HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	掘削ずりからの自然由来重金属等を含む多様なpHを有する浸出水に対する吸着層工法に関する研究
Author(s)	龍原, 毅
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11909号
Issue Date	2015-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11909
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58748
Type	doctoral thesis
File Information	Takeshi_Tatsuhara.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

掘削ずりからの自然由来重金属等を含む
多様な pH を有する浸出水に対する吸着層工法に関する研究

Study on adsorption layer for leachate containing heavy metals
with a variety of pH from excavated rocks

平成２７年３月

龍　原　　毅

－ 目 次 －

第１章　序論
1.1　研究の背景 1
1.1.1　自然由来の重金属等に関する動向 1
1.1.2　岩石・鉱物・堆積物と重金属等 2
1.1.3　重金属等の挙動に及ぼす pH 変化の影響 5
1.1.4　合理的対策に関する基本的考え方 9
1.2　研究目的 11
1.3　本論文の構成 11
参考文献 12

第２章　重金属等を含む浸出水がアルカリ性を示す場合の火山灰を用いた吸着層工法の評価
2.1　概説 14
2.2　試料および実験方法 14
2.2.1　掘削ずりの性状 14
2.2.2　火山灰の性状 15
2.2.3　バッチ吸着試験方法 16
2.2.4　カラム試験方法 16
2.3　火山灰層中の As, B の移行解析 17
2.4　結果および考察 18
2.4.1　バッチ吸着試験結果 18
2.4.2　カラム試験における As, B の浸出水濃度変化 20
2.4.3　カラム試験における浸出水中の主要イオン濃度変化 23
2.4.4　As 吸着の影響因子に関する考察 24
2.4.5　浸出水中の As と B 濃度に対する実験結果と解析結果との比較 26
2.5　まとめ 29
参考文献 30

第３章　重金属等を含む浸出水が酸性を示す場合の中和材を組合せた吸着層工法の評価
3.1　概説 31
3.2　試料および実験方法 32
3.2.1　掘削ずりの性状 32
3.2.2　吸着材の性状 32

3.2.3　バッチ法による中和・吸着試験 32
3.2.4　カラム試験 33
3.2.5　化学分析 34
3.2.6　地球化学解析 34
3.3 結果 35
3.3.1　変質岩と火山灰の特性 35
3.3.2　バッチ中和試験と吸着試験 35
3.3.3　カラム試験 38
3.4 考察 43
3.4.1　溶出形態 43
3.4.2　中和と吸着の組合せ 44
3.4.3　工学的な意義 45
3.5 まとめ 45
参考文献 46

第４章　盛土内における吸着層の最適配置の検討
4.1　概説 48
4.2　盛土において考えられる吸着層の敷設位置 48
4.3　試料および実験方法 49
4.3.1　試料 49
4.3.2　バッチ吸着試験 49
4.3.3　カラム試験 49
4.4　実験結果 52
4.4.1　バッチ吸着試験 52
4.4.2　カラム試験 52
4.5　考察 54
4.6　まとめ 55
参考文献 55

第５章　結論 56

謝辞 57

第１章　序論

1.1　研究の背景

1.1.1　自然由来の重金属等に関する動向 [1)]

地質・地盤は，これまでに様々な物理・化学・生化学作用などを受けて現在の状態にある。過去に起こった自然の営みの結果として，今ある地質・地盤の特性が決まっているのである。このようなことから，岩石や土壌中に重金属等が含有している現象は，特別なことではない。重金属等はもともと地殻に含まれているものであり，熱水作用による鉱物の生成，温泉水や鉱泉水からの重金属等の沈殿，海中における重金属等の濃縮などにより，重金属等を若干多く含有する地層が存在する。重金属等が高濃度で含まれていれば鉱床となり，事業として成立するほどの濃度と規模の鉱床であれば，鉱山として我々人類に恵みをもたらす。一方，採掘するほどの高濃度ではないが，環境基準を超過するような含有量・溶出量を呈する岩石や土砂も存在し，これらを掘削する際にはその取扱いが問題となる。土壌汚染対策法の施行など昨今の環境規制の整備ならびに環境問題への認識の高まりを受けて，自然由来の重金属等を含む掘削ずりや岩石の取り扱いについての議論が盛んに行われるようになっている。とくに，工事現場における掘削ずりの有害性・安全性の判定手法，掘削ずりの合理的な対処手法などの確立が急務の課題となっており，最近のいくつかの工事事例では技術上重要な知見が示されている [2)]。

我が国の法における自然由来重金属等含有土の扱いについては，「自然的原因による重金属等含有の土壌は，人の活動に伴って生じる土壌汚染ではなく，公害には該当しない」ことから，2003 年の土壌汚染対策法施行時においては法の対象ではないとされてきた。しかし，2009 年の土壌汚染対策法改正によって，自然由来の重金属等含有土砂も人為由来の汚染土壌と同様に法の対象として取り扱うことが定められた。これは，自然由来といっても，同じ重金属，同じ形態，同じ条件下であれば，環境に与えるリスクは等しい，という考え方に基づくものである。

しかし，人為由来と自然由来による相違も考えられ，たとえば，土や岩石に重金属等が含まれる過程が異なると考えられる。人為由来の場合，重金属等が流出もしくは遺棄等されることで地盤もしくは土粒子の表面から汚染が生じるのに対し，自然由来の場合は，上述のように地層が構成される過程において重金属等が濃縮され，岩石等の内部に重金属等が存在する場合が多い。また，人為汚染には局在性がみられることが多いが，自然由来の重金属等は対象の地層全体に比較的低濃度で分布すること，地層・岩石の種類によっては時間が経過するに従って酸化による酸性化と重金属等溶出量の増加が生じる可能性があること等であり，安全かつ合理的な対応のためにはこれらの現象に対する理解は重要である。対策を検討する際には，そのことを科学的に理解しておくことは，このような地層・地盤で工事を行う際に必須のことと考える。

近年，熱水変質地域や海成泥岩地域における道路や鉄道のトンネル工事の際に発生する大量の掘削ず

りにヒ素（As）などの自然由来の重金属等が多く含有していることが問題となっている[3)-11)]。このような掘削ずりを通常の盛土等に利用した場合には，雨水などとの反応によって浸出水中に重金属等が含有し，それが周辺の土壌や地下水へと拡散することが懸念されている。この場合，掘削ずりの性状やそこから溶出する重金属等の挙動に関する情報が不可欠であり，とくに高濃度の重金属等含有浸出水を発生する場合には適切かつ合理的な対策が必要とされている[5),7)]。

従来，こうした掘削ずりに対しては遮水シートなどを用いた封じ込め工法が用いられてきたが[3),4),8),12)]，コストの面からより合理的な対策が求められている。また現在,アルミニウム（Al）や鉄（Fe）の非晶質であるアロフェンを多く含有する火山灰が有する有害な陰イオンに対する吸着能力が注目されており[13)-18)]，このような天然の吸着材の有効利用が検討されている[19)]。

1.1.2 岩石・鉱物・堆積物と重金属等[1)]

環境省による平成 24 年度地下水質測定結果[20)]をみると，重金属等による環境基準超過事例 1,142 件のうち約 85%の 969 件が自然由来によるものと報告されている。とくに，As，鉛（Pb），総水銀（Hg），ふっ素（F），ほう素（B）に関する超過事例が数多く報告されている。本節では，これらの重金属等が自然的原因によって岩石中や堆積層中に存在する形態，含有量等について地質学的背景も含めて整理する。

（1）地表における重金属等含有量

As，Pb，Hg，F，B は主に地球表層を構成する地殻に存在している。地殻の組成としては，1920 年代にアメリカ地質調査所のクラーク博士らが数千に及ぶ火成岩の元素分析から平均値を提案したクラーク数[21)]がよく知られているが，地域によって若干の違いがある。**表 1.1** におもな重金属等の地殻中含有量に関する各種調査結果をまとめるが，たとえば，日本の地殻の組成は As 濃度が 3 倍程度高くなっている。

表 1.1 地殻中の主な重金属等の存在度（単位：mg/kg）

元素	地殻の平均値（クラーク数）	大陸地殻の元素量	日本列島の上部地殻の平均値
ヒ素（As）	1.8	1	6.5-7.1
鉛（Pb）	13	8	16.9
ふっ素（F）	625	625	－
ほう素（B）	10	10	－
水銀（Hg）	0.08	0.08	－

（文献[22)]を抜粋）

他の重金属等の存在を示す統計として，産業技術総合研究所が全国各地の河川堆積物中の元素濃度

を測定し，「日本の地球化学図」としてデータベースを公表している。データベースから作成された As，Pb，Hg の濃度分布と平均値を**図 1.1** に示す。環境省は，平成 15 年 2 月 4 日付け環水土第 20 号「土壌汚染対策法の施行について」において「土壌中の特定有害物質が自然的原因によるものかどうかの判定方法」を公表した（平成 15 年 2 月 4 日付け環水土第 20 号自体は，改正土壌汚染対策法の施行で廃止されている）。この判定法では，重金属等の局在性，化合物形態，溶出量が環境基準のおおむね 10 倍以下であることに加え，自然的原因による土壌汚染の As，Pb，Hg の含有量の上限値の目安をそれぞれ 39 mg/kg，140 mg/kg，1.4 mg/kg に設定している。これらの値は全国主要 10 都市で採取した市街地の土壌中の重金属類の含有量を底質調査法によって測定した値の平均値＋3σ（σは標準偏差）となっている。

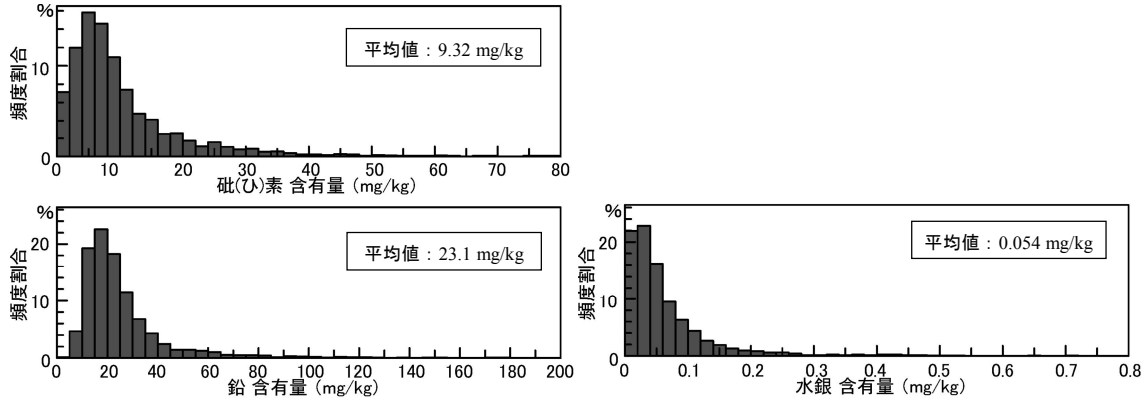


図 1.1　日本の河川堆積物における重金属等の濃度分布 [22)]

（2）ヒ素

As は地殻中に広く分布しており，とくに熱水性の金属鉱床に高い濃度で含まれている。一般的な地質体の構成成分としても普遍的に存在しており，**表 1.2** に示す通り岩石中には数 ppm～数千 ppm の濃度で含有されている。

「日本の地球化学図」[23)] においても，金属鉱山が存在する流域においては高い濃度の As が検出されているが，平均的な含有量は 9.32 mg/kg と報告されており，ほとんどの試料は 10 mg/kg 以下の含有量である。地層・岩盤中においては毒性が高い三価の状態で存在することが多いが，表層土壌や水中では酸化され五価の状態で存在することが多い。とくに，熱水性鉱床中や堆積岩等に含まれるパイライト（黄鉄鉱）（FeS_2）をはじめとする硫化鉱物中に硫砒鉄鉱（FeAsS）などとして数万 ppm の濃度で含まれていることがある（**表 1.3**）。したがって，掘削等によって硫化物が酸化するとヒ酸（酸化的環境）や亜ヒ酸（還元的環境）として溶存する。別の溶出メカニズムとしては，堆積層中で水酸化鉄，粘土鉱物，有機物等に吸着されて存在する As が，酸化－還元状態や pH の変化によって溶出することがあり，我が国でもいくつかの事例が報告されている [25), 26)]。これら過去の事例をみると，前者の硫化物の酸化による溶出は岩石の掘削等に伴う局所的な As 汚染水の発生の原因となり，後者に示した還元に伴う鉄酸化物からの脱着等による溶出は広域の地下水汚染の原因となることが多いと判断できる。

堆積岩等に含まれる重金属等が自然由来であるか否かを判別するため，もしくは対象重金属等の化合物形態を識別するため，重金属等の存在形態を逐次抽出試験 [27] で調査する方法が採用される。自然由来の As については酸化物態，有機物態，難溶性態といった形態が大半を占めており，酸可溶性態やイオン交換態はほとんど存在しない [28]。

表 1.2 岩石・土壌・堆積物中のヒ素含有量 [24]

岩石名	含有量 (ppm)
砂質岩	0.6～120
泥質岩	0.3～500
炭酸塩岩	0.1～20
富鉄質堆積岩	1～2,900
蒸発岩	0.1～100
河川・湖沼堆積物	<1～13,000
海底堆積物	<0.4～455
土壌	0.4～100
（変成岩）	0～140
（火成岩）	2～140

表 1.3 鉱物中のヒ素含有量 [24]

鉱物名	含有量 (ppm)
石英	0.4～1.3
長石	0.7～2.1
黒雲母	1.4
角閃石	1.1～2.3
輝石類	0.1～0.8
カンラン石	0.075～0.17
磁鉄鉱-イルメナイト	2.7～41
方鉛鉱	0～10,000
閃亜鉛鉱	0～10,000
黄銅鉱	<80～5,000
パイライト	0～20,000
リン灰石	10～1,000
ジャロサイト	>1,000
含水アンチモン鉱	100～1,000

（3）鉛

Pb も As と同様に金属鉱床において高い濃度で分布している。平均的な含有量は，**表 1.1**，**図 1.1** に示すように 10～20 mg/kg 程度であると判断される。土壌中では，粒子表面に吸着するほか，鉛化合物が固体粒子や土壌中の有機物と有機金属錯体やキレートを生成するといった形態で存在する [29]。丸茂ら [30] は，自然由来の鉛汚染土壌と人為的鉛汚染土壌の逐次抽出試験結果を比較して，自然由来の汚染土壌には吸着態，人為由来には酸化鉛と推測される炭酸塩態で存在する Pb の割合が多いことを確認している。

（4）ふっ素

F は一般的に花崗岩類の地質に蛍石（CaF_2），氷晶石（Na_3AlF_6）などの鉱物として存在する。また，熱水変質を受けた地層にも含まれる場合がある。海水中にも普遍的に 1.3 mg/L 程度の濃度で存在しており，土粒子表面や有機物に吸着する形で海域で形成される海成堆積岩などには含有することも多い。地

殻中の平均含有量は**表 1.1** に示すように 625 mg/kg と報告されている。地盤中における F の移動性については，カルシウムイオン（Ca^{2+}）が多い条件下では塩基性リン酸カルシウムなどを形成するため非常に低い。その一方で，ナトリウムイオン（Na^{+}）が多いアルカリ性の地下水においては非常に溶解しやすい形態をとり，移動性が高くなる。

（５）ほう素

B は地殻中に 10 mg/kg，海水中には 4.5 mg/L 程度含まれている。したがって，F と同様に熱水変質をうけた地層に加えて海成堆積物起源の地層に多く含まれている場合があり，堆積物に吸着して存在することが多い。pH8～9 の条件下においては鉄酸化物や堆積粒子に吸着されて移動性が低くなる。その一方でアルカリ性のとくに Na^{+} が多い地盤中においては可溶性の形態をとり，移動性は高くなる。

1.1.3　重金属等の挙動に及ぼす pH 変化の影響

（１）掘削ずりの性状変化

重金属等が含まれるトンネル掘削ずりを用いて盛土を行った場合，岩石が破砕され水（降水等）に接触することで溶出しやすくなるとともに空気に接触することによる酸化還元状態の変化および pH 変化が重金属等の溶出特性に影響を及ぼす場合も多い（**図 1.2** 参照）。

重金属等を含む岩石等が地中深くに位置する場合は，一般的には水や空気に接触する機会が少なく周辺環境に重金属等が溶出する可能性は低い。しかしトンネル工事により地山（岩盤）が掘削され，さらに破砕されることで比表面積が増大し水や空気に接触する機会が増えるため，重金属等の溶出可能性は地中深くに位置していた場合より高くなる可能性がある。

（２）酸化進行のメカニズム

重金属等の溶解性は，酸化還元電位（Eh）および pH の状態により変化する。

一般に，地表面から深く空気（酸素）が到達しにくい岩盤中は還元状態にある。それがトンネル工事等で掘削されると空気に接触しやすくなり酸化反応が進みやすい。さらに鉄酸化細菌により酸化が加速されることで急速に pH が低下する場合がある。ここで鉄酸化細菌とは地中に存在する細菌で，生育に必要なエネルギーを酸化反応から得ているバクテリアのことである。

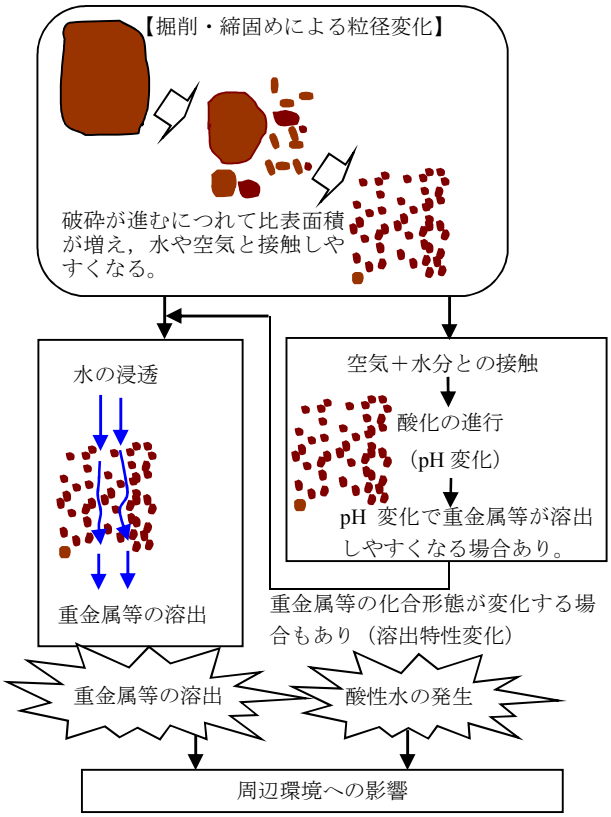


図 1.2 重金属等を含む掘削ずりの物理的変化および化学的変化による周辺環境への影響

岩石中に硫化鉱物が含まれる場合，硫黄（S）分が酸素と反応して酸性化が進む（pH が低下する）場合がある。たとえば，代表的な硫化鉱物である FeS_2 は酸化的環境下では以下の反応により硫酸 H_2SO_4 を生じ，水素イオンを発生させるため酸性化が進むこととなる。

$$2FeS_2 + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + H_2SO_4 \quad (1)$$

式 (1) だけであれば反応はゆっくり進行するが，ここで鉄酸化細菌が存在すると第一鉄イオン（Fe^{2+}）の酸化（Ⅱ価の鉄イオンが Ⅲ価に変化）により反応は急激に進むようになる。

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (2)$$

鉄(Ⅲ)イオン（Fe^{3+}）は再び FeS_2 と反応して大量の水素イオン H^+を発生し，さらに酸性化が進む。

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (3)$$

FeS_2 中には微量成分として As などの重金属等を含んでいる場合が多い。掘削前の還元状態では溶出しなかった重金属等が，酸化状態に置かれ pH が変化することで溶出する場合がある。酸性化の進行により As などの重金属等が溶出することがあるため注意が必要である。

（３）酸性化の抑制

硫黄（S）成分による酸化について述べたが，塩基性元素（Ca，Na，K，Mg など）が存在すると酸性化が抑制される。すなわち，水溶液中で

$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$　　(4)

$H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$　　(5)

といった反応で酸性化が抑制され，重金属等の溶出にも影響を及ぼす場合がある。たとえば，八甲田トンネル等の掘削ずりの処理においては，将来的な酸性化の進行予測として S と Ca を指標とし，Ca/S の比率で酸性化を予測した[3),31)]。

（４）pH，酸化還元電位と重金属等溶出特性

重金属等の溶解性は化学形態により変化し，Eh-pH 図で表現される。例として**図 1.3** に，ある条件下における As-S-H_2O 系の Eh-pH 図を示す。このケースでは，たとえば Eh がプラスで pH7 程度以上（中性～アルカリ性）では，$HAsO_4^{2-}$という形態をとることが読み取れる。ちなみに $HAsO_4^{2-}$は Fe や Al の水酸化物に選択的に吸着される[32)]。一般的にいうと Fe や Al 成分が存在すると溶出が抑制される場合が多く，その原理は水処理等にも用いられている[33)]。

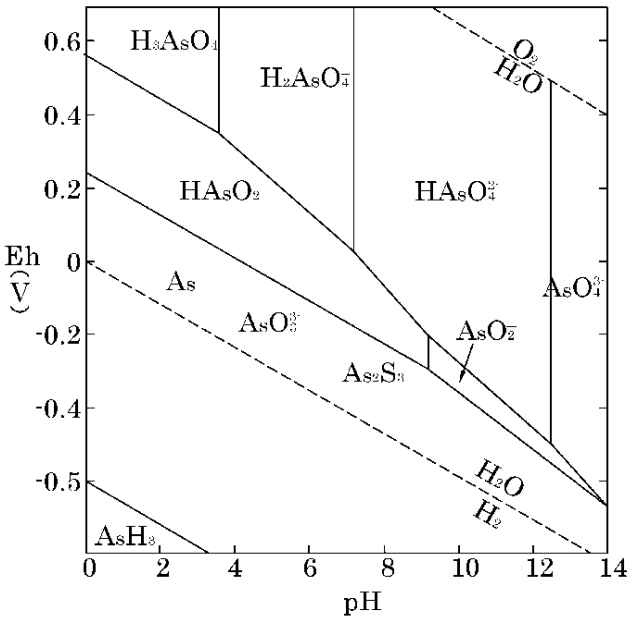


図 1.3　As-S-H_2O 系 Eh-pH 図の例[34)]

（５）化学形態の変化（酸化や風化の影響）

前項とも関連するが，pH や Eh の変化により化学形態が変化し重金属等の溶解性に影響する場合がある。**表 1.4** には重金属等の固相中での存在形態の例を示す。溶出試験（土壌汚染対策法 18 号試験もしくは平成 3 年環境庁告示第 46 号の試験）では，**表 1.4** の「ｉ.交換態」に相当する量を把握していると考えられるが，風化の影響等で化学形態が変化すれば溶出値も変化する。掘削直後に公定法分析結果が

溶出量基準を満足しても，将来的に溶出値が増加する可能性もある。とくに，pH 変化等が予測される場合は注意が必要である。

表 1.4　重金属等の固相中での存在形態の例 [35)]

形態	抽出溶液	形態の特徴
i. 交換態	0.05M 硫酸アンモニウム溶液	弱く吸着している形態
ii. リン酸交換態	0.05M リン酸二水素アンモニウム溶液	イオンとして吸着している形態
iii.鉄酸化物態	0.2M シュウ酸緩衝溶液	鉄酸化物に含まれている形態
iv.残渣	濃硝酸で加熱分解	鉱物などとして存在

溶けやすい
①
②
溶けにくい

①　溶出量試験の結果とほぼ対応
②　土壌汚染対策法公定法による含有量試験（1M 塩酸抽出）の結果にほぼ対応

As は水溶液中で酸素との化合物である砒酸イオン($HAsO_4^{2-}$)として存在している場合が多い。ここでたとえば，FeS_2 が化学変化して生じた硫酸第二鉄（$Fe_2(SO_4)_3$）により式 (6) の反応が進み水酸化第二鉄（$Fe(OH)_3$）が生成した場合，$Fe(OH)_3$ は $HAsO_4^{2-}$を吸着しやすくリン酸交換態に分類される画分に分配され，大部分は固相に分配され沈殿する。

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 6H_2SO_4 \quad (6)$$

一方，AsO_4^{3-}に関して式 (7) の反応が進み，鉄酸化物態として沈殿が生じる。

$$2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2FeAsO_4 + 3H_2SO_4 \quad (7)$$

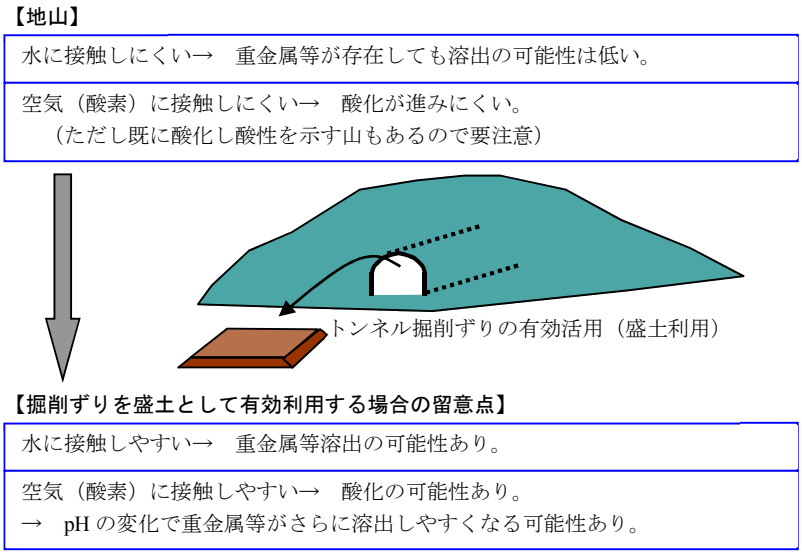


図 1.4　自然由来重金属等を含む掘削ずりを盛土利用する際の留意点

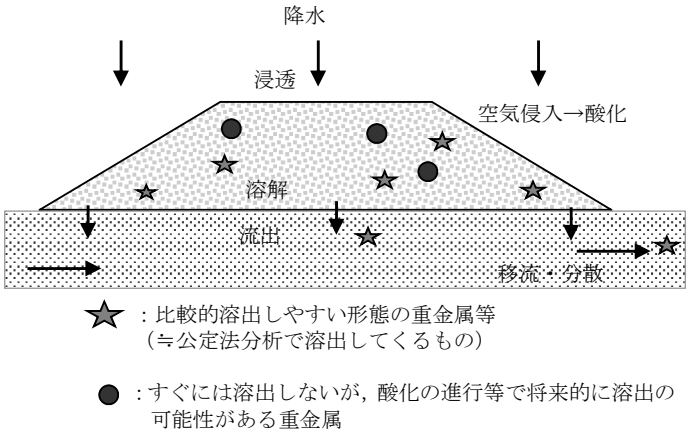


図 1.5 重金属等を含む掘削ずりを盛土利用した場合の概念図

風化促進試験等により**表 1.5** の形態変化をあらかじめ推定し，対策の方針検討に用いることが考えられる。**図 1.4** に重金属等を含む掘削ずりを盛土として利用する際の留意点を示す。将来的な形態変化で溶出の懸念がある掘削ずりに対しては，水や空気との接触を防ぎ風化の進行を防止する対策や周辺環境に悪影響を与えない対応が必要と考えられる。ただし，遮水シートのような完全封じ込め対策はコスト高で状況によっては過剰な対策となる場合もあり，周辺の状況等を勘案した合理的な対応が必要であると考える。

1.1.4 合理的対策に関する基本的考え方

重金属等を含む掘削ずりを**図 1.5** に示すように盛土として有効利用する場合の対策について，化学的および物理的視点から述べる。前述のように重金属等は様々な形態をとり，pH や Eh 等の変化により溶出特性が変化する。重金属等を含む掘削ずりを用いて盛土を行った場合は，1.1.3 で述べたように単純に水と接触して「当初から溶出しやすい成分」が溶出する以外に，酸化による pH 変化や重金属等の化学形態の変化を経て重金属等が溶出しやすくなる場合もある。**図 1.6** に溶出挙動の模式図を示す。対策としては溶出挙動を整理し，溶出した重金属等がリスク受容体（土壌汚染対策法では人間）に到達するまでの経路において合理的な対策を行うことが望ましい。

図 1.7 に対策方針および具体的方法を示す。重金属等による周辺への影響を低減するためには，まず，掘削ずりが水と接触しなければ溶出することもなく，酸性化が進むこともない。具体的対策として，遮水工や覆土などが考えられる。覆土では十分な遮水はできないが浸透量を低減することは可能である。次に，水が浸透しても重金属等が溶出しないような対策としては不溶化処理が，溶出しても周辺環境への流出を抑制するための対策としては吸着層工法が考えられる。また，リスク受容体までの自然地盤の吸着特性を活用する対策も選択肢として考えられる。リスクに応じて合理な対策を選択することが望ましいと考える。

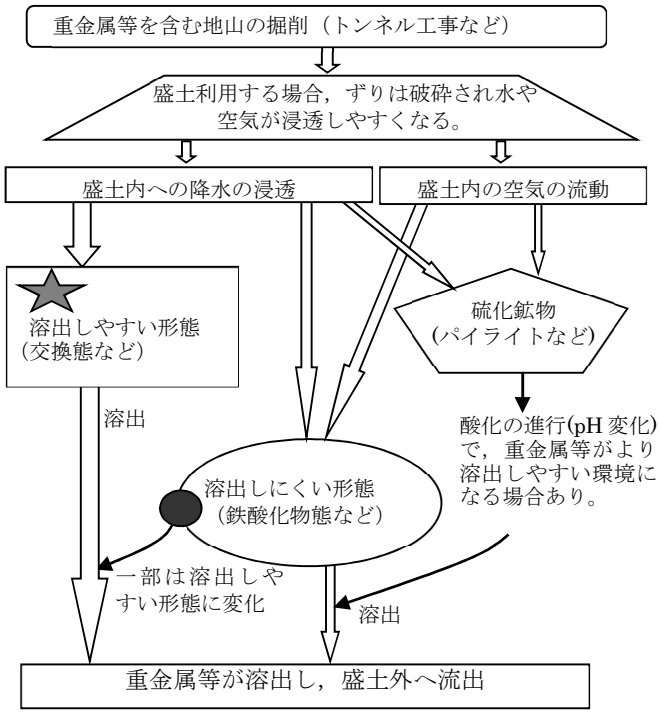


図 1.6　盛土内の重金属等溶出挙動の模式図

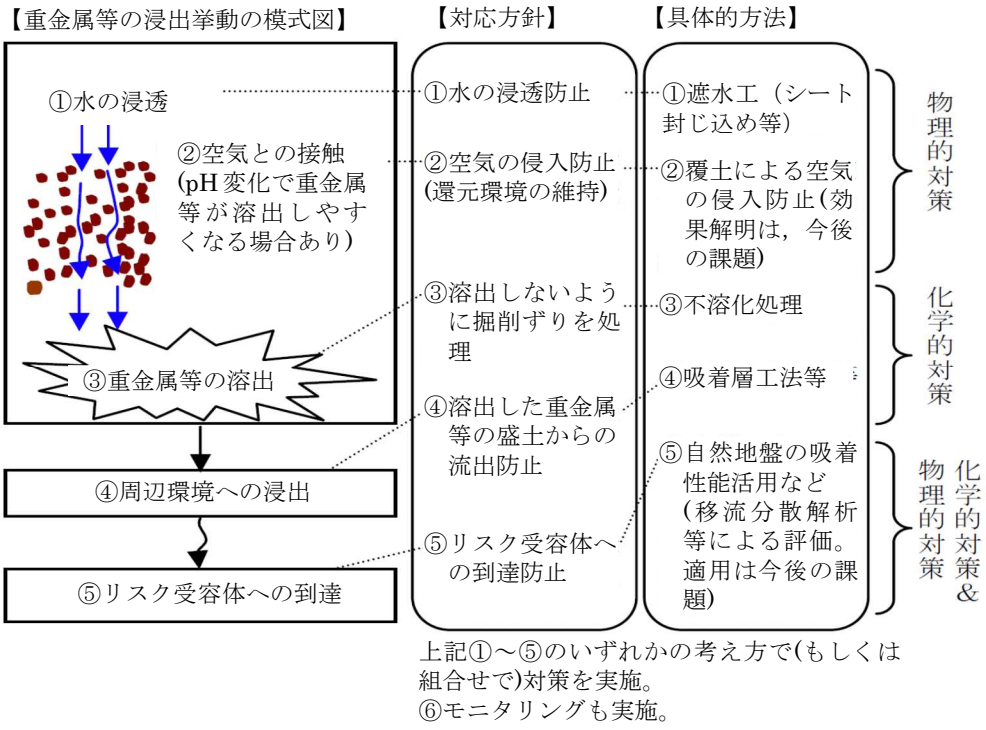


図 1.7　重金属等含有掘削ずりに対する対策の考え方

1.2　研究目的

本研究では，上記の背景を受け，自然由来の重金属等に関する合理的対策として適用事例が増えている吸着層工法について，合理的な設計・施工を行うために考慮すべき事項を実験的に検討し，それを定量的に評価することによって，吸着層工法の適用性を示すことを目的とする。

1.3　本論文の構成

本論文の構成を**図 1.8** に示す。１章では，自然由来の重金属等に関する一般的事項および建設工事における対策の基本的考え方等を整理した。２，３，４章では，重金属等の溶出状況およびおもに吸着による対策効果に関して実験データをもとに考察した。２章では浸出水がアルカリ性を示す場合，３章では酸性を示す場合の重金属等の溶出挙動を評価し，吸着による対策に加えて pH を中性付近に維持することによる溶出抑制効果を検討した。４章では，盛土内での吸着層の位置による対策効果の相違を検討した。最後の５章に結論を示した。

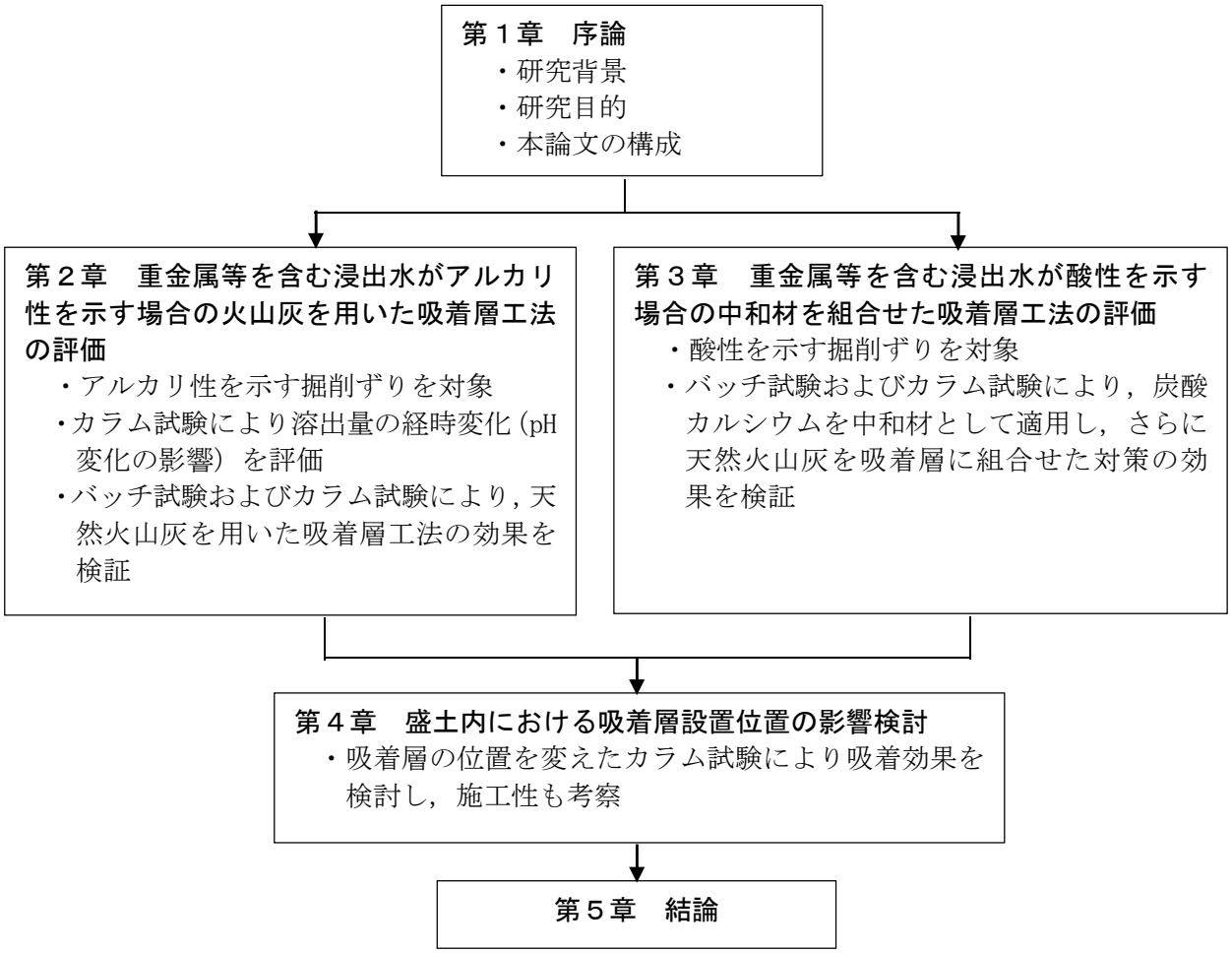


図 1.8　本論文の構成

第１章　参考文献

1) 龍原毅・乾徹・勝見武(2011)：土の化学・物理と自然由来の重金属問題，地盤工学会誌，Vol.59, No.2，pp.52-59.
2) 荒木大輔・掛田浩司・宮川浩幸(2012)：コスト縮減に向けた自然由来重金属等の対策事例について―サイト概念モデルの構築―，第56回北海道開発局技術研究発表会.
3) 服部修一･太田岳洋(2008):重金属等を含む掘削残土の分別処理方法，トンネルと地下, Vol.39, No.10, pp.51-61.
4) 細川迭男・菅井皇人・山崎 充(2007)：自然的原因により重金属等を溶出するトンネル掘削土判定と処理，応用地質，Vol.47，No.6，pp.346-353.
5) 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(2010)：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），pp.1-9.
6) 鈴木哲也・竹花大介・榊原正幸・板谷利久(2004)：重金属を含有する掘削土砂の処理判定と対策，土と基礎，Vol.52，No.9，pp.13-15.
7) 独立行政法人土木研究所編(2004)：建設工事で遭遇する地盤汚染対応マニュアル（暫定版），鹿島出版会，pp.1-8.
8) 服部修一・太田岳洋・木谷日出男(2003)：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.
9) Tabelin, C.B. and Igarashi, T.(2009)：Mechanisms of arsenic and lead release from hydrothermally altered rock, Journal of Hazardous Materials, Vol.169, pp.980-990.
10) Tabelin, C.B., Igarashi, T. and Tamoto, S.(2010)：Factors affecting arsenic mobility from hydrothermally altered rock in impoundment-type in situ experiments, Minerals Engineering, Vol.23, pp.238-248.
11) Igarashi, T., Saito, R. Sarashina, M. and Asakura, K.(2006)：Impoundment of excavated pyrite-bearing rock using silty covering soil, Clay Science, Vol.12, Supplement 2, pp.143-148.
12) Katsumi, T., Benson, C.H. and Kamon, M.(2001)：Performance-based design of landfill liners, Engineering Geology, Vol.60, pp.139-148.
13) 大坪政美・野田真弓・東孝寛・山岡伸也・小林孝洋(2005)：懸濁状および締固め火山灰土の重金属吸着特性，地盤工学会論文報告集，Vol.45，No.4，pp.171-177.
14) 吉村尚久(2001)：粘土鉱物と変質作用，地学団体研究会，p.84.
15) Ishiguro, M., Makino, T. and Hattori, Y.(2006)：Sulfate adsorption and surface precipitation on a volcanic ash soil, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.300, pp.504-510.
16) Okada, K., Nishimuta, K., Kameshima, Y. and Nakajima, A.(2005)：Effect on uptake heavy metal ions by phosphate grafting of allophone, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.286, pp.447-454.
17) Opiso, E., Sato, T. and Yoneda, T.(2009)：Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophone-like materials, Journal of Hazardous Materials, Vol.170, pp.79-86.
18) Toscano, G., Caristi, C. and Cimino, G.(2008)：Sorption of heavy metal from aqueous solution by volcanic ash, Comptes Rendus Chimie, Vol.11, pp.765-771.
19) 五十嵐敏文･三上隆(2004):自然由来の重金属高含有岩盤掘削ずり埋立に対する周辺粘性土の遮水材としての利用可能性，土と基礎，Vol.52，No.9，pp.22-24.
20) 環境省水・大気環境局(2014)：平成 24 年度地下水質測定結果.
21) Clarke, F.W. and Washington, H.S.(1924)：Composition of the Earth's Crust, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., No. 127, pp.1-117.
22) 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(2010)：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）, p.5.
23) 今井　登・寺島　滋・太田充恒・御子柴真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井　豊・上岡　晃(2004)：日本の地球化学図，地質調査総合センター.
24) 益田晴恵(2000)：地殻表層付近のヒ素の挙動と地下水汚染の拡大機構，日本地下水学会誌，Vol.42, No.4，pp.295-313.
25) 熊本県(1993)：熊本県におけるヒ素検出に係る原因究明，平成 4 年度熊本県環境白書，pp.513-522.
26) 近藤紘之(1997)：福岡県県南地域地下水のヒ素汚染の概況，水環境学会誌, Vol.20, pp.438-442.

27) Gleyzes, C., Tellier, S. and Astruc, M.(2002)：Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures, Trends in Analytical Chemistry, Vol.21, pp.451-467.
28) たとえば，伊藤浩子・益田晴恵・日下部実(2003)：大阪北摂地域における地下水のヒ素含有量変動とその要因，日本地下水学会誌，Vol.45，No.1，pp.3-18.
29) 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(2010)：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），pp.10-11.
30) 丸茂克美・江橋俊臣・氏家 亨(2003)：日本各地の土壌中の重金属含有量と鉛同位体組成，資源地質，Vol.53, No.2, pp.125-146.
31) 服部修一・太田岳洋・菊池良弘(2007)：八甲田トンネルにおける掘削残土の酸性水溶出に関する判定手法の評価，応用地質，Vol.47，No.6，pp.323-336.
32) 湊秀雄 監修(1998)：ヒ素をめぐる環境問題，東海大学出版会，pp.107-111.
33) Bissen, M. and Frimmel, F. H. (2003)：Oxidation of arsenic and its removal in water treatment, Acta hydrochimica et hydrobiologica Vol.31, No.2, pp.97-107.
34) 竹野直人(2005)：Eh-pH 図アトラス 熱力学データベースの相互比較，独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センター研究資料集 No.419.
35) 井上千弘・米田 剛・須藤孝一・土屋範芳(2008)：浅海成堆積層に含まれる重金属類の溶出挙動に及ぼす風化の影響，第 14 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，S4-11.

第２章　重金属等を含む浸出水がアルカリ性を示す場合の火山灰を用いた吸着層工法の評価

2.1　概説

１章では，自然由来の重金属等に関する動向を示すとともに，pH の変化が重金属等の溶出に与える影響に関して一般的事項を示し，合理的対策を実施するためには pH や Eh の変化による重金属等の溶出特性の変化を考慮することの必要性を示した。

本章では，実際のトンネル工事で発生したアルカリ性を示す岩盤掘削ずりから As およびホウ素（B）が溶出する状況を受けて，重金属等の溶出挙動の評価とその対策法の構築を目的とし，ずりからの As および B の溶出量の経時変化をずり層だけからなるカラム試験によって評価した。また，ずり発生現場周辺で入手できる天然火山灰を下部吸着層として用いる吸着層工法が，ずりから溶出する As および B の濃度を低減させることができるかどうかをずり層と吸着層からなるカラム試験によって検討した。

2.2　試料および実験方法

2.2.1　掘削ずりの性状

対象とする岩盤掘削ずりは，中生代白亜紀の泥岩で，自然乾燥後 2 mm 以下に粉砕して試験に供した。ずりの含有主要鉱物を明らかにするために実施した粉末 X 線回折分析の結果を**表 2.1** に示す。この表から少量の方解石，緑泥石，スメクタイト，微量なパイライトが検出されている。化学組成を明らかにするために実施した蛍光 X 線分析を用いた検量線法に基づく定量分析結果を**表 2.2** に示す。この表より，As の含有量は 10 mg/kg であった。また，土壌汚染対策法に基づく溶出量試験および底質調査方法に基づき行った全含有量試験の結果を**表 2.3** に示す。この表から，B は地下水環境基準を超過したが，As は超過しなかった。

表 2.1　岩石と火山灰試料の鉱物学的特性

Mineral	Quartz	Feldspar	Calcite	Mica	Chlorite	Smectite	Pyrite
Crushed rock	+++	++	+	+	+	+	-
Volcanic Ash	+++	++			+		

+++: strong, ++: moderate, +: weak, -: trace

表 2.2　岩石と火山灰試料の化学組成

Element	SiO_2 (wt.%)	Al_2O_3 (wt.%)	Fe_2O_3 (wt.%)	MnO (wt.%)	MgO (wt.%)	CaO (wt.%)	Na_2O (wt.%)	K_2O (wt.%)	P_2O_5 (wt.%)	TiO2 (wt. %)	S (wt.%)	LOI (wt. %)	As (mg/kg)
Crushed rock	61.8	15.9	6.03	0.06	1.95	2.49	2.51	2.92	0.18	0.67	0.38	5.09	10
Volcanic Ash	53.0	19.7	9.97	0.17	3.32	3.59	1.79	1.29	0.14	0.93	0.01	6.04	12

表 2.3 ずりの溶出量試験および底質調査法に基づく全含有量試験の結果

Elements	As	B	pH
Leaching concentration (mg/L)	0.008	1.12	10.8
Total content (mg/kg)	6.9	113	-
Environmental standard (mg/L)	0.01	1.0	5.8 – 8.6

2.2.2 火山灰の性状

吸着材として用いた天然の火山灰はずり発生現場周辺で入手した。透水係数等の物性値を**表 2.4** に示す。火山灰は風乾後に粗粒分を破砕し 2 mm 以下のものを試験に供した。火山灰の主要含有鉱物を明らかにするために実施した粉末 X 線回折分析の結果を**表 2.1** に示す。この表から火山灰からは石英，斜長石，緑泥石などの鉱物が検出された。化学組成を明らかにするために実施した蛍光 X 線分析の結果を**表 2.2** に示す。この表から，Al_2O_3 および Fe_2O_3 含有量はそれぞれ 19.7 wt.%，9.97 wt.%であった。また，As の含有量は 12 mg/kg となり，ずり試料よりも火山灰試料の方が As を多く含有していた。

環境中で陰イオンを形成しやすい As や B は非晶質 Al や Fe に吸着されやすいことが報告されている[1)-3)]。そこで火山灰中の非晶質 Al および Fe を評価する手法として多く用いられている酸性シュウ酸塩溶解法を適用し，非晶質 Al および Fe の含有量を評価した。以下に酸性シュウ酸塩溶解法の手順を示す[4)]。

① シュウ酸アンモニウム 28.4 g およびシュウ酸 25.2 g を脱イオン水に溶解して，それぞれを 1 L とする。この 2 つの溶液を 1：0.75 の割合で混合し（pH が 3 に近い溶液とする），さらにシュウ酸あるいはシュウ酸アンモニウム溶液で pH 3 に調整し，酸性シュウ酸溶液とする。

② 風乾状態の火山灰 1.00 g に酸性シュウ酸溶液 100 mL を加えて，室温（約 20 ℃）で 4 時間振とう後，固液分離を行い，得られたろ液を脱イオン水で 10 倍に希釈し，さらに濃塩酸を加え酸性に調整した後，Al，Fe を ICP 発光分析法（ICP-AES）によって測定する。

③ 同様の手順で，火山灰試料に対して 3 検体を作製し測定を行い，その平均値を計算する。

この試験により，本火山灰が含有する非晶質 Al および Fe の含有量はそれぞれ 18.8 mg/g，9.9 mg/g であった。これらの値は北海道内における他の火山灰土と比較しても大きな値となっており[5)]，As などの陰イオン吸着には有効であると考えられる。この結果と蛍光 X 線分析の結果とを比較すると，全含有量に対する非晶質 Al および Fe の含有量はそれぞれおよそ 18，14 %であることがわかる。

なお，火山灰試料に対しても，ずり試料と同様に土壌汚染対策法に基づく溶出量試験を行ったが，火山灰からの As，B，その他の重金属等の溶出は確認されなかった。

表 2.4 天然火山灰の物性値

Items	Values
Hydroulic conductivity (cm/s)	4.7×10^{-4}
Wet density (g/cm^3)	1.41
Dry density (g/cm^3)	1.10

2.2.3 バッチ吸着試験方法

火山灰による As および B への吸着特性を評価するために，吸着対象元素を As（V）と B とするバッチ吸着試験を実施した。初期濃度 1.0, 2.0 mg/L の As 溶液 100 mL に対して, 火山灰試料をそれぞれ 0.05, 0.10，0.2，0.5 g 添加し，その後，振とう機を用いて室温で 24 時間固液接触を行った。pH はとくに調整しなかった。振とう後，pH を測定し，0.45 μm メンブレンフィルターで固液分離し，ろ液の As 濃度を ICP-AES または水素化物発生 ICP-AES によって分析した。B に関しては，初期濃度 0.50，1.0，2.0 mg/L の B 溶液 100 mL に対して，火山灰試料をそれぞれ 5.0，10.0，20.0，30.0 g 添加し，As の吸着試験と同様の手順で得られたろ液の B 濃度の分析を ICP-AES によって行った。なお，As あるいは B の初期濃度および火山灰添加量は液相濃度変化が明瞭に認められるような条件とした[1),2)]。吸着試験結果に対して，吸着前後の液相の As あるいは B 濃度の変化から吸着量を算出し，平衡濃度と吸着量との関係を表す吸着等温線を作成した。吸着量の算出には以下の（8）式を用いた。

$$q = \frac{(C_0 - C)\cdot V}{W} \qquad (8)$$

ここで，q：吸着量（mg/g），C_0：初期濃度（mg/L），C：平衡濃度（mg/L），V：溶液量（L），W：火山灰添加量（g）

2.2.4 カラム試験方法

カラム試験では，カラムの内部に充填したずり層あるいはずり層と火山灰層の 2 層からなる層に脱イオン水を一定量供給することによって，ずり層から溶出する重金属等の浸出挙動および下層部に設置した火山灰層の吸着特性を評価し，ずりの性状と火山灰を用いた吸着層工法の有効性を明らかにした。

試験に使用したカラムは，**図 2.1** に示すように内径 11.5 cm，高さ 60 cm，厚さ 0.5 cm の塩化ビニル製である. このカラムに**表 2.5** の条件で掘削ずりおよび火山灰を充填した。なお, 各層の充填密度は 1.28, 0.72 g/cm^3 とした。それぞれのカラムに対して，模擬降雨（脱イオン水を使用）300 mL をカラム上部から降雨装置を用いて 1 週間に一度供給し，降雨供給にともなう浸出水の発生が終了する 2 日後に，カラム底部に設置したポリ容器で浸出水を回収した。この供給量は年間降水量の 1800 mm に相当し，蒸発量を除くと供給水量の 90 %以上を浸出水として回収した。カラムからの浸出水を回収した後，浸出水の採取重量，pH，酸化還元電位（ORP），電気伝導度（EC），アルカリ度を測定し，さらに 0.45 μm メンブレンフィルターを用いて固液分離を行い，ろ液に対し As，B のほか，共存する Al，Fe，Ca^{2+}，Na^{+}，SO_4^{2-} などの主要成分の分析を行った。ここで，アルカリ度の測定は硫酸滴定法によって，As 濃度は水素化物発生 ICP-AES 法，B，Al，Fe 濃度は ICP-AES 法によって，その他の主要成分はイオンクロマトグラフ法

によって分析した。

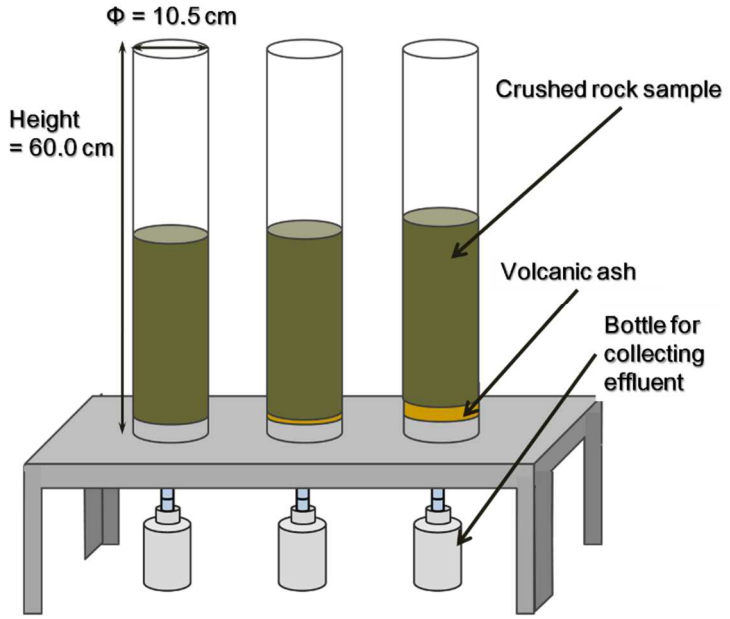


図 2.1 カラム試験の模式図

表 2.5 カラム試験の条件

Cases	The thickness of rock sample (cm)	The thickness of volcanic ash (cm)	Experiment periods (weeks)
1	30	0	30
2	30	1	30
3	30	3	30

2.3 火山灰層中の As，B の移行解析

カラム内に充填した火山灰試料中の As, B の移行に関する支配方程式を一次元移流分散方程式で表すと，水分量が一定である条件下では，次式のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial t}+\bar{v}\frac{\partial C}{\partial x}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (9)$$

ここで，C：濃度，t：時間，$\bar{v}$：間隙平均流速，x：移行距離，D：分散係数

火山灰層上部から一定の濃度 C_0 でステップ状に As や B が流入した場合，吸着層による遅延の効果を（11）式の遅延係数 R_f を用いて表現すると解析解は次式となる [6), 7)]。

$$\frac{C(x,t)}{C_o}=\frac{1}{2}\left\{erfc\left(\frac{R_f x-\bar{v}t}{2\sqrt{R_f Dt}}\right)+\exp\left(\frac{\bar{v}x}{D}\right)erfc\left(\frac{R_f x+\bar{v}t}{2\sqrt{R_f Dt}}\right)\right\} \qquad (10)$$

$$R_f = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \qquad (11)$$

ここで，ρ_b：みかけ密度，θ：体積含水率，K_d：分配係数

したがって，ある一定期間 t^*だけ一定濃度 C_0 で流入する場合の解析解は次式となる。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2}\left\{ erfc\left(\frac{R_f x - \bar{v}t}{2\sqrt{R_f Dt}}\right) + \exp\left(\frac{\bar{v}x}{D}\right) erfc\left(\frac{R_f x + \bar{v}t}{2\sqrt{R_f Dt}}\right)\right\} - \frac{1}{2}\left\{ erfc\left(\frac{R_f x - \bar{v}(t-t^*)}{2\sqrt{R_f D(t-t^*)}}\right) + \exp\left(\frac{\bar{v}x}{D}\right) erfc\left(\frac{R_f x + \bar{v}(t-t^*)}{2\sqrt{R_f D(t-t^*)}}\right)\right\} \qquad (12)$$

ただし，$t > t^*$とする。この解析解を重ね合わせることによって，複雑な入力条件に対する破過曲線を計算することができる。本研究では，（12）式を利用して，ケース 1 の結果に基づき流入濃度変化を入力し，ケース 2，3 の火山灰層中の As，B の吸着移行現象を解析した。また，実測破過曲線に一致するように求めた R_f あるいは K_d の値と，バッチ吸着試験の結果から得られた K_d の値とを比較することで，吸着モデルの妥当性も確認した。

2.4 結果および考察

2.4.1 バッチ吸着試験結果

As および B のバッチ吸着試験の結果を**図 2.2**，**2.3** にそれぞれ示す。 As は B と比較して大きな吸着量を示すが，Henry 型のような直線にはならず上に凸の Freundlich 型の吸着等温線で表現された。B に関しては，吸着量と平衡濃度とが比例する Henry 型の吸着等温線で表現された。B に対する Henry 型の吸着等温線の勾配である K_d は 10 mL/g となった。また，As に対しては平衡濃度が 0.10 mg/L の場合の As 吸着量は 0.37 mg/g であることから，これと原点とをむすぶ直線の勾配は 3.7×10^3 mL/g となる。後述のカラム試験においては，ケース 1，2 の As の破過が十分に進んだときは As の浸出水中濃度は 0.05 ~ 0.12 mg/L となり，この濃度範囲のおよその K_d が 4×10^3 mL/g に相当するといえる。なお，今回の As および B のバッチ吸着試験において pH はそれぞれ 5.8 ~ 6.3，4.7 ~ 5.5 の範囲にあった。

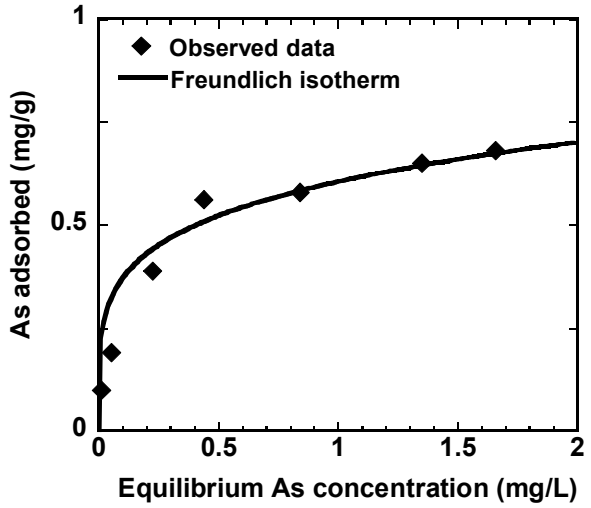


図 2.2 As の吸着等温線

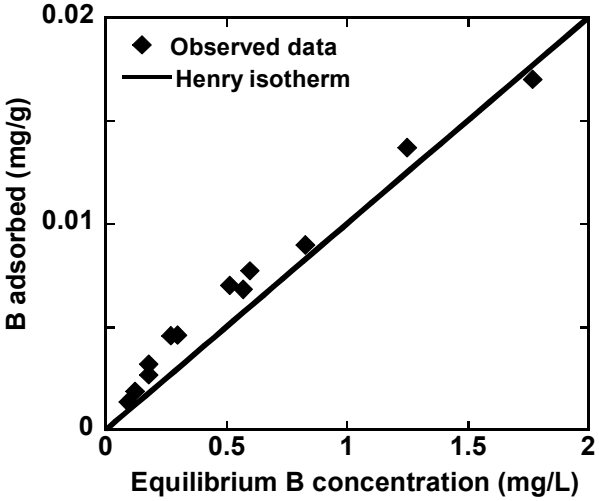


図 2.3 B の吸着等温線

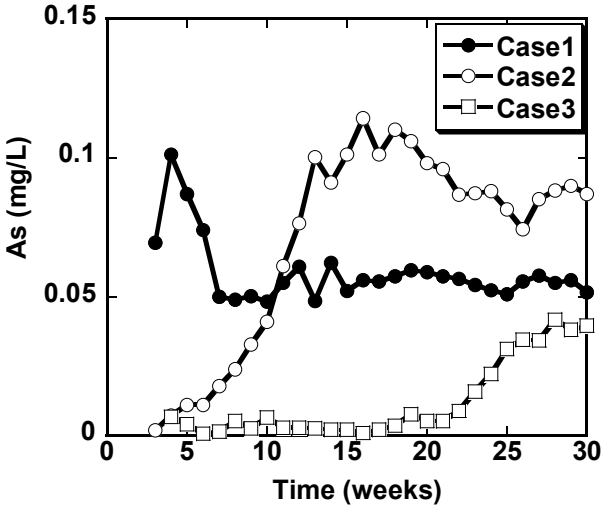


図 2.4 As の溶出濃度変化

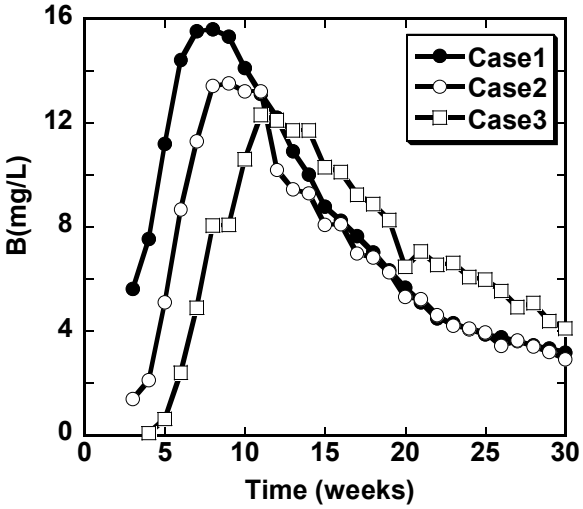


図 2.5 B の溶出濃度変化

2.4.2 カラム試験における As，B の浸出水濃度変化

カラム試験各ケースにおける As, B の浸出水の濃度変化を縦軸に, 経過時間を横軸にとると, **図 2.4**, **2.5** となる。また，**図 2.6** には浸出水の pH 変化，**図 2.7** には浸出水の EC 変化，**図 2.8** には浸出水の Al 濃度の変化を示す。**図 2.4** から，As はずりのみのケース 1 では 4 週後に 0.10 mg/L の最大溶出濃度が得られた。火山灰層厚が 1 cm のケース 2 では，初期に As 濃度は低く，時間の経過とともの徐々に濃度が上昇し， 15 週前後に最大値となる 0.12 mg/L に達し，その後徐々に濃度が低下した。火山灰層厚を 3 cm としたケース 3 では 20 週までの As 濃度は低く，20 週以降は As 濃度の上昇が確認され，試験期間中において他のケースのような明瞭な最大溶出濃度は確認されず，その後も濃度が上昇すると予想された。なお，ケース 2 の 20 週以降の期間において，ケース 1 の最大溶出濃度を超過することが確認された。これは，**図 2.6** から浸出水の pH が上昇し pH 10 付近に達したときに，As 濃度の最大値が認められたことから，ずり層から溶出した As が火山灰層により吸着されるが，pH 上昇によっていったん吸着された As が再溶出したり，火山灰層からも As が溶出することが原因と考えられる [8]。

図 2.5 から，B に対しては火山灰層による最大濃度の低減とその出現時期の遅延効果の両方が確認された。As の場合と同様に，火山灰層を厚くすることによってその効果がより顕著に認められた。ケース 1，2，3 における B の浸出水濃度の最大値はそれぞれ 15.6，13.5，12.3 mg/L であり，それが出現する期間はそれぞれ 8，9，11 週であった。しかし，As における吸着現象とは異なり，pH 変化の影響は認められなかった。

以上のような浸出水の pH が中性付近の場合に見られる As や B に対するこれらの吸着効果は非晶質 Al および Fe を多く含有する火山灰や粘性土に対して顕著に見られることが報告されており，アロフェンのような非晶質 Al や Fe の影響であると考えられている [2), 5)]。

図 2.6 から，ずりのみの場合は pH 10～11 と高アルカリ性を示すが，吸着層を用いることによりケース 2 では 8 週まで pH は中性付近に安定し，その後，時間の経過とともに pH が上昇しはじめ，12 週で pH は 9 を超え，20 週で pH 10 に達した。ケース 3 ではケース 2 より火山灰層が厚いため長期的に pH 6

~8 と安定しているが，実験の進行とともに徐々に pH が上昇することが認められる。土壌などに含まれる解離性置換基の Al^{3+} と Fe^{3+} とアルカリ性の浸出水中の OH^- とが反応することによる中和反応が報告されており [9]，本研究で用いた Al や Fe を多く含有する火山灰層においても，同様の緩衝効果が作用したと考えられる。

図 2.7 から，EC の最大値はいずれのケースでも初期に出現し，その値はケース 1，2，3 でそれぞれ 5.42，4.89，3.85 mS/cm であり，火山灰層が厚ければその最大値が低下することが確認された。これは，火山灰層の pH 緩衝効果によって，浸出水中に高濃度で存在する主要イオンである Ca^{2+} と CO_3^{2-} が方解石などの沈殿物を形成したためであると考えられる [10]。その後は時間経過とともに EC 値は減少し，10 週以降でほぼ安定となり，ケース 1，2，3 でそれぞれおよそ 0.80，0.70，0.40 mS/cm となった。

図 2.8 から，ずりのみのケース 1 では Al は浸出水中から 8 週目に初めて 0.30 mg/L の濃度が検出され，以後 30 週まで 0.30 ~ 0.50 mg/L の濃度を示した。ケース 2 では，浸出水中から微量の Al が 7 週から確認され, 時間の経過とともにその濃度は大きく上昇し, 20 週前後に最大溶出濃度 10.7 mg/L を示し，その後も高い濃度を継続的に示した。ケース 3 では，浸出水中の Al が検出されたのは 23 週からで，その後は緩やかに上昇し 30 週で 1.6 mg/L を示した。これらの結果から，ずり層のみのケース 1 からは高濃度の Al の溶出は確認されなかったが，火山灰層を設置したケース 2，3 では Al 濃度の上昇が確認された。ケース 2, 3 の破過曲線が pH 変化と対応していることから，pH が 8 以上のアルカリ性を示すと，火山灰層中の Al が溶出すると考えられる。

Fe に関しては最大溶出濃度はケース 1 でおよそ 0.30 mg/L で，火山灰層を設置したケース 2，3 ではそれぞれ 0.35，0.50 mg/L であった。また試験期間全体でも溶出濃度は低く，ケースごとの明瞭な破過の相違は得られなかった。以上のことから本研究で用いたずり層および火山灰層中からの Fe の顕著な溶出傾向は確認できず，他の元素との相関性は確認されなかった。

なお，Al を除く各ケースの浸出水濃度のプロットが 3～4 週からなされているが，これは初めの 2～3 週間は降雨を供給しても浸出水がなく，降雨がそのままカラム中のずり層や吸着層に保水されたためである。

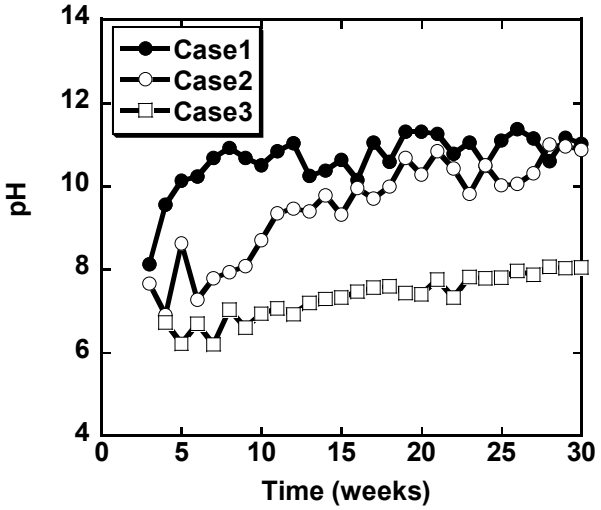


図 2.6 pH の変化

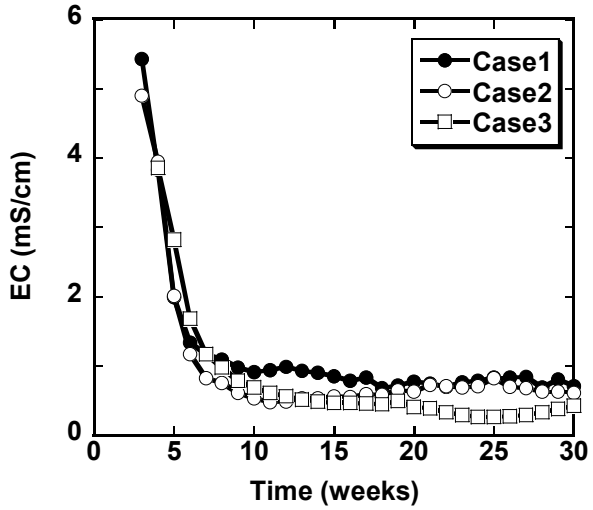


図 2.7 EC の変化

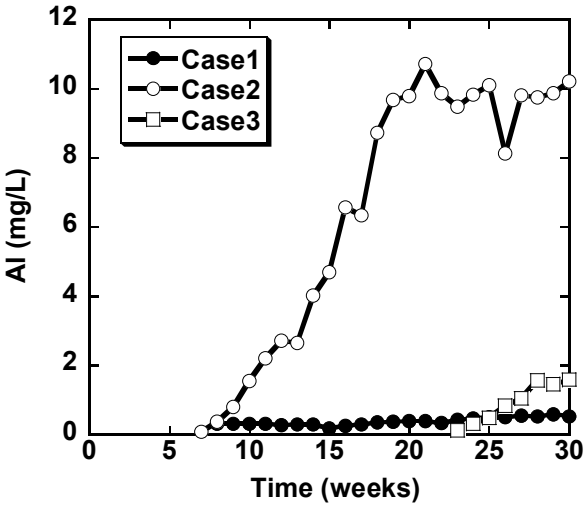


図 2.8 Al の溶出濃度変化

2.4.3　カラム試験における浸出水中の主要イオン濃度変化

カラム試験における各ケースの浸出水の共存イオンの濃度変化を**図 2.9 ～ 2.11** に示す。これらの図は横軸に時間を，縦軸に溶存イオン濃度，アルカリ度，EC の変化をとっている。ただし，アルカリ度は $CaCO_3$ 換算濃度で示している。 **図 2.9** から，Ca^{2+}，Na^{+}，SO_4^{2-}は初期に高い濃度を示し，その後 10 週以降はおおむね安定した濃度を示す。これらのイオンの浸出傾向と EC の変化とが類似していることから，Ca^{2+}，Na^{+}，SO_4^{2-}が主要イオンであると考えられる。なお，EC の最大値は 5.42 mS/cm で，10 週以降は，0.80 mS/cm 前後の値を示す。アルカリ度は，浸出初期の値は 88 mg/L であるが，徐々に増加し，10 週前後で 250 mg/L となり，その後安定した値を示す。この浸出挙動は pH の変化に類似している。これらの結果からケース 1 では，ずり試料に脱イオン水が供給され，直ちに主要なイオンが溶出し， 10 週に達した後, 主要イオンおよびアルカリ度は安定した値を示すことがわかる。なお, 10 週というのは, カラム内の間隙容積と回収される浸出水量の割合で表される Pore Volume が 1 になるとき，すなわちカラム中の間隙を脱イオン水が 1 回接触し置き換わった時期と一致する。

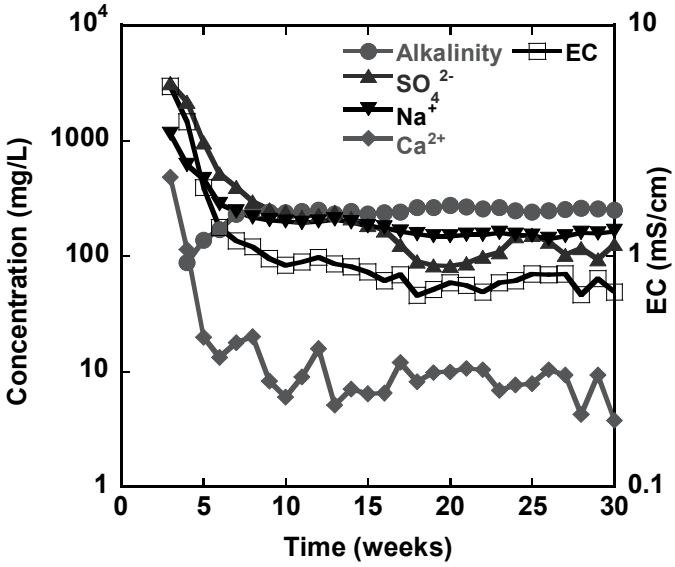


図 2.9　ケース 1 の共存イオンの濃度および EC の経時変化

図 2.10，**2.11** から，ケース 2 および 3 においても主要イオンである Ca^{2+}，Na^{+}，SO_4^{2-}などの溶出挙動と EC の変化は概ねケース 1 と同様である。しかし，主要イオンおよび EC の値が安定する時期は異なり，ケース 2 では，アルカリ度は 18 週前後で 200 mg/L となり安定し，EC は浸出初期で最大値 4.89 mS/cm を示し，10 週を超えた直後に最小値を示し，その後若干上昇するが，おおむね 0.70 mS/cm 程度の安定した値を示す。Ca^{2+}，Na^{+}，SO_4^{2-}の濃度変化も EC の変化に対応している。ケース 3 では，10 週を超えた後には徐々にアルカリ度は上昇し，50 mg/L 程度であった。EC は他のケースと同様に，初期に最大値 3.85 mS/cm を示し，時間の経過とともに，若干の変動は認められるが，徐々に減少しおよそ 0.40 mS/cm となる。ケース 1～3 の全体の傾向としては，初期に高濃度で Ca^{2+}，Na^{+}，SO_4^{2-}が溶出し，その後減少し安定した値を示すが, 浸出水の pH の上昇にともない増加するアルカリ度も主要イオンとして EC

の値に影響を与えている。

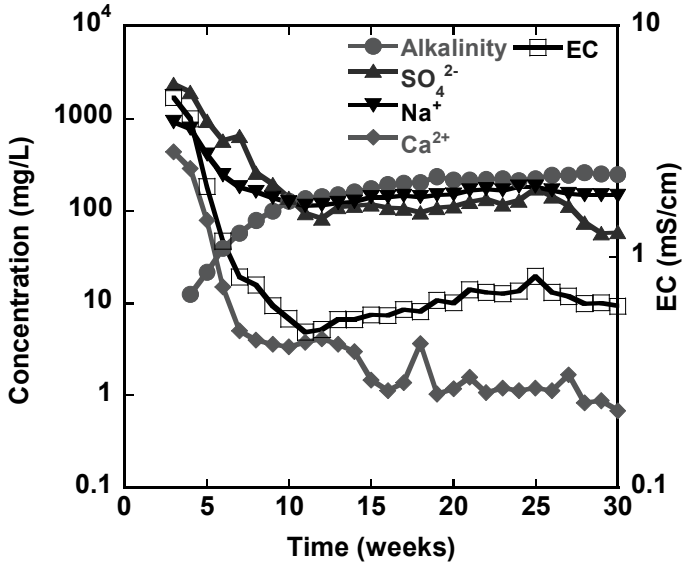


図 2.10 ケース 2 の共存イオンの濃度および EC の経時変化

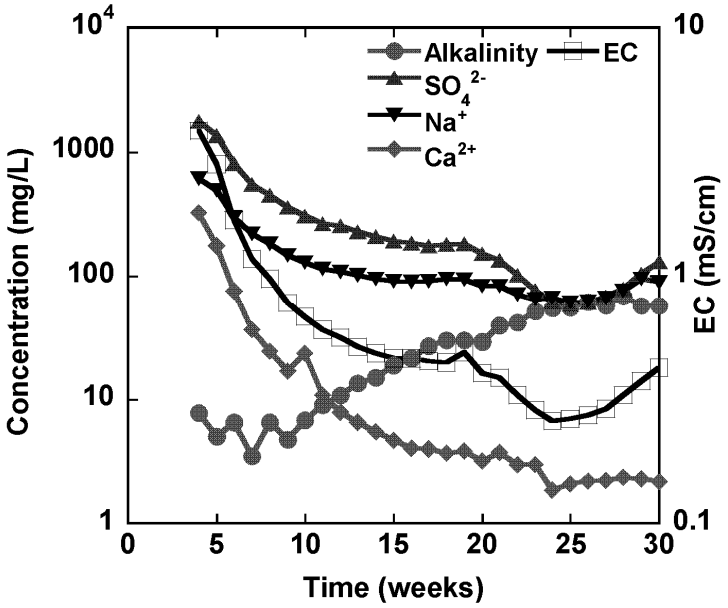


図 2.11 ケース 3 の共存イオンの濃度および EC の経時変化

2.4.4 As 吸着の影響因子に関する考察

火山灰層による As の吸着に影響を与える因子を検討するために，縦軸に As 濃度をとり，横軸に浸出水中の Al 濃度，pH をとった図を**図 2.12，2.13** に示す。なお，**図 2.12** のみ縦軸および横軸に対数表示を用いた。**図 2.12** から，ケース 1 では Al 濃度は大きく変化せずに As 濃度は 0.05 mg/L 前後を示し，これらの明瞭な相関性は確認できないが，ケース 2，3 では Al 濃度の上昇とともに As 濃度も上昇するこ

とが確認され，とくに Al 濃度が 3 mg/L を上回ると As 濃度はケース 1 で示された 0.50 mg/L 以上の濃度が確認された。これは，火山灰層中の Al が溶出することで，火山灰層中に安定に存在していた As の溶出が起きたと考えられる。そこで，火山灰からの As の溶出を確認するために， 固液比を 1：10 に設定して 0.1～0.001 mol/L の NaOH 溶液を用いて，2.2 と同様の手順で火山灰に対する溶出試験を行い，その結果を**図 2.12** に示した。これらの結果から，As と Al との間でそれらの溶出量に正の相関があることが確認され，Al の溶出が火山灰層からの As の溶出に影響を与えていることがわかった。

図 2.13 から，ケース 1 では As 濃度と pH には明瞭な相関は確認できないが，ケース 2，3 では，pH が 6～8 のときは As 濃度が 0.01 mg/L 前後の低い値であるが，pH が 8 を超えると徐々に As 濃度は上昇し，pH が 8～11 では As 濃度との正の相関が確認できる。火山灰に対する溶出試験の結果も併せて示しているが，pH が 8 以上となることで As 濃度の上昇が確認できる。これは，pH が 8 以上になることで，上記のように火山灰層中の Al が溶解すると考えられる。また，pH の上昇によって非晶質 Al および Fe の表面電位が正から負に変化し，その結果浸出水中で陰イオンとして非晶質 Al および Fe の表面に吸着されていた As の再溶出が起きたことも考えられる [11), 12)]。

以上の結果から，**図 2.4** の一部の期間においてケース 2 の As 溶出濃度がケース 1 の溶出濃度を上回ることが確認されたが，その主な原因が pH 上昇にともなう火山灰層中の Al の溶解が引き起こす As の溶出や火山灰層中の非晶質 Al および Fe の表面電位が変化することによる As の再溶出であると推察される。これは pH や Al が火山灰層による As の吸着に重要な役割を果たすことを示す。

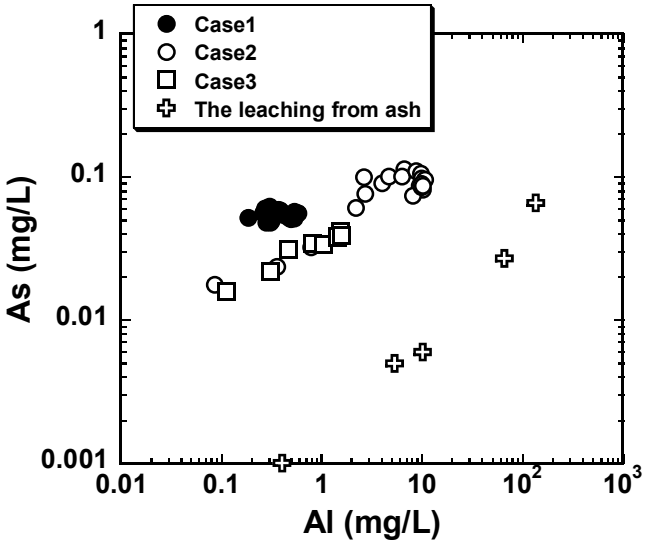


図 2.12 As の溶出濃度と Al の溶出濃度との関係

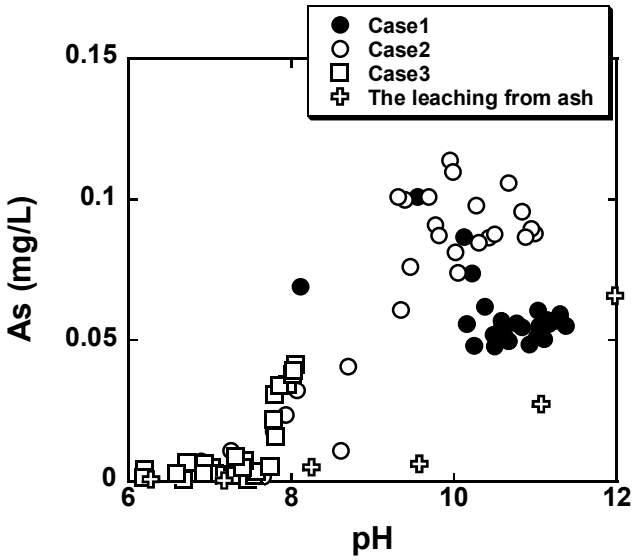


図 2.13 As の溶出濃度と pH との関係

2.4.5 浸出水中の As と B 濃度に対する実験結果と解析結果との比較

図 2.14 にはケース 1 とケース 2 における浸出水中の As 濃度に関する実測値と解析結果との比較，**図 2.15** にはケース 1 とケース 3 における浸出水の As 濃度に関する実測値と解析結果との比較を示す。なお，吸着層の D は 1.0 cm^2/d, $\bar{v}$ は 1.1 cm/d とした。これらの値は，後述する浸出水の B 濃度に関する実測値と解析結果とが一致するように設定したもので，それらを As に対しても適用した。**図 2.14**, **2.15** より As に関しては，K_d をパラメータとして変化させた解析結果と実測値とは一致させることはできなかった。またバッチ吸着試験の結果より得られた平衡濃度が 0.10 mg/L のときの K_d はおよそ 4×10^3 mL/g であったにもかかわらず，カラム試験における K_d は 100 mL/g 程度となり，約 1 / 30 の大きさの K_d が得られた。これは試験法の相違によって生じた反応時間や反応表面積の違いによるもののほか [11]，pH の影響によると考えられる。バッチ試験での pH の値は 5.8 ~ 6.3 を示したことに対し，カラム試験では**図 2.6** よりケース 2 および 3 における浸出水の pH の範囲は 6.2 ~ 10.8 であった。このことから 2 つの試験法で pH の値が大きく異なり，さらにずり層から火山灰層に浸出するアルカリ性の浸出水による火山灰からの As の溶出も起こったと考えられる。以上から，As の吸着現象に影響を与える因子は複数存在し，それらの現象を K_d という一つのパラメータだけで表現するのが難しいため，解析結果と実測値とを一致させることができなかったと考えられる。

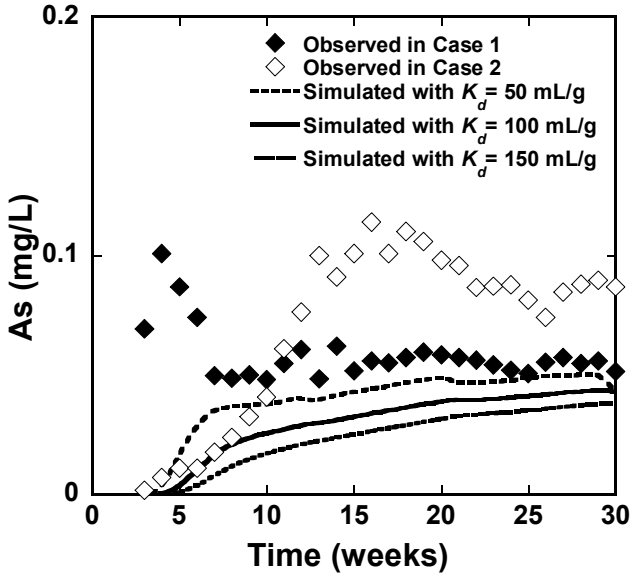


図 2.14 ケース 1 およびケース 2 における浸出水中の As 濃度の実測値と解析結果との比較

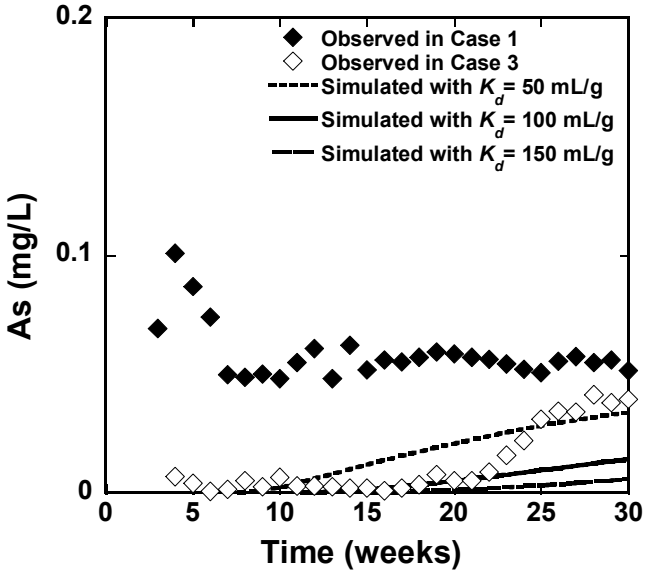


図 2.15 ケース 1 およびケース 3 における浸出水中の As 濃度の実測値と解析結果との比較

図 2.16 にはケース 1 とケース 2 における浸出水中の B 濃度に関する実測値と解析結果との比較，**図 2.17** にはケース 1 とケース 3 における浸出水 B 溶出濃度に関する実測値と解析結果との比較を示す。これらの図から，B に関しては，K_d を 6～10 mL/g とすることで実測値と解析結果とを概ね一致させることができた。 B の吸着に関するバッチ試験およびカラム試験での pH の値はそれぞれ 4.7～5.5 および 6.2～10.8 と大きく異なる。アロフェン質の Al や Fe を含有する土壌による B の吸着は pH が 8～9 にお

いて最大吸着量を示し，pH が 10 ~ 11 では吸着量が若干低下することが報告されている[1), 2)]。しかし，カラム試験のケース 1 の B の溶出濃度 6 ~ 16 mg/L に対して解析より得られた B に対する K_d は 6 ~ 10 mL/g であるが，火山灰の B に対する吸着量も低く，また，pH 変化にともなう吸着量変化も比較的小さいことから，カラム試験における実測値と解析結果との相違は As のように顕著ではなかったと考えられる。

以上の結果より，As の吸着現象のモデル化を行う際には K_d だけを考慮するだけでは十分でなく，Al や Fe に吸着した As の再溶出および火山灰層からの As 溶出に影響を与える pH 変化を考慮したモデルの構築が必要となる。一方で，B のように火山灰層による吸着効果の pH 依存性があまり大きくない場合は，一定の K_d を設定することによって評価が可能となることがわかる。

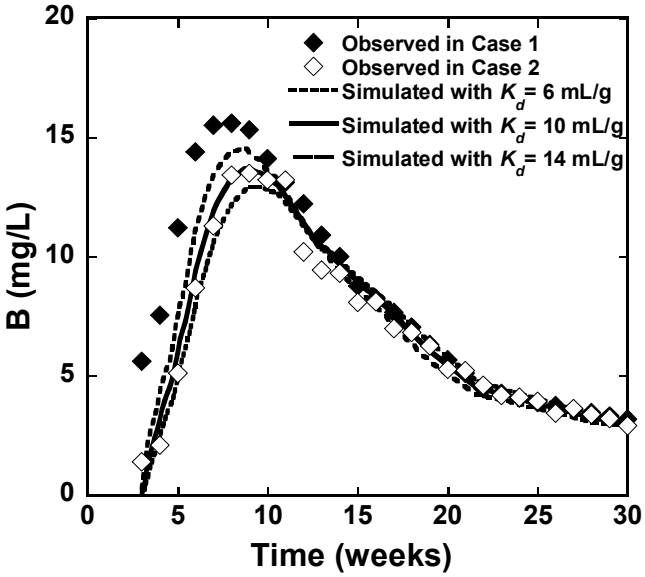


図 2.16 ケース 1 およびケース 2 における浸出水中の B 濃度の実測値と解析結果との比較

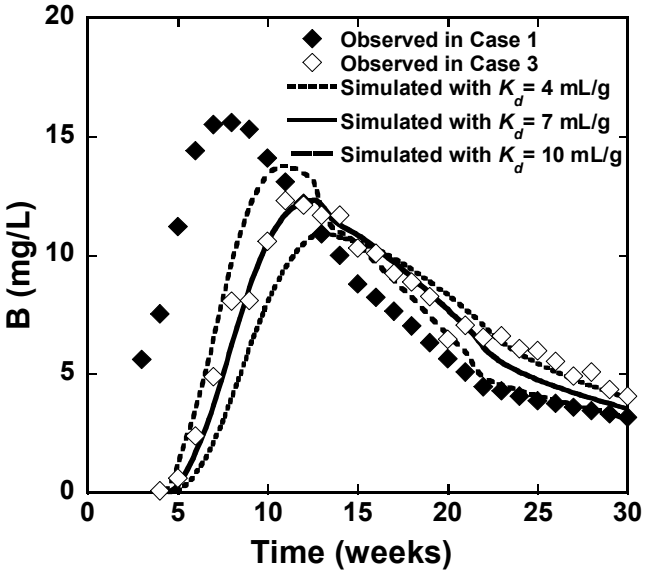


図 2.17 ケース 1 およびケース 3 における浸出水中の B 濃度の実測値と解析結果との比較

2.5 まとめ

アルカリ性を示す掘削ずりからの As と B の溶出挙動と火山灰を用いた吸着層による溶出濃度の低減効果を評価するためのカラム試験，および火山灰によるバッチ吸着試験，さらにそれらのモデル化を実施した。その結果，今回使用した泥岩ずり試料および火山灰試料においては，以下のことが明らかになった。

(1) ずり層のみのカラム試験結果より，ずり層への浸透水量がカラム内の間隙容積相当分に到達後に共存イオン，EC，アルカリ度は安定した値となった。また，浸出水は pH 10～11 と高アルカリ性を示し，As は初期に最大濃度 0.10 mg/L となり，その後減少し安定した。B は 8 週目に最大溶出濃度 15.6 mg/L を示し，その後 As と同様に徐々に減少するが継続的に高い溶出濃度を示した。

(2) ずり層の下部に非晶質 Al および Fe を多く含有する火山灰層を設置したカラム試験結果より，火山灰層による pH 緩衝効果，浸出水中の As，B や共存イオンの濃度低減効果が認められた。

(3) 火山灰層を厚くすることによって，pH 緩衝能は長期的に作用し，浸出水中の As および B の最大濃度の低減とその出現時期の遅延効果は大きくなり，とくに B の場合にこれらの効果は顕著であった。

(4) 火山灰層を用いて吸着された As は，浸出水の pH が中性からアルカリ性へ変化することで再溶出することが確認された。さらに，浸出水の pH が 8 以上のアルカリ性の場合，火山灰層中の Al が溶解し，それにともない安定に存在していた As が同様に溶出した。

(5) K_d を用いてカラム試験における火山灰層の吸着挙動を評価した結果，As は上記のように pH の変化や共存イオン濃度などの影響を受けるために解析結果と実測値とは一致しなかったが，B は解析結果と実測値とが一致した。さらにバッチ吸着試験から得られた B に対する K_d とも一致した。

次の３章では，火山灰を用いた吸着層をより効果的に活用するために，重金属等を含んだ酸性浸出水を発生する掘削ずりに対して，中和材と吸着層を組合せた対策の効果を検討した。

２章　参考文献

1) 五十嵐敏文・下垣久(1991):石炭灰中微量物質の土壌への吸着特性, 電力中央研究所研究報告, U91003, pp.1-34.
2) 坂田昌弘(1986)：土壌へのヒ素とホウ素の吸着特性，電力中央研究所研究報告，285049，pp.1-29.
3) Jeong, Y., Maohong, F., Leeuwen, J.V. and Belczyk, J.F.(2007)：Effect of competing solutes on arsenic (V) adsorption using iron and aluminum oxides, Journal of Environmental Sciences, Vol.19, pp.910-919.
4) 土壌環境分析法編集委員会(2000)：土壌環境分析法，博友社，pp.291-294.
5) 一般社団法人北海道環境保全技術協会技術委員会(2009)：自然由来ヒ素含有掘削ずり処理のための道内産火山灰土・粘性土の吸着層への利用可能性，北海道環境保全技術協会技術レポート，No.1，pp.1-13.
6) Bear, J.(1972)：Dynamics of fluids in porous media, American Elsevier, New York, pp.173-175.
7) Ogata, A. and Banks. R.B.(1961)：A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media, U.S.Geological Survey, Prof. Paper no. 411-A.
8) Smedley, P. L. and Kinniburgh, D.G.(2002)：A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters, Applied Geochemistry, Vol.17, pp.517-568.
9) 坂田昌弘・関照雄・横山隆寿・佐藤一男(1984)：土壌による石炭灰溶出水の中和機構，電力中央研究所研究報告，283052，pp.1-19.
10) 五十嵐敏文・斉藤綾佑・長澤俊輔・朝倉國臣・木村裕俊(2005)：カラム溶出試験による緩衝鉱物の酸性水中和現象の解明，応用地質，Vol.46，pp.256-264.
11) Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M. 編著，岩田進午・三輪睿太郎・井上隆弘・陽捷行 訳(1980)：土壌の化学，学会出版センター，pp.78-102.
12) 所千晴・清水伴紀・平井健二・G.G.Badulis・佐々木弘(2005)：As(V)希薄含有廃水における Fe(Ⅲ), Al および Pb 塩による As(V)除去および迅速固液分離―ヒ素希薄含有廃水処理の効率化を目的とした基礎的研究（第一報）―，資源と素材，Vol.121，pp.399-406.

３章　重金属等を含む浸出水が酸性を示す場合の中和材を組合せた吸着層工法の評価

3.1　概説

２章では掘削ずりの浸出水がアルカリ性を示す場合の重金属等への対策について検討した。本章では、掘削ずりの浸出水が酸性を示す場合について検討した。

日本のように火山活動が盛んな地質帯が広く分布する地帯においては，岩盤の割れ目や亀裂を熱水が流動する際に熱水変質岩が形成される場合がある。パイライトの生成箇所の近傍には Pb や As などの重金属等が集積し，それらが大気中で酸化され重金属等を含んだ酸性浸出水を発生することが示されている [1), 2)]。北海道における道路や鉄道などのトンネル工事ではこういった変質岩に遭遇することがあり，周辺環境へ重金属等や酸性水が流出する可能性がある。

変質岩からの As や Pb の溶出特性は，pH に強く依存する [2), 3)]。また，水に接触した際の pH は，カルサイトやパイライト等の含有鉱物の影響を強く受け，それらの微量元素の存在により重金属等の移動特性も影響を受ける [3)-5)]。変質岩からの As や Pb の溶出を防止するためには吸着と沈殿作用を活用することが効果的で，それらの作用は中性付近でもっとも効果を発揮する [2)-4)]。本章では，これらの既存の研究に基づき，構造が簡単で低コストで，今までの処分場に代わる対策として中和・吸着層工法を提案した。すなわち，As などの重金属等が変質岩から溶出するメカニズムを解明し，酸性浸出水を中和し，重金属等の溶出を最小限にして，その後，低濃度の重金属等が流出することを防止するために下部に吸着層を敷設する対策である。従来の遮水シート封じ込めと比べると本章で述べる中和・吸着システムは透過性浄化壁（PRB）に類似している。この方法では，掘削ずりの中に水がゆっくりと浸透することは問題なく，吸着層を通過する際に重金属等は捕捉される。**図 3.1** にこのシステムの概念図を示す。

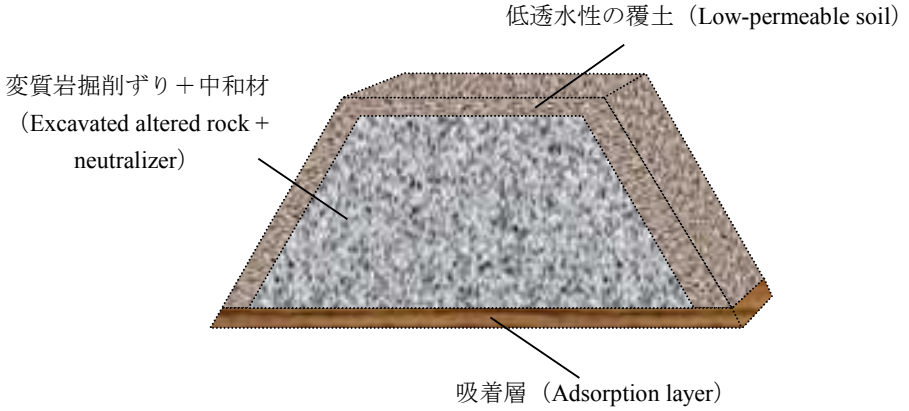


図 3.1　中和・吸着層工法の概念図

本章では，As，Pb，銅（Cu），亜鉛（Zn）などの重金属等の拡散を防止するための中和・吸着層工法の効果を評価する。中和材として $CaCO_3$ を，吸着材として弱風化火山灰を選択した。最初に，バッチ中和試験で $CaCO_3$ が溶出に与える影響を評価し，次に As，Pb，Cu，Zn の吸着能力を評価するために，非晶質 Al や Fe といった成分を含む火山灰試料を用いたバッチ吸着試験を行った。最後に，中和材単独で

用いた場合と，中和材と吸着材を組合せた場合とを比較するために，中和材と吸着材の組合せを変えたカラム試験を行った。この対策が効果を発揮できれば，重金属等を含む掘削ずりに関して経済的，現実的，合理的な処理を行うことが可能であると考えられる。

3.2 試料および実験方法

3.2.1 掘削ずりの性状

札幌市の西北に位置する手稲鉱山地帯は，変朽安山岩（プロピライト）起源の第三紀中新世の安山岩凝灰角礫岩と泥岩から構成されている。鉱脈は主に変質安山岩内に存在し，三ツ山，小金沢，盤の沢にグループ化されている[6]。かつて 1893 年から 1971 年にかけて，金（Au），銀（Ag），Cu が産出されていた[7)－10)]。2006 年に三ツ山鉱床の近くで，酸性排水を集めて新しい水処理システムで処理するために新たなトンネルが建設された。このトンネル工事では，As，Pb，Cu，Zn といった重金属等が多く含まれる熱水変質岩を掘削した。

本章の実験で用いた熱水変質岩の試料は，このトンネル工事の際の仮置場から採取した掘削ずりで，実験開始までに既に約 6 ヶ月間，大気に曝されていた。なお，仮置場は，冬は雪堆積場として利用されている場所である。この変質岩試料は，風乾後，破砕し，2mm 目以下にふるい分けした。

3.2.2 吸着材の性状

吸着材としては，安価で，かつ北海道内に広く分布するということで火山灰を選択し，トンネル近辺の地山から一部風化した火山灰試料を採取した。火山灰は，非晶質あるいは結晶質の Al や Fe といった成分を含有し，As などの重金属等に対して優れた吸着性能を示すことが示されている[11),12)]。火山灰は，岩石と同様に風乾し，2 mm 以下にふるい分けした試料を用いた。化学分析のための蛍光 X 線分析には，Spectro Xepos（リガク）を用い，鉱物分析のための X 線回折分析には MultiFlex（リガク）を用いた。いずれの分析も，試料を 50 μm 以下の粉末にしてプレスした試料を用いて行った。酸性シュウ酸塩溶液を用いて，吸着に関して重要な役割を果たす非晶質の Al と Fe も定量した。$CaCO_3$ は，酸性坑廃水の対策として広く適用実績があり，かつ安価であるということで，$CaCO_3$ を中和材として用いた。

3.2.3 バッチ法による中和・吸着試験

バッチ溶出試験では，破砕した熱水変質岩 15 g を 150 mL の脱イオン水に加え，120 rpm で 24 時間振とうした。中和試験では，$CaCO_3$ を破砕岩石試料に対して重量割合で 0.5 から 25%添加した（それ以外は，バッチ溶出試験と同じである）。振とう後に試験溶液の pH を測定し，ミリポア製 0.45 μm マイレックスフィルターでろ過した。化学分析の前に塩酸を添加しろ液を酸性とした。ろ液中の各種元素の残留割合をパーセントで表した。残留割合は式（13）で算出した。

$$\text{残留割合（\%）} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

ここで，C_0は中和処理をしない場合の溶出濃度（mg/L），Cは中和処理後の濃度（mg/L）

バッチ吸着試験は，火山灰試料の As(V)，Cu，Pb，Zn に対する吸着特性を把握するために行った。標準試薬で濃度を調整して作製した As(V)，Cu，Pb，Zn の溶液に対して，さまざまな量の火山灰を添加し，24 時間，120 rpm で撹拌混合し，混合後の溶液をミリポア製 0.45 μm マイレックスフィルターでろ過してろ液を分析した。吸着量を下記の式(14)で算出した。

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{W} \quad (14)$$

ここで，qは吸着量（mg/g），C_0は溶液の初期濃度（mg/L），Cは平衡液相濃度（mg/L），Vは溶液の量（L），Wは添加した火山灰試料の重量（g）

3.2.4　カラム試験

カラム試験では塩化ビニル製の円筒容器を，鉄製の架台に固定（一つの架台にカラム 3 基を固定）して試験を実施した。カラム高さは 350 mm，内径 52 mm である。降雨状況を再現するために小さな穴を開けたアクリル製の蓋を製作し，この蓋の上から脱イオン水を加えた。この蓋は，外部の異物や埃がカラムに入ることを防止する効果もある。カラムの概要を**図 3.2** に示す。

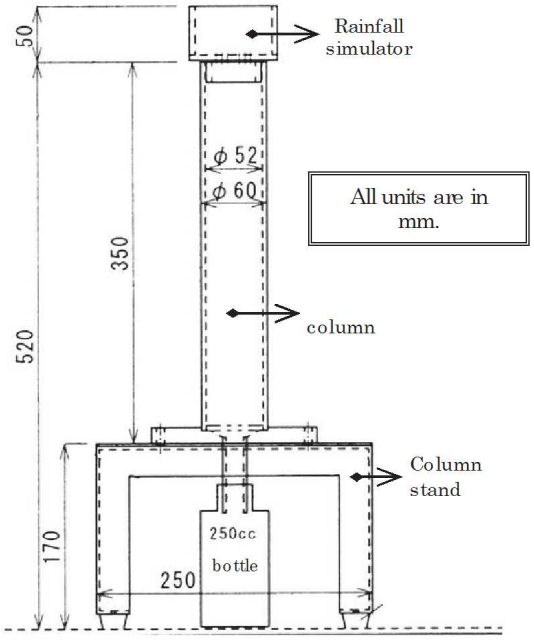


図 3.2　カラムの概要

表 3.1 に，今回用いた 5 基のカラムの条件を示す。条件をそろえるために，いずれのカラムもずり層（$CaCO_3$ を添加したものと添加しないもの）と火山灰層を，それぞれ密度 1.83 g/cm^3 と 0.77 g/cm^3 に締

め固めた。中和材を変質岩試料にあらかじめ撹拌混合し，中和材混合のずり層を作製し，その下に火山灰層を吸着層として敷設した。脱イオン水 50 ml（比抵抗 18 MΩcm 以上）を，降雨状況を再現するために週に 1 回各カラムに注いだ。これは週 23.5 mm の降雨量に相当し，札幌の平均降雨量にほぼ等しい値である。カラムの上方から脱イオン水を注ぎ，実際の現場状況と同様に，不飽和で下方に浸透するようにした。約 2 日後に浸出水を回収し，0.45 μm マイレックスフィルターでろ過し，ろ液を塩酸で固定した。

本章では各カラムを下記のように呼ぶこととする。

・変質岩のみのカラム：ケース R

・中和材として $CaCO_3$ を 1%添加したカラム：ケース R+N1

・中和材として $CaCO_3$ を 2%添加したカラム：ケース R+N2

・中和材として $CaCO_3$ を 1%添加しさらに 2 cm 厚さの吸着層を敷設したカラム： ケース R+N1+A

・中和材として $CaCO_3$ を 2%添加しさらに 2 cm 厚さの吸着層を敷設したカラム： ケース R+N2+A

また，本章では，バッチ試験で得られた溶液を溶出液，カラムを通過して得られたものを浸出液と呼ぶこととする。

表 3.1 カラム試験のケースとその条件

Case	Thickness of rock bed (cm)	Thickness of ash layer (cm)	Neutralizer-rock ratio (%)
R	20	0	–
R+ N1	20	0	1
R+ N2	20	0	2
R+ N1 + A	20	2	1
R+ N2 + A	20	2	2

3.2.5 化学分析

As，Cu，Pb，Zn と共存イオンに対して，濃度 0.1 mg/L 以上の範囲は ICP-AES 法（ICPE-9000，島津製作所製）で分析した。0.1 mg/L 未満の As 濃度は，ICP-AES に水素化物発生装置を取り付けて分析した。その分析の前処理として，溶出液もしくは浸出液 30 ml に 12M の塩酸 15 mL，20%ヨウ化カリウム（KI）溶液 2 mL，10%アスコビン酸溶液 1 mL を混合し，脱イオン水 50mL で希釈した。低濃度（0.1mg/L 未満）の Cu，Pb，Zn は，超音波ネブライザーを ICP-AES に取り付けて分析した。ICP-AES 標準法の測定誤差はおよそ 2～3%であったが，水素化物発生法や超音波ネブライザーを用いた方法は約 5%の測定誤差となった。

3.2.6 地球化学解析

Al や Fe の水酸化物/酸化物の飽和指数（*SI*）は，溶出液と浸出液の化学成分の分析値をもとに， BRGM

の THERMODEM データベースに基づき PHREEQC[13]を用いて計算可能である。これらの熱力学データを用いることにより，本章で検討する沈殿，吸着反応が重金属等の移動をどのように制御するかを考察することができる。

3.3 結果

3.3.1 変質岩と火山灰の特性

本章で用いた変質岩と風化火山灰の化学組成，鉱物組成を，それぞれ**表 3.2**，**表 3.3** に示す。変質岩には，パイライトが存在し S が重量比で 10.6%含まれることが特徴的である。また，As，Pb，Cu，Zn がそれぞれ 150，375，68，62 mg/kg ずつ含まれていた。脱イオン水を用いて行った変質岩の溶出試験結果によると，溶液の pH は 2.61 と酸性を示し高濃度の As，Pb，Cu，Zn が溶出した（**表 3.4**）。溶出試験でも比較的高濃度の Fe，硫酸イオン（SO_4^{2-}）が検出されており，このことから，可溶性の二次的な成分（Fe, SO_4^{2-}）が溶解するとともに，パイライトの酸化も進行したことがわかる。吸着材として用いた火山灰は，石英，灰長石，緑泥石を含み，Al と Fe も多く含んでいる（**表 3.2**，**表 3.3**）。非晶質の Al と Fe もそれぞれ 24 mg/g，13.6 mg/g ずつ含まれており，このことからこの火山灰は As などの重金属等の吸着特性に優れている可能性があると考える。

表 3.2 変質岩と風化火山灰の化学組成

Sample	SiO_2 (wt.%)	TiO_2 (wt.%)	Al_2O_3 (wt.%)	Fe_2O_3 (wt.%)	MnO (wt%)	CaO (wt.%)	Na_2O (wt.%)	K_2O (wt.%)	P_2O_5 (wt.%)	S (wt.%)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Altered rock	63.3	0.25	6.88	16	0.02	0.05	0.01	0.1	0.06	10.6	150	375	68	62
Partly-weathered volcanic ash	51.3	0.95	21.7	9.02	0.2	0.95	1.21	2.01	0.23	0.11	2.05	–	–	–

表 3.3 変質岩と風化火山灰の鉱物組成

Sample	Identified minerals
Altered rock	Quartz, pyrite, kaolinite
Volcanic ash	Quartz, anorthite, chlorite

表 3.4 変質岩の溶出試験の結果

pH	Concentration (mg/L)							
	As	Pb	Cu	Zn	Fe	Al	Ca	SO_4^{2-}
2.61	0.031	2.4	1.99	0.54	387	70.8	4.65	1,210

3.3.2 バッチ中和試験と吸着試験

図 3.3 に，変質岩に対する中和材の添加量（重量比）と溶出液 pH との関係を示す。溶出液の pH は中和材がない場合は 2.6 と酸性を示したが，重量比 2.5%という少量の $CaCO_3$（3.75g）を添加しただけで中

和効果を発揮し，pH はほぼ中性の値を示した。いったん中和されると，その後は $CaCO_3$ を添加しても溶出液の pH はほとんど変化しなかった。pH が中性化すると As，Cu，Pb，Zn のような重金属等の溶液濃度（残留%）が低下する状況を**図 3.4** に，主要金属成分である Al，Fe の溶出濃度が低下する状況を**図 3.5** に示す。pH が上昇すると重金属等の濃度（残留%）が低下する。溶出液の pH が 4 程度まで上昇すると，濃度はおよそ 50%まで低下する。pH が中性域まで上昇すると，濃度はほぼ 0 となった。同様に，Al と Fe の濃度もそれぞれ 70.8 mg/L，378 mg/L が，中和後には 1 mg/L 以下に減少した。

溶出液に含まれる gibbsite（$Al(OH)_3$），diaspore（AlOOH），水酸化鉄（$Fe(OH)_3$），goethite（FeOOH），malachite（$Cu_2(OH)_2CO_3$），smithsonite（$ZnCO_3$），hydrocerrusite（$Pb_3(CO_2)_3(OH)_2$），水酸化鉛 $Pb(OH)_2$ の飽和指数（*SI*）を計算した結果を**図 3.6** に示す。この結果から，$Fe(OH)_3$ や $Al(OH)_3$ の沈殿生成とともに As，Cu，Pb，Zn が共沈し，それらの濃度が低下したものと考えられる。

火山灰に対する As（V），Cu，Pb，Zn の吸着挙動をフレンドリッヒの吸着等温線でフィッテングした結果を**図 3.7** に示す。平衡液相濃度 C ＝1 mg/L のとき，As（V），Pb，Cu，Zn に関する分配係数（K_d）（すなわち，吸着量 q と平衡液相濃度 C との比）は，それぞれ 1.87，0.37，0.13，0.07 mg/g であった。この計算結果から，火山灰はこれらの元素（As（V），Cu，Pb，Zn）を吸着する能力があり，その中でも As（V）をもっとも多く吸着し，次いで Pb，Cu，Zn の順であることがわかる。

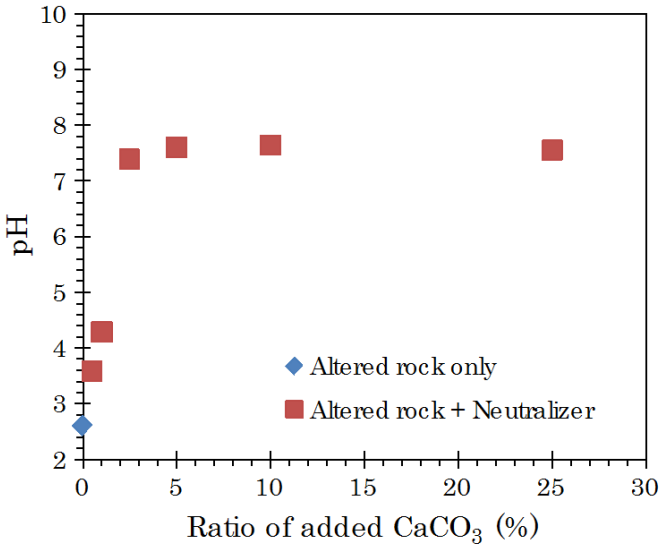


図 3.3　変質岩に対する中和材の添加量（重量比）と溶出液の pH との関係

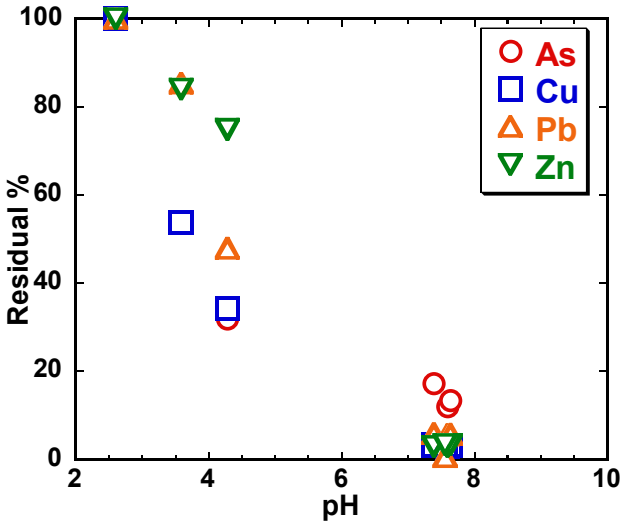


図 3.4　pH と重金属等の残留割合との関係

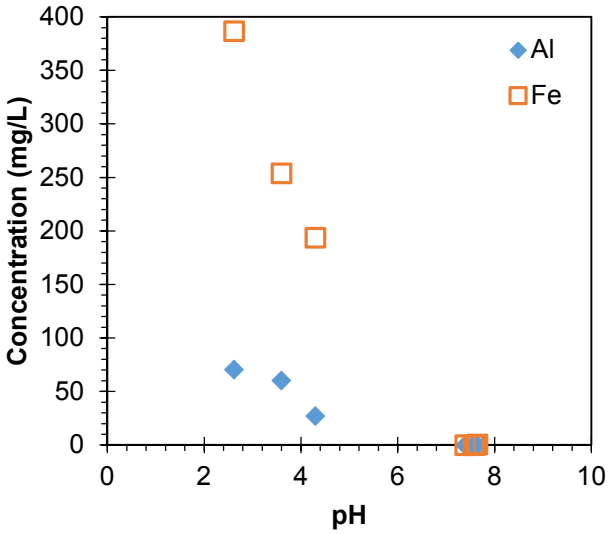


図 3.5　pH と Fe，Al 溶出濃度の関係

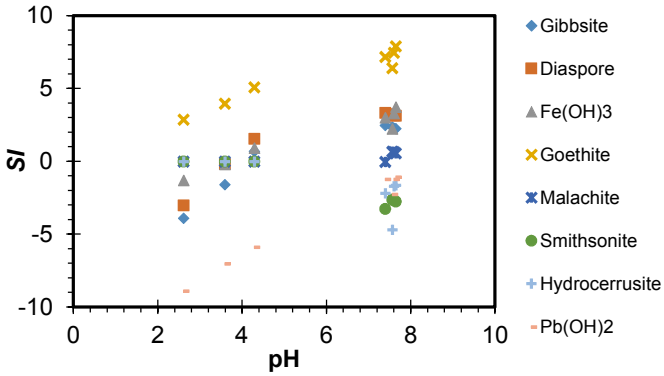


図 3.6　pH と飽和指数（*SI*）との関係

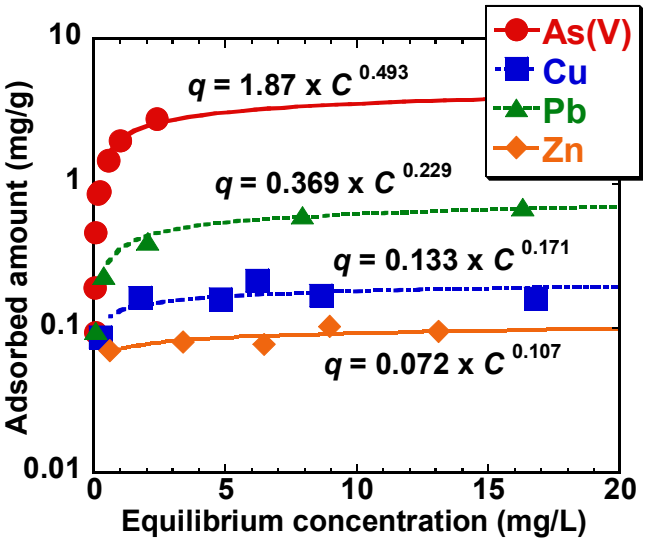


図 3.7　火山灰に対する As（V），Cu，Pb，Zn の吸着等温線

3.3.3　カラム試験

（1）pH 変化と As，Pb，Zn，Fe，Al，SO_4^{2-}の溶出特性について

カラム試験では 24 週間の通水を行った。**図 3.8** に各元素の浸出濃度の経時変化を示す。**図 3.8**(a)に示すようにケース R（岩石のみのカラム）は常に強酸性を示し，試験開始後 4 週間後に最初に得られた浸出水の pH は 1.7 で，その後 3 程度まで上昇し，最終的には 2 から 3 の範囲で推移した。中和材として 1%の $CaCO_3$ を添加したケース R＋N1 では pH はほとんど変化せず，2%添加したケース R＋N2 でもわずかに上昇した程度であった。一方，中和材と吸着層を組合せたケース R+N2+A では顕著な中和効果が現れ，pH は 6 から 7 の範囲まで上昇した。

As の浸出は，**図 3.8**(b)に示すように，フラッシングアウトの特性（初期に急速に浸出する特性）を示した。As の浸出濃度は，当初 134 mg/L であったが，そのわずか 3 週間後には 0.11 mg/L と急激に低下し，その後，0.02～0.5 mg/L の範囲で推移した。中和材の $CaCO_3$ を 1%添加した場合に，pH はほとんど変化しなかったが，As の浸出量は大きく低下した。$CaCO_3$ を 2%添加した場合には，As の浸出量はさらに低下して 0.01 mg/L 以下となった。$CaCO_3$ に吸着層を組合せたケースが，As の浸出抑制にもっとも効果的であった。中和材と吸着層を組合せたカラムからは As の浸出は確認できず，添加された中和材の量に関係なく As の検出限界（＜0.001mg/L）より低かった。

Pb，Cu，Zn も As と同様の浸出特性を示し，**図 3.8**(c)，(d)，(f)に示すようにフラッシングアウトの特性を示した。カラム試験においてこれらの重金属等の初期の浸出濃度は 70～200 mg/L と非常に高かったが，その後すぐに 0.02～0.1 mg/L の範囲に落ち着いた。これらの重金属等の溶出特性は，中和材や吸着材を添加することによっても同様の影響を受ける。

Pb，Cu，Zn の初期浸出濃度は，中和材を添加したケースではそれぞれ約 80%，70%，30%ずつ減少した（ケース R+N1 と R+N2）。しかし，初期値は減少したものの，その後はこれらの重金属等の浸出濃度

の減少度合いは小さく，5 週目以降においてそれらの濃度は変質岩のみを充填したカラム試験で得られた浸出濃度より高く推移した。**図 3.8**(c)，(d)，(f)に示すように，中和と吸着の複合システムで対策した場合には，重金属等は明らかに移動しにくくなった。このシステムを使えば，Pb，Cu，Zn のフラッシングアウト傾向は無くなり，徐々に濃度が低下する浸出特性曲線を描くこととなる（ケース R+N1+A と R+N2+A）。また，吸着層を敷設することにより，中和材のみでは十分に減少させられなかった Zn の浸出濃度を 0.1mg/L 未満に低下させることができた（**図 3.8**(f)）。

図 3.8(e)，(g)に示すように Fe と Al の浸出特性は，Pb，Cu，Zn と類似している。すなわち，変質岩のみを充填したカラム試験と変質岩と中和材を詰めたカラム試験ではフラッシングアウトの傾向が見られ，中和材と吸着層の組合せの場合には徐々に濃度が低下する浸出特性を示した。**図 3.8**(h)は，変質岩のみを充填したカラム試験においては，SO_4^{2-}の浸出についても As などの重金属等のようにフラッシングアウトの傾向を示すことを示している。$CaCO_3$ を添加すると SO_4^{2-}は，よりゆっくりと濃度低下するようになり，中和と吸着を組合せた場合には，さらにゆっくりとした線形的な浸出曲線となる。また，すべてのケースにおいて SO_4^{2-}の溶出濃度は 22 週間経過後にはある一定の値に近づくことから，これらは平衡状態に達しているといえる。

ケース R+N2+A における As，Pb，Cu，Zn，Fe の総浸出量を計算することで，中和と吸着により移動抑制された重金属等の量を評価した（**表 3.5**）。As，Pb，Cu の浸出および移動は主に中和により抑制され，それぞれ岩石のみのカラムの総浸出量に対して約 99%，73%，80%が抑制された。一方，Zn は中和材のみでは 24%程度の浸出抑制にとどまっていた。それに対して，中和と吸着層とを組合せることにより，すべての重金属等の移動を抑制できた。なお，As は中和材を加えた段階で既に大半の移動が抑制されていた。Al と Fe の浸出総量も，中和材と吸着層により劇的に低下させることができた。このように中和と吸着による複合対策は，沈殿と吸着の相乗効果が発揮され，重金属等の溶出および移動の抑制に関して強い効果を発揮するといえる。

（２）pH，As，Pb，Cu，Zn，Fe と SO_4^{2-}との相関および地球化学解析

図 3.9 に，すべてのケースにおける pH と SO_4^{2-}浸出濃度との相関および重金属等浸出濃度と SO_4^{2-}浸出濃度との相関を示す。pH と SO_4^{2-}の相関はばらつきがあるが，大きな傾向としては負の相関を示し，pH が低い場合は SO_4^{2-}濃度が高い。すなわち，変質岩が酸性 pH を示すという現象は，$FeSO_4$ の溶解過程やパイライトの酸化過程において SO_4^{2-}が放出されることに伴うということを示している。一方，SO_4^{2-}と As，Pb，Cu，Zn，Fe は，いずれも強い正の相関を示す。このことは SO_4^{2-}の溶解は，これらの物質の挙動に連動していることを示唆している（**図 3.9**(b)，(c)，(d)，(e)，(f)）。

ケース R, R+N2, R+N2+A における *SI* の経時変化を**図 3.10** に示す。変質岩のみのカラム（ケース R）では，ゲータイト（FeOOH）を除き Al や Fe といったほとんどの水酸化物/酸化物に関して *SI* の値はゼロより低い。すなわち，As などの重金属等の移動特性を考えるにあたりこれらの鉱物は重要であるが，これらの鉱物の沈殿特性は，熱力学的な影響によるものではないことを示している。また，**図 3.8** に示

したように，試験の初期段階において Pb，SO_4^{2-}，Ca^{2+}が例外的に高い値を示しているが，これら

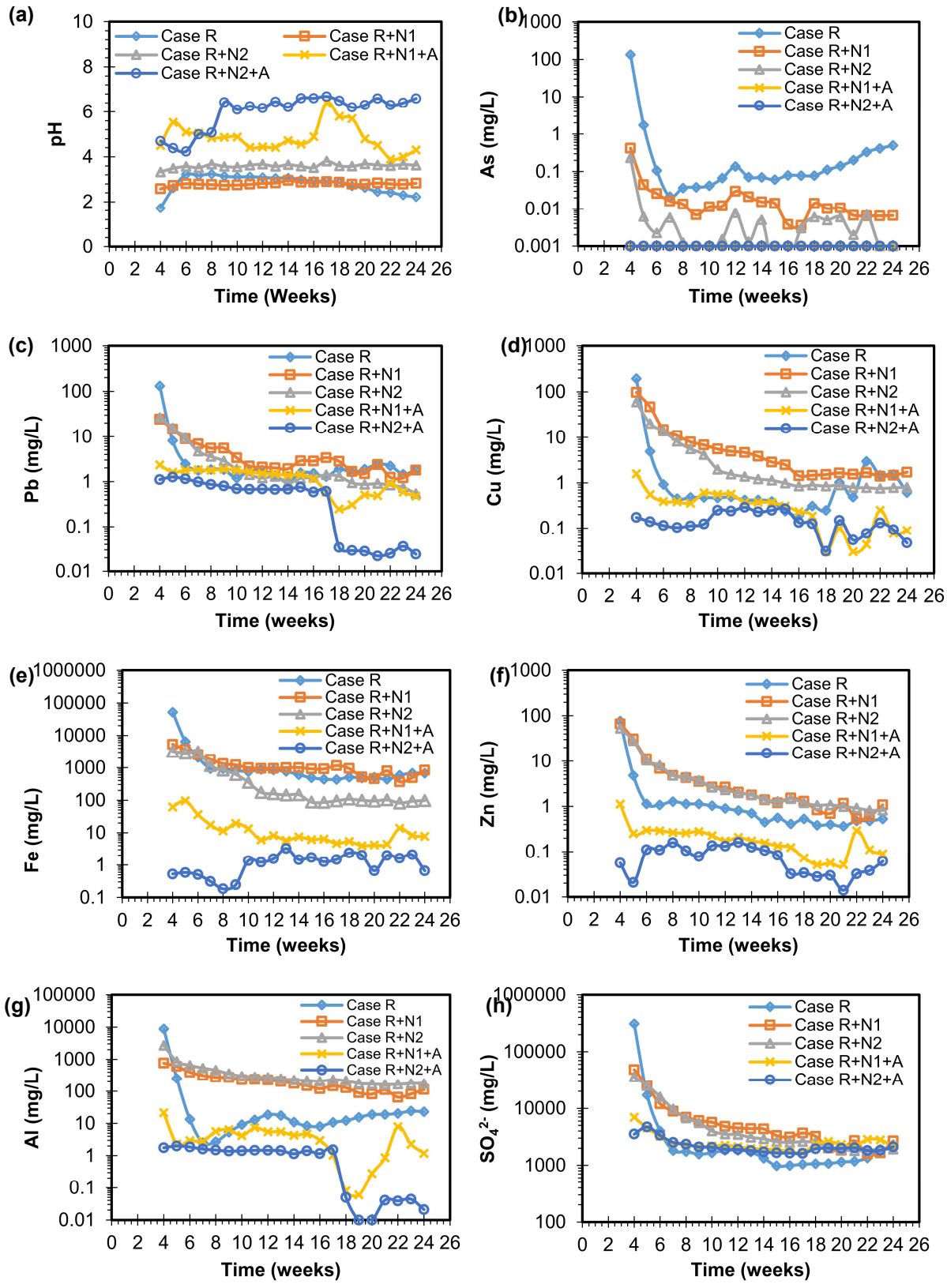


図 3.8 カラム試験における As，Pb，Zn，Fe，Al，SO_4^{2-}の浸出濃度の経時変化

は硫酸鉛 anglesite（$PbSO_4$）と石膏（gypsum，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）として沈殿することとなる。$PbSO_4$ は比較的溶解しにくいが，石膏は溶解しやすいため早期に溶解が進行する。中和材の添加により，Al と Fe も水酸化物/酸化物の *SI* 値が上昇し，飽和状態に近づく。一方，diaspore（AlO(OH)）とゲータイト（FeOOH）だけは，沈殿することが予測される。中和材と吸着材の両方を入れたカラム試験においては，Al や Fe などのほとんどの水酸化物や酸化物で *SI* 値はゼロ以上であった。このことは，これらの成分の沈殿は，熱力学的な影響によることを示唆している（**図 3.10**(c)）。ケース R+N2，R+N2+A において，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ は 4 週間後に沈殿するが，$PbSO_4$ は試験の初期に沈殿することが予測される。

表 3.5 ケース R+N2+A における重金属等の収支

	As (mg)	Pb (mg)	Cu (mg)	Zn (mg)	Al (mg)	Fe (mg)
Total mass released (rock only)	10.2	11.8	15.3	6.62	686	4,898
Mass retained in neutralizer layer (2% $CaCO_3$)	10.2	8.6	12.1	1.6	333	4,330
Mass retained in ash layer	<0.001	2.62	3.05	4.93	353	566
Total mass released after adding neutralizer and adsorbent	<0.001	0.501	0.139	0.073	0.926	1.2

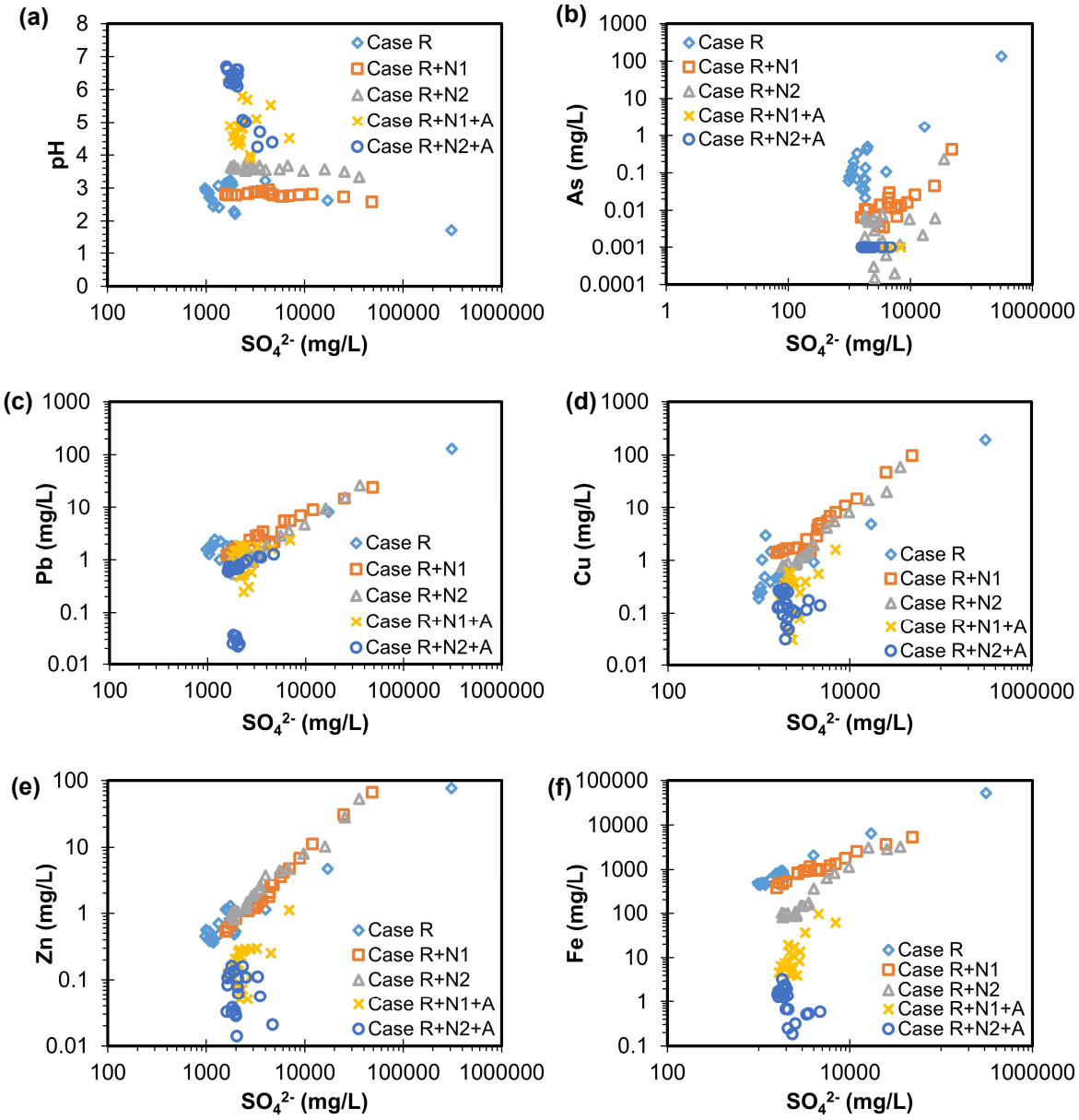


図 3.9　カラム試験における pH と SO_4^{2-}浸出濃度との相関
および重金属等浸出濃度と SO_4^{2-}浸出濃度との相関

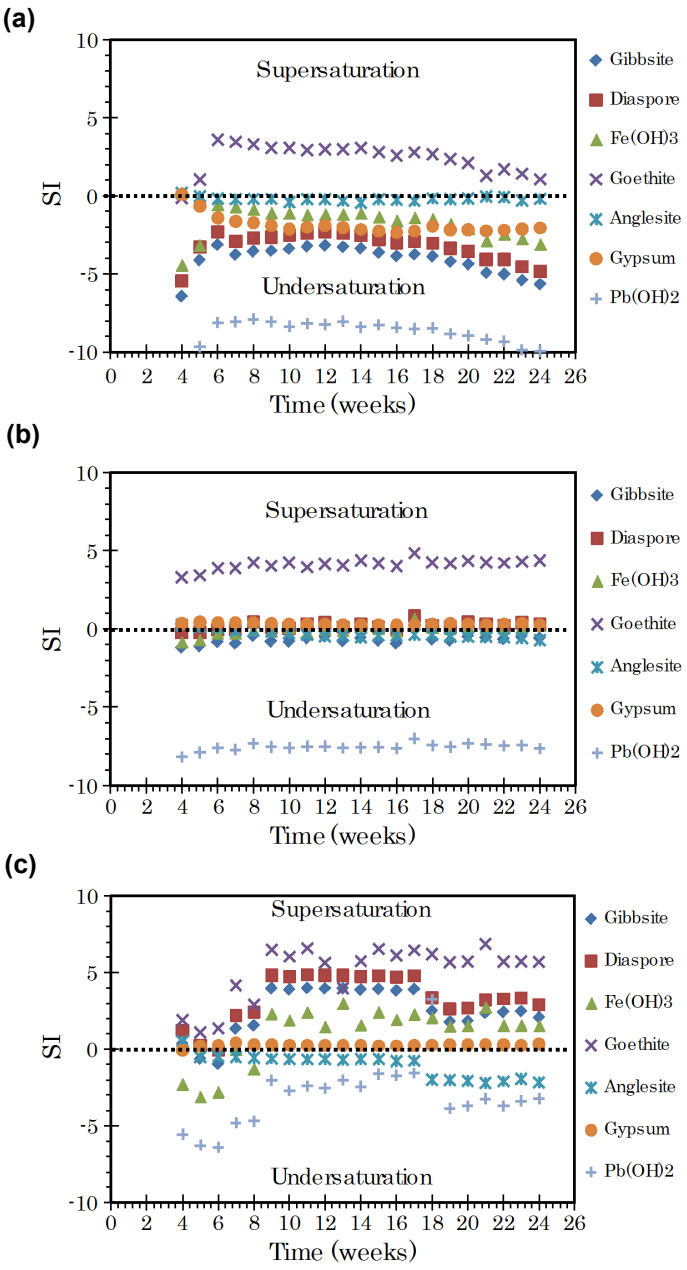


図 3.10　ケース R(a)，R+N2(b)，R+N2+A(c)における *SI* の経時変化

3.4　考察

3.4.1　溶出形態

パイライトが大気に暴露されると S^{2-}の酸化の進行にともない，急速に酸化が進行する [14]。酸化の進行は，水分が存在するとより急速に進む。これは水分が存在することでパイライトの表面の酸化被膜が更新され反応面が露出されるからである。パイライトの酸化過程においては硫化鉄，鉄水酸化物/酸化物も生成されるが，それらはパイライトよりも溶解しやすく，とくに酸化環境では溶解性が高い [14) - 16)]。本研究で用いた変質岩試料は，サンプリングする前に既に大気や雨に暴露されていたため，これらの溶解しやすい成分が多量に含まれていた。これらが溶解しやすいことで，変質岩だけを充填したカラム試

験（ケース R）においては，最初の約 8 週間のうちに SO_4^{2-} と Fe が急速に浸出した。この結果から，酸化生成物（酸化とともに生成される成分も含む）は，カラム試験の初期段階に浸出しやすく，時間経過とともに減少することがわかる。As，Pb，Cu，Zn の浸出曲線を見ると Fe や SO_4^{2-} の浸出曲線と類似した形状を示している。このことから As，Pb，Cu，Zn の浸出は，Fe や SO_4^{2-} の浸出と強い正の相関があるといえる（**図 3.8**）。これらの可溶成分の大半が溶出した後でも，パイライトの長期的な酸化は継続する。パイライトが存在することによる長期的な酸化の過程は，以下の化学式で表すことができる。

$$FeS_{2(s)} + 3.5\ O_{2(aq)} + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 2H^+ + 2SO_4^{2-} \quad (15)$$

$$Fe^{2+} + 0.25\ O_{2(aq)} + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + 0.5\ H_2O \quad (16)$$

$$FeS_{2(s)} + 14\ Fe^{3+} + 8\ H_2O \longrightarrow 15\ Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (17)$$

パイライトの酸化には，Fe^{3+} と酸素が最も影響する [17)-21)]。式(16)に示すように，酸素の存在により Fe^{2+} が酸化し Fe^{3+} に変化しやすい。この式は，パイライト 1 モルが酸化することにより，およそ 2～16 モルの H^+ が生成されることを示している。この結果に基づけば，これらの副生成物の浸出メカニズムは，既存研究 [2), 3), 5)] の結果と一致する。

3.4.2 中和と吸着の組合せ

酸性化が進行することで，熱水変質岩からの As，Pb，Cu，Zn の浸出濃度が高くなると考え，本章では中和と吸着を組合せたシステムを提案し，酸性化およびパイライトの酸化の進行を抑制することに着目した。バッチ溶出試験においては，$CaCO_3$ を添加することで pH を効果的に中性域まで上昇させることができ，As，Pb，Cu，Zn の溶出を抑制できた（**図 3.4**）。しかしながら，カラム試験で同様の $CaCO_3$（重量比 2%）を添加しても，バッチ試験ほどの中和効果は得られなかった（**図 3.8**）。このことは，バッチ中和試験は，中和に必要な中和材の量を過小評価している可能性を示唆している。カラム試験では間隙における中和反応で $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ が $CaCO_3$ の表面に析出して被膜をつくり，それ以降の中和反応を阻害していると考えられる。一方，バッチ試験では撹拌操作により $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の被膜が形成されにくいと考えられる。

カラム試験においては，少量の中和材を添加することで As の浸出を試験全体にわたり劇的に抑制できたが，As 以外の重金属等の浸出抑制の効果は As に比べて小さかった（**図 3.8**）。As は，Al や Fe の水酸化物/酸化物に吸着されやすいため移動が抑制されたものと考えられる [22)-25), 27)]。Pb，Cu，Zn では As ほどの劇的な浸出抑制は生じなかったが，Al，Fe，SO_4^{2-} と同様に $CaCO_3$ を添加することで初期の浸出値が低下した。このことより，$CaCO_3$ を添加することで可溶成分の溶解を遅くする可能性が示唆される。可溶成分の溶解が遅くなることにより初期値は低下するものの，岩石のみを詰めたカラムに比べて中和材を添加したカラムでは，Pb，Cu，Zn の浸出濃度が減少しにくい傾向（高止まりしている傾向）を示している。

地球化学解析によると，pH が十分に上昇しないため，As などの重金属等の移動抑制において重要な

役割を果たすAlやFeの水酸化物/酸化物の沈殿が抑制され，高い浸出値を示す可能性が予測される（**図3.8**，**図3.10**）。それにも関わらず，カラム試験で中和材を添加することで，浸出が始まって最初の2週間においては，中和材なしのカラムでは高濃度を示したのに対し，中和材添加カラムではAs，Pb，Cu，Znの濃度低減効果が大きかった。重金属等の中では，Pbは$PbSO_4$に変化しやすいと考えられ，$PbSO_4$は比較的溶解性が低く，Pbの沈殿物となる（**図3.10**(b)）。一方，As，Cu，Znは，いずれも硫酸塩，炭酸塩，水酸化物として存在しているが，熱力学的には沈殿を生じにくい。したがって，カラム試験においてこれらの重金属等の浸出濃度が減少した原因としては，共沈の影響や，AlやFeの水酸化物/酸化物への吸着の影響などが複合的に働いていることが考えられる（**図3.8**，**図3.10**）。

本結果により，中和と吸着の組合せシステムを用いることにより重金属等の移動を抑制するための最適な対策を得ることができた。弱風化の火山灰は，吸着と中和の両方の効果を発揮し，重金属等の溶出抑制に効果的であった。火山灰試料は，水を加えるとpH6程度を示すことから，pHを4から6程度に上昇させるのに効果的であった。pHが上昇することでAlやFeの水酸化物/酸化物の沈殿を促進し，カラム試験における As，Pb，Cu，Zn の濃度を低下させたと考えられる（**図3.8**，**図3.10**）。それに加えて，火山灰にはAlやFeの水酸化物/酸化物がもともと豊富に含まれていることも，As，Cu，Znといった重金属等の吸着特性を高めたといえる（**図3.8**，**図3.10**）。これらのことから，中和・吸着の組合せシステムにより，変質岩から溶出する酸性水に含まれる重金属等を減少させることが可能であることが示され，変質岩の処理において有効な方法であるといえる。

3.4.3　工学的な意義

パイライトの酸化は，その含有割合にもよるが，数十年もしくは数世紀にわたり進行するため，変質岩の安定化のために粉末の$CaCO_3$を用いることは，長期的な安定のためには有効でない可能性がある。AlやFeの水酸化物/酸化物の沈殿のためには十分な量の中和材が必要である。火山灰を入手しやすい場合には，火山灰が中和材としての役割を果たすことが可能で，パイライトが酸化する可能性がある長期間において中和作用を維持できる。このような用途の中和材として，石灰石，ドロマイトが適用可能である。中和材として，短期間有効なもの（粉末の$CaCO_3$）と長期間有効なもの（石灰岩，苦灰石）を組合せることにより，より実用的な結果が得られる可能性がある。なお，実際の現場において中和材と変質岩を混合することは容易ではないため，中和材を変質岩の上部に配置する方法やサンドイッチのように間に挟む方法が考えられる。

3.5　まとめ

本章では，酸性水を発生する変質岩の掘削ずりに対して，中和と吸着の組合せによる対策の効果をバッチ試験およびカラム試験によって検討した。主な結論を以下に示す。

(1)　酸性対策の試料として入手しやすい安価な材料として$CaCO_3$および風化火山灰を用いたが，バッチ中和試験において，$CaCO_3$を2%程度添加することで，変質岩の溶出液を効果的に中和でき，Asな

どの重金属等の溶出を抑制できることを確認した。

(2) バッチ吸着試験では，トンネル工事現場付近で採取した火山灰が，As（V），Pb，Cu，Zn に対して高い吸着性能を示すことを確認できた。本章で用いた弱風化火山灰は，As などの重金属等を吸着し，吸着における分配係数は，As が最も高く，As＞Cu＞Pb＞Zn の順であった。

(3) カラム試験では，岩石からの重金属等が高濃度である程度の時間浸出し，その後濃度が低下するフラッシングアウトのような傾向を示すことを確認できた。このような重金属等の溶出メカニズムは，化学形態や浸出環境の変化の影響を受けている可能性がある。

(4) バッチ試験で pH8 程度に中和するために必要な $CaCO_3$ の量を 2%程度と把握し，その量の $CaCO_3$ をカラム試験で加えたが，pH はわずかしか上昇しなかった。それにも関わらず，$CaCO_3$ を加えると変質岩から浸出する重金属等の濃度が大幅に減少し，その減少量はとりわけカラム試験の初期段階において大きく，フラッシングアウトの傾向を抑制できることがわかった。すなわち，中和と吸着の組合せ対策は，変質岩の酸性化を抑制し，かつ重金属等の浸出濃度を低下させるということで，中和材のみを用いる方法よりも効果的であった。

(5) As，Pb，Cu，Zn が変質岩から溶出するメカニズムは，溶解過程とパイライトの酸化過程を含むと考えられるが，重金属等の移動を抑制するための対策として，中和による共沈と吸着反応の組合せを利用する方法が有効である。

第３章　参考文献

1) Igarashi, T., Imagawa, H., Uchiyama, H. and Asakura, K. (2008)：Leaching behavior of arsenic from various rocks by controlling geochemical conditions. Minerals Engineering, Vol.21, pp.191-199.
2) Tabelin, C.B. and Igarashi, T. (2009)：Mechanisms of arsenic and lead release from hydrothermally altered rock. Journal of Hazardous Materials, Vol.169, pp.980-990.
3) Tabelin, C.B., Igarashi, T. and Takahashi, R. (2012)：Mobilization and speciation of arsenic from hydrothermally altered rock in laboratory column experiments under ambient conditions. Applied Geochemistry, Vol.27, pp.326-342.
4) Tabelin, C.B., Igarashi, T. and Tamoto, S. (2010)：Factors affecting arsenic mobility from hydrothermally altered rock in impoundment-type in situ experiments, Minerals Engineering, Vol.23, pp.238-248.
5) Tabelin, C.B., Basri, A.H.M., Igarashi, T. and Yoneda, T. (2012)：Removal of arsenic, boron and selenium from excavated rocks by consecutive washing. Water, Air, & Soil Pollution, Vol.223, pp.4153-4167.
6) Imai, H. (1999) : Mineralizations of base metal deposits of acid-sulfate type coexisting with adularia-sericite type, Resource Geology, Vol.49, pp.147-156.
7) Imai, H. (1978)：Problem of enargite, luzonite and famantinite, in: Imai, H., (ed.), Geological studies of mineral deposits in Japan and east Asia, University of Tokyo Press, Tokyo, pp.143-161.
8) 杉本良也(1952)：手稲鉱山の地質並に三山・黄金澤両鉱床の鉱物組成と其の共生関係に就て，岩石鉱物鉱床学会誌，Vol.36, No.3, pp.72-84.
9) 渡邊武男(1936)：北海道手稲鉱山瀧の澤通産テルル金銀鉱の反射顕微鏡的研究，地質学会誌, Vol.43, No.517, pp.787-799.
10) 渡邊武男(1943)：手稲鉱山に於ける硫砒銅鉱族鉱物の産状, Vol.30, No.2, pp.80-90.
11) Dixit, S. and Hering, J.G. (2003)：Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. Environmental Science and Technology ,Vol.37, pp.4182-4189.
12) Toscano, G., Caristi, C. and Cimino, G. (2008)：Sorption of heavy metal from aqueous solution by volcanic

ash. Comptes Rendus Chimie, Vol.11, pp.765-771.
13) Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999) : User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reactions, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Department of the Interior and U. S. Geological Survey, Denver, CO.
14) Schaufuss, A.G., Nesbitt, H.W., Kartio, I., Laajalehto, K., Bancroft, G.M. and Szargan, R. (1998) : Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite. Surface Science, Vol.411, No.3, pp.321-328.
15) De Donato, P., Mustin, C., Benoit, R. and Erre, R. (1993) : Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite. Applied Surface Science ,Vol.68, pp.81 – 93.
16) Todd, E.C., Sherman, D.M. and Purton, J.A. (2003) : Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH = 2 to 10) conditions: Electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.67, No.5, pp.881-893.
17) Holmes, P.R. and Crundwell, F.K. (2000) : The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.64, pp.263-274.
18) McKibben, M.A. and Barnes, H.L. (1986) : Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.50, pp.1509-1520.
19) Moses, C.O. and Herman, J.S. (1991) : Pyrite oxidation at circumneutral pH, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.55, pp.471-482.
20) Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S. and Mills, A., (1987) : Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron, Geochem. Cosmochim. Acta, Vol.54, pp.1561-1572.
21) Nicholson, R.V., Gillham, R.W. and Reardon, E.J. (1988) : Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. Geochim. Cosmochim. Acta Vol.52, pp.1077-1085.
22) Cornelis, G., Anette-Johnson, C., Van Gerven, T. and Vandecasteele, C. (2008) : Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review, Applied Geochemistry, Vol.23, pp.955-976.
23) Dousova, B., Machovic, V., Kolousek, D., Kovanda, F. and Dornicak, V. (2003) : Sorption of As (V) species from aqueous solution. Water, Air, & Soil Pollution ,Vol.149, pp.251-267.
24) Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990) : Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide, John Wiley and Sons, New York.
25) Ghosh, M.M. and Teoh, R.S. (1985) : Adsorption of arsenic on hydrous aluminum oxide. In: Proceedings of the seventh mid-atlantic industrial waste conference, Lancaster, PA, pp.139–155.
26) Lin, Z. and Puls, R.W. (2000) : Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process, Environmental Geology, Vol.39, No.7, pp.753-759.
27) Wang, S. and Mulligan, C. (2006) : Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. Journal of Hazardous Materials, Vol.138,No.3, pp.459-470.

第４章　盛土内における吸着層の最適配置の検討

4.1　概説

自然由来の重金属等を含む掘削ずりの対策に関して，２章では掘削ずりの浸出水がアルカリ性を示す場合，３章では酸性を示す場合について，吸着層工法の有効性を検討した。とくに３章では中和と吸着を組合せた対策を行うことの有効性を示した。本章では，盛土内に吸着層を敷設する場合の効果的な配置について検討する。

近年，掘削ずりに含まれる自然由来の重金属等に対する対策として，吸着層工法の適用事例が増えている。当該工法は，周辺環境へのリスクの程度に応じた合理的な設計が可能な工法である。吸着層は，現地の地形条件等によって斜面に沿って敷設したり，2 層に分けて敷設したりことができる。ここでは，カラム試験で吸着層の配置をかえた実験を行い，吸着性能をもっとも効果的に発揮するための配置について検討した。

4.2　盛土において考えられる吸着層の敷設位置

吸着層工法は，**図 4.1** に示すように掘削ずりから溶出する重金属等を下部に敷設した吸着層で吸着・保持する工法である。吸着層には重金属等の吸着性能を有する人工材料と盛土母材とを撹拌混合した材料が用いられるほか [1]，良質な現地掘削ずり，切土や原地盤の土砂等の天然材料も用いられている [2)-4)]。不溶化処理工法と同様に，吸着層工法は掘削ずりから溶出する重金属等の濃度に応じて吸着層の仕様を決定することができ，さらに撹拌混合を吸着層に限定することができるため施工性に優れ，より合理的な対策といえる。

現地の地形条件，水理地質条件等によっては，吸着層は**図 4.2**(a)のように 2 層に分けて敷設する場合や，**図 4.2**(b)のように斜面に沿って敷設する場合などが考えられる。しかしながら，吸着層の敷設位置により吸着層が受け止める重金属等の濃度に相違が生じ，対策の効果に差が生じることが考えられるが，

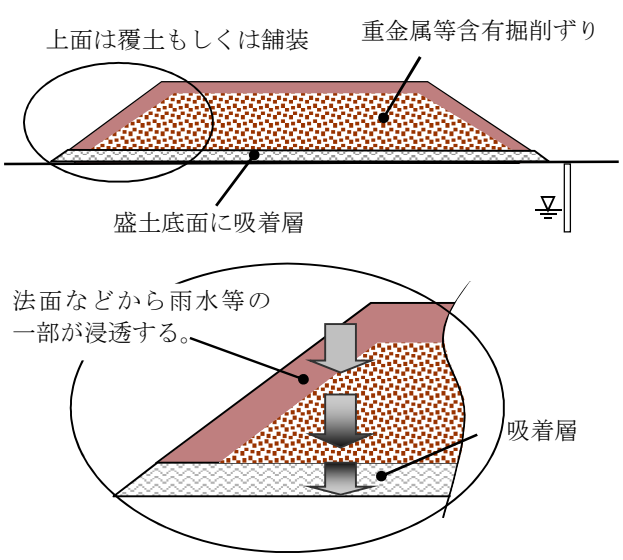


図 4.1　吸着層工法の概念図[5)]

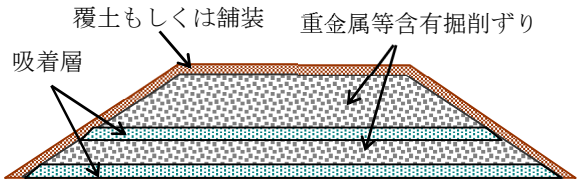


図 4.2 (a)　複数の吸着層を敷設する吸着層工法

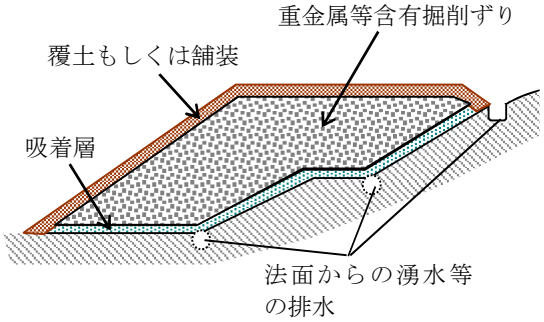


図 4.2(b)　法面や傾斜地へのすりつけ盛土に対する吸着層工法 [5)]

敷設位置の影響に関してはこれまで定量的に検討されていない。そのため本章では，盛土を模擬したカラム試験において天然材料を用いた吸着層の敷設位置をかえた実験を行い，吸着性能をもっとも効果的に発揮するための配置について検討した。さらに，施工性も考慮した最適配置について考察した。

4.3 試料および実験方法

4.3.1 試料

使用した掘削ずりは，中生代白亜紀の泥岩である。この泥岩試料を 2 mm 以下に破砕し環告 46 号の方法で溶出試験を行ったところ，**表 4.1** に示すようにヒ素（As）溶出量は，0.062 mg/L と土壌環境基準を超過した。なお，溶出試験溶液の pH は 9.7 とアルカリ性を示した。化学組成を明らかにするために検量線法に基づく蛍光 X 線分析を行った。また，強熱減量（LOI），無機および有機炭素含有量も測定した。その結果を**表 4.2** に示す。この表から As の含有量は 9.9 mg/kg であった。

吸着材は，掘削ずり発生現場の近隣で得られる天然土砂 19 種類を 2 mm 以下に破砕したものに対して吸着性能試験を行い，高い吸着性能を有する土砂を選定した。As(Ⅲ)である三酸化二ヒ素（As_2O_3）を用いて As 濃度 を 0.10 mg/L，pH を 9 に調整した溶液 1 L に，天然土砂をそれぞれ 1 g 添加し，24 時間振とう後，pH を測定し溶液をろ過した。このろ液中の As 濃度(平衡液相濃度)を測定し，吸着前後の As 濃度の差から吸着量を測定した。ここで，pH の測定は JIS K0102-12.1 ガラス電極法で，As の分析は JIS K0102-61.2 水素化物発生原子吸光法により行った。その結果を**表 4.3** に示す。**表 4.3** の中から As を最も多く吸着した土砂（No.17 礫混じり粘性土）を吸着材として選定した。選定した吸着材の物理化学的特性を**表 4.1** に示す。選定した吸着材に対して掘削ずりと同様に環告 46 号の方法で溶出試験を行った結果，As 溶出量は 0.001 mg/L 未満であることを確認した。その pH は 5.2 と弱酸性を示した。

4.3.2 バッチ吸着試験

バッチ吸着試験では， As(Ⅲ)を用いて 0.01～1 mg/L の間で段階的に初期 As 濃度を調整し溶液を作製した。また，pH を 9 に調整した複数の As 溶液に対し，4.3.1 と同様の方法でバッチ吸着試験を実施し，吸着後の As 濃度と As 吸着量との関係から吸着等温線を作成した。

4.3.3 カラム試験

カラム試験の条件を**図 4.3** に示す。カラムは内径 5.18 cm，高さ 50 cm（試料充填高さは最大 33 cm）のものを使用した。ケース 0 は吸着材を添加せず，掘削ずりが高さ 30 cm になるように充填した。ケース 1 は掘削ずりと吸着材とを混合し，その混合物を充填した（混合方式）。ケース 2 は吸着層を 3 分割し掘削ずり 10 cm と吸着層 1 cm を交互に充填した（互層方式）。ケース 3 は吸着層をカラムの底面に充填した（待受け方式）。すべてのカラムには，As 発生源として，2 mm 以下に破砕した掘削ずりを 1.1 kg 充填した。吸着材はバッチ試験と同様に 2 mm 以下に破砕し，ケース 1, 2, 3 にはいずれも重量比で掘削ずりの 10%（110 g）の吸着材を配合したが，ケース 2 では吸着層の厚さはそれぞれ 1 cm とし等間隔で 3 層の吸着層を設置し，ケース 3 では，吸着材をすべてカラムの最下段に 1 層，厚さ 3 cm で敷設した。

なお，ケース 1, 2, 3 について，カラム内での全体の試料高さが 33 cm で同一となるように締固めた。カラム内の充填密度は，ほぼ 1.8 g/cm^3 であった。

通水は，カラムの上部から蒸留水を 1 回あたり 100 ml 注水し不飽和状態で重力に従い流下させた。カラム底面からの浸出水の滴下がほぼ完了した時点（24 時間後）に次の注水を行い，これを 10 回繰り返した。

表 4.1 使用した掘削ずりと吸着材（破砕前）の物理化学的特性

試料		泥岩掘削ずり	吸着材 （天然土砂 No.17）
土粒子の密度 ρs (g/cm^3)		－	2.673
粒度	礫分（2～75mm）%	－	19.4
	砂分（0.075～2mm）%	－	19.6
	シルト分（0.005～0.075mm）%	－	42.4
	粒土分（0.005mm 未満）%	－	18.6
	最大粒径 (mm)	2	19
分類	地盤材料の分類名	泥岩を 2mm 以下に破砕	礫混じり粘性土
	分類記号	－	［CsSG］
透水係数（cm/s）		－	3.81×10^{-3}
As 溶出量および溶出水 pH	As 溶出量 (mg/L)	0.062	0.001 未満
	溶出試験時の pH	9.7	5.2

－は未測定

表 4.2 掘削ずりの化学組成

元素	重量%
SiO_2	66.31
TiO_2	0.54
Al_2O_3	11.95
Fe_2O_3	5.72
MnO	0.03
MgO	2.37
CaO	1.53
Na_2O	1.70
K_2O	1.65
P_2O_5	0.095
S	0.96
C（無機）	0.64
C（有機）	0.55
As	9.9
Cr_2O_3	<0.01
BaO	0.04
SrO	0.02
LOI	7.57

表 4.3 吸着材選定のための吸着試験結果

No.	土質区分	吸着量 (mg/g)	pH
1	軽石混じり細砂	0.0018	6.8
2	礫混じり土砂	0.0127	6.9
3	礫混じり土砂	0.0059	6.7
4	礫混じり土砂	0.0239	6.8
5	礫混じり土砂	0.0311	6.8
6	礫混じり土砂	0.0376	6.6
7	礫混じりシルト	0.0237	6.4
8	礫混じり土砂	0.0031	6.7
9	シルト質砂	0.0083	6.6
10	礫混じりシルト	0.0164	6.6
11	礫混じりシルト	0.0184	6.6
12	腐植土	0.0158	6.6
13	礫混じり細砂	0.0284	6.8
14	細砂	0.0093	6.9
15	シルト質細砂	0.0083	6.5
16	細砂	0.0046	6.6
17	礫混じり粘性土	0.0416	6.5
18	礫混じり砂	0.0240	7.7
19	礫混じり粘性土	0.0278	6.8

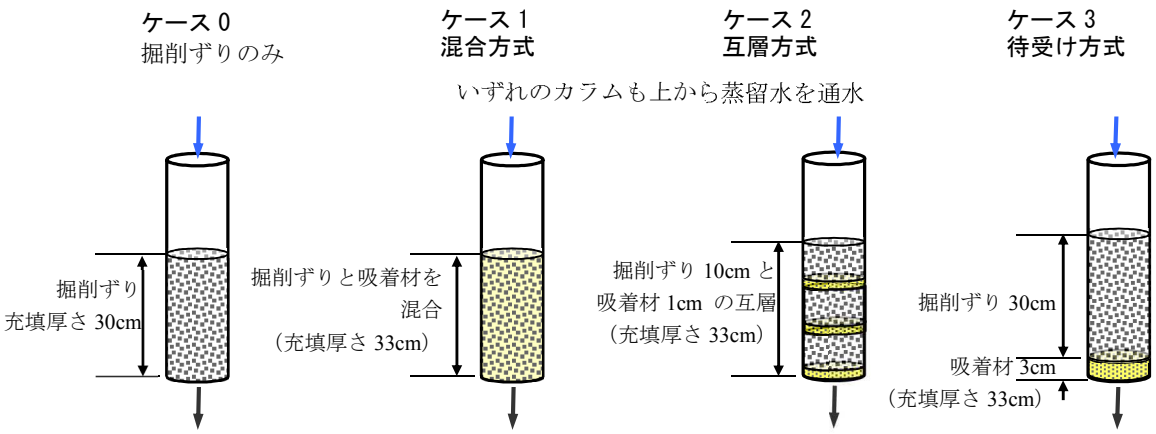


図 4.3 カラム試験条件

4.4　実験結果

4.4.1　バッチ吸着試験

試験で得られた吸着等温線を**図 4.4** に示す。この図から As(Ⅲ)の天然土砂 No.17 への吸着はフロイトリッヒ式で表現できることがわかる。

4.4.2　カラム試験

カラムから浸出した溶液の As 濃度および pH の変化を**図 4.5** に示す。ケース 0 の As は, 1 回目は 0.07 mg/L を示し，2～4 回目では 0.04 mg/L 程度まで低下するものの，5 回目以降は大きく上昇し，最大 0.42 mg/L となった。pH は，1 回目が 8.9 で，その後 4 回目の 8.2 まで低下し，5 回目からは逆に上昇し最大で 9.0 となった。ケース 0 では pH が上昇すると As 濃度も上昇するという傾向がみられる。このことは，浸出水の pH が低下すると，As の溶出が抑制される可能性を示唆する。

ケース 1 では，1 回目の As 濃度は 0.017 mg/L を示し，2～7 回目はやや低下して環境基準 0.01 mg/L 付近の値を示し，8 回目以降は上昇し 10 回目に 0.074 mg/L となった。ケース 1 は，吸着層というより，吸着材と掘削ずりを混合して不溶化処理を行ったような形態であるが，ケース 0 より As の溶出が抑制されており一定の効果が認められる。pH については，**表 4.1** に示したように吸着材単独での pH は 5.2 であったが，ケース 1 では pH8.3～8.6 の範囲となり，ケース 0 とほぼ同じであった。

ケース 2 では，5 回目まで As 濃度は定量下限値以下（便宜上 As 濃度を 0.001 mg/ L とした）であったが，6 回目で 0.002 mg/L となり，10 回目の 0.01 mg/L まで徐々に上昇した。pH は初回に 6.9 と低かったが，徐々に上昇して 5 回目以降は 8.5 程度を示した。As 溶出量と pH との相関は明瞭ではないが，As の浸出が確認された 6 回目以降はいずれも pH8.4 以上と比較的高い値を示した。

ケース 3 では，　7 回目まで As 濃度は定量下限値以下で，8,9 回目で 0.002 mg/L となったが，10 回目で再び定量下限値以下となった。pH は，1 回目の 7.2 から 4 回目の 5.8 まで低下し，その後上昇に転じ 7 回目以降は 8.5 程度を示し，最終的な pH は，他ケースと同等の値になった。

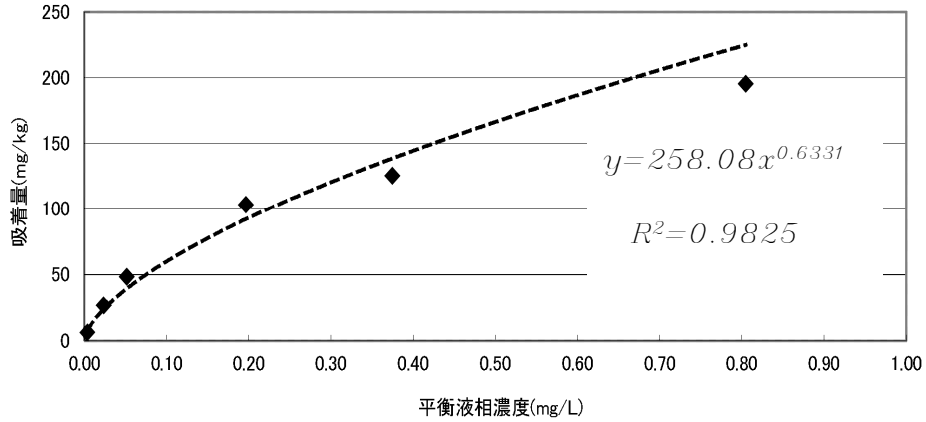


図 4.4 As(Ⅲ)の吸着等温線

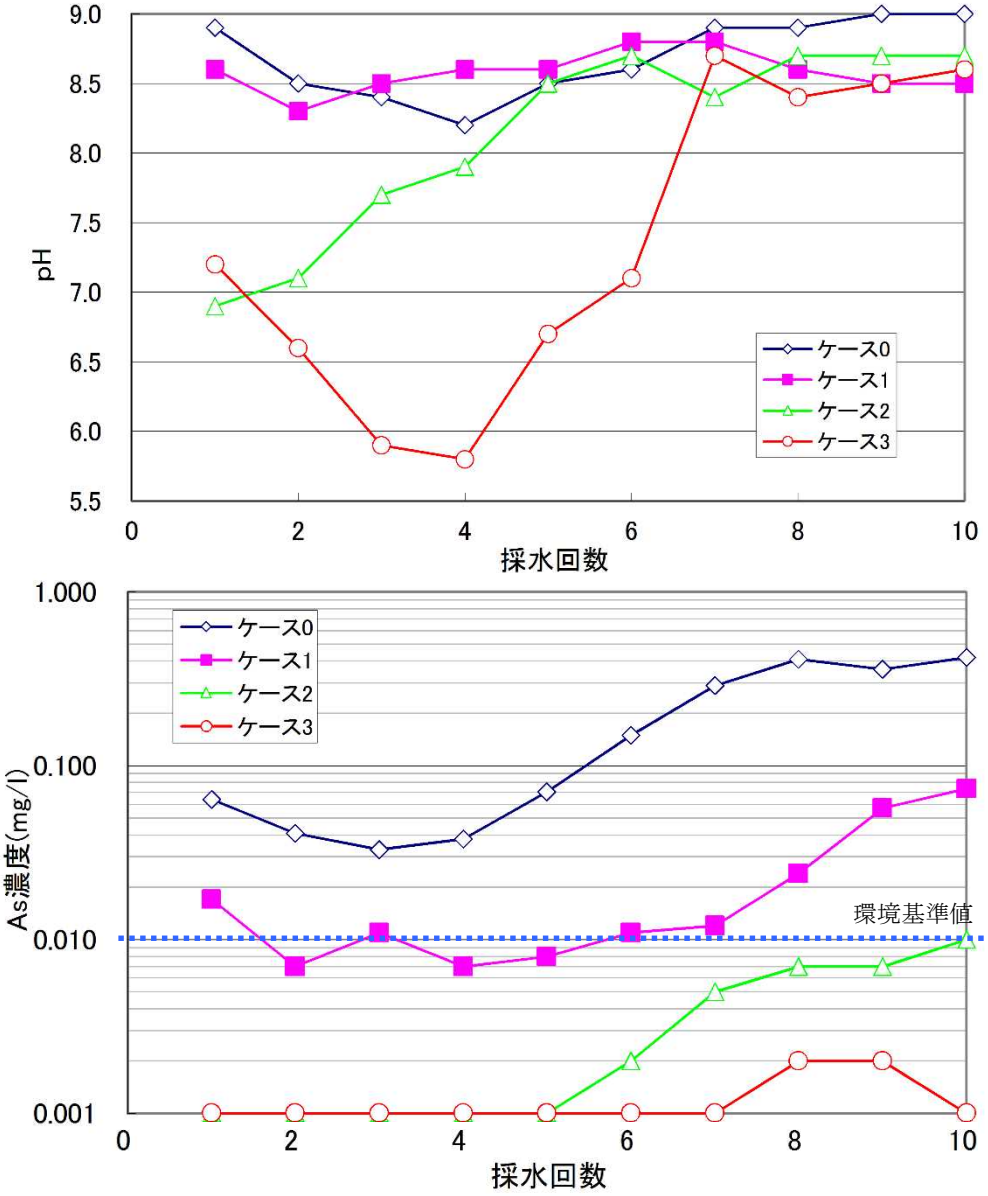


図 4.5 カラム試験結果

以上の結果から，吸着材を配合したケース 1, 2, 3 では，いずれも吸着材のないケース 0 より As 濃度が低くなり，吸着材が効果を発揮していることがわかる。ケース 1, 2, 3 では同一量の吸着材を用いてい

るが，待受け方式（ケース 3）＞互層方式（ケース 2）＞混合方式（ケース 1）の順に吸着効果が発揮されている。すなわち，吸着材を同一量用いても，敷設位置により吸着層の性能が異なることがわかった。このことは**図 4.4** に示した吸着等温線から，As 濃度の上昇にともない As 吸着量が増加することから，ケース 3 のように吸着層に流入する As 濃度が高いほうが吸着量が多くなることから説明できる。

ケース 1, 2, 3 にケース 0 の As 溶出量を想定し，吸着材への吸着量を評価すると，ケース 1 では 1.50 mg/kg，ケース 2 では 1.68 mg/kg，ケース 3 では 1.70 mg/kg となり，吸着量はケース 3＞ケース 2＞ケース 1 の順となった。この結果は，**図 4.4** に示した吸着等温線から得られる As 吸着量よりも 1 オーダ程度低くなった。このことは，バッチ試験とカラム試験において水の流動，As の形態，pH などの相違に起因すると考えられる。

4.5 考察

これまでの結果から，吸着層は高濃度で流入する地点に配置する方が，吸着材の吸着性能を効果的に発揮できる。すなわち，掘削ずりの最下段に吸着層を配置する待受け方式がもっとも有効といえる。

一方，吸着層の敷設位置に関する施工性を比較すると，**表 4.4** となる。それぞれの方式では吸着材の撹拌混合や吸着層の敷設に要する手間が異なる。混合方式は，盛土全体で吸着材を混合しなければならず，互層方式は施工途中に複数の吸着層を設ける必要がある。これに対して，待受け方式は掘削ずり搬入前に施工を終えることができ，もっとも施工性に優れているといえる。

掘削範囲全体について重金属等の溶出濃度の分析結果が得られている場合，得られていなくとも地層の変化が少ない等の状況である程度予測できる場合は，ずり全体に対応できるように吸着層をあらかじめ設計し，待受け方式で敷設する方が効率的である。ただし，地層の変化が大きく重金属等の溶出濃度を予測しにくい場合などは，工事の進行とともに分析結果が得られてから吸着層の性能を決定する必要がある。

表 4.4 吸着材の配置による施工性の比較

<table>
<tr><th></th><th>撹拌混合コスト</th><th>撹拌混合の時期（施工時期）</th></tr>
<tr><td>混合方式</td><td>×
盛土全体に撹拌混合するため，撹拌混合費用がほかより高い。</td><td>×
盛土中全期間にわたり撹拌混合機械が必要。</td></tr>
<tr><td>互層方式</td><td rowspan="2">○
混合方式より安価。吸着層のみ撹拌混合必要。ただし，吸着層に天然土砂を用いる場合は，撹拌混合を不要にできる可能性。</td><td>△　盛土初期と中間</td></tr>
<tr><td>待受け方式</td><td>○　盛土初期のみ</td></tr>
</table>

4.6 まとめ

泥岩掘削ずりからの As 溶出に対する吸着層の配置に関して実験的に検討した。その結果，以下のことが明らかにされた。

(1) 天然土砂による As 吸着性能をバッチ試験で評価した結果，フロイトリッヒ型吸着等温線が得られた。すなわち，As の平衡濃度が高いほど吸着材の As 吸着量が大きくなる。

(2) カラム試験の結果，吸着層は，掘削ずり盛土の最下段に敷設する方が，吸着効果が大きいことを確認できた。これは，盛土内部の間隙水の As 濃度は，盛土下方の方が高濃度であるためと考えられる。

(3) 盛土最下段に吸着層を設置することは，施工面でも優れている。吸着層の設計を行う場合は，盛土の最下段に敷設することを基本とすることが望ましい。

第４章　参考文献

1) Tabelin, C.B., Igarashi, T., Yoneda, T. and Tamamura, S. (2013)：Utilization of natural and artificial adsorbents in the mitigation of arsenic leached from hydrothermally altered rock, Engineering Geology, Vol.156, pp.58-67.
2) 有馬孝彦・佐藤大樹・五十嵐敏文・田本修一・龍原毅 (2011)：天然火山灰を用いた掘削ずりからのヒ素およびホウ素の溶出低減，応用地質，Vol.52, No.3, pp.88-96.
3) Tatsuhara, T., Arima, T., Igarashi, T. and Tabelin, C. B. (2012)：Combined neutralization-adsorption system for the disposal of hydrothermally altered excavated rock producing acidic leachate with hazardous elements, Engineering Geology, Vol.139/140, pp.76-84.
4) 独立行政法人日本学術振興会 産学協力研究委員会 鉱物新活用第 111 委員会 重金属類と鉱物の相互作用に関するワーキンググループ編（2012）：重金属類汚染対策のための鉱物材料ガイドブック，シナノパブリッシングプレス.
5) 一般社団法人 北海道環境保全技術協会 技術委員会(2012)：吸着層工法設計マニュアル，北海道環境保全技術協会 技術レポート No.6.

第５章　結論

本論文では，掘削された岩石からの浸出水に含まれる自然由来の重金属等に関する合理的対策である吸着層工法に関して検討した。本論文の総括を以下に述べる。

第１章では，本研究の背景として岩石・土壌中に含まれる自然由来の重金属等に関する既往知見を整理し，重金属等に関する対策の考え方を示した。また，掘削ずりに重金属等が含まれる場合，もとの地山においては水や空気に接触しにくい還元状態にあったものが，掘削により粒径や酸化還元環境が変化して酸化状態におかれ，酸化が進行することにより重金属等が溶出しやすくなることを示した。とくに酸化にともなう酸性化が重金属等の溶出特性に影響することは，合理的対策を講じる際に重要な事項であり，吸着層工法のように溶出量に応じて吸着材の性能を設計する場合は，pH を適切に調整することでより合理的な対策とすることができる可能性について言及した。

第２章では，掘削ずりの浸出水がアルカリ性を示す場合に，天然火山灰を吸着材として用いた場合の対策効果を検討した。環境中で陰イオンを形成しやすい As や B は非晶質 Al や Fe の量とともに吸着量が増加することを示した。また As の吸着量は pH に依存することから，As の吸着現象を一定の分配係数だけで表現するだけでは十分ではなく，pH 変化を考慮したモデルの構築が必要になることを示した。一方，B は吸着効果の pH 依存性があまり大きくなく，一定の分配係数を設定することで評価が可能となることを示した。

第３章では，掘削ずりの浸出水が酸性を示す場合について検討した。熱水変質作用を被った掘削ずりは，酸性浸出水を発生する場合がある。酸性水を発生させる掘削ずりに対して，$CaCO_3$ による中和と天然火山灰による吸着を組合せた対策を検討した。その結果，バッチ試験では $CaCO_3$ で溶出液を中和することで Pb や As などの重金属等の溶出を抑制でき，カラム試験でも $CaCO_3$ を加えることにより浸出水の重金属等濃度を低減できた。すなわち，$CaCO_3$ を中和材として pH を中性付近に調整した上で火山灰を吸着材として用いることが有効であることを示した。

第４章では，盛土内における吸着層の最適配置について検討した。吸着層を盛土の中間部や底面部に敷設することが考えられるが，同じ量の吸着材で重金属等を効果的に吸着するためには，高濃度の重金属等が存在する場所に吸着層を設置することが有効であることを明らかにした。現場において吸着層を施工する場合には，あらかじめ盛土底面に使用する予定の吸着材をまとめて敷設した方が効果的であり，吸着層の敷設工程も最小限にすることが可能である。ただし，トンネル工事等では，工事の進行とともに重金属等の溶出値が判明する場合もあるため，現場状況に応じて対処する必要がある。

以上，掘削ずり浸出水に自然由来の重金属等が含まれる場合の対策として，吸着層工法について検討した。酸性浸出水に対しては中和効果を組合せることが必要であるが，中性あるいはアルカリ性の浸出水では吸着層だけの対策で十分であること，掘削ずり層最下部に吸着層を設置することが有効であることを明らかにした。

謝　辞

北海道大学大学院工学研究院 環境循環システム部門 五十嵐敏文教授には，平成 20 年 10 月 1 日に著者が社会人として博士後期課程に入学以来，休学期間中も含めて多くのお手数とご心配をおかけしましたが辛抱強くご指導頂き，筆舌に尽くしがたい御恩を賜わりました。心から厚く御礼申し上げます。

学位論文作成にあたり，北海道大学大学院工学研究院 環境フィールド工学部門 石川達也教授，環境創生工学部門 高橋正宏教授，環境循環システム部門 原田周作准教授には，ご指導を賜り心から厚く御礼申し上げます。

地圏物質移動学研究室に在籍し，共同研究させていただいた有馬孝彦氏，Carlito Baltazar Tabelin 氏には，ここに記して謝意を表します。また，田本修一氏には，研究テーマに関して多くの議論をさせて頂き謝意を表します。

京都大学 嘉門雅史名誉教授，京都大学大学院 勝見武教授，乾徹准教授には，本研究に関連したご指導を頂き心から厚く御礼申し上げます。

本研究のテーマである吸着層工法の適用性を検討するにあたり，各現場でご指導頂いた国土交通省北海道開発局の皆様，独立行政法人 鉄道建設・運輸施設整備支援機構の皆様に御礼申し上げます。

所属会社の業務と並行して本研究を行うにあたり，支援頂いたパシフィックコンサルタンツ株式会社北海道支社 依田直樹氏，山本隆広氏，鬼頭伸治氏，直原俊介氏，牛塚太基氏，巽隆有氏，織田嶋光喜氏，十川尚廣氏に感謝いたします。

京都大学 足立紀尚名誉教授，大西有三名誉教授，京都大学大学院 木村亮教授には，激励を頂き誠にありがとうございました。最後に妻・尚美に感謝し，結びとさせていただきます。

２０１５年１月

龍原　毅