

鉄コンクリーション化プロセスを応用した坑廃水含有鉄及び 重金属元素除去手法の開発

Removal method development of heavy metal in mine drainage by application of Fe-concretion formation

吉田 英一 (YOSHIDA Hidekazu)¹⁾・山本 鋼志 (YAMAMOTO Koshi)¹⁾・
丸山 一平 (MARUYAMA Ippei)²⁾

1) 名古屋大学博物館 Nagoya University Museum

2) 名古屋大学大学院環境学研究科 Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

本研究報告書は、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構との令和2年度鉱害防止技術に係る先導的調査研究事業での公募テーマ；「旧坑や集積場からの坑廃水の流出抑制，又は／及び水質改善，させる技術の開発」に関する研究として実施したものである。特に研究対象とするのは，岩手県八幡平市に位置する旧松尾鉱山の坑道跡から湧出する休廃止鉱山から湧出する鉄イオンおよびヒ素・カドミウム・鉛等重金属イオンを含む酸性坑廃水である。以下，実施目的・技術的背景・実施内容・実施結果について示す。

1. 実施目的

名古屋大学の球状コンクリーション研究グループは，堆積岩中に形成される炭酸カルシウムコンクリーションや鉄コンクリーションの成因についての研究を展開してきている。それらコンクリーションの中でも，特に鉄コンクリーションは，酸性地下水と炭酸カルシウムとの急速（数ヶ月程度）な中和沈殿反応で形成され，その際に鉄沈殿物は重金属イオンを共沈させ，ほぼ不溶性の鉄酸化物として岩石空隙中に長期に渡って保持されることがわかってきた（詳細については，次の技術的背景で述べる）。

本実験では，この「鉄コンクリーション化プロセス」を応用し；

- 1) 酸性坑廃水中の鉄イオンをセメントクリンカーとの反応により沈殿させ，固定するかどうかを確認すること
 - 2) で生じた鉄酸化物が，酸性坑廃水中のヒ素・カドミウム・鉛等の重金属イオンを共沈・吸着し，固定するかどうかを確認すること
 - 3) 酸化物の沈殿・固定（コンクリーション化）によるシーリング効果を確認すること，
- を目的とする。

2. 実施背景（今回の研究を行うための技術的背景：鉄コンクリーション化の応用）

鉄コンクリーションによる鉄酸化物の固定現象

鉄コンクリーションとは，球状の炭酸カルシウムコンクリーション（方解石：カルサイト）を核として，酸性流体（地下水）との反応で，炭酸カルシウムコンクリーションの表面に鉄酸化物（酸化鉄）が沈殿し，鉄の殻を形成するものである（図1）。鉄の溶解度は，酸性で高く，中性～アルカリ性ではほとんど不溶となる。炭酸カルシウムに酸性の地下水が接することで，炭酸カルシウムの表面で炭酸カルシウムの溶解に伴う中和反応が生じ，地下水が中性～アルカリ性へと変化し，鉄の溶解度が下がること



図1. アメリカ・ユタ州で観察される鉄コンクリーション.

で鉄酸化物として沈殿する. これが, 鉄コンクリーションの形成メカニズムである (図2) (Yoshida *et al.*, 2018; 2020). このような酸性水 (地下水) の中和反応における鉄の沈殿現象は, 鉄コンクリーションのみならず, 地表付近での岩石の風化や土壌中での鉄酸化物の沈殿現象としても一般的に確認することができる普遍的な現象である.



図2. 鉄コンクリーションとその元となった球状炭酸カルシウムコンクリーション.

鉄コンクリーション化の応用ポイント

今回の実験で、鉄コンクリーションに着目したのは次の理由による。

1) **鉄酸化物による鉄イオンの固定** pH中和反応で沈殿した鉄酸化物（酸化鉄）は、地表環境（中性～弱アルカリ性領域）では非常に安定（不溶性）であり、沈殿する際に地層や土壌中の微細な空隙までも充填し、シーリングする。アメリカや国内での自然現象での鉄酸化物沈殿に伴って空隙率が約80-90%減少することが確認されている。今回の研究での応用ポイントの1つ目として、酸性坑廃水中の鉄イオンを中和反応によって沈殿させ、鉄イオンを酸性坑廃水より除去すると共に、空隙のシーリングによって下流への流下量を減少させる効果へと応用することが期待される。

2) **鉄酸化物による重金属共沈・固定** 鉄酸化物（酸化鉄）は、従来、沈殿する際に重金属等を共沈させる働きがあることが知られている。図3は、オーストラリアで産出する岩石中に鉄酸化物のバンドが形成された天然の岩石（ゼブラロックと呼ばれる）の事例であるが、鉄の濃集部分にクロムや若干ではあるがヒ素の濃集が確認できる。これは、鉄酸化物が沈殿当初は水酸基を含む非晶質状態を保持することから、分子構造の内部に重金属などの他の元素も取り込み見やすいことに起因すると考えられている。

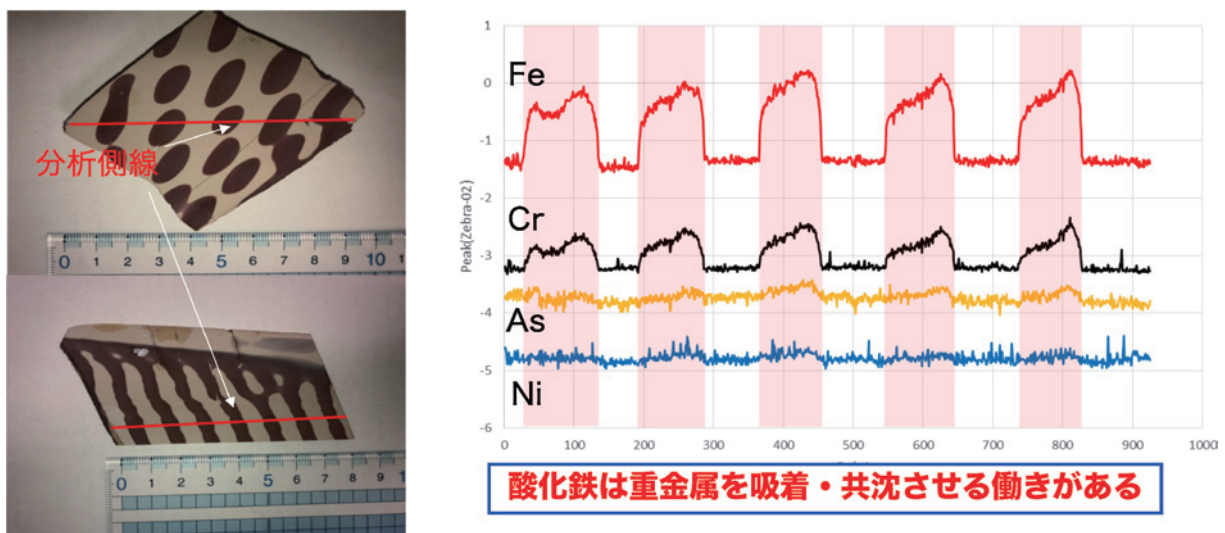


図3. 鉄酸化物の重金属との相関を示す事例。(左)ゼブラブロック：炭酸塩岩と鉄を含む酸性溶液（地下水）との反応で形成された水酸化鉄の濃集バンド、および、(右)元素の分析結果。鉄イオン溶解度の高い酸性地下水と炭酸塩岩との緩衝反応によって鉄イオンがバンド状に濃集・沈殿すると同時に重金属が酸化鉄の濃集部分に共沈する。

3. 実施内容

本報告は、上記目的及び技術的背景の下、次の内容について実験・分析・解析を行った。

1) **クリンカーによるpH中和反応及び透過実験：採取した酸性坑廃水とセメントクリンカーとの反応（鉄コンクリーション化）実験**

採取した坑廃水と、酸化カルシウムを主成分とするクリンカー粒子とのpH中和及び透過実験（鉄コンクリーション化実験）を行った。なお、クリンカーとはセメントの材料を1,500℃まで昇温焼成したのち、急冷させたセメントの原料である（図4）。

構成主要物質

エーライト	$(\text{CaO})_3 \cdot \text{SiO}_2$
ビーライト	$(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$
アルミネート	$(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
フェライト	$(\text{CaO})_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

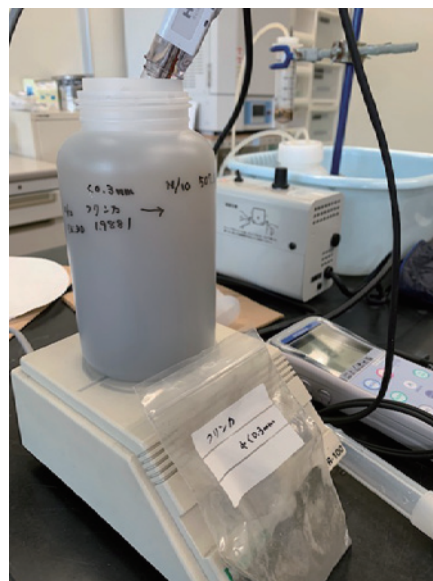


図4. セメントクリンカーの(左)成分説明と(右)実験状況. セメントの材料(石灰石, 粘土, 珪酸原料, 酸化鉄原料など)を, 焼成窯中で1,500℃程度まで昇温焼成し, 急冷したセメントの原料. CaOを60%程度含み, 強い中和能力が期待される. その強い中和能力のために, 酸性水中の溶存鉄が沈殿すると共に, 共存する有害元素が共沈し, 水質改善に使えるものと考えられる.

1-1) pH中和反応実験 pH中和反応実験では500 mlのプラスチックボトルにクリンカー粒子と酸性坑廃水を入れ, 時間ごとのpH変化を追跡し, クリンカーの緩衝作用能力を確認するものである(図4).

1-2) 透過実験 透過実験では(図5), プラスチック製の50 ml容積の注射器シリンジにpH緩衝材であるセメントクリンカー粒子(1.0-4.0 mm, 13.5 g)を入れ, 約300 gの酸性坑廃水(一号沢水, 恒久排水路水)を0.75 ml/minで循環させ, 透過量の変化, 鉄酸化物形成, 流下速度の変化, シーリング効果などを確認するものである.

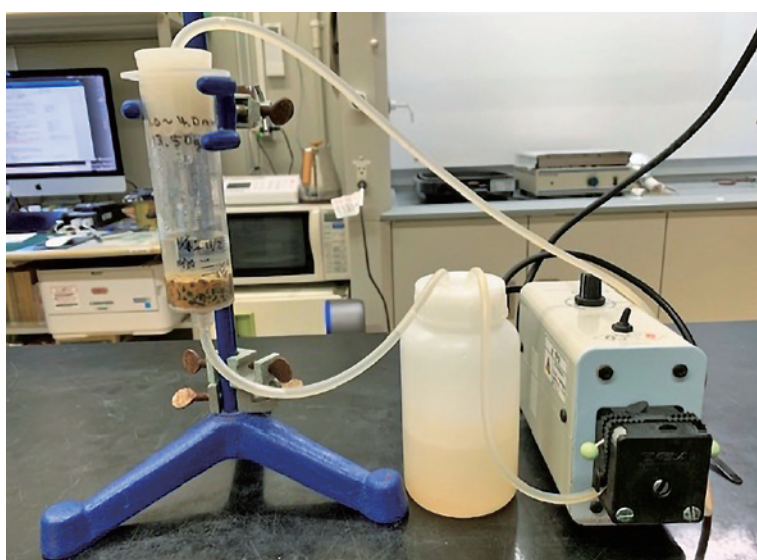


図5. 透過実験の様子.

2) 上記透過実験で形成された鉄酸化物解析

実験後の、クリンカーとのpH中和反応により生成した鉄酸化物（酸化鉄）の形態的産状、鉱物学的性質、化学組成などを確認するために、偏光顕微鏡観察による組織観察、XRD 鉱物回析、SEM 観察・表面分析、XGT（X線分析顕微鏡）による元素マップ解析を行った。

3) 鉄酸化物による重金属共沈状態分析

循環水中の金属イオン濃度の経時変化を調べることで、鉄酸化物のイオン吸着能の評価を行った。具体的には、循環水中の鉄、ヒ素、カドミウム、アルミニウムなどの重金属イオン等をICP-MSにより定量し、各元素濃度変化の経時変化を追跡した。

4. 実験結果

1-1) pH中和反応実験

中和反応実験結果を図6に示す。実験結果は、反応開始から350分間でのpHの変化状態を追跡したもので、反応開始から急激に中和作用が生じ酸性坑廃水が中和される状態が確認できる。一号沢水との反応を示したものであるが、恒久排水路水についても同様であり、数時間で酸性坑廃水中の鉄酸化物の沈殿が生じることが確認された。これらの実験から、1gのクリンカーで1リットルの酸性坑廃水を中和する能力を見込むことができる。

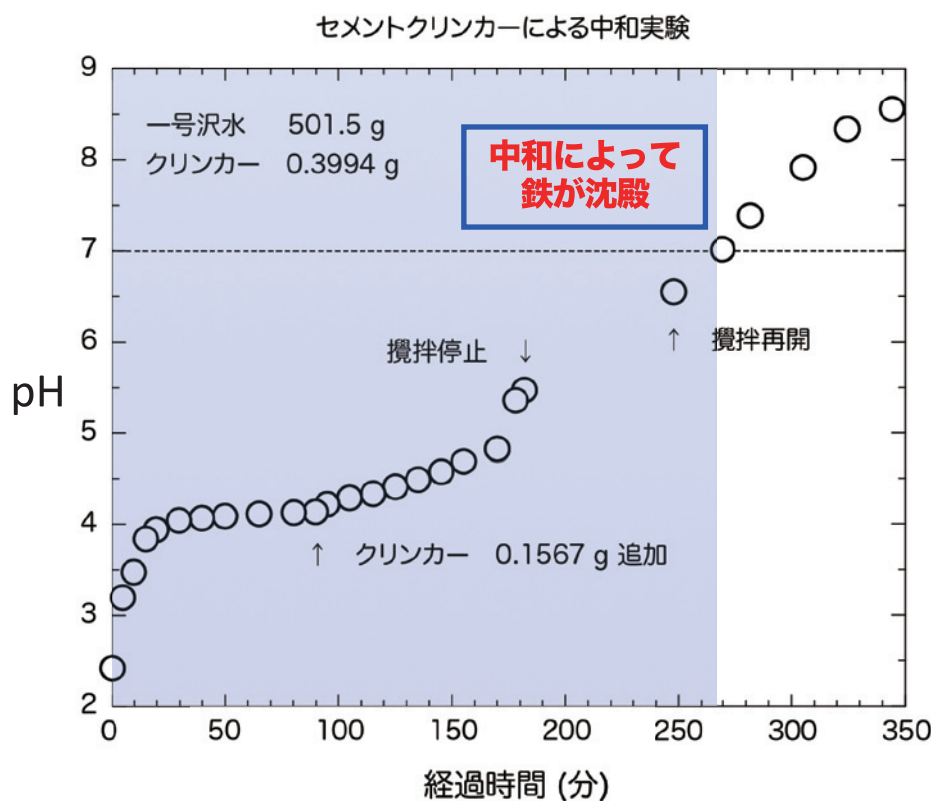


図6. 中和反応実験結果.

1-2) 透過実験

透過実験結果を図7に示す。恒久排水路水及び一号沢水共に、透過実験開始後1週～10日で、クリンカー周辺全体に鉄酸化物が沈殿し（上部の白い部分は、一部、中和後に炭酸カルシウムが沈殿してできたものである）、クリンカー部分を透過する水量は、1割～2割減少し、最終的にはほとんど透過しない状態となった。

このようなクリンカー周辺への鉄酸化物の沈殿・濃集現象は、先に示した自然界での鉄コンクリーションの形成と同じ現象と考えられ、その反応が非常に速いことが確認された。

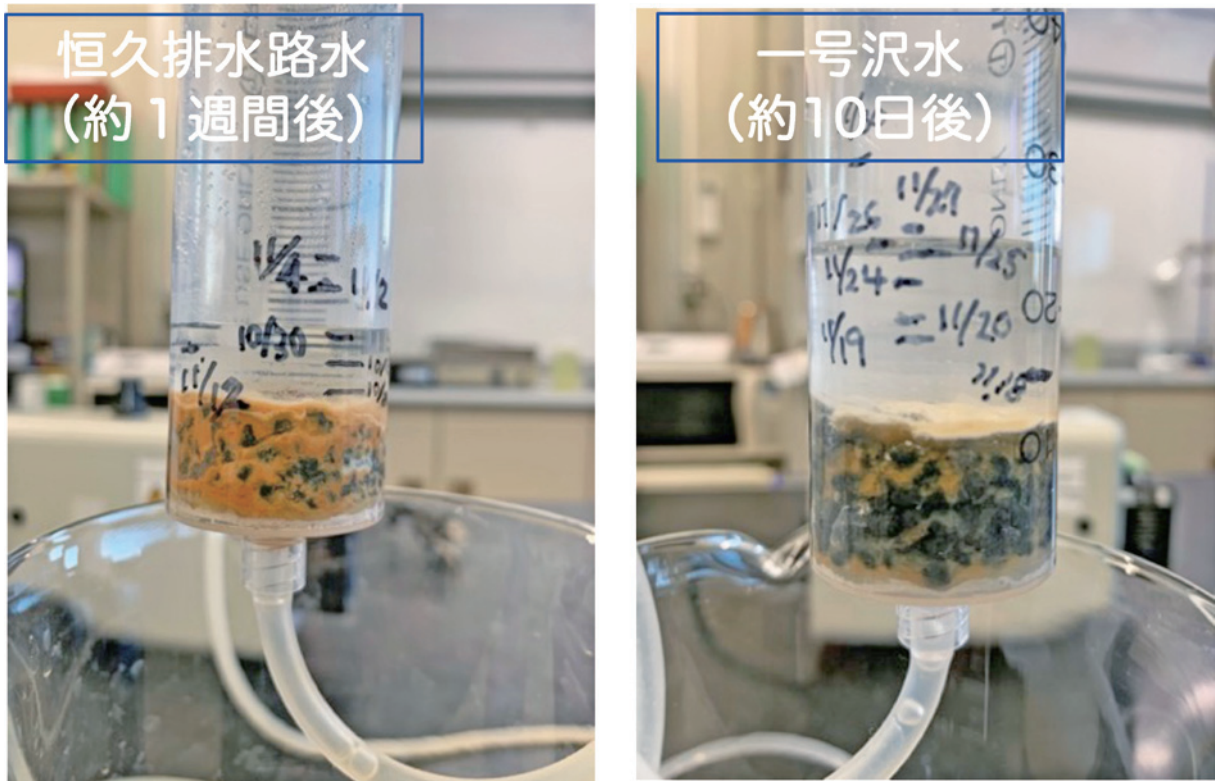


図7. 透過実験結果.

2) 上記透過実験で形成された鉄酸化物解析

これらのクリンカー粒子の隙間を埋めている鉄酸化物の産状を、偏光顕微鏡で確認するために、シリンジごとエポキシで固化させ、その断面の薄片を作成し観察を行った（図8）。また、表面を覆っている鉄酸化物の形状・形態を確認するために、走査型電子顕微鏡（SEM）での観察を行った（図9）。

図8は、クリンカー及び周辺を充填する鉄酸化物の断面写真である。黒い粒子がクリンカーで、その周辺の赤褐色充填物が鉄酸化物である。2次元的(断面)では、全ての隙間が充填されている訳ではなく、部分的に空隙が残っていることが確認される。しかし、3次元的にはこれらの未充填空隙は必ずしも連結していないと考えられることから、透過実験では坑廃水の透過がブロックされたものと思われる。

これらのクリンカー表面を覆っている鉄酸化物の電子顕微鏡写真を図9に示す。低倍率では、クリンカー表面を殻状に覆う鉄酸化物が確認でき、拡大すると、その内部にferrihydriteと思われる鉄酸化物の針状結晶が確認できる。

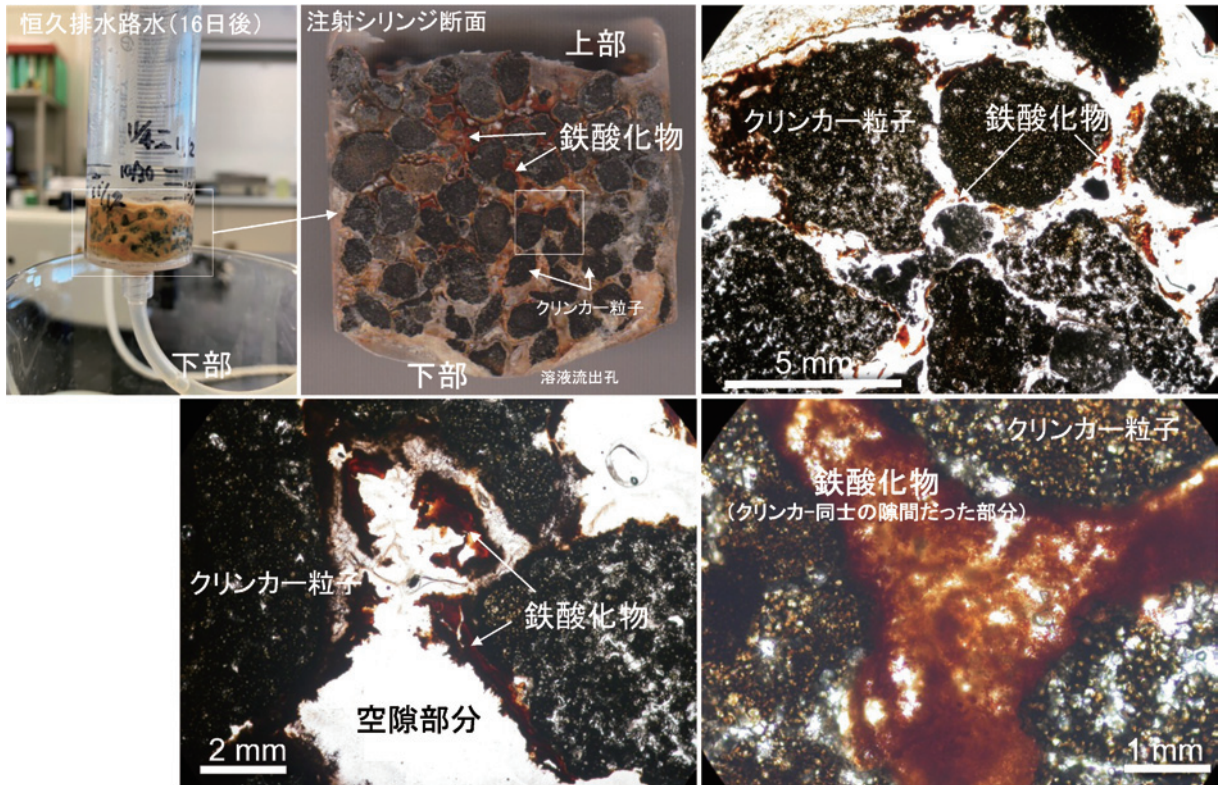


図8. クリンカー表面に析出した鉄酸化物.

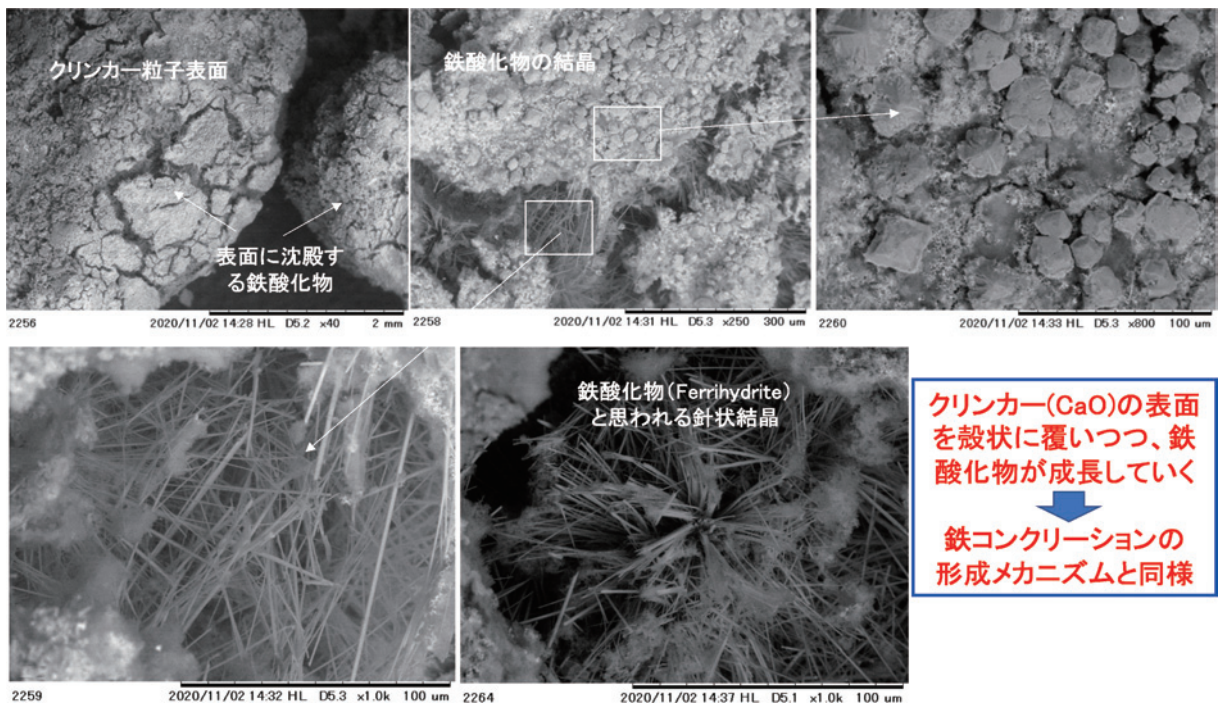


図9. 鉄酸化物の電子顕微鏡 (SEM) 写真.

表1. 管況遺跡出土土器組成表.

カラム試験 (1) セメントクリンカー (1.0-4.0 mm, 13.50 g) + 恒久排水路水 300.4 g, 流速0.75 ml/min											
Sampling Date/Time	Elapsed time hour	Al	Fe	As	Cd	Pb	Al	Fe	As	Cd	Pb
		ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	Ratio	Ratio	Ratio	Ratio	Ratio
10/26 09:55	0.0	40.9	173.	910.	3.0	38.3	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
10/26 16:15	6.3	23.8	84.39	450.	2.6	21.0	0.582	0.487	0.495	0.875	0.548
10/27 11:11	25.3	1.87	0.53	8.84	N.D.	0.15	0.046	0.003	0.010	—	0.004
10/28 11:33	49.6	1.91	0.01	6.31	N.D.	N.D.	0.047	0.000	0.007	—	—
10/29 11:09	73.2	1.68	0.01	5.50	N.D.	N.D.	0.041	0.000	0.006	—	—
10/30 09:39	95.7	2.46	4.97	29.61	N.D.	N.D.	0.060	0.029	0.033	—	—
11/02 09:40	168.8	1.64	3.58	24.17	N.D.	N.D.	0.040	0.021	0.027	—	—
11/04 14:22	220.5	0.55	0.44	7.80	N.D.	N.D.	0.013	0.003	0.009	—	—
11/06 09:57	264.0	0.69	1.63	15.05	N.D.	N.D.	0.017	0.009	0.017	—	—
11/12 09:41	407.8	0.14	0.20	6.28	N.D.	N.D.	0.003	0.001	0.007	—	—

カラム試験 (2) セメントクリンカー (1.0-4.0 mm, 13.00 g) + 一号沢水 300.7 g, 流速0.75 ml/min											
Sampling Date/Time	Elapsed time hour	Al	Fe	As	Cd	Pb	Al	Fe	As	Cd	Pb
		ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	Ratio	Ratio	Ratio	Ratio	Ratio
11/16 09:40	0.0	61.1	60.4	2.48	0.84	10.71	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
11/16 16:30	6.8	34.9	23.2	1.61	0.54	5.62	0.572	0.384	0.651	0.648	0.525
11/17 08:40	23.0	1.36	0.03	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.001	—	—	—
11/17 16:40	30.0	2.45	0.09	N.D.	N.D.	N.D.	0.040	0.001	—	—	—
11/18 13:51	52.2	2.45	0.09	N.D.	N.D.	N.D.	0.040	0.001	—	—	—
11/19 12:46	75.1	2.02	0.00	N.D.	N.D.	N.D.	0.033	0.000	—	—	—
11/20 12:10	98.5	1.77	0.03	N.D.	N.D.	N.D.	0.029	0.000	—	—	—
11/24 10:15	192.6	0.78	0.00	N.D.	N.D.	N.D.	0.013	0.000	—	—	—
11/25 14:20	220.7	0.64	0.00	N.D.	N.D.	N.D.	0.010	0.000	—	—	—
11/26 11:20	241.7	0.50	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	0.008	0.000	—	—	—
11/27 11:08	265.5	0.41	0.00	N.D.	N.D.	N.D.	0.007	0.000	—	—	—

3) 鉄酸化物による重金属共沈状態分析

上記の鉄酸化物の形成に伴って、どの程度の重金属が、鉄酸化物との共沈によって鉄酸化物中に取り込まれたのかについて、カラム試験での透過溶液のICP-MSによる分析を行った結果を表1に、またX線分析顕微鏡（XGT）による鉄酸化物と重金属の沈殿、濃集場所について分析した結果を図10に示す。

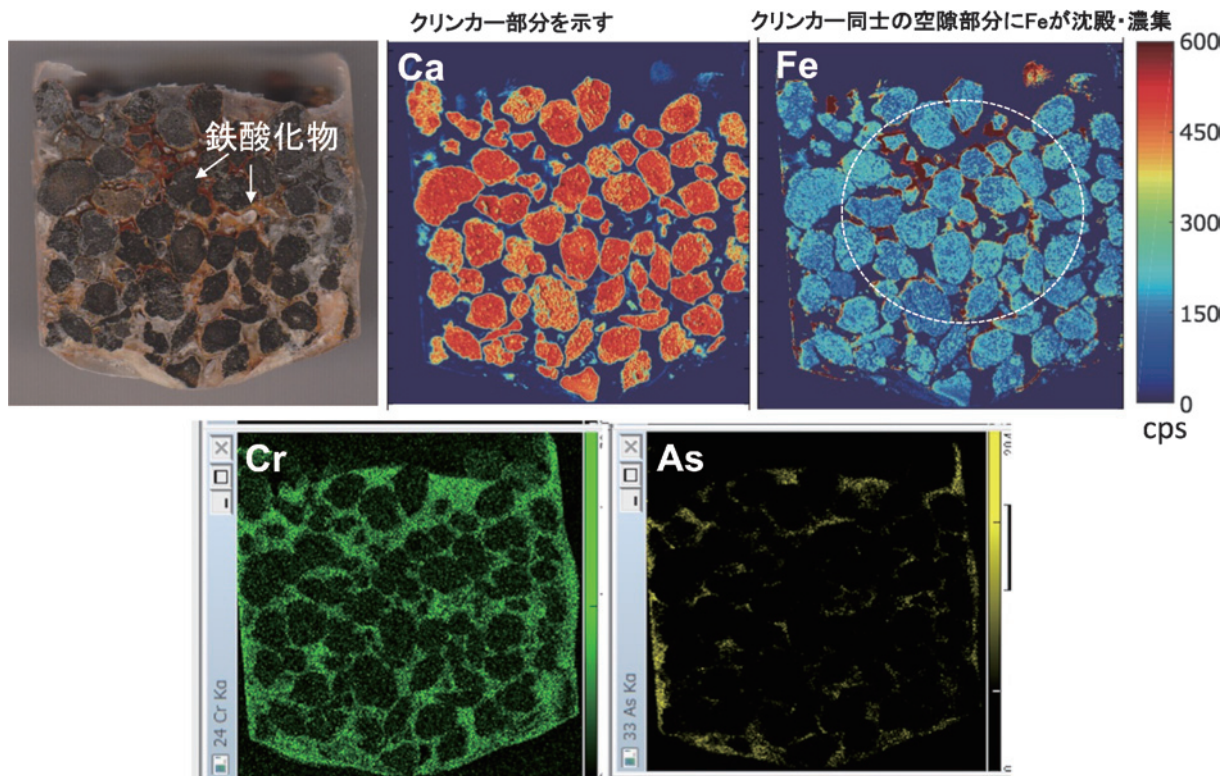


図10. X線分析顕微鏡での元素マップ像。クロム、ヒ素については、濃度は低いもののクリンカー同士の隙間の鉄の濃集している部分に濃集していることが確認できる。

表1に示すカラム透過試験による透過溶液中の各イオンの濃度は、恒久排水路水及び一号沢水にて、10日～3週間弱の期間で行ったカラム試験（透過実験）の結果を示しており、網掛け部分が、その期間における各イオン濃度の減少状態を示している。また、「Ratio」の欄は、実験当初の値を1(基準)として、どの程度各イオンが減少したのかを割合で示したものである。「N.D.」は、分析できない程度の少量しか含まれていないことを示す。これらからも分かるように、鉄イオンの沈殿と呼応するように他の重金属イオンも減少し、その反応が極めて速いことが確認できる。

これらの鉄酸化物と他の元素が濃集している場所を示したのが図10のX線分析顕微鏡での分析結果である。X線分析顕微鏡での分析からも、カルシウムに富むクリンカーの周辺に鉄が濃集し、それとほぼ同じ箇所にクロムやヒ素なども濃集していることが確認できる。

5. まとめ

以上の実験・分析結果から、「鉄コンクリーション化プロセス」を応用し、酸性溶液とクリンカーを中和反応させることで；

1) 酸性坑廃水中の鉄イオンをセメントクリンカーとの反応により沈殿させ、鉄酸化物をクリンカー粒

子の隙間に固定させることを確認した。

2) 1) で生じた鉄酸化物が、酸性坑廃水中のヒ素およびカドミウム・鉛等重金属イオンを共沈・吸着し、固定することを確認した。

3) 鉄酸化物の沈殿・固定（コンクリーション化）によるシーリング効果が確認できた。

引用文献

Yoshida, H., Hasegawa, H., Katsuta, N., Maruyama, I., Sirono, S., Minami, M., Asahara, Y., Nishimoto, S., Yamaguchi, Y., Ichinnorov, N., and Metcalfe, R. (2018) Fe-oxide concretions formed by interacting carbonate and acidic waters on Earth and Mars. *Science Advances*, **4**, eaau0872.

Yoshida, H., Katsuta N., Sirono, S., Nishimoto, S., Kawahara, H., and Metcalfe, R. (2020) Concentric Fe-oxyhydroxide bands in dacite cobbles: Rates of buffering chemical reactions. *Chemical Geology*, **552**, 119786. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119786>.