

3.2.3 コンクリート様の塊の鉱物組成及び白色物質、赤色物質等分析結果

1) 塊の観察結果

発見された3つの大塊は、同様に暗灰～褐灰色を呈し、ピックハンマーの軽い打撃で解砕されるような脆弱な物体であった。それぞれの塊より回収したコア試料の観察結果のまとめを表3.2.5に示す。観察結果では、塊～は、同様の構成物と組織からなっており同一の生成物であると判断される。塊の特徴を以下に示す。

本塊は、概ね5～50mmの雑多な礫、及び、人工固形物からなる礫部、その間隙を充填する砂、及び、粘土状物質からなる基質部より構成される。礫部と基質部の割合は1:1程度であり、塊の組織は粗雑で、基質部全体に1～5mmの空隙が存在する。礫部の礫種は雑多で、碎石、砂利、アスファルト片、セメントコンクリート片等が含まれている。一部のアスファルト片、セメントコンクリート片で80μmや120μmを超えるサイズのものが含まれていた。塊中にはレンズ状、及び、層状に粘性土の挟みが見られる。

また、塊全般にサイズの違いはあるものの、写真1、2に示すように数ミリから数センチ大の白色物、及び、赤色物が点在していた。白色物はモルタルが固結したような性状を示し、赤色物はスラッジの固まりのようなものであった。そして-3の塊の中からは、白色粉が入ったガラス瓶が見つかり、その白色粉中から高濃度のヒ素及びジフェニルアルシン酸が検出された。



写真1



写真2

2) 分析試料

塊は、塊中の礫がなるべく破損しないように注意深く解砕し、風乾した。その後、目開き2mmのステンレス製篩でふるい分けし、通過分を土壤汚染対策法に準拠した溶出試験の分析試料とした。更に得られた土壤部(2mm以下の塊)をメノウ乳鉢で摩砕したものをX線回折試験、及び、蛍光X線分析用試料とした。

また、塊の内部や下層に分布する礫混じり粘性土についても解砕を除き、塊と同様の処理を行った。分離後の礫部、及び、土壤部の割合を表3.2.6示す。

表3.2.6 コンクリート様塊の観察結果

	塊 コア数：7	塊 コア数：1	塊 コア数：1
基質と礫 の割合	基質：54% 礫：46%	基質：48% 礫：52%	基質：50% 礫：50%
	孔番	基質	礫
	1-1	50	50
	1-2	50	50
	2-1	60	40
	2-2	70	30
	3-1	50	50
	3-2	50	50
3-3	50	50	
基質	石英、長石主体の砂 全体的に1～5mmの空隙 があり脆い	石英、長石主体の砂 全体的に1～5mmの空隙 があり脆い	石英、長石主体の砂 全体的に1～5mmの空隙 あり脆い
礫部	粒度 = 5～50mm 一部80～120mmの塊あり。 礫種は雑多	粒度 = 5～50mm 礫種は雑多	粒度 = 5～30mm 礫種は雑多
	アスファルト片 セメントコンクリート片 モルタル様塊 シルト質軟礫 安山岩質礫片 変成岩 軽石、木片、白色タイル 貝殻、ダンボール 針金	アスファルト片 セメントコンクリート片 モルタル様塊 シルト質軟礫 安山岩質礫片 変成岩 軽石礫 木片	アスファルト片 セメントコンクリート片 モルタル様塊 安山岩質礫 軽石礫 木片

表3.2.6 塊分離後の礫部と土壤部の割合

試料	礫部	土壤部
-2-2 塊	34% (308g)	66% (598g)
-3-2 塊	49% (306g)	51% (321g)
-3-2 礫混じり砂質粘土	19% (185g)	81% (790g)
-2-2 礫混じり粘土質砂 上部	14% (85g)	86% (522g)
-2-2 礫混じり粘土質砂 中部	9% (49g)	91% (478g)
-2-2 礫混じり粘土質砂 下部	29% (207g)	71% (527g)
-2-2 礫混じり粘土	28% (223g)	72% (568g)

3) X線回折試験結果

塊の代表試料、及び、塊関連物質のX線回折試験を実施した。同定結果を表3.2.7に、各試料のX線回折図を図3.2.5~3.2.7に示す。

表3.2.7 X線回折同定結果

試料			構成鉱物											
			石英	長石	粘土 鉱物	石灰石	消石灰	石膏	エトリン ガイト	Ca-Al 水和物	ハミカーホ アルミネート	水酸 化鉄		
コンクリート 様塊 バルク	-2-2 コア	>2mm			+									
	-3-2 コア	>2mm			+									
	-1 コア	>90 μm			+									
コンクリート 様塊中の 内包物	-3-3 コア	白色塊							+	+				
	-1 コア	>90 μm												
	-1 塊	白色塊								+	+			
褐色塊											+			
その他	塊周辺 転石	白色塊	+											
	-3 塊中 のガラス瓶 中	白色粉	+	+							+			

: 多量 : 中量 + : 少量

塊の土壌部の主成分は炭酸カルシウム、石英、長石であり、若干の粘土鉱物が認められた。一方、塊中の白色物からは二水石膏、エトリンガイト、アルミン酸カルシウム水和物が認められた。赤色物の主成分は水酸化鉄、石英、長石であった。また、塊中より回収されたガラス瓶中の白色粉は、塊中の白色物と同様な鉱物組成を示した。

白色物中に含まれるエトリンガイトやアルミン酸カルシウム水和物はセメントの硬化生成物として知られており、本塊の土壌部にはセメント成分が含有されていると判断される。

この結果から考えると土壌部の主成分として含まれる炭酸カルシウムは、セメントに起因し、セメントと水との反応により生成した水酸化カルシウムや珪酸カルシウム水和物などが空気中の二酸化炭素と反応することで生成したと考えられる。一方、石英や長石は細骨材に起因するものと考えられる。これらの結果は、3.2.4節で実施したセメント成分の詳細検討においても確認された。

次に、塊の内部や直下に分布する粘性土の起源を検討するため、塊内部の粘性土と塊を囲む周辺の粘性土とに含まれる粘土分の比較を行った。定方位試料のX線回折結果を図3.2.7に示す。その結果、両試料に含まれる粘土分は、スメクタイトとカオリン鉱物を主体とするもので若干の雲母と緑泥石からなっており、差異は見られなかった。また、有機物含有量(TOC)にも大きな違いはなく0.6~0.7%であった。これらのことから塊の内部、または直下に存在する粘性土は塊周辺の粘性土と同じものであると考えられる。

4)化学分析

蛍光X線による組成分析結果、及び、ヒ素溶出量、酸溶解によるヒ素分析結果を表3.2.9、表3.2.10に示す。蛍光X線分析はSQX分析のため半定量値であり、対象物が造岩鉱物やセメント鉱物が主体であることから表記は酸化物換算とした。

塊の土壌部、及び、塊の内部や下層に分布する礫混じり粘性土の主要成分はSiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃であり、ヒ素以外に顕著な有害元素の存在は認められなかった。

本塊の土壌部の構成物であるセメントの一般的な化学組成を下記に示す。本塊の土壌部には砂の混入があり単純な比較は難しいが、一般的なセメントと本塊の土壌部のSiO₂、Al₂O₃の濃度の差異が全て混入した砂の影響であると仮定した場合でも、一般的なセメントに比べて本塊中に含まれるセメント分はCaOが少ない。

また、本塊の土壌部は比較的高い鉄濃度を示すが、これらの鉄分は、砂やセメント成分で補うことができないため、鉄を主要成分とする物質が混入されたと考えられ、目視で確認された赤色物に由来する可能性が高い。

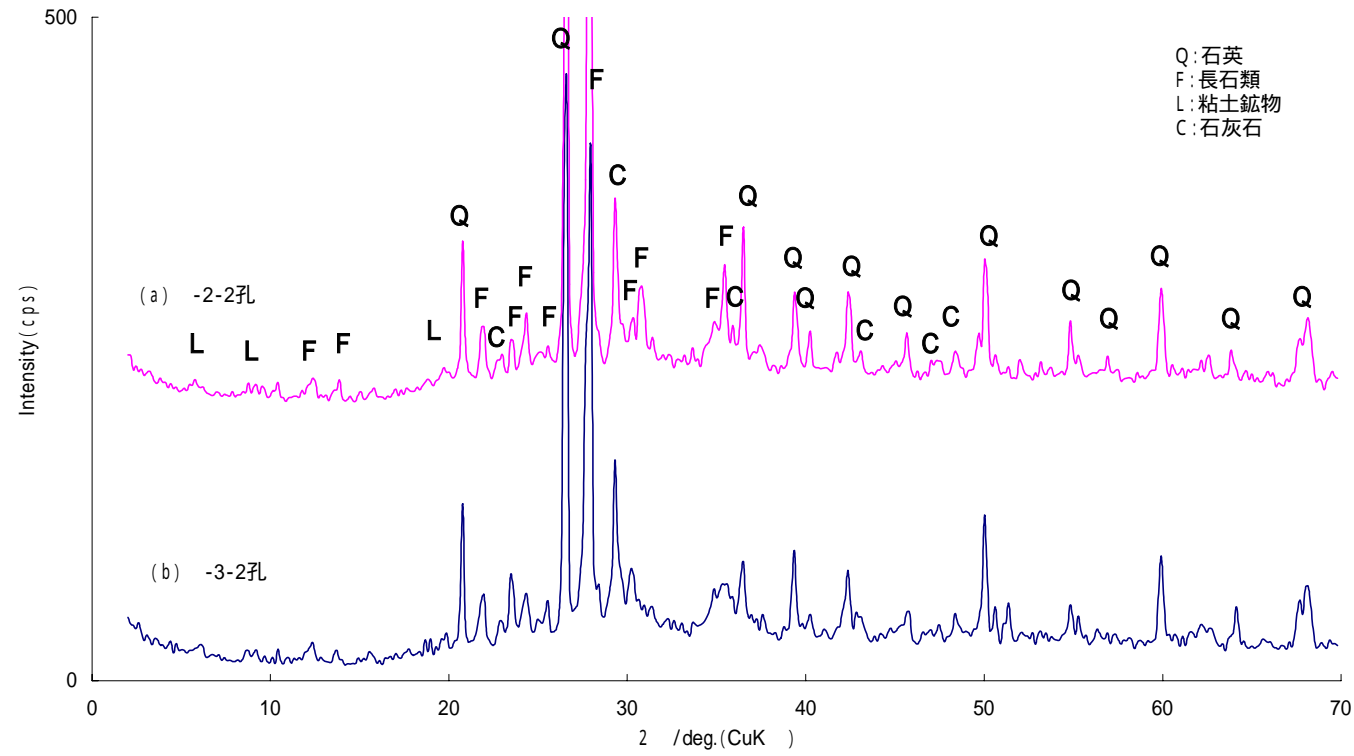
表3.2.8 一般的なセメントと塊中の土壌部の化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
普通ポルトランドセメント	21.1	5.2	2.8	64.2	1.5
-3-2	45.4	14.5	8.8	22.7	2.5
余剰のSiO ₂ , Al ₂ O ₃ が全て砂の影響とした場合				34.2	
-2-2	47.4	16.3	9.3	18.6	2.4
余剰のSiO ₂ , Al ₂ O ₃ が全て砂の影響とした場合				28.1	

以上、肉眼観察、及び、構成鉱物の検討より、掘削中に発見された3つの塊は固結性の悪いセメントコンクリートと判断されるが、一般的なセメントコンクリートとは異なるため「コンクリート様の塊」と表現する。

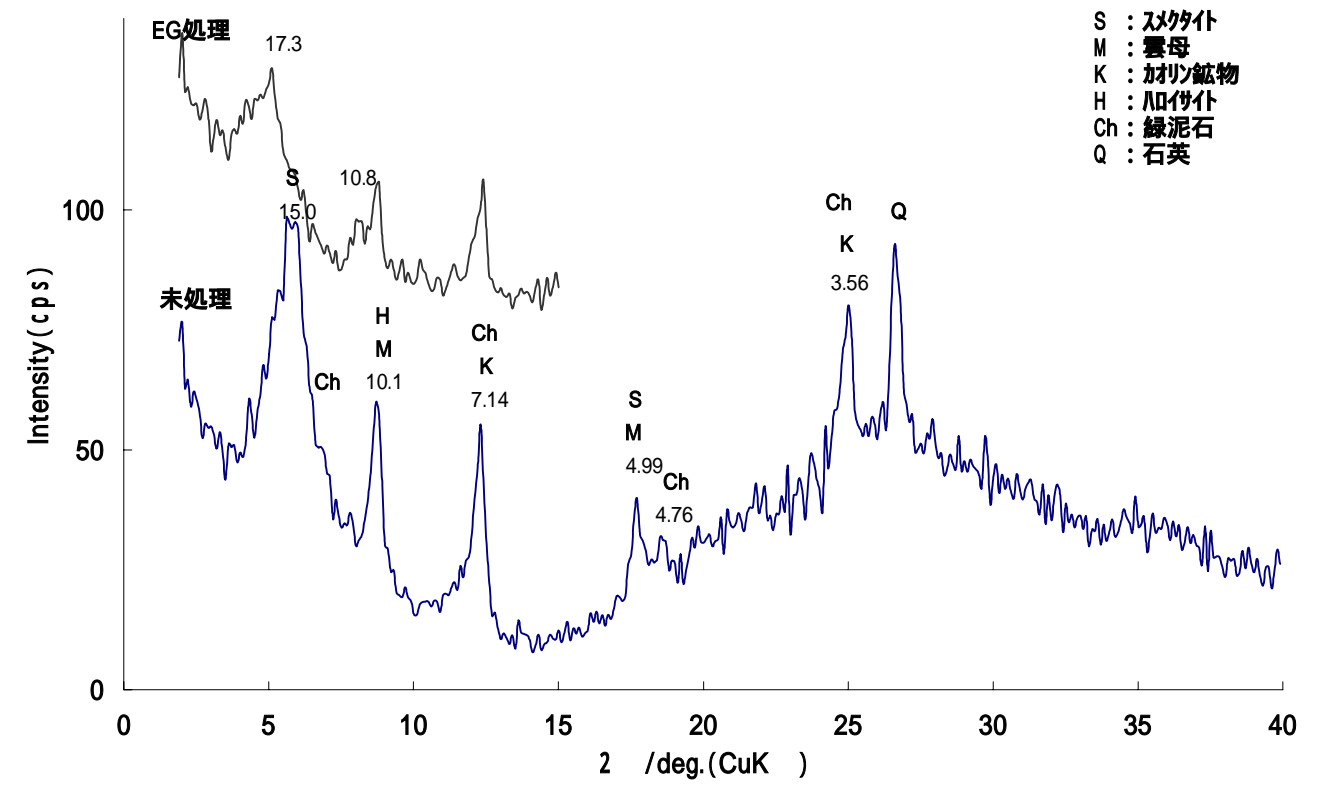
X線回折図

図3.2.5 コンクリート様の塊のX線回折図

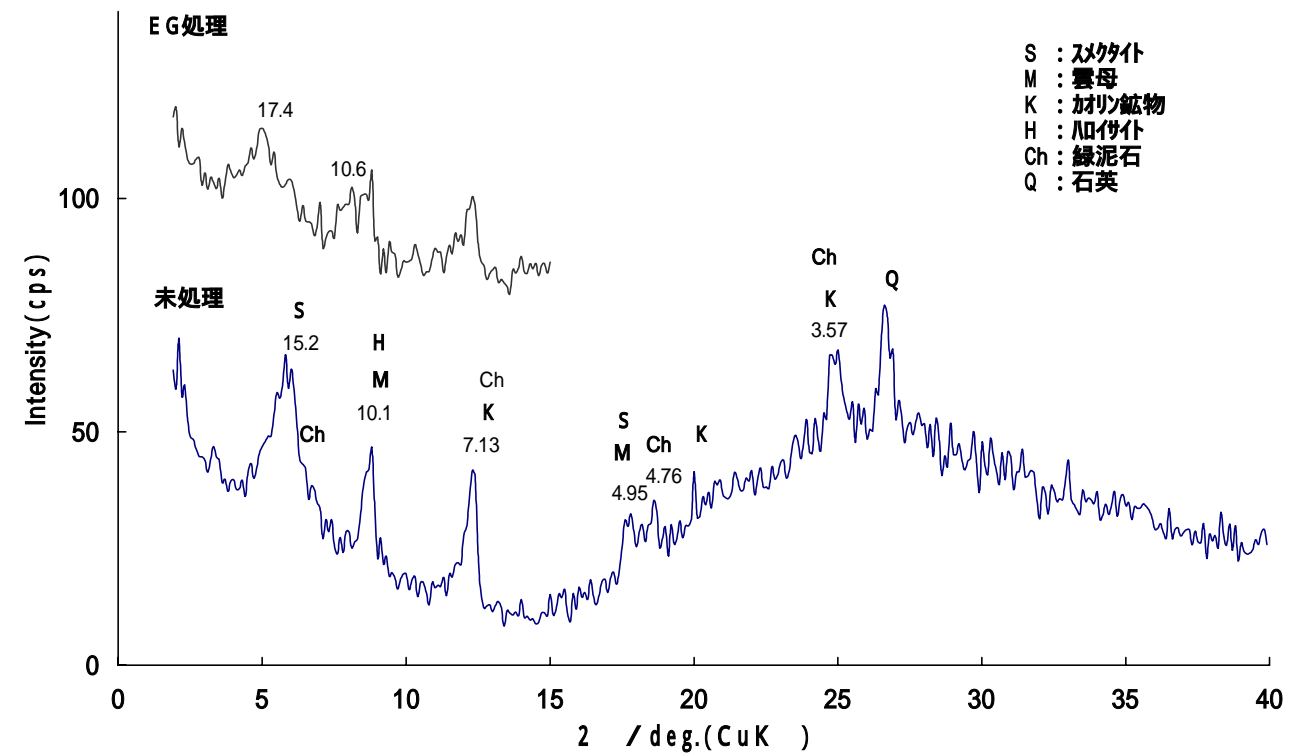


コンクリート様塊のX線回折図

図3.2.6 定方位試料のX線回折図



定方位試料のX線回折図(1-3-2粘性土)



定方位試料のX線回折図(東側掘削面粘性土)

コンクリート様塊・下部土壌の化学分析結果

表 3.2.9 コンクリート様塊・下部土壌の SQX 分析 (半定量分析) 総ヒ素含有量・溶出試験結果

コア番号	-3-2				-2-2						
	試料名称	礫混じり砂質粘土		コンクリート様塊	礫混じり粘土質砂			礫混じり粘土			
		粘土分	礫分		上部 砂・粘土分	中部 砂・粘土分	下部 砂・粘土分	粘土分	礫分		
主要成分(wt%)											
SiO ₂	45.4	60.2	58.6	47.4	56.3	59.0	58.4	61.0	56.4	47.6	
TiO ₂	0.79	0.79	0.72	0.87	0.87	0.76	0.64	0.77	0.82	0.71	
Al ₂ O ₃	14.5	18.2	15.4	16.3	18.7	17.8	13.8	18.1	18.5	13.5	
Fe ₂ O ₃	8.78	7.22	5.66	9.34	7.99	7.22	5.61	6.95	7.93	6.30	
MnO	0.19	0.12	0.13	0.19	0.15	0.13	0.17	0.11	0.16	0.24	
MgO	2.54	2.51	2.98	2.44	2.20	2.52	2.79	2.52	2.29	3.92	
CaO	22.7	5.37	10.5	18.6	8.30	6.90	13.4	4.53	8.60	22.9	
Na ₂ O	1.09	1.70	2.32	1.09	1.37	1.66	1.68	1.77	1.38	1.30	
K ₂ O	1.19	2.45	2.70	1.30	1.86	2.29	2.20	2.55	1.93	1.64	
P ₂ O ₅	0.19	0.19	0.13	0.22	0.21	0.18	0.18	0.18	0.22	0.18	
total	97.4	98.7	99.1	97.7	98.0	98.5	98.9	98.5	98.2	98.3	
微量成分(wt%)											
F	0.24	N.D	N.D	0.24	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
SO ₄	1.4	1.0	0.6	1.1	1.4	1.0	0.8	1.1	1.3	1.3	
Cl	0.06	0.02	0.03	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
Cr ₂ O ₃	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.06	0.05	0.06	
Co ₂ O ₃	0.003	0.004	N.D	0.004	0.003	0.035	0.012	0.006	0.005	0.004	
NiO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
CuO	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	0.04	
ZnO	0.06	0.02	0.01	0.05	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04	
As ₂ O ₃	0.60	0.02	0.01	0.71	0.44	0.17	0.08	0.20	0.22	0.01	
BaO	0.04	0.04	N.D	0.04	0.03	0.03	0.06	0.04	0.04	0.09	
PbO	0.008	0.003	0.063	0.007	0.004	0.005	N.D	0.003	0.005	N.D	
ヒ素含有量(mg/kg)	1950	78	38	2800	1810	790	325	910	1030	440	
ヒ素溶出量(mg/L)	134	4.2		165	162	79.3		85.7	101		



-2-2 コア (下側)



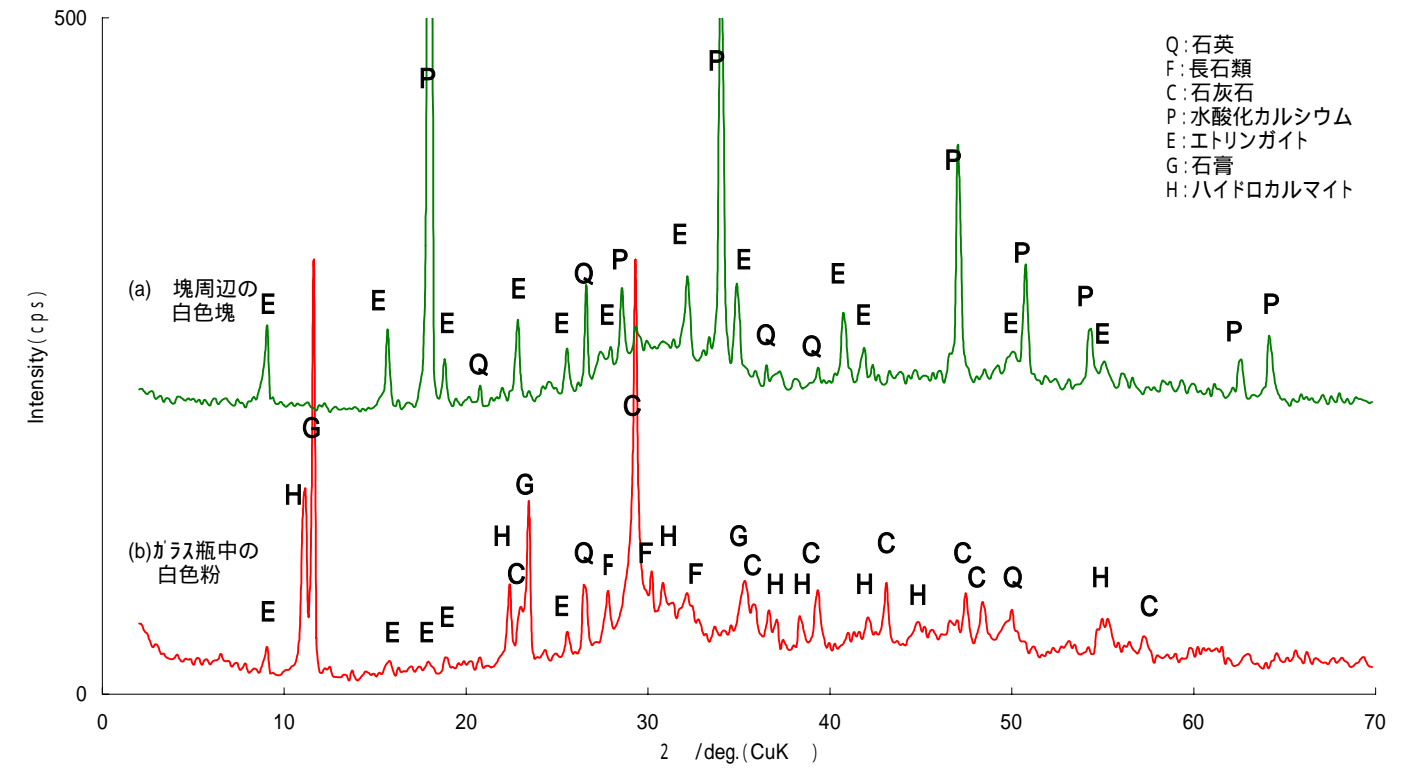
-3-2 コア

赤色物・白色物の組成及び分析値の一例

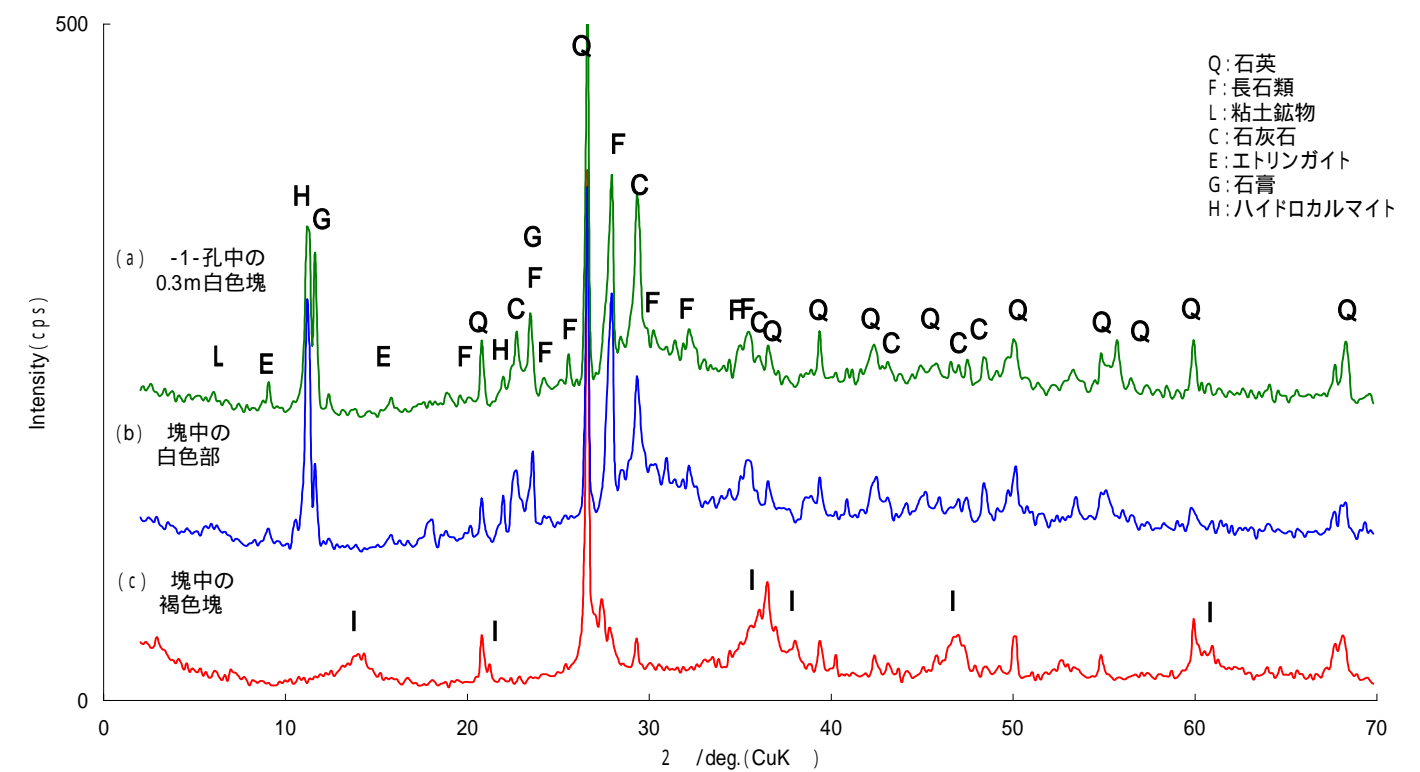
表 3.2.10 異物の SQX 分析 (半定量分析) ヒ素含有量分析

試料名称	赤色物大	赤色物小	ガラス瓶中 の白色物
主要成分(wt%)			
SiO ₂	16.7	42.2	26.1
TiO ₂	0.06	0.61	0.45
Al ₂ O ₃	1.70	12.3	6.98
Fe ₂ O ₃	66.8	20.0	4.92
MnO	0.04	0.18	0.16
MgO	—	1.99	1.82
CaO	8.00	16.5	53.3
Na ₂ O	0.17	1.11	0.19
K ₂ O	0.25	1.08	0.15
P ₂ O ₅	0.03	0.15	0.14
total	93.8	96.1	94.2
微量成分(wt%)			
F	—	—	—
SO ₃	1.3	2.9	3.5
Cl	0.17	0.05	0.10
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.02
Co ₂ O ₃	—	—	0.004
NiO	0.01	0.01	0.01
CuO	0.02	0.02	0.02
ZnO	0.00	0.05	0.08
As ₂ O ₃	4.57	0.77	1.94
BaO	0.05	0.03	0.03
PbO	0.006	0.009	0.010
ヒ素含有量(mg/kg)	28400	4200	8100

図 3.2.7 X線回折図



異物のX線回折図



コンクリート様塊中のX線回折図

コンクリート様の塊の表面分析

目的 コンクリート様塊に存在するヒ素の面内分布を確認する。

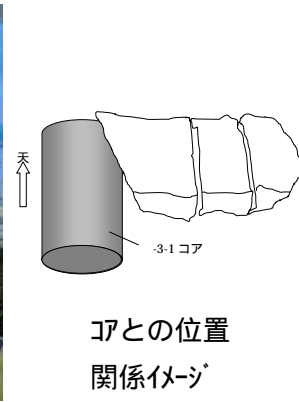
分析機器 エネルギー分散型 X 線表面解析装置 (EDAX 社製 EAGLE)

供試試料と測定面

(1) -3-1 付近で採取したコンクリート様片 (以下 -3-1 試験片) 測定面数 = 4 面



写真1 -3-1 試験片採取時



コアとの位置
関係イメージ

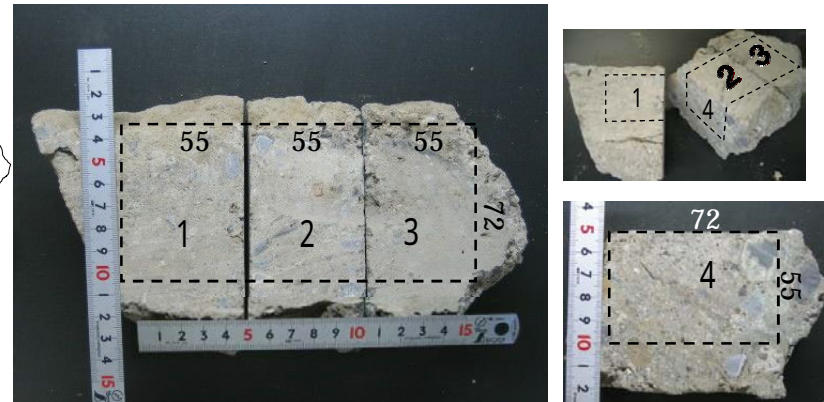


写真2 -3-1 試験片の分析範囲 (分析用に3分割した)

(2) 標準コンクリート

: 某セメント会社供試の普通セメント片

(101×99×41mm、研究室内製造) 測定面数 = 1 面

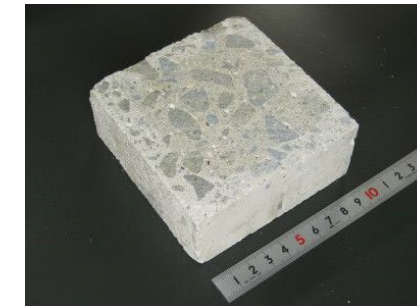


写真3 標準コンクリート切断片

4. 結果
- ・ As の分布は一様ではない。
 - ・ 元素の中で As のみが天地方向に濃淡が見られる。
 - ・ As はおよそ Ca と共存しているが、面 2 中央部の白点のように単独で高濃度となっている箇所も存在する。

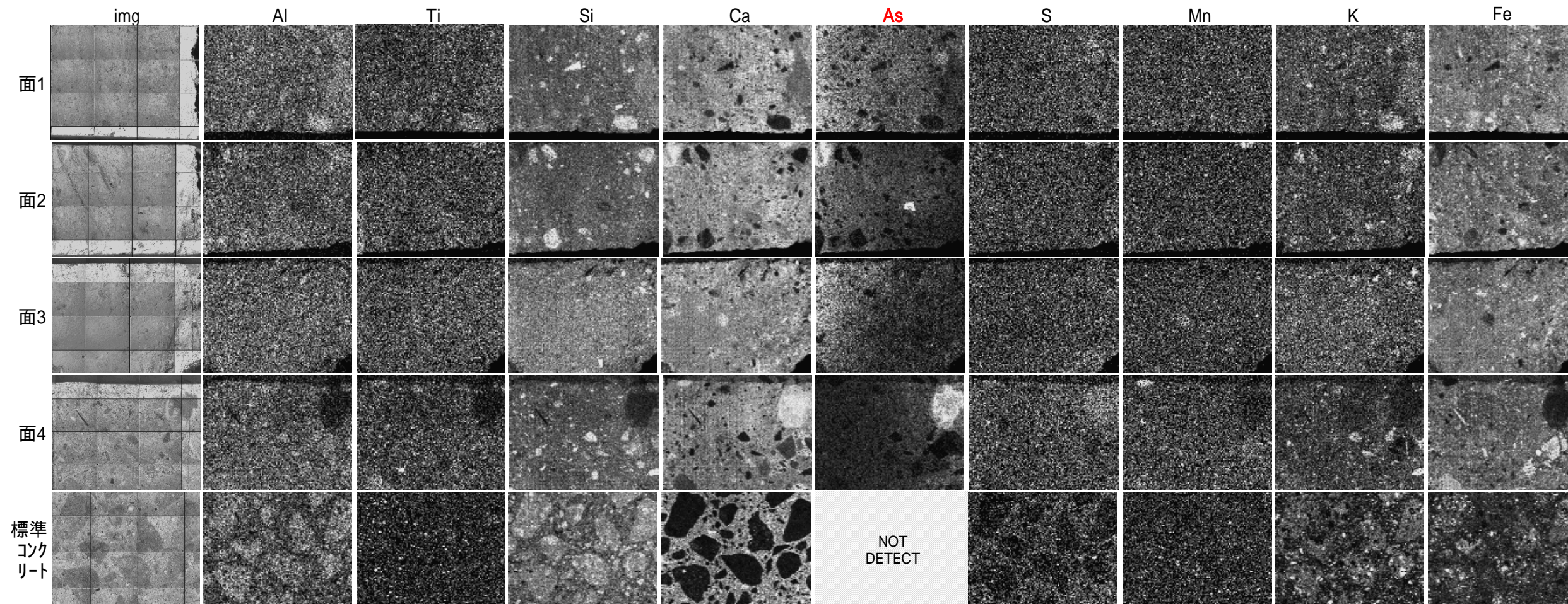


写真4 各試験片の表面解析結果 (各面とも縦 55×横 72mm の画像)

コンクリート様塊中の赤色物

コンクリート様塊中に大小の赤色物（鉄系物質）の点在が認められる。特に西側の塊（ ）の下部に大きな赤色物を発見。



塊 中の赤色物



塊 中の赤色物大



パイプ長さ約 1m を 3 分割にカットし内容物を取り出し

管中の赤色物

パイプのようなものが多く見つかり、その中の一つにパイプ中に赤色物が少し存在するものがあった。



カットしたパイプ
端部を折り曲げてある



表 3.2.11 赤色物の分析結果

	総ヒ素(現地分析) (mg/kg)	DPAA (mg-As/wet-kg)	PAA (mg-As/wet-kg)
塊 中の赤色物大	10,000	27	130
塊 中の赤色物小	2,300		
パイプ カット 1	1,200		
パイプ カット 2	1,200		
パイプ カット 3	310		

- 3下側塊中のガラス瓶の白色粉

塊除去中に白色粉が入ったガラス瓶が見つかり、その白色粉中からもヒ素が検出確認された。

表 3.2.12 ピン中の白色粉の分析結果

	総ヒ素 (現地分析) (mg/kg)	DPAA (mg-As/wet-kg)	PAA (mg-As/wet-kg)
ピン中の白色粉	8,000	3,400	44



塊中のガラス瓶



化学剤分析結果 (ヒ素換算値)

表 3.2.13 化学剤分析結果 (ヒ素換算値)

試料名		- 3下側塊 中のガラスピ ンの白色粉	塊 中の 赤色物 大	定量下限	
化学剤関連化合物					
含有量	マスタードガス	mg/wet-kg	ND	ND	0.5
	マスタードジスルフィド	"	ND	ND	0.5
	レイサイト1、クロロピニル亜アルソ ン酸及びレイサイトオキシド	mg-As/wet-kg	ND	ND	1 * 2
	レイサイト2	"	ND	ND	1
	ジフェニルクロロアルシン	"	ND	ND	1
	ジフェニルシアノアルシン	"	ND	ND	1
	ビス(ジフェニルアルシン)オキシド	"	ND	ND	0.8
	ジフェニルアルシン酸	"	3400	27	0.03
	フェニルアルソン酸	"	44	130	2
	トリフェニルアルシン	"	ND	1.8	0.1
	ジフェニルアルシン化合物 * 1	"	3100	31	1
	フェニルアルソン化合物 * 1	"	49	89	2

* 1チオール誘導体化合物として

* 2定量下限はレイサイト1とした場合の値

(備考)

各試料をn = 2で試験した結果、白色粉体ではDPAA、PAAの相対標準偏差は9.2%及び4.2%であったが、赤色物では、20%、27%と試料間でのバラツキが大きかった。