0.51	1.22	1.16	0.52	0.720	4.07	0.022	2.56	31.2	14.5
T-O	%	40.8	36.4	6.42	25.3	41.9	43.1	48.5	42.1	41.3	53.3	48.0	41.5	8.43	8.98
Cd	ppm	34	19	44	320	<2	3.2	<0.5	2.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1,000	58
Pb	ppm	7,600	6,700	59	540	32	20	19	<20	26	116	17	13	57,000	20,000
Cr	ppm	13	<10	<10	20	58	32	41	50	32	20	<10	18	<10	<10
As	ppm	36,000	110,000	99	28	32	21	19	25	14	48	2.9	13	580	280,000
Hg	ppm	0.51	0.30	7.1	48.0	0.022	2.0	0.076	0.092	0.041	9.5	0.015	0.14	1.3	0.026
Cu	ppm	1,000	1,600	3,300	9,700	48	110	38	31	22	32	5.5	17	9,000	110
Zn	ppm	1,400	670	11,000	65,000	100	550	48	120	83	44	44	78	280,000	18,000
単体S	%	0.003	0.057	0.069	<0.002	0.008	<0.002	0.039	0.006	0.008	0.146	0.001	0.001	0.002	0.023
硫酸態S	%	0.28	0.076	0.033	0.608	0.012	0.017	0.511	0.031	0.005	0.859	0.004	0.064	1.647	0.249
酸揮発態S	%	0.027	0.066	0.408	1.81	0.004	0.653	0.006	0.006	0.003	0.005	<0.001	0.003	11.641	0.891
黄鉄鉱態S	%	1.736	3.459	21.519	11.263	0.187	0.215	0.486	0.392	0.619	1.663	0.003	1.967	18.366	12.376

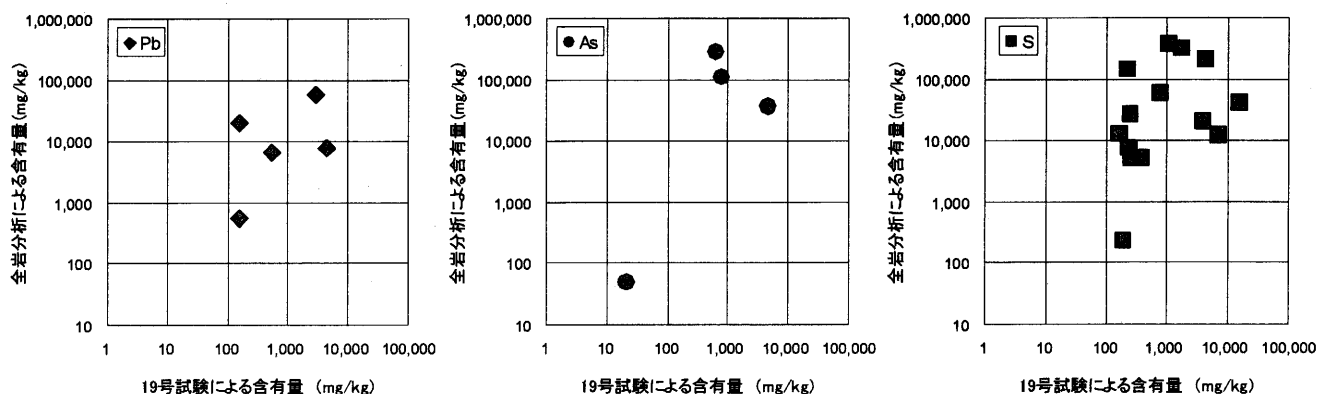


図-1 19号試験と全岩分析による含有量

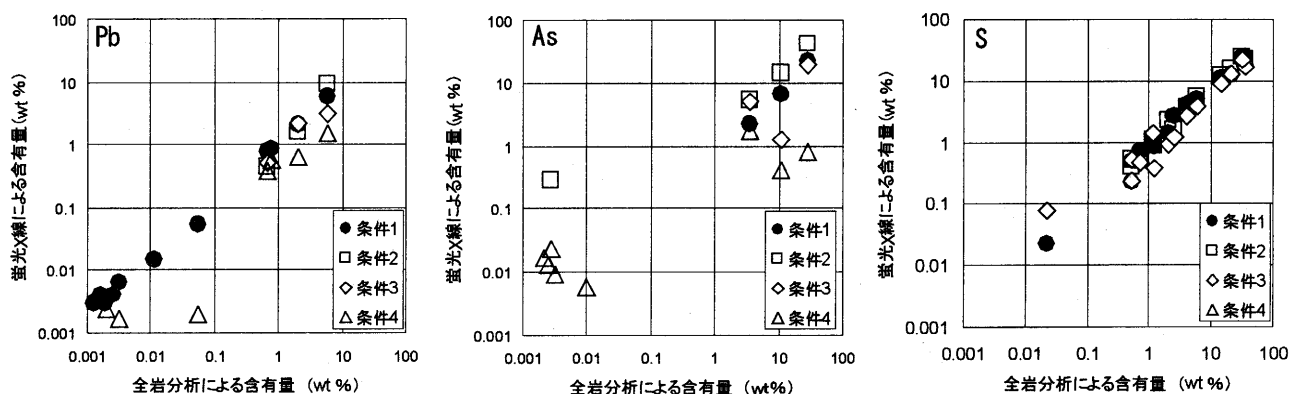


図-2 蛍光X線と全岩分析による含有量

量となっている。Asは、全岩分析で1%以上の含有量であると溶出が認められる。また、MTの全岩分析によるAsの含有量は0.01%以下であるにもかかわらず、溶出している。S (SO_4^{2-}) は、全岩分析でT-Sが0.02%以上で溶出している。

全岩分析で10%以上の含有量でも、19号試験による含有量は、1%未満であり、19号試験で求められる含有量は、全岩分析に比べ1~3桁低い値となった。これは、全岩分析は化学薬品による完全溶解により化学組成を測定しているのに対し、19号試験は、INのHClによる溶出量を測定し含有量としているため、溶出しやすい元素としにくい元素の違いの他に、共存する元素や鉱物組成（例えば、Sの存在等）により溶出の難易度が変化するため、全岩分析より低い値になると考えられる。

3.3 蛍光X線分析

表-5に蛍光X線分析結果を示す。また、図-2には蛍光X線と

表-5 蛍光X線分析結果 (単位: wt%)

元素	試料番号	条件1	条件2	条件3	条件4
As	SK1	2.2	5.3	5.1	1.7
	SK2	6.5	14.3	1.2	0.40
	CH1	—	—	—	0.0058
	CH2	—	0.29	—	0.023
	GF1	—	—	—	0.009
	GF2	—	—	—	0.017
	GF3	—	—	—	—
	YB	—	—	—	0.013
	YB2	—	—	—	—
	MT	—	—	—	—
	HK	—	—	—	—
	SS	—	—	—	—
	TR	—	—	—	—
Pb	MG	22.0	40.8	19.3	0.80
	SK1	0.85	—	—	0.58
	SK2	0.79	0.43	0.52	0.37
	CH1	—	—	—	0.00050
	CH2	0.053	—	—	0.0020
	GF1	0.0064	—	—	0.0017
	GF2	—	—	—	0.0024
	GF3	0.003	—	—	—
	YB	—	—	—	0.0022
	YB2	0.004	—	—	—
	MT	0.015	—	—	—
	HK	0.0040	—	—	—
	SS	0.0030	—	—	—
S	TR	5.7	9.3	3.2	1.5
	MG	2.1	1.6	2.2	0.82
	SK1	1.4	2.2	0.94	—
	SK2	5.1	5.6	3.8	—
	CH1	23.6	21.3	16.3	—
	CH2	12.0	15.0	13.1	—
	GF1	0.23	0.39	0.24	—
	GF2	0.84	0.88	0.37	—
	GF3	1.2	1.1	1.4	—
	YB	0.49	0.52	0.53	—
	YB2	0.72	0.51	0.47	—
	MT	4.1	3.59	2.65	—
	HK	0.022	—	0.078	—
Fe	SS	2.6	1.6	1.2	—
	TR	24.3	24.6	21.4	—
	MG	11.0	12.4	8.8	—
	SK1	6.6	7.8	3.6	7.2
	SK2	9.1	12.2	5.9	9.0
	CH1	31.2	29.6	14.6	19.0
	CH2	21.5	23.6	14.9	19.0
	GF1	6.2	6.9	3.2	5.9
	GF2	3.7	3.5	1.6	2.9
	GF3	4.3	4.7	2.8	—
	YB	6.6	6.8	3.7	6.5
	YB2	6.2	5.5	3.1	—
	MT	4.2	4.8	2.1	—
Ca	HK	2.2	2.2	1.2	—
	SS	5.1	5.0	2.6	—
	TR	14	15.4	8.7	12.0
	MG	27.7	29.1	19.0	24.0
	SK1	2.0	1.7	1.7	—
	SK2	0.21	0.13	0.26	—
	CH1	0.55	0.38	0.47	—
	CH2	9.2	7.0	8.1	—
	GF1	0.9	1.0	0.69	—
	GF2	3.3	3.3	2.8	—
	GF3	0.16	—	—	—
	YB	2.4	2.5	1.8	—
	YB2	1.2	1.1	0.91	—
Zn	MT	1.1	1.4	0.80	—
	HK	1.2	1.3	1.0	—
	SS	6.8	6.0	4.8	—
	TR	1.8	1.3	1.7	—
	MG	2.1	1.7	2.5	—
	SK1	0.15	0.19	—	0.15
	SK2	0.081	0.10	0.048	0.074
	CH1	1.5	1.7	0.76	0.63
	CH2	7.4	9.8	6.0	4.8
	GF1	0.014	—	0.021	0.013
	GF2	0.088	0.13	0.034	0.065
	GF3	0.0070	—	—	—
	YB	0.013	—	—	0.010
	YB2	0.013	—	—	—
	MT	0.0030	—	—	—
	HK	0.0060	—	—	—
	SS	0.011	—	—	—
	TR	28.3	39.4	22.3	19.0
	MG	2.2	2.5	2.0	1.4

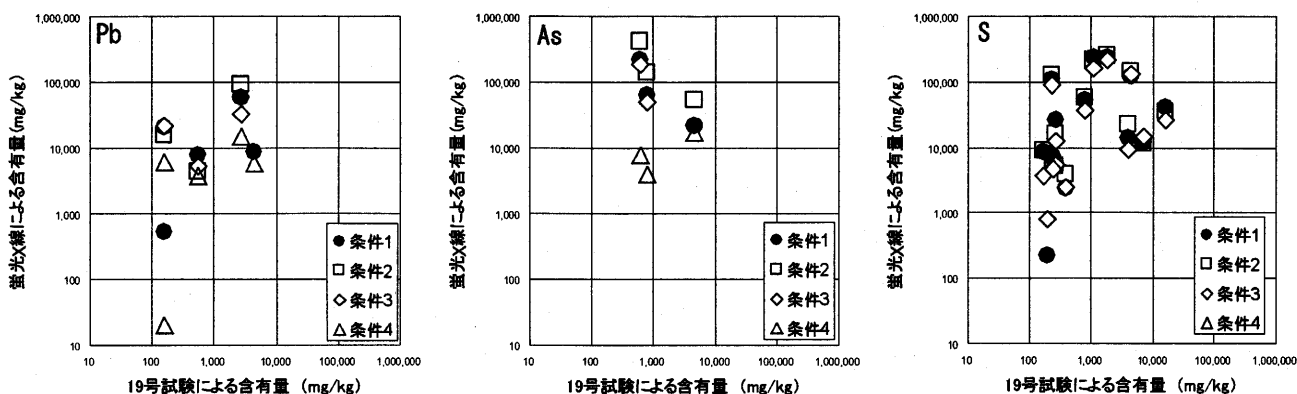


図-3 19号試験と蛍光X線による含有量

全岩分析によって得られたPb、As、Sの含有量の関係を示した。今回の試料では、蛍光X線分析によってCdの含有量を測定することはできなかった。

図-2のように、PbとAsは0.01%を下回る部分で相関が悪いが、0.1%を上回る部分での相関は良い。Sは分析値が系統的に低くなっているものの相関は良い。これは、全岩分析は化学薬品による完全溶解により化学組成を測定しており、蛍光X線分析は、試料にX線を照射したときの試料から放出される各元素の固有X線を検出し、試料中の元素の定性・定量分析を行うものであるから、全岩分析と蛍光X線の値に大きな違いはみられない。しかしながら微量成分を対象とすると、測定誤差が大きくなるため、相関が悪くなるものと考えられる。

次に、分析条件による違いをみると、WDS（波長分散）方式（条件1）はEDS（エネルギー分散）方式（条件2～4）に比べてエネルギー分解能が高く、精度が高いといわれているが、これらの方式の間には大きな違いはなかった。また、管球のターゲットについてであるが、Rh（条件1～3）は軽元素の分析に、Mo（条件4）は重元素の分析に使い分けられているが、これらの方式の間には、Rhに比べてMoが1桁少ない場合がみられたが、それ以外では大きな違いはなかった。管電流、管電圧、試料の成型方法に大きな違いはなかった。これらのことから、岩石の含有量基準の判定において、通常の岩石の定量分析に用いられる分析条件をそのまま使用しても実用上問題がないと判断される。

4. 考察

図-3に19号試験の値と蛍光X線分析値の関係を示す。Sは、相関に関しては、含有量が同じ桁数のものから、1～3桁低いものもある。また、蛍光X線の含有量が1桁あがると、19号試験による含有量は1桁低い側の分析結果となる。

また、3.3で述べたように、全岩分析に対し蛍光X線分析ではPbとAsの0.01%を下回る部分で精度が低い、0.1%を上回る部分での精度は高い。

このようなことから、サイト毎に19号試験と蛍光X線分析の相関とばらつきをあらかじめ求めておくことにより、含有量基準の簡易判定として蛍光X線を利用することは可能と考えられる。

また、Sは分析値が系統的に低くなっているが、含有量と分析

値の相関は良い。硫黄含有量は酸化反応による酸性水発生の指標として重要であり、このような問題のあるサイトでも蛍光X線を用いた簡易判定が利用できると思われる。

なお、蛍光X線分析の適用については、以下の点に注意する必要がある。まず、サンプリングの際には、掘削ズリ等に含まれる鉱物の偏在により、そのまま用いて分析すると分析値にばらつきがでることが予想される。また、サンプリングに際しては、当該地質を代表させるような採集方法が必要である。

5. まとめ

岩石に由来する重金属の含有量に関する試験を行った結果、蛍光X線分析は、通常の岩石の化学成分分析に用いられる分析条件を用いて、土壌汚染対策法の含有量基準の簡易判定に適用可能である。

付記 本研究は、独立行政法人土木研究所と応用地質(株)、三信建設工業(株)、住鉱コンサルタント(株)、大成建設(株)、日本工営(株)で構成する「岩石由来の環境汚染対策研究グループ」で実施している共同研究の一部である。