

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12211

研究課題名(和文)掘削岩の表面構造変質に伴う重金属類の溶脱機構の変化

研究課題名(英文)Transition in mechanisms of toxic metal(loid) leaching with alteration of physicochemical surface structure of excavated rock

研究代表者

加藤 雅彦 (Kato, Masahiko)

明治大学・農学部・専任准教授

研究者番号：00578312

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：トンネル工事等で大量に発生する掘削岩を適切に対策し再利用するためには、再利用後の掘削岩からのヒ素溶脱量を正確に評価する必要がある。再利用後に曝される掘削岩の乾湿繰返し、還元条件と表面構造変質に伴うヒ素形態の変化量との関係を定量的に明らかにすることを試みた。乾湿繰返し環境下では、細粒化に伴う黄鉄鉱の酸化促進によって黄鉄鉱から重金属等が放出された。また、黄鉄鉱の酸化分解に伴うpH低下や非晶質・晶質鉄生成が重金属等の放出性を変化させる主要因と考えられた。化学的・生物的還元によつてAs放出量が増加したが、その増加量は乾湿繰返し条件よりも少なかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

建設工事で大量に発生する掘削岩は、処分場の残余容量が少ないため、環境に悪影響を与えないように再利用することが期待されている。本研究成果は、掘削岩を再利用する際に還元環境よりも乾湿を繰り返す大気暴露条件のほうが掘削岩からの重金属類の溶脱が高まる可能性を定量的に明らかにしたものである。

研究成果の概要(英文)：Appropriate evaluation of the amount of arsenic leached from excavated rock after reuse is necessary for the suitable reuse of the large amount of excavated rock generated by tunnel construction. This study aims to quantitatively clarify the relationship between the amount of change in arsenic phases associated with surface structural alteration and the drying-wetting cycles and reduction conditions of the excavated rock exposed after reuse. Under wetting-drying cycles, toxic metal(loid)s were released from pyrite with the oxidation of pyrite caused by fine granulation. The main factors that change the release of toxic metal(loid)s from pyrite would be the decrease in pH and the formation of amorphous and crystalline iron derived from the pyrite oxidation. Chemical and biological reduction increased the amount of As released, but the amount of increase was less than that under the drying-wetting cycles.

研究分野：土壌学

キーワード：掘削岩 大気曝露 乾湿繰返し 還元 表面変質 黄鉄鉱 炭酸化 重金属等

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) リニア中央新幹線等の高速交通整備が進む中、トンネル工事で大量の掘削岩が発生している。土壌環境基準を超えて掘削岩から重金属類(特に、ヒ素)が溶脱すると問題視される。処分場等の残余量を鑑みれば、周辺環境にヒ素が溶脱しないよう適切に対策し掘削岩を再利用することが望まれている。適切な対策設計には、再利用後の掘削岩からのヒ素溶脱量を正確に評価する必要がある。掘削岩からのヒ素溶脱は掘削によって新たに露出した岩表面上に存在する特定のヒ素吸着形態から生じると考えられている。

(2) しかし、実際のヒ素溶脱量は、掘削岩中のヒ素吸着態量よりも 20-30% 多いことが明らかにされている。掘削岩は、掘削されることで初めて地表の大気環境下に曝される。溶脱過程において岩表面が大気曝露等によって物理化学的に変質し、ヒ素溶脱量が掘削直後に評価した形態量よりも多くなるからと考えられる。しかし、物理的、化学的な岩表面構造の“何”が“どの程度”変質し、ヒ素形態が易溶化、すなわちヒ素溶脱量が増加するか不明である。再利用後に曝される掘削岩の曝露条件と表面構造変質に伴うヒ素形態の変化量との関係を定量化できれば、正確なヒ素溶脱量を評価できると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、掘削岩は、再利用後に主に大気曝露と還元曝露に曝されたと考えた。各曝露条件による表面構造変質の要因を特定するとともに、変質量とヒ素形態量(ヒ素溶脱量)とを定量化することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 乾湿繰返しによる掘削岩の表面構造の変質

大気曝露に曝されると乾燥と湿潤状態を繰り返す。そのため、大気曝露条件として、乾湿繰返し操作を行った。供試岩石 2800 g を 2 つのプラスチック製のバットに分けて厚さ約 5 cm となるように敷き詰め、日光の当たるガラス温室で乾湿繰返し操作を行った。浸潤時の含水比を 20% に設定し、水分の蒸発により含水比が 5~8% まで減少したのを目安に純水の添加、混合を 1~4 日に 1 回の頻度で行った。乾湿繰返しの開始後、1, 3, 6, 12 か月後に分析に必要な試料約 400 g を回収した。回収した試料を凍結乾燥した。XRD による結晶構造解析、SEM による岩の表面観察、篩法による粒度分布および pH, EC, 水溶性 SO_4 量、非晶質鉄量の分析を行った。

(2) 乾湿繰返しによる掘削岩中の重金属等の放出挙動と掘削岩の物理化学的变化との関係

乾湿繰返し後の凍結乾燥試料に対し、水抽出による重金属等放出量、逐次抽出による重金属等の形態分析を行った。

(3) 還元曝露による掘削岩中の重金属等の放出挙動

化学的、生物的な手法による模擬還元を表現した。掘削岩をガラスバイアル瓶に 3 g 精秤した。化学還元では、5 種類(純水(Water), 0.05 M クエン酸(CA), 0.01 and 0.05 M アスコルビン酸(AA), 0.05 M CA + 0.025 M AA)の溶液を 30 mL を添加した。生物還元では、牛ふん堆肥の 0.85% NaCl 抽出液を 0.5 mL と 0, 0.5, 1, および 2 wt% のグルコース溶液 29.5 mL を合計して液固比 10 となるように添加した。微生物未添加区も設け牛ふん堆肥抽出液の代わりに超純水を 0.5 mL 添加した。プチルゴム栓とアルミキャップで密栓し、化学還元では 7 日間、生物還元では 14 日間それぞれ 25 で静置培養した。培養後、標準電極電位 (Eh) および濾液中の Fe, Mn, As, Pb 濃度を測定した。

4. 研究成果

(1) 乾湿繰返しによる掘削岩の表面構造の変質

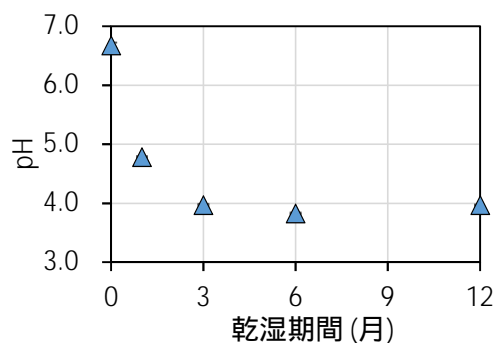


図1 乾湿繰返しに伴う pH 変化

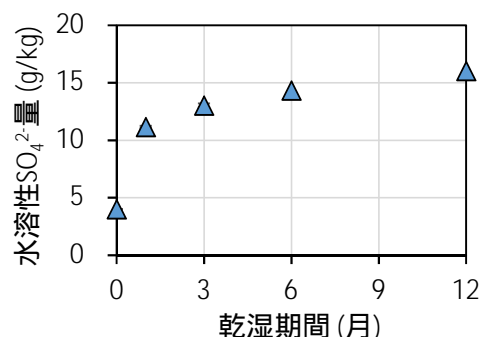


図2 乾湿繰返しに伴う水溶性 SO_4^{2-} 量変化

掘削岩の pH は (図 1), 乾湿前から 3 か月までの間で 6.68 から 3.97 に低下し, 以降, 12 か月まで 3.83 ~ 3.97 の間を推移した. 掘削岩の水溶性 SO_4^{2-} 量は (図 2), 乾湿操作開始から 1 か月間で最も顕著な増加がみられ, 1 か月以降は緩やかな増加がみられた. 掘削岩の非晶質鉄量は (図 3), 3 か月までは増加し, その後は減少する傾向がみられた. 乾湿繰返しの操作で, 掘削岩が水と酸素に接触したことにより, 掘削岩中の黄鉄鉱が酸化分解され, 水素イオンが発生して pH が低下, 硫酸イオンおよび鉄酸化水酸化物が生成したため, 水溶性 SO_4^{2-} 量, 非晶質鉄量が増加したと考えられた. 黄鉄鉱の酸化分解は SEM 観察によっても確認された (データ省略). 乾湿繰返し操作を行うことで, 石膏と炭酸カルシウムが形成されたことが確認された (図 4). 両者の形成は, 乾湿繰返し最初の 1 か月で顕著であった. 乾湿繰返しによる炭酸化および黄鉄鉱の酸化分解に伴う硫酸イオンの生成で両者が形成されたと考えられた. 乾湿繰返し前の試料と比べて, 乾湿繰返し後の試料の細粒分の通過割合が増加した (データ省略). 細粒化は, 乾湿繰返し最初の 1 か月で顕著であったが, 乾湿 1 か月以上でも徐々に細粒化した. スレーキング等によって掘削岩が細粒化したことが考えられた.

(2) 乾湿繰返しによる掘削岩中の重金属等の放出挙動と掘削岩の物理化学的变化との関係

乾湿繰返しにより, 水抽出量が増加する重金属等と減少する重金属等がみられ, 重金属等の特性によって違いがあった (As を代表例: 図 5, 6). 乾湿繰返しによる細粒化やカルシウム塩生成は, 重金属等の放出性を変化させる要因として小さいことがわかった. 乾湿繰返し環境下では, 細粒化に伴う黄鉄鉱の酸化促進によって黄鉄鉱から重金属等の主な放出源となり, また黄鉄鉱の酸化分解に伴う pH 低下や非晶質・晶質鉄生成が重金属等の放出性を変化させる主な要因と考えられた. 黄鉄鉱を放出源とする重金属等として As, Se, Cd が挙げられた. 水抽出量および保持形態の変化から, 放出された Se と Cd は水溶性になり, As と Pb は非晶質鉄へ吸着したと示唆された. また, F は黄鉄鉱の酸化分解に伴う pH の低下によって放出され, B は非晶質鉄の結晶化によって放出が抑制された.

(3) 還元曝露による掘削岩中の重金属等の放出挙動

化学還元の Eh は, Water 区が 475 mV であり, 還元試薬の使用により -9 ~ 309 mV に低下, $\text{CA} > \text{AA}_{0.01} > \text{AA}_{0.05} > \text{CA} + \text{AA}$ の順で低かった (図 7). 生物還元の Eh は, Glc_0% の微生物未添加区で 455 mV, 微生物添加区で 336 mV であった. 生物還元は, 微生物およびグルコース添加により Eh が低下した. 微生物添加により Glc_0.5, 1, 2% の 211 ~ 225 mV から Glc_0.5, 1, 2% の -152 ~ -45 mV に低下し, 微生物添加によって還元が進行したことが示された. グルコース添加によって Eh が低下した

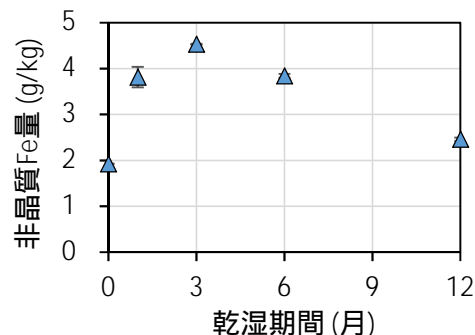


図 3 乾湿繰返しに伴う非晶質鉄量の変化

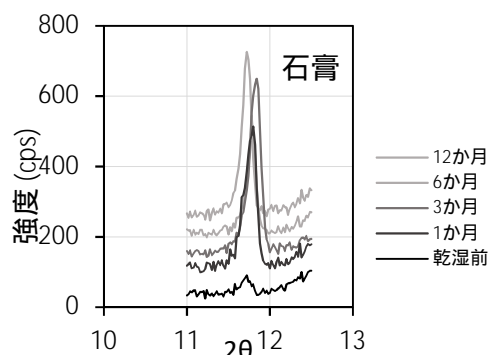
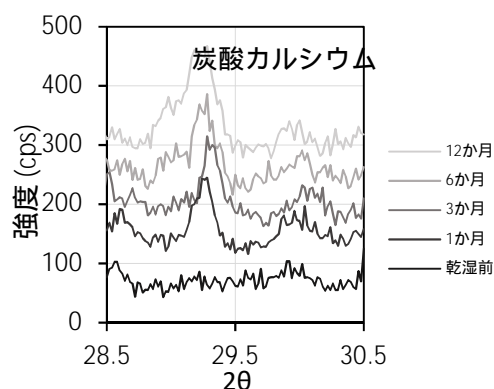


図 4 乾湿繰返しに伴う XRD プロファイルの変化

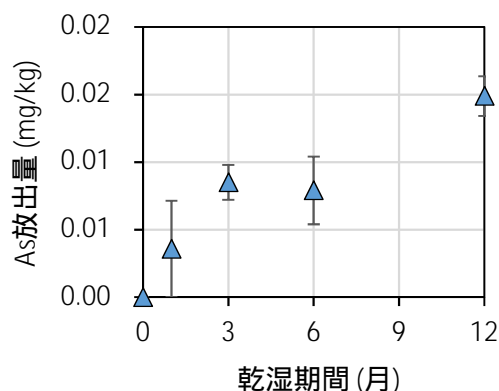


図 5 乾湿繰返しに伴う As 放出量の変化

ものの、グルコース添加率の違いによる明確な Eh 変化は示さなかった。化学還元の Eh の標準偏差は最大 20 mV、生物還元では最大 289 mV であり、生物還元は化学還元よりも測定誤差が大きかった。

化学還元では、還元試薬により Fe 放出量が増加した(図8)。生物還元の Fe 放出量は、微生物添加によって大きく増加した。グルコース添加による Fe 放出増加は、Glc_0.5%から 2%の間で明確な差はみられなかった。化学還元の Mn 放出量は、CA 区と CA+AA 区が他の試験区よりも高かった(データ省略)。生物還元の Mn 放出量は、微生物およびグルコース添加によって増加しなかった。

化学還元の As 放出量は、Water 区の 0.000 mg/kg に対して、AA_0.01 区で 0.018 mg/kg、AA_0.05 区で 0.030 mg/kg、CA 区で 0.39 mg/kg、CA+AA 区で 0.52 mg/kg であり、還元試薬の添加によって As 放出量が増加した(図9)。生物還元の As 放出量は、Glc_0%の 0.000 mg/kg に対して、グルコース添加により最大 0.011 mg/kg に増加し、さらに微生物添加により最大 0.034 mg/kg に増加した。化学還元の Pb 放出量は、Water 区の 0.016 mg/kg に対して、還元試薬の添加によっていずれの処理でも増加した(データ省略)。生物還元では、微生物ならびにグルコースを添加しても Pb は放出されなかった。

以上より、生物還元、化学還元ともに酸化還元電位の低下により、還元環境が形成された。しかし、生物還元の Eh の測定誤差が大きく、化学還元の方が実験操作の再現性は高かった。生物還元では Eh の低下により Fe の還元が進行し、鉄酸化物(鉱物)等に保持されていた As が放出したと考えられた。化学還元では、Eh の低下以外に、低分子有機酸の錯体形成で Fe、Mn の溶解が起こり、As や Pb の放出量が増大する可能性が示唆された。

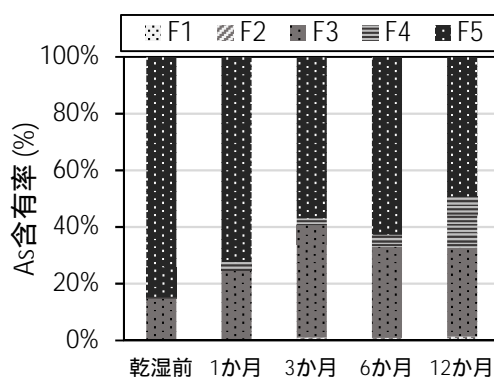


図6 乾湿繰返しに伴う As 形態の変化

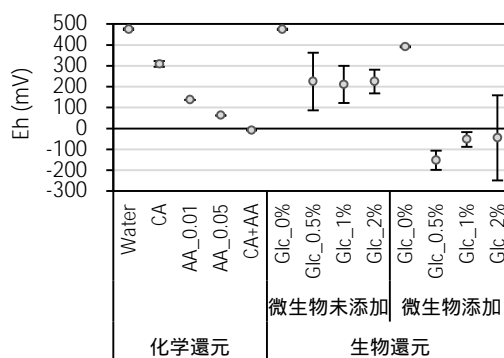


図7 化学的、生物的還元と掘削岩の Eh

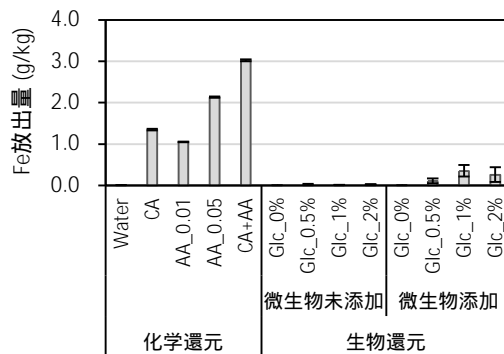


図8 模擬還元下における掘削岩からの Fe 放出量

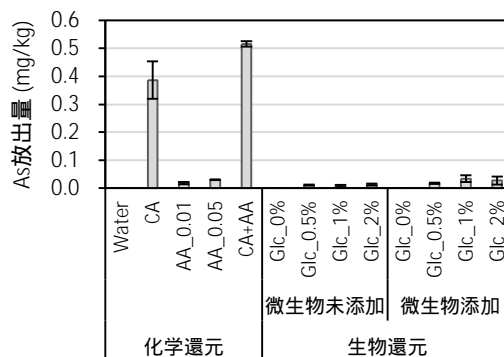


図9 模擬還元下における掘削岩からの As 放出量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 A. Osono, M. Katoh	4. 巻 298
2. 論文標題 Characteristics of the immobilization process of arsenic depending on the size fraction released from excavated rock/sediment after the addition of immobilization materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Management	6. 最初と最後の頁 113534
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jenvman.2021.113534	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Kamata, M. Ueshima, H. Sakanakura, T. Miura, M. Katoh	4. 巻 44
2. 論文標題 The effects of redox conditions on arsenic re-release from excavated marine sedimentary rock with naturally suppressed arsenic release	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Geochemistry and Health	6. 最初と最後の頁 4157-4171
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10653-021-01178-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N. Manabe, M. Katoh	4. 巻 9
2. 論文標題 Contribution of immobilization material for arsenic immobilization in excavated rock with different particle size	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Geotechnical Society Special Publication	6. 最初と最後の頁 302-306
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3208/jgssp.v09.cpeg146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Yoshida, H. Sakanakura, T. Miura, M. Katoh	4. 巻 9
2. 論文標題 Behavior of hazardous metal(loid)s release from excavated marine sedimentary rock under atmospheric exposure with drying-wetting cycles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Geotechnical Society Special Publication	6. 最初と最後の頁 363-368
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3208/jgssp.v09.cpeg149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Suzuki, M. Katoh	4. 巻 -
2. 論文標題 Impact of arsenic releaching from excavated rock after once-arsenic leaching on potential arsenic leaching	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Geochemistry and Health	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10653-022-01418-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Kamata, T. Miura, M. Katoh	4. 巻 30
2. 論文標題 Suppression of arsenic leaching from excavated soil and the contribution of soluble and insoluble components in steel slag on arsenic immobilization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science and Pollution Research	6. 最初と最後の頁 19946-19957
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11356-022-23569-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 中居萌恵, 肴倉宏史, 加藤雅彦
2. 発表標題 微生物とグルコース添加による還元環境下における掘削岩4種からのヒ素放出挙動
3. 学会等名 第56回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田悠人, 肴倉宏史, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 大気曝露と乾湿繰返しによる掘削頁岩からの重金属等放出挙動の変化
3. 学会等名 第56回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 眞鍋典子, 加藤雅彦
2. 発表標題 ヒ素破過曲線を用いたFe系資材による掘削岩のヒ素不溶効果と再溶出性
3. 学会等名 第56回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 眞鍋典子, 加藤雅彦
2. 発表標題 ヒ素破過曲線を用いたFe系資材を添加した掘削岩におけるヒ素不溶化過程と再溶出性
3. 学会等名 第26回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田悠人, 肴倉宏史, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 屋外での乾湿繰返しを取り入れた大気曝露による掘削海成堆積岩中からの重金属等放出量の変化
3. 学会等名 第26回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 眞鍋典子, 加藤雅彦
2. 発表標題 26)ヒ素破過曲線を用いた掘削岩のヒ素不溶化過程におけるヒ素不溶化効果と再溶出性
3. 学会等名 第14回環境地盤工学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田悠人, 肴倉宏史, 加藤雅彦
2. 発表標題 27)大気曝露下での乾湿繰返しによる掘削頁岩からの重金属等放出量の変化
3. 学会等名 第14回環境地盤工学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木奨士, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 掘削海成堆積岩におけるサンプル間のAs放出濃度のバラツキに対する大気曝露に伴うAs放出濃度増減の寄与
3. 学会等名 第26回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鎌田明秀, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 同一堆積層の海成堆積物からのヒ素放出挙動の違い
3. 学会等名 第26回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田悠人, 肴倉宏史, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 屋外での乾湿繰返しを取り入れた大気曝露による掘削海成堆積岩中からの重金属等放出量の変化
3. 学会等名 第26回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中居萌恵, 肴倉宏史, 加藤雅彦
2. 発表標題 微生物とグルコース添加による還元環境下における掘削岩4種からのヒ素放出挙動
3. 学会等名 第56回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田悠人, 肴倉宏史, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 大気曝露と乾湿繰返しによる掘削頁岩からの重金属等放出挙動の変化
3. 学会等名 第56回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木奨士, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 トンネル掘削底面における海成堆積岩からのAs放出濃度の平面分布
3. 学会等名 第56回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田悠人, 肴倉宏史, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 大気曝露下での乾湿繰返しによる掘削頁岩からの重金属等放出量の変化
3. 学会等名 第14回環境地盤工学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木熒士, 肴倉宏史, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 先進ボーリングにおける化学的な酸化/還元による掘削頁岩からの重金属等の潜在的放出性の水平分布
3. 学会等名 第14回環境地盤工学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshida, Y., Sakanakura, H., Miura, T., Katoh, M.
2. 発表標題 Behavior of hazardous metal(loid)s release from excavated marine sedimentary rock under atmospheric exposure with drying-wetting cycles
3. 学会等名 3rd International Symposium on Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 眞鍋典子, 加藤雅彦
2. 発表標題 不飽和の水移動を伴う大気曝露試験による掘削岩からの重金属類の放出と溶脱挙動
3. 学会等名 第27回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田悠人, 本條貴之, 肴倉宏史, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 乾湿繰返しによる掘削頁岩の物理化学的な変質と含有ヒ素の放出性・保持性の変化
3. 学会等名 第27回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 眞鍋典子, 加藤雅彦
2. 発表標題 不飽和水移動を伴う大気曝露試験による掘削岩からのSe放出と溶脱挙動
3. 学会等名 第57回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田悠人, 本條貴之, 肴倉宏史, 三浦俊彦, 加藤雅彦
2. 発表標題 乾湿繰返しによる掘削頁岩のヒ素収着特性の変化
3. 学会等名 第57回地盤工学研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	肴倉 宏史 (Sakanakura Hirofumi) (70331973)	国立研究開発法人国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センター・室長 (82101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------