

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360202

研究課題名(和文) 岩盤掘削ずりに対する溶出試験および不溶化・吸着試験の標準化

研究課題名(英文) Standardization of leaching, immobilization, and adsorption experiments for excavated rock samples

研究代表者

五十嵐 敏文 (Igarashi, Toshifumi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90301944

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,300,000円、(間接経費) 3,090,000円

研究成果の概要(和文)： 自然由来の重金属類を含有する泥質岩からのヒ素、セレン、ホウ素の溶出は、易溶解性の塩類として存在する比較的早期に溶出する成分と黄鉄鉱の酸化反応にともない遅く溶出する成分の2つの成分が関与した。この2成分の存在を考慮することによって試験結果をうまく説明できた。溶出した重金属類を人工吸着材や天然吸着材を使用して吸着試験を実施した結果、溶液のpHの変化がなければ、天然吸着材も有効に作用することを示した。

研究成果の概要(英文)： Batch and column leaching experiments using mudstone samples were conducted to understand the leaching processes and mechanisms of arsenic, selenium, and boron. The results showed that two leaching mechanisms, consisting of a rapid leaching related to easily leachable fraction and a slower leaching related to pyrite oxidation, controlled the phenomena. The results of both batch and column leaching experiments can be explained by the two fractions.

Batch and column adsorption experiments for the leached arsenic, selenium, and boron were carried out to elucidate the adsorption processes. The results showed that the leached arsenic, selenium, and boron were adsorbed by not only artificial adsorbents but also natural adsorbents like volcanic ashes when the pH did not change dramatically.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・地盤工学

キーワード：環境技術 地盤工学 土壌圏現象 地下水 固液相反応 溶出 不溶化 吸着

1. 研究開始当初の背景

国内では、2003年に「土壤汚染対策法」(以下土対法と称する)が施行されて以来、土壤・地下水汚染への関心が高まり、土地取引においても留意されるようになってきた。土対法は、元々は人為由来の汚染に対する浄化を促す法律であり、自然由来の汚染は対象としていない。しかし、改正土対法が2010年4月に施行され、人為由来、自然由来にかかわらず、汚染土壤の搬出に際しては、人の健康へのリスクが同様に生ずることから、自然由来の重金属類汚染土も法律の対象に組み込まれることになった。一方、トンネルの掘削等によって大量の建設残土が発生するが、熱水変質や鉱化変質が広く分布する地域においては重金属類が濃集しているため、建設残土中に重金属類が高濃度で含有することになる。しかし、このような岩盤掘削ずり(岩ずり)を中心とする建設残土に対する溶出試験法は確立されておらず、土対法に準拠した試験法が慣例的に適用されている。しかし、このような方法では、実際の岩ずり土捨て場から溶出する重金属類による環境リスクは過剰に安全側に評価されることになる。したがって、自然由来重金属類を含有する岩ずりの処理に対する環境リスクを適切に評価する試験法の確立が求められている。また、自然由来あるいは人為由来にかかわらず重金属類汚染土に対するこれまでの対策は、二重シートやベントナイトなどの粘土で汚染土を覆い、周辺への拡散防止を図る遮水工が主であった。しかし、近年、汚染土からの重金属類の溶出を抑制するために、特殊な薬剤を添加する不溶化工法、汚染土から溶出する重金属類を捕捉するために汚染土下部に吸着層を設ける吸着層工法も採用されるようになってきた。しかし、それらの工法に対する性能評価や設計にかかわる不溶化試験や吸着試験に関する標準的な方法はなく、これまで各現場で個別の対策がなされてきた。したがって、このような工法に関する試験法の標準化が求められている。

日本国内では、水道網の整備によって自然由来重金属類の地下水・土壤汚染による健康影響はあまり認められていないが、国外では、バングラデシュ、西ベンガル等の地域で自然由来の地下水や土壤のヒ素などの重金属類の汚染による人体への影響が発現しており、そのような汚染が世界のほかの多くの地域で認められるようになってきている。以上のことから、濃度は極端に高くはないが、大量に発生する岩ずりを含む自然由来汚染土に対するリスクを評価するための試験法を確立するとともに、その対策を構築することは早急に検討する必要がある。

2. 研究の目的

(1) 種々の岩石を対象とした実験室内におけるバッチおよびカラム溶出試験を実施し、現場のカラム試験あるいは模擬土捨て場の溶

出濃度と比較することによって、室内溶出試験法の標準化を図る。

(2) 実際の岩ずりからの溶出水を用いて種々の不溶化材、吸着材の特性を明らかにし、不溶化工法や吸着層工法の性能評価や設計にかかわる標準的な試験法を構築する。

3. 研究の方法

(1) 岩ずりからの重金属類の溶出特性を明らかにする試験法を構築するために、種々の試験法を用いて、さらに各種パラメータを変化させて試験を行った。主要な試験法として、バッチ溶出試験、連続バッチ溶出試験、室内カラム試験、原位置カラム試験を実施した。バッチ試験では、固液比、固液接触時間、攪拌強度を変化させ、カラム試験では、充填厚、ずりの粒度分布などの試験条件を変化させた。

(2) 岩ずりから溶出した重金属類を不溶化、吸着させる標準試験法を構築するために、岩ずりと不溶化材・吸着材を混合したバッチ試験、岩ずり底部に種々の条件で吸着材を充填した吸着層模擬カラム試験を実施した。

なお、今回対象とした岩ずりはヒ素、ホウ素、セレンを溶出する泥岩とした。

4. 研究成果

(1) 泥岩に対する連続バッチ溶出試験によって、ヒ素、ホウ素、セレンの溶出は、石膏などの析出物が生成されなければ、初回の溶出で最も高い濃度が認められ、溶出回数とともに、その濃度が徐々に減少することが明らかになった。このことは、重金属類の溶出成分としては比較的溶出速度が速く、溶出濃度が高い成分と溶出速度が遅く、溶出濃度が低い成分とに区分できることが明らかになった(図1,2)。とくに、セレンは前者の易溶出性成分の割合が多いが、ヒ素は後者の難溶出性成分も相当量存在することがわかった。これは、固相中の重金属類の存在形態の相違に依存していると推定された。すなわち、セレンは泥岩形成時の間隙水中に封入されているため易溶出成分が多く、ヒ素は酸化生成物中に吸着されている易溶出性成分と黄鉄鉱中に組み込まれている難溶出性成分とに区分されるため二成分の溶出特性が認められたと考えられる。なお、ホウ素はヒ素とセレンの間の溶出特性を示した。一方、バッチ溶出試験では、溶出挙動の評価というよりも最大溶出可能量を評価するために適した方法であり、溶出時間1-2日間、固液比1:10程度、回転速度200rpm程度で簡易的に最大溶出可能量が評価できたが、それはイオン交換態の成分量よりも小さくなった。

溶出する重金属類の化学形態としては、ヒ素は五価が主要な形態となり、セレンは四価と六価とが混在した。この結果は、pe-pH図からも推定される形態と一致した。

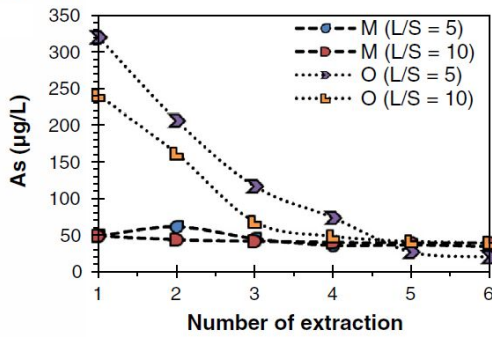


図1 泥岩に対するヒ素連続溶出試験結果 (M, Oは泥岩の種類, L/Sは液固比)

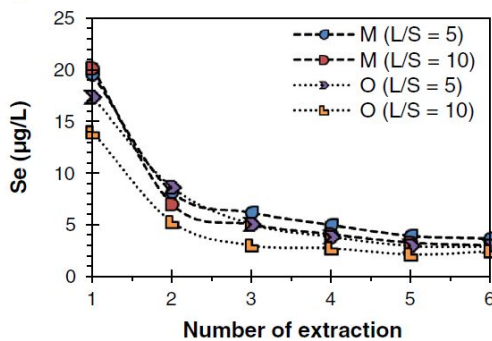


図2 泥岩に対するセレン連続溶出試験結果 (M, Oは泥岩の種類, L/Sは液固比)

(2) 泥岩に対するカラム溶出試験を室内と原位置の両方で実施した。その結果、どちらの試験でも、連続バッチ試験と同様に、比較的溶出速度が速く、溶出濃度が高い成分と溶出速度が遅く、溶出濃度が低い成分とに区分できることが明らかになった。とくに、セレンは前者の易溶出性成分が多いが、ヒ素は後者の難溶出性成分も相当量存在することがわかった。また、カラム中の間隙容積で規格化した浸出水量を考慮すると、室内カラムも原位置カラムも、同様な溶出挙動を示した。このことは、降雨の頻度や強度、気温などの気象条件が異なっても、重金属類の溶出挙動は変化しないことを示唆する。すなわち、室内カラムによっても原位置の挙動を評価できることを示す。

(3) 岩ずりから溶出する重金属類の吸着・不溶化対策のための試験法として、不溶化対策に対しては岩ずりと不溶化材とを混合した系でのバッチ溶出試験を実施し、吸着対策としては標準溶液あるいは岩ずり溶出水と吸着材とを混合させ、吸着前後の濃度差を確認するバッチ試験および岩ずり充填カラムの底部に吸着層を設けるカラム試験を実施した。その結果、岩ずりと不溶化材とを混合した系でのバッチ溶出試験によって、岩ずりから溶出する重金属類の種類に対する有効な不溶化材を選択できること、その不溶化材は重金属類の化学形態および pH によって決定される表面電位に関連することを明らかにした。しかし、不溶化材の性能は、カラム底部に使用する吸着材のほうがより有効に作

用することもわかった(図3)。これは、平衡濃度がより高いほうが吸着量も多くなる吸着等温線の形状を考慮すると説明できる。すなわち、岩ずりから溶出する重金属類の対策としては、不溶化工法よりも吸着層工法がより有効であるといえる。なお、バッチ吸着試験で得られた分配係数は、カラム試験における破過曲線から得られた分配係数とおおむね一致し、吸着材の性能を比較・評価する上で、バッチ吸着試験は有効であることがわかった。

不溶化材、吸着材には、鉄系、マグネシウム系、カルシウム系などの人工材料のほか、火山灰土のような天然材料もある。種々の材料を岩ずり溶出水に適用したところ、人工材料の性能のほうが、天然材料のそれよりも優れているが、天然材料でもある程度性能を有すること、また安価であることから、大量に発生する岩ずりに対しては天然材料を使用することが合理的であると判断された。

なお、模擬土捨て場試験に関しては、浸透流の制御の困難さもあり、今回は原位置カラム試験で代用した。

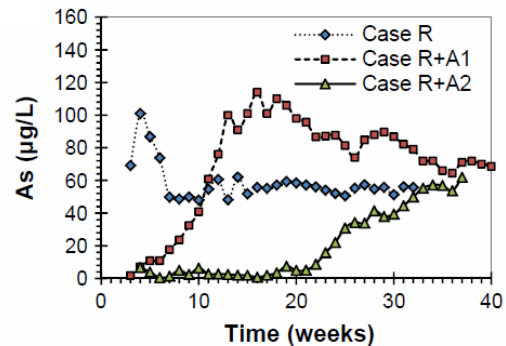


図3 火山灰を吸着層として用いたカラム試験におけるヒ素溶出抑制結果例 (Case Rは岩ずりのみのカラム, Case R+A1は吸着層厚が1 cm, Case R+A2は吸着層厚が2 cm)

以上の結果から、岩ずりからの重金属類の総溶出量はバッチ、カラムどちらの試験法からも評価できるが、その溶出速度に関してはカラム試験での評価法がより有効であると推定される。また、天然材料は、対象とする元素にもよるが、比較的良好な吸着性能を示し、吸着層として有効な材料のひとつであると考えられる。不溶化工法と吸着層工法とを比較すると、岩ずり層底部に敷設する吸着層工法における吸着量が多くなることから、不溶化工法よりも合理的であり、降雨条件にもその性能はあまり影響を与えないことから、室内カラム試験で関連パラメータを取得することが適当であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 14 件)

C. B. Tabelin, A. Hashimoto, T. Igarashi, T. Yoneda, Leaching of boron, arsenic and selenium from sedimentary rocks: II. pH dependence, speciation and mechanisms of release, *Science of the Total Environment*, 査読有, Vol.473-474, pp.244-253, 2014.
doi 10.1016/j.scitotenv.2013.12.029

C. B. Tabelin, A. Hashimoto, T. Igarashi, T. Yoneda, Leaching of boron, arsenic and selenium from sedimentary rocks: I. Effects of contact time, mixing speed and liquid-to-solid ratio, *Science of the Total Environment*, 査読有, Vol.472, pp.620-629, 2014.
doi 10.1016/j.scitotenv.2013.11.006

C. B. Tabelin, T. Igarashi, T. Arima, D. Sato, T. Tatsuhara, S. Tamoto, Characterization and evaluation of arsenic and boron adsorption onto natural geologic materials, and their application in the disposal of excavated altered rock, *Geoderma*, 査読有, Vol.213, pp.163-172, 2014.
doi 10.1016/j.geoderma.2013.07.037

O. R. Salinas Villafane, T. Igarashi, M. Kurosawa, T. Takase, Porewater chemistry under different layer systems on a sloping surface at a closed mine site, *Water, Air, & Soil Pollution*, 査読有, Vol.224, 1480(1-12), 2013.
doi 10.1007/s11270-013-1480-x

T. Igarashi, T. Ueda, H. Hokora, M. Jo, H. Kudo, Factors affecting the leaching of nitrogen species from diatomaceous mudstone, *ASEAN Engineering Journal*, 査読有, Part C, Vol.2, No.1, pp.133-139, 2013.
http://www.seed-net.org/download/C2_1_paper9.pdf

五十嵐敏文・上田貴宏・洞秀幸・城まゆみ・加藤欣也・三代雅崇・工藤元, カラム溶出試験による珪藻質泥岩掘削土(ズリ)由来の硝化生成物の溶出に関する影響因子の考察, *Journal of MMIJ*, 査読有, Vol.130, pp.60-64, 2013.

C. B. Tabelin, T. Igarashi, T. Yoneda, S. Tamamura, Utilization of natural and artificial adsorbents in the mitigation of arsenic leached from hydrothermally altered rock, *Engineering Geology*, 査読有, Vol.156, pp.58-67, 2013.
doi 10.1016/j.enggeo.2013.02.001

C. B. Tabelin, T. Igarashi, T. Yoneda, Mobilization and speciation of arsenic from hydrothermally altered rock containing calcite and pyrite under anoxic conditions, *Applied Geochemistry*, 査読有, Vol.27, pp.2300-2314, 2012.
doi 10.1016/j.apgeochem.2012.04.020

C. B. Tabelin, T. Igarashi, R. Takahashi, The roles of pyrite and calcite in the mobilization of arsenic and lead from hydrothermally altered rocks excavated in Hokkaido, Japan, *Journal of Geochemical Exploration*, 査読有, Vol.119, pp.17-31, 2012.
doi 10.1016/j.gexplo.2012.06.003

C. B. Tabelin, A. H. M. Basri, T. Igarashi, T. Yoneda, Removal of arsenic, boron and selenium from excavated rocks by consecutive washing. *Water, Air, & Soil Pollution*, 査読有, Vol. 223, No.7, pp.4153-4167, 2012.
doi 10.1007/s11270-012-1181-x

T. Tatsuhara, T. Arima, T. Igarashi, C. B. Tabelin, Combined neutralization-adsorption system for the disposal of hydrothermally altered excavated rock producing acidic leachate with hazardous elements, *Engineering Geology*, 査読有, Vol.139/140, pp.76-84, 2012.

O. R. Salinas Villafane, T. Igarashi, M. Kurosawa, T. Takase, Comparison of potentially toxic metals leaching from weathered rocks at a closed mine site between laboratory columns and field observation, *Applied Geochemistry*, 査読有, Vol.27, pp.2271-2279, 2012.
doi 10.1016/j.apgeochem.2012.08.013

O. R. Salinas Villafane, T. Igarashi, S. Harada, M. Kurosawa, T. Takase, Effect of different soil layers on porewater to remediate acidic surface environment at a closed mine site, *Environment Monitoring and Assessment*, 査読有, Vol.184, pp.7665-7675, 2012.
doi 10.1007/s10661-012-2526-z

C. B. Tabelin, T. Igarashi, R. Takahashi, Mobilization and speciation of arsenic from hydrothermally altered rock in laboratory column experiments under ambient conditions, *Applied Geochemistry*, 査読有, Vol.27, pp.326-342, 2012.
doi 10.1016/j.apgeochem.2011.10.007

〔学会発表〕(計 20 件)

M. Hirota, N. Yokobori, T. Igarashi, T. Yoneda, Mineralogy and leaching behavior of mineralized rocks excavated near tunnel construction sites, ASEAN++2013, 2013年11月12-13日, Centara Duangtawan Hotel, チェンマイ(タイ)

R. Sasaki, T. Igarashi, Chemical forms of arsenic and selenium leached from excavated mudstones, ASEAN++2013, 2013年11月11-13日, Centara Duangtawan Hotel, チェンマイ(タイ)

C. B. Tabelin, B. Ty, K.K. Mar, D.P.E. Putra, T. Igarashi, T. Yoneda, Arsenic

adsorption onto lignite under saturated flow conditions: Experiment and reactive transport modeling, ASEAN++2013, 2013年11月11-13日, Centara Duangtawan Hotel, チェンマイ(タイ)

S. Tamoto, Y. Ito, T. Igarashi, Effectiveness of adsorption layer using natural volcanic ash in reducing arsenic leached from mudstone, ASEAN++2013, 2013年11月11-13日, Centara Duangtawan Hotel, チェンマイ(タイ)

田本修一・伊東佳彦・五十嵐敏文・龍原毅・有馬孝彦, 火山灰を利用した掘削りからの自然由来ヒ素などの溶出抑制対策に関する考察, 日本応用地質学会平成25年度研究発表会, 2013年10月24-25日, 名大

五十嵐敏文, トンネル掘削りからのヒ素の溶出とその対策, 資源・素材2013(札幌), 特別講演, 2013年9月3-5日, 北大

田本修一・岡崎健治・伊東佳彦・五十嵐敏文, 資源・素材2013(札幌), 2013年9月3-5日, 北大

横堀野原・五十嵐敏文・米田哲朗, 道央の鉱化変質岩からの重金属類溶出特性, 資源・素材2013(札幌), 2013年9月3-5日, 北大

横堀野原・五十嵐敏文・米田哲朗, 鉱化変質岩からの重金属類溶出特性, 資源・素材学会北海道支部平成25年度春季講演会, 2013年6月15日, 北見工大

C.B. Tabelin, A. Hashimoto, T. Igarashi, T. Yoneda, The importance of pH in the leaching of boron, arsenic and selenium in sedimentary rocks, 12th Geo-Environmental Engineering (GEE2013), 2013年5月31日, ソウル大学(韓国)

T. Igarashi, C.B. Tabelin, T. Arima, D. Sato, Application of natural geological materials as adsorbents of arsenic and boron leached from hydrothermally altered rocks, RCM5&RCNRM5, Invited speaker, 2013年1月22-23日, Park Royal Hotel, ペナン(マレーシア)

K.K. Mar, D. Karnawati, Sarto, D.P.E. Putra, T. Igarashi, C.B. Tabelin, Arsenic adsorption performance of lignite in saturated column experiments, The 5th AUN/SEED-Net Regional Conference on Geological Engineering, 2013年1月15-16日, クアラルンプール(マレーシア)

C.B. Tabelin, T. Igarashi, T. Yoneda, Leaching of arsenic from hydrothermally altered rock in laboratory saturated-column experiments, The 3rd Arsenic Symposium in Miyazaki, 2012年11月23-25日, 宮日会館, 宮崎

T. Igarashi, R. Sasaki, C.B. Tabelin, Chemical forms of arsenic and selenium leached from mudstones, International Symposium on Earth Science and Technology, CINEST 2012, 2012年9月18-20日, バンド

ン工科大学(インドネシア)

K.K. Mar, D. Karnawati, Sarto, D.P.E. Putra, T. Igarashi, C.B. Tabelin, Comparison of arsenic adsorption on lignite, bentonite, shale, and iron sand from Indonesia, International Symposium on Earth Science and Technology, CINEST 2012, 2012年9月18-20日, バンドン工科大学(インドネシア)

佐々木亮介・五十嵐敏文, 連続溶出試験に基づく泥岩からのヒ素およびセレンの溶出挙動とその化学形態, 資源・素材2012(秋田), 2012年9月11-13日, 秋田大

M. Hirota, T. Igarashi, T. Yoneda, Mineralogy and leaching behavior of hydrothermally altered rocks near two closed sulfur mines, The 5th AUN/SEED-Net Regional Conference on Geo-Disaster Mitigation in ASEAN, 2012年9月6-7日, Manila Marriott Hotel, マニラ(フィリピン)

K.K. Mar, D. Karnawati, Sarto, D.P.E. Putra, T. Igarashi, C.B. Tabelin, Adsorption of arsenic onto lignite, bentonite, shale and iron sand: Effects of pH, particle size and sulfate concentration, The 5th AUN/SEED-Net Regional Conference on Geo-Disaster Mitigation in ASEAN, 2012年9月6-7日, Manila Marriott Hotel, マニラ(フィリピン)

C.B. Tabelin, T. Arima, T. Igarashi, T. Yoneda, Leaching of arsenic, boron, selenium and heavy metals from tunnel excavated rocks and their mitigation, Proceedings of the 2nd International Conference on Advances in Mining and Tunneling, 2012年8月23-25日, ハノイ鉱山大学(ベトナム)

橋本綾佳・五十嵐敏文, 泥岩から溶出する重金属類に対する各種吸着材の有効性, 日本応用地質学会北海道支部平成24年度研究発表会, 2012年6月22日, 寒地土木研究所, 札幌

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)
取得状況(計 0件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://trans-er.eng.hokudai.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

五十嵐 敏文(IGARASHI, Toshifumi)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 90301944

(2)研究分担者

米田 哲朗 (YONEDA, Tetsuro)
北海道大学・大学院工学研究院・客員教授
研究者番号：00002056

川崎 了 (KAWASAKI, Satoru)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：00304022

(3)連携研究者

田本 修一 (TAMOTO, Shuichi)
独立行政法人土木研究所・寒地土木研究所
研究者番号：60414231