

## Effects of Salt on the Hydraulic Conductivity and Lead Sorption of Marine Clay

森下, 智貴  
株式会社ウエスコ

大坪, 政美  
九州大学大学院農学研究院生産環境科学部門地域環境科学講座土環境学研究室

東, 孝寛  
九州大学大学院農学研究院生産環境科学部門地域環境科学講座土環境学研究室

Loretta, Li  
Department of Civil Engineering, The University of British Columbia, Canada

<https://doi.org/10.15017/13907>

---

出版情報 : 九州大学大学院農学研究院学芸雑誌. 64 (1), pp.55-61, 2009-02-27. Faculty of  
Agriculture, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



## 海成粘土の透水係数および鉛の吸着特性に及ぼす塩類の影響

森下 智貴<sup>1</sup>・大坪 政美\*  
東 孝寛<sup>2</sup>・Loretta Li<sup>3</sup>

九州大学大学院農学研究院生産環境科学部門地域環境科学講座土環境学研究室  
(2008年11月21日受付, 2008年12月5日受理)

### Effects of Salt on the Hydraulic Conductivity and Lead Sorption of Marine Clay

Tomotaka MORISHITA<sup>1</sup>, Masami OHTSUBO\*,  
Takahiro HIGASHI<sup>2</sup> and Loretta Li<sup>3</sup>

Laboratory of Environmental Soil Engineering, Division of Regional Environment Science,  
Department of Bioproduction Environmental Sciences, Faculty of Agriculture,  
Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

#### 緒 言

現在, 日本では日々排出されるゴミのおよそ7割は焼却処分され, 焼却灰は管理型処分場へ送られている。投棄された焼却灰はさまざまな化学物質を含み, 水などと反応して重金属, 塩類, 有機化学物質などの有害物質が溶出することが報告されている(大迫ら, 2001; 大坪ら, 2003; Abbas, Z. *et al.*, 2003)。

現在, 地下水汚染や立地などの観点から陸上における廃棄物処分場の建設は困難となってきた。したがって, 今後, 一度に大容量が確保でき, 廃棄物排出地の近くに建設できる廃棄物海面処分場(図1)の需要が高まることが予想される。海面廃棄物処分場が建設される都市部沿岸には厚い粘土層が広く堆積している。粘土層は, その低透水性および有害物質の保持能力により, 投棄された焼却灰から浸出する有害物質の拡散を防ぐ役割を担っている。海面処分場の技術マニュアル(港湾空港高度化センター, 2000)では, 流出に要する時間が透水係数 $10^{-7}$ m/s以下で, 5mの層厚

を有する地盤と同等あるいはそれ以上の遮水性能をもつ粘土層を遮水層としている。

また, 海面処分場の特徴として, 地下水位が高く標高差もないため, 処分場の一角で表面水である余水を浄化処理しても, 有害物質を浄化するシステムは成り立っていない(渡部ら, 2003)。したがって, 溶出する有害物質をいかに周囲の環境に漏らさないかという

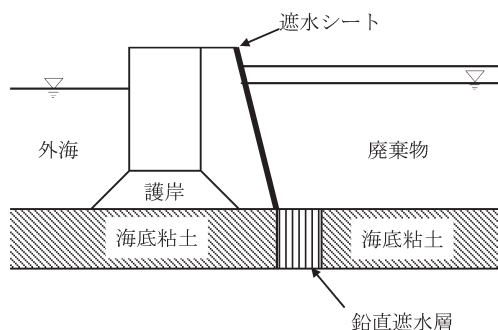


図1 廃棄物海面処分場

<sup>1</sup>株式会社ウエスコ

<sup>2</sup>九州大学大学院農学研究院生産環境科学部門地域環境科学講座土環境学研究室

<sup>3</sup>Department of Civil Engineering, The University of British Columbia, Canada

<sup>1</sup>Uesuko Co. Ltd.

<sup>2</sup>Laboratory of Environmental Soil Engineering, Division of Regional Environment Science, Department of Bioproduction Environmental Sciences, Faculty of Agriculture, Kyushu University

\*Corresponding author (E-mail: ohtsubo@bpes.kyushu-u.ac.jp)

ことが課題となる。

鉛などの重金属は、物理吸着や化学吸着により地盤中に保持されるが、化学的な環境変化により移動しやすくなる場合がある (Kookana and Naidu, 1998; Yong and Galvez-Coutier, 1993)。したがって、海面処分場における海底粘土の役割を評価するためには、周辺環境を考慮して粘土への吸着力およびその形態を調べ、把握することが重要である。また、浸出液が多量の塩類を含む場合は、粘土粒子の拡散二重層が薄くなり、海成粘土の透水係数が増加するため (Jo *et al.*, 2001)、塩類を含む溶液での透水係数の変化を評価しなければならない。

本研究では、カラムに詰められた海成粘土に100mg/Lの鉛を含む純水、人工海水、焼却灰浸出液を通過させ、粘土の透水係数と浸出してくる鉛の濃度を測定し、溶液中に含まれる塩類が、海成粘土の透水性および鉛の吸着能力に及ぼす影響を調べた。また、カラム通水試験終了後の粘土について、鉛の吸着形態を選択的連続抽出法により調べ、鉛が海成粘土に吸着する形態を分析することにより、鉛が粘土に保持される際のメカニズムについて考察した。

## 試料と実験方法

### 1. 試料と溶液

#### (1) 試料

本研究に用いた試料は、佐賀県杵島郡白石町の有明干拓地区内の水路で採土した練返し粘土である。試料の性質を表1に示す。粘土含有率はおよそ70%であり、主な粘土鉱物は、都市部沿岸の海底粘土に多くみられる低膨潤性のスメクタイトである (Ohtsubo *et al.*, 1995)。間隙水中の塩分濃度は9.6g/Lであり、海水の

表1 試料の性質

含水比 (%)	130.0	主要粘土鉱物 (%)	
液性限界 (%)	133.2	スメクタイト	48
塑性限界 (%)	46.6	イライト	26
粒度組成 (%)		カオリナイト	11
粘土 (< 5 μm)	70.0	クロライト	10
シルト (5-75 μm)	29.8		
砂 (>75 μm)	0.2		
pH	4.8	間隙水の陽イオン	
有機物含有量 (%)	3.2	(mmol/L)	
陽イオン交換容量	38.5	Na	634
(cml <sub>c</sub> /kg)		K	15
		Ca	39
		Mg	74

塩分濃度20.3g/Lより低かった。また、海成粘土に由来含まれる鉛は30mg/kgであり、試料のバックグラウンド値とみなす。

#### (2) カラム試験に用いた溶液

実験に用いた溶液のpHは、硝酸により3.0と6.0に調整した純水(脱イオン水)と人工海水(以下海水と略す)、および焼却灰浸出液であり、それぞれ100mg/Lになるように鉛を加えた。焼却灰浸出液は、A市のゴミ処理施設から実際に採取した焼却灰700gに純水8Lを通過し、浸出したものである。実験に用いた溶液の陽イオン濃度組成を表2に示す。

表2 通水溶液の陽イオン組成

溶液	Na	K	Ca	Mg
	(g/L)			
海水	14.60	0.59	2.00	3.12
焼却灰液	5.00	5.50	1.20	0.18

## 2. 実験方法

### (1) カラム試験

カラム試験方法を図2に示す。供試体は、直径6cm、高さ10cmの亚克力製カラムに、空気が入らないように粘土を詰め、供試体は、溶液のイオン組成、pH、通水体積のパターンにより全部で18個作成した。間隙比は3.40、乾燥密度は0.60g/cm<sup>3</sup>である。動水勾配が50となるように上部から49kPaの圧力をかけて、100mg/Lの鉛を含んだ3種類の溶液をそれぞれ1, 3, 5間隙体積 (pore volume; 以下pvと略) を通過し

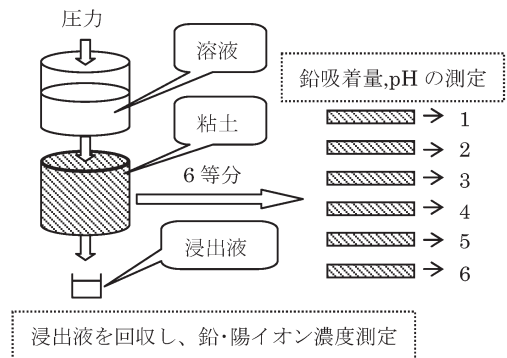


図2 実験概要図

た。カラム中の土について、流体（水）が占める間隙の体積を  $V_0$ 、単位時間の流量を  $Q$  とすると、 $t$  という時間内に浸出する水量は  $Q_t$ 、体積  $V_0$  の数は  $p = Q_t/V_0$  で表され、この  $p$  は間隙体積と呼ばれる。5 pv 流した試料においては下部から浸出する溶液を採取し、塩濃度と鉛濃度を測定した。同時に浸出水量の時間的な変化から透水係数を算定した。鉛の濃度測定には原子吸光分光光度計を、塩濃度測定にはイオンクロマトグラフィーを用いた。透水係数は(1)式により算出し、温度補正には(2)式を用いた。

$$k = q/Ai \quad (1)$$

$k$  : 透水係数 (cm/s)

$q$  : 単位時間あたりの通水量 ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$A$  : カラムの断面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $i$  : 動水勾配

$$k_{20} = k_T \cdot \frac{\eta_T}{\eta_{20}} \quad (2)$$

$k_T$ ,  $k_{20}$  : 水温が  $T^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  における水の透水係数 (cm/s)

$\eta_T$ ,  $\eta_{20}$  : 水温が  $T^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  における水の粘性係数 ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

通水後のカラムを6分割し、それぞれの層について交換性陽イオンを測定、鉛の吸着形態を調べるために選択的連続抽出を行った(図2)。

## (2) 選択的連続抽出

(Selective Sequential Extraction : SSE)

SSE は 1, 3, 5 pv 通水後の試料について行った。SSE は連続的に行う抽出試験であり、その方法は、Tessier (1979), Li and Li (2000) の報告にしたがった。行程を以下に示す。

間隙水：通水終了後二日以内の湿潤な粘土試料（乾土質量で 1 g に相当）を 50 mL 遠沈管に採取し、間隙水中の鉛を除くため、8 mL の純水を加え 15 分間振とうした。遠心分離後、上澄液を捨てた。

交換性 (Exchangeable)：硝酸で pH 7 に調整した 1 M 硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ ) を 8 mL 加え、1 時間振とうした。遠心分離後、上澄液の鉛濃度を測定した。

炭酸塩 (Carbonates) との結合：酢酸 ( $\text{HOAc}$ ) で pH 5 に調整した 1 M 酢酸ナトリウム ( $\text{NaOAc}$ ) を 8 mL 加えて 5 時間振とうした。遠心分離後、上澄液の鉛濃度を測定した。

金属酸化物 (Hydroxides) との結合：25% 酢酸で 0.04 M 塩酸ヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) とした溶液を 20 mL 加えて  $96 \pm 3^\circ\text{C}$  で 6 時間湯煎した（湯煎中は時々攪拌した）。その後、遠沈管を室温まで冷やし、遠心分離後、上澄液の鉛濃度を測定した。

有機物 (Organics) との結合：3 mL の 0.02 M 硝

酸 ( $\text{HNO}_3$ ) と、硝酸で pH 2 に調整した 5 mL の 30% 過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) を加え  $85 \pm 2^\circ\text{C}$  で 2 時間湯煎する。その後、pH 2 の 30% 過酸化水素水を 3 mL 加え、さらに 3 時間湯煎する。遠沈管を室温まで冷やした後、20% 酢酸で 3.2 M 酢酸ナトリウムとした溶液を 5 mL 加え、全体で 20 mL になるように純水を加えた。30 分振とう後に遠心分離し、上澄液の鉛濃度を測定した。

その他 (Residue) との結合：主にケイ酸塩鉱物の結晶内に存在すると考えられており、硝酸を 8 mL 加え 24 時間振とうした後、遠心分離し、上澄液の鉛濃度を測定した。

また、各行程終了毎に、間隙中の鉛を取り除くため 30 分 8 mL の純水で洗浄した。

行程が進むにつれて、反応は激しくなる。すなわち、粘土と鉛の結合力は行程が進むにつれて強くなる。

## 結果と考察

### 1. 試料の間隙比

溶液の通水が終了した供試体は、透水力が作用したため浸透圧密を生じ、6~10 mm 収縮した。浸透圧密は、通水開始後 1 pv 以下の通水で終了した。図 3 に通水後の各層における間隙比の分布を示す。深さの番号は、表面から深さ 5, 15, 25, 35, 45, 55 cm を意味している。各層の間隙比は下層になるほど低くなった。

### 2. 間隙水の pH

通水後の各層の間隙水 pH を図 4 に示す。純水、海水の 1, 3 pv 通水試料では pH = 5 以上であったが、5 pv 通水試料では pH = 5 以下であった。これは、多量の溶液が粘土と接することで酸素がより多く供給され、粘土に含まれるパイライト ( $\text{FeS}_2$ ) が酸化したことに起因する(大坪, 1993)。焼却灰浸出液において pH = 4.5 以下の比較的低い値をとったのは、溶液中に含まれる酢酸ナトリウムなどの影響により粘土中の炭酸塩が溶解され、間隙水中の炭酸イオンが増加したためである。

### 3. 溶液の浸出に伴う透水係数の変化

図 5 に溶液の浸出に伴う透水係数の変化を示す。純水の透水係数は、pH 6 では通水により直線的に低下した。純水の通水に伴う塩類濃度の低下により(図 6)、透水係数の著しい低下を予想したが、その減少量はわずかであった。これは、全陽イオン量に対する 2 価の

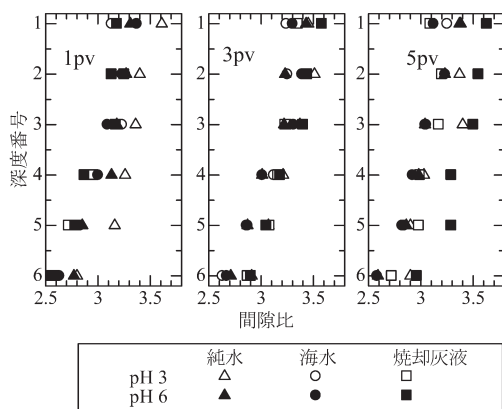


図3 通水試験終了後の供試体の間隙比分布

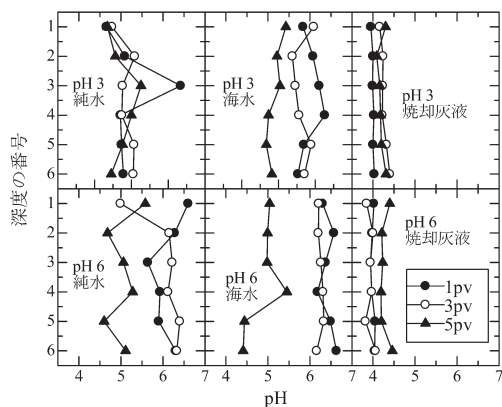


図4 通水試験終了後の供試体の pH 分布

陽イオン量の割合が0.4~0.5と高いため(図6), 拡散二重層の拡大が抑制され, 透水係数の急激な低下が抑えられた結果である. pH 3での透水係数は, ある幅で不規則な変化を示し, 明らかな低下は見られなかった.

海水および焼却灰溶液での透水係数は明らかに増加し, その程度は海水のpH 3で著しかった. 透水係数の増加は, 間隙水中の塩類濃度が高くなって粘土粒子の拡散二重層が収縮し, その結果, 実質上の通水面積が大きくなるためである. とりわけ, pH 3の海水で透水係数は大きく増加したのは, 浸透液中の高い塩濃度に加え, 低いpHにより粘土から溶出した $Al^{3+}$ が, 拡散二重層の収縮の程度を高めたためと推測できる.

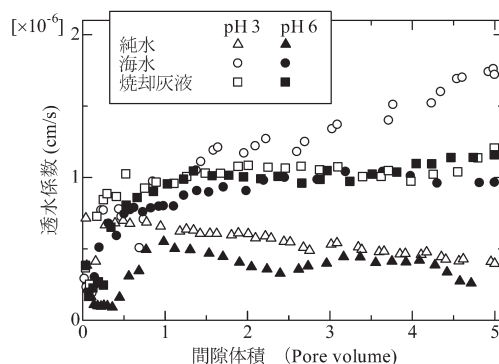


図5 各種溶液の浸透に伴う透水係数の変化

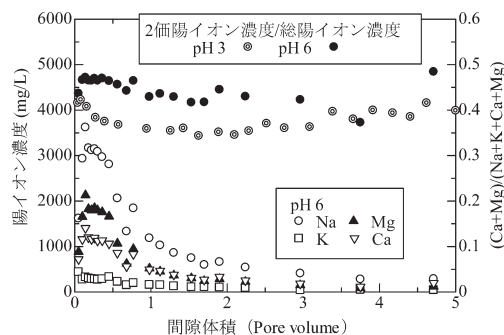


図6 純水の浸透に伴う陽イオン濃度および2価陽イオンの割合の変化

#### 4. 浸出水中の鉛の濃度変化

図7に浸出水中の鉛の濃度変化を示す. 純水では鉛はほとんど浸出しなかった. 海水ではpH 3の溶液で0.5pv付近から徐々に鉛が浸出し始め, およそ1pvで100mg/Lの鉛が検出された. その後も浸出濃度は増加し, 1pv以後鉛の溶出量はおよそ120mg/Lで一定となった. 初期濃度(100mg/L)よりも高い濃度の鉛が検出されたのは自然粘土に含まれていた鉛が低いpHや高い塩類濃度の影響で溶脱したためである. pH 6の海水では, 2pvで100mg/Lの鉛が検出された. 海水試料が著しく低い鉛保持特性を示すのは, 塩類を含む溶液が粘土に浸透していく過程で粘土粒子が凝集し, カラム内で選択的な流れが生じるため, 鉛と粘土の接触する面積が減ることによる. 海水より塩類濃度の低い焼却灰浸出液では, 鉛は徐々に浸出してくる.

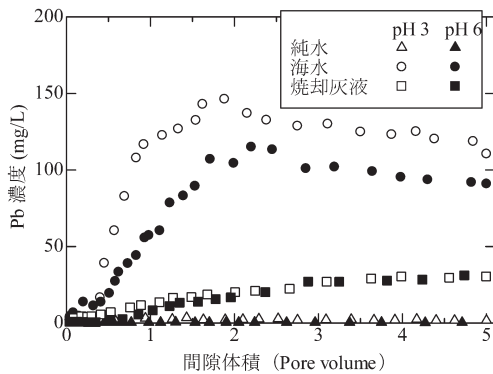


図7 浸出水中の鉛の濃度変化

焼却灰試料の透水係数は海水と同様に高い値を示すにも関わらず (図5), 5 pv で鉛は30mg/L しか浸出しなかった. このことから通水による鉛保持機能を抑制するのは, 粘土粒子に吸着された交換性陽イオンの影響よりも, 鉛とともに溶液に含まれている塩類による影響のほうが強いといえる.

### 5. 鉛の吸着状況

図8に溶液通水後の鉛の吸着状況を示す. 鉛の吸着量はSSEの結果(図9)の合計値を用いている. 純水では, 5 pv 通水したときの最大吸着量はおよそ3.7 g/kg となり, 表層において鉛はほとんど吸着された.

海水においては, 全層にわたって純水に比べて鉛の吸着量は少なく, 溶液が直に浸透する表層と, 間隙比の低下する下層において吸着量は高い値を示した. その原因として, 共存する塩類との競合により鉛の吸着が阻害されること, カラム内での流れの偏りにより吸着能力が低下することが挙げられる. もし, カラム内の流れが均一であれば, 鉛の吸着量は上層から下層にいくにつれて徐々に減少していくはずである. しかし, 海水においては2~4層において吸着量が低下した. これは, 表層において溶液は均等に浸透するが, 2~4層では共存する高濃度の塩類により粘土に凝集が生じて選択的な水みち (preferential pathway) が形成され, そこに流れが集中するためである (Li and Li, 2000). 下層では間隙の減少 (図3) にともない, 流れは徐々に安定し, 鉛が吸着する粘土の表面積が増加し, 再び鉛の吸着量は大きくなる.

焼却灰浸出液においても表層および下層において比較的高い吸着量を示した. 海水に比べて, 溶液中の塩類濃度が海水に比べて低いため, 2~4層での吸着量

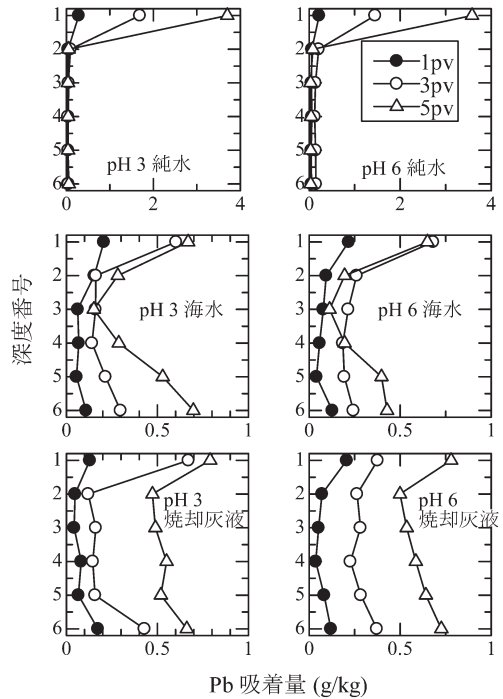


図8 溶液通水後の鉛の吸着濃度分布

が高かった.

Li and Li (2000) は図8と同様, 高濃度の重金属を通水した場合, 各層の採取する箇所での吸着のばらつきがあることを示した.

### 6. 形態別の鉛の吸着量

図9に5 pv 通水後の各層における形態別の鉛の吸着量を示す. 吸着量は選択的連続抽出法 (SSE) により得られた. 純水では炭酸塩による結合が最も多く, ついで交換性, 金属酸化物との結合, その他, 有機物との結合の順であった. 海成粘土には貝殻, 有孔虫などのプランクトンの遺骸に起因する炭酸カルシウムが多く含まれており, それと鉛が作用して沈殿することで鉛が保持される.

海水においては, 炭酸塩, 金属酸化物による結合が最も多く, ついで交換性, その他, 有機物との結合の順であった. 塩類との競合により鉛の全体に占めるイオン吸着の割合は減少した. また, 炭酸塩など交換性以外での鉛保持量も大きく減少した.

焼却灰浸出液においては, 金属酸化物との結合が最も多く, ついで交換性, 炭酸塩との結合, その他, 有機物との結合の順であった. 炭酸塩の割合が減少した

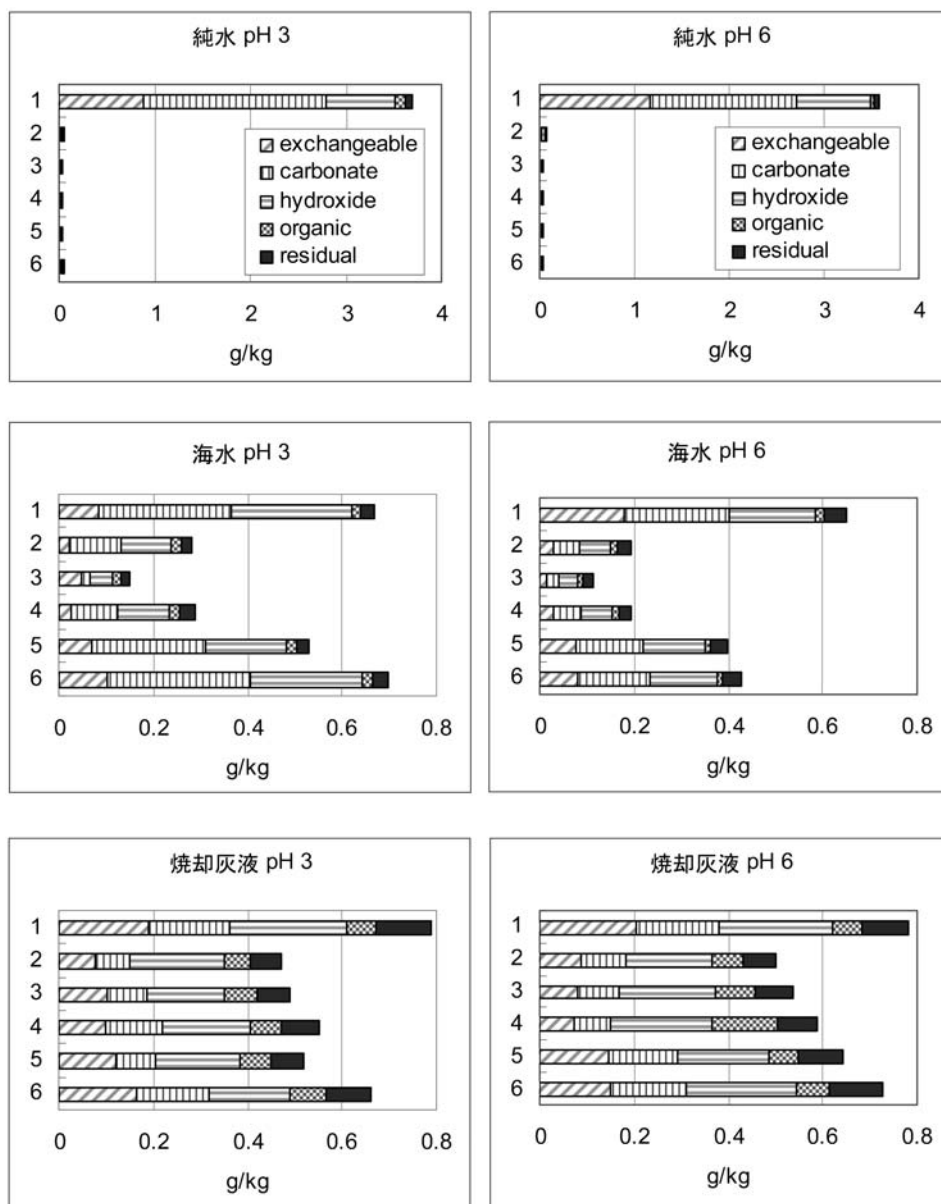


図9 5 pv 通水後の鉛の形態別吸着量

のは、焼却灰浸出液に含まれる酢酸ナトリウムなどの有機化学物質が炭酸塩自体を溶解したためである。

### ま と め

純水の通水に伴う透水係数は、pH 6ではわずかに低下し、pH 3ではある幅で不規則な変化を示し、明らかな低下は見られなかった。一方、海水および焼却

灰溶液での透水係数は明らかに増加し、その程度は海水の pH 3で著しかった。

通水試験において、純水ではほとんど鉛の浸出はなかったが、海水ではおよそ 1 pv で初期濃度と同程度の鉛が浸出した。純水の通水では、鉛は表層でほとんど吸着された。一方海水、焼却灰の通水では、純水の場合に比べ鉛の吸着量は全層で少なかった。

海成粘土において鉛の保持特性として最も多く与するのは、炭酸塩との結合である。溶液中に存在する塩類は、吸着形態全体に占める交換性の鉛および炭酸塩と結合する鉛の割合を減少させた。

## 文 献

- Abbas, Z., A. P. Moghaddam and B. M. Steenari 2003 Release of salts from municipal solid waste combustion residues. *Water Management*, **23**: 291-305
- Jo, H., T. Katsumi, C. Benson and T. Edill 2001 Hydraulic conductivity and swelling of nonprehydrated GCLs permeated with single-species salt solutions. *J. of Geotechnical and Geoenvironmental Eng.*, **127**(7): 557-567
- Kookana, R. S. and R. Naidu 1998 Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. *Geoderma*, **84**: 235-248
- Li, L. Y. and F. Li 2001 Heavy metal sorption and hydraulic conductivity studies using three types of bentonite admixes. *J. of Environmental Eng.*, **127**(5): 420-429
- 大迫政浩・山田正人・井上雄三・金 容珍・朴 政九・李 東勲・吉田直男・野村念郎 2001 日韓の都市ごみ焼却主灰からの重金属類溶出特性に関する比較考察. 廃棄物学会誌, **12**(6): 256-265
- Ohtsubo, M., K. Egashira and K. Kashima 1995 Depositional and post-depositional geochemistry, and its correlation with the geotechnical properties of marine clays in Ariake Bay, Japan. *Geotechnique*, **45**(3): 509-523
- 大坪政美・山岡伸也・森下智貴・萩尾俊宏・Loretta Li 2003 焼却灰からの重金属および塩類の溶出特性. 第5回環境地盤工学シンポジウム発表論文集. 地盤工学会: 169-174
- Ruhl, J. L. and D. E. Daniel 1997 Geosynthetic clay liners permeated with chemical solutions and leachates. *J. of Geotechnical and Geoenvironmental Eng.*, **123**(4): 369-381
- Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson 1979 Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, **51**(7): 844-851
- 渡部要一・土田 孝・山田耕一・鶴飼亮行 2003 海面処分場の特徴と変形追従性遮水材の開発. 土と基礎, **51**(8): 32-33
- Yong, R. N. and R. Galvez-Cloutier 1993 Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soil. *Can. Geotechnical J.*, **30**: 834-847
- (財)港湾空港高度化センター 2000 管理型廃棄物物理護岸設計・施工・管理マニュアル
- 謝辞: 本実験を遂行するにあたり, 九州大学特殊廃液処理施設関係者各位に多大なご協力を頂きました. 深く感謝の意を表します.

## Summary

In recent years incinerated municipal solid waste has been disposed in landfill sites near coastal area in Japan where underlying marine clay deposits are expected to serve as a natural clay barrier. In this study marine clay is examined for the effects of salt on permeability and the sorption of lead using column leaching tests with deionized water, sea water and bottom ash leachate spiked with 100 mg/L lead as permeants, and then selective sequential extraction (SSE) was employed to assess the retention mechanism of lead onto marine clay. The hydraulic conductivity of column clay was 2.5 to 7 times higher for the sea water and the ash leachate than for the deionized water. Lead concentration in the effluent was less than 6 mg/L throughout the column leaching test with the deionized water, whereas it exceeded Pb concentration in influent below one pore volume leaching for the sea water. Lead in pore water accumulated in the top layer of the column soil for the deionized water whereas it was distributed throughout depth for the sea water and ash leachate. The SSE indicated that carbonate, exchangeable and hydroxides phases are predominant for Pb retention.