

短 報

クロム公害へのゼオライトの利用

Utilization of Zeolite for the Pallution of Chrome.

藤 原 哲 夫

Tetsuo FUJIWARA

最近、クロム公害が社会問題化し、道内でも、昭和47年以来、日本電工栗山工場のクロム汚染が問題になっている。

この栗山町の六価クロム汚染は、日本電工栗山工場が、昭和11年の操業以来、昭和46年8月、クロム鉄鉱 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) から重クロム酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を抽出する工程を廃止するまでに、約24万t*のクロム鉍滓を、同工場の敷地、栗山小学校グラウンド、山本鉄工所用地、田上埋立地など9ヶ所に、埋立や、敷地用として使用したのに起因して、六価クロムが地下水に溶出し、汚染をあたえているというものである。汚染の原因となっている鉍滓の全クロム含有量は、2.77~8.10%で、このうち、水に溶ける六価クロムは、平均0.57%であるという³⁾。

この対策として、昭和48年から49年にかけて、道立工業試験場が、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) による還元方式を考え、六価クロムに対する抑制を、この方法で、一応、効果的に処理できることをみとめている³⁾。この方法は、鉍滓の上に、土砂の層をもうけ、鉍滓から浸出した六価クロムに硫酸第一鉄を反応させ還元層をつくるものである。これによると、クロム鉍滓からの浸出液が強アルカリ性 (pH 10.7~11.4) である点から、ふつうの地下水による再溶出の心配は、まず、ないとされている。

しかし、一方では、この方式といえども、六価クロムに対する抑制はできたとしても、三価クロムに対する不安が残り、毒性を慢性化させたにすぎない

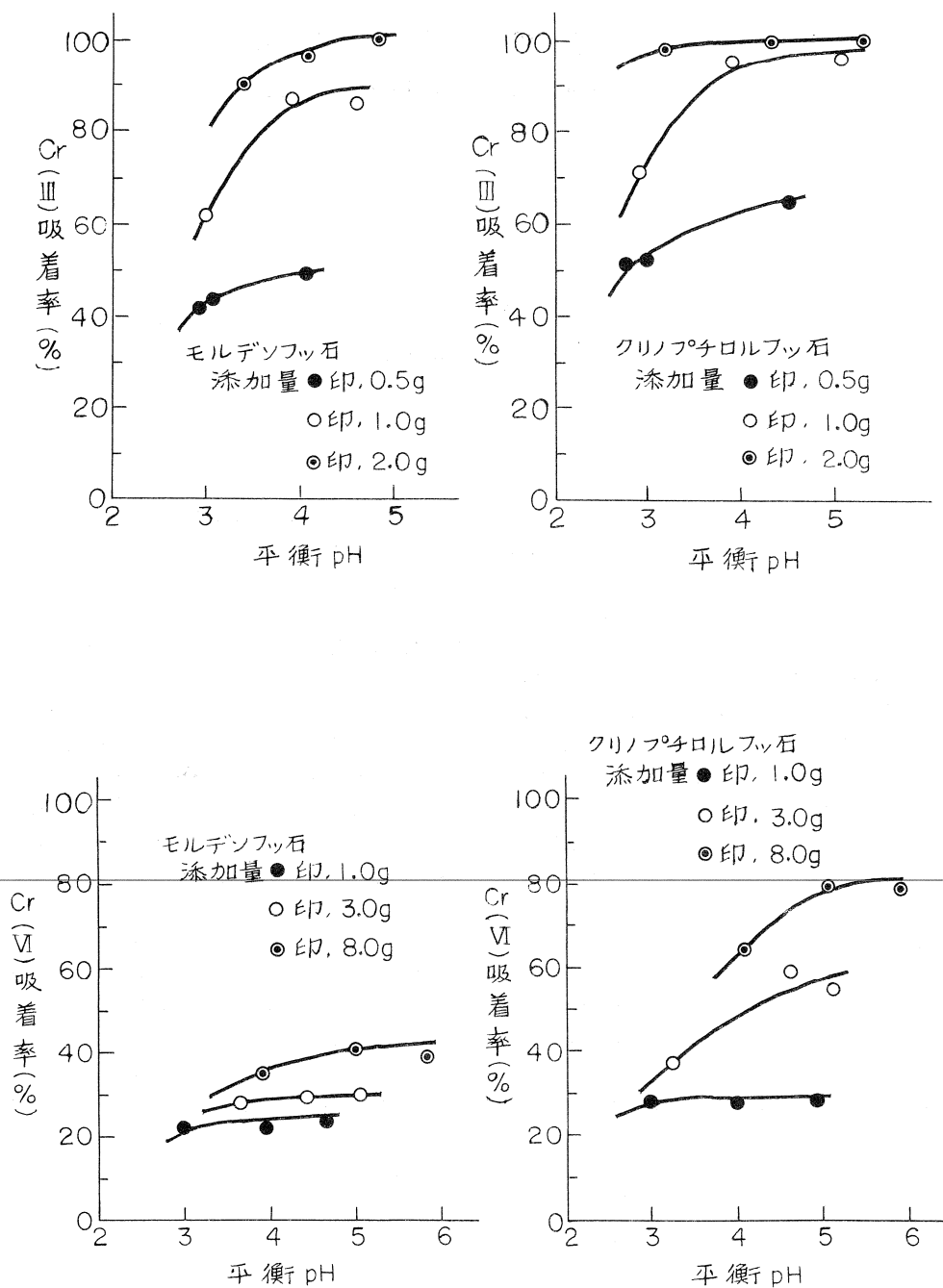
のではないかといわれ、完全なものか、どうかという点では、まだ、問題が残されている。

このためには、鉍滓のまわりから浸出するクロムイオンを、六価から三価に還元させるだけでなく、さらに、吸着閉じこめてしまうことが必要とされている。

クロムイオンの除去については、従来、三価クロムの場合は容易で、どのプロセスでも、99%除去できることがわかっているが、六価クロムの場合は、どのプロセスでもむずかしく、鉄塩凝集で63%除去できるのが最高といわれている。ただし、活性炭を吸着剤として使用した場合は、98~99%吸着除去し、ひじょうに効果的であるといわれている。しかし、活性炭は、値段が高く、大量使用が困難な状態にある。このため、吸着閉じこめる処理剤として、ゼオライトの使用が、安価に、大量に供給できる点から、もっとも適当なものと考えられる。

このことについては、すでに、早稲田大学理工学部の加藤忠蔵教授 (無機工業化学) が提案しているところであるが、クロム鉍滓のまわりに還元剤を使用し、この外側をゼオライトでつつむというものがある。もちろん、これらの上部は、地表からの浸透水を防ぐため、アスファルトあるいはコンクリートで固めるわけである。この方法では、かりに、地下水の浸透があつて、六価クロムが溶出しても、三価クロムに還元され、容易に、ゼオライトの結晶内部にクロムイオンが吸着閉じこめられる。すくなくと

* 栗山町の調査 (昭和50年11月)。



第1図 クロムイオンの吸着率と平衡 pH の関係 (植田安昭; 1973)

Fig. 1 Relationship between Equilibrium pH and Absorptive ratio of Chrome ion. (Y.Ueda; 1973)

も、700°C以上の高温、あるいは、強酸で処理して、結晶構造を破壊しないかぎり、2次公害の心配は起らないものと考えられる。

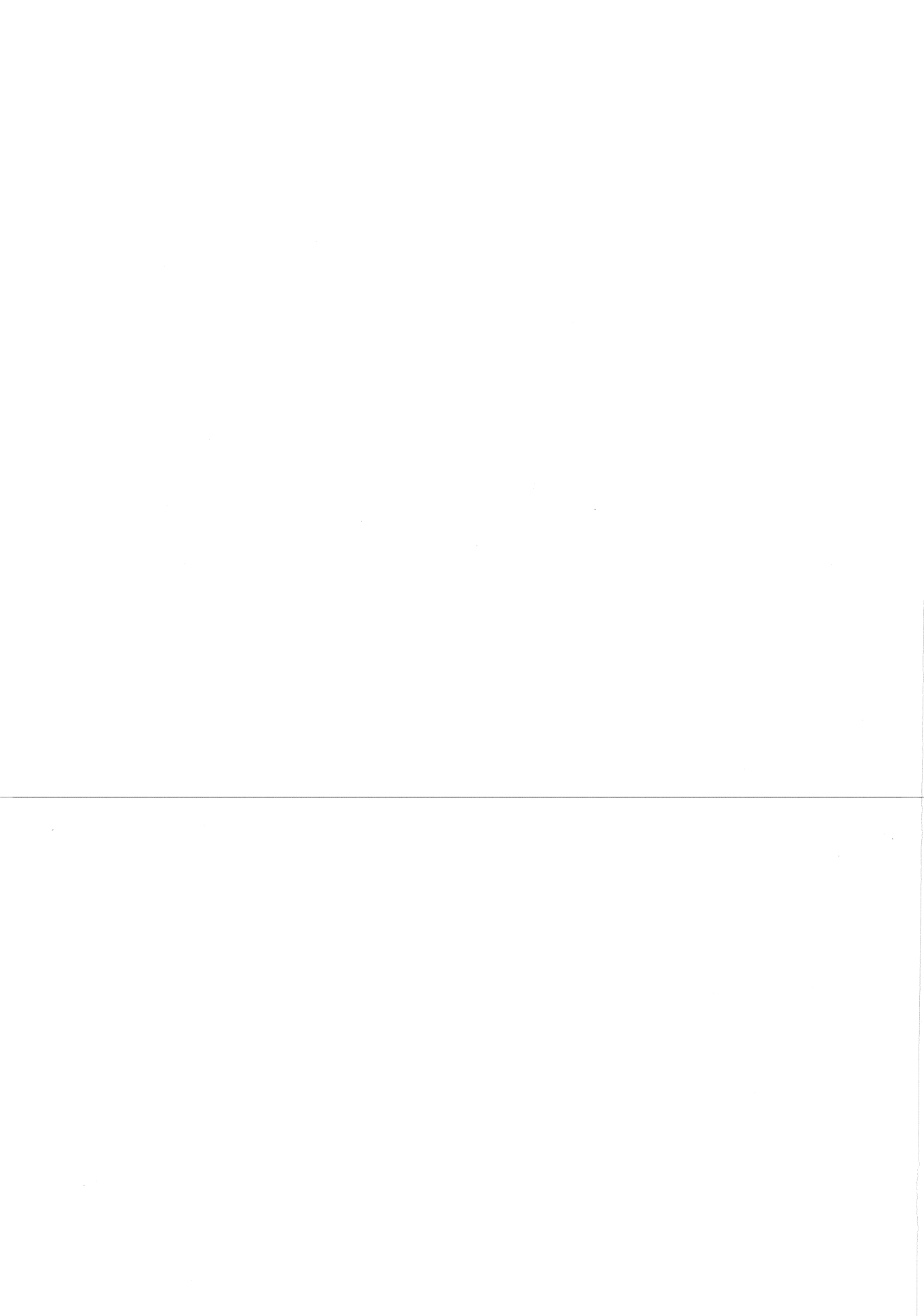
では、実際、ゼオライトが、どのていど、クロムイオンを吸着することができるかという問題であるが、このことについては、九州工業大学工学部の植田安昭教授の試験結果¹⁾²⁾が発表されている。これによると、第1図にしめすように、クリノプチロルフッ石の方が、モルデンフッ石にくらべて吸着性が優れている。すなわち、六価クロムに対しては、クリノプチロルフッ石が、約80%吸着するのに対して、モルデンフッ石は、約40%しか吸着しない。三価クロムに対しては、クリノプチロルフッ石が、100%完全に吸着するのに対し、モルデンフッ石は、約80%以上の吸着率となっている。

以上のように、六価クロムが三価クロムに還元されたあとは、ゼオライトの使用により、クロムイオ

ンを、ほぼ、完全に吸着閉じこめることが可能である。道内には、これらに利用できるゼオライト資源が豊富に存在するので、この有効な活用をはかり、公害に万全を期すべきである。

参考文献

- 植田安昭・榊田均・太田弘毅・河野啓介(1972):
ゼオライト鉱物による廃水処理, 昭和
47年度日本鉱業会合同秋季大会(熊
本)分科研究会資料.
- 植田安昭・榊田均・太田弘毅・河野啓介(1973):
ゼオライトによる廃水中のCr, Asの
除去について, 昭和48年度日本鉱業会
合同秋季大会(秋田)分科研究会資料.
- 小野富三・高野明富(1975):クロム鉱滓より溶
出する六価クロムの還元処理試験, 官
公庁公害専門資料, Vol. 10, No. 5.



北海道産鉱物雑誌 28

78 北戸蔦別岳産の電気石

1961年8月15日、北部日高山脈の北戸蔦別岳^{トツタベツ}西稜を登はん途中、同行の一人、野川潔氏は稜線で電気石の転石を発見した。これが切っ掛けで、径1cm前後の電気石、数個を表土採集することができた。

採集地点は、北戸蔦別岳頂上から稜線を西へ約250m、海拔1,840mの鞍部から北戸蔦別岳への登りかけのところである。この地点は黒雲母片麻岩と斑れい岩との境界付近で、地質図上では斑れい岩体中である(橋本ほか, 1961)。電気石を採集した付近の風化物には、長石・雲母・石英・ザクロ石[?]が多く、長石には淡紅色の汚染が見られる。稜線の表土採集であることを考慮すれば、恐らく斑れい岩体中のペグマタイトに、電気石が含まれていたであろう。

採集された電気石は、全て黒色、結晶面は平滑で、光沢を有する。しかし、表土風化部から採集したためか、結晶形の完全なものはなく、すべて破損している。結晶形をうかがいしれるものでは、径1cmぐらい、柱面の短い(0.5cm以下)卓状結晶が多い。その中で結晶形がやや完全なものA、Bの2個について測角を行った。Aの結晶は径2cm、Bの結晶は径1cmほどのものである。主な結晶面は $r(10\bar{1}1)$ 、 $a(11\bar{2}0)$ 、 $m(10\bar{1}0)$ 、 $u(32\bar{5})$ 、 $o(02\bar{2}1)$ 、 $\bar{e}(10\bar{1}2)$ および $\bar{r}(01\bar{1}\bar{1})$ であり、このほか $c(0001)$ 、 $z(01\bar{1}\bar{1})$ 、 $h(41\bar{5}0)$ 、 $h'(14\bar{5}0)$ および $m(01\bar{1}\bar{1})$ が見られる。それぞれ主な測角値および結晶図は、表1、2および図に示した。結晶図では、左がA結晶、右がB結晶で、それぞれ晶癖が表現されている。

これまで、日高山脈では電気石の産出の報告として、幌満付近で蛇紋岩中のペグマタイトに含まれる紅電気石(久網, 1944)、幌泉郡庶野の半花崗岩中の電気石(原田, 1935)が知られている。これら電気石の結晶形については詳細な記載がないので、北戸蔦別岳産のような大きな単結晶の報告は、今回が初めてである。

電気石の採集に協力された北海道教育大学野川潔氏、桑山弥寿男氏、北海道大学山下慎子氏、測角に協力された金忠氏に感謝する。

(教大岩見沢分校・秋葉 力)

文 献

- 1) 原田準平(1935):北海道産物誌、北海道地質調査会報告、7号、pp.66-67.
- 2) 久網正典(1944):北海道日高国様似地方蛇紋岩中の紅電気石ペグマタイト。岩鉱誌、32巻、pp.203-206.
- 3) 橋本誠二・鈴木 守・小山内照(1961):幌尻岳、5万分の1地質図幅、および同説明書。北海道立地下資源調査所、p.46.

表1 北戸蔦別岳産の電気石 A

	測定値	計算値*
<i>cr'</i>	27°28'	27°20'
<i>cz</i>	27°57'	27°20'
<i>am</i>	30°08'	30°00'
<i>ar</i>	67°12'	66°34'
<i>aa'</i>	59°59'	60°00'
<i>aa^v</i>	59°42'	60°00'
<i>a'u''</i>	24°10'	24°46'
<i>mu</i>	33°02'	33°00'
<i>mm'</i>	59°20'	60°00'
<i>om'</i>	44°43'	44°03'
<i>oz</i>	18°09'	18°37'
<i>rr''</i>	46°48'	46°52'
<i>uu^v</i>	42°21'	42°36'

*Dana's System of Mineralogyによる。

表2 北戸蔦別岳産の電気石 B

	測定値	計算値 ^註
<i>am</i>	29°57'	30°00'
<i>ah</i>	19°02'	19°06 $\frac{1}{2}$ '
<i>ah'</i>	19°36'	19°06 $\frac{1}{2}$ '
<i>au</i>	24°02'	24°46'
<i>d'u^v</i>	24°02'	24°46'
<i>mh</i>	10°48'	10°53 $\frac{1}{2}$ '
<i>mz</i>	63°16'	62°40'
<i>mm'</i>	60°50'	60°00'
<i>m'h'</i>	11°17'	10°53 $\frac{1}{2}$ '
<i>m'o</i>	44°37'	44°03'
<i>zo</i>	18°39'	18°37'
<i>rr'</i>	46°58'	46°52'

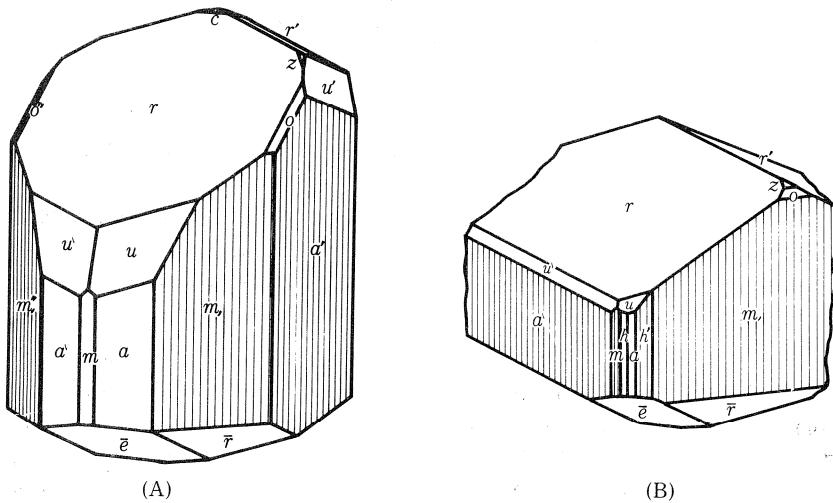


図 北戸蔦別岳産の电气石

79 石狩国厚田村産の菱沸石 (Chabazite)

厚田郡厚田村送毛の海岸、尻苗川タロの北側には、複輝石安山岩の岩体があり、部分的にプロピライト化している。このうち、角礫岩質の部分に菱沸石の細脈があり、自形結晶が多数見られる。自形結晶は白色半透明、径1~2mmの $r(10\bar{1}1)$ からなる菱面体結晶である。

厚田村発足、厚田川の支流左股川上流6kmの地点では、複輝石安山岩中に菱沸石の細脈があり、脈幅が広がると、無色半透明、径0.5~3mmの半自形結晶が見られる。これらもすべて r からなる菱面体結晶で、密雑し、貫入双晶も見られる。

送毛産および発足産菱沸石のX線粉末法回折の結果は、表のとおりである。Herval Brazil産のもの(Deer *et al.*, 1963)と、数値はよく一致する。

発足産の菱沸石については、他の地域の菱沸石とともに別途報告した(北教大紀要, 第27巻, 印刷中)。これらの知識から判断するに、中新世の複輝石安山岩およびその弱プロピライト化岩から、さらに多くの菱沸石は見出されよう。

(教大岩見沢分校: 秋葉 力)

文 献

W.A. Deer *et al.* (1963): Rock forming Minerals.
Vol. 4, p. 415.

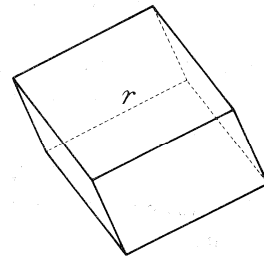


図 送毛産の菱沸石

80 美唄市光珠内産の藍鉄鉱 (Vivianite)

国鉄函館本線の光珠内駅東南東1.3kmの地点には、洪積世の茂世互層が露出している。上部は暗灰色の粘土で、下部に暗青緑色の粘土を主体とし、同色のシルト、細砂を混える。とくに下部の暗青緑色粘土は、いわゆる“青粘土”とよばれ、軽石が散在し、泥炭または泥炭質粘土をはさむ。“青粘土”は酸化して茶褐色の色調を呈することがある。茶褐色の粘土で泥炭質物を混える場合、しばしば青紫色の藍鉄鉱集合体が斑点状に多数見される。新鮮なものでは、白色の場合がある。

この地点の藍鉄鉱集合体は、土状無艶の団塊で、径は最大7mm、いも状あるいは不規則形をなす。藍鉄鉱は粘土中に、小径で斑点状に存在するため、X線粉末法回折に用いる試料の作成には、粘土を水で洗い流し、藍鉄鉱の団塊を濃集させた。ディフラク

トメーターの条件は、Fe(Mn), 40 kV, 10 mA, Slit: $1^\circ-0.15\text{ mm}-1^\circ$, Time Constant: 1 sec, Chart Full Scale: 2000 CPS である。X 線回折の結果は、回折強度が弱く、結晶度の悪さを示している。しかし、ASTM カード, 3-0070(Barth: Am. Min., 22, 1937) の数値とよく一致する。

これまで北海道には、4 個所の産地が知られており(原田, 1935 a), 泥炭地の藍鉄鉱として、原田準平(1935 b)は褐鉄鉱を伴う沼川産について、生成条件を考察している。有機酸・膠状二酸化鉄を伴う多くの沼沢地で、藍鉄鉱は見出されるものであろう。茂世互層もまた、洪積世後期の湖沼性ないし沼沢性

の堆積物である。このことは岩見沢団体研究グループの最近の知見であり、“青粘土”は支笏降下軽石堆積物-1 (Spfa-1) よりもやや古いという ^{14}C 年代も、近々発表されるとのことである(地球科学, 投稿中)。

しかし、藍鉄鉱の産出は“青粘土”の酸化した茶褐色粘土のみなのか、茶褐色粘土は茂世互層の特定層準を示すものなのか、今のところわかっていない。今後の調査が進めば、これらの点は明らかになろう。

鉱物の採集に協力された岩見沢団体研究グループの方々に感謝する。(秋葉 力)

表3 菱沸石の X 線粉末法回折表

厚田村送毛		厚田村発足		Herval, Brazil	
d (Å)	I/I ₁	d (Å)	I/I ₁	d (Å)	I/I ₁
10.4	5	10.4	4		
9.5	100	9.3	90	9.5	70
6.91	20	6.91	20	7.0	40
		6.36	10	6.4	10
5.57	30	5.53	35	5.6	40
5.03	40	4.99	50	5.6	40
4.69	15	4.64	10		
4.35	90	4.30	100	4.35	90
3.98	7	3.96	10		
3.88	40	3.86	30	3.90	20
3.60	50	3.57	50	3.61	50
3.46	20	3.44	20	3.47	20
		3.34	10		
3.24	10	3.23	10		
3.29	15	3.17	15		
2.943	100	2.928	90	2.95	100
2.901	60	2.882	45		
		2.828	5		
2.761	5	2.765	5		
2.696	10	2.680	10		
2.612	20	2.601	20	2.62	20
2.579	10	2.561	4		
2.506	20	2.495	20	2.51	30
2.316	10	2.296	5		
2.169	5	2.272	4		
2.095	10	2.085	10	2.10	20
1.918	5	1.905	3		
1.875	10	1.864	10		
	10	1.850	5		
1.812	20	1.802	20	1.82	30
1.773	5	1.769	3		
1.728	10	1.721	10	1.74	20
1.706	5	1.689	4		
1.675	10	1.665	5	1.66	10
1.650	10	1.645	5		
1.591	10				
1.561	10	1.555	10	1.57	10
1.524	5	1.519	4	1.53	10
1.489	5	1.482	3		
1.453	3	1.445	2	1.43	10
1.419	3	1.414	3	1.41	10
1.411	5	1.404	5		
1.377	3				
1.356	5	1.356	3	1.35	10
1.331	5	1.338	5	1.33	10
1.203	5				

文 献

- 1) 原田準平 (1935 a): 北海道鉱物誌, 北海道地質調査会報告, 7号, p.76.
 2) 原田準平 (1935 b): 北海道泥炭地に産する藍鉄鉱。岩鉱誌, 14巻, pp.292-296.

藍鉄鉱の X 線粉末法回折表

光 珠 内 産		ASTM 3-0070	
d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁
7.94	4	8.00	27
6.73	10	6.80	100
4.90	4	4.91	40
4.53	1	4.50	13
4.35	<1	4.32	4
4.07	1	4.09	13
3.79	2	3.84	40
3.62	<1	3.65	5
3.35	<1	3.33	3
3.20	3	3.20	53
2.97	4	2.97	67
2.72	2	2.71	67
2.64	1	2.64	8
2.53	2	2.52	33
2.43	2	2.42	40
2.32	1	2.31	27
2.22	1	2.23	20
2.19	1	2.19	20
2.07	1	2.07	23
		2.01	8
1.973	<1	1.96	8
1.926	1	1.92	33
1.899	<1	1.89	20
1.814	<1	1.82	11
1.781	<1	1.78	13
1.674	1		
1.670	1	1.67	40
1.599	1		
1.586	<1	1.59	23
		1.55	7
		1.52	11
		1.49	12
		1.47	7