



Title	泥質岩掘削ずりから溶出するヒ素およびセレンの化学形態を考慮した溶出・吸着特性と試験環境の影響に関する研究 [全文の要約]
Author(s)	有馬, 孝彦
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14245号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/82926
Type	doctoral thesis
File Information	Takahiko_Arima_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 有馬 孝彦

学 位 論 文 題 名

Study on leaching and adsorption behavior of arsenic and selenium from excavated mudstones by considering their chemical species and effect of experiment environment

（泥質岩掘削ずりから溶出するヒ素およびセレンの溶出・吸着形態と試験環境の影響に関する研究）

1. 序論

トンネルや道路建設にともなう掘削ずりには、地質条件によってヒ素等の自然由来による重金属等が含まれることがあり、周辺の土壌や地下水への汚染拡散が懸念される場合には、適切な対策が必要となる。日本国内では、北海道新幹線、リニア中央新幹線に関連するトンネル工事が実施されており、今後、大量の掘削ずりが生じることが予想されるが、自然由来による重金属等を含む掘削ずりへの対応は事業推進における課題のひとつと認識されている。

自然由来による重金属等を含む掘削ずりへの合理的な対策の一例として、吸着層工法に関する研究が進められている（Fig.1）。本工法は、重金属等への吸着性能を有する天然材料や人工材料を掘削ずり層の下部に敷設し、掘削ずりから溶出する重金属等を吸着し、周辺環境への拡散を低減するものである。本工法は、建設現場周辺で天然材料等を調達できる場合には、遮水シート等を用いた工法と比較すると、比較的安価に施工できるため、コスト削減の観点から有効な対策となる可能性がある。

これまでの研究により、吸着層工法は、掘削ずり層から発生する浸出水の pH や対象とする有害物質の存在形態（陽イオンあるいは陰イオン）により、吸着能力に大きな影響が生じることが確認されている。吸着層工法の適用性を高めるためには、掘削ずりから溶出する有害物質の存在形態を把握すること、および存在形態毎の吸着特性を評価することが重要となる。

地盤環境中で複数の存在形態を有する代表的な有害物質としてヒ素（As）、セレン（Se）が挙げられる。As および Se の浸出水中における代表的な存在形態はそれぞれ亜ヒ酸（As(III)）・ヒ酸（As(V)）、亜セレン酸(Se(IV))・セレン酸(Se(VI))となっており、存在形態により毒性や土壌等への吸着特性は異なることが明らかとなっている。そのため、As、Se について実現象の中で化学形態別の溶出挙動を評価することが重要であり、これにより従来に比べさらに高度な溶出低減対策が可能になると考えられる。

掘削ずりからの重金属等の溶出や、吸着層工法等を適用した場合の溶出低減効果について、これまでの研究では室内カラム試験を実施し、恒温状態・一定頻度で模

擬降雨を滴下することで、掘削ずりから溶出する重金属等の溶出傾向や低減効果を評価してきた。また、実際の盛土場における掘削ずりからの重金属等の溶出挙動を評価するために、現場スケールの盛土実験も行われてきた。一方で、実際の掘削ずりの盛土場においては、外気温や降雨頻度等も重要な影響要因と考えられるが、外気温や降雨頻度が重金属等の溶出にどのような影響を及ぼすかは十分な評価事例がないことから、室内・屋外といった試験場の相違により、重金属等の溶出に与える影響を評価することは重要である。

本研究では、上記の背景を受け、As と Se の地盤中での溶出挙動の把握や吸着層工法等の適用性や確実性を高めるために、泥質岩掘削ずりを対象に、As と Se の化学形態毎の溶出挙動を明らかにすること、天然材料を下部吸着層または不溶化材として使用した場合の吸着挙動を明らかにすること、室内カラム試験および屋外カラム試験を実施し、試験環境の相違が重金属等の溶出に与える影響を評価し、合理的な掘削ずりの処分のための対策を構築することを目的とした。

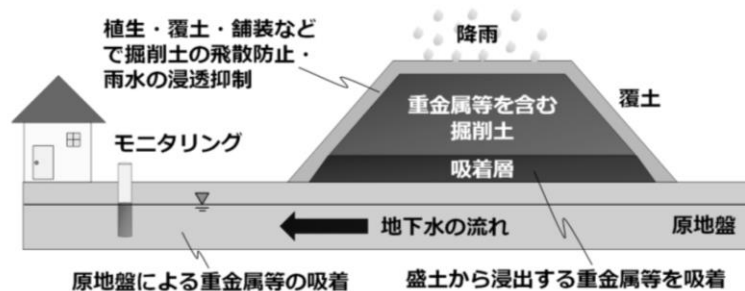


Fig. 1 Conceptual schematic of adsorption layer system

2. 化学形態を考慮した溶出挙動の評価

本章では、白亜系蝦夷層群を貫通するトンネルの掘削現場から採取した泥質岩掘削ずり 4 試料を対象に、走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) により岩石中の As や Se の胚胎状況を明らかにするとともに、室内カラム試験を実施し、As や Se の溶出形態の相違を価数毎に評価した。

本研究で使用した岩石試料は、北海道のトンネル建設現場から採取された 4 種類の泥質岩試料 (T-1, T-2, T-3, T-4) とした。トンネル現場の基盤地質は、白亜紀下部蝦夷層群、中部蝦夷層群、上部蝦夷層群が分布する。T-1, T-2, T-4 は上部蝦夷層群西知良志内層の暗灰色の泥質岩層より採取した。T-3 は中部蝦夷層群佐久川層の暗灰色の泥質岩より採取した。佐久川層と下位の西知良志内層の岩相は非常に類似している。これらの岩石試料からは、土壌溶出量試験において、土壌溶出量基準値を超過する As, Se が溶出することが確認されている。

ATR- FTIR を併用した光学顕微鏡 (light microscopy) および SEM-EDX による観察結果から、可溶性相は、岩石の続成作用の過程で形成された蒸発岩の混合物であることが示唆された。T-4 については、Ca, Na, K, S, C, O 等により構成される個別粒子が確認された (Fig. 2)。個別粒子は、微細な粒状のケイ酸塩鉱物やスラ

イム状で表面にコーティングされた大きな鉱物粒子とともに集塊岩になる。これらの元素マップから、As や Se が含有されることが示されており、可溶性相に相当量の As や Se が分布していることを報告した既往報告の結果とも一致している。

T-1～T-4 試料に対して、カラム溶出試験を実施した。カラム試験には粒径 2-20 mm に分級したものを、その他の分析には 74 μm 以下に粉砕したものをを用いた。各ケースの条件を Table1 に示す。内径 5.2 cm の塩ビ製カラムを用いたカラム試験では、自然降雨を模擬するため、試料の上面全体に水滴が一様に滴下するように多数の小孔を空けた器具（降雨シミュレーター）をカラム上部に設置し、そこから蒸留水 50 mL を週 1 回滴下した。滴下した蒸留水は 1～2 時間後には、大気環境下でカラム試験器下部に設置したポリ容器に浸出水として回収され、1 日後にはほとんどの浸出水が回収されるが、その後も若干の浸出水が発生するため、2～3 日後に浸出水を回収した。その浸出水に対して、回収直後に、As や Se の存在形態に影響を与える pH，酸化還元電位(ORP)，また岩石から溶出した電解質成分を把握するために電気伝導率(EC)を測定後、0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ過した。得られたろ液は冷蔵庫に保管し、ろ過から概ね 1 ヶ月以内に As, Se の他、主要溶存イオンを分析した。試験期間は、T-1, T-3, T-4 は 26 週間、T-2 は 20 週間実施した。

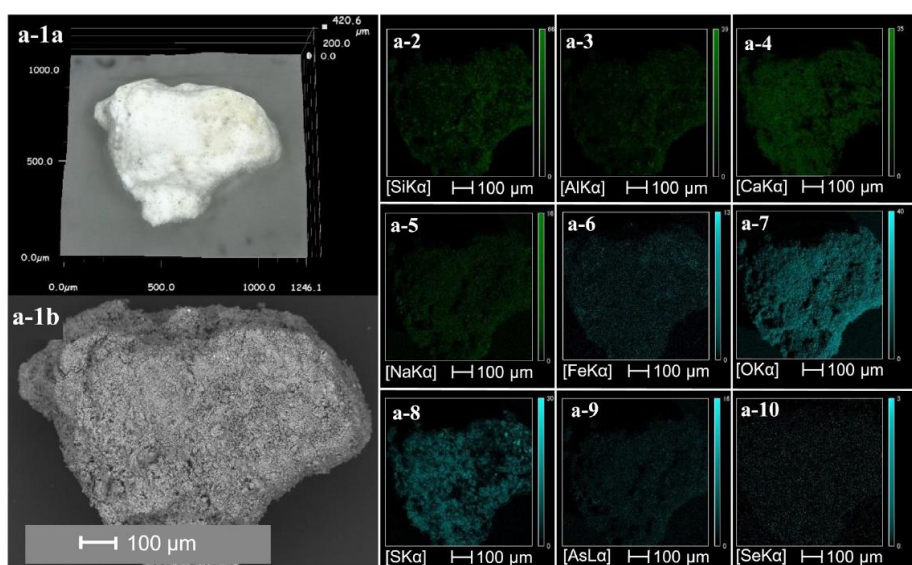


Fig. 2 Light (a-1a) and SEM (a-1b) photomicrographs of a representative agglomerated salt-alumino-silicate particle from T-4 and the corresponding elemental maps of Si (a-2), Al (a-3), Ca (a-4), Na (a-5), Fe (a-6), O (a-7), S (a-8), As (a-9) and Se (a-10)

Table 1 List of column experiment cases

Cases	T-1	T-2	T-3	T-4
The thickness of rock sample (cm)	20	20	20	20
Rock mass (g)	620	593	620	663
Bulk density of rock layer (g/cm^3)	1.46	1.40	1.46	1.56

カラム試験による浸出水中の As 濃度変化を Fig. 3 に示す。図中の横軸は浸出水の回収時期，第 1 縦軸は As(total)，As(III)，As(V) それぞれの浸出水中の濃度，第 2 縦軸は浸出水の回収水量（mass of collected leachate (MCL)）をそれぞれ示す。浸出水中の As の化学形態について，T-1，T-3，T-4 では，As(V) が主要形態であり，低濃度ながら As(III) も存在していることが確認された。一方 T-2 では，As(total) の浸出濃度が 10 $\mu\text{g/L}$ 以下と比較的低濃度となり，他の試料と比較して易溶出性の As が少なかった。なお，主要な化学形態は As(III) となっていることが確認された。これらの結果は，Eh-pH ダイアグラムにより As(V) が主に存在する可能性が示唆される予測結果とも一致することが確認された。

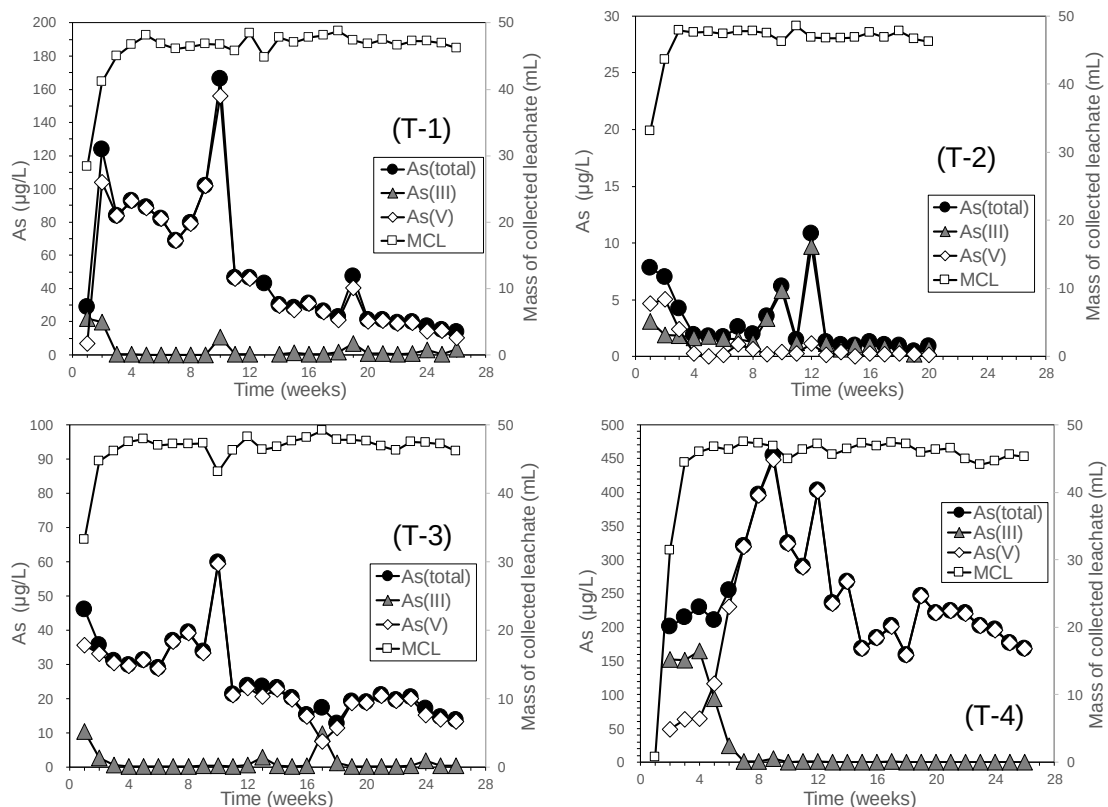


Fig. 3 Changes in As concentrations

3. 価数を考慮した吸着挙動の評価

本章では，前章と同様の 4 種類の泥質岩掘削ずりを対象に，対策工として，トンネル掘削現場近傍で採取された河床堆積物(以下 RS)を用いた下部吸着層または不溶化材を適用した場合の効果を検討した。検討方法として，カラム溶出試験を実施し，As および Se の化学形態毎の吸着挙動や吸着に影響を及ぼす要因を明らかにすることで，合理的な掘削ずり対策に資することを目的とした。

カラム溶出試験において，下部吸着層または不溶化材として使用する RS は，採取後，風乾し，2 mm 以下に分級したものを試験に供した。RS については，石英，曹長石等のケイ酸塩鉱物が主体である。As の全含有量は 11.2 mg/kg であり，T-1，

T-2, T-3 より全含有量が高くなっている。一方, Se の全含有量は定量下限値以下となっている。

試験では, T-1~T-4 をそれぞれ 20 cm の厚さで充填したずり層のみのケースと, T-1, T-2, T-3 を 20 cm 敷設した下部に RS を 4 cm 敷設した吸着層を模擬したケースを設定した。さらに, T-4 については, T-4 の重量比 30% となるように RS を混合した試料を高さ 20 cm 充填したケースとして設定した。そのため, T-4 と RS を混合したケースの掘削ずり試料は, T-4 のみのケースと比較して掘削ずり試料の重量が約 33% 少なくなっている。試験方法は前章と同様となっており、各ケースの条件を Table 2 に示す。

Table 2 List of column experiment case

Cases	T-1	T-1 + RS	T-2	T-2 + RS	T-3	T-3 + RS	T-4	T-4 mixed with RS
The thickness of rock sample (cm)	20	20	20	20	20	20	20	0
Rock mass (g)	620	620	593	593	620	620	663	447
Bulk density of rock layer (g/cm ³)	1.46	1.46	1.40	1.40	1.46	1.46	1.56	—
The thickness of RS (cm)	0	4	0	4	0	4	0	0
RS mass (g)	—	103	—	103	—	103	—	191
Bulk density of RS (g/cm ³)	—	1.21	—	1.21	—	1.21	—	—
The thickness of mixed layer (cm)	0	0	0	0	0	0	0	20
Mixed sample mass (g)	—	—	—	—	—	—	—	638
Bulk density of mixed layer (g/cm ³)	—	—	—	—	—	—	—	1.50

カラム試験による浸出水中の As 濃度変化を Fig. 4 に示す。図中の横軸は浸出水の回収時期, 第 1 縦軸は As(total), As(III), As(V)それぞれの浸出水中の濃度, 第 2 縦軸は浸出水の回収水量 (mass of collected leachate (*MCL*)) をそれぞれ示す。

RS の吸着層により, T-1, T-3 では As(total)に対して最大浸出濃度の低減および長期的な浸出濃度の低減が確認され, 最大浸出濃度はずり層のみの場合と同様に 10 週目付近でそれぞれ 40, 24 $\mu\text{g/L}$ となった。一方 T-2 では, ずり層のみの場合の浸出濃度が比較的低濃度であったため, 全体的な浸出濃度の低減傾向はあまり確認されず, 最大浸出濃度は 12 $\mu\text{g/L}$ となった。また, その際の As の化学形態については, いずれのケースも As(V)が主要形態であることが確認された。T-2 については RS の方が As 含有量は高いため, 吸着層により As(III)の浸出濃度の低減は確認されたものの, pH 変化により低濃度ながら RS から溶出したと想定される As(V)の影響により, As(V)の浸出濃度が増加したと推察される。

RS を混合した T-4 では, As(total)の浸出濃度低減が確認され, 最大浸出濃度は 9 週目に 53 $\mu\text{g/L}$ となった。その際の As の化学形態は, ずり層のみの場合と同様に As(V)が主要形態となった。

以上の結果から、RS の吸着層あるいは混合によって、化学形態にかかわらず全体的な As の浸出濃度の低減が認められたことから、RS による下部吸着層または不溶化効果は As(V)および As(III)に有効であることが確認された。

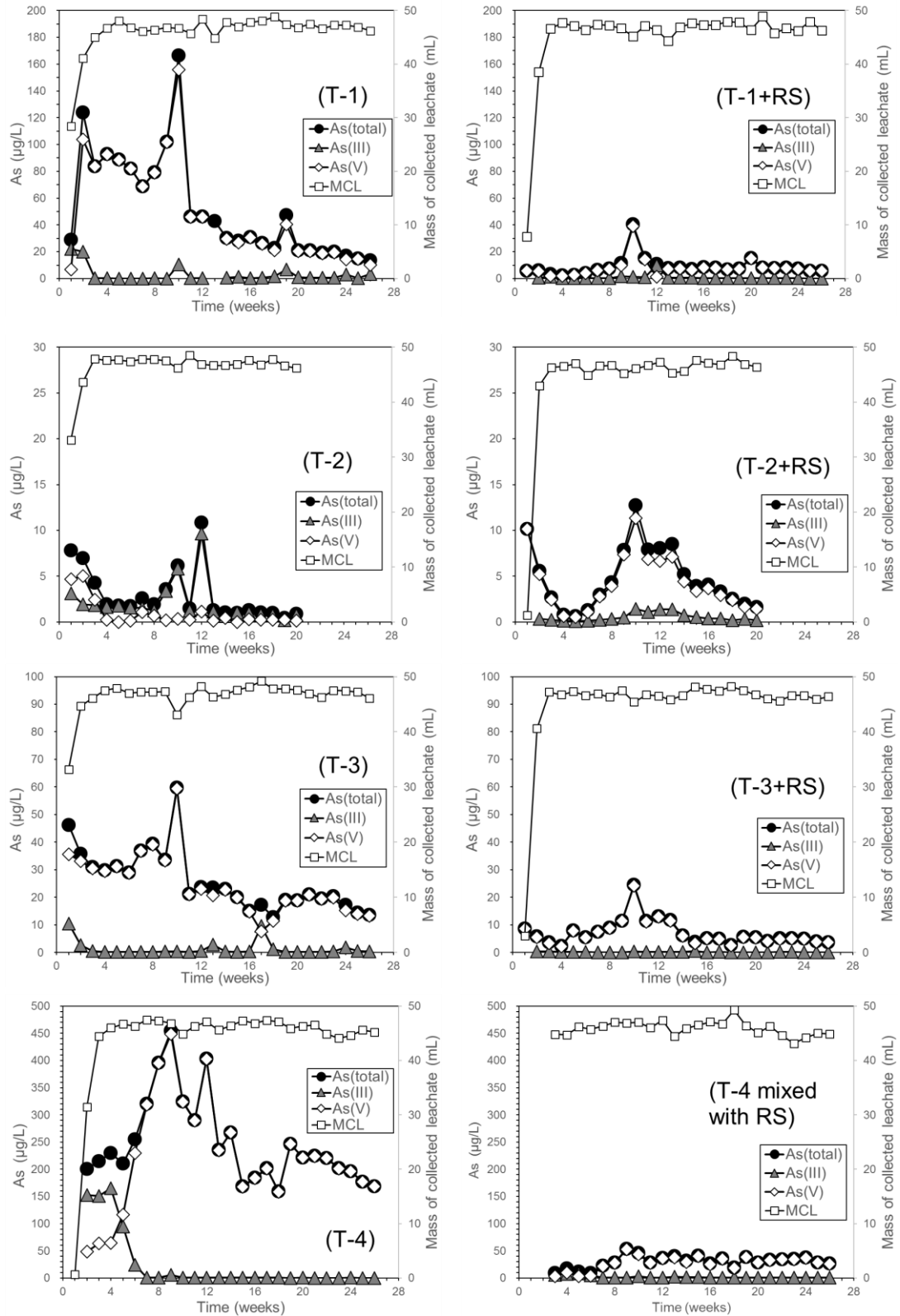


Fig. 4 Changes in As concentration

カラム試験終了後に実施したバッチ溶出試験による As の濃度分布を Fig. 5 に示す。試験の結果、As については、T-1、T-2、T-3 において、RS の有無に関わらず、ずり層中（最上層から-2.5、-7.5、-12.5、-17.5 cm）中の As の顕著な濃度差は認められないが、吸着層は 10 µg/L 程を示し、ずり層よりも比較的高い溶出濃度を示し、主要形態は As(V)であった。T-4 は、RS を混合した混合層の方がずり層よりも低濃度の As 濃度を示し、その主要形態は他のケースと同様に As(V)となった。

以上の結果、As について、ずり層よりも吸着層の溶出濃度が高かったことから、吸着層に吸着された As の一部が再溶出したものと評価される。RS を混合した場合、As については混合層の方が、溶出濃度が低かったことから、RS の混合により As が不溶化または吸着固定されたものと評価される。なお、RS より再溶出した As の主要形態は As(V)となっており、カラム内で移行する As の主要形態も As(V)と推察される。

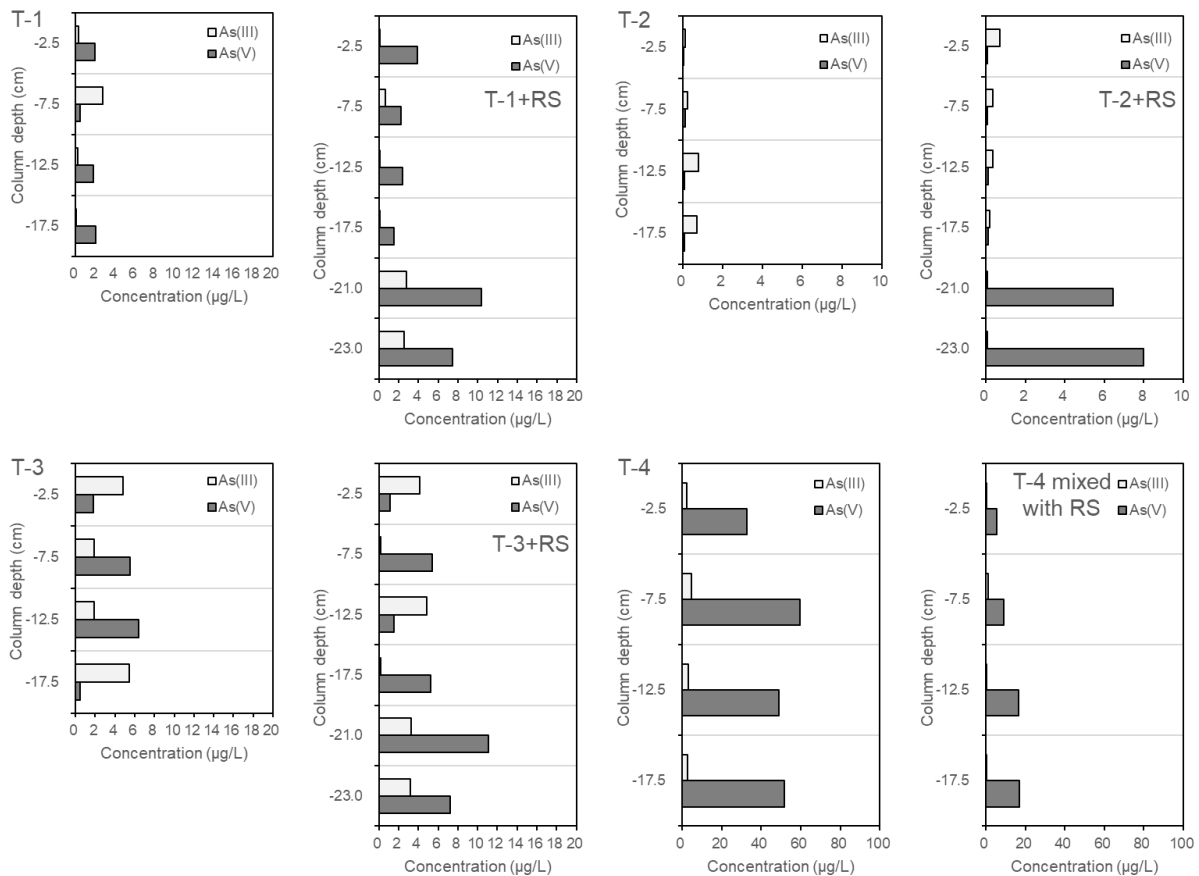


Fig. 5 Spatial distribution of As(III) and As(V) with depth after the column experiments

4. 試験環境による影響の評価

本章では、大きさの異なるカラム試験器を用いたカラム溶出試験を屋外（掘削ずり発生箇所近傍）および室内（実験室）で実施し、カラム試験器の結果を比較し、試験環境の影響を評価した。本章では、前章に続き、白亜系蝦夷層群に属するトンネルの掘削現場から採取した泥質岩掘削ずり 4 試料を対象に現地および室内のカラム溶

出試験を行った。当該掘削ずりからは、As の他、高濃度の Se が溶出することから、溶出水中の As, Se の濃度および浸出水の性状を分析することで、室内カラム試験の結果を有効活用するための評価手法等を検討することとした。

T-1~T-4 試料に対して、屋外・室内でカラム試験を実施した。試験に用いたカラム試験器は、屋外は内径 10.4 cm、室内は内径 5.2 cm の塩ビ製である。室内カラムの試験方法は前章と同じである。屋外カラム試験はトンネル建設現場近傍に設置した。試験では、T-1~T-4 をそれぞれ 20 cm の厚さで充填した掘削ずり層のみのケースと、T-1, T-2, T-3 を 20 cm 敷設した下部に RS を 4 cm 敷設した吸着層を模擬したケースを設定した。さらに、T-4 については、T-4 の重量比 30%となるように RS を混合した試料を、屋外カラムでは高さ 26cm、室内カラムでは高さ 20 cm に充填したケースとして設定した。屋外カラムではおおよそ月に 1 回、室内カラムでは滴下後 2~3 日後、カラム試験器下部に設置したポリ容器内に浸出水を回収し、その浸出水に対して、水温、pH、EC、ORP を測定し、0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ過した。得られたろ液を用いて、As, Se の他、主要成分を分析した。試験期間は、屋外カラム試験は約 30 週間、室内カラム試験は 20~26 週間とした。

Fig. 6 に室内カラムおよび屋外カラム試験による As の浸出濃度変化を示す。なお、図中の横軸はカラムの間隙容積 (PV) で規格化した。

T-1 では室内カラムの場合、浸出初期に 0.12 mg/L 程度の高濃度を示し、その後低減し、PV=2.5 で最大浸出濃度 0.17 mg/L を示し、その後緩やかに低減した。屋外カラムの場合、浸出初期に最大浸出濃度 0.070 mg/L を示し、その後緩やかに低減した。T-2 では、室内カラムの場合、浸出濃度 0.010 mg/L 前後を示し、PV=2.7 で最大浸出濃度を示し、その後低減した。屋外カラムの場合、浸出水中のヒ素濃度は定量下限値未満を示した。T-3 では室内カラムの場合、浸出初期は 0.030~0.040 mg/L となり、PV=2.3 で最大浸出濃度 0.060 mg/L を示し、その後緩やかに低減した。屋外カラムの場合、浸出初期に最大浸出濃度 0.17 mg/L を示し、その後緩やかに低減した。T-4 では、室内カラムの場合、浸出初期から徐々に浸出濃度が増加し、PV=2.0 で最大浸出濃度 0.58 mg/L を示し、その後緩やかに低減した。屋外カラムの場合、PV=1.0 で最大浸出濃度 0.60 mg/L を示し、その後緩やかに低減した。

以上の結果、As の浸出濃度の変化について、室内カラムの方が屋外カラムに比べ、最大浸出濃度の出現時期の遅延が確認されたが、屋外カラムでは浸出初期に高温・高頻度の降雨等によりカラム内の酸化反応が促進され、最大浸出濃度が確認された。RS の下部吸着層または不溶化効果については、As の浸出濃度が低い T-2 を除き、いずれのケースも明瞭な浸出濃度低減効果が確認された。そのため、室内カラムは実際の盛土環境を模擬する上で、岩石試料のみの場合では、屋外カラムの方が試料の酸化等が促進され浸出濃度が増加することから室内カラム試験結果の解釈に注意が必要となるが、吸着性能等を評価する上では有効な手法と評価された。

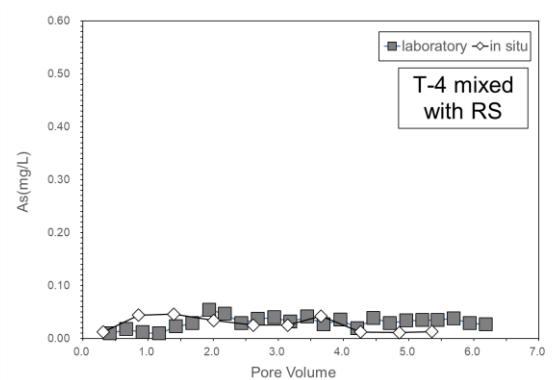
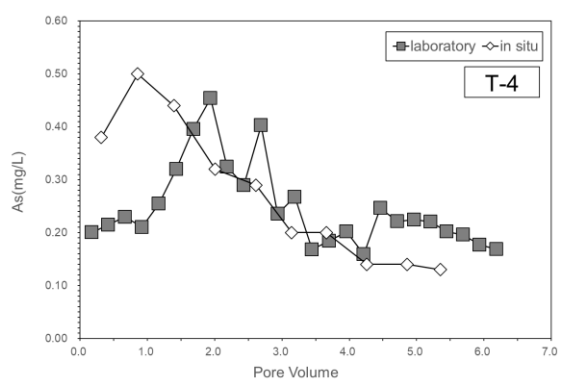
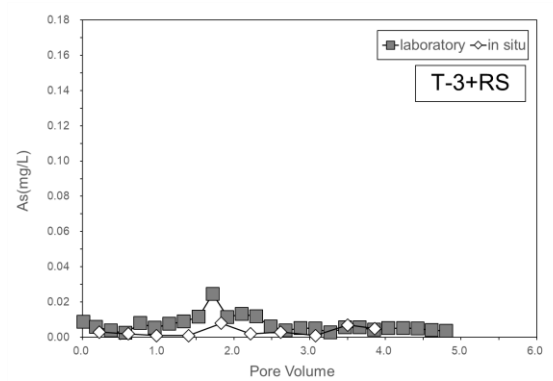
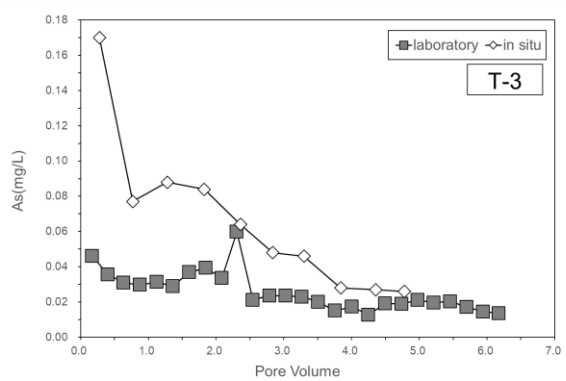
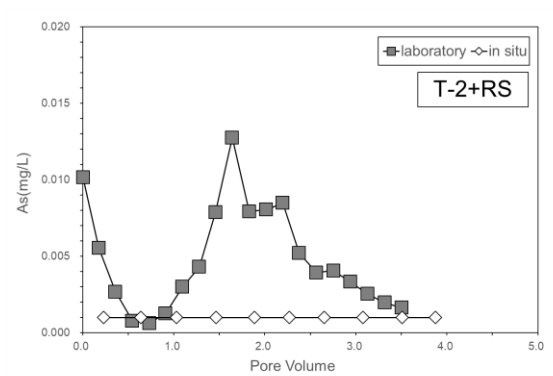
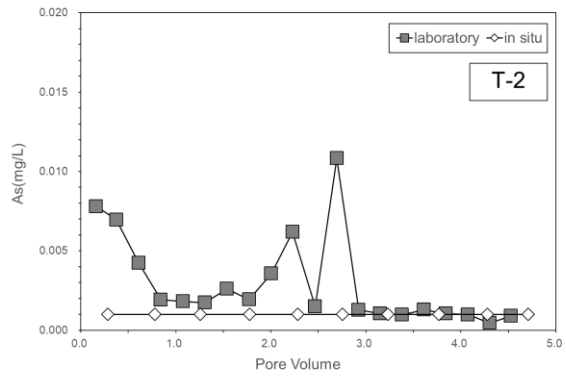
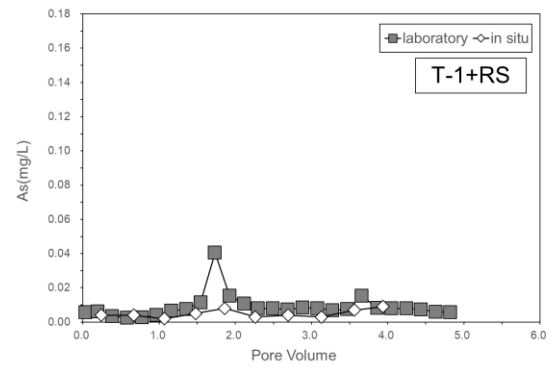
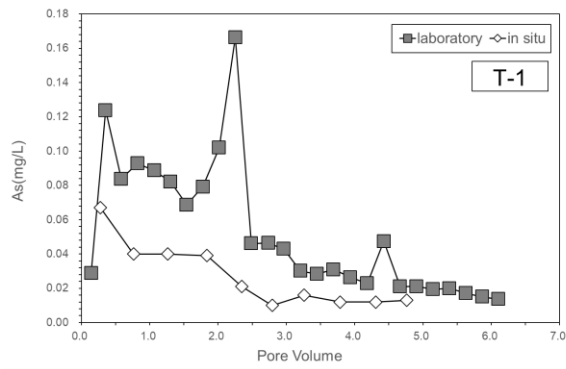


Fig. 6 Changes in As concentration

5. 結論

泥質岩掘削ずりから溶出するAsとSeの溶出形態については、バッチ溶出試験やEh-pHダイアグラムにより評価できるが、盛土環境を模擬する場合はカラム試験が有効であることが確認された。また、天然材料となる浚渫土の吸着層または不溶化処理によるAsおよびSeの低減効果については、バッチ吸着試験ではAs(V)およびSe(IV)の吸着効果を確認したが、Seについては実際の盛土環境におけるpHやEhのわずかな変化により化学形態が変化するため、カラム試験によりその吸着効果を評価することが重要であることが明らかになった。試験環境の影響については、自然降雨の成分により、pHやECに若干の変化を与えるが、AsやSeの溶出挙動には降雨頻度、気温等の気象条件が影響を及ぼすことが確認された。一方、室内カラム試験におけるAsやSeの溶出・吸着傾向についてはある程度、屋外カラム試験との再現性が確認された。本研究によって、実際の盛土環境における掘削ずりからの重金属等の溶出・移行を評価したり、対策を構築する際には、カラム試験等の試験により化学形態を考慮することが重要であると示唆された。

本研究の成果を踏まえ、泥質岩掘削ずりの対策検討の際には、Fig. 7のように盛土の覆土が有効となる。覆土の目的は、自然由来重金属等含有岩石・土壌の飛散防止に加え、温度、水分量の極端な変化を低減することが期待される。覆土により盛土内の温度や水分量を概ね均一にすることで、室内カラム試験によるAsやSeの浸出・吸着の評価結果が適用可能となる。また、AsやSeの浸出の観点から、Asについては覆土により表層部の酸化を防止し、硫化鉱物の溶解を抑制し、またSeは覆土により盛土内への降雨浸透量を低減することで、溶解性相と反応を抑制することで、AsおよびSeの浸出量低減が期待される。

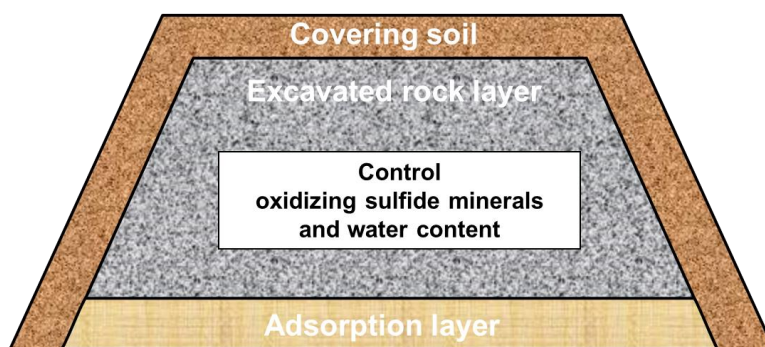


Fig. 7 Conceptual schematic of embankment with covering soil and adsorption layer

以上