HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸化マグネシウムを利用した鉱物化学反応によるホウ素の不溶化
Author(s)	野澤, 笑子
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13355号
Issue Date	2018-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13355
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71964
Type	doctoral thesis
File Information	Shoko_Nozawa.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文

酸化マグネシウムを利用した鉱物化学反応によるホウ素の不溶化

Immobilization reaction of boron by mineral-chemical reactions using magnesium oxide

北海道大学大学院工学院

環境循環システム専攻

野澤笑子

Shoko NOZAWA

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　　氏名　野澤笑子

学位論文題名

Immobilization reaction of boron by mineral-chemical reactions using magnesium oxide

（酸化マグネシウムを利用した鉱物化学反応によるホウ素の不溶化）

土壌汚染で問題となる有害物質のなかで重金属類は、土壌中の鉱物や腐植に強く吸着しており、気化や微生物による分解は物理的に不可能である。重金属類と効率的に除去する方法が確立されていないため、重金属類による汚染土壌の対策としては掘削除去を行う事例が多いが、掘削除去は環境リスクの管理・低減の点から不適切な場合があることから、汚染の程度や健康被害のおそれの有無に応じた合理的な対策が求められている。不溶化処理は、汚染された土壌に薬剤を混合して重金属類を土壌中で安定化させる処理法である。汚染土壌に不溶化材を混合するのみで処理が完了し、汚染土壌を搬出する必要がないため汚染拡散リスクが小さい、有用な処理法である。しかし、同一の有害物質と不溶化材の組み合わせでも不溶化効果が安定して現れないという問題があり、現場でのトライアンドエラーの積み重ねで施工されているのが現状である。このような状況では不溶化は設計可能な技術とはいえない。不溶化は、土壌中の重金属類や鉱物、不溶化材が溶解、共沈、吸着といった鉱物化学反応を経ることによってなされるため、不溶化を設計するためには、鉱物化学反応を扱うことができる地球化学反応モデリングの利用が有効である。また、本研究では有害物質としてホウ素、不溶化材として酸化マグネシウムを対象としている。酸化マグネシウムは近年不溶化材として非常によく用いられる材料である。様々な重金属類に対して効果を示すことが知られているが、土壌中でどのような鉱物化学反応が起こるのか、その詳細は明らかになっていない。ホウ素は、汚染件数は少ないものの、土壌中では電気的に

中性であり土壌鉱物に吸着しにくいことに加え、一般的にホウ酸塩の溶解度が高く難溶性塩を形成させることが難しい。酸化マグネシウムはこのようなホウ素に対しても不溶化効果を示すことがあるが、そのメカニズムも明らかになってはいない。そこで、本研究では酸化マグネシウムを用いたホウ素の不溶化を例に、土壌中で起こりうる化学反応の検討を行い、その反応を再現する地球化学反応モデルを構築することにより、不溶化を設計可能な技術にすることを目的とした。

本研究は 6 章で構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第一章は序論であり、研究の背景、目的を示した。

第二章では、可溶性シリカ共存および非共存条件で酸化マグネシウムによるホウ素の収着実験を行い、ホウ素収着に対するシリカの影響を検討した。その結果、シリカの共存により生成する鉱物相に違いが生じ、それがホウ素の収着率にも大きく影響した。シリカ非共存条件では酸化マグネシウムはホウ素と反応してマグネシウムホウ酸塩として沈殿したが、シリカ共存条件では酸化マグネシウムはシリカと反応してマグネシウムケイ酸水和物（M-S-H）という低結晶性の物質を生成し、そこにホウ素が取り込まれた。ホウ素の取り込みは、M-S-H との共沈が主な反応メカニズムであることを確認した。また ^{11}B MAS NMR 分析の結果、四配位のホウ素はシリケート骨格に置換し、三配位ホウ素もなんらかの形態で沈殿物中に存在することが示唆された。この反応を再現するモデルを構築し、M-S-H の生成量を見積もった。また実験から得られた収着分配係数を与えることによってホウ素濃度を評価した。

第二章において、反応 pH が M-S-H 生成に影響することが示唆されたため、土壌中の M-S-H 生成量を正確に見積もるためには、酸化マグネシウムを添加するときの土壌 pH を理解する必要がある。そこで第三章では酸・アルカリ添加時の土壌 pH を予測するモデルの構築を目的とした。日本に広く分布する 6 種類の土壌の詳細なキャラクタリゼーションを実施し、鉱物組成と腐植含有量を求め、各土壌試料に対して酸・アルカリ滴定実験を行った。滴定実験の再現のため、鉱物の表面水酸基上のプロトン化、

脱プロトン化反応を表面錯体モデルで扱い、鉱物毎に表面パラメータを設定した。またアロフェンの溶解反応による pH 緩衝も考慮した。理論計算から得られた土壌の表面電荷量は実験値とよく一致し、土壌 pH を定量的に評価した。

第二章、第三章で構築したモデルを組み合わせて、ホウ素汚染土壌中に酸化マグネシウムを混合したときのホウ素の挙動を再現できるか検証するため、第四章では沖積土を用いて模擬汚染土壌を作成し、カラム通水実験を行った。未処理土（模擬汚染土壌）と不溶化土（模擬汚染土壌に酸化マグネシウムを 3 wt%混合）を比較すると、不溶化土からのホウ素の溶出は未処理土の約 20 分の 1 であり、M-S-H の生成に伴いホウ素が取り込まれた結果と考えられた。この挙動を再現する一次元反応輸送モデルを構築したところ、ホウ素の溶出挙動を評価できた。

第五章では、酸化マグネシウムによるホウ素収着への温度と反応時間の影響を調べるために、反応温度を変えて最長 3 か月の収着実験を行った。反応温度が高いほど、ホウ素の収着率が低く、ほとんどの条件で反応開始 1 か月後のホウ素収着率を 3 か月後にも維持していたが、反応温度が高くシリケートの Q^4 から Q^3 への変質が早かった条件では取り込んだホウ素の放出が見られた。これらの結果から M-S-H はより安定な鉱物へと変質していく過程でホウ素を放出する可能性が示唆されたが、M-S-H の変質は非常にゆっくり進行することが知られているため、土壌汚染対策で問題となるようなホウ素の溶出は起こらないと予想される。

第六章は本研究全体の結論として、得られた知見をまとめた。また、本研究で用いた土壌データを用いて、不溶化に必要な酸化マグネシウム量を算出し、設計の手順を示した。また、インプリケーションとして、土壌 pH の予測や、第二章で得られた知見が、不溶化のみに限らず、他の環境においても有用な知見であることを述べた。

目次

学位論文内容の要旨 i
表一覧 viii
図一覧 viii
1 序論 1
1.1 日本における重金属類による土壌汚染の対策法 1
1.1.1 土壌汚染対策の歴史[1,2] 1
1.1.2 重金属汚染の実態とその対策法 2
1.1.3. 不溶化処理のメリットと問題点 3
1.2 酸化マグネシウムによるホウ素の不溶化 4
1.2.1 酸化マグネシウム 4
1.2.2. ホウ素 4
1.3 地球化学モデリングというツール 7
1.4 土壌の多様性 7
2. 可溶性シリカ共存下におけるホウ素の不溶化反応 12
2.1 はじめに 12
2.2 実験方法 12
2.2.1 ホウ素収着実験 12
2.2.2 酸化マグネシウムと非晶質シリカとの反応生成物を用いたホウ素の収着実験 13
2.3 分析方法 13
2.3.1 溶液分析 13
2.3.2 固体分析 14
2.4 結果 15
2.4.1 ホウ素収着実験 15

2.4.2 沈殿物のキャラクタリゼーション 16
2.4.3酸化マグネシウムと非晶質シリカとの反応生成物によるホウ素収着実験 17
2.5 考察 18
2.5.1 可溶性シリカの影響 18
2.5.2 固相中のホウ素の化学形態 19
2.5.3 ホウ素取り込みのメカニズム 20
2.5.4 初期物質の Mg/Si の影響 21
2.6 酸化マグネシウムによるホウ素収着モデル 23
2.6.1 地球化学反応モデルの条件設定 23
2.6.2 収着実験との比較 23
2.7 結論 24
3. 土壌 pH の予測 41
3.1 はじめに 41
3.2 試料採取 42
3.3. 実験 42
3.3.1. 土壌試料の分別分析 42
3.3.2 分析方法 45
3.3.3. 土壌中の鉱物の定量 46
3.3.4. 酸・アルカリ滴定実験 47
3.3.5. アルカリ連続滴定実験による腐植物質の pK 値の算出 47
3.3.6. 表面錯体モデルによる土壌 pH の予測 48
3.3.7. 表面電荷量 51
3.4. 結果 52
3.4.1. 土壌のキャラクタリゼーション 52

3.4.2. 各土壌試料の表面電荷量 53
3.5. 考察 54
3.5.1. 各土壌試料の表面電荷量 54
3.5.2. 実験値と理論値から得られた表面電荷量の比較 54
3.5.3. 各土壌の pH 緩衝挙動の説明 56
3.6. 結論 57
4. 模擬汚染土壌を用いたホウ素の不溶化 69
4.1 はじめに 69
4.2 実験 69
4.2.1 土壌試料の液性限界 69
4.2.2 模擬汚染土の作成 69
4.2.3 カラム通水実験 70
4.2.4 一次元反応輸送モデルによるホウ素溶出濃度の予測 70
4.3 結果 71
4.3.1 液性限界試験の結果 71
4.3.2. カラム通水実験の結果 71
4.4. 考察 71
4.4.1. カラム通水実験 71
4.4.2. モデル計算値との比較 72
4.4.3. 本モデルの活用 72
4.5. 結論 73
5. ホウ素の不溶化反応への温度と時間の影響 81
5.1 目的 81
5.2 実験 81
5.2.1 酸化マグネシウムによるホウ素収着の反応促進実験 81

5.2.2　分析 81
5.3　結果 81
5.3.1　ホウ素収着の反応促進実験 81
5.3.2.　沈殿物のキャラクタリゼーション 83
5.4.　考察 83
5.5　結論 85
6.　結論 94
引用文献 98
謝辞 106
付録　PhreeqC による表面錯体モデリングのスクリプト 107
酸化マグネシウムによるホウ素の収着反応モデル 107
沖積土の土壌 pH を予測する表面錯体モデル 111
模擬汚染土壌に酸化マグネシウムを添加したときの一次元反応輸送モデル 113

表一覧

Table 1-1　特定有害物質 9
Table 1-2　地下水等の摂取によるリスクに係る指示措置と実施措置の件数 10
Table 1-3　直接摂取によるリスクに係る指示措置と実施措置の件数 10
Table 2-1　M-S-H のデータベース 37
Table 2-2　溶解速度のデータベース 37
Table 3-1　溶解する鉱物 58
Table 3-2　表面錯体モデルのデータベース 59
Table 3-3　各土壌の鉱物組成 62
Table 4-1　各土壌の液性限界値 75
Table 4-2　初期物質の溶解速度定数 75

図一覧

Figure 1-1　物質別汚染件数 9
Figure 1-2　ホウ素実汚染土壌の不溶化例 10
Figure 1-3　ホウ素の安定相図 11
Figure 1-4　物質別汚染件数（平成 26 年度） 11
Figure 2-1　ホウ素収着率の経時変化 25
Figure 2-2　反応 pH の経時変化 25
Figure 2-3　溶存種濃度の経時変化 26
Figure 2-4　シリカを含まない試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=5 mg/L） 26
Figure 2-5　シリカを含まない試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=100 mg/L） 27
Figure 2-6　シリカを含む試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=5 mg/L, Mg/Si=0.5） 28
Figure 2-7　シリカを含む試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=5 mg/L, Mg/Si=1.0） 29
Figure 2-8　シリカを含む試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=5 mg/L, Mg/Si=1.5） 30

Figure 2-9　シリカを含む試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=100 mg/L, Mg/Si=1.5）. 31
Figure 2-10　シリカを含まない試料の FT-IR スペクトル 32
Figure 2-11　シリカ含有試料の FT-IR スペクトル 33
Figure 2-12　^{11}B MAS-NMR スペクトル 34
Figure 2-13　反応生成物の合成時間によるホウ素収着率の違い 35
Figure 2-14　収着反応前後の固相の XRD スペクトル 35
Figure 2-15　収着反応前後の固相の FT-IR スペクトル 36
Figure 2-16　ホウ素収着反応のモデル概念図 36
Figure 2-17　溶存種および pH の経時変化（$[B]_{ini}$= 5 mg/L, Mg/Si=0.5） 38
Figure 2-18　溶存種および pH の経時変化（$[B]_{ini}$= 5 mg/L, Mg/Si=1.0） 39
Figure 2-19　溶存種および pH の経時変化（$[B]_{ini}$= 5 mg/L, Mg/Si=1.5） 40
Figure 3-1　日本の土壌図 58
Figure 3-2　酸・アルカリ滴定実験概略図 59
Figure 3-3　酸・アルカリ滴定実験のモデル概念図 60
Figure 3-4　土壌試料の XRD スペクトル（不定方位） 60
Figure 3-5　各土壌試料の粘土画分の XRD スペクトル（化学処理＋定方位） .. 61
Figure 3-6　各土壌粘土画分の DTA 曲線 61
Figure 3-7　pH の関数とした各土壌試料の表面電荷量 62
Figure 3-8　各土壌の表面電荷量と理論計算から得られた表面電荷量との比較...
..... 63
Figure 3-9　表面電荷量に対するアロフェン溶解の影響 63
Figure 3-10　アロフェンの pH に対する溶解度曲線 64
Figure 3-11　表面電荷量に対するアロフェン表面の影響 64
Figure 3-12　アロフェンの表面電荷 65
Figure 3-13　表面電荷量に対する腐植物質の影響 65

Figure 3-14　フミン酸のモデル構造 66
Figure 3-15　表面電荷量に対するフェリハイドライトの影響 66
Figure 3-16　表面電荷量に対するクリソタイルの影響 67
Figure 3-17　表面電荷量に対するカオリナイトの影響 67
Figure 3-18　表面電荷量に対するモンモリロナイトの影響 68
Figure 4-1　フォールコーン試験器 74
Figure 4-2　カラム通水試験のモデル概念図 74
Figure 4-3　カラム通水実験の L/S に対する溶液化学の変化 76
Figure 4-4　Mg-Si 系の安定相図 77
Figure 4-5　カラム通水実験の実験値と計算値の比較 78
Figure 4-6　酸化マグネシウムの添加量を変化させた場合の計算結果 79
Figure 4-7　アロフェン含有量が少ない土壌の計算結果 80
Figure 5-1　溶液パラメータの経時変化（初期 Mg/Si=1.5） 86
Figure 5-2　溶液パラメータの経時変化（初期 Mg/Si=1.0） 87
Figure 5-3　溶液パラメータの経時変化（初期 Mg/Si=0.5） 88
Figure 5-4　XRD スペクトル（Mg/Si=1.5） 89
Figure 5-5　XRD スペクトル（Mg/Si=1.0） 90
Figure 5-6　XRD スペクトル（Mg/Si=0.5） 91
Figure 5-7　FT-IR スペクトル（Mg/Si=1.5） 92
Figure 5-8　FT-IR スペクトル（Mg/Si=1.0） 92
Figure 5-9　FT-IR スペクトル（Mg/Si=0.5） 93
Figure 5-10　^{11}B MAS-NMR スペクトル 93
Figure 6-1　不溶化の設計の現場イメージ図 97
Figure 6-2　各土壌に酸化マグネシウムを添加した場合のホウ素溶出濃度の予測 97

1　序論

1.1　日本における重金属類による土壌汚染の対策法

1.1.1　土壌汚染対策の歴史[1,2]

戦後、経済的な復興を最優先させた日本は、昭和 30 年代後半に世界的な公害大国となった。土壌汚染はカドミウム汚染米によるイタイイタイ病で社会的注目を浴び、これを契機として昭和 54 年に農用地の土壌の汚染防止等に関する法律(「農用地土壌汚染防止法」)が制定・施行されたが、環境という概念は乏しく、公害対策に主眼が置かれていた。その後、環境基準という考え方が採用され、環境全体の汚染に着目して、その増加を抑制するという方向性が国によって示された。水を経由した、人の健康や自然環境への影響を考慮して、平成 3 年に市街地も含めた「土壌汚染に係る環境基準」が平成 9 年に「地下水の水質汚濁に係る環境基準」が制定された。環境基準は、人の健康を保護し、及び生活環境を保全する上で維持することが望ましい水準として制定されたものであり(環境基本法第 16 条第一項)、環境基準に適合しない土壌については、汚染の程度や広がり、影響の態様等に応じて可及的速やかにその達成維持に努めるものとする(環境庁告示第 46 号)とされている。しかしながら、土壌汚染対策に関する法制度がなかったこと、企業の工場跡地等の再開発に伴う重金属、揮発性有機化合物等による汚染が顕在化していたことから、土壌汚染による人の健康への影響の懸念や対策の確立への社会的要請が強まっていた[3]。そこで、平成 15 年に土壌汚染対策法が施行された。同法では「盛土」や「封じ込め」等の摂取経路を遮断する対策を基本としていたが、実際には「掘削除去」という過剰な対策が取られることが多かった。掘削除去は環境リスクの管理・低減の点から不適切な場合があることから、汚染の程度や健康被害のおそれの有無に応じて合理的で適切な対策が実施されるよう、講ずべき措置の内容の明確化、汚染された土壌の適正処理の確保が課題となっていた[4]。また、同法では自然由来の有害物質が含まれる汚染された土壌をその対象としていなかったが、健康被害の防止の観点からは自然由来の有害物質が含まれる汚染

された土壌をそれ以外の汚染された土壌と区別する理由がないことから、自然由来の有害物質が含まれる汚染された土壌を法の対象とすることになり、平成 23 年に改正土壌汚染対策法が制定・施行され、現在に至る。

1.1.2　重金属汚染の実態とその対策法

改正土壌汚染対策法では、特定有害物質を Table 1-1 のように定めている。平成 3 年（土壌環境基準制定以降）から平成 26 年までの基準不適合事例について、特定有害物質別にその件数を Figure 1-1 に示す。VOC や農薬等と比較して、重金属類による汚染件数が非常に多い。これら重金属汚染土壌について、平成 26 年度に指定された要措置区域における、指示措置と実施措置の関係を Table 2 及び Table 3 に示す。地下水等の摂取によるリスクにおいて、指示措置が地下水の水質測定の場合は、掘削除去をおこなう事例が最も多く、指示措置が原位置封じ込めまたは遮水工封じ込めの場合も、掘削除去を行う事例が最も多かった。また、直接摂取によるリスクにおいて、指示措置が盛土の場合は、盛土もしくは掘削除去を行う事例が同数で最も多く、指示措置が土壌入換えの場合は、掘削除去を行う事例のみであり、指示措置が土壌汚染の除去の場合は、掘削除去を行う事例が最も多かった[5]。掘削除去が多い理由として、有害物質を効率的に除去する方法が未整備なことがあげられる[6]。土壌中の重金属イオンは、土壌中に含まれる粘土鉱物や腐植によるイオン交換や、重金属イオンと腐植との反応による錯体の生成、土壌中に含まれる酸化物への吸着や化学反応による難溶性化合物の生成等により、土壌構成物質に強く吸着している。VOC 汚染において有効な、気化や微生物による分解も不可能であるため、土壌中の重金属の浄化には高度な技術を要する。実用化されているものでは、原位置対策として汚染地下水の重金属を安定化する透過性浄化壁工法がある。透過性浄化壁工法は、透水性の浄化壁を汚染地盤の地下水流向の下流側へ設け、浄化壁を通過した汚染地下水中の重金属を浄化壁内に安定化させ、汚染地下水の浄化と汚染範囲の拡大を防止するものである。しかしながら、汚染地下水の水処理は、間接的に汚染土壌を洗浄する効果

もあるが、処理による汚染濃度の減少は小さくかつ長期間を必要とする場合が多い。土壌から直接重金属類を除去する方法としては、電気泳動・振とう法がある。汚染地盤に電極を挿入して直流電圧をかけるとカドミウムや鉛など陽イオンとして存在するものは陰極、クロム酸イオンなど陰イオンとして存在するものは陽極へ電気泳動し電極近傍に濃縮される。こういった工法は、技術が必要なだけでなく、コストがかかり、工期も長くなる。

1.1.3. 不溶化処理のメリットと問題点

簡便な処理法としては、掘削除去、土壌入換え、不溶化処理等がある。不溶化処理は、汚染された土壌に薬剤を混合して重金属類を難溶性の形態に変えて安定化するものである。原位置不溶化の場合は、現場で不溶化材を混合するのみで処理が完了するため、短期間で大量の土壌を処理することができる[7]。また、汚染土壌の搬出の必要性がないため、汚染拡散リスクが小さい有用な処理法である。しかしながら、同一の不溶化材と汚染元素の組み合わせでも、毎回同等の効果が現れるとは限らない、不溶化効果発現の不安定性という問題がある。汚染土壌の不溶化のメカニズムは、土壌粒子が関わらないメカニズムと関わるメカニズムの二つに分けられる。前者は、重金属類の水溶液に不溶化材を添加したときの反応を追跡することによってメカニズムを明らかにすることができるためよく研究されている。しかし、後者は土壌粒子の存在と、不溶化材と土壌粒子との反応を考慮することが不可欠であり、このような点を考慮して不溶化のメカニズムを研究した例は多くはない[8]。Figure 1-2 にホウ素実汚染土壌の不溶化例を示す。不溶化材を汚染土壌に混合すると、通常は配合量が増すとともに、重金属類の溶出量は低下する。しかしながら案件①の場合、不溶化材を混合すると一度ホウ素の溶出量が減少するものの、配合量が増すにつれてホウ素の溶出濃度が増大した。また案件②の場合には、不溶化材を混合することで溶出濃度が増大するという結果であった。こういった現象は、事前に予測できない。というのも、土壌中で不溶化された重金属等が土壌中でどのような化学反応によってどのような形態で不溶化さ

れているのかが理解されないまま、現場でのトライアンドエラーで不溶化の施工がなされているからである。また、不溶化の添加量の設定は、現場における均一な混合が担保できる「最少添加量」が定められており、事前の室内実験で配合量が少量で環境基準値を満足できることがわかっている場合でも、最少添加量は不溶化材を加えている場合がある。このような状況では不溶化を設計しているとはいえない。

1.2 酸化マグネシウムによるホウ素の不溶化

1.2.1 酸化マグネシウム

酸化マグネシウムはアルカリ系の不溶化材であるが、カルシウム系の不溶化材と比較すると、pH は高くても 10.5 程度までしか上がらず、セメントに含まれる六価クロムなどの重金属類を含まないため、環境負荷の少ない材料である[9,10]。数々の重金属類にたいして不溶化効果を示すことが知られており[8]、マグネシウム系不溶化材として多用されている。アルカリ系の材料の場合は、生成した水和物による重金属類の封じ込め、水和生成物への吸着、アルカリ性になることによる難溶性塩の形成が不溶化機構であると言われており、酸化マグネシウムもこのような鉱物化学反応を利用していると考えられる[10]が、詳細な反応機構は明らかになっていない。

1.2.2. ホウ素

1.2.2.1. ホウ素の毒性と汚染源

ホウ素は植物の生育にとって必須栄養素であるが、土壌中に過剰に存在すると毒性を示し植物の生育を阻害する。動物に対しては、ホウ素が生物学的役割を果たしているという積極的な証拠はないという主張があると同時に、過剰摂取はヒトをはじめ生物に対して有毒という指摘がある。高濃度のホウ素摂取による人への健康被害としては、嘔吐、腹痛、下痢及び吐き気などの症例が報告されている。また、これまでの動物実験の結果、ラットを用いた催眠奇形性試験において胎児の体重増加抑制が認められている。このラットの実験結果から、耐容一日摂取量は体重 1 kg あたり 0.096 mg と算

出され、これに基づいて水道水質基準や水質環境基準が設定された[11]。

自然由来のホウ素による地下水汚染は主に化石水の混入によるが、温泉水や地熱水の混入が原因となる場合もある。人為汚染源としては、金属表面の処理工場、ガラス工場、エナメル工場、石炭焼却灰の処分施設、半導体等を生産する工場等が考えられる。

1.2.2.2. ホウ素の化学[12]

ホウ素は原子番号 5、原子量 10.811、元素記号 B で表される元素である。ホウ素は単体では自然界に産しない。岩石や水の中では常に酸素と結合しているが、この結合は $B(OH)_3$ または $B(OH)_4^-$のいずれかであり、還元化学種は存在しない。$B(OH)_3$ は非解離物質であり、熱すれば順次水を失い、HBO_2 を経て B_2O_3 になる。$B(OH)_3$ 中のホウ素は 3 価であるが、水溶液中では酸解離は認められずルイス酸として働き、水酸化物イオンを受け取り 4 配位となる化学平衡が存在する（式(1-1)）（Figure 1-3）。

$$B(OH)_3 + H_2O = B(OH)_4^- + H^+ \quad \cdots (1\text{-}1)$$

pKa = 9.23

溶液中のホウ素濃度が 25 mM を超えると、ホウ酸またはホウ酸イオンはポリオキシアニオンを生成する。ポリボレートアニオンとして代表的なものには $B_3O_3(OH)_4^-$ (triborate)、$B_3O_3(OH)_5^{2-}$、$B_5O_6(OH)_4^-$ (pentaborate)、$B_4O_5(OH)_4^{2-}$（tetraborate）等があり、これらのイオン中には 3 配位と 4 配位のホウ素が混在している。

$$3B(OH)_3 \rightleftarrows B_3O_3(OH)_4^- + H^+ + 2H_2O \qquad pKa = 7.03$$

$$3B(OH)_4^- \rightleftarrows B_3O_3(OH)_5^{2-} + OH^- + 3H_2O$$

$$4B(OH)_4^- \rightleftarrows B_4O_5(OH)_4^{2-} + 2OH^- + 3H_2O \qquad pKa = 15.99$$

$$5B(OH)_4^- \rightleftarrows B_5O_6(OH)_4^- + 4OH^- + 6H_2O$$

ホウ素は自然中において＋3 価の酸化物としてみられ、しばしば他の元素と結合している。これらのホウ酸塩鉱物はケイ酸塩鉱物と類似しているが、SiO_4 の四面体構造が構造の基本単位となっているケイ酸塩とは異なり、ホウ酸塩は BO_4 の四面体構造だ

けでなく BO_3 の平面三角形構造の基本単位も多くみられる。

ほう酸化合物の用途で、最終製品として最も多いのがガラス繊維で、ついでホウケイ酸ガラスである[13]。ホウケイ酸ガラスでは、ガラス網目は BOn 多面体のほかに SiO_4 四面体によっても構成される。アルカリ M_2O の添加とともにホウ素の配位数が 3 から 4 に増加し、アルカリ含有量がある点で 4 配位ホウ素の割合は極大を示したのち、配位数は減少する。ガラス組成を $RM_2O \cdot B_2O_3 \cdot KSiO_2$ と書くと、低アルカリ領域では 4 配位ホウ素の割合 N_4 はアルカリ量 R（M_2O/B_2O_3）に等しくなる。これは添加した M_2O がすべてホウ素の 4 配位化に消費されるためで、この領域では非架橋酸素（NBO）は生成しない。しかし高アルカリ領域では、N_4 値は SiO_2 成分の割合 K(SiO_2/B_2O_3)によって異なる[14]。Dell らは、N_4 値の変化をアルカリ量 R と SiO_2 量 K を変数として見積もることができると考え、ホウケイ酸ガラス構造の変化を次のようなものであると提案している[15]。SiO_2 量 K が一定組成では、アルカリ添加によりまずホウ素の配位数が 3 から 4 に上昇するが、この間 NBO は生成しない。$N_4 = R$ となる最大の R_{MAX} は、$R_{MAX} = 1/2 + 1/4K$ であり、R_{MAX} よりも過剰にアルカリが添加されると、アルカリは SiO_4 四面体中に NBO を生成し、遅れて BO_3 三角形中に生成する。ここでは、シリコンの配位数は 4 で変化しない、BO_4 四面体中に NBO は生成しない、酸素はシリコンかホウ素のいずれかに必ず結合する、との仮定がなされている。他の既往の研究においては XAFS 分析により、K が小さいほど BO の 4 配位 sp^3 構造の割合が増加し、3 配位 sp^2 構造が減少することが示されている[16]。また Raman 分光法の結果、K が大きいほどシリケートの Q^2 単位が少なく Q^3 単位が多いことも明らかになっている。

1.2.2.3 ホウ素汚染とその対策の現状

特定有害物質に指定されている第二種有害物質（重金属等）のうち、平成 26 年度は「鉛及びその化合物」「ふっ素およびその化合物」、「ひ素及びその化合物」の順に要措置件数が多かった（Figure 1-3）。ほう素は 10 種中 5 番目であり、件数は多くはない。しかし、ホウ素は土壌中で電荷をもたない $B(OH)_3(0)$ の形で存在するため、鉱物に吸

着されにくい。また、一般的にホウ酸塩の溶解度が高いために、難溶性の塩を除去するのは比較的困難とされている[11]。ホウ素の不溶化材としては、エトリンガイトの硫酸イオンとの置換や、ハイドロカルマイトの層間への取り込みを狙った不溶化材が市販されている[17]。しかし環境基準値を 10 倍超過した土壌にたいしておよそ 20 wt%の不溶化材を添加することで基準値を満足させており、効率が悪い。酸化マグネシウムはホウ素に対して一定の効果を示すときがあるが、酸化マグネシウムの添加により pH が上昇してもマグネシウムホウ酸塩では環境基準値を満足させることはできず、その反応機構は不明である。

1.3 地球化学モデリングというツール

自然由来重金属汚染土壌の対策では、サイト概念モデル等により汚染拡散リスクが評価・検討されている。このモデル計算においては土壌浸出水の移流・拡散等の物理パラメータ、および土壌から溶出する重金属の溶出濃度や総溶出量の化学パラメータが用いられている。この化学パラメータとして、溶出濃度には環告 18 号溶出試験の結果を、総溶出量には繰り返し溶出試験の結果を用いることが多い[18]が、バッチ試験で得られるデータは一定の値であるため、降雨による pH の変化など、環境の変化に対応できない。実際に盛土等から溶出する重金属濃度は時間を追うごとに変動する。不溶化の際には不溶化材との鉱物化学反応を考慮することも求められる。このような場合には、鉱物の溶解、沈殿、錯形成などの鉱物化学反応を扱うことができる地球化学反応モデリングが有効である。地球化学反応モデリングを用いて重金属類の溶出濃度の時間変化を予測し、移流分散解析と組み合わせることで、合理的な対策につながる。

1.4 土壌の多様性

土壌の生成は、造岩鉱物の風化と二次鉱物の生成、植生の発達と有機物の集積、

表層からの物質の溶脱と下層における集積、これらの結果としての特徴的な層位などの過程が、連続あるいは並行しておこることで進行する。よって土壌は、母材、気候、植生、地形などの因子の単純な組み合わせで分類できるほど単純なものではない。また、土壌の分類で最も重視されているのは、土壌断面に形成されている特徴的層位の種類と積層の様子であり、次いで各層位の特徴（有機物含量、植物根の分布、粒度組成、土色、上層から移動して集積している物質の種類や量、土壌構造など）である。実用性を重視するため、分類に必要な調査・分析項目を最小限にとどめ、可能な限り、現場で土壌名を同定できるように、同定の手順も定められている[19]。こういった理由から、土壌の分類と、その土壌の鉱物組成との関係は強くないが、分類に利用される特性がその土壌に含まれる鉱物の性質を強く反映している場合もある[20]。

土壌中の重金属は、非晶質物質や粘土鉱物に吸着したり、二次鉱物に取り込まれたり、有機物と錯形成をしたりとさまざまな形態で土壌中に保持されるが、それぞれの形態が異なる移動特性をもつため、移動性に関して正確な情報を得ることは非常に難しい[21]。重金属類の分布は、様々な土壌の化学的環境の影響を受けるが、なかでもpH、ORP、有機物が、影響が大きい因子とされている[21]。なかでも pH は、イオンのスペシエーションや、鉱物の表面電荷、鉱物の溶解度に影響するため、重金属類が土壌に収着する反応をコントロールする重要な因子であると考えられる。土壌による pH の緩衝や、重金属類の吸着挙動に関する研究においては、例えばカオリナイトへの有害物質の吸着など、特定の鉱物の研究例[22,23]は多く存在するが、土壌全体を鉱物の集合体として考察した研究例[24]は少ない。

Table 1-1　　特定有害物質

分類	特定有害物質の種類
第一種特定有害物質	クロロエチレン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、ベンゼン
第二種特定有害物質	カドミウム及びその化合物、六価クロム化合物、シアン化合物、水銀及びその化合物、セレン及びその化合物、鉛及びその化合物、砒素及びその化合物、ふっ素及びその化合物、ほう素及びその化合物
第三種特定有害物質	シマジン、チオベンカルブ、チウラム、ポリ塩化ビフェニル（PCB）、有機リン化合物

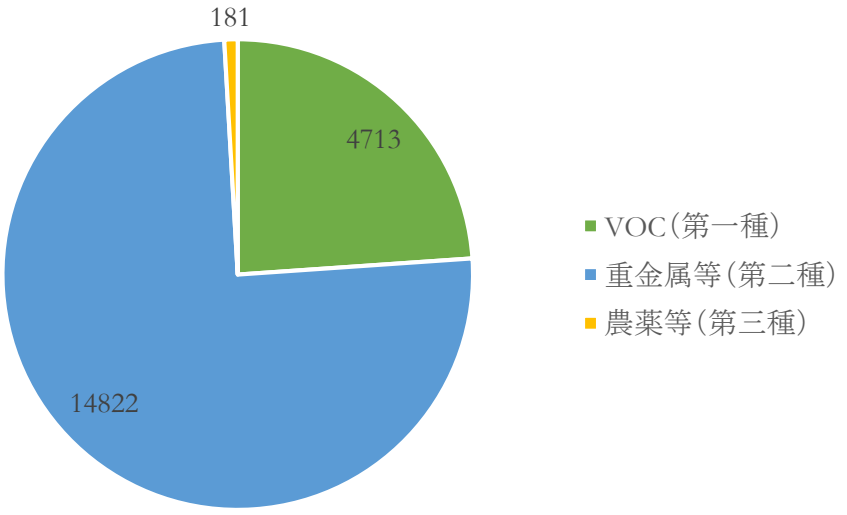


Figure 1-1　　物質別汚染件数

Table 1-2　　地下水等の摂取によるリスクに係る指示措置と実施措置の件数

指示措置	実施措置	地下水の水質の測定	原位置封じ込め	遮水工封じ込め	地下水汚染の拡大の防止	土壌汚染の除去		遮断工封じ込め	不溶化		未実施・未報告・措置中
						掘削除去	原位置浄化による除去		原位置不溶化	不溶化埋め戻し	
地下水の水質の測定	50	19	0	0	0	33	2	0	0	0	9
原位置封じ込め又は遮水工封じ込め	13	3	0	0	1	7	6	0	0	0	2
遮断工封じ込め	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Table 1-3　　直接摂取によるリスクに係る指示措置と実施措置の件数

指示措置	実施措置	舗装	立入禁止	土壌入換え		盛土	土壌汚染の除去		未実施・未報告・措置中
				区域外土壌入換え	区域内土壌入換え		掘削除去	原位置浄化による除去	
盛土	7	1	0	0	0	3	3	0	0
土壌入換え	1	0	0	0	0	0	1	0	0
土壌汚染の除去	3	0	0	0	0	0	2	0	1

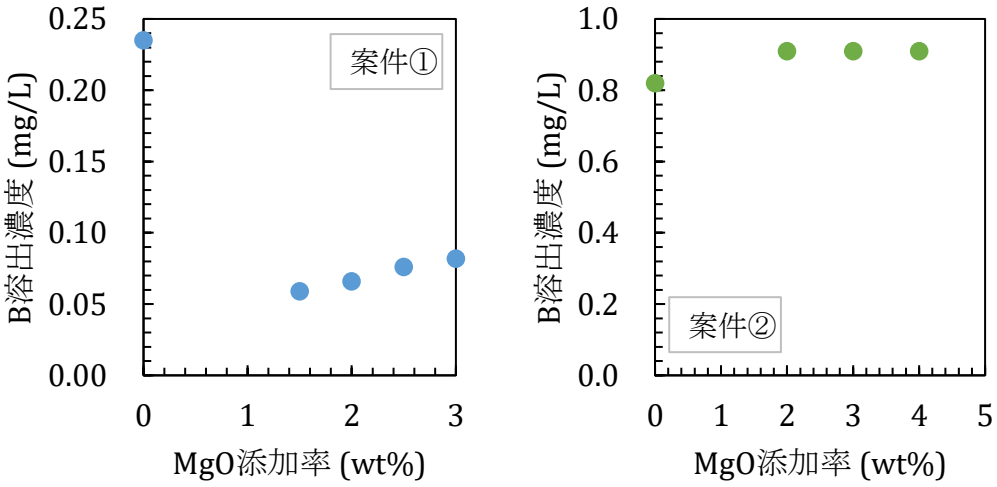


Figure 1-2　　ホウ素実汚染土壌の不溶化例

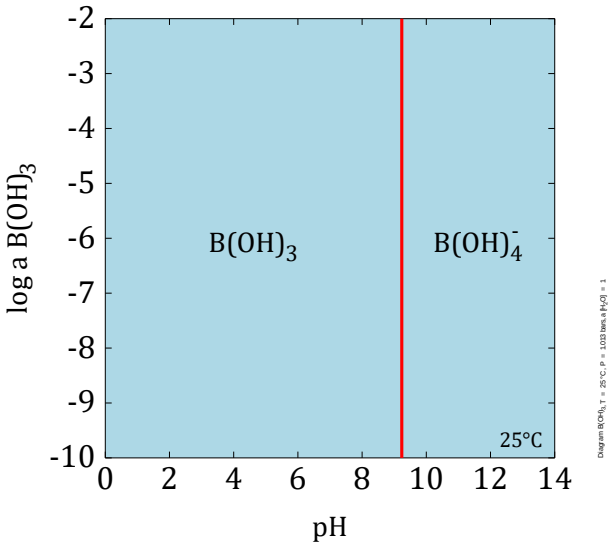


Figure 1-3 ホウ素の安定相図

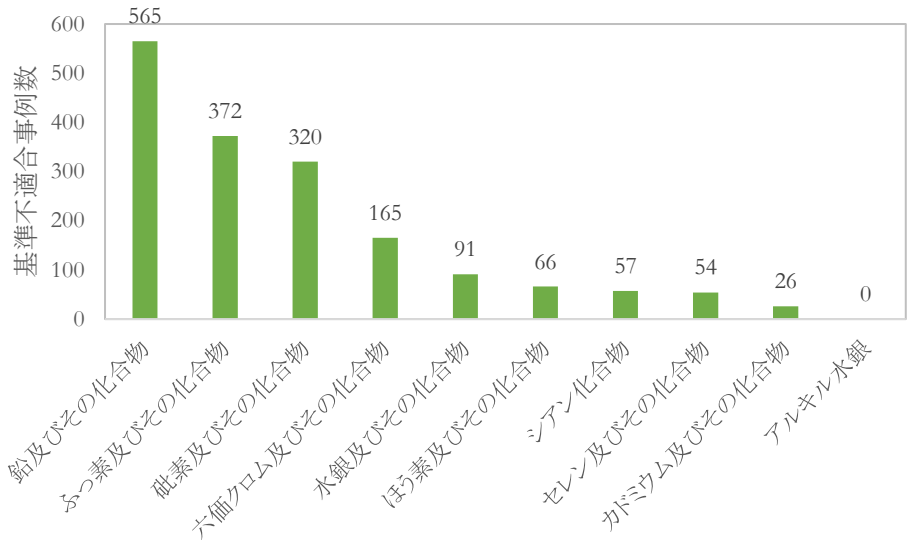


Figure 1-4 物質別汚染件数（平成 26 年度）

2. 可溶性シリカ共存下におけるホウ素の不溶化反応

2.1 はじめに

酸化マグネシウムによるホウ素の不溶化反応に関して、Garcia らはそのメカニズムを酸化マグネシウムの水和生成物であるブルーサイト表面での内圏錯体形成であると報告している[25]。また、Sasaki らは酸化マグネシウムがブルーサイトとして沈殿する際にホウ素が取り込まれ、マグネシウムホウ酸塩として沈殿するとしている[26]。しかしながら、これらの結果は、酸化マグネシウムおよびホウ酸水溶液を用いたシンプルな実験系で得られた結果であり、土壌間隙水中に含まれる共存イオン等の影響は考慮していない。土壌中にはシリカ鉱物が含まれるため、土壌間隙水中にもシリカが溶存している。さらに、酸化マグネシウムを土壌中に混合すると、間隙水の pH がおよそ 10.5 まで上昇し、シリカ鉱物の溶解が誘発されると予想される。また、石英と酸化マグネシウムとの反応によりスメクタイト様物質が生成することが報告されており[27]、そういった鉱物が不溶化反応に寄与する可能性が考えられる。そこで、本研究では共存イオンとしてシリカに着目し、シリカ共存下での酸化マグネシウムによるホウ素収着へのシリカの影響を検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 ホウ素収着実験

イオン交換水に窒素ガスをバブリングしながら 100°C で 15 分間加熱し、反応溶液に存在する二酸化炭素ガスを除去した。放冷後すみやかに調製した 80 ml のホウ酸溶液に、酸化マグネシウム 80 mg を添加し、二酸化炭素の影響を排除するために、ウォーターバス内で振とうした。所定時間反応した後に pH を測定し、その後 0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ液を回収した。フィルター上の固相はイオン交換水で 3 回洗浄し、凍結乾燥して試料を得た。反応温度は 25°C、振とう速度は 120 rpm とした。ホウ素溶液の初期濃度は 5、100 mg/L、振とう時間は 1、2、5、17、28 日とした。

また、酸化マグネシウムによるホウ素の収着反応に対する可溶性シリカの影響を検討するため、非晶質シリカを添加した系でも同様に収着実験を行った。二酸化炭素ガスを除去したイオン交換水を用いてホウ酸溶液 80 ml に、酸化マグネシウム、非晶質シリカを添加した。非晶質シリカの重量は 80 mg、酸化マグネシウムは Mg/Si=0.5、1.0、1.5（モル比）になるように添加した。その後の処理はすべて非晶質シリカを添加しない系と同様に行った。

2.2.2 酸化マグネシウムと非晶質シリカとの反応生成物を用いたホウ素の収着実験

ホウ素収着の反応メカニズムを確認するため、酸化マグネシウムと非晶質シリカとの反応で得られたホウ素を含まない沈殿物を収着材として、ホウ素の収着実験を行った。ホウ素を含まない脱気水を用いて、2.2.1 章と同様の手順で振とうし、1、5、28 日の沈殿物を回収した。初期物質の Mg/Si は 1.5 とした。凍結乾燥した沈殿物 20 mg を 20 ml のホウ素濃度 5 mg/L の溶液に分散して 7 日間振とうした。反応温度は室温、反応速度は 120 rpm とした。

2.3 分析方法

2.3.1 溶液分析

2.3.1.1 pH 測定

試料溶液の pH を測定するためにガラス電極法を用いた。測定には東亜ディーケーケー株式会社製 pH 複合電極 GST-5741C およびマルチ水質計 MM-60R を用いた。測定前にはホウ酸塩 pH 標準液、中性リン酸塩 pH 標準液（HORIBA 製）を用いて 2 点校正した。

2.3.1.2 誘導結合プラズマ発光分光分析

試料溶液中のホウ素およびマグネシウム濃度を測定するために、誘導結合プラズマ発光分光分析（以下、ICP-AES）を行った。測定には島津製作所製 ICPE-9000 を使用

した。測定法は標準法、露光時間は 30 秒とした。

2.3.1.3 紫外可視分光光度分析

試料溶液中の SiO_2 濃度を測定するために、モリブデンブルー法による吸光光度分析を行った。はじめに、塩酸(1+4)、10 wt%七モリブデン酸六アンモニウム水溶液、10 wt%酒石酸水溶液、2.8 wt%アスコルビン酸水溶液を調製し、七モリブデン酸六アンモニウム水溶液およびアスコルビン酸水溶液は遮光瓶にいれた。試料溶液 5 ml に、塩酸(1+4)を 0.2 ml 添加し、pH を 2 以下にした。次に、七モリブデン酸六アンモニウム水溶液を 0.2 ml 添加した。15 分後に、酒石酸水溶液を添加し、その 30 秒後にアスコルビン酸水溶液を 0.1 ml 添加した。一連の操作の間、できるかぎり撹拌した。モリブデン酸六アンモニウム水溶液を添加してから 30 分後に吸光度を測定した。測定には日本分光製紫外可視分光光度計（V-550）を使用し、5 ml のプラスチックセルを使用した。

2.3.2 固体分析

2.3.2.1 粉末 X 線分析法（XRD 分析）

固体試料に含まれる二次生成物を同定するため、XRD 分析を行った。測定には株式会社リガク製 RINT-2100 を用いた。測定条件は、Cu 管球、電圧：30 kV、電流：20 mA、発散スリット：1 deg、散乱スリット：1 deg、受光スリット：0.3 mm、測定方法：連続、サンプリング幅：0.02、スキャンスピード：0.5、走査軸：2θ/θ、走査範囲：2-70° である。試料セルは Si 特定無反射試料板の超微小セルを使用した。

2.3.2.2 フーリエ変換赤外分光分析（FT-IR 分析）

固体試料の化学結合状態を検討するため、収着実験後の試料に対し、FT-IR 分析を行った。試料 2 mg と、110°C で 2 時間乾燥させた KBr 400 mg を混合し、錠剤成型器をもちいて KBr 錠剤を作製した。測定には日本分光製 FT/IR-4100 を用い、ブランクの KBr 錠剤を試料のバックグラウンドとした。測定条件は、測定範囲が 400-4000 cm^{-1}、積算回数 120 回、分解能 1 cm^{-1} で行った。

2.3.2.3 核磁気共鳴分光法（固体 NMR）

固相中のホウ素の化学状態を調べるために、固体 NMR 分析を行った。固体試料を直径 3.2 mm のプローブに充填し、MAS 法により測定した。測定磁場は 14.1 T、11B 観測周波数は 192.5 MHz、試料回転数は 12.5 kHz とした。飽和ホウ酸水溶液を標準試料（19.6 ppm）として化学シフトを求めた。緩和時間は 3 秒、積算回数は試料のホウ素濃度に応じて、2048-27904 回とした。測定には日本電子株式会社製 ECA600Ⅱを使用した。

2.4 結果

2.4.1 ホウ素収着実験

2.2.1 章の収着実験において、ホウ素の収着率は非晶質シリカの有無によって異なる結果を示した（Figure 2-1）。非晶質シリカが存在しない条件では、ホウ素の収着率は 5 日間で最大に達した。最大収着率は初期のホウ素濃度が 5 mg/L のとき 45%、ホウ素初期濃度が 100 mg/L のとき 37%であった。ホウ素初期濃度が 100 mg/L のとき、5 日以降でホウ素収着率が徐々に減少したのに対し、5 mg/L のときは 44%で一定であった。ホウ素初期濃度が 5 mg/L のとき、反応 pH は 2 日目に 10.7 から 10.3 に低下し、100 mg/L のときは 28 日間を通して pH 10.7 を示した（Figure 2-2a）。溶存マグネシウム濃度は 17 日目まで低下し続け（ホウ素初期濃度が 5 mg/L のとき 9.51 mg/L から 7.57 mg/L まで、100 mg/L のときは 97.68 mg/L から 66.45 mg/L まで）、17 から 28 日の間に 100 mg/L の試料で 72.96 mg/L まで増加した（Figure 2-3a）。

これらの溶液化学の変化は、非晶質シリカを添加した系では異なる傾向を示した。ホウ素の収着率は、いずれの Mg/Si においても、定常状態に達するまでに 17 日間を要し、最大収着率はホウ素初期濃度 5 mg/L、Mg/Si=0.5, 1.0, 1.5 のときにそれぞれ 40.5, 90.9, 95.8%、ホウ素初期濃度 100 mg/L、Mg/Si=1.5 の条件で 56.6%を示した（Figure 2-1b）。反応 pH は 5 日まで上昇傾向を示し、それ以降は pH10.5 から 9.1（初期ホウ素

濃度 5 mg/L、Mg/Si=0.5)、pH11.0 から 9.5(初期ホウ素濃度 5 mg/L、Mg/Si=1.0)、pH11.0 から 10.0(初期ホウ素濃度 5 mg/L、Mg/Si=1.5)、pH11 から 9.4(初期ホウ素濃度 100 mg/L、Mg/Si=1.5)まで降下し続けた(Figure 2-2b)。溶存マグネシウム濃度は、Mg/Si によらず、28 日後まで低下し続けた(Figure 2-3b)。溶存シリカ濃度は、5 日めまで低下し続けたのち、102.3 mg/L(初期ホウ素濃度 5 mg/L、Mg/Si=0.5)、63.5 mg/L(初期ホウ素濃度 5 mg/L、Mg/Si=1.0)、51.2 mg/L(初期ホウ素濃度 5 mg/L、Mg/Si=1.5)、49,1 mg/L(初期ホウ素濃度 100 mg/L、Mg/Si=1.5)まで上昇した(Figure 2-3c)。

2.4.2 沈殿物のキャラクタリゼーション

2.4.2.1 XRD 分析

シリカを含まない実験系で得られた、ホウ素初期濃度 5 mg/L の固体試料は、二次生成物としてブルーサイトが生成した(Figure 2-4)。初期濃度が 100 mg/L の試料中には、アドモンタイト($MgB_6O_7(OH)_6$)が 1 日で生成し、$Mg_7B_4O_{13}\cdot 7H_2O$ が 2 日で生成した(Figure 2-5)。17 日後にはアドモンタイトとは異なるホウ酸マグネシウムであるムカリステライト($Mg_2(B_6O_7(OH)_6)_2$)が生成しはじめ、28 日後にはアドモンタイトのピークが消失した。シリカを含む系では、酸化マグネシウムと非晶質シリカのピークが徐々に減少し、マグネシウムケイ酸水和物(M-S-H)のピーク強度が増加した。Mg/Si=1.0, 1.5(Figure 2-7, Figure 2-8)の試料にはブルーサイトも観察された。

2.4.2.2 FT-IR 分析

FT-IR スペクトルの帰属は、既往の研究[26,28–31]をもとに行った。シリカを含まない系で得られた、ホウ素初期濃度が 5 mg/L の試料は、1 日後に酸化マグネシウムに帰属される吸収帯がみられる以外に明確な吸収帯は観察されなかった。一方、初期濃度が 100 mg/L の試料には、1490-1460、1340、1270、976 cm^{-1} に 4 つの吸収帯があった。それぞれ、BO_3 の非対称振動、BO_3 の対称振動、B-O-H の平面内変角振動、BO_4 の非対称振動に帰属された。シリカを含む系で得られた試料は、ホウ素初期濃度や

Mg/Si に関わらず、1000-1180, 880, 800 cm^{-1} に吸収帯がみられ、それぞれ Si-O-Si の非対称伸縮、B-O-Si の非対称振動、Si-O-Si 対称伸縮に帰属された。初期濃度が 100 mg/L の試料には 1460, 1270 cm^{-1} の吸収帯もみられ、それぞれ、BO_3 の非対称振動、B-O-H の平面内変角振動に帰属された。

2.4.2.3 ^{11}B MAS NMR 分析

シリカを含まない系で得られた試料では、三配位ホウ素のピークが 19.6 ppm に観察された。一方、シリカを含む試料では、三配位ホウ素のブロードなピークと、四配位ホウ素の狭いピークが 0 ppm 付近に観察された。ピーク位置は、17.0 （$[B]_{ini}$= 5 mg/L、Mg/Si=1.5）および 18.2 ppm（$[B]_{ini}$= 100 mg/L、Mg/Si=1.5）であった（Figure 2-12）。経時変化を観察すると、反応開始 1 日後には四配位のホウ素のみが固相中に存在し、2 日以降に三配位ホウ素が含まれていた（Figure 2-12b）。また、Mg/Si によって三配位ホウ素と四配位ホウ素との強度比が異なっていた（Figure 2-12c）。

2.4.3 酸化マグネシウムと非晶質シリカとの反応生成物によるホウ素収着実験

酸化マグネシウムと非晶質シリカとの反応生成物によるホウ素の収着実験においては、反応生成物の合成時間が短いほど、ホウ素の収着率が高いという結果が得られた。収着率は 63.2（合成時間 1 日）, 46.9（5 日）, 26%（28 日）だった（Figure 2-13）。

収着実験前、非晶質シリカおよび酸化マグネシウムが 1 日と 5 日の試料に含まれており、ブルーサイトおよび M-S-H も 5 日と 28 日の試料中に存在していた（Figure 2-14）。収着実験後には、非晶質シリカおよび酸化マグネシウムのピークが消失してブルーサイトおよび M-S-H が生成していた。28 日の試料は鉱物組成に変化はなかったが、すべてのピーク強度が低下した。

FT-IR スペクトルからは、収着実験前に 1 日および 5 日の試料中に 1100 cm^{-1} に観察された吸収帯が、収着実験後には～1050 cm^{-1} にシフトした（Figure 2-15）。28 日の試料は収着実験前に～1050 cm^{-1} に吸収帯があり、反応前後で変化はなかった。

2.5 考察

2.5.1 可溶性シリカの影響

酸化マグネシウムによるホウ素の収着実験におけるシリカの影響を検討したが、シリカ非共存系においては、ホウ素の初期濃度によっても大きな違いが現れた。$[B]_{ini}$= 5 mg/L のとき、28 日後には酸化マグネシウムおよびブルーサイトのみが XRD で観察された。一方で、$[B]_{ini}$= 100 mg/L のとき、アドモンタイトや $Mg_7B_4O_{13}$・$7H_2O$ のようなマグネシウムホウ酸塩が 1 日後には生成した。しかしながら、ホウ素収着率は 45%（$[B]_{ini}$= 5 mg/L）と 37%（$[B]_{ini}$= 100 mg/L）と似通っており、どちらの条件でもホウ素が溶液中から除去されたことを示した。$[B]_{ini}$= 100 mg/L の場合はホウ素濃度が高いため、ホウ素がマグネシウムホウ酸塩として除去されたことが明らかである。ホウ素収着率は 5 日後から徐々に低下し始めた。これは、より安定なマグネシウムホウ酸塩へと相変化したことによるものであると考えられる。相変化の際にマグネシウム濃度がわずかに増加するのは、マグネシウムホウ酸塩の溶解度に規定されているものと考えられる。$[B]_{ini}$= 5 mg/L の場合、ホウ素はブルーサイトとともに除去された。これは、XRD スペクトルにおいて、ブルーサイトのピークがブロードになっていることから推察される。Sasaki らは、ホウ素が取り込まれたブルーサイトは、ホウ素がブルーサイトの C 軸方向の積層を阻害するために、そのピークが(*hk0*)面を除いてブロードになることを報告している[26]。

非晶質シリカが反応系に加わると、ホウ素はより効率的に除去されたが、ホウ素の収着率が定常状態に達するまでには、シリカが共存しない系よりも長い時間を要した（Figure 2-1b）。$[B]_{ini}$= 5, 100 mg/L どちらの条件でも、ホウ酸塩の生成は XRD で検出されず、M-S-H[32–34]およびブルーサイトが生成したことが確認された。それゆえ、高いホウ素収着率は、M-S-H が生成したことによるものと考えられた。M-S-H は天然においてセメントと岩石との境界に生成し、$(MgO)_x$-$(SiO_2)_y$-$(H2O)_z$ と表され、さまざまな Mg: Si: H 比を取りうると報告されている[35–37]。$[B]_{ini}$= 5mg/L のとき、マグネシウム濃度はブルーサイトに規定されており、$[B]_{ini}$= 100 mg/L の場合は 28 日経過しても液相は平衡に

達しておらず、M-S-H 合成時のマグネシウム濃度の報告値[33]よりも高い濃度を示した。17 日以降の FT-IR スペクトルは、報告されている M-S-H の FT-IR スペクトル[32–34]と整合的である。しかしながら、Si-O-Si 曲げ振動に該当する 665 cm^{-1} の吸収帯は観察されなかった。これは本実験の反応時間が既往の研究（3 ヵ月から 2 年間）と比較して短いため、Si-O-Si 結合が FT-IR で検出されるほどには発達しなかったからと考えられる。シリカを含む試料のうち、反応時間が 1, 2, 5 日の試料には Q^4 単位の Si-O 伸縮を示す大きな吸収帯が~1100 cm^{-1} にみられ、非晶質シリカの存在を示している[31]。17 日後にはこの吸収帯の強度が低下し、Q^3 単位の Si-O-NBO（non-binding oxygen）構造を示す~1050 cm^{-1} にシフトしており、非晶質シリカから層構造を有する M-S-H への変質を示している[31]。すなわち、M-S-H の生成は 5〜17 日の間に完了することを意味しており、それゆえホウ素収着率が定常状態に達するために 17 日を要していると考えられる。

2.5.2 固相中のホウ素の化学形態

反応系中のシリカの存在は、固相中のホウ素の化学形態にも影響した。^{11}B-NMR スペクトルにおいて、5-20 ppm に見られる三配位ホウ素のピーク位置とピーク形状がシリカの有無により異なった。また、シリカを含む試料には四配位ホウ素のピークが 0.0 ppm に観察された。シリカを含まない試料の FT-IR スペクトルは Sasaki らの研究と一致した[26]。シリカを含む反応系では M-S-H が生成してホウ素の収着に関与し、特に四配位のシリコンをホウ素が置換したと考えられた。一般的に、四配位ホウ素の NMR の化学シフトは、最近接の隣の原子（B または Si）を反映する。B(4)-O-Si 結合の場合には化学シフトは負となり、B(4)-O-B 結合の場合には正となる。ホウケイ酸ガラスはホウ素含有シリケートの代表例であり、ホウケイ酸ガラス中の四配位ホウ素は、0 ppm に近い化学シフトを示し、その構造は BO-B*-$(OSi)_3$ であることが報告されている。したがって、本実験で得られた試料中の四配位ホウ素が、ホウケイ酸ガラス中の四配位ホウ素と同じ構造を有し、M-S-H のシリカ骨格中で同形置換した可能性を示している。固相中に取り込まれたホウ素の化学形態は、三配位ホウ素が支配的であるが、詳細については

不明である。

マグネシウムホウ酸塩中のホウ素のピークと比較して、シリカ含有試料のピーク位置は高磁場側にシフトしていた。これはシリカの存在による遮蔽効果の結果である[38]と考えられるが、最近接の隣の原子が Si であるならば、ピーク位置はより高磁場側にシフトすると考えられる。Hwang[39]らによると、ホウケイ酸ゼオライト中の、骨格中にない三配位ホウ素（$B\text{-}(OB)_3$）、主な形態である三配位ホウ素（$B\text{-}(OSi)_3$）、他のホウ素（$HO\text{-}B\text{-}(OSi)_2$）がそれぞれ、18.0, 10.1 および 14.6 ppm で観察された。本実験で得られた試料中のホウ素の化学シフトは$[B]_{ini}$= 5 mg/L で 17.0 ppm である。ホウケイ酸ゼオライト中のホウ素と比較すると、その化学シフトは $B\text{-}(OB)_3$ の化学シフトに近く、ホウ素がシリケート骨格中にあるとは考えにくい。M-S-H は層構造を有する[34,40]ことに加え、FT-IR スペクトルで 1270 cm^{-1} に B-OH の面内変角振動の吸収帯が見られることから、ホウ酸分子やボロキソール環などの、平面構造を有するホウ素が M-S-H の層内に存在する可能性がある。トルマリンは層構造を有しており、その層内に BO_3 単位が存在する。このホウ素の化学シフトは 18.1 ppm と報告されている[41]。また、固相分析によって検出されてはいないが、石英ガラスが形成されホウ素が取り込まれた可能性もある。ホウケイ酸ガラス中の三配位ホウ素の化学シフトは 17.0-17.8 ppm であると報告されており[42]、本試料の化学シフトと近い値を示している。

2.5.3 ホウ素取り込みのメカニズム

ホウ素の収着率は、酸化マグネシウムと非晶質シリカとの反応生成物の合成時間によって異なる値を示した。XRD スペクトルの 20-25° のブロードピークおよび FT-IR スペクトルにおける~1100 cm^{-1} の吸収帯から、1 日および 5 日間合成した試料中には、非晶質シリカが存在していた。しかし、28 日間合成した試料では、非晶質シリカは XRD で検出されず、また FT-IR スペクトルにおいても 1100 cm^{-1} の吸収帯が 1050 cm^{-1} へシフトしており、Q^3 単位が既に生成していた。このことから、1 日および 5 日間合成した試料は M-S-H の生成過程にあり、28 日間合成した試料は M-S-H の生成が完了した状態

であると考えられ、M-S-H の生成が 5-17 日の間に完了したとする 2.4.1 章の結果と整合的である。収着実験後はすべての固体試料においてブルーサイトおよび M-S-H が検出され、1 日および 5 日間合成した試料の FT-IR スペクトルは、層構造を示す Q^3 単位の吸収帯を示した。これは、M-S-H が収着実験中に形成されたことを示している。28 日間合成した試料の FT-IR スペクトルには有意な変化が観察されなかった。反応生成物の合成時間が短いほどホウ素収着率が高いことから、ホウ素の収着は主に M-S-H の生成に基づく共沈反応であることが示唆され、M-S-H が生成しているときにのみ、ホウ素は取り込まれることが明らかになった。

^{11}B-NMR スペクトルの経時変化をみると、4 配位のホウ素は反応初期から固相中に取り込まれたことがわかった（Figure 2-12b）。シリケート鎖の反応式は以下のように示すことができる[43]。

2 monomer → dimer

dimer + monomer + dimer → pentamer

dimer + monomer + pentamer → octamer

また、以上の重合反応では次式に示す不可逆に近い脱水反応が生じる

-Si-OH + -HO-Si → -Si-O-Si- + H_2O

ホウ酸はホウ酸イオンとしてシリケートイオンと同じ形を取りうるため、重合の過程で四配位原子として取り込まれたと考えられる。

2.5.4 初期物質の Mg/Si の影響

初期物質の Mg/Si が高いほど反応 pH が高く（Figure 2-2b）、ホウ素収着率が高いという傾向がみられた（Figure 2-1b）。M-S-H の生成は下記の反応により進行すると考えられる。酸化マグネシウムが反応系中に添加されると、式 3-1 により、酸化マグネシウムの溶解が起こり、pH が上昇する。

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- \quad \cdots(3\text{-}1)$$

次に、pH の上昇により、非晶質シリカの溶解度が上がり、溶存シリカ濃度が高くなる。

$$SiO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4SiO_4(aq) \quad \cdots(3\text{-}2)$$

溶存マグネシウム、シリカ濃度が高くなると、M-S-H が式 3-3 より生成して、プロトンを放出するため、酸化マグネシウムの溶解が促進される。

$$xMg^{2+} + H_4SiO_4(aq) + (x\text{-}1)H_2O \rightarrow (MgO)_x(SiO_2)_y(H_2O) + 2xH^+ \quad \cdots(3\text{-}3)$$

Zhang ら[44]は、M-S-H を合成する際に、メタケイ酸ナトリウムを添加して反応溶液の pH を上げ、シリカがシラノールに加水分解する反応を促進させることで、M-S-H の生成が増加することを報告している。本実験では、酸化マグネシウムの添加量を増やすことがメタケイ酸ナトリウムと同様に pH を上昇させることになり、M-S-H の生成量が増加したため結果としてホウ素の取り込み量が多くなった。Mg/Si が大きいほど溶存シリカ濃度が低いのは、非晶質シリカの溶解により生成した溶存シリカがすぐに M-S-H の生成に消費されたためと考えられる。

初期 Mg/Si はホウ素の化学形態にも影響を与えた。^{11}B NMR の結果（Figure 2-12c）、Mg/Si が小さいほど、四配位ホウ素の割合が多いことが示された。上記に述べたメカニズムを考慮すると、シリケート重合のときに求核攻撃を受けると考えられる化学種は $B(OH)_3$ と $B(OH)_4^-$ である。これらを比較したときに、$B(OH)_3$ は空軌道を有するため $B(OH)_4^-$ と比較してより求電子的であり、シリケート重合に関与しやすいと考えられる。ホウ酸とホウ酸イオンの化学平衡の pK 値は 9.24 であることから、pH が低いほど $B(OH)_3$ の割合が多い。したがって、Mg/Si が小さいほど反応 pH が小さく、$B(OH)_3$ の割合が他の条件よりも多いため、固相中の四配位ホウ素の割合が多くなった。

三配位ホウ素は Mg/Si が大きいほどその固相中の割合が多いことが示された。この理由は不明であるが、マグネシウムの含有量が多いほどホウ素の取り込みが増すのではないかと考える。ホウケイ酸ガラスは、ある温度でアルカリ-ホウ素系とシリカ系の二相に分相することが知られている[45]ことから、アルカリ金属とホウ素の親和性の高さがうかがえる。また、2.4.2 章で述べたように、^{11}B NMR の化学シフトからは、三配位ホウ素が B*-O-Si の結合を有するとは考えにくい。したがって M-S-H 中においても、Mg-B 相

とシリカ相が存在し、ホウ素とマグネシウムとで不規則な構造体をとっていると推察する。

2.6 酸化マグネシウムによるホウ素収着モデル

本実験結果を土壌中の反応の評価に用いるために、PhreeqC を用いた地球化学反応モデリングにより、可溶性シリカ共存下における酸化マグネシウムによるホウ素収着実験の結果を再現することを試みた。

2.6.1 地球化学反応モデルの条件設定

Figure 2-16 に、酸化マグネシウムによるホウ素収着のモデル概念図を示す。生成を予想する鉱物は、固相分析により同定された、ブルーサイト、M-S-H を設定した。データベースはフランス地質調査所による Thermoddem（v1.10）[46]を使用した。M-S-H 相に関しては、初期物質の Mg/Si によって生成する M-S-H の固相中の Mg/Si も異なることが報告されていることから、初期物質の Mg/Si に応じて用いるデータを変更し、Bernard ら[47]の報告値から log k を算出した（Table 2-1）。非晶質シリカおよび酸化マグネシウムの溶解速度は文献値[48,49]を用いた（Table 2-2）。

M-S-H によるホウ素の取り込みに関しては収着分配係数で再現を試みた。収着分配係数は 2.2.2 章の収着実験において M-S-H の生成が安定したと考えられた 28 日の値を用いて算出した。

2.6.2 収着実験との比較

前述の設定条件により得られた、酸化マグネシウムによるホウ素収着反応のホウ素、マグネシウム濃度および pH を Figure 2-17, 2-19, 2-20 に実線で示した。比較のために、実験で得られた値もプロットした。ホウ素濃度に関しては、M-S-H へのホウ素の取り込み量を収着分配係数を用いて表現している。Mg/Si=0.5 の条件では実験値との間に乖離がみられるが、Mg/Si=1.0 および 1.5 の条件では精度よく表現していることから、Mg/Si≧1 の条件では M-S-H へのホウ素の取り込みは、収着分配係数で表現できることが示された。マグネシウム濃度および pH も Mg/Si≧1 の条件では比較的よく一致し

ており、M-S-H の生成に利用されない Mg がブルーサイトとして析出し、pH を規定していると考えられた。Mg/Si=0.5 の条件で計算の精度が落ちるのは、M-S-H 生成に利用されない溶存シリカの挙動に関する理解が不十分でありモデルに反映できていないと考えられる。

2.7 結論

酸化マグネシウムによるホウ素の収着反応は、シリカの有無によって収着率および収着メカニズムの両方に違いをもたらした。シリカ非共存系では、ブルーサイトとの共沈および、複数のマグネシウムホウ酸塩の形成により反応溶液からホウ素を除去した。ホウ素の初期濃度が 5 mg/L と低くてもホウ素濃度は 2.7 mg/L までしか低下しなかった。一方、シリカ共存系では M-S-H が生成し、この構造内に一部のホウ素が取り込まれ、ホウ素濃度は 0.2 mg/L に減少した。^{11}B MAS NMR および FT-IR の結果は、M-S-H のシリカ格子に組み込まれた四配位ホウ素と、何らかの形で三配位ホウ素が存在することが示された。四配位ホウ素はシリケートが重合するときにホウ酸分子が紛れ込むことによって取り込まれると考えられた。

本実験結果は、Mg/Si≧1 の条件で、地球化学反応モデリングを用いて再現することができ、M-S-H の生成量を見積もることができた。また、実験から得られた収着分配係数を与えると、ホウ素濃度も表現できることが明らかとなった。Mg/Si<1 の条件についてはより詳細なシリカの挙動に関する理解が求められる。

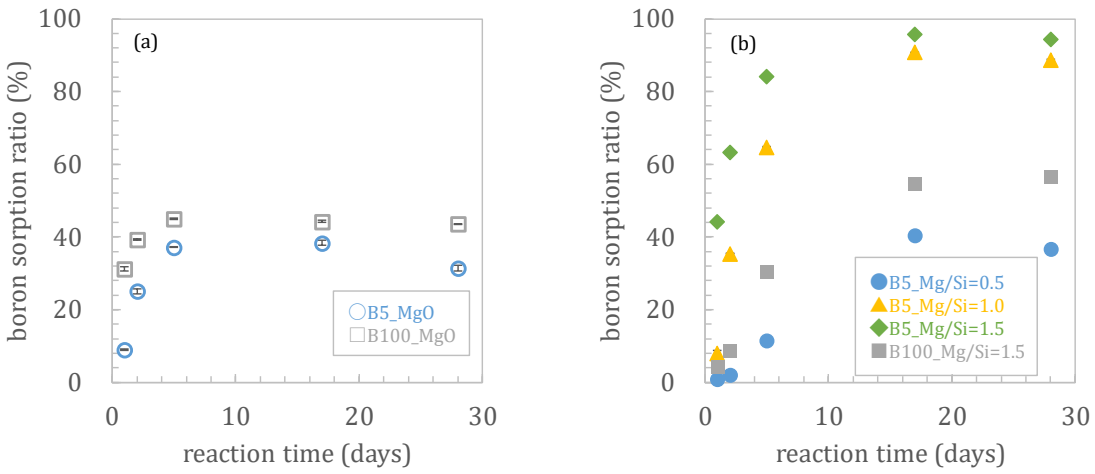


Figure 2-1　　ホウ素収着率の経時変化

(a) 非晶質シリカなし (b) 非晶質シリカあり（エラーバーは標準誤差）

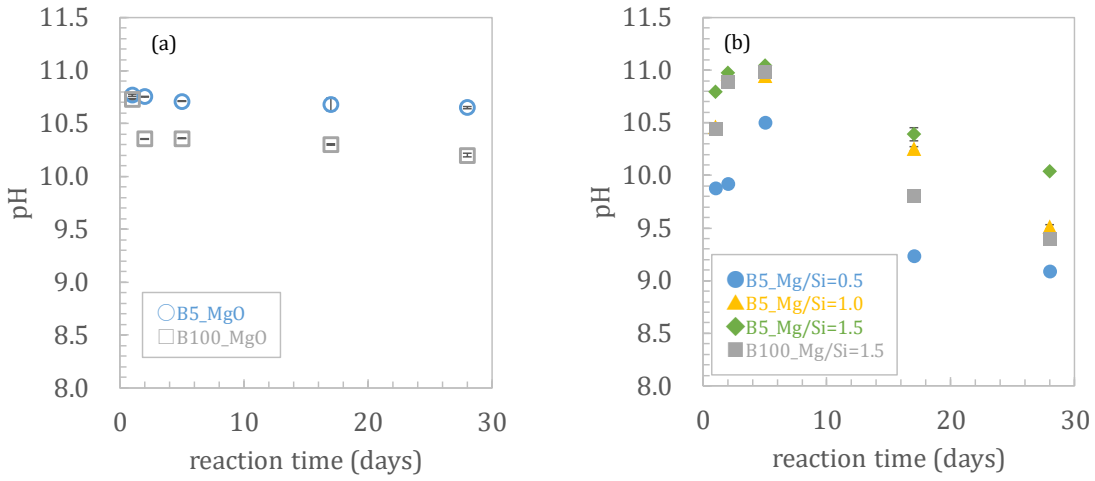


Figure 2-2　　反応 pH の経時変化

(a) 非晶質シリカなし (b) 非晶質シリカあり（エラーバーは標準誤差）

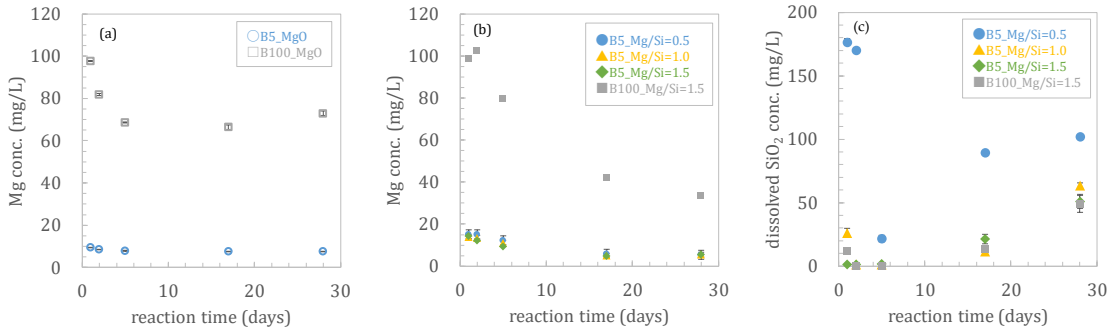


Figure 2-3　　溶存種濃度の経時変化

(a) 非晶質シリカなし条件の Mg 濃度 (b) 非晶質シリカあり条件の Mg 濃度 (c) SiO_2 濃度（エラーバーは標準誤差）

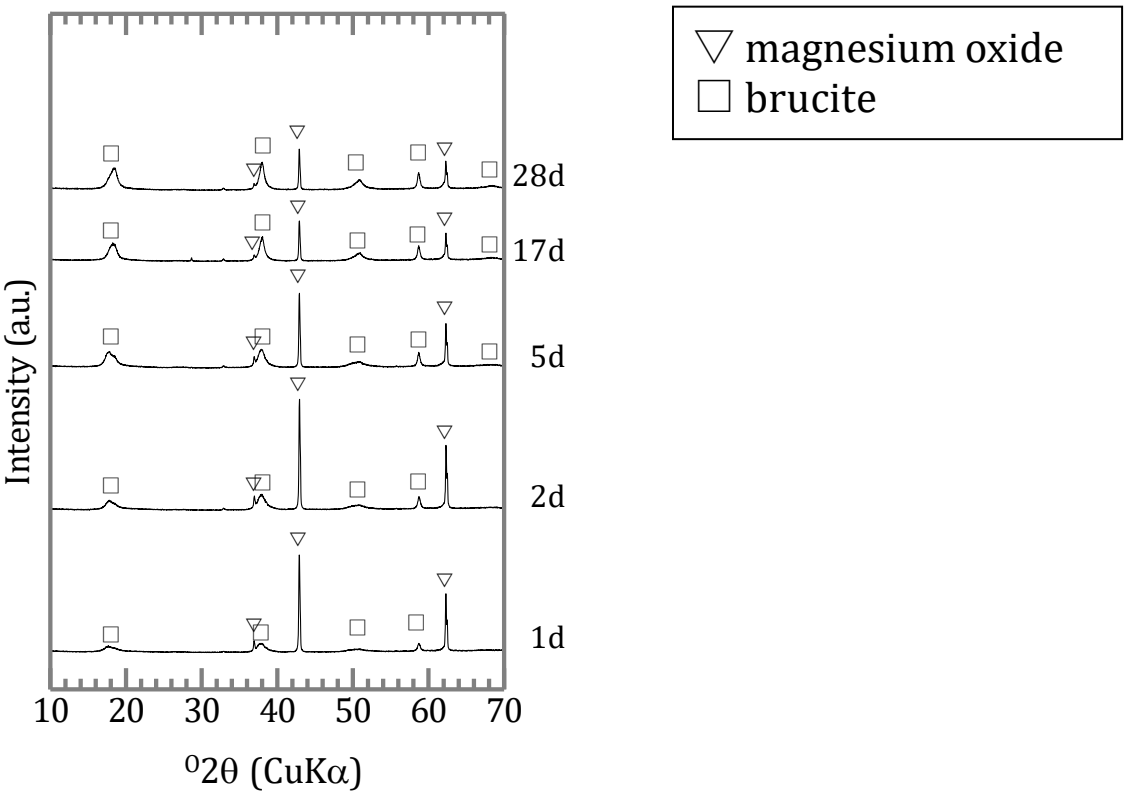


Figure 2-4　　シリカを含まない試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=5 mg/L）

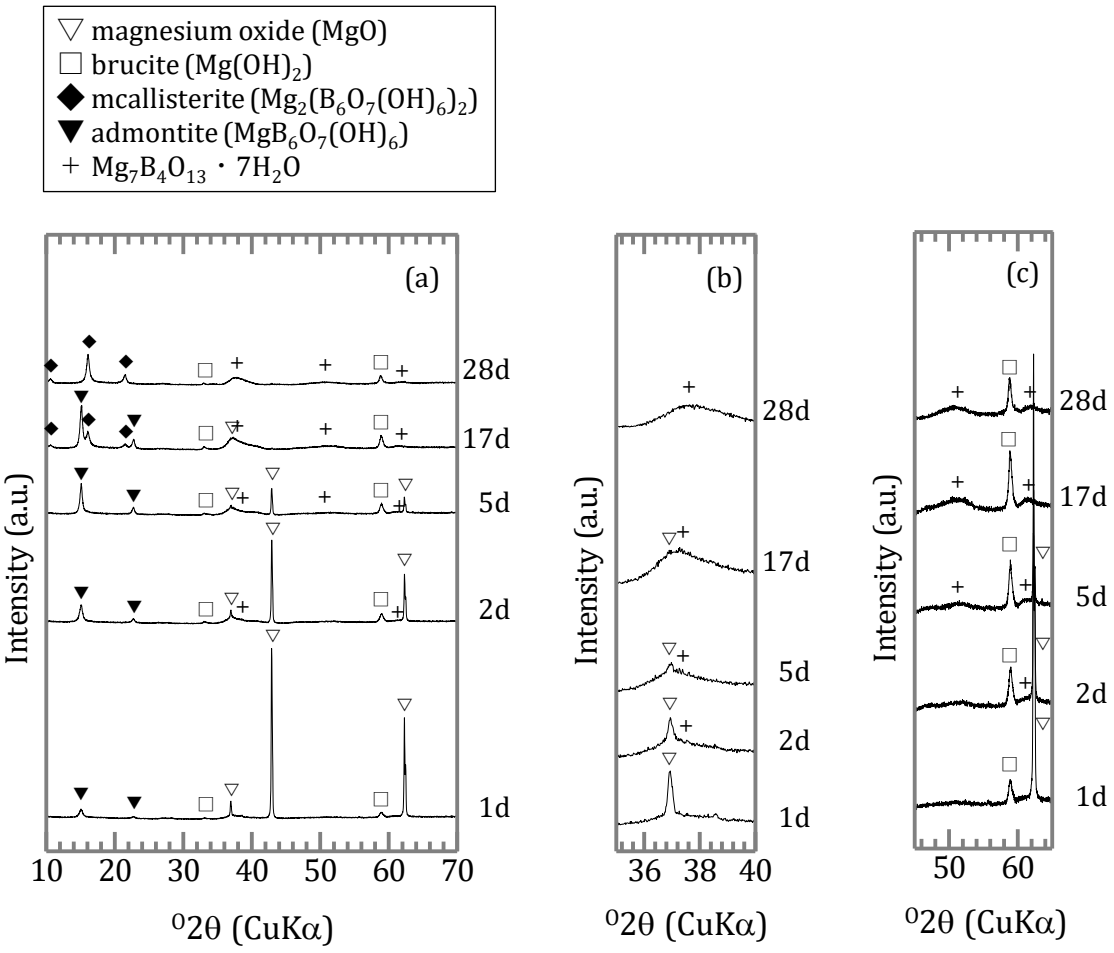


Figure 2-5　　シリカを含まない試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=100 mg/L）

(a) XRD スペクトル全体 (b) 拡大図（35-40°）(c) 拡大図（45-65°）

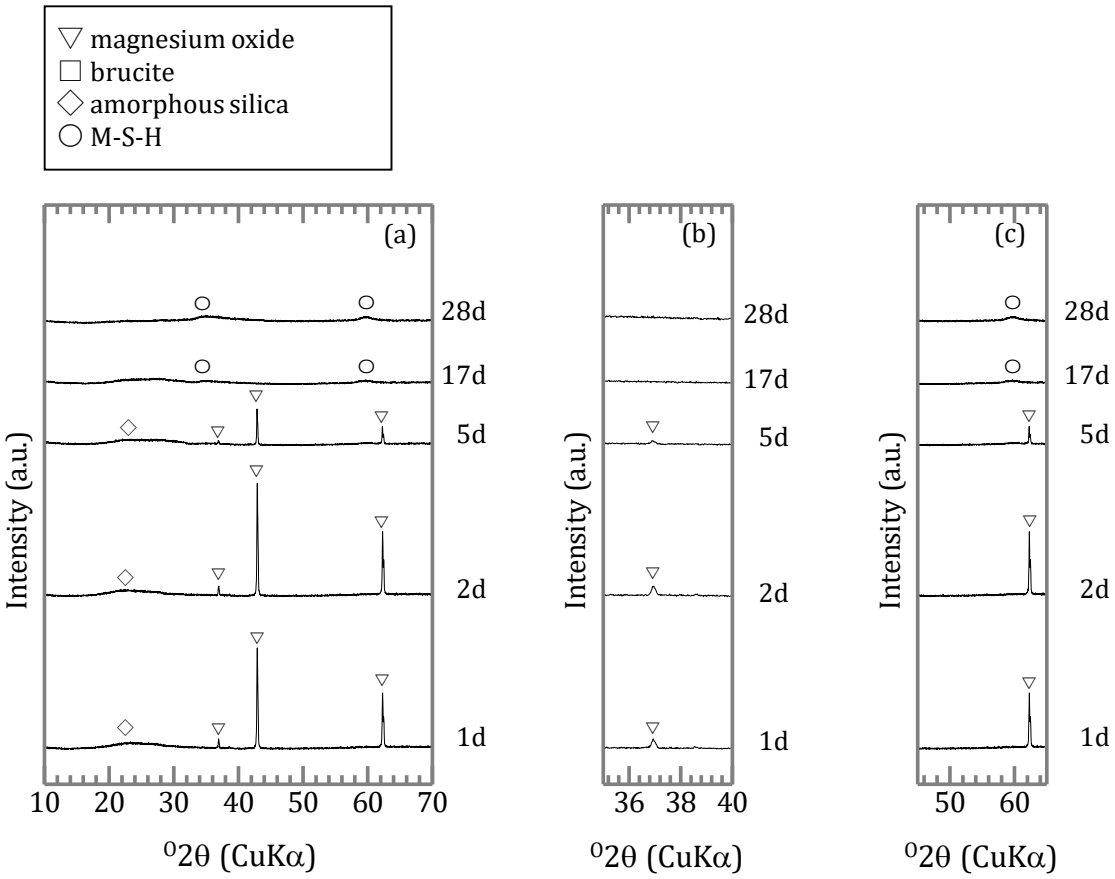


Figure 2-6 **シリカを含む試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=5 mg/L, Mg/Si=0.5）**

(a) XRD スペクトル全体 (b) 拡大図（35-40°）(c) 拡大図（45-65°）

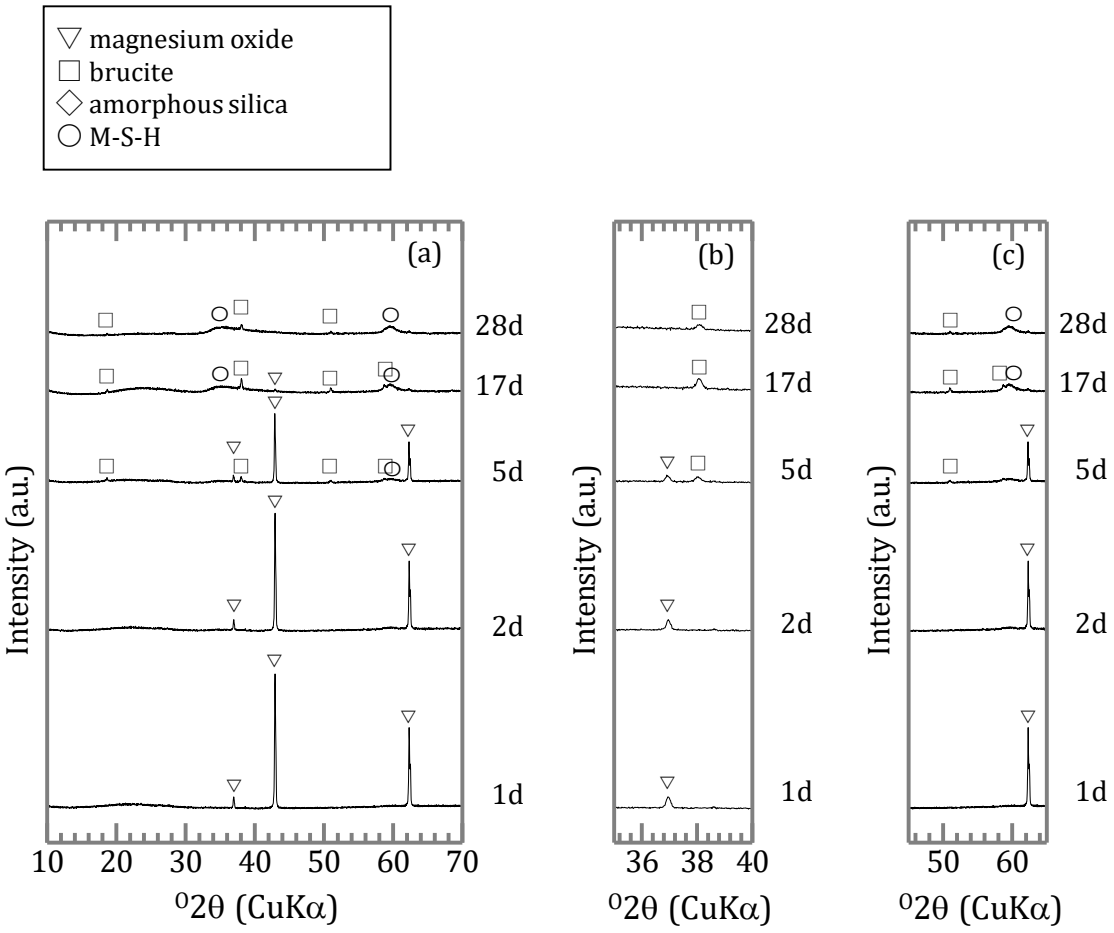


Figure 2-7　　シリカを含む試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=5 mg/L, Mg/Si=1.0）

(a) XRD スペクトル全体 (b) 拡大図（35-40°）(c) 拡大図（45-65°）

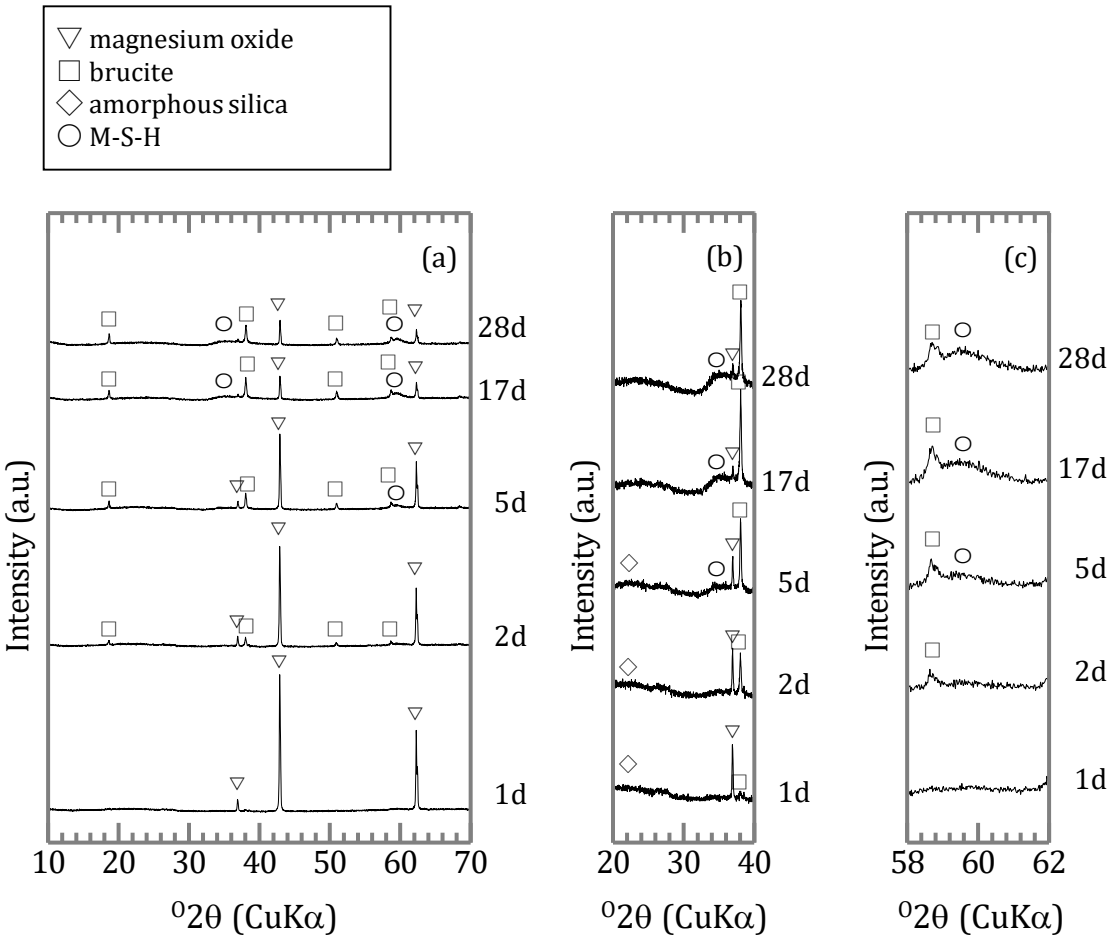


Figure 2-8　　シリカを含む試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=5 mg/L, Mg/Si=1.5）

(a) XRD スペクトル全体 (b) 拡大図（35-40°）(c) 拡大図（45-65°）

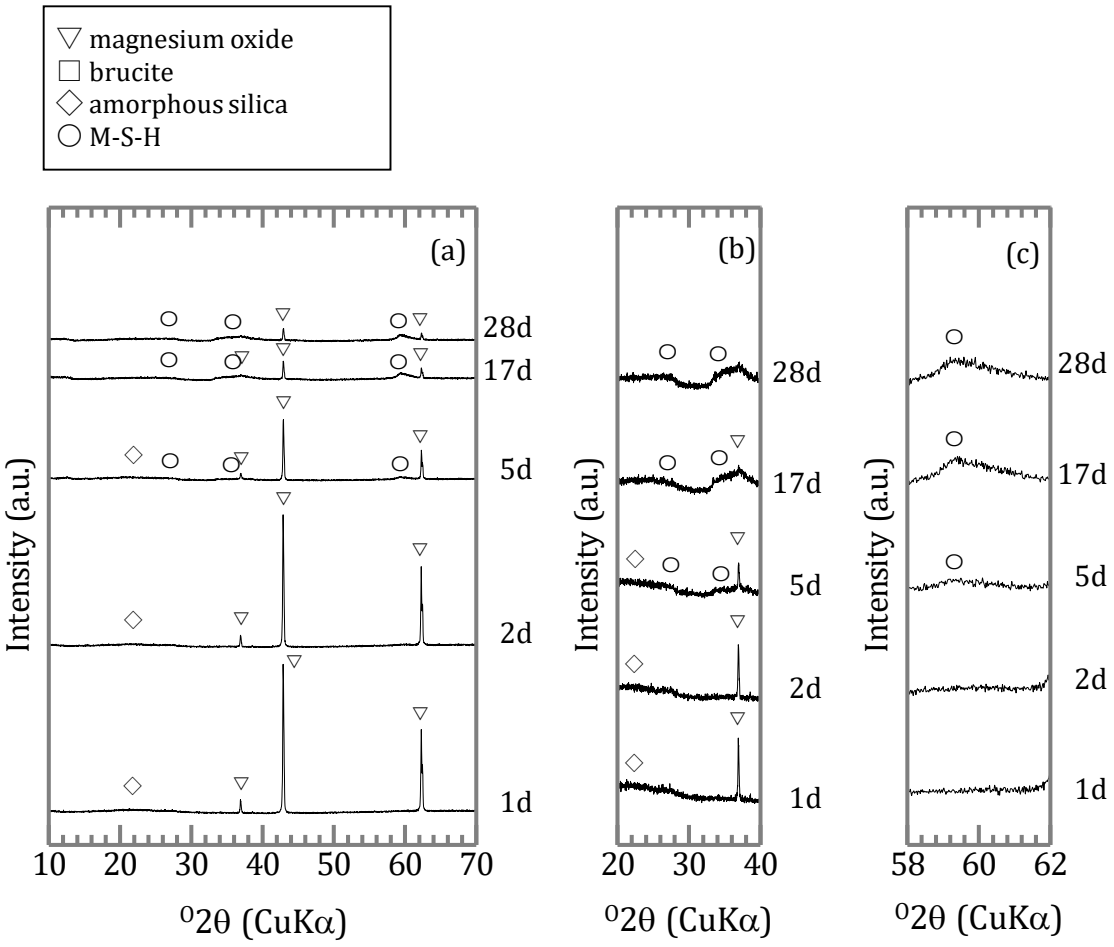


Figure 2-9　　シリカを含む試料の XRD スペクトル（$[B]_{ini}$=100 mg/L, Mg/Si=1.5）

(a) XRD スペクトル全体 (b) 拡大図（35-40°）(c) 拡大図（45-65°）

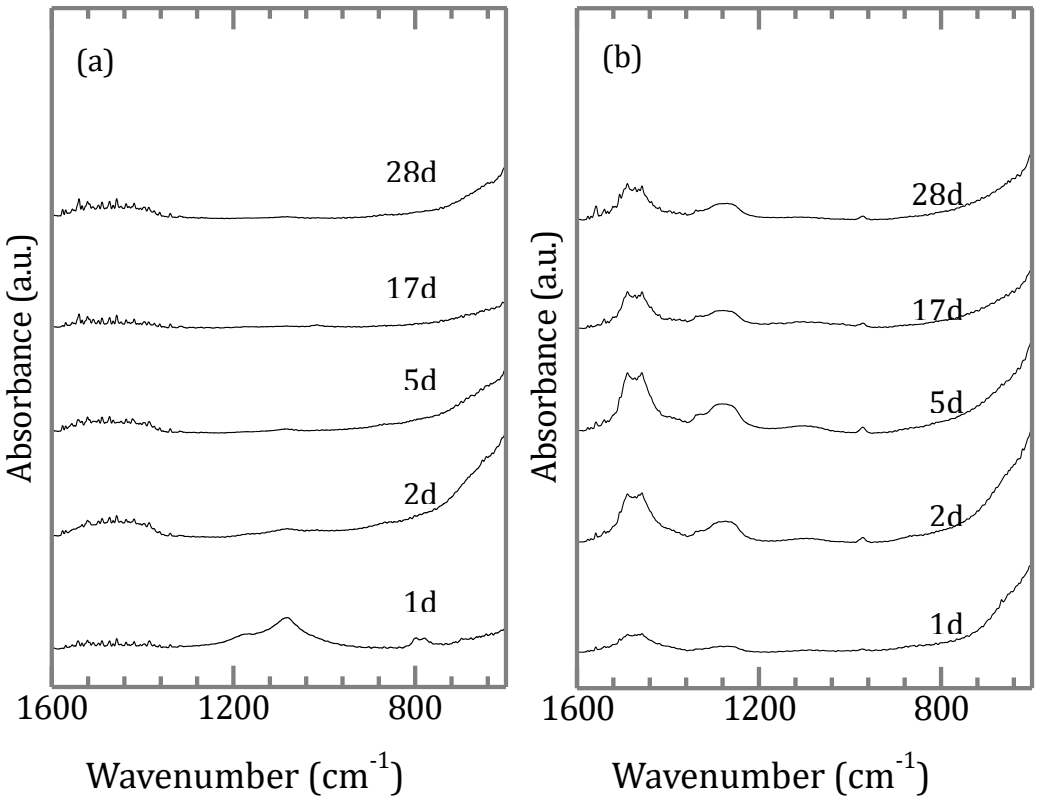


Figure 2-10 **シリカを含まない試料の FT-IR スペクトル**

$[B]_{ini}$= (a) 5 mg/L and (b) 100 mg/L

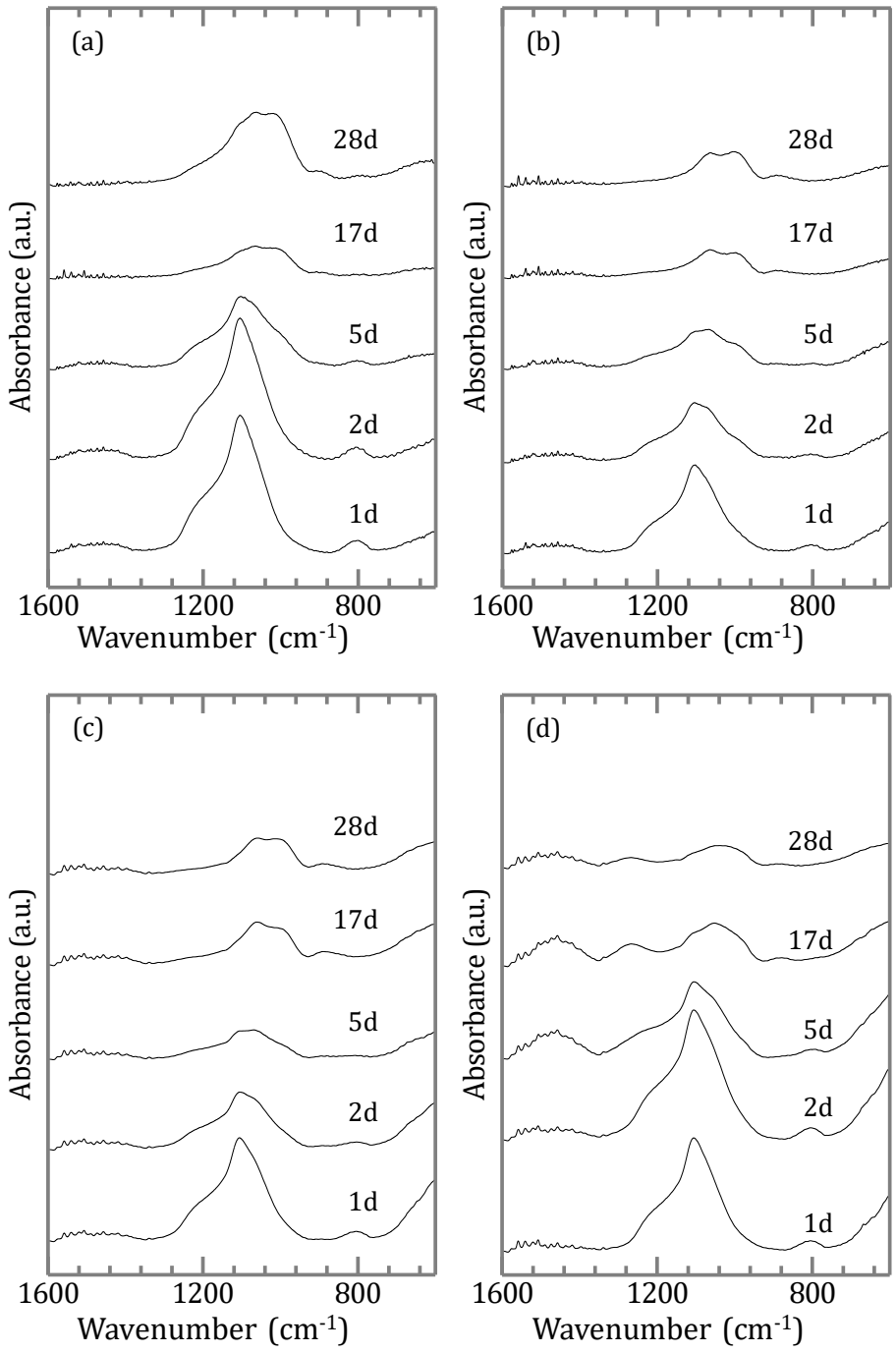


Figure 2-11　　シリカ含有試料の FT-IR スペクトル

(a) $[B]_{ini}$= 5 mg/L, Mg/Si=0.5, (b) $[B]_{ini}$= 5 mg/L, Mg/Si=1.0, (c) $[B]_{ini}$= 5 mg/L, Mg/Si=1.5, (d) $[B]_{ini}$= 100 mg/L, Mg/Si=1.5

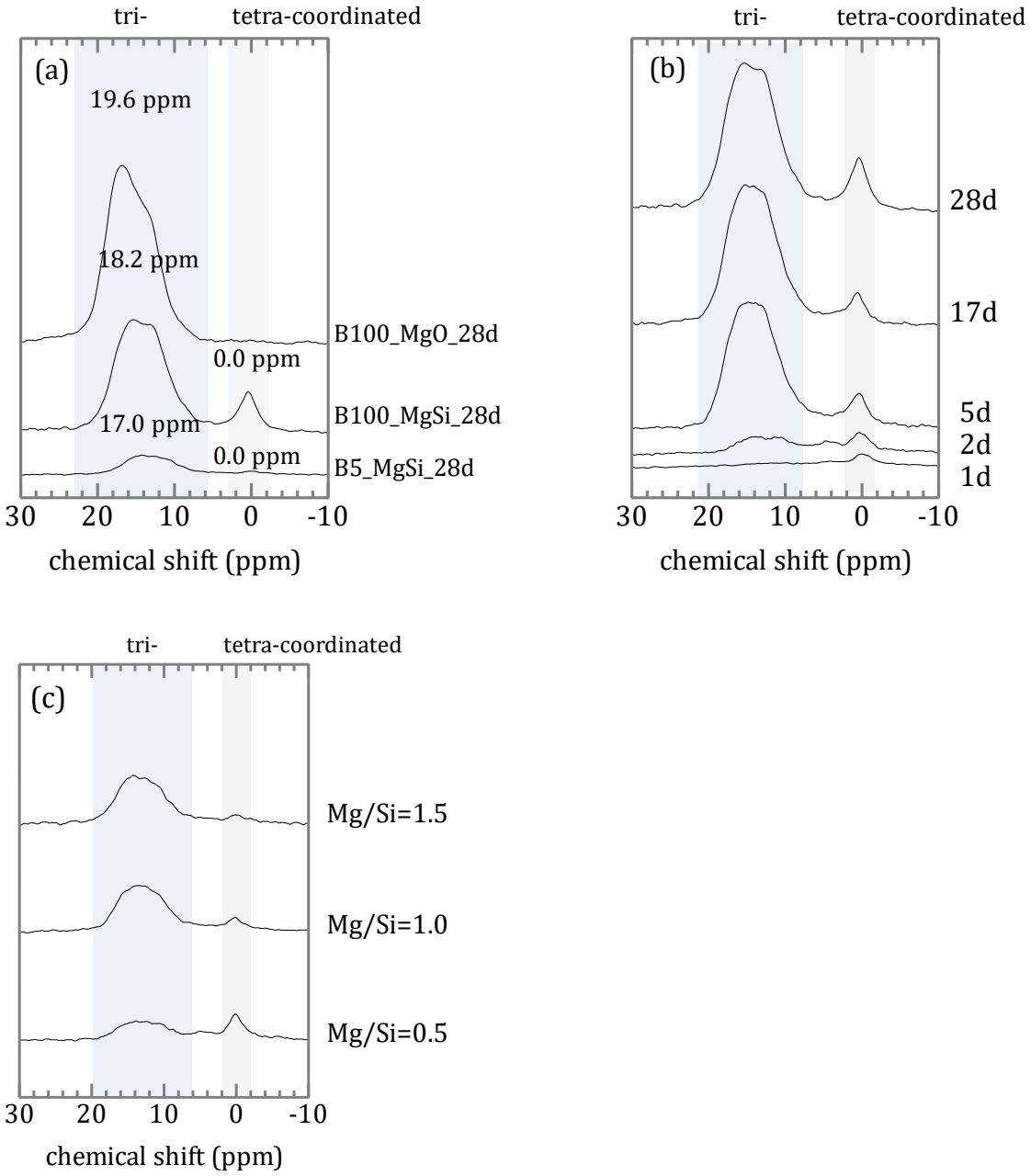


Figure 2-12　　^{11}B MAS-NMR スペクトル

(a) 反応時間 28 日試料の、シリカの有無による比較 (b) 経時変化 ($[B]_{ini}$= 100 mg/L, Mg/Si=1.5) (c) 反応時間 28 日試料の、Mg/Si による比較（$[B]_{ini}$= 5 mg/L）

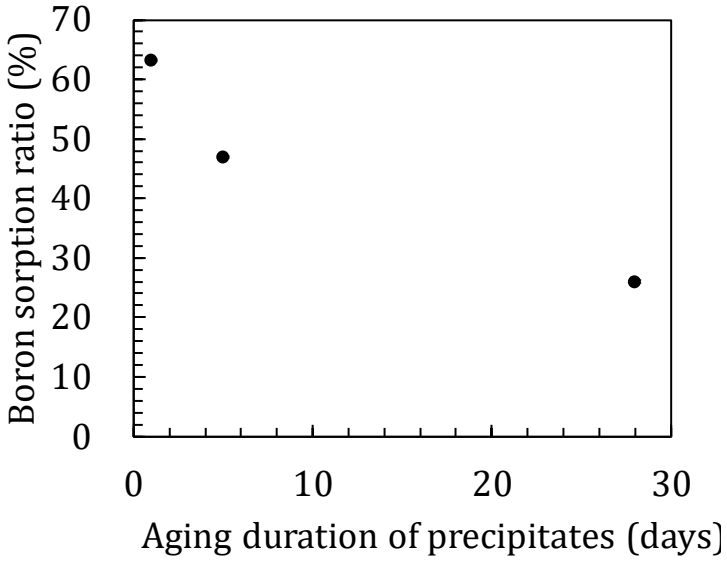


Figure 2-13　　反応生成物の合成時間によるホウ素収着率の違い

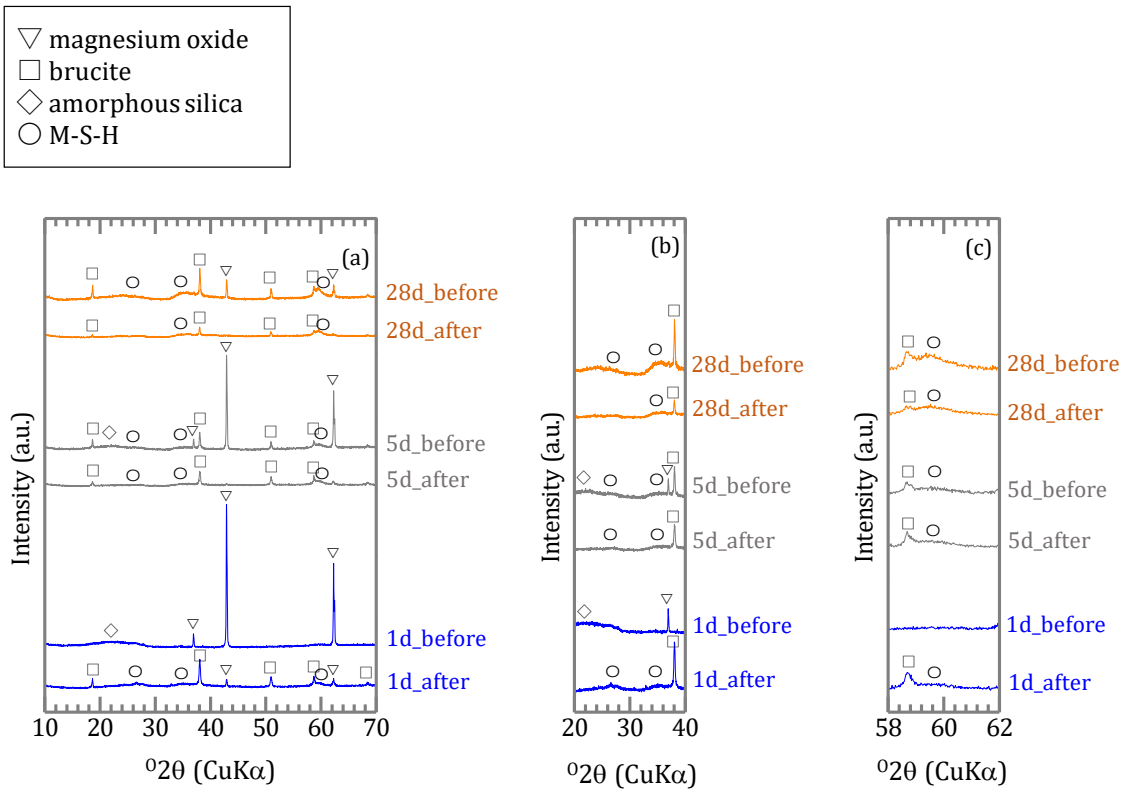


Figure 2-14　　収着反応前後の固相の XRD スペクトル

(a)XRD スペクトル全体、(b)拡大図（20-40°）、(c)拡大図(58-62°)

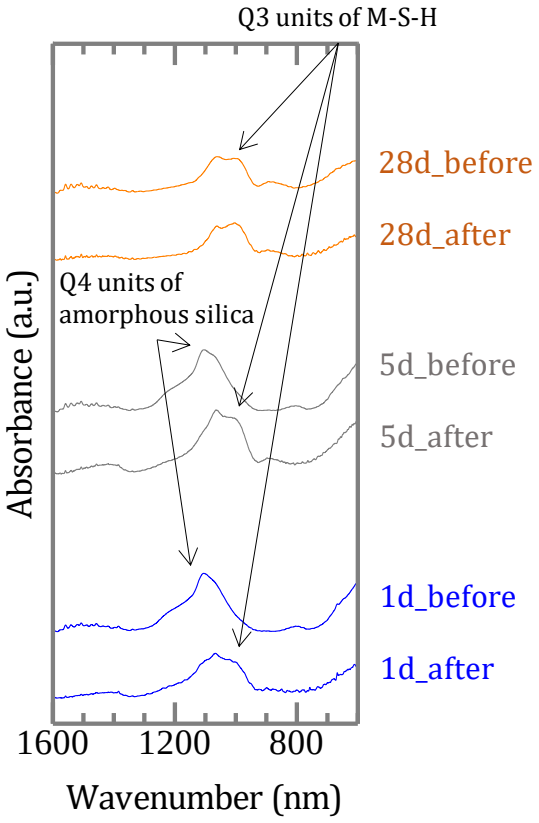


Figure 2-15 収着反応前後の固相の FT-IR スペクトル

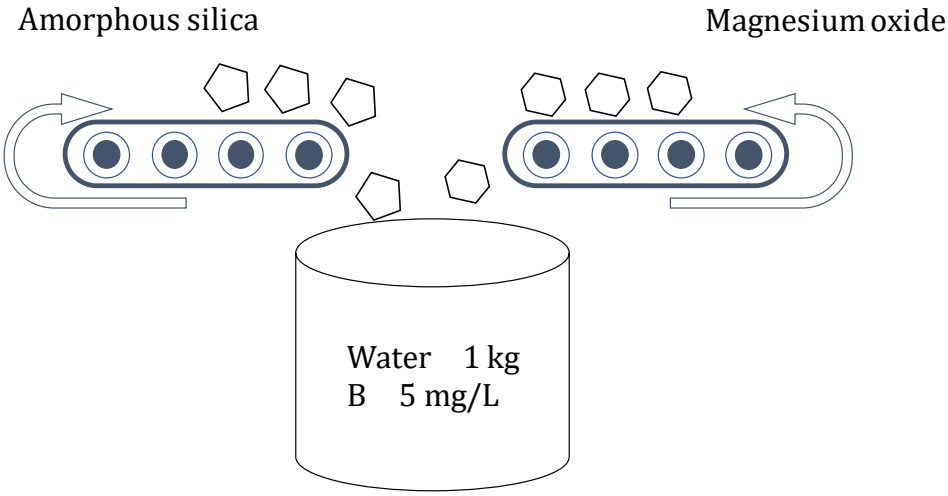


Figure 2-16 ホウ素収着反応のモデル概念図

Table 2-1　　M-S-H のデータベース

Mg/Si	M-S-H	log k	References
0.5	$Mg_{0.78}SiO_{4.26}H_{2.96} + 1.56H^+ = 0.78Mg^{2+} + H_4SiO_4 + 0.26H_2O$	-15.36	Adp. Bernald et al. (2018)
1.0	$MgSiO_{4.3}H_{3.2} + 2H^+ = Mg^{2+} + H_4SiO_4 + 0.6H_2O$	-10.80	Adp. Bernald et al. (2018)
1.5	$Mg_{1.3}SiO_{5.1}H_{3.6} + 2.6H^+ = 1.3Mg^{2+} + H_4SiO_4 + 1.1H_2O$	-7.46	Adp. Bernald et al. (2018)

Table 2-2　　溶解速度のデータベース

Phase	k (mol/m^2/s)	Surface area (m^2/g)	References
Amorphous_silica	$10^{-10.73} \times [H^+]^{0.74} + 10^{-14.51} \times [H^+]^{-0.52}$	10	Plettinck et al. (1994)
Magnesium oxide	6.7×10^{-8}	6	Baumann et al. (2015)

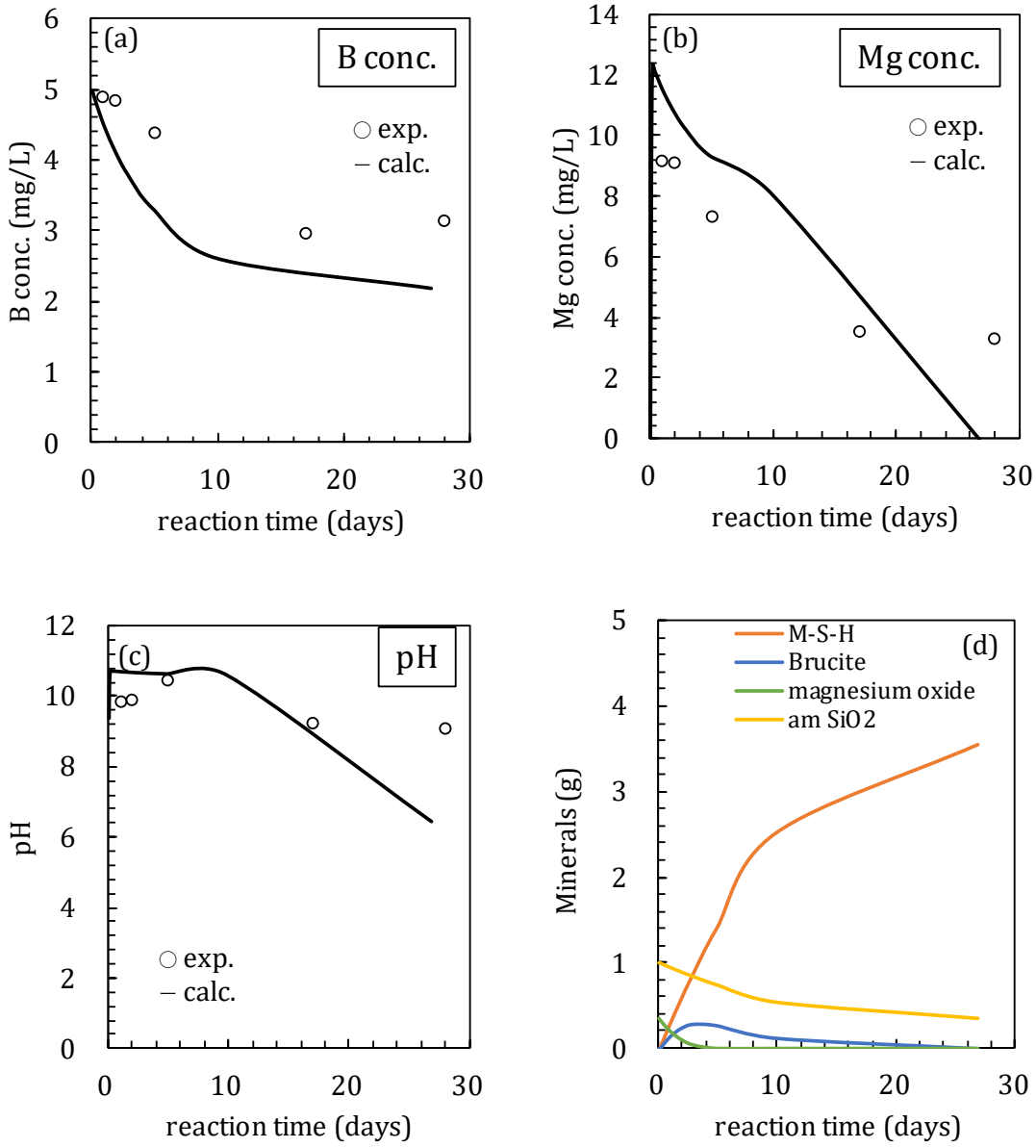


Figure 2-17　　溶存種および pH の経時変化（$[B]_{ini}$= 5 mg/L, Mg/Si=0.5）

(a) ホウ素濃度、(b) マグネシウム濃度、(c) 反応 pH、(d) 固相量（AS: Amorphous Silica）

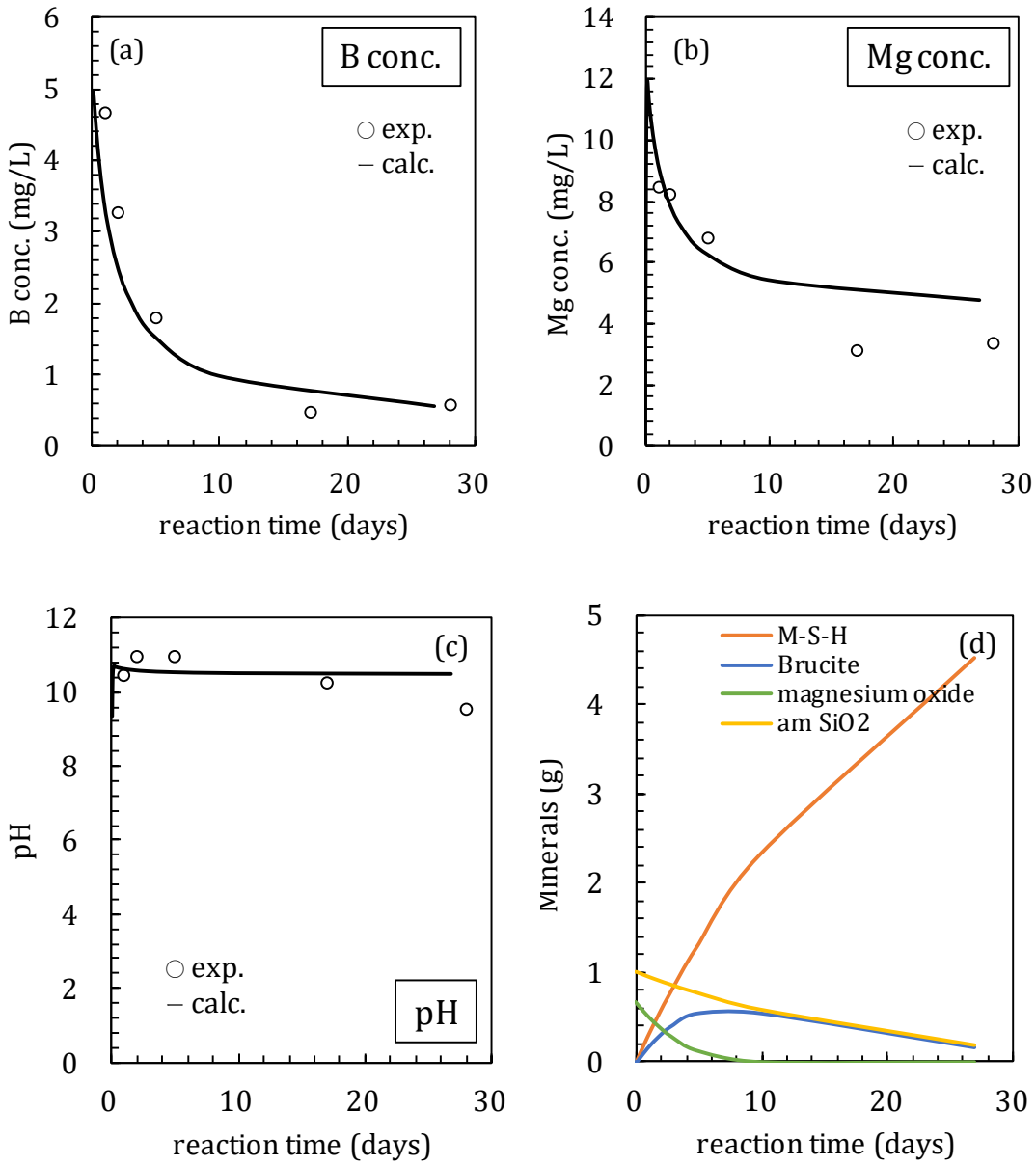


Figure 2-18　　溶存種および pH の経時変化（$[B]_{ini}$= 5 mg/L, Mg/Si=1.0）

(a) ホウ素濃度、(b) マグネシウム濃度、(c) 反応 pH、(d) 固相量（AS: Amorphous Silica）

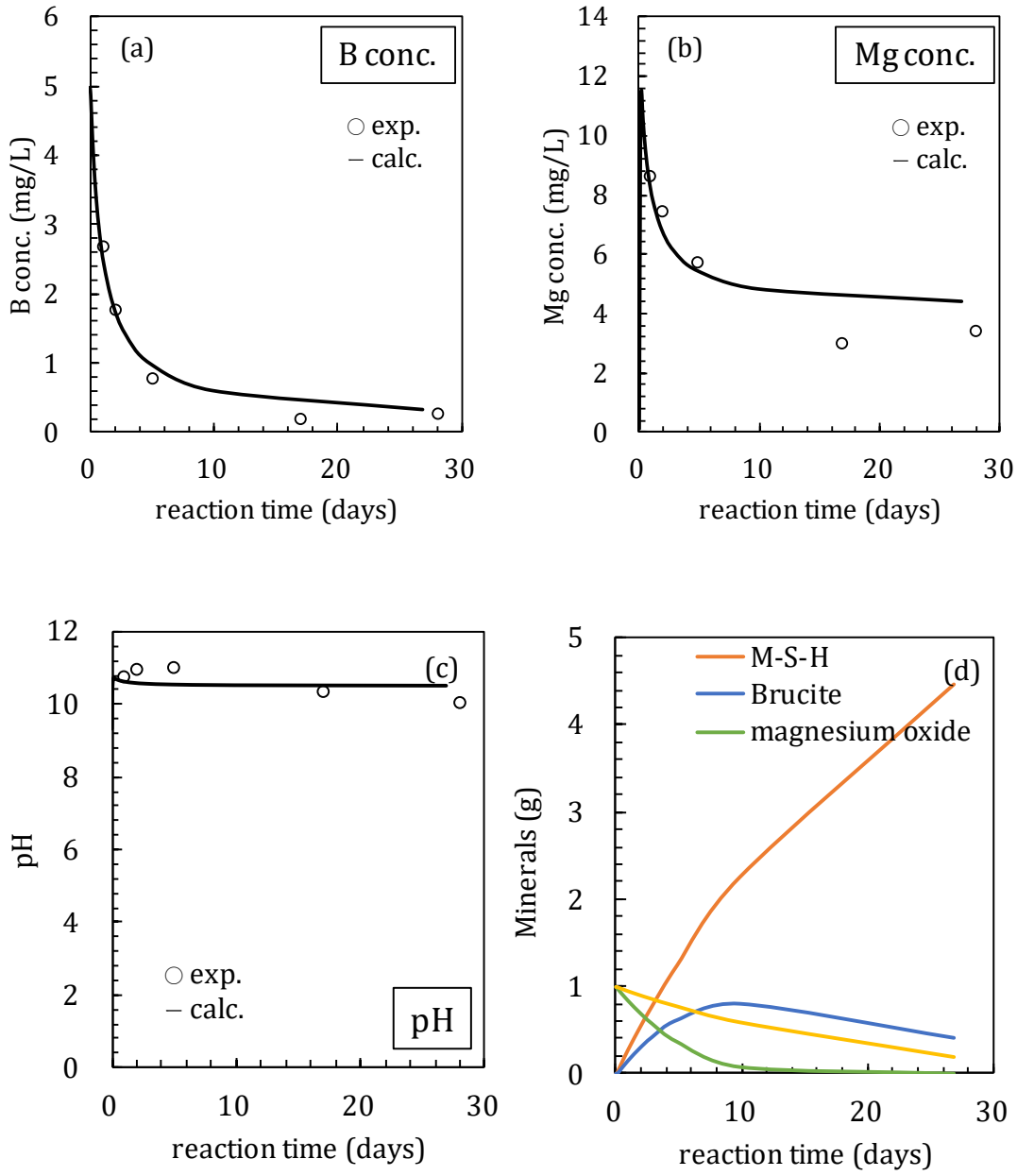


Figure 2-19　　溶存種および pH の経時変化（$[B]_{ini}$= 5 mg/L, Mg/Si=1.5）

(a) ホウ素濃度、(b) マグネシウム濃度、(c) 反応 pH、(d) 固相量（AS: Amorphous Silica）

3. 土壌 pH の予測

3.1 はじめに

土壌中の重金属は、非晶質物質や粘土鉱物に吸着したり、二次鉱物に取り込まれたり、有機物と錯形成をしたりとさまざまな形態で土壌中に保持されるが、それぞれの形態が異なる移動特性をもつため、移動性に関して正確な情報を得ることは非常に難しい[21]。重金属類の分布は、様々な土壌の化学的環境の影響を受けるが、pH、ORP、有機物の影響が大きいとされている[21]。なかでも pH は、イオンのスペシエーションや、鉱物の表面電荷、鉱物の溶解度に影響するため、重金属類が土壌に収着する反応をコントロールする重要な因子であると考えられる。第二章の M-S-H の生成時には、酸化マグネシウムの添加により反応 pH が上昇して非晶質シリカが溶解し、溶存シリカ濃度が上昇することで M-S-H が生成して pH が低下し、それがさらに酸化マグネシウムの溶解を誘発するというサイクルが機能しており、反応中の pH が M-S-H の生成量に強く関与していた。すなわち、土壌中での M-S-H の生成量を見積もるためには、土壌に酸化マグネシウムを混合したときに、土壌 pH がどのくらいになるかを理解しなければならない。

土壌 pH は、間隙水と土壌成分間でのプロトンや水酸化物イオンのやり取りによって緩衝される。土壌は複雑であるため、多種多様なやり取りが考えられるが、主に間隙水中の溶存種、鉱物の表面、鉱物の溶解・沈殿反応、腐植物質、微生物の代謝作用等が関与する[50]。本研究では土壌構成成分による pH 緩衝に注目し、土壌 pH に関与する代表的な溶存種である炭酸および微生物の代謝の影響は排除することとした。鉱物の表面、溶解・沈殿反応に関与するのは粘土鉱物や鉄やアルミなどの水酸化物であるが、その結晶表面は結合が満たされていない酸素があるので、その酸素に間隙水中のプロトンが配位して水酸基となり、表面水酸基上でプロトン化・脱プロトン化反応が起こり、pH が緩衝される。腐植物質は様々な官能基を有し、なかでもフェノール性水酸基、カルボキシ基が鉱物の表面水酸基のように pH 緩衝に寄与する。

鉱物の表面水酸基のプロトン化・脱プロトン化反応は、その反応に酸解離定数やサイト密度といったパラメータを与えることで、表面錯体モデリングを用いて溶存種と同じように扱うことができる。そこでこれらの反応を考慮した表面錯体モデルを構築して土壌 pH を予測することを本章の目的とした。

3.2 試料採取

日本の土壌図を Figure 2 に示す。本研究では日本に広く分布する沖積土、黒ぼく土、ポドゾル性土、褐色森林土を研究対象とした。また、鹿沼土は火山ガラスや軽石などが変質して生じたアロフェンが主成分の土壌である。火山国である日本においてはアロフェンのような物質が土壌中に必ず含まれ、溶存シリカの供給源となると考えられるため、それを単独で評価するために試料として用いた。

試料採取は北海道内の 5 地点において、2013 年 6 月から 11 月にかけて実施した。採取した土壌は沖積土（札幌市）、黒ぼく土（静内町）、褐色森林土（雨竜町）、ポドゾル性褐色森林土（幌延町）、ポドゾル性グライ土（幌延町）の 5 種類である。鹿沼土は市販の園芸土を入手した。土壌汚染対策法では「ロ」に入るかもしれない土壌として表層 50 cm までを想定している。そのうち、特に表層 5 cm までを重要視し、0-5 cm と 5-50 cm までを等量混合した。

3.3. 実験

3.3.1. 土壌試料の分別分析

土壌鉱物の同定と定量は、X 線粉末回折法、熱分析法、化学抽出法によって行った。

3.3.1.1 土壌均質化のための前処理

目視にて、植物根や葉、ミミズや昆虫などの生物を除去した。次いで、土壌に対し、1.5 倍容量の蒸留水を加え、微細な植物根や葉、種子を除去し、上澄みを捨てて室温にて風乾した。取り切れなかった植物体を除くため、2 mm のふるいを通過させた。

3.3.1.2 鉱物同定のための前処理

風乾後の均質化した土壌 10 g に蒸留水 10 ml、35%過酸化水素水 10 ml を加え、有機物を分解した。発泡がなくなると 35%過酸化水素水 5 ml を添加する操作を繰り返し、発泡がなくなるまで添加した。

3.3.1.3 粒径分別[51]

粘土懸濁液を沈降法によりサイフォンを用いて採取した。過酸化処理した土壌全量を 40 ml の蒸留水に分散し、10 分間超音波分散した。その後 800 ml に定容し、1M 酢酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 10 となるよう調整した。よく撹拌して静置し、4 時間後に上部から 5 cm までを静かに採取した。この操作を上澄みが透明になるまで繰り返した。採取した懸濁液を、3000 rpm、40 分間遠心分離し、凍結乾燥により試料を得た。

3.3.1.4 遊離酸化鉄の除去[52]

粒径分別で分取した 2 μm 以下の画分 100 mg に、0.3 M クエン酸ナトリウム水溶液 8 ml、1 M 炭酸水素ナトリウム水溶液 1 ml を加え、80°C に加温した。そこに亜ジチオン酸ナトリウム 100 mg を添加し、80°C で 15 分間加熱した。飽和塩化ナトリウム水溶液を 1 ml 添加した後、遠心分離で固液分離した。一連の操作を 2 回繰り返したのち、0.3 M クエン酸ナトリウム水溶液 2 ml、pH5 に調整した 1 M 酢酸－酢酸ナトリウムバッファー溶液 16 ml、蒸留水 30 ml でそれぞれ洗浄し、凍結乾燥により固相を回収した。

3.3.1.5 アロフェンの除去および定量[52]

遊離酸化鉄を除去した試料 100 mg に、0.3 M クエン酸ナトリウム水溶液 8 ml、1 M 炭酸水素ナトリウム水溶液 1 ml を加え、80°C に加温した。そこに亜ジチオン酸ナトリウム 100 mg を添加し、80°C で 15 分間加熱した。遠心分離により固液分離を行い、固相に 0.5 M 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加して、100°C で 2.5 分間加熱した。再度、遠心分離による固液分離を行い、固相に 0.5 M 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加して、100°C で 2.5 分間加熱した。すべての操作を 2 回繰り返したのち、0.3 M クエン酸ナトリウム水溶液 2 ml、pH5 に調整した 1 M 酢酸－酢酸ナトリウムバッファー溶液 16 ml、

蒸留水 30 ml でそれぞれ洗浄し、凍結乾燥により固相を回収した[52]。

3.3.1.6 カリウム置換粘土画分の調製

遊離酸化鉄を除去した試料 100 mg に、1 M 塩化カリウム水溶液を加えた。室温で 1 時間、100 rpm で振とうした後、遠心分離により固液分離した。この操作を 3 回繰り返したのち、80%エタノール溶液を 10 ml 加えて軽く振った後、遠心分離した。この操作を 3 回繰り返した後、凍結乾燥により固相を回収した。

3.3.1.7 カリウム置換粘土画分の 550°C 加熱処理

カリウム置換した粘土画分 50 mg をるつぼにとり、マッフル炉を用いて 550°C で 2 時間加熱し、加熱処理粘土を得た。

3.3.1.8 マグネシウム置換粘土鉱物の調製

遊離酸化鉄を除去した試料 100 mg に、1 M 塩化マグネシウム水溶液を加えた。室温で 1 時間、100 rpm で振とうした後、遠心分離により固液分離した。この操作を 3 回繰り返したのち、80%エタノール溶液を 10 ml 加えて軽く振った後、遠心分離した。この操作を 3 回繰り返した後、凍結乾燥により固相を回収した。

3.3.1.9 非晶質鉄の溶解[53]

均質化した土壌 1.0 g を、0.2 M シュウ酸水溶液と 0.2 M シュウ酸アンモニウム水溶液を混合して pH 3 に調整した TAO 溶液 400 ml に加え、暗所で 2 時間、100 rpm で振とうした。0.45 μm メンブレンフィルターにてろ過し、ろ液を回収した[53]。

3.3.1.10 腐植物質の抽出[54]

均質化した土壌 120 g（30 g×4）を、窒素ガスをバブリングして溶液中の二酸化炭素を除去した 1 M 水酸化ナトリウム水溶液 1200 g（300 g×4）に懸濁し、バブリングを行いながら室温で 12 時間、170 rpm で旋回振とうした。懸濁液を遠心分離し、上澄みを 5A ろ紙で吸引ろ過した。

抽出した腐植物質の溶液に濃塩酸を滴下し、pH を 1 から 2 に調整した後、室温、遮光条件で 24 時間振とうした。得られたスラリーを遠心分離により固液分離し、フミン酸

画分として固相を、フルボ酸画分として液相を回収した。

3.3.2　分析方法

3.3.2.1 X 線粉末回折（XRD）定方位法

土壌中の粘土鉱物を同定するため、アロフェンを除去した試料、カリウム置換粘土画分、カリウム置換 550°C 加熱試料、マグネシウム置換粘土画分を定方位法で測定した。試料 200 mg とイオン交換水 300 μl をマイクロチューブにとり、10 分間超音波分散した。懸濁液をスライドガラス上に塗り、常温で 2 日間乾燥させ、測定した。アロフェンを除去した試料はエチレングリコール蒸気中に 17 時間静置（EG 処理）し、ただちに測定した。マグネシウム置換試料については、さらにグリセロール蒸気中に 17 時間静置（Gly 処理）し、ただちに測定した。

測定には株式会社リガク製 RINT-2100 を用いた。測定条件は、Cu 管球、電圧 30 ：kV、電流：20 mA、発散スリット：1/2 deg、散乱スリット：1/2 deg、受光スリット：0.15 mm、測定方法：FT、スキャンステップ：0.02°、係数時間：1.0、走査軸：2θ/θ、走査範囲：2-40° である。試料セルはガラス板を使用した。

3.3.2.2 X 線粉末回折（XRD）不定方位法

粘土鉱物以外の鉱物を同定するため、均質化した土壌を不定方位法で測定した。土壌をメノウ鉢にとり、指感がなくなるまですりつぶした試料を分析に供した。

定方位法と同様に、測定には株式会社リガク製 RINT-2100 を用いた。測定条件は、Cu 管球、電圧 30 ：kV、電流：20 mA、発散スリット：1 deg、散乱スリット：1 deg、受光スリット：0.3 mm、測定方法：FT、スキャンステップ：0.02°、係数時間：1.0、走査軸：2θ/θ、走査範囲：2-70° である。試料セルは Si 特定無反射試料板を使用した。

3.3.2.3 熱分析法

粘土鉱物画分中の、ギブサイト、カオリナイト、サーペンティンの定量を行うために、熱分析を実施した。2 mm 以下の粘土画分の試料約 10 mg を白金パンにとり、窒素ガス雰囲気下、10°C/min.で 30°C から 1000°C まで試料を昇温した。レファレンスとしてα-

アルミナを用いた。測定にはセイコーインスツル株式会社製 TG/DTA6300 を用いた。

3.3.2.4 CHN 分析

各土壌から抽出したフミン酸約 2 mg を白金ボートに秤量し、ヘリウムキャリアーガスと酸素ガス雰囲気下、950°C 燃焼管内で 4 分間燃焼させた。測定にはヤナコテクニカルサイエンス社製 CHN コーダーMT-6 を使用した。

3.3.3. 土壌中の鉱物の定量

ギブサイト、カオリン鉱物、サーペンティンは、TG 曲線のそれぞれ 300°C、500°C、650°C 付近の減量から、それぞれの構造式から求めた脱水減量 34.6%、13.9%、13.0%に基づいて算出した[55]。

非晶質成分は、非晶質鉄については TAO 抽出後の溶液中の鉄の含有量から算出した。アロフェンについては、アロフェン除去操作の前後の質量差から含量を求めた。

2:1 型粘土鉱物については、ギブサイト、カオリン鉱物、サーペンティンおよび非晶質成分を差し引いた部分で、各種処理における XRD ピークの強度比に基づいて求めた各鉱物種の量比を割り振った。その際、北川ら[56]と同様に、ピーク強度はピーク高さと半値幅の積とし、スメクタイトの 14 Åピークの強度は 3 倍とした。具体的な計算式は以下に示す通りである。

$R_{Mi} = 3I_{M10}/(2I_{M14}+3I_{M10}+I_{G14})$

$R_{Sm} = (I_{M14}-I_{G14})/(2I_{M14}+3I_{M10}+I_{G14})$

$R_{Ch} = I_{H14}/(I_{H14} + I_{H10})$

$R_{Vt} = I_{K10}/(I_{K14} + I_{K10}) - (R_{Mi} + R_{Sm})$

$R_{c/v} = I_{K14}/(I_{K14} + I_{K10}) - R_{Ch}$

ここで、R_{Mi}、R_{sm}、R_{Ch}、R_{Vt} および $R_{C/V}$ は、それぞれ雲母粘土鉱物、スメクタイト、緑泥石、バーミキュライトおよび緑泥石／バーミキュライト中間体の含有率を示し、I_{M14}、I_{M10} はマグネシウム置換粘土試料の、I_{G14}、I_{G10} はマグネシウム置換グリセロール処理試料の、I_{H14}、I_{H10} はカリウム置換 550°C 加熱処理試料のそれぞれ 1.4 および 1.0 Åピークを示

す。なお、12 Åピークは 10 Åピークの強度に合算した。

その他の結晶質成分は、同定した成分のみをリートベルト解析にて割合を算出し、粘土画分、非晶質成分を差し引いた部分で、その量比を割り振った。

3.3.4. 酸・アルカリ滴定実験

酸・アルカリ滴定実験は、天然産のアロフェンに対して滴定を行った先行研究[57]を参考とした。実験の概略図を Figure 3-2 に示す。ポリエチレン製容器に、硝酸ナトリウム水溶液 100 ml を加え、液固比が 100：1 となるように、均質化した土壌試料を加えた。硝酸ナトリウム水溶液の濃度は、0.01、0.1、1.0 M に調製した。土壌試料の懸濁後、反応系に存在する二酸化炭素を除去するため、pH が安定するまで約 2 時間、窒素ガスでバブリングを行った。その後、窒素バブリングを行いながら、1 M 水酸化ナトリウム水溶液または 1 M 硝酸水溶液を滴定溶液として滴定を行った。滴定溶液添加後、pH の変動が 0.01 pH/分となったときの pH を平衡 pH とした。水酸化ナトリウム水溶液の場合は、pH が 11 になるまで、硝酸水溶液の場合は pH が 3 になるまで滴定を行った。

3.3.5. アルカリ連続滴定実験による腐植物質の pK 値の算出

アルカリ連続滴定実験の概略は酸・アルカリ滴定実験（3.3.4 章）と同様である。ポリエチレン製容器に、0.1M 硝酸ナトリウム水溶液 100 ml に、精製したフミン酸約 10 mg を入れた。フミン酸の懸濁後、1M HNO_3 水溶液を用いて pH を約 3 に調整した。その後、窒素バブリングを行いながら、1 M 水酸化ナトリウム水溶液を滴定溶液として滴定を行った。滴定溶液添加後、pH の変動が 0.01 pH/分となったときの pH を平衡 pH とし、pH が 10 になるまで滴定を行った。

pK 値は以下の方法により算出した[58]。個々の酸性官能基（L*i*）が一塩基酸であると仮定すると、L*i*H の解離反応は

$[L_iH] = [L_i] + [H^+]$ ・・・（式 3-1）

と表され、解離定数 K*i* は

$K_i = [L_i][H^+]/[L_iH]$ ・・・（式 3-2）

となる。*i* 官能基の濃度（C*i*）はプロトン化されたサイト（[L*i*H]）と脱プロトン化されたサイト（[L*i*]）の和で表される。

$C_i = [L_iH] + [L_i]$ ・・・（式 3-3）

式 3-2、3-3 から

$[L_i] = (C_i \times 10^{-pK_i})/(10^{-pH} + 10^{-pK_i})$ ・・・（式 3-4）

となり、脱プロトン化されたサイトの総濃度 Σ [L*i*]は L*i* 基の総和で表される。

$\Sigma[L_i] = \Sigma(C_i \times 10^{-pK_i})/(10^{-pH} + 10^{-pK_i})$ ・・・（式 3-5）

脱プロトン化されたサイトの総濃度 Σ [L*i*]は表面電荷量（3.3.7 章を参照）に各 pH での液固比(a)を乗じた値に等しい。そこで、アルカリ連続滴定実験から求めた Σ [L*i*]に各 pK の C*i* 値をフィッティングすることによって pK 値を算出した。

3.3.6. 表面錯体モデルによる土壌 pH の予測

pH 緩衝に対する土壌構成鉱物の影響を検討するために、土壌の表面錯体モデルによる酸・アルカリ滴定実験結果の再現を試みた。

3.3.6.1. 表面錯体モデル

表面錯体モデルは、鉱物－水界面における表面水酸基のプロトン化・脱プロトン化を、バルク水溶液中における溶存種のプロトン化・脱プロトン化と同様の方法で記述できるという想定に基づいている[57]。したがって、表面種を同定し、酸解離定数と表面種濃度をパラメータとして定量化すると、平衡論に基づいてさまざまな溶液条件における変異電荷用を定量的に見積もることが可能となる。

2 種類の表面水酸基の酸解離定数と質量作用式は下記のように記述できる。

$>S_1OH + H^+ = >S_1OH_2^+$

$K_1^{>S1OH} = [>S_1OH_2^+]/([>S_1OH][H^+])\exp(F\varphi/RT)$ ・・・（式 3-6）

$>S_1OH = >S_1O^- + H^+$

$K_2^{>S1OH} = [>S_1O^-][H^+]/[>S_1OH]\exp(-F\varphi/RT)$ ・・・（式 3-7）

$>S_2OH + H^+ = >S_2OH_2^+$

$K_1^{>S2OH} = [>S_2OH_2^+]/([>S_2OH][H^+])\exp(F\varphi/RT)$ ・・・（式 3-8）

$>S_2OH = >S_2O^- + H^+$

$K_2^{>S2OH} = [>S_2O^-][H^+]/[>S_2OH]\exp(-F\varphi/RT)$ ・・・（式 3-9）

$>S_2OH + H^+ = >S_2OH_2^+$

質量作用式に含まれる exp 項は、クーロン項と呼ばれ、表面電荷と溶存イオンとの静電的な相互作用を表現する表面錯体モデルに特有な項である。表面電位 φは実験から直接見積もることはできないが、鉱物の比表面積に規格化した表面電荷に関係づけられる。この表面電荷と表面電位の関係は、界面静電構造の物理化学的考察からいくつかのモデルが提案されている。表面錯体モデルにおいて頻繁に用いられる界面静電モデルは、Constant Capacitance モデル、Diffuse Double Layer モデル（DDL）、Triple Layer モデルなどがある。

DDL モデルはフィッティングパラメータの数が最も少なく、一つの支持電解質濃度で得られた滴定結果から見積もられたパラメータを用いることで他の電解質濃度における表面電荷挙動も予想可能になるという汎用性がある。本研究においても、DDL による計算を試みた。各鉱物のパラメータは、0.05-0.1 M の支持電解質濃度で取得された値を用いた。

3.3.6.2. 鉱物相の条件設定

溶解を考慮する鉱物として、溶解速度が速いアロフェンを設定した（Table 3-1）。ギブサイトやフェリハイドライトなど、溶解により pH 緩衝をすると見込まれる鉱物は、平衡計算上では緩衝への寄与が大きすぎるため、実験に要した時間スケールでは緩衝には影響しなかったとみなし、計算から除外した。

モデル計算には汎用地球化学モデリングコードである PHREEQC[59]を利用し、データベースはフランス地質調査所による Thermoddem（v1.10）[46]を使用した。本モデルでは式(3-1)（3-2）および次式（3-5）で表される反応式の pK 値をパラメータとして用いた。各鉱物の表面パラメータは、既往の研究から引用した。バーミキュライトはデータ

が見つからなかったため、スメクタイトに包摂した。データベースを Table 3-2 に示す。

$$>S_1ONa + H^+ = >S_1OH + Na^+$$

$$K_{Na}^{>S1OH} = [>S_1OH][Na^+]/([>S_1ONa][H^+])\ \exp(F\varphi/RT) \qquad \cdots (3\text{-}5)$$

3.3.6.3. 腐植の取り扱い

腐植の元素組成とリグニンの元素組成は似ていると言われている[60]。リグニンの構造は不定形であることに加え、そのモノマーは植物の進化に伴って変化する[61]ことから、土壌に含まれる腐植の構造は、土壌の植生の影響を強く受けると考えられ、その表面特性を一律に設定することはできない。腐植物質はフェノール性水酸基、スルホニル基、カルボニル基、カルボキシ基等、様々な官能基を有することが知られているが、これらの官能基すべてが pH の緩衝に効くわけではない。本研究では腐植の官能基の種類と量の分析を行っていないため、土壌鉱物のみで土壌の pH 緩衝を表現できた場合には、その土壌中に含まれる腐植物質は pH 緩衝に効果のある官能基の含有量が少なく、土壌の pH 緩衝には寄与しなかったとみなした。

3.3.6.4. ポドゾル性土壌の鉄含有量

ポドゾル性褐色森林土およびグライ土のフェリハイドライト含有量は、本研究で用いた TAO 抽出（3.3.1.9 章）による定量法では、実際よりも多く見積もられたと考えられた。

ポドゾルは寒冷地にみられる酸性の土壌である。低温のため地表の落ち葉や枝、動物の遺骸などの有機物が分解されにくい。また水は蒸発量よりも降雨量が多いため上から下に移動する。したがって、地表の有機物の有機酸を含有した酸性の水が浸透する際に、鉄やアルミニウムを含む陽イオンが溶脱され灰白色の層ができ、その下に腐植や鉄が混ざり合った赤灰色の層ができる。腐植物質は酸性官能基など金属配位サイトを多数含有するため鉄と錯体を形成する。一般的な表層水のように好気的でかつ中性 pH においては、第二鉄(Fe(III))は溶解度が低く水酸化鉄として沈殿してしまうが腐植物質が存在すると鉄と配位するため溶存態鉄濃度は上昇する。鉄-腐植物質錯体は、不溶性の水酸化鉄とは異なり化学的反応性が高く、生物に利用されやすい

形態である[62]。よって、本研究で用いた TAO 抽出法においては、鉄-腐植物質錯体として存在した鉄も ferrihydrite として算出したため、酸性域での pH 緩衝が計算上で過大評価された。そこで、定量値の半量をフェリハイドライト含有量と仮定して計算に用いた。

3.3.7. 表面電荷量

鉱物における表面電荷は、鉱物結晶内の陽イオンの同形置換によって生じる永久電荷と、鉱物端面部における表面水酸基（>MOH）のプロトン化（$>MOH_2^+$）および脱プロトン化（$>MO^-$）によって生じる変異電荷にわけることができる。変異電荷は永久電荷とは異なり、鉱物表面が接する溶液の pH、イオン強度さらに共存する特異吸着イオン種によって電荷の符合や発生量が大きく変化する。変異電荷の測定方法は、濃度の異なる支持電解質溶液中における表面酸／塩基滴定法が一般的に受け入れられている[57]。

表面電荷量は単位量あたりの固体表面に取り込まれたプロトンおよび水酸化物イオン量に関係づけられる。実験的に見積もられた PZC に基づくと、単位質量あたりの表面電荷量（Q: 単位 mol/g）は次式から計算することができる。

$$Q = 1/a\ (C_a\text{-}C_b + [H^+] - [OH^-]) - Q_c \qquad \cdots (3\text{-}6)$$

$$Q_C = 1/a\ (C_a\text{-}C_b + [H^+] - [OH^-])\ |_{pH=PZC} \qquad \cdots (3\text{-}7)$$

ここで、C_a および C_b は系に加えられた全プロトンおよび水酸化物イオン濃度、$[H^+]$および$[OH^-]$は溶液中にフリーで存在するプロトンおよび水酸化物イオン濃度、a は懸濁液の固液比 (g/L)を示す。Q_c は PZC において試料 1g あたりから溶液中に放出されたプロトンもしくは水酸化物イオン量を示しており、初期状態の試料に不純物として含まれる酸もしくは塩基の存在を反映している。

式 3-1 より、異なる系であっても、酸またはアルカリを一定量加えたときの平衡 pH と Qc が同じであれば表面電荷量 Q は一致する。すなわち、実験から得られた Q と、理論計算から得られた Q が同じであれば、酸・アルカリ滴定曲線が一致するといえる。そ

こで本研究では表面電荷量 Q を用いて、実験値と表面錯体モデルによる理論値を比較した。

3.4. 結果

3.4.1. 土壌のキャラクタリゼーション

採取した土壌試料の XRD スペクトルを Figure 3-4、Figure 3-5 に、DTA 曲線を Figure 3-6 に示す。またそれぞれの土壌の定量的な見積もりの結果を Table 3-3 に示す。

3.4.1.1. 沖積土

結晶質鉱物はアノーサイトとクオーツであり、全体の 54 wt%の比率を占めた。マグネシウム置換試料において 14 Åのピークが、Gly 処理で 17.6 Åと 14 Åのふたつのピークにわかれたこと、カリウム置換 550°C 加熱試料で 7Åのピークが減少はするものの残存すること、いずれの処理においても 10 Åのピークが変化しないことから、スメクタイト、バーミキュライト、カオリナイト、クロライト、雲母の存在を確認した。カオリナイトの含有は TG-DTA 分析においても確認された。

3.4.1.2. 黒ぼく土

結晶質鉱物含量が約 20 wt%と比較的少なく、非晶質成分であるアロフェンに富んでいた。また腐植含有量が 19.1 wt%と、他の土壌と比較して突出して多かった。前処理後試料の 14 Åピークが EG 処理でわずかにシフトしたこと、カリウム置換 550°C 加熱試料で 7Åのピークが減少するものの残存することから、スメクタイト、カオリナイトが存在することを確認した。各種処理で 14Åのピークが強いことから、クロライトの優勢な存在が考えられ、14.6 wt%含んでいた。DTA 曲線で 300°C 付近に吸熱ピークがあることから、ギブサイトも含有した。

3.4.1.3. 褐色森林土

全体として非晶質物質の含有量が少なく、粘土画分が多かった。DTA 曲線では 500°C 付近に鋭い吸熱ピークが観察され、カオリナイトを 37.5 wt%含んでいた。マグネ

シウム置換試料において 14 Åのピークが、Gly 処理で 17.3 Åと 13.8 Åのふたつのピークにわかれたこと、カリウム置換 550°C 加熱試料で 7Åのピークが完全に消失したこと、アロフェン除去試料で雲母の 002 面である 5 Åのピークが観察されたことからスメクタイト、バーミキュライト、カオリナイト、雲母の存在が確認できた。

3.4.1.4. ポドゾル性褐色森林土

この土壌の特徴はサーペンティンの存在である。TG-DTA 曲線から算出されたその含有量は 38.4 wt%で、構成鉱物のうち最も多かった。マグネシウム置換試料において 14.7 Åのピークが、Gly 処理でブロードなピーク形状になったこと、アロフェン除去試料で 10Åのピークが EG 処理によっても変化しないことから、スメクタイト、バーミキュライト、雲母が存在すると考えられた。

3.4.1.5. ポドゾル性グライ土

結晶質鉱物の含有量が 44.3 wt%と比較的多かった。マグネシウム置換試料において 14.5 Åのピークが、Gly 処理で 18.4 ～13.1 Åのブロードなピーク形状になったこと、カリウム置換 550°C 加熱試料で 7 Åのピークが完全に消失したこと、アロフェン除去試料で雲母の 002 面である 5 Åのピークが観察されたことから、スメクタイト、バーミキュライト、カオリナイト、雲母が存在していた。

3.4.1.6 鹿沼土

2 μm 以下の粘土画分でピークが観察されなかったため、化学抽出の結果のみを用いて定量し、アロフェン含有量が 49.0 wt%と見積もられた。また、アロフェンを差し引いた部分について本研究で用いた手法では定性・定量に至らなかった。

3.4.2. 各土壌試料の表面電荷量

Figure 3-7 に pH の関数とした各支持電解質濃度における試料の表面電荷量を示す。沖積土（Figure 3-7a）を例にすると、いずれの支持電解質濃度においても pH5-8 ではカーブの勾配がなだらかであるのに対して、pH5 以下、pH8 以上では勾配が大きくなった。沖積土（Figure 3-7a）とポドゾル性褐色森林土（Figure 3-7d）で支持電解質によ

る表面電荷量の差異が非常に小さかった。褐色森林土（Figure 3-7c）およびポドゾル性グライ土（Figure 3-7e）は pH4-10 の領域で支持電解質濃度の違いによる表面電荷の差異が大きかった。黒ぼく土（Figure 3-7b）と鹿沼土（Figure 3-7f）は pH7 からアルカリ性になるにつれて、支持電解質による表面電荷量の差異が大きくなった。

次に、支持電解質濃度 0.1 M のときの理論滴定結果から算出した Q 値と実験値との比較を Figure 3-8 に示す。全体的に実験値と理論値はよく一致した。

3.5. 考察

3.5.1. 各土壌試料の表面電荷量

pH の関数とした表面電荷量 Q の曲線の勾配がなだらかであるということは、表面活性が低い、すなわち pH 変化の緩衝性が小さいことを意味し、勾配が大きくなると表面電荷量が増加し、pH 変化の緩衝性が大きくなる。また、表面電荷は表面を取り囲む水溶液の不活性イオンによってバランスされることになるので、ある与えられた pH において、支持電解質濃度が高い系ほど帯電する表面水酸基量は多くなる。沖積土（Figure 3-7a）とポドゾル性褐色森林土（Figure 3-7d）で支持電解質による表面電荷量の差異が非常に小さいのは、変異電荷を有する鉱物の含有量が少ないためと考えられる。褐色森林土（Figure 3-7c）およびポドゾル性グライ土（Figure 3-7e）は pH4-10 の領域で支持電解質濃度の違いによる表面電荷の差異が大きかった。この pH 範囲で pH をよく緩衝する成分が含まれると推察される。黒ぼく土（Figure 3-7b）と鹿沼土（Figure 3-7f）は pH7 以上で支持電解質による表面電荷量の差異がはっきりと生じ、アルカリ性になるほど大きな負電荷を有する成分を含むことが示唆された。

3.5.2. 実験値と理論値から得られた表面電荷量の比較

Figure 3-8 に示したように、酸・アルカリ滴定実験の結果から求めた表面電荷量と理論計算による値とが比較的よく一致したことから、土壌による pH 緩衝挙動は本研究のように二酸化炭素および微生物の影響を排除できる場合には、アロフェンの溶解、土

壌成分の表面水酸基におけるプロトン・脱プロトン化反応、ナトリウムイオンとの交換反応で説明できることが明らかになった。ここでは、各土壌構成成分が土壌の表面電荷にどのように影響するのかを議論する。

3.5.2.1 土壌表面電荷量へのアロフェンの影響

溶液の pH が変化してもアロフェンが溶解しないと仮定した場合の、各土壌の pH に対する表面電荷量を Figure 3-9 に示す。点線は Figure 3-7 に示した土壌全体の表面電荷量を示し、実線はアロフェン溶解の影響を除いた場合の表面電荷量を示している。いずれの土壌も、pH9.5 以上でアロフェンが緩衝に寄与していた。アロフェンは pH が高くなるほど溶解度が高くなること（Figure 3-10）から、pH9.5 以上の緩衝はアロフェンの溶解によって生じていた。

さらに、アロフェンの表面水酸基が土壌 pH の緩衝に寄与しないと仮定した場合の表面電荷量を Figure 3-11 に示す。いずれの土壌においても pH7 以上の領域でアロフェンの表面は pH を緩衝していた。福士ら[57]によると、アロフェンの電荷ゼロ点(PZC)は 5.0 であり、pH >5 でアルカリが強くなるにつれて、アロフェンの表面は大きい負電荷をもつことが報告されている（Figure 3-12）。アルカリ性域でアロフェンの表面水酸基が pH を緩衝したのは、アロフェンの表面水酸基の変異電荷によるものであった。

3.5.2.2. 土壌表面電荷量への腐植の影響

腐植物質は表面パラメータを一律に設定することが難しいため、鉱物の表面水酸基による pH 緩衝と溶解反応によって土壌の pH 緩衝挙動を表すことができないときには腐植が関与したとみなしている。その結果、褐色森林土は pH4-10 の広い pH 条件で実験値との乖離がみられ、腐植が pH 緩衝に寄与していると考えられた。腐植物質は pH 緩衝に関与する官能基（フェノール性水酸基とカルボキシ基）の pK 値が多岐にわたるため、広い pH 条件で緩衝性を示すことが知られている（Figure 3-14）。褐色森林土中の腐植含有量は 3.7 wt%と少ないため、腐植の含有量の大小が土壌 pH の緩衝性に大小に直結するわけではなく、どのような官能基を有するのかが重要であること

が明らかになった。

腐植が影響しないと仮定した場合の表面電荷量を Figure 3-13 に示す。褐色森林土に含まれる腐植物質が pH4-10 の広い領域で強く pH を緩衝することを確認した。

3.5.2.3. 土壌表面電荷量へのフェリハイドライトの影響

フェリハイドライトの表面水酸基が土壌 pH の緩衝に寄与しないと仮定した場合の表面電荷量を Figure 3-15 に示す。鹿沼土、黒ぼく土、ポドゾル性褐色森林土では酸側でもアルカリ側でも pH の緩衝に寄与していた。フェリハイドライトの表面電荷の PZC は 7.91 であり、pH<7.91 で正電荷、pH>7.91 で負電荷をもつ[63]。PZC が弱アルカリにあるため、アロフェンとは対照的に酸側での正電荷が大きく、この影響が表れていた。しかしながら褐色森林土、ポドゾル性グライ土では pH4 以上でのみ緩衝に寄与していた。この土壌 2 種は腐植が表面電荷に強く作用することがわかっており、腐植との相互作用によって表面電荷量に影響する pH 領域が、腐植が影響しない土壌とは異なる可能性がある。鹿沼土はフェリハイドライト含有量が少ないため、影響は小さかった。

3.5.2.4. 土壌表面電荷量への粘土鉱物表面の影響

クリソタイル、カオリナイト、モンモリロナイトの作用を除外したときの表面電荷量をそれぞれ、Figure 3-16、Figure 3-17、Figure 3-18 に示す。クリソタイルは、ポドゾル性褐色森林土中で 38.4 wt%を占める鉱物であるが、その寄与は非常に小さかった。カオリナイトの含有量は土壌によって 15.4-37.5 wt%と幅があるが、表面電荷量への影響はいずれも小さいため、pH 緩衝にはほとんど影響しないと考えられた。一方でモンモリロナイトは酸からアルカリまで全 pH 条件で表面電荷量が一定量変化する傾向にあり、永久電荷の影響が変異電荷の影響よりも大きかった。

3.5.3. 各土壌の pH 緩衝挙動の説明

表面電荷量による検討の結果から、各土壌の構成要素が pH 緩衝にどのように寄与しているか明らかになった。支持電解質濃度によって酸・アルカリ滴定曲線にほとんど変化がなかった沖積土、ポドゾル性褐色森林土はフェリハイドライト、アロフェンによっ

て土壌 pH が緩衝されていた。中性域での強い緩衝が特徴的であった褐色森林土は、腐植物質によってその特徴的な緩衝を発揮していた。アルカリ性域で強い緩衝を示した黒ぼく土、鹿沼土のその緩衝性は、アロフェンに依っていた。

3.6. 結論

日本の代表的な土壌 6 種の詳細なキャラクタリゼーションを行い、その鉱物組成及び腐植含有量を決定した。鉱物組成および腐植含有量を定量し、各鉱物に表面パラメータを与えることで、その土壌の pH 緩衝挙動を、表面錯体モデルを用いて定量的に評価することができた。土壌中で主に pH の緩衝に寄与しているのは、フェリハイドライト、アロフェン、腐植物質であった。

土木工事で発生した土壌の詳細な定量分析をすることは不可能であるため、実際には簡易分析法で、土壌の pH 緩衝特性の把握が求められる。本実験により、土壌が強い緩衝を示す領域には、フェリハイドライト、アロフェン、腐植物質の緩衝性が寄与していると考えられた。したがって、中性の水に土壌を分散したときの平衡 pH および、フェリハイドライト、アロフェン、腐植物質の含有量を見積もることができれば、pH 緩衝挙動を予測することができる。実用においては、はじめに土壌の簡易滴定を行い、中性域で pH 緩衝があった場合にのみ、腐植物質の含有量を求めればよい。分析法としては、フェリハイドライトについては本実験で採用した非晶質鉄の溶解法[53]等、非晶質物質の化学抽出法が複数報告されている[64–67]。アロフェンについては 200°C 減量法[68]が、腐植物質については強熱減量法[69]などの簡易分析法が提案されている。これらの分析により、土壌採取後数日で、pH 緩衝挙動の予測が可能となる。

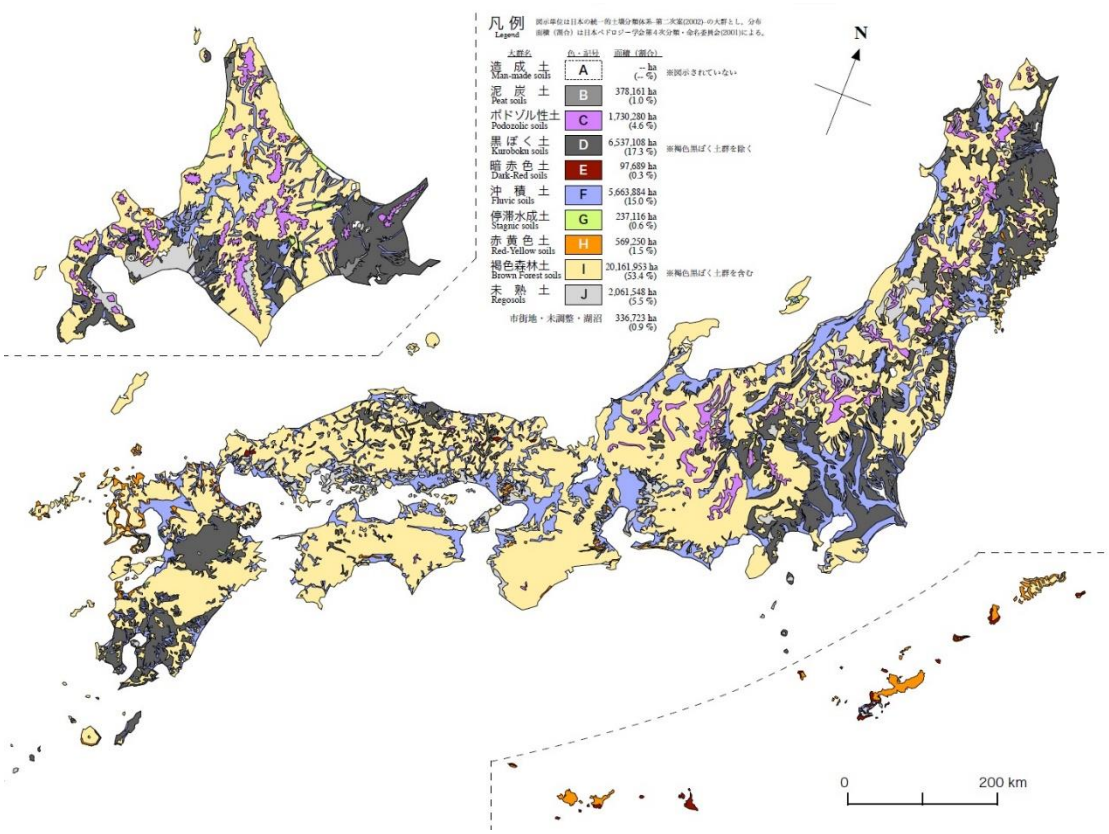


Figure 3-1　　日本の土壌図

Table 3-1　　溶解する鉱物

Phases	Dissolution reaction	log k (25 °C)	Reference
Allophane	$Al_2Si_{1.59}O_{6.18}\cdot 1.63H_2O + 6H^+ = 2Al^{3+} + 1.59H_4SiO_4 + 2.45H_2O$	11.27	Su et al. (1998)

Table 3-2　　表面錯体モデルのデータベース

Site name	Speific surface area m^2/g	Site density sites/nm^2	pK_1	pK_2	pK_{Na}	Reference
Allophane_SiOH	800	0.061	3.47	5.57		Fukushi et al., 1990
Allophane_AlOH		0.664		7.96		
Chlorite	0.5	2.31	5.6	-8.2		Zazzi et al., 2012
Chrysotile_MgOH	13	7.2	8	10		Bales et al., 1985
Chrysotile_SiOH		4.8		6.7		
Gibbsite	13	2.3	4.7	-8.7		Rajapaksha et al., 2012
Ferrihydrite_sOH	600	2.31	-7.29	8.93	0.6	Dzonmak et al., 1990; Petter et al., 2009
Ferrihydrite_wOH		2.31	-7.29	8.93	0.6	
Kaolinite_SiOH	22.42	80	6	10	-9.84	Xie et al., 1992
Kaolinite_AlOH		80	-2	6.8	-9.84	
Muscovite_OH	14.28	1.47	4.6	-6.4		Chakraborty et al., 2007
Smectite_xOH	31.82	4.919			-8.67	
Smectite_SiOH		0.696	4.38	5.26		Barbier et al., 2000
HumicSubstance_aOH	3000	0.630	3.63			Tipping et al.,2005
HumicSubstance_bOH		0.021	7.10			
HumicSubstance_cOH		0.190	10.57			

x: ion exchange site

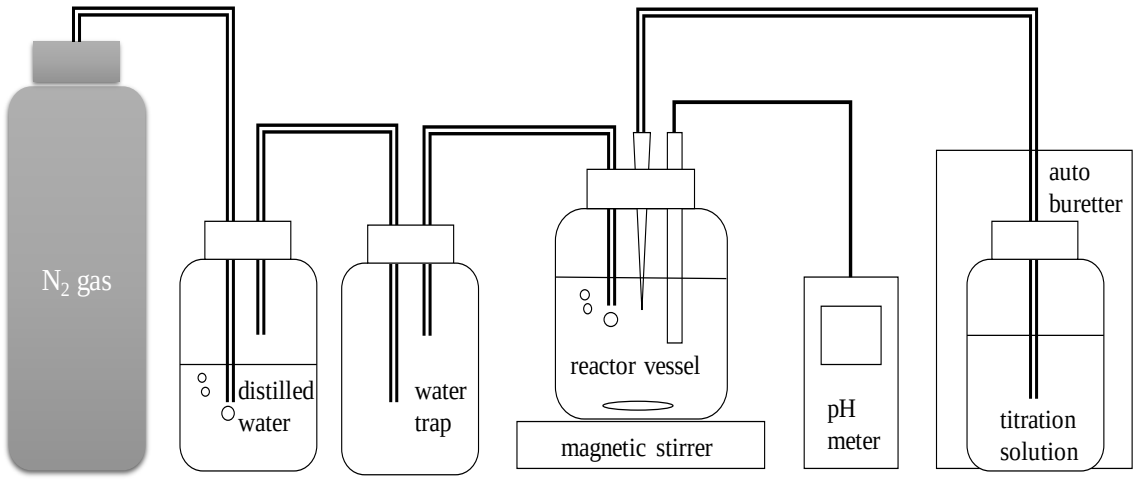


Figure 3-2　　酸･アルカリ滴定実験概略図

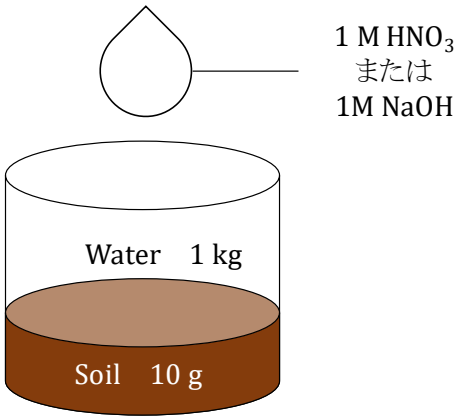


Figure 3-3 酸･アルカリ滴定実験のモデル概念図

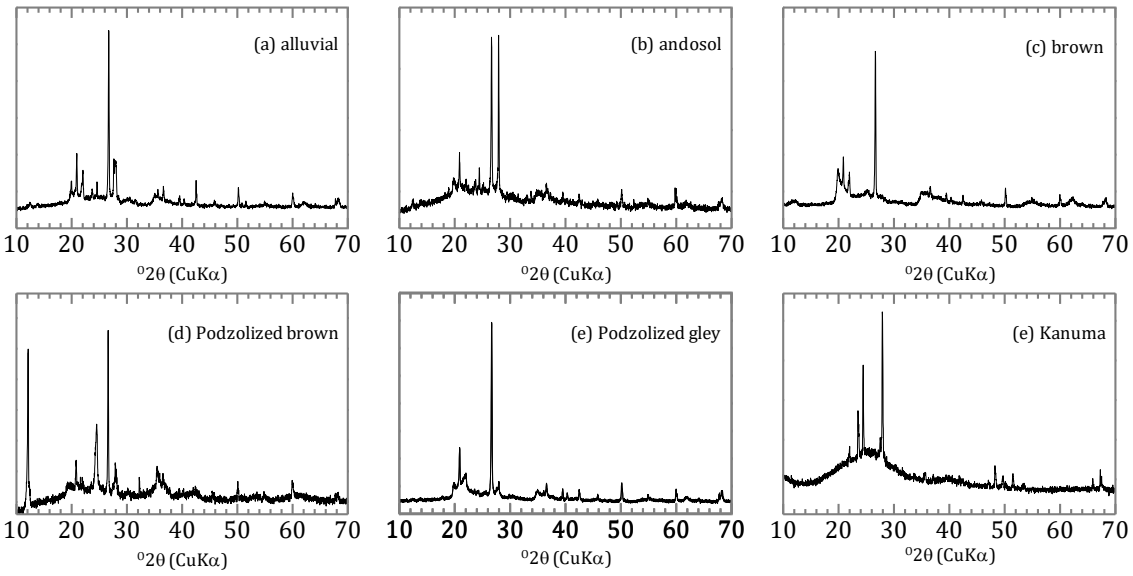


Figure 3-4 土壌試料の XRD スペクトル（不定方位）

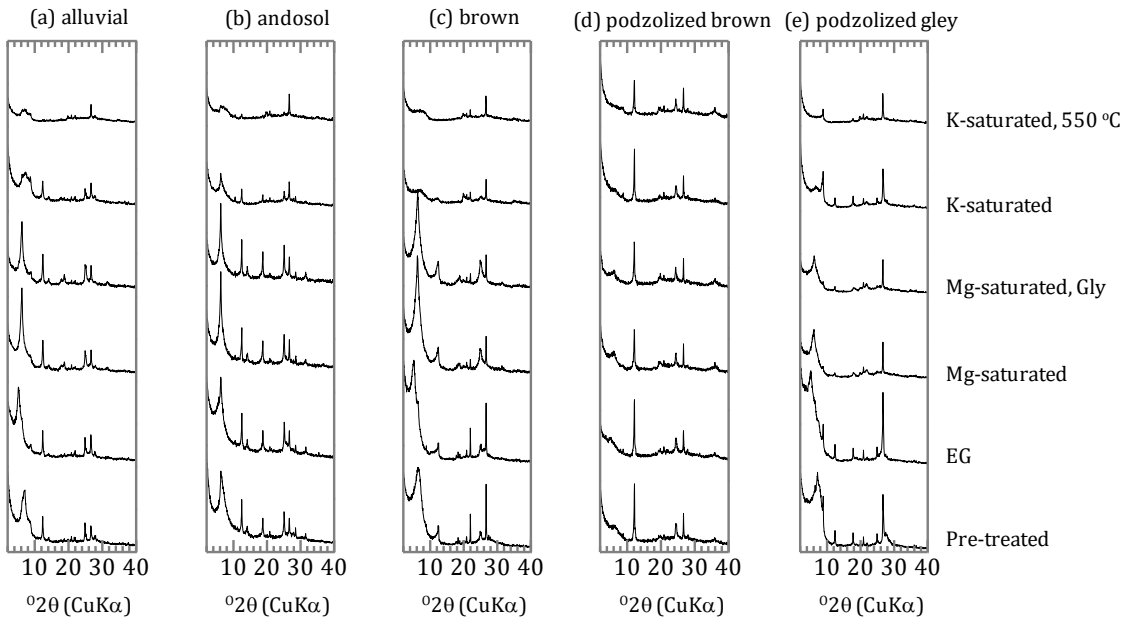


Figure 3-5 各土壌試料の粘土画分の XRD スペクトル（化学処理＋定方位）

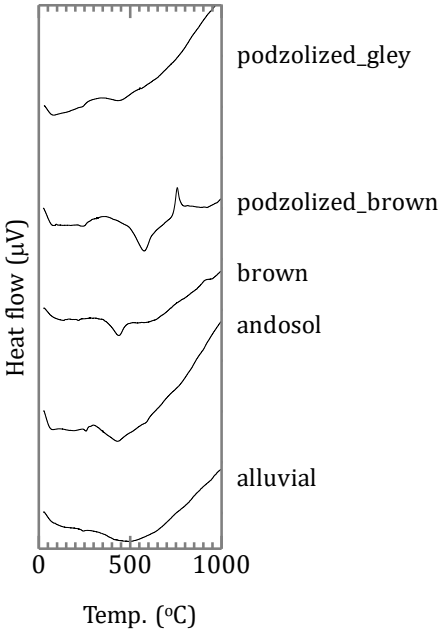


Figure 3-6 各土壌粘土画分の DTA 曲線

Table 3-3　　各土壌の鉱物組成

	Sme	Vrm	Chl	Mca	Chl/Vrm	Kao	Srp	Gib	Ferri	Allo	Qrz	Chlistobalite	Albite	Anorthite	Humus	Unknown
沖積土	3.5	3.0	4.7	0.8	0.4	15.4	n.d.	n.d.	2.1	9.0	17.8	n.d.	n.d.	36.2	7.1	n.d.
黒ぼく土	1.8	n.d.	14.6	0.4	4.5	22.6	n.d.	1.1	2.1	13.5	6.8	n.d.	13.5	n.d.	19.1	n.d.
褐色森林土	2.8	3.7	3.2	0.7	11.8	37.5	n.d.	0.9	0.9	11.1	9.3	14.4	n.d.	n.d.	3.7	n.d.
ポドゾル性グライ土	8.4	7.9	n.d.	2.7	1.9	16.1	n.d.	n.d.	0.9	14.2	20.9	n.d.	n.d.	23.3	3.7	n.d.
ポドゾル性褐色森林土	2.0	4.7	n.d.	8.2	3.7	n.d.	38.4	n.d.	4.3	4.7	23.7	n.d.	n.d.	n.d.	10.3	n.d.
鹿沼土	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.7	49.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50.3

鹿沼土は未同定分を約 50%含む

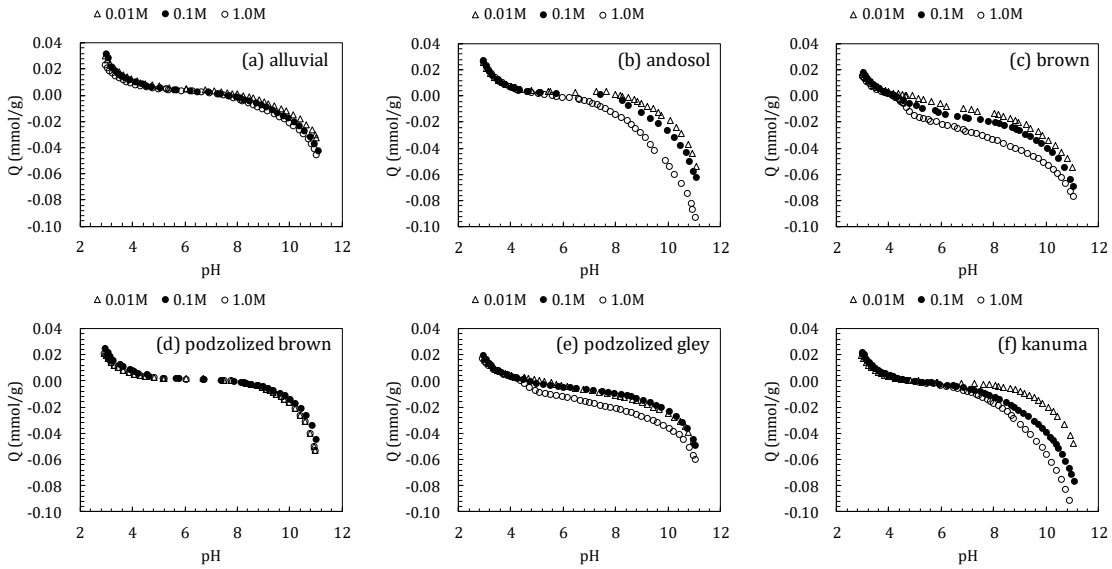


Figure 3-7　　pH の関数とした各土壌試料の表面電荷量

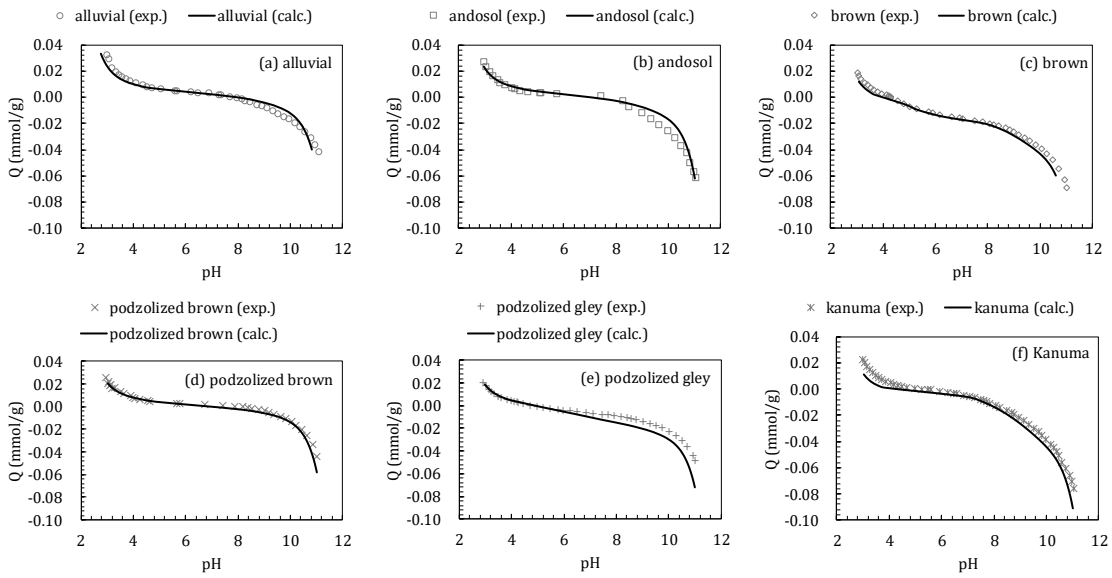


Figure 3-8 各土壌の表面電荷量と理論計算から得られた表面電荷量との比較

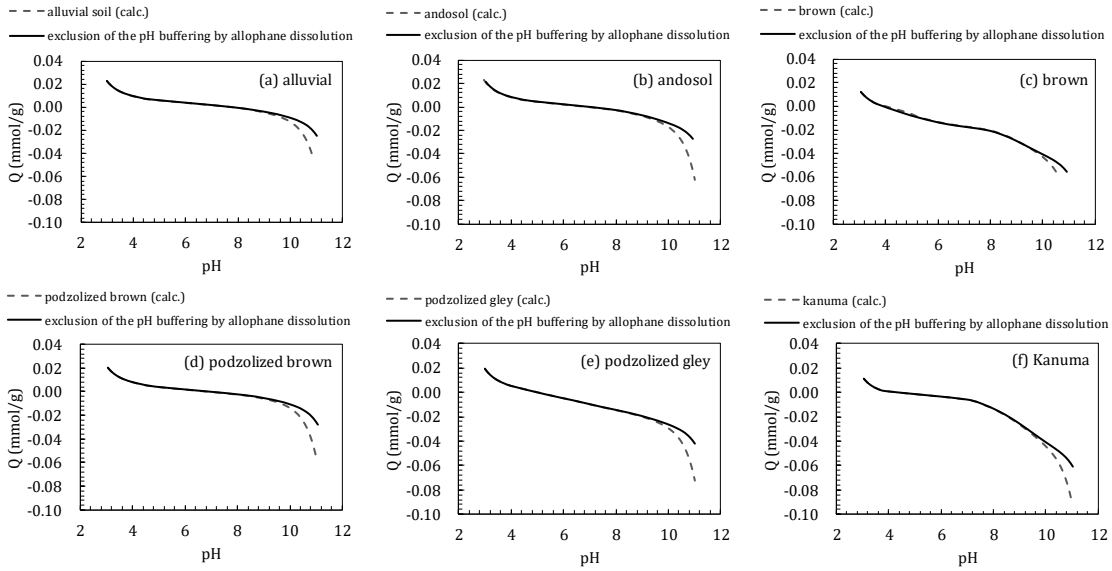


Figure 3-9 表面電荷量に対するアロフェン溶解の影響

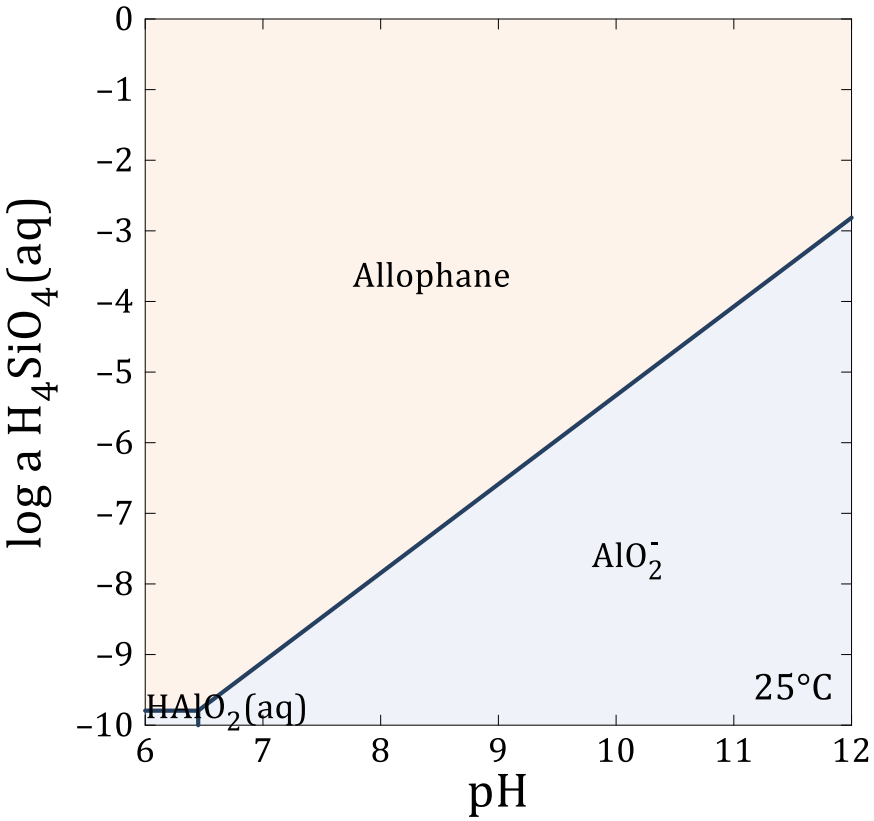


Figure 3-10 アロフェンの pH に対する溶解度曲線

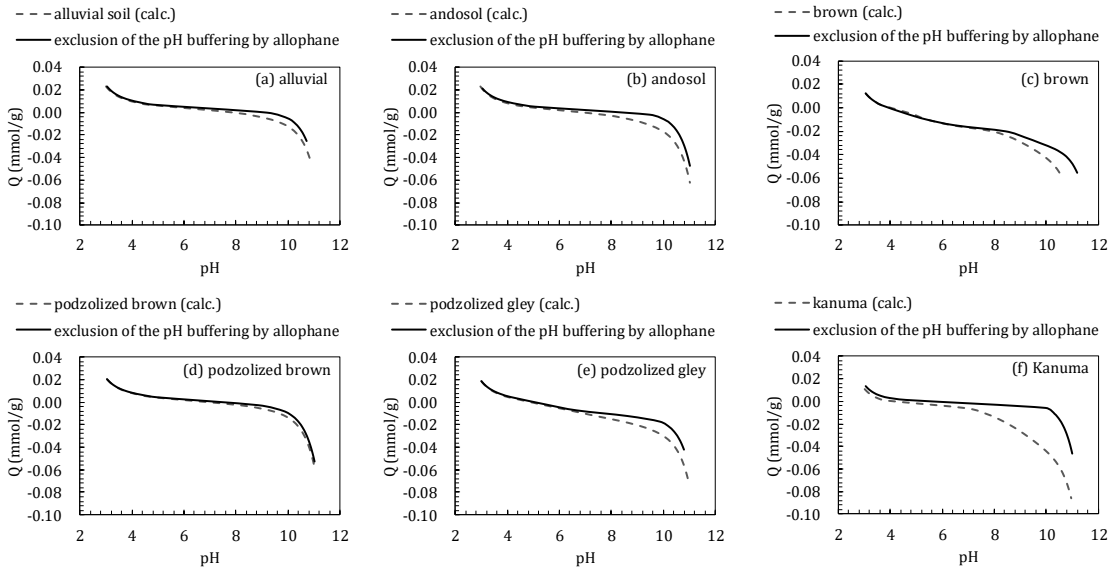


Figure 3-11 表面電荷量に対するアロフェン表面の影響

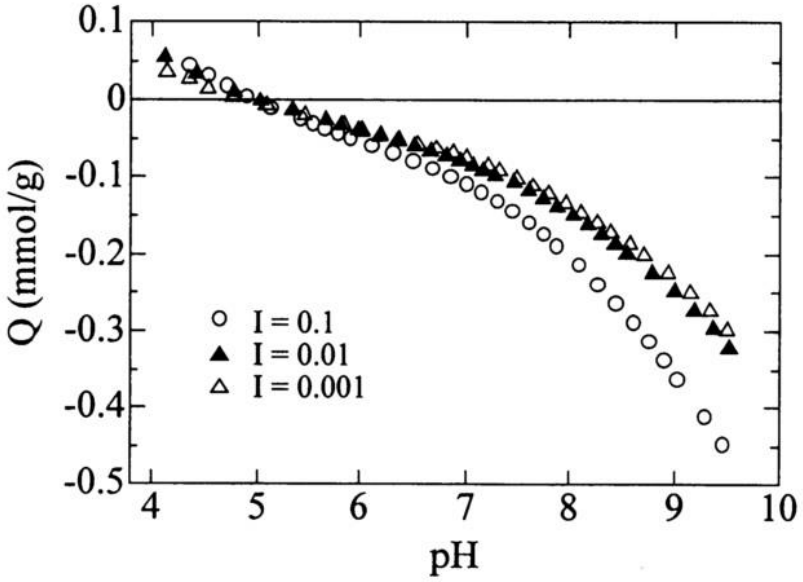


Figure 3-12 アロフェンの表面電荷

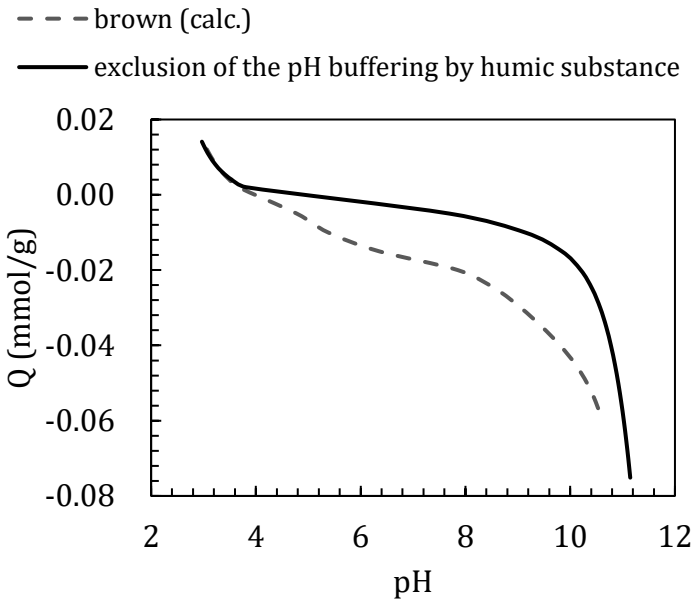


Figure 3-13 表面電荷量に対する腐植物質の影響

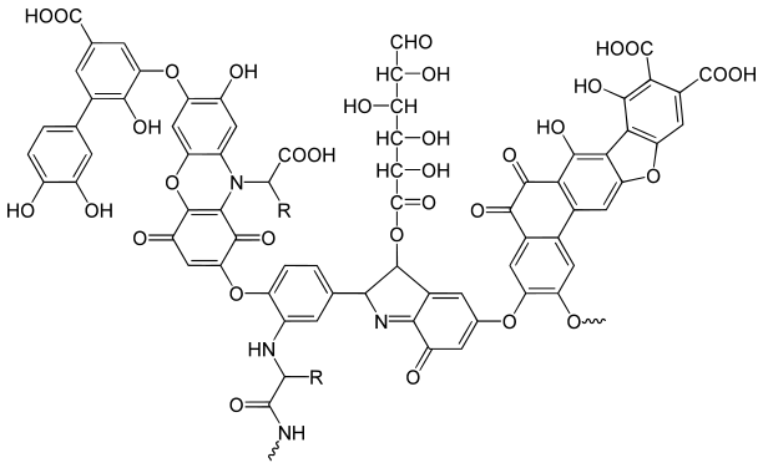


Figure 3-14　　フミン酸のモデル構造

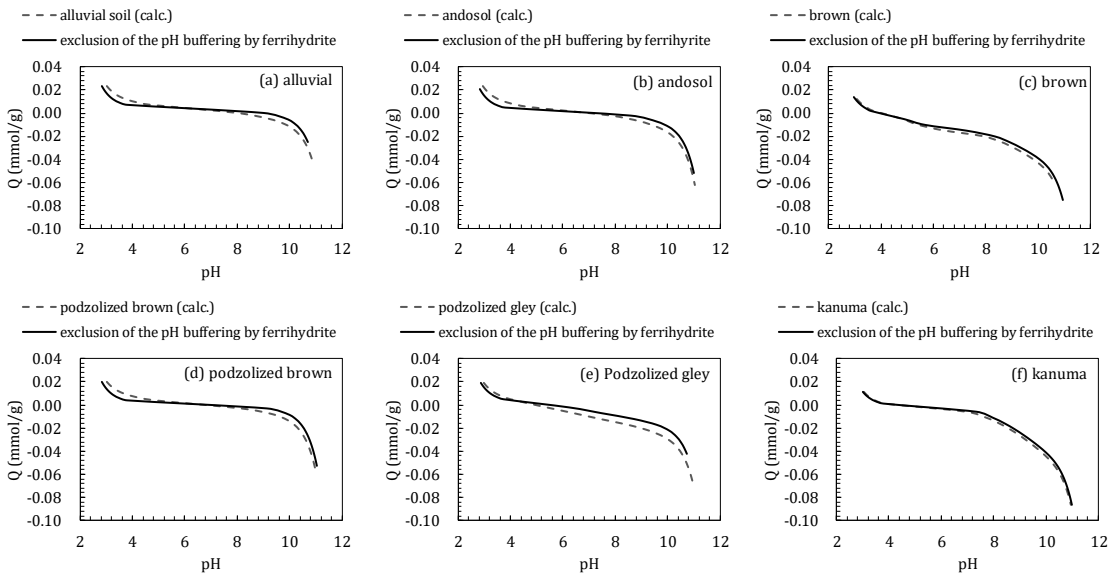


Figure 3-15　　表面電荷量に対するフェリハイドライトの影響

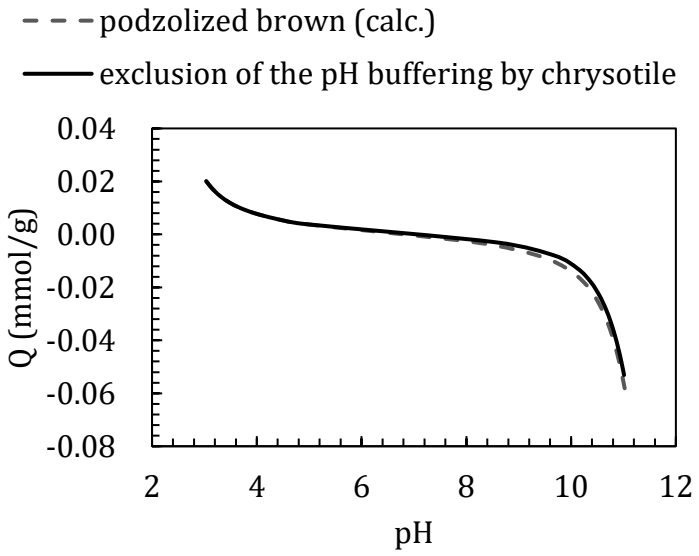


Figure 3-16 表面電荷量に対するクリソタイルの影響

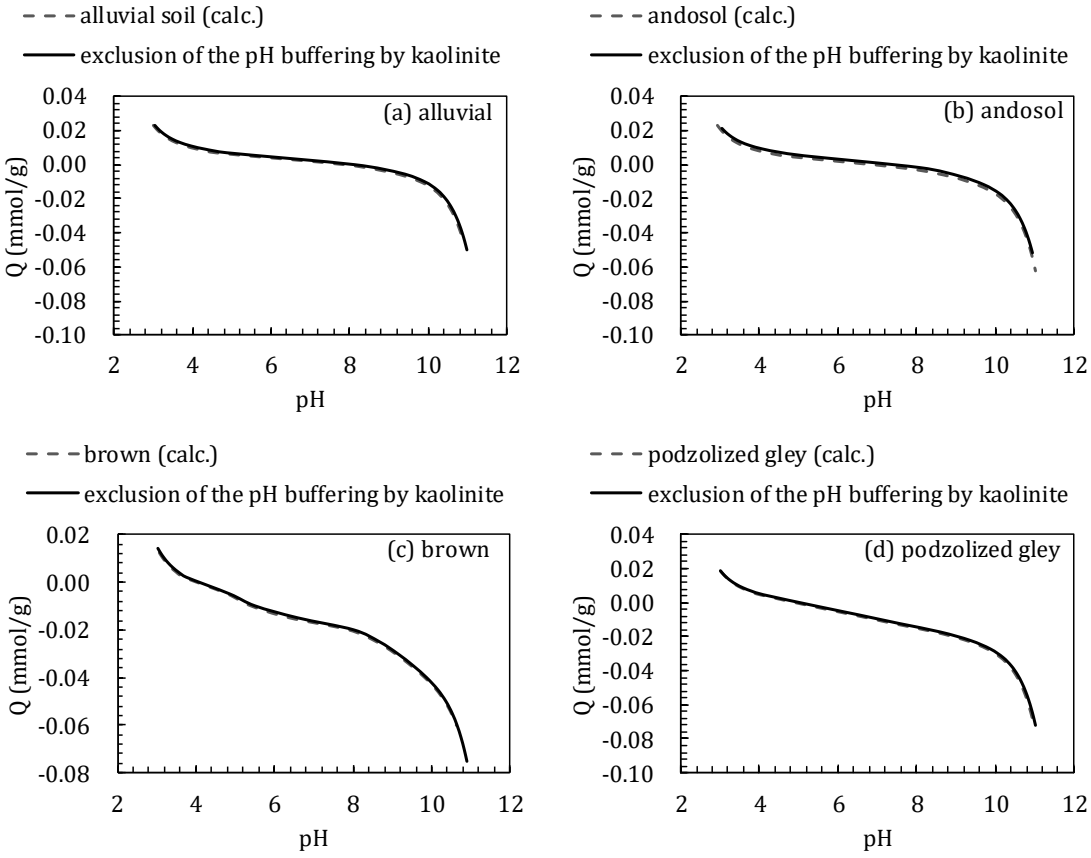


Figure 3-17 表面電荷量に対するカオリナイトの影響

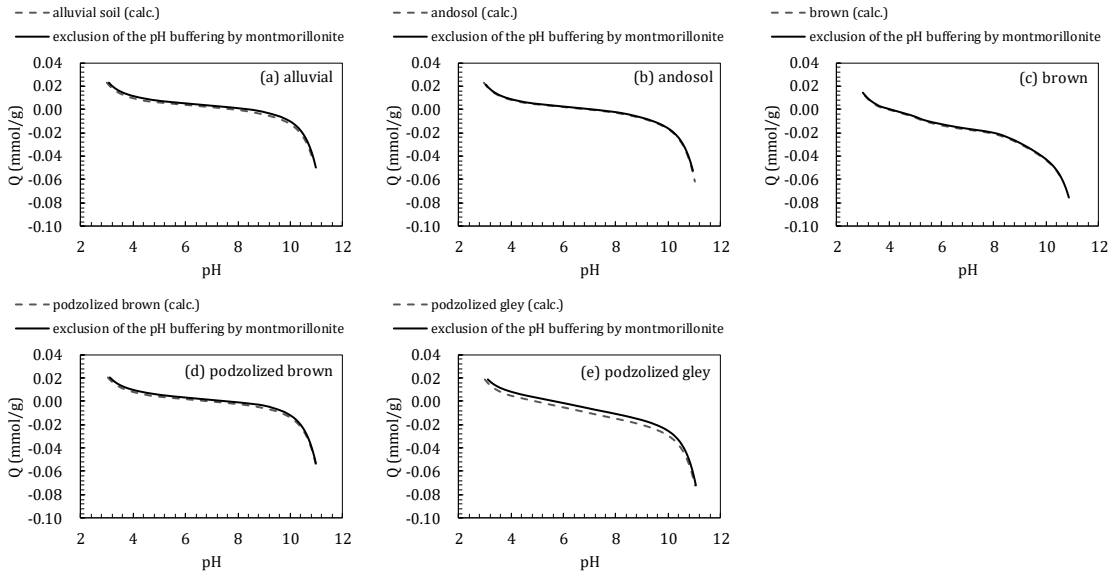


Figure 3-18　　表面電荷量に対するモンモリロナイトの影響

4. 模擬汚染土壌を用いたホウ素の不溶化

4.1 はじめに

第 2 章では、非晶質シリカ共存条件での酸化マグネシウムによるホウ素不溶化反応のモデルを、第 3 章では土壌 pH を予測するモデルを構築した。そこでこれらのモデルを用いて、土壌に酸化マグネシウムを添加した際のホウ素溶出量を予測できるか検討するため、不溶化した模擬汚染土壌を用いてカラム通水実験を行い、モデル計算による実験結果の再現を試みた。

4.2 実験

4.2.1 土壌試料の液性限界

模擬汚染土壌の作成および、不溶化実験の養生の際の水分量を試料間で統一するために、土壌試料の液性限界を、フォールコーン液性限界試験器（Figure 4-1）を用いて求めた。

土壌試料 200 g に蒸留水を加えてよく練り、内径 60 cm、深さ 30 mm の容器内に空気が入らないように詰め、容器の上端面にそって軟膏ヘラで平らにした。コーンの先端が試料の中央表面に軽く接する位置に合わせ、落下装置によりコーンの束縛を解除し、コーンを自重により試料に貫入させた。5 秒後に再び拘束し、その時の貫入量を読み取り、コーン周辺の試料を取り、含水比を測定した。容器から試料を取り出し、さらに蒸留水を加え、同様の操作を繰り返した。加える蒸留水の量を変えて、貫入量が 7-11 mm のデータを 2 点以上、11-15 mm の範囲で 2 点以上、合計 5 点のデータを得た。

4.2.2 模擬汚染土の作成

均質化した土壌試料 300 mg に、ホウ素含有量が 100 mg/kg となるようにホウ酸を加えてよくかきまぜた。チャック袋に土壌を移しかえ、液性限界までイオン交換水を入れたのちに密封し、室温で 24 時間養生した。開封後、35°C で試料の重量が変わらなく

なるまで乾燥させた。汚染のムラを減らすことを目的として[70]、イオン交換水を加えて乾燥の工程をさらに 2 回繰り返した。

4.2.3　カラム通水実験

カラム通水実験には直径 2 cm、高さ 30 cm のガラス製のカラムを用いた。酸化マグネシウムを混合した模擬汚染土壌を高さ 2 cm 毎に分けて充填した。通水方向は上向流とし、溶媒は 1 mmol/L の塩化カルシウム溶液を用いた。初期飽和時間は 16 時間、通水速度は 12 mL/h で液固比（以下、L/S）が 30 になるまで通水した。カラム浸出水は L/S = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2, 3, 5, 8, 10 を採取し、それ以降は L/S 5 毎に採取した。採水後、0.45 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過したものを検液とし、pH 測定、ICP-AES 分析に供した。

4.2.4　一次元反応輸送モデルによるホウ素溶出濃度の予測

反応系は土壌カラムを 10 等分したメッシュに分け、空隙率は 60%とした。流速は 1.19 $\times 10^{-4}$ (m/sec)、溶媒は 1 mmol/L の塩化カルシウム溶液とした。Si 源としてアロフェンが溶解すると推定されるが、信頼できるアロフェンの溶解速度のデータがないため、反応速度定数は非晶質シリカのものを採用した。酸化マグネシウムの溶解速度定数は文献値を用いた。酸化マグネシウムによる土壌 pH の変化は土壌鉱物によって緩衝されるため、土壌中の鉱物の表面水酸基とのプロトンの交換反応を、表面錯体モデルを用いて考慮した。二次生成物は M-S-H およびブルーサイトの他に、二酸化炭素に暴露されていること、アロフェンの溶解にともない Al が溶出すると考えられることから、CO_3型ハイドロタルサイトおよびギブサイトを、生成を予想する鉱物に加えた。生成する M-S-H は酸化マグネシウムとアロフェンの溶解速度の関係から Mg/Si=1.5 の組成の M-S-H が生成するとした。

4.3 結果

4.3.1 液性限界試験の結果

Table 4-1 に各土壌の液性限界値を示す。フォールコーン液性限界試験器のコーンを落下 5 秒後にコーンを束縛しなければならないが、鹿沼土の場合は 5 秒の間にコーンが沈み込んでしまったため、フォールコーン試験器による液性限界値の測定は不可能と判断し、文献値を用いた。

4.3.2. カラム通水実験の結果

カラム通水実験の結果を Figure 4-3 に示す。未処理土は初期のホウ素溶出濃度が 21.3 mg/L であり、L/S=3 で 1.0 mg/L を下回った。溶存 Si 濃度は L/S=0.1 で 18.3 mg/L であり、その後は徐々に低下した。反応 pH は 6 前後を推移した。一方、酸化マグネシウムを 3 wt%添加した不溶化土は、最大ホウ素溶出濃度が 1.8 mg/L であり、L/S=0.8 で 1.0 mg/L を満足した。溶存 Si 濃度は L/S=0.1 で 4.0 mg/L でありわずかに減少したものの約 2.5 mg/L で安定し、大きな濃度変化はなかった。pH は L/S < 5 程度まで pH7.5 付近を推移した後に L/S = 8 以降は徐々に上昇して極大値 pH9 を示したがその後は pH7.7 で安定した。

4.4. 考察

4.4.1. カラム通水実験

カラム通水実験において、ホウ素の最大溶出濃度は酸化マグネシウムの添加により 21.3 mg/L から 1.8 mg/L にまで抑えられた。また、アウトプット溶液の pH は未処理土よりも不溶化土のほうが高いにも関わらず、溶存 Si 濃度は不溶化土のほうが低かった。未処理土からは模擬汚染土壌に含まれるホウ素のうち、4.6%が溶出したが、酸化マグネシウムを添加することによってホウ素の溶出は約 20 分の 1 の 0.23%に抑えられた。溶存 Si 濃度が低いことから溶存シリカが二次生成物の生成に消費されていると考えられ、酸化マグネシウムの添加により、M-S-H が生成してホウ素を取り込んだと考えられ

る。また L/S=30 のときのアウトプット溶液のデータを pH-H_4SiO_4 の安定相図にプロットすると（Figure 4-4）M-S-H の境界線上にプロットされ、溶存 Si 濃度が M-S-H に規定されていることが示唆された。

4.4.2. モデル計算値との比較

モデル計算の結果（Figure 4-5）、酸化マグネシウムとアロフェンの溶解により、M-S-H が生成することが算出された。M-S-H に収着分配係数を与えることで、ホウ素濃度が反応初期で最大濃度に達し、その後は急激に低下する様子を再現することができた。反応 pH は酸化マグネシウムの溶解によって間隙水中の pH が上昇したと考えられるが、アロフェンの溶解によって中性付近に維持されていた。アロフェンの溶解速度が定常条件に達したところで、pH が上昇に転じ、M-S-H や Gibbsite の生成によってゆるやかに低下することが示された。

4.4.3. 本モデルの活用

M-S-H によるホウ素の取り込みは、M-S-H が生成するときに起こるため、この反応が有効であるのは酸化マグネシウムが残存している期間である。4.4.2 章の計算結果では L/S=20 でほぼ酸化マグネシウムの溶解が完了した。しかしながら、長期にわたってホウ素の溶出が起こる現場も考えられ、そのような場合には酸化マグネシウムが長く残るように酸化マグネシウムの添加量を設定する必要がある。ここに検証するデータはないが、酸化マグネシウムの添加量を、1, 3, 5 wt%と変化させた場合の計算結果を示す（Figure 4-6）。酸化マグネシウムの添加量が 1 wt%のとき、L/S=5 で酸化マグネシウムがすべて溶解し、このときのホウ素溶出濃度が 0.37 mg/L と算出された。これ以降のホウ素の溶出の恐れがなく、ホウ素濃度が目標値を満足しているのであれば、添加量を 1 wt%とするという選択は可能である。また、酸化マグネシウムが 3, 5 wt%のとき、ホウ素の溶出濃度の差はほとんどない。しかし、5 wt%添加の場合は L/S=30 まで酸化マグネシウムが残存することが示されており、より安全を考慮して設計する場合には 5 wt%とする、という判断も可能である。

次に、アロフェン含有量が少ない土壌として、ポドゾル性褐色森林土を用いた場合の計算結果を示す（Figure 4-7）。ポドゾル性褐色森林土の場合は同様の条件で計算すると L/S=5 のときにアロフェンの溶解が完了し、沖積土の場合はホウ素溶出濃度が 0.13 mg/L まで低下するのに対し、0.23 mg/L までした低下しない。この値が不十分であると判断される場合には、シリカの供給源となるシリカ材料（籾殻灰等）の添加が必要となる。

本章で示したように、本モデルを不溶化の設計に活用することで、ホウ素の溶出濃度、酸化マグネシウムの残存期間、シリカ原料添加の有無など、多面的に不溶化を評価・設計が可能となる。これらの計算結果について今後実証を重ねていくことで、本モデルはより信頼性の高い不溶化設計モデルとなるものと考える。

4.5. 結論

ホウ素模擬汚染土を作成し、酸化マグネシウムを混合した土壌のカラム通水試験を実施した。酸化マグネシウムの添加により、ホウ素の溶出が低減したことを確認した。これは M-S-H の生成に伴うホウ素の取り込みによるものと考えられた。第二章、第三章で構築したモデルを用いてカラム試験のホウ素溶出量の再現を試みたところ、実験結果を再現し、土壌からのホウ素溶出濃度を評価する一次元反応輸送モデルを構築することができた。また種々の条件で計算し、モデルの活用方法を示した。

Figure 4-1 フォールコーン試験器

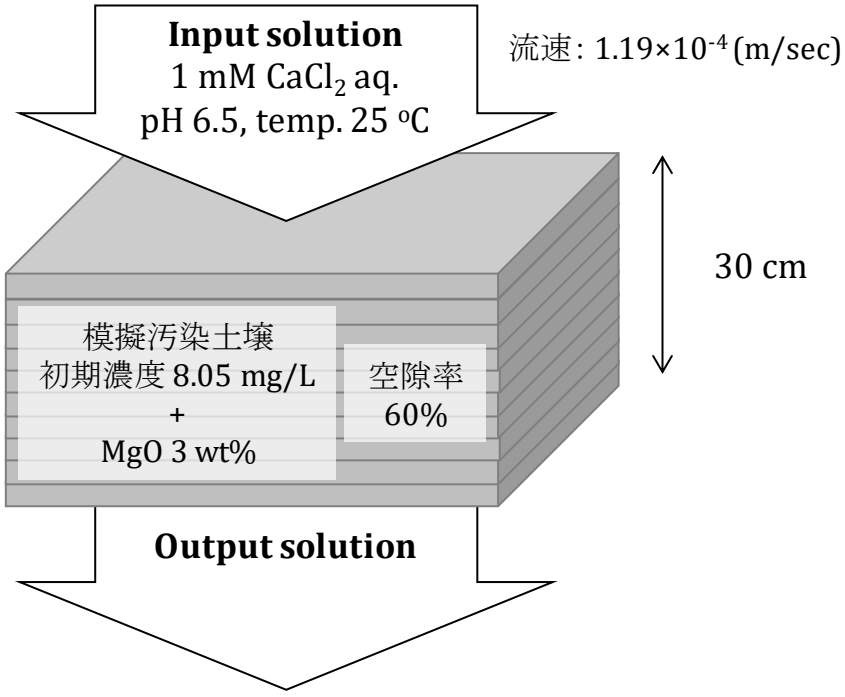


Figure 4-2 カラム通水試験のモデル概念図

Table 4-1　　各土壌の液性限界値

	液性限界 (%)
沖積土	43.0
黒ボク土	52.3
褐色森林土	54.2
ポドゾル性褐色森林土	68.8
ポドゾル性グライ土	59.4
鹿沼土	110.5

Reference; 鹿沼土[71]

Table 4-2　　初期物質の溶解速度定数

Phase	k (mol/m^2/s)	Surface area (m^2/g)	References
Allophane	$10^{-10.73} \times [H^+]^{0.74} + 10^{-14.51} \times [H^+]^{-0.52}$	800	Plettinck et al. (1994), Fukushi et al. (2004)
Magnesium oxide	6.7×10^{-8}	6	Baumann et al. (2015)

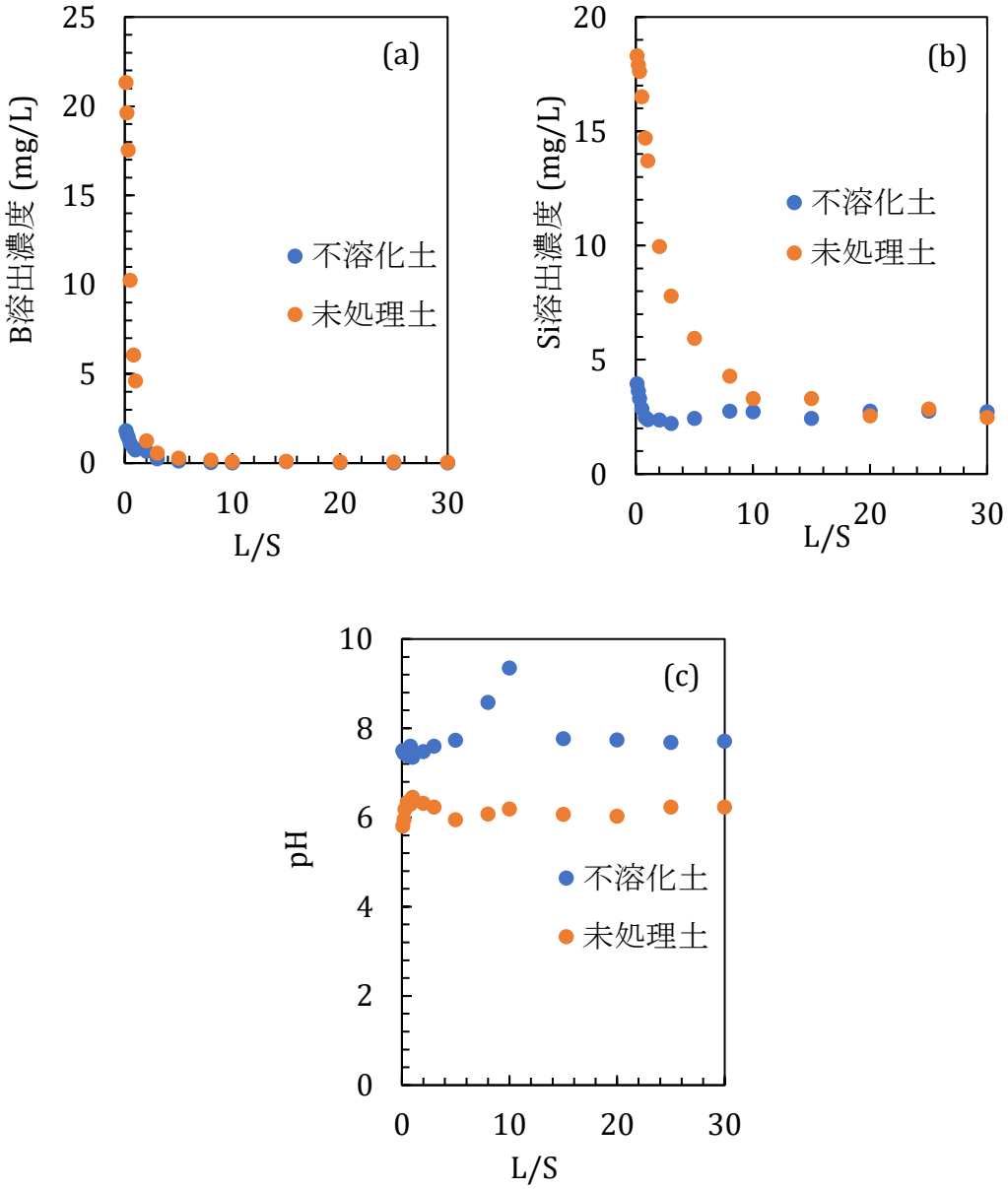


Figure 4-3　　カラム通水実験の L/S に対する溶液化学の変化

(a)ホウ素溶出濃度、(b)溶存 Si 濃度、(c)pH の変化

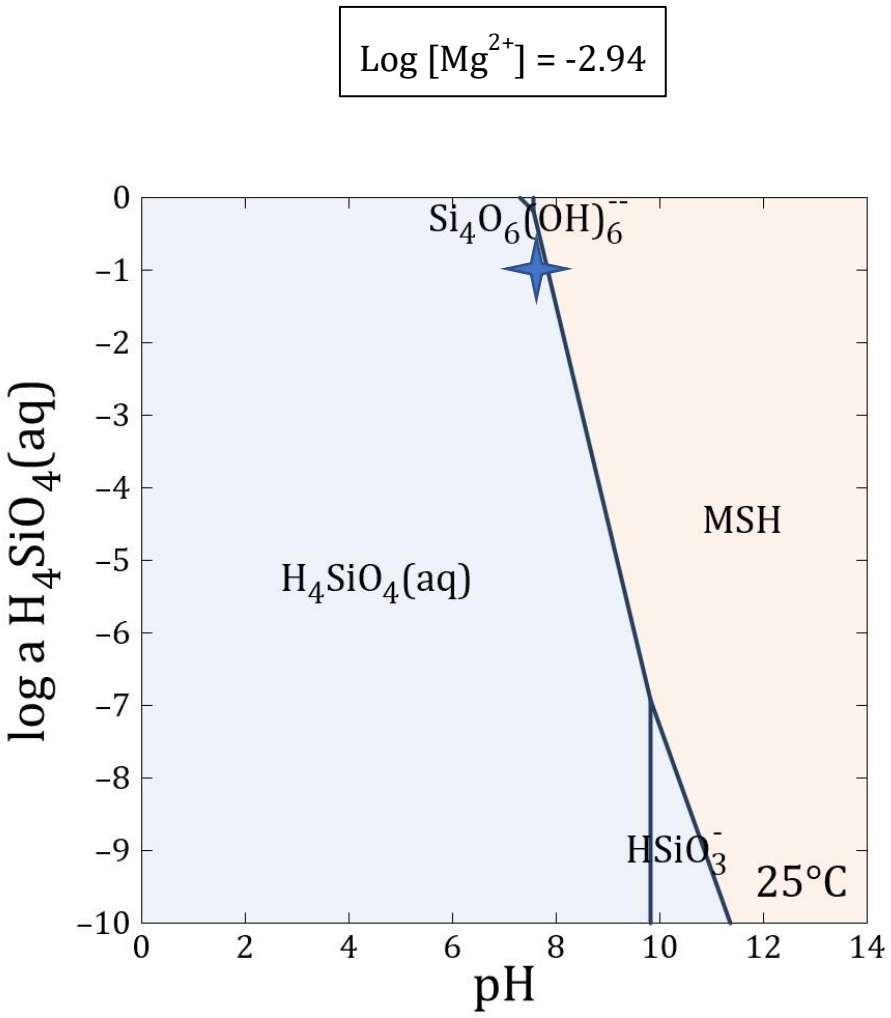


Figure 4-4　　Mg-Si 系の安定相図

（☆は L/S=30 のときのアウトプット溶液のデータ）

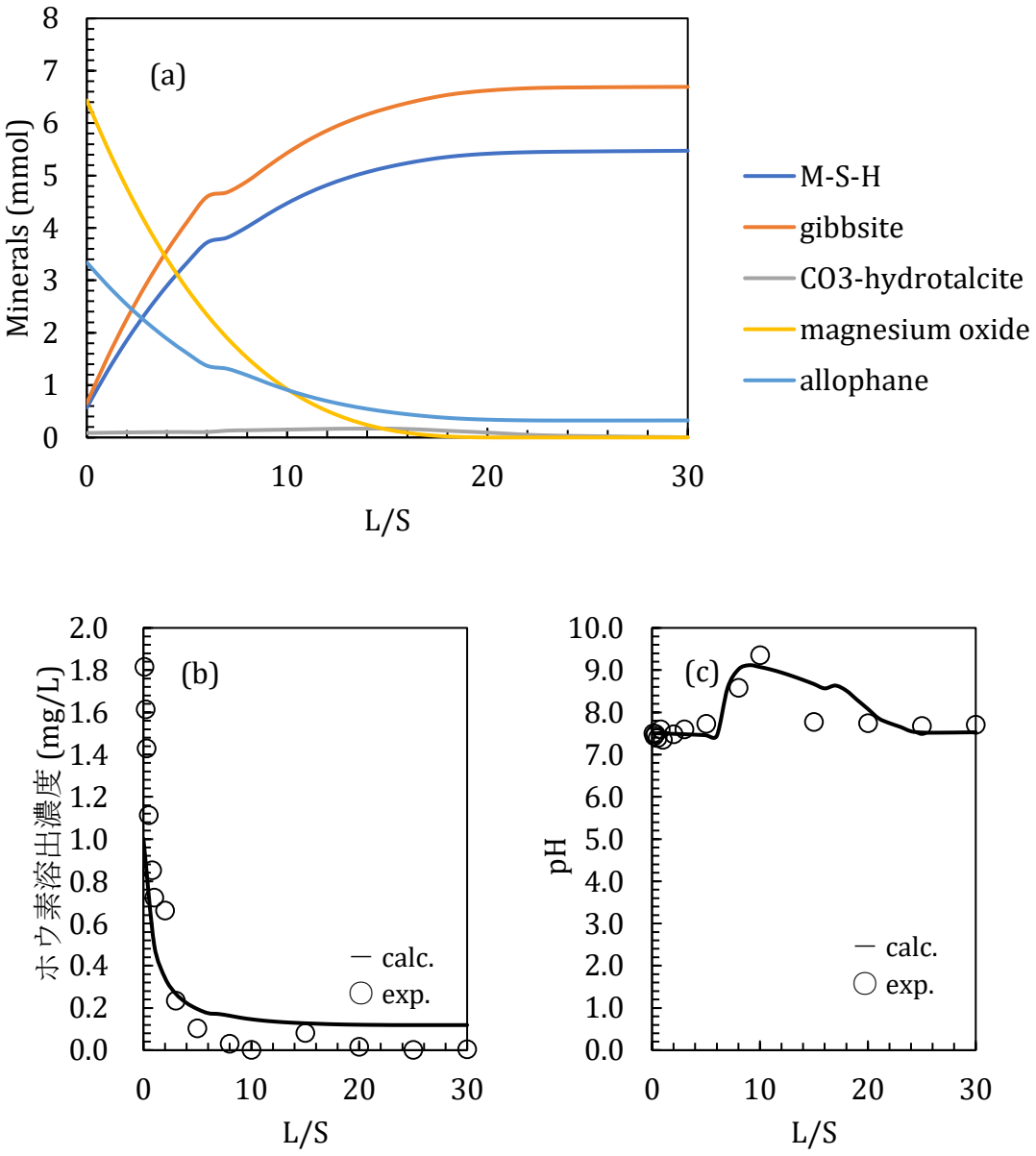


Figure 4-5 **カラム通水実験の実験値と計算値の比較**

(a) 固相生成量(計算値)、(b) ホウ素溶出濃度、(c) pH

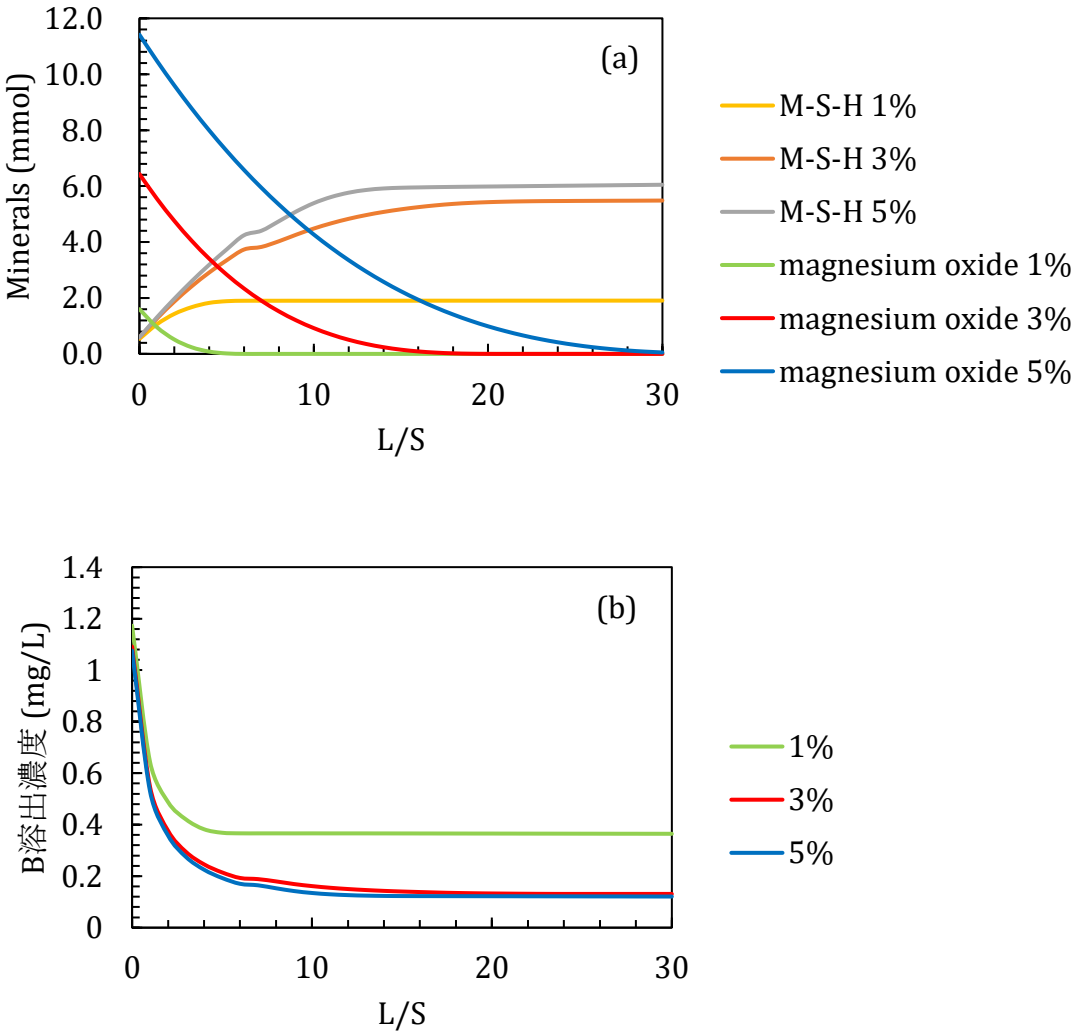


Figure 4-6 **酸化マグネシウムの添加量を変化させた場合の計算結果**

(a) 固相生成量、(b) ホウ素溶出濃度

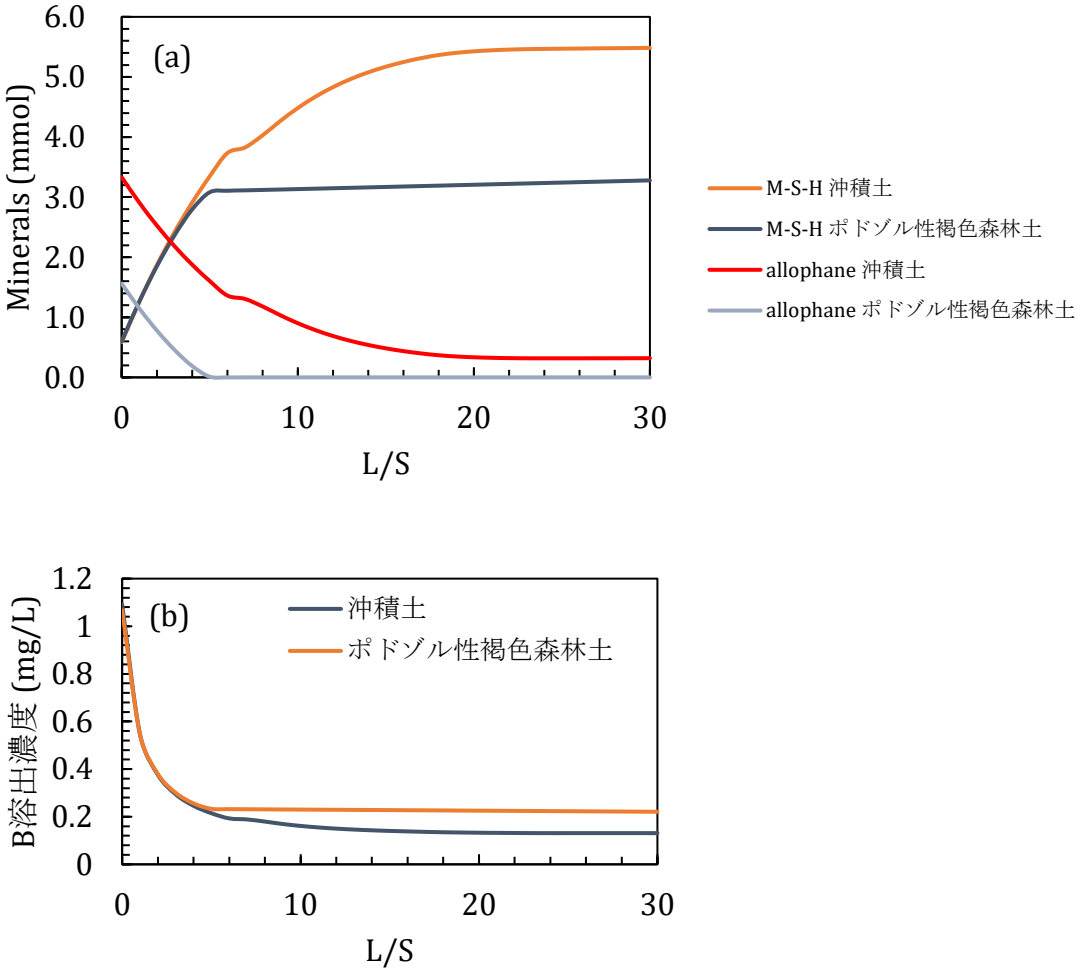


Figure 4-7 アロフェン含有量が少ない土壌の計算結果

5. ホウ素の不溶化反応への温度と時間の影響

5.1 目的

シリカの存在が、酸化マグネシウムによるホウ素の不溶化に有効であることは明らかになった。しかしながら、不溶化は安定化された有害物質を土壌中に長期間保持させる工法であるため、M-S-H 中に取り込まれたホウ素がどれほど安定的に保持されるのかについての知見も必要である。そこで、可溶性シリカ共存下でのホウ素収着に反応温度と反応時間がどのように影響するかを検討した。

5.2 実験

5.2.1 酸化マグネシウムによるホウ素収着の反応促進実験

第 2 章のホウ素収着実験と同様の手順で調製した試料溶液を、25°C、50°C、90°C の恒温炉内で 1-3 か月間静置した。反応開始から 1 か月までは、1 日に 1 回恒温炉から取り出しハンドシェイクしたが、2 か月以降は 1 週間に 1 回ハンドシェイクした。試料回収後放冷し、懸濁液の pH を測定した。その後 0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ液を回収した。フィルター上の固相はイオン交換水で 3 回洗浄し、凍結乾燥して試料を得た。

5.2.2 分析

すべて第 2 章と同様の方法で分析した。

5.3 結果

5.3.1 ホウ素収着の反応促進実験

ホウ素収着反応の加速実験を行ったところ、初期物質の Mg/Si=0.5、90°C、3 か月の試料を除いて、反応初期のホウ素収着率を保持していた。Mg/Si=1.5、25°C のとき、ホウ素収着率は 1 か月後で 92.6%、2 か月後に 90.6%、3 か月後に 91.8%とほぼ一定の値を示した。50°C のときホウ素収着率の経時変化は 81.0、76.7、78.7%、90°C のときは

30.4、26.6、30.5%とほとんど変化しなかった。反応 pH は 25ºC のとき pH9.5 でほぼ一定、50ºC のときは 1 か月から 3 か月の間に pH9.7 から 10.1 へと微増したが、90oC のときは pH10 で一定の値を示した。溶存マグネシウム濃度は 25ºC のとき 4 mg/L で一定、50ºC のときは 4 から 8 mg/L に増加した。90ºC のときは 10 mg/l でほぼ一定であった。溶存シリカ濃度は 25ºC のときに 1 か月後に 10 mg/L であったが、2 か月後には 50 mg/L と増加し、3 か月後には 20 mg/L にまで低下していた。50ºC、90ºC の場合は溶液中に溶存シリカは検出されなかった。

Mg/Si=1.0 のとき、ホウ素収着率は 80%(25ºC)、60%(50ºC)であり、3 か月後まで一定の値を示した。90ºC の条件では 39 から 44%に増加した。反応 pH はいずれの温度でも反応時間中の変動はほとんどなく、pH9.4(25ºC)、9.0(50ºC)、9.1(90ºC)であった。溶存マグネシウム濃度は、25ºC のときに 5.3 mg/L から 9.0 mg/L、50ºC のときに 5.4 mg/L から 8.3 mg/L に増加した 90ºC の条件では 5.3 mg/L から 4.0 mg/L にわずかに減少した。溶存シリカ濃度は温度によってまったく異なる傾向を示し、25ºC のときには 69.5 mg/L から 81.6 mg/L に増加したのち 75.1 mg/L に低下したが、50ºC のときには 52.1 mg/L から 23.4 mg/L、19.1 mg/L へと低下し続けた。90ºC では溶存シリカを検出しなかった。

Mg/Si=0.5 のとき、ホウ素収着率は 25ºC と 50ºC の条件で 2 か月後に低下、3 か月後に増加するという傾向を示した。25ºC 条件では 30.4%→26.6%→30.5%と変動し、50ºC 条件では 17.9%→11.0%→15.1%と変動した。90ºC 条件では 1 か月後の 26.4%から 2 か月後には 33.1%に増加したものの、3 か月後には 7.2%にまで低下した。反応 pH は温度によって顕著に異なり、25ºC 条件では pH9 でほぼ一定、50ºC では pH8.3、90ºC では pH8.0 で一定であった。溶存マグネシウム濃度はいずれの温度条件でも 3 ヵ月間を通して顕著な変動は見られなかった。溶存シリカ濃度を他の Mg/Si 条件の場合と比較すると非常に高い値を示した。25ºC、50ºC 条件ではそれぞれ 100、150 mg/L で一定の値を示したが、90ºC 条件では 146.0 mg/L(1m)、232.9 mg/L(2m)、199.5 mg/L(3m)と

大きく変動した。

5.3.2. 沈殿物のキャラクタリゼーション

5.3.2.1 XRD 分析

沈殿物の XRD スペクトルを Figure 5-4～Figure 5-6 に示す。Mg/Si=1.5 の試料は 25、50°C のときすべてのピークは、酸化マグネシウム、ブルーサイト、M-S-H に帰属され、90°C のときにはブルーサイト、M-S-H のみが確認された。Mg/Si=1.0 の試料は、25°C のときブルーサイトと M-S-H のピークが確認されたが、50、90°C のときには M-S-H のピークのみが確認された。Mg/Si=0.5 の条件では、すべての試料について M-S-H のみが確認された。

5.3.2.2. FT-IR 分析

FT-IR 分析の結果を Figure 5-7～Figure 5-9 に示す。すべての試料において、1100 cm^{-1}（Q^4 単位）および 1000 cm^{-1}（Q^3 単位）に非対称 Si-O-Si 伸縮が、900 cm-1 に Q^2 単位に帰属される Si-O 伸縮、800 cm^{-1} に対称性の Si-O-Si 伸縮がみられた。また、Mg/Si=1.0 および 1.5 の 25°C の試料を除いて、670 cm^{-1} に Si-O-Si 伸縮の吸収帯を確認した。

5.4. 考察

本収着実験において、いずれの初期 Mg/Si でも反応温度が高いほど、ホウ素収着率が低く、Mg/Si=0.5、90°C の条件を除いては 3 ヵ月という時間スケールではホウ素収着率の変動は少ないという結果が得られた。初期 Mg/Si=1.5 のとき（Figure 5-1）、25°C、1 か月の時点で M-S-H の生成は落ち着いていると考えられ、3 ヵ月まで溶存マグネシウム濃は M-S-H に規定され、反応 pH は非晶質シリカに規定されていると考えられる。溶存シリカ濃度は非晶質シリカに影響されて大きく変動した。50°C、1 か月のときには pH は M-S-H に規定されていたが、ブルーサイトの生成に伴い 3 か月後には pH10.1 になった。XRD 分析でも反応時間が経過するにつれてブルーサイトの生成が確認さ

れている（Figure 5-4）。一方で、溶存シリカはほとんどバルク溶液中には検出されず、M-S-H の生成に消費されたと考えられた。90°C のときには、いずれの溶液パラメータにも大きな変動はなく、反応系が安定していたと推測され、pH はブルーサイト、それ以外は M-S-H に規定されていた。

初期 Mg/Si=1.0 のときの挙動は Mg/Si=1.5 のときとよく似ていた。25°C の場合は各パラメータに大きな変動はなく、溶存マグネシウム濃度は M-S-H に、溶存シリカ濃度は非晶質シリカに規定されていると考えられた。50°C の場合は 3 か月の間に溶存シリカ濃度が減少し、この間に M-S-H に消費されたと考えらえる。反応 pH は 9 以下と低く非晶質シリカに規定されていたものが、M-S-H の生成にともないさらに低下したと推測される。90°C の場合は 3 ヵ月の間、すべての溶液パラメータが M-S-H に規定されていた。

初期 Mg/Si=0.5 のとき、すべての温度条件で溶存マグネシウム濃度は M-S-H、溶存シリカ濃度と pH は非晶質シリカに規定されていると考えられた。ホウ素収着率はいずれの温度でも 1 か月毎に 4 %を超える変動があり、特に 90°C の場合は 2 か月から 3 か月にかけて 25.9 %ものホウ素収着率の低下が見られた。FT-IR スペクトルは、いずれの Mg/Si、反応温度の条件でも、反応時間を追うごとにシリケートの Q^4 単位に帰属される吸収帯（~1100 cm^{-1}）減少し、Q^3 単位を示す~1050 cm^{-1} の吸収帯の強度が増加している（Figure 5-7、Figure 5-8、Figure 5-9）。Mg/Si=0.5、90°C の FT-IR スペクトルは他の条件のスペクトルと比較して 1050 cm^{-1} の吸収帯が非常にシャープであり、非晶質シリカの存在を示す Q^4 単位がほとんど確認できないことから、M-S-H の変質が他の条件（Mg/Si=1.0, 1.5）よりも進んでいると予想される。

これらの結果から予想されるのは、①M-S-H の生成によるホウ素の取り込みは温度が低いほうが有利であること、②M-S-H が変質により結晶性の高い鉱物に相変化していく過程で、取り込んだホウ素を放出する可能性があるということである。①に関して ^{11}B MAS NMR の結果を Figure 5-10 に示す。温度が高くなるほど、取り込まれたホウ素全体に対して 3 配位ホウ素の割合が低下することが示された。ホウ素が不規則な形で

取り込まれる反応が発熱反応である可能性が考えられるがこの原因は明らかになっていない。②に関して、ホウ素の放出が確認されたのは反応温度が 90°C の試料であるため、詳細な時間スケールは不明ではあり、加温が M-S-H の変質促進となる保証はないが、M-S-H の反応溶液は 20°C で 2 年間、50°C で 1 年間経過しても平衡にならないことが報告されている[32]ため、天然において数か月でホウ素を放出するとは考えにくく、ホウ素溶出の遅延効果は十分であると考える。

5.5 結論

本実験により、M-S-H の生成によるホウ素の取り込みは温度が低いほうが有利であること、不溶化相 M-S-H に取り込まれたホウ素は M-S-H 変質にともない環境中に放出される可能性が示唆された。反応温度が低いほど、反応初期のホウ素収着率が高いという特徴は自然環境で施工される不溶化にとって非常に有利な条件である。また、M-S-H の変質には長期を要することから、たとえその過程でホウ素の溶出が起こるとしても、急激な放出が起こるとは考えにくく、遅延効果は十分に期待できる。

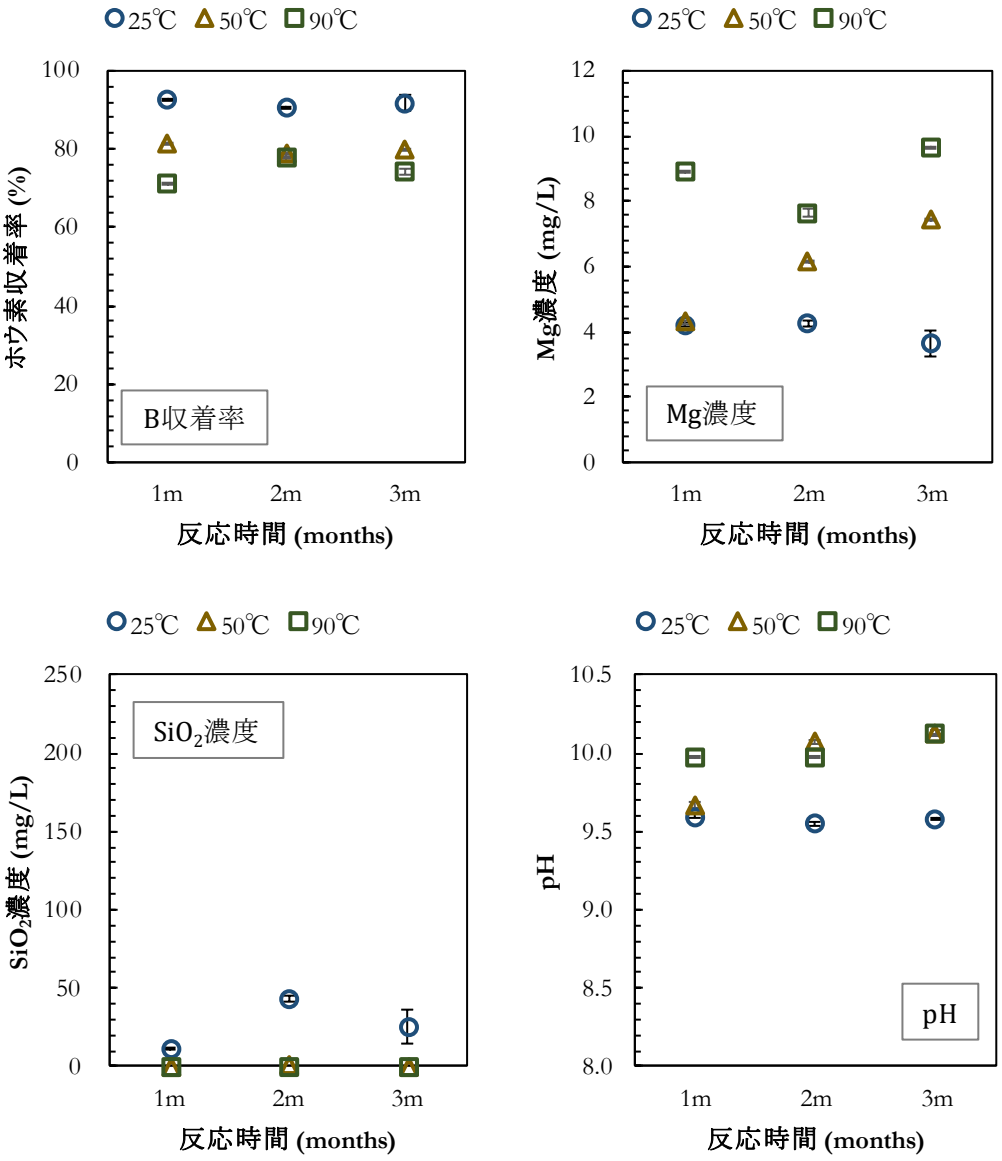


Figure 5-1 溶液パラメータの経時変化（初期 Mg/Si=1.5）

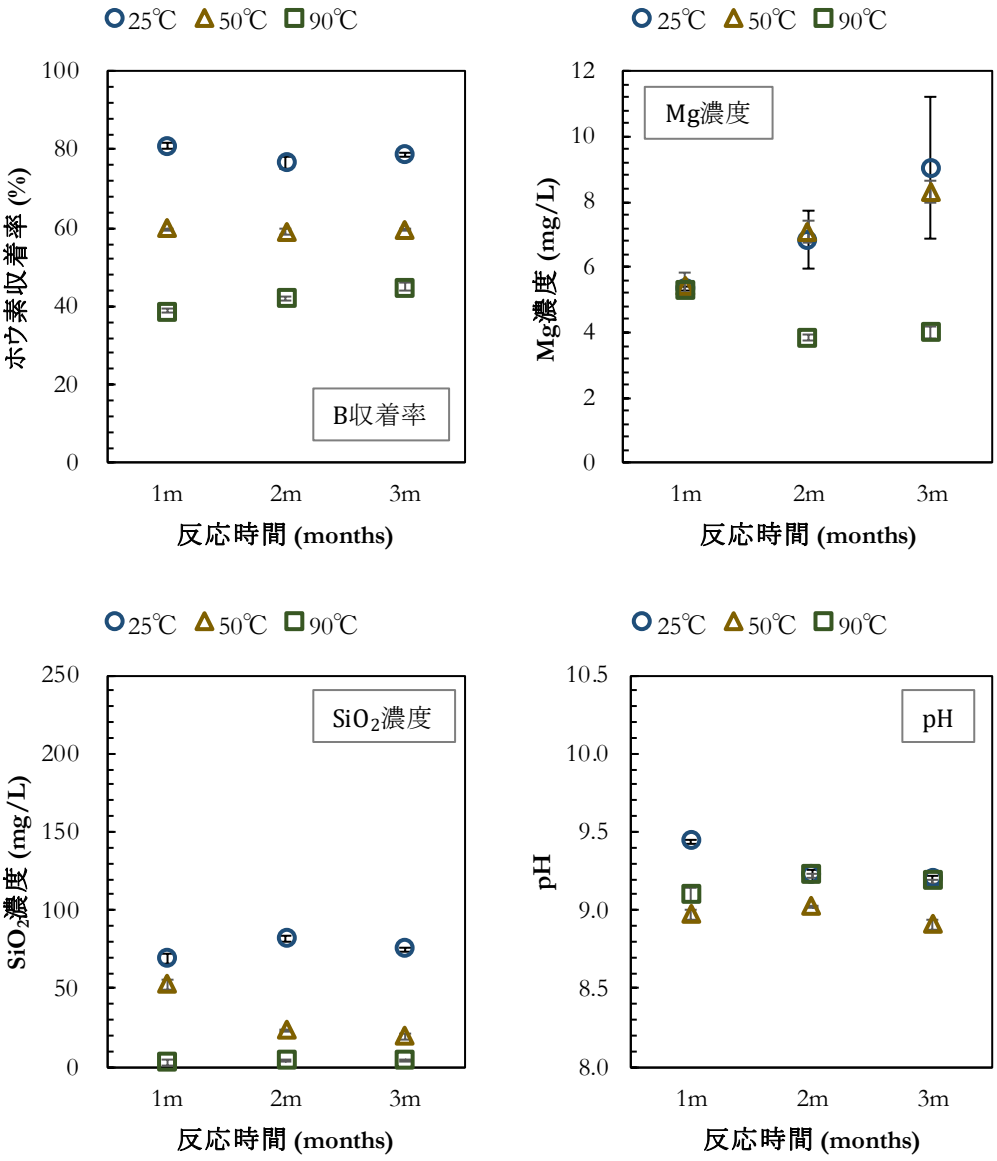
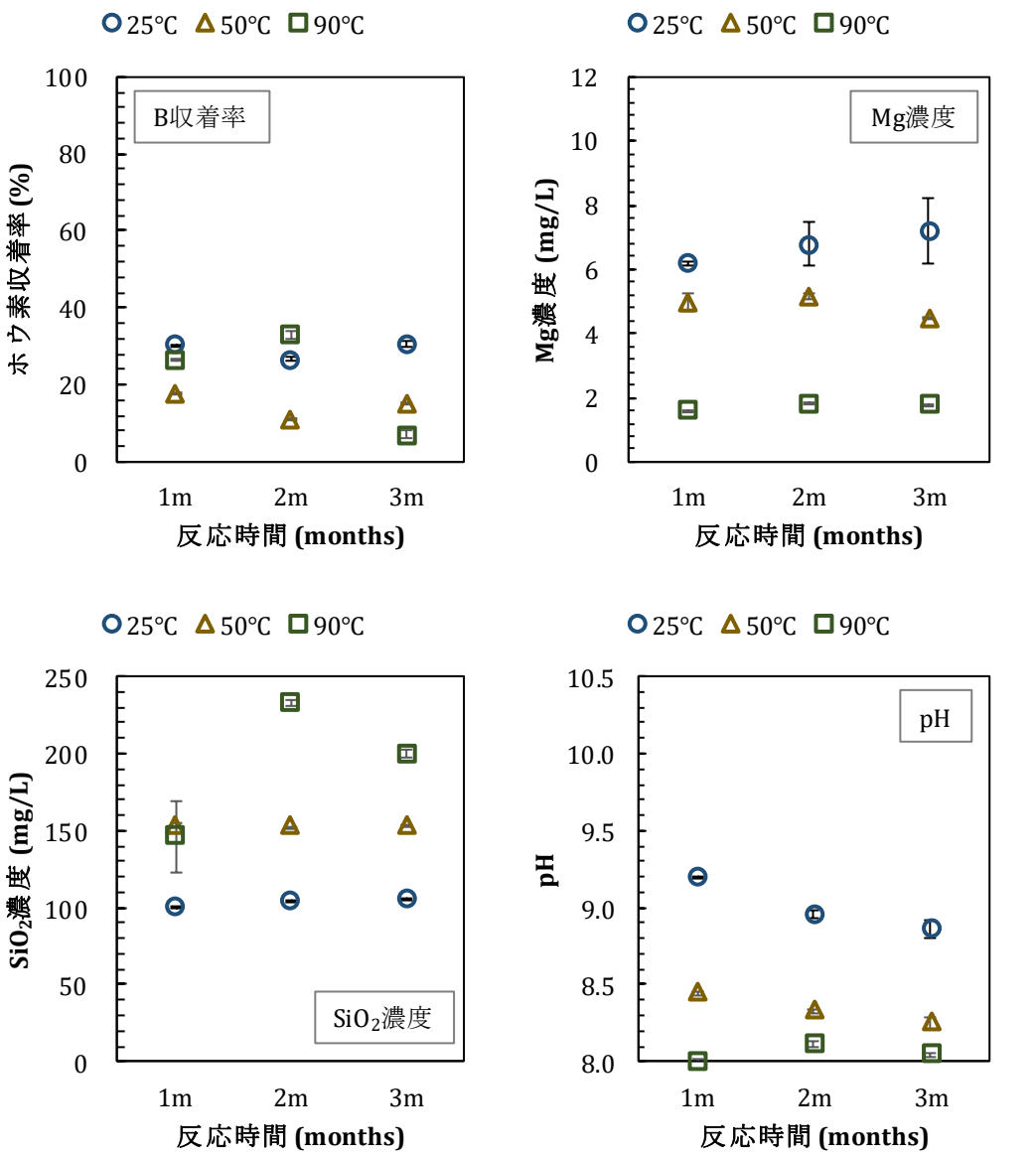


Figure 5-2　　溶液パラメータの経時変化（初期 Mg/Si=1.0）



s

Figure 5-3 溶液パラメータの経時変化（初期 Mg/Si=0.5）

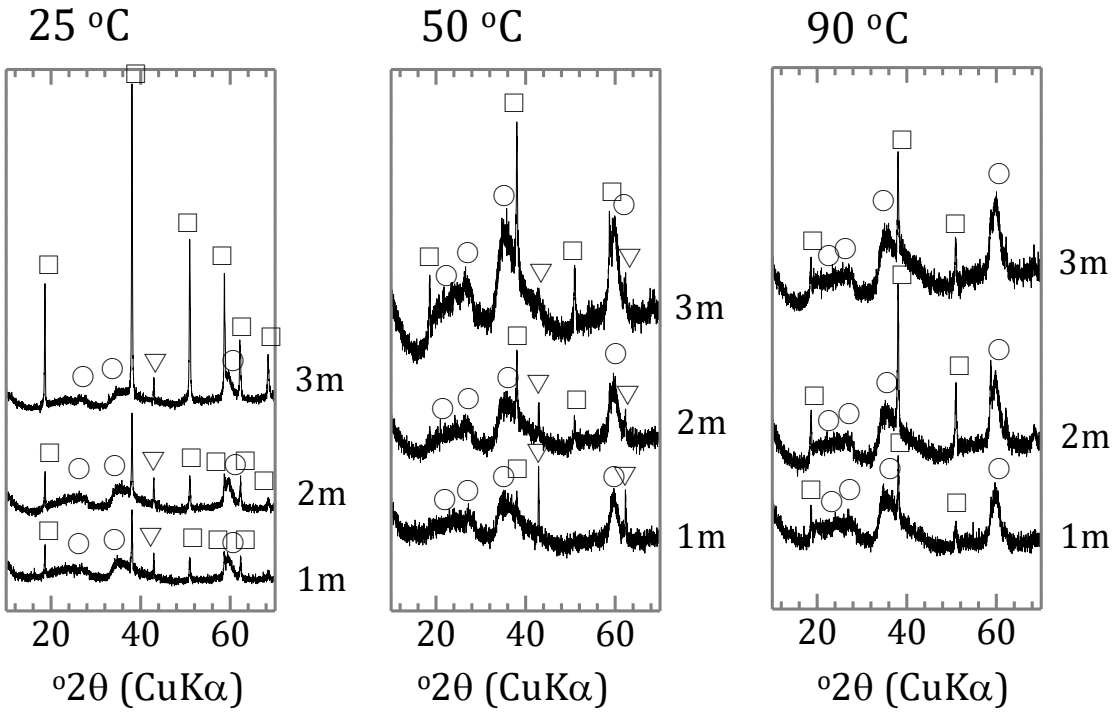


Figure 5-4　　XRD スペクトル（Mg/Si=1.5）

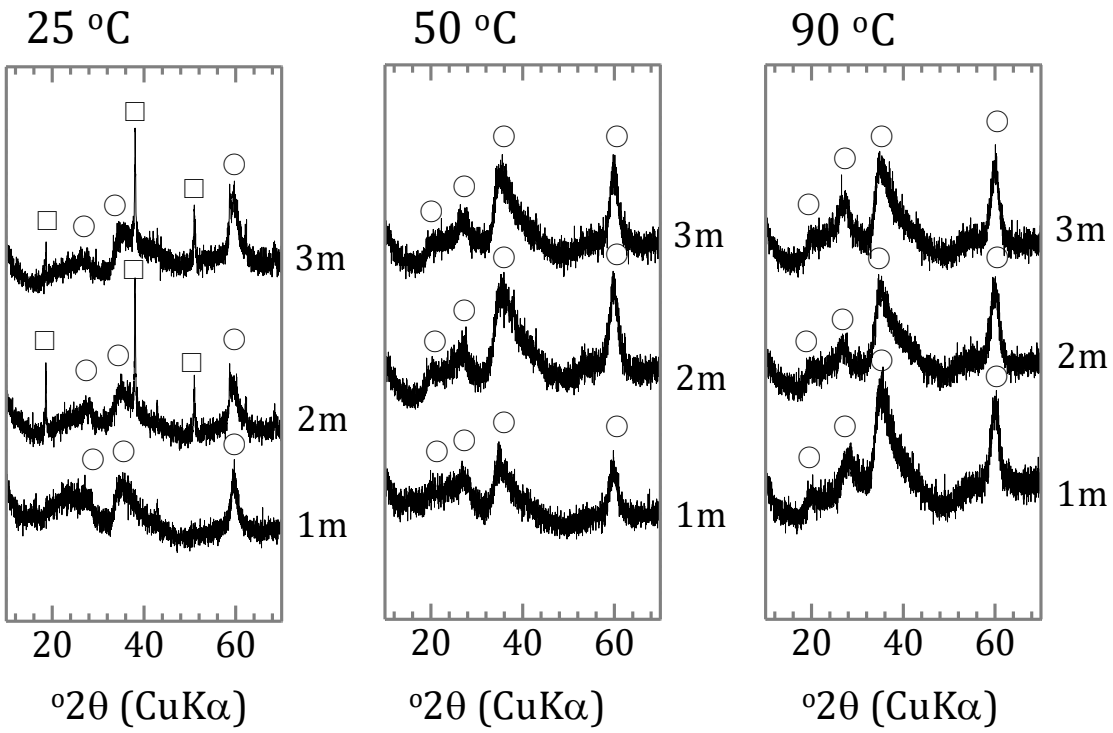


Figure 5-5　　XRD スペクトル（Mg/Si=1.0）

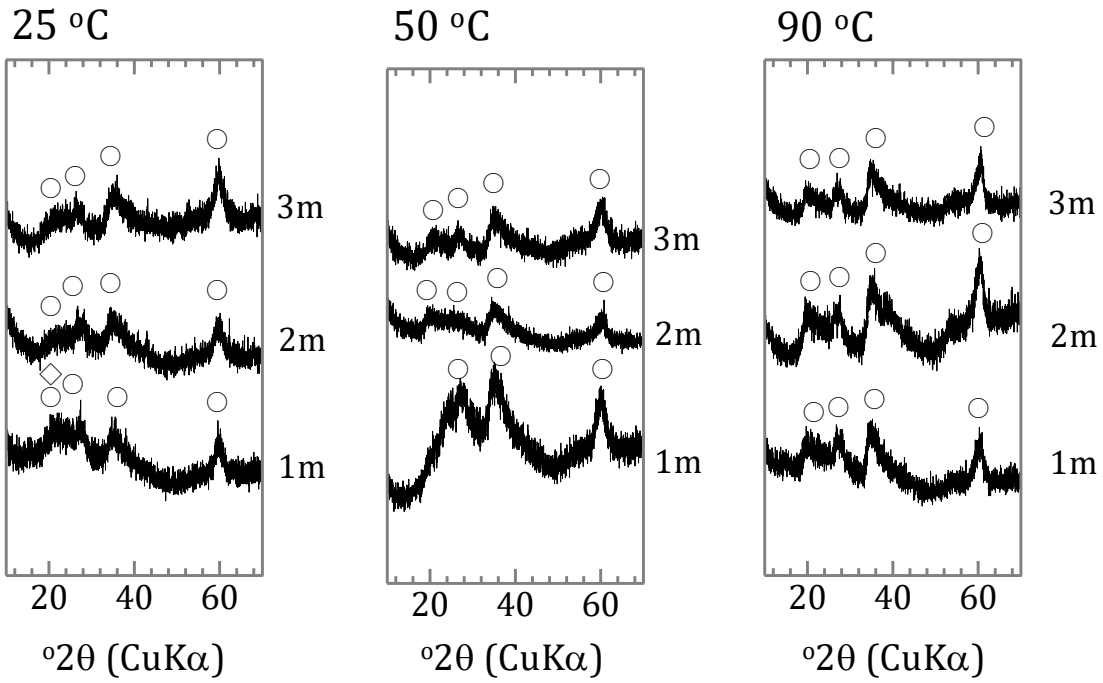


Figure 5-6　　XRD スペクトル（Mg/Si=0.5）

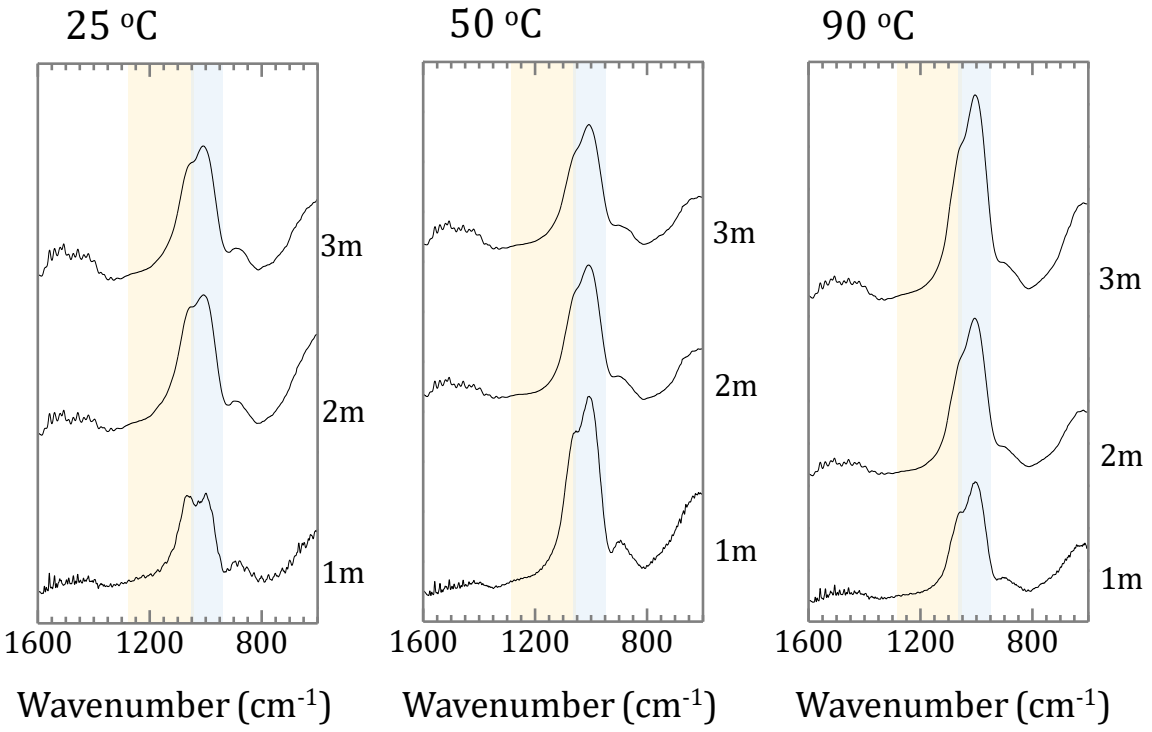


Figure 5-7　　FT-IR スペクトル（Mg/Si=1.5）

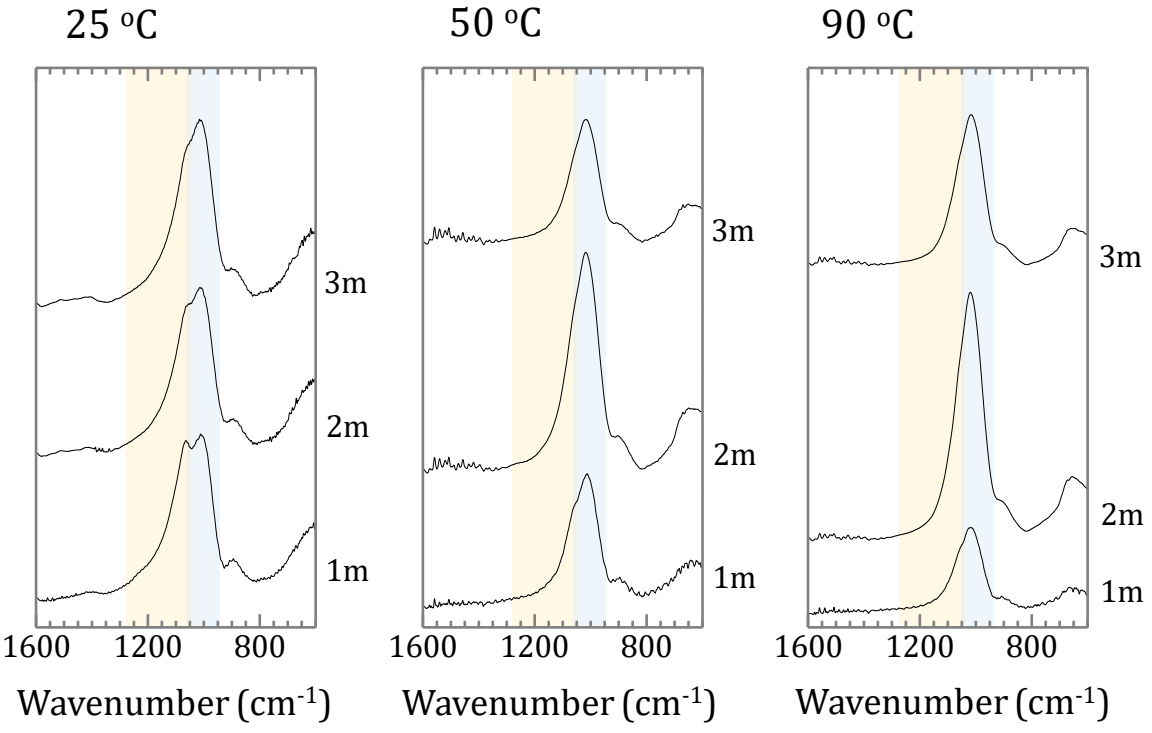


Figure 5-8　　FT-IR スペクトル（Mg/Si=1.0）

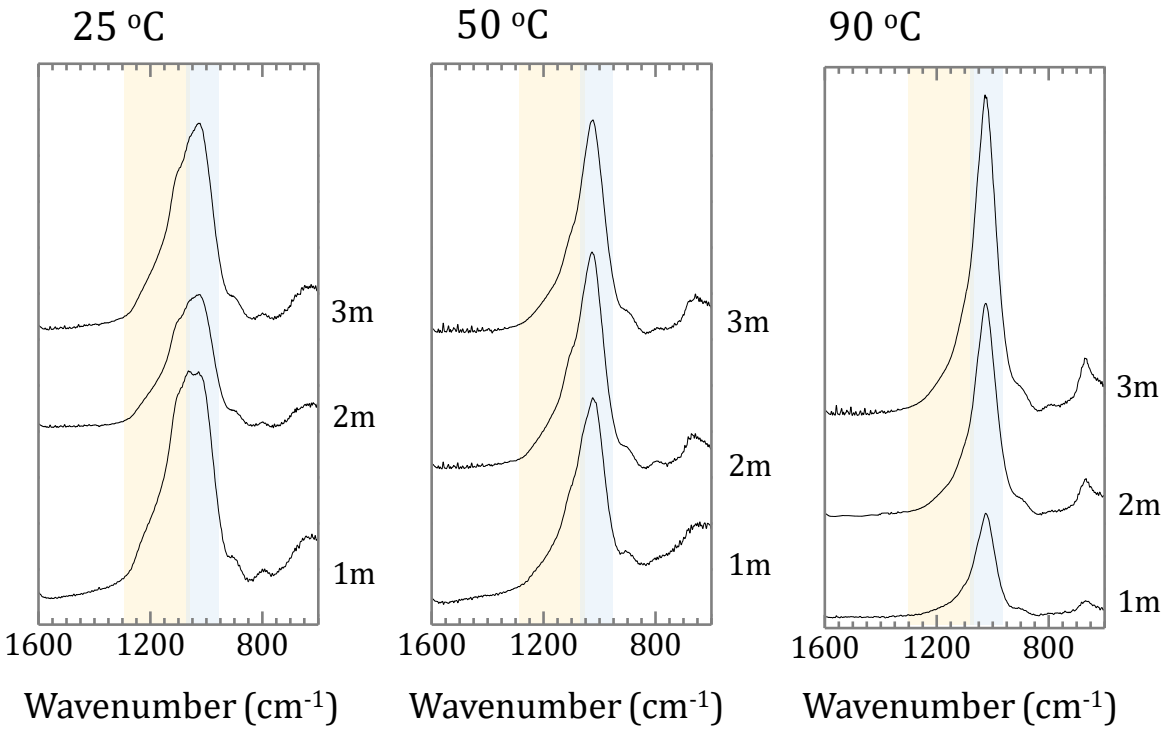


Figure 5-9　　FT-IR スペクトル（Mg/Si=0.5）

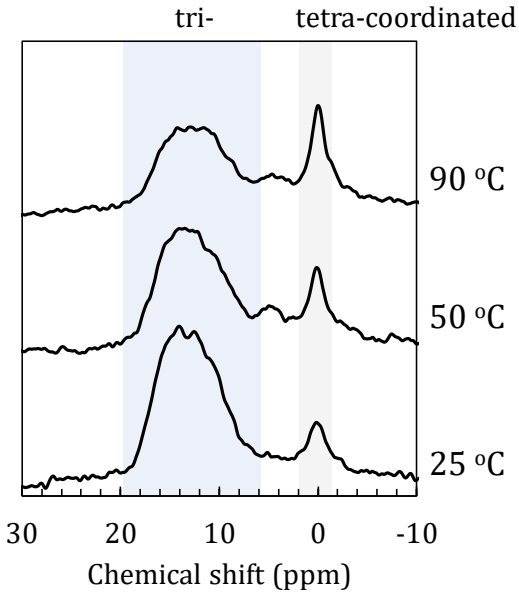


Figure 5-10　　^{11}B MAS-NMR スペクトル

（Mg/Si=1.0, 1 month）

6. 結論

本研究では、不溶化の効果が安定して発現しないという問題は、土壌中で実際に起こっている化学反応が明らかになっていないことが原因と考え、まずは土壌からのシリカ鉱物の溶解を模擬するシンプルな反応系で酸化マグネシウムによるホウ素の収着反応の検討を行った。その結果、シリカ共存下における酸化マグネシウムによるホウ素の収着は、M-S-H が生成するときにホウ素を取り込む反応であることを明らかにした。この反応を表現する地球化学反応モデルを構築し、M-S-H の生成量を見積もるとともに、収着分配係数を用いてホウ素濃度も評価した。次に、日本を代表する 6 種類の土壌の定量、定性分析を行い、その鉱物組成と腐植含有量を明らかにした。個々の鉱物に表面パラメータを与えることで、表面水酸基のプロトン化、脱プロトン化反応を表面錯体モデルで取り扱うことを可能にし、土壌の pH 緩衝を定量的に評価した。模擬汚染土壌を用いたカラム通水実験においては、酸化マグネシウムの添加によりホウ素の溶出量を約 20 分の 1 に抑えられることを確認した。また、構築した地球化学反応モデルと表面錯体モデルを組み合わせて、一次元反応輸送モデルを構築し、模擬汚染土壌に酸化マグネシウムを混合したときの、M-S-H の生成に伴うホウ素溶出濃度の変化を評価した。

また、シンプルな反応系で反応温度と時間の影響を検討したところ、M-S-H によるホウ素の取り込みは温度が低いほうが有利であることを示した。M-S-H に取り込まれたホウ素は M-S-H の変質に伴い環境中に放出される可能性が示唆されたが、M-S-H の変質は非常にゆっくり進むことが報告されており、問題となるようなホウ素の溶出が起こるとは考えにくい。

ここで、本研究で構築した一次元反応輸送モデルと土壌を用いて不溶化設計したときの手順と結果を述べる。ここに、土壌間隙水中のホウ素濃度が 10 mg/L の土壌がある。サイト概念モデルによる移流分散解析の結果、評価地点で環境基準値を満足させるためには、発生地点でホウ素の溶出濃度を 2.5 mg/L に抑える必要があると仮定す

る（現場の設定イメージ：Figure 6-1）。土壌中に含まれる成分のうち、pH の緩衝に大きく影響するのは、フェリハイドライト、アロフェン、腐植物質である。腐植物質に関しては、含有量よりもどのような官能基を有するかが問題であるため、簡易滴定実験を行い、中性域に緩衝がある場合は含有量を求める。これらの成分の含有量は簡易分析方法（腐植物質[69]、アロフェン[68,72]、フェリハイドライト[53]）が提案されているため、それに従えば土壌試料を受領後 2~3 日で含有量を知ることができる。得られた結果をもとに、モデルに含有量を入力して計算させると、Figure 6-2 のような結果が得られた。汚染発生地点でのホウ素濃度を 2.5 mg/L に抑えるために必要な酸化マグネシウムの添加量は沖積土 0.49 wt%、黒ぼく土 0.52 wt%、褐色森林土 0.32 wt%、ポドゾル性グライ土 0.33 wt%、ポドゾル性褐色森林土 0.41 wt%、鹿沼土 2.62 wt%と算出された。これらの添加量の違いはアルカリ性域の pH 緩衝性の強さを反映している。さらに流速を 2 桁遅くして（1.19×10^{-6} m/sec）算出すると、沖積土 0.14 wt%、黒ぼく土 0.14 wt%、褐色森林土 0.15 wt%、ポドゾル性グライ土 0.15 wt%、ポドゾル性褐色森林土 0.14 wt%、鹿沼土 0.16 wt%と算出された。必要とされる酸化マグネシウムの量は、土壌の量や流速によって異なることを示すことができた。ここで、当初の流速を用いて不溶化材にかかるコストを概算する。土壌の比重を 1.8 t/m^3 として、1 立米あたりの不溶化材量を、安全率 1.2 を乗じて換算すると、沖積土 11.0 kg/m^3、黒ぼく土 11.7 kg/m^3、褐色森林土 7.2 kg/m^3、ポドゾル性グライ土 7.5 kg/m^3、ポドゾル性褐色森林土 9.2 kg/m^3、鹿沼土 59 kg/m^3となる。不溶化材を 1kg150 円とすると不溶化材にかかるコストは、1 立米あたり沖積土 1,644 円、黒ぼく土 1748 円、褐色森林土 1080 円、ポドゾル性グライ土 1121 円、ポドゾル性褐色森林土 1377 円、鹿沼土 8843 円となった。背景でも触れているが、現行の不溶化材配合量の設定では、現場における均一な混合を確保するために、不溶化材のかさ密度に応じて最少添加量が決められており、酸化マグネシウムの場合は 30 kg/m^3 と設定される可能性が高い。その場合、必要な不溶化材量が 30 kg/m^3 より少なくても最低でも 4500 円はかかる計算になる。必要な量に対して過剰に

添加することはコストの面からも環境負荷の面からも望ましいことではないと考えられる。酸化マグネシウムの場合は低アルカリとはいえアルカリであることに変わりはなく、土壌を固化する性質もあるため、その後の土地利用方法によっては過剰な添加は不適切であることも十分に考え得る。改正土壌汚染対策法が求める「合理的な土壌汚染対策」を実現するためには、科学的根拠に基づいて計算と事前の室内実験によって、酸化マグネシウムの添加量および安全率を設定することが望ましい。

土壌 pH は作物の生育に影響する農業分野や、酸性雨による土壌の酸性化を評価する生物環境保全の分野などでも重要なパラメータであるため、土壌の pH 緩衝特性を把握できる表面錯体モデルは、不溶化に限らず他分野でも有効に活用されることが期待できる。アルカリ環境でマグネシウムとシリケートが反応して生成する M-S-H は近年注目されている物質であり、多くの研究がなされているが、そこにホウ素が安定的に取り込まれることはまだ報告されていない。四配位のホウ素が同形置換されたことから、ほかにも四配位の形を取りうるヒ酸イオンなど他の有害物質の取り込みについても同様の考え方で検討する余地がある。また、M-S-H は水酸基も有するため、水酸基とフッ化物イオンとの同形置換によるフッ素の取り込みも期待できる。不溶化分野以外では、放射性廃棄物の処分環境にも本研究で得られた知見が役立つ可能性がある。高レベル放射性廃棄物はガラス固化体をステンレス製容器に入れたものを地層処分することが検討されており、その際にセメント系材料で覆った TRU 廃棄と併置処分されることも検討されている。その場合には地下水から供給されるマグネシウムとセメントに接して生じたアルカリ水とが反応して M-S-H が生成すると考えられる。反応溶液に接する地下水が海水性の場合はホウ素を含むため、M-S-H が生成する際にホウ素を取り込むと考えられ、本研究で得られた知見が、処分環境を理解する一助となるであろう。

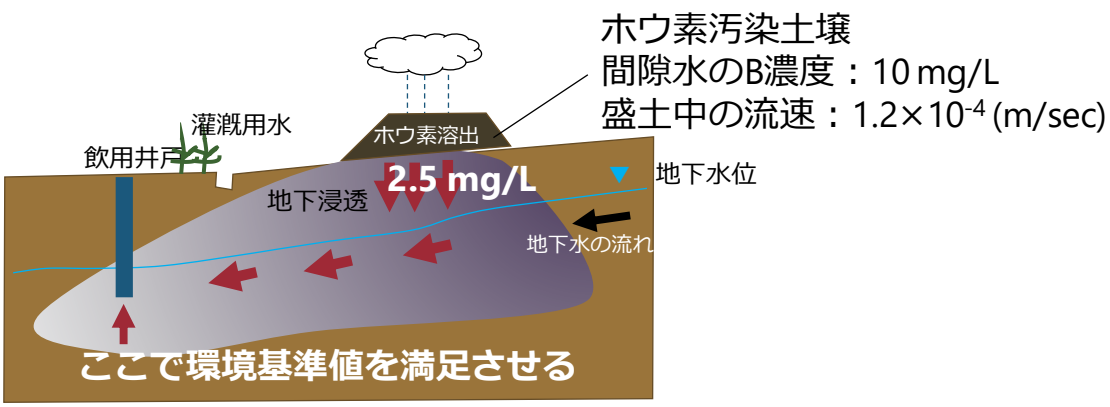


Figure 6-1　　不溶化の設計の現場イメージ図

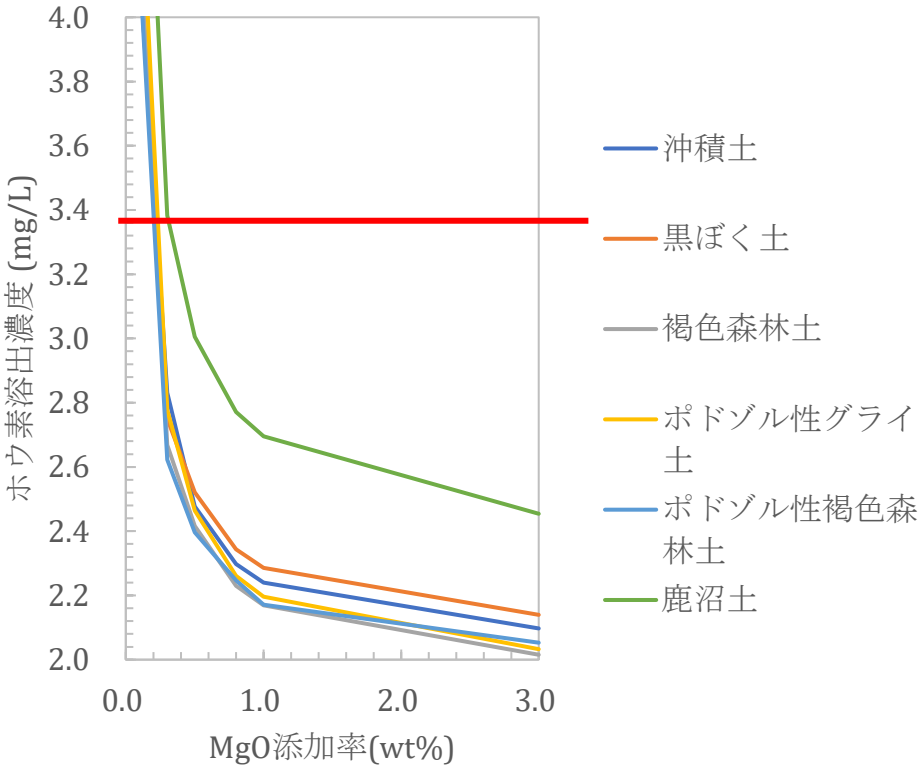


Figure 6-2　　各土壌に酸化マグネシウムを添加した場合のホウ素溶出濃度の予測

引用文献

1. 社団法人地盤工学会 土壌・地下水汚染の現状と制度. In 土壌・地下水汚染の調査・予測・対策; 2002; pp. 1–6.
2. 全国地質調査業協会連合会; 地盤環境技術研究センター 土壌・地下水汚染対策の基本がわかる本; 2012;
3. 環境省 土壌汚染対策法の施行について; 2003;
4. 環境省 土壌汚染対策法の一部を改正する法律による改正後の土壌汚染対策法の施行について; 2010;
5. 環境省 *平成26年度 土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果*; 2016;
6. 藤原靖 土壌汚染対策法と重金属汚染土壌の浄化技術の現状と課題. *J. Environ. Biotechnol.* **2002**, *2*, 117–126.
7. Wuana, R. A.; Okieimen, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecol.* **2011**, *2011*, 1–20, doi:10.5402/2011/402647.
8. Wada, S. I.; Morishita, T. Stabilization of Heavy Metals Contaminated Soils by Magnesium Oxide and Related Chemical and Mineralogical Reactions. *NENDO KAGAKU* **2013**, *51*, 107–117.
9. García, M. A.; Chimenos, J. M.; Fernández, A. I.; Miralles, L.; Segarra, M.; Espiell, F. Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere* **2004**, *56*, 481–491, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04.005.
10. Oyama, S. 酸化マグネシウム系材料による不溶化処理 重金属等汚染土壌に適用可能な安定性の高いリスク低減措置. 鴻池組技術研究報告 2011, 13–17.
11. Shimada, N. The Essence of Problems on Groundwater and Soil Pollutions Caused by Naturally Occurring Heavy Metals and Harmful Elements: Boron.

OYOCHISHITSU GIJUTSUNENPO **2013**, 29–55.

12. Weller, M. T.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F. A. シュライバー・アトキンス無機化学（上）; 2016;
13. 環境省 405. ほう素化合物; 2010;
14. Nanba, T.; Sakida, S.; Benino, Y.; Miura, Y. Structure and Basicity of Borosilicate Glasses. *New Glas.* **2010**, *25*, 28–32.
15. Dell, W. J.; Bray, P. J. 11B NMR studies and structural modeling of Na2O-B2O3-SiO2 gasses of high soda content. *J. Non. Cryst. Solids* **1983**, *58*, 1–16, doi:10.1016/0022-3093(91)90468-L.
16. Nagai, T.; Kobayashi, H.; Sasage, K.; Ayame, Y. *XAFS Measurement of Simulated Waste Borosilicate Glass Samples*; 2017;
17. 株式会社エコ・プロジェクト *技術資料[ホウ素イオンを環境基準 1ppm 以下に不溶化を実現]*;
18. Hirofumi, S.; Studies, E.; Kenichi, I. T. O. 汚染物質を保有する材料の吸脱着パラメーター取得法. *第53回地盤工学研究発表会講演要旨集*.
19. 洋小原; 利明大倉; 裕介高田; 和則神山; 勇治前島; 忠雄浜崎 包括的土壌分類 第1次試案 Comprehensive Soil Classification System of Japan First Approximation. 農業環境技術研究所報告 **2011**, *29*, 1–73.
20. 南條正巳 Clay minerals in soils. 粘土科学 **1975**, *5*, 21–70, doi:10.1016/B978-0-444-41167-9.50006-7.
21. Peng, J. feng; Song, Y. hui; Yuan, P.; Cui, X. yu; Qiu, G. lei The remediation of heavy metals contaminated sediment. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 633–640, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.061.
22. Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. Sen Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**,

140, 114–131, doi:10.1016/j.cis.2007.12.008.

23. Yavuz, O.; -cin Altunkaynak, Y.; uzel, F. G. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.* **2003**, *37*, 948–952, doi:10.1016/S0043-1354(02)00409-8.

24. Violante, A.; Pigna, M. Competitive Sorption of Arsenate and Phosphate on Different Clay Minerals and Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2002**, *66*, 1788–1796.

25. de la Fuente García-Soto, M. M.; Muñoz Camacho, E. Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide - Modelization and mechanism. *Desalination* **2009**, *249*, 626–634, doi:10.1016/j.desal.2008.11.016.

26. Sasaki, K.; Qiu, X.; Moriyama, S.; Tokoro, C.; Ideta, K.; Miyawaki, J. Characteristic Sorption of H3 BO3/B(OH)4- on Magnesium Oxide. *Mater. Trans.* **2013**, *54*, 1809–1817, doi:10.2320/matertrans.M-M2013814.

27. Ono, H.; Wada, S. I. Properties of Layer Silicates Formed from MgO–SiO2–H2O Mixtures at 25°C. *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.* **2007**, *52*, 159–162.

28. Kipcak, A. S.; Gurses, P.; Kunt, K.; Derun, E. M.; Piskin, S. Magnesium borate synthesis by microwave energy: A new method. *J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.* **2013**, *7*, 290–295, doi:10.1155/2013/329238.

29. Liu, J.; Li, Y.; Huang, X.; Li, Z.; Li, G.; Zeng, H. Hydrothermal Synthesis of Single-Crystal Szaibelyite MgBO2(OH) Nanobelt as a New Host Material for Red-Emitting Rare-Earth Ions. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 250–257, doi:10.1021/cm702719s.

30. Rao, T. G. V. M.; Rupesh Kumar, A.; Neeraja, K.; Veeraiah, N.; Rami Reddy, M. Optical and structural investigation of Dy3+-Nd3+ co-doped in magnesium lead borosilicate glasses. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *118*, 744–751, doi:10.1016/j.saa.2013.09.061.

31. Simonsen, M. E.; Sonderby, C.; Li, Z.; Sogaard, E. G. XPS and FT-IR investigation

of silicate polymers. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 2079–2088, doi:10.1007/s10853-009-3270-9.

32. Bernard, E.; Lothenbach, B.; Rentsch, D.; Pochard, I.; Dauzères, A. Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H). *Phys. Chem. Earth* **2017**, *99*, 142–157, doi:10.1016/j.pce.2017.02.005.

33. Nied, D.; Enemark-Rasmussen, K.; L'Hopital, E.; Skibsted, J.; Lothenbach, B. Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H). *Cem. Concr. Res.* **2016**, *79*, 323–332, doi:10.1016/j.cemconres.2015.10.003.

34. Roosz, C.; Grangeon, S.; Blanc, P.; Montouillout, V.; Lothenbach, B.; Henocq, P.; Giffaut, E.; Vieillard, P.; Gaboreau, S. Crystal structure of magnesium silicate hydrates (M-S-H): The relation with 2:1 Mg-Si phyllosilicates. *Cem. Concr. Res.* **2015**, *73*, 228–237, doi:10.1016/j.cemconres.2015.03.014.

35. Dauzeres, A.; Achiedo, G.; Nied, D.; Bernard, E.; Alahrache, L.; Lothenbach, B. Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment - Solid characterizations and modeling. *Cem. Concr. Res.* **2016**, *79*, 137–150, doi:10.1016/j.cemconres.2015.09.002.

36. García Calvo, J. L.; Hidalgo, A.; Alonso, C.; Fernández Luco, L. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories. Resistance against ground waters aggression. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 1290–1297, doi:10.1016/j.cemconres.2009.11.008.

37. Jenni, A.; Mäder, U.; Lerouge, C.; Gaboreau, S.; Schwyn, B. In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay. *Phys. Chem. Earth* **2014**, *70–71*, 71–83, doi:10.1016/j.pce.2013.11.004.

38. Kim, Y.; Kirkpatrick, R. J. 11B NMR investigation of boron interaction with mineral surfaces: Results for boehmite, silica gel and illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*,

3231–3238, doi:10.1016/j.gca.2006.04.026.

39. Hwang, S. J.; Chen, C. Y.; Zones, S. I. Boron sites in borosilicate zeolites at various stages of hydration studied by solid state NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18535–18546, doi:10.1021/jp0476904.

40. Bernard, E.; Lothenbach, B.; Le Goff, F.; Pochard, I.; Dauzères, A. Effect of magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cem. Concr. Res.* **2017**, *97*, 61–72, doi:10.1016/j.cemconres.2017.03.012.

41. Lussier, A. J.; Aguiar, P. M.; Michaelis, V. K.; Kroeker, S.; Hawthorne, F. C. The occurrence of tetrahedrally coordinated Al and B in tourmaline: An 11B and 27Al MAS NMR study. *Am. Mineral.* **2009**, *94*, 785–792, doi:10.2138/am.2009.3000.

42. Angeli, F.; Charpentier, T.; De Ligny, D.; Cailleteau, C. Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2693–2704, doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03771.x.

43. KUROSAWA, K.; MINATO, D.; NAWA, T.; HATTORI, R. ROLE OF HYDRATED SILICATE MONOMER IN C-S-H STRUCTURAL FORMATION MEASURED BY 29Si MAS NMR AND 2H NMR. *Cem. Sci. Concr. Technol.* **2012**, *66*, 63–70, doi:10.14250/cement.66.63.

44. Zhang, Y.; Li, Y.; Xu, Y.; Sang, S.; Jin, S. Enhanced formation of magnesium silica hydrates (M-S-H) using sodium metasilicate and caustic magnesia in magnesia castables. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 9110–9116, doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.058.

45. 咲花済夫 ガラス非晶質の科学; 内田老鶴圃, 1983;

46. Blanc, P.; Lassin, A.; Piantone, P.; Azaroual, M.; Jacquemet, N.; Fabbri, A.; Gaucher, E. C. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Appl. Geochemistry* **2012**, *27*, 2107–2116, doi:10.1016/j.apgeochem.2012.06.002.

47. Bernard, E.; Dauzères, A.; Lothenbach, B. Magnesium and calcium silicate hydrates, Part II: Mg-exchange at the interface “low-pH” cement and magnesium environment studied in a C-S-H and M-S-H model system. *Appl. Geochemistry* **2018**, *89*, 210–218, doi:10.1016/j.apgeochem.2017.12.006.

48. Plettinck, S.; Chou, L.; Wollast, R. Kinetics and mechanisms of dissolution of silica at room temperature and pressure. *Mineral. Mag. A* **1994**, *58*, 728–729, doi:10.1180/minmag.1994.58A.2.116.

49. Baumann, S. O.; Schneider, J.; Sternig, A.; Thomele, D.; Stankic, S.; Berger, T.; Grönbeck, H.; Diwald, O. Size effects in MgO cube dissolution. *Langmuir* **2015**, *31*, 2770–2776, doi:10.1021/la504651v.

50. Sato, T.; Nozawa, S.; Nishita, T. Geochemical modeling of pH buffering by soil components. *J. Japanese Soc. soil Phys.* **2018**, *35*, 21–26, doi:10.13427/j.cnki.njyi.2016.12.010.

51. 白水晴雄 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—; 1988;

52. 和田光史 粘土鉱物の同定および定量法. 日本土壌肥料学雑誌 **1966**, *37*, 9–17.

53. 庫爾斑尼札米丁; 南條正巳; 天野洋司; 水野隆文; 吉田穂積; 水野直治 北海道における火山灰土壌中の粘土鉱物. *J. Rakuno Gakuen Univ.* **2003**, *28*, 7–45.

54. Watanabe, A.; Hujitake, N.; Nagao, S. 腐植物質分析ハンドブック; 2007;

55. 北川靖夫; 坂東義仁; 菊澤正裕 福井県の主要畑土壌の粘土鉱物組成. ペドロジスト **1995**, *39*, 2–10.

56. 北川靖夫; 坂東義仁; 菊澤正裕 福井県嶺北地方の主要な水田土壌中の粘土鉱物組成. *Japanese Soc. Pedol.* **1994**, *38*, 55–67.

57. Fukushi, K.; Suzuki, M. 天然産アロフェン表面酸/塩基特性の表面錯形成モデリングによる解析 Surface Complexation Modeling of the Acid/Base Chemistry of

Natural Allophane. *J. Clay Sci. Soc. Japan* **2004**, *43*, 180–185.

58. Kida, Y.; Mita, Y.; Fukushi, K. Mechanisms of alkaline buffering by peat and quantitative estimation of its buffering capacity. *Landsc. Ecol Eng* **2005**, *1*, 127–134, doi:10.1007/s11355-005-0016-y.

59. Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. J. User's Guide To PHREEQC (version 2) — a Computer Program for Speciation, and Inverse Geochemical Calculations. *Exch. Organ. Behav. Teach. J.* **1999**, *D*, 326, doi:Rep. 99-4259.

60. 熊田恭一 土壌有機物の化学; 学会出版センター, 1981;

61. Terashima, N. Diversification of Lignin Supramolecular Structure during the Evolution of Plants. *Mokuzai Gakkaishi* 2013, *59*, 65–80.

62. Imaoka, R.; Fujii, M.; Yoshimura, C. Effect of Chemical Properties of Humic Substances on Iron Complexation in Natural Waters. *DobokugakkaironbunshuG(Kankyo)* **2012**, *68*, 525–533.

63. Dyer, J. a; Trivedi, P.; Scrivner, N. C.; Sparks, D. L. Lead sorpion onto ferrihydrite. 2. Surface complexation modeling. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 915–922, doi:10.1021/es025794r.

64. 児玉秀臣 *地質ニュース496号*. 1995, pp. 26–35.

65. Chao, T.; Zhou, L. EXTRACTION TECHNIQUES FOR SELECTIVE DISSOLUTION OF AMORPHOUS IRON-OXIDES FROM SOILS AND SEDIMENTS. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1983**, *47*, 225–232.

66. Mehra, O. P. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clays Clay Miner.* **1960**, *7*, 317–327, doi:10.1346/CCMN.1958.0070122.

67. McKeague, J. An evaluation of 0.1M pyrophosphate and pyrophsphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and

some other soils. *Can. J. Soil Sci.* **1967**, *47*, 95–99.

68. 北川靖夫 土壌中のアロフェンおよび非晶質無機成分の迅速定量法. *日本土壌肥料化学雑誌1* **1977**, *48*, 124–129.

69. 市川貴大; 浅野義人 緑地土壌の有機物含有量の簡易測定. *土木学会論文集No.797* 2005, 95–100.

70. 石川雅貴; 松田達郎; 佐伯朋子; 高橋ひろみ; 伊藤健一 模擬汚染土壌を用いた減容化手法の検討. *第60回粘土科学討論会講演要旨集* **2016**, 194–195.

71. 矢橋晨吾; 雨宮悠; 高錫九; 水庭千鶴子; 高橋悟 Studies on the Physical Properties of Horticultural Soils II. Charcteristics of the Soil Structure and Soil Water Retentivity of Kanuma-tusichi. 千葉大園学報 **1994**, *48*, 135–140.

72. 中島美代子; 冨田龍三; 田中政典 アロフェンおよび非晶質成分の含有量測定方法の検討. *土木学会第66回年次学術講演会要旨集* **2011**, 755–756.

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導いただいた北海道大学大学院工学院環境地質学研究室の佐藤努教授に心からの感謝の意を表します。多くのご助言とサポートをいただいた大竹翼准教授に深く感謝いたします。折に触れ、的確なアドバイスをいただいた大友陽子助教に感謝いたします。

土壌採取に関しましては、次の方々に大変お世話になりました。北海道大学北方生物圏フィールド科学センター、森林圏ステーションの福澤加里部先生、技術スタッフの髙橋廣行氏、小塚力氏、坂井励氏、また林道を整備していただいた他のスタッフの方々、生物生産研究農場の角田貴敬氏、静内研究牧場の先生方、ここに深く感謝申し上げます。北海道大学理学部核磁気共鳴装置研究室の熊木康裕氏には固体NMR 分析の際に多くの技術的支援をしていただきました。

研究生活を支えていただいた環境地質学研究室の歴代の学生のみなさまと鵜沼慶子氏は、当初右も左もわからない著者に本当に多くのことを教えていただきました。また研究に対しても多くのご助言をいただき、卒業後も激励してくださいました。佐藤亜実氏、星祥恵氏、長谷川純子氏には日々の生活の多くをサポートしていただきました。株式会社環境材料エンジニアリングの、山本中一氏、高木淳氏には、大学院進学を快諾していただき、自由な勤務体系で研究に取り組ませていただきました。その度量の深さに感謝いたします。木下久美子氏には実験から日々の小さな雑用までほぼすべての会社業務を担っていただき、研究に専念する環境を整えていただきました。また、たびたびデータ議論に応じてくださり、的確なアドバイスをいただきました。心より、感謝申し上げます。

最後に、学会や出張、体調不良の際に家族のサポートのために駆けつけてくれた二人の母、毎日の生活を支えてくれた家族に深く感謝申し上げます。

付録　PhreeqC による表面錯体モデリングのスクリプト

酸化マグネシウムによるホウ素の収着反応モデル

```
TITLE B5_MgSi1.0, Kd (mmol/g)
PHASES
B_in_MSH_gel
        BO1.5 + 1.5 H2O = B(OH)3 # Set the adsorption species.
        log_k     0 # No real meaning. log_k independent
MSH078
        Mg0.78SiO4.26H2.96 + 1.56H+ = 0.78Mg+2 + H4SiO4 + 0.26H2O
        log_k     -7.457    #calculated from Bernard et al.(2017)
        #Mw=118.1905
SOLUTION 1
        pH 7 charge
        temp 25
        units mmol/kgw
        B         0.46      # Amount of B initially in solution. This will decrease. mol/L =
mol/kgw in dilute solution.
        -water 1            # kg
SELECTED_OUTPUT
        -file               Kd_B in M-S-H.txt
        -pH                 true
        -totals             B     Mg    Si
        -kinetics           B_in_MSH_gel Periclase
        -equilibrium_phases         MSH078          Amorphous_silica
        -user_punch true
```

```
USER_PUNCH
        -headings Kd(given) Kd(calc)
                -start
                10 IF EXISTS(1) = 0 THEN PUT(-99,1)
                20 Kd = GET(1)
                30 IF EXISTS(2) = 0 THEN PUT(-99,2)
                40 Kdcalc = GET(2)
                50 PUNCH Kd, Kdcalc
                -end
EQUILIBRIUM_PHASES
        MSH078          0       0
        Brucite         0       0
INCREMENTAL_REACTIONS   true
KINETICS
        Periclase
                -m0     0.01664
                -parms  6   1
                -tol    1.e-8
                -steps  1 2 3 4 5 60 600 1200 1800 2400 3000 6000 12000 18000 24000
                30000 60000 86400 172800 432000 1468800 2419200
         Amorphous_silica
                -m0     0.01664
                -parms  10.1 1.0
                -tol    1.e-8
        B_in_MSH_gel
```

```
        -formula BO1.5
        # Make sure formula is the same as given in PHASES
        -m0     1e-12   # token amount initially present
        -parms  100     # rate constant
        -tol    1e-8    # tolerance limit to assist the solver.
        -cvode  true    # CVODE solver is invoked
        -cvode_steps    100
        # maximum number of steps that is taken during one invocation of
        CVODE.
        -bad_step_max   500
        # maximum number of times that PHREEQC will invoke CVODE to
        try to integrate a set of rates over a time interval.
RATES
    B_in_MSH_gel
        -start
        10      water = TOT("Water") *  1002.9668       # mL
        20      MSH078 = EQUI("MSH078")                 # mol
        40      Kd = 4468
                # ml/g (given value, but can be a function of anything you
define)
        50      PUT(Kd,1)       # Picked up in SELECTED_OUTPUT
        60      MassMSH = MSH078 * 118.1905   # g
        70      IF MassMSH = 0 THEN MassMSH = -99
                # Avoid DIV/0! error
        80      KinSol = TOT("B")       # mol/kgw
```

```
        90      IF KinSol = 0 THEN KinSol = -99
                # Avoid DIV/0! error
        100     rate = parm(1)     # rate constant
        110     moles = rate * (((water * m    / MassMSH) / KinSol ) / Kd - 1)
        * time  # Kinetic equation to describe Kd
        120     SAVE    moles     # SAVE moles of B_in_MSH
        130     REM Need to check Kd value        # Check Kd value
        140     Kinsolid = KIN("B_in_MSH_gel") * 1000
                # mmol of kinetic reactant
        160     Kinsolution = KinSol*1000         # mmol of B in solution
        170     Kdcalc = (Kinsolid / MassMSH) / (Kinsolution / water)
                # (mmol/g)/(mmol/mL) = (ml/g)
        180     PUT(Kdcalc,2)     # Picked up in SELECTED_OUTPUT
        -end
Periclase
        -start
        1 A0 = parm(1)
        2 V = parm(2)
        10 rate = (A0 / V) * (m/m0)^0.67 * 6.39 * 10^-7 * (1-SR("Periclase"))
        20 save rate * time
        -end
Amorphous_silica
        -start
        1 A0 = parm(1)
        2 V = parm(2)
```

```
        3 k = 10^-10.73 * ACT("H+")^0.74 + 10^-14.51 * ACT("H+")^-0.52
        10 rate = (A0 / V) * (m/m0)^0.67 * k * (1-SR("Amorphous_silica"))
        20 save rate * time
        -end
SAVE Solution 1
END
```

沖積土の土壌 pH を予測する表面錯体モデル

```
TITLE pH-buffering alluvial_100
SURFACE 1
-sites_units    density
        Hfo_sOH         2.31    600     0.21
        Hfo_wOH         2.31
        Kaolinite_sOH   0.215   22.42   1.54
        Kaolinite_aOH   1.34
        Muscovite_OH    1.47    14.28   0.08
        Allophane_sOH   0.061   800     0.9
        Allophane_aOH   0.664
        Smectite_xH     4.919   31.82   0.65
        Smectite_sOH    0.696
        Chlorite_OH     2.31    0.5     0.05
        Quartz_OH       4       0.46    1.78
        Humus_aOH       0.855   1       0.71
        Humus_bOH       0.019
        Anorthite_OH    72      0.42    3.62
```

```
SOLUTION 1
        -units    mmol/kgw
        pH        7.00      charge
        Na        100.
        N(5)      100.
SAVE Surface 1
END
USER_PRINT
-start
-end
USER_PUNCH
-start
-end
SELECTED_OUTPUT
        -file alluvial.txt
        -reset false
        -reaction true
        -pH true
        -step true
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
        Allophane(1.59)    0.0 0.00368
REACTION 1 Add sodium hydroxide
        NaOH       1.0
```

```
        0.015 moles in 30 steps
END

USE solution 1
USE surface 1
REACTION 2 Add nitric acid
        HNO3        1.0
        0.004 moles in 20 steps
END
模擬汚染土壌に酸化マグネシウムを添加したときの一次元反応輸送モデル
TITLE Immobilization and extraction of contaminated alluvial soil

SELECTED_OUTPUT
-file alluvial_immobilization.txt
-pH true
-totals             B      Mg    Si
-kinetics           B_in_MSH_gel Allophane(1.59) Periclase
-equilibrium_phases         MSH13 LDH_Mg0.67Al0.33CO3 Brucite Gibbsite(am)
-user_punch         true

PHASES
B_in_MSH_gel
        BO1.5 + 1.5 H2O = B(OH)3 # Set the adsorption species.
        log_k      0 # No real meaning. log_k independent
```

```
MSH13
    Mg1.3SiO5.1H3.6 + 2.6 H+ = 1.3Mg+2 + H4SiO4 + 1.1H2O
    log_k   -15.357         #calculated from Bernard et al.(2018)
    #Mw=144.9173

USER_PUNCH
-headings Kd(given) Kd(calc)
-start
        10 IF EXISTS(1) = 0 THEN PUT(-99,1)
        20 Kd = GET(1)
        30 IF EXISTS(2) = 0 THEN PUT(-99,2)
        40 Kdcalc = GET(2)
        50 PUNCH Kd, Kdcalc
-end

KINETICS 1-10
Periclase
        -m0         0.074
        -parms   6      1
        -tol        1.e-8
Allophane(1.59)
        -m0        0.0368
        -parms    800 1.0
        -tol        1.e-8
B_in_MSH_gel
```

```
        -formula BO1.5   # Make sure formula is the same as given in PHASES
        -m0      1e-12   # token amount initially present
        -parms   100     # rate constant
        -tol     1e-8    # tolerance limit to assist the solver.
        -cvode   true    #CVODE solver is invoked
        -cvode_steps     100     # maximum number of steps that is taken during one
invocation of CVODE.
        -bad_step_max    500

RATES
B_in_MSH_gel
-start
        10      water = TOT("Water") *   1002.9668          # mL
        20      MSH13 = EQUI("MSH13")                       # mol
        40      Kd = 7245       # ml/g (given value, but can be a function of anything
you define)
        50      PUT(Kd,1)               # Picked up in SELECTED_OUTPUT
        60      MassMSH = MSH13 * 144.9173              # g
        70      IF MassMSH = 0 THEN MassMSH = -99     # Avoid DIV/0! error
        80      KinSol = TOT("B")       # mol/kgw
        90      IF KinSol = 0 THEN KinSol = -99         # Avoid DIV/0! error
        100     rate = parm(1)                          # rate constant
        110     moles = rate * (((water * m    / MassMSH) / KinSol ) / Kd - 1) * time
                # Kinetic equation to describe Kd
        120     SAVE   moles
```

```
                # SAVE moles of B_in_MSH
        130       REM Need to check Kd value
                # Check Kd value
        140     Kinsolid = KIN("B_in_MSH_gel") * 1000
                # mmol of kinetic reactant
        160     Kinsolution = KinSol*1000
                # mMol of B in solution
        170     Kdcalc = (Kinsolid / MassMSH) / (Kinsolution / water)
                # (mmol/g)/(mmol/mL) = (ml/g)
        180     PUT(Kdcalc,2)
                # Picked up in SELECTED_OUTPUT
-end
Allophane(1.59)
-start
        1 A0 = parm(1)
        2 V = parm(2)
        3 k = 10^-10.73 * ACT("H+")^0.74 + 10^-14.51 * ACT("H+")^-0.52
        10 rate = (A0 / V) * (m/m0)^0.67 * k * (1-SR("Allophane(1.59)"))
        20 save rate * time
-end
Periclase
-start
        1 A0 = parm(1)
        2 V = parm(2)
        3 k = 6.7 * 10^-8
```

```
        10 rate = (A0 / V) * (m/m0)^0.67 * k * (1-SR("Periclase"))
        20 save rate * time
-end

SURFACE 1-10
-sites_units    density
        Hfo_sOH         2.31    600     2.1
        Hfo_wOH         2.31
        Kaolinite_sOH   0.215   22.42   15.4
        Kaolinite_aOH   1.34
        Allophane_sOH   0.061   800     9.0
        Allophane_aOH   0.664
        Smectite_xH     4.919   31.82   6.5
        Smectite_sOH    0.696
        Humus_aOH       0.855   1       7.1
        Humus_bOH       0.019

SOLUTION 1-10
pH 5.81
temp 25
units mmol/kgw
B               0.74
# Amount of B initially in solution. This will decrease. mol/L = mol/kgw in dilute
solution.
Si              0.28
```

Al	0.04
Ca	0.72
Cl(-1)	0.40
Na	0.26
N(5)	1.61
K	0.30
S	0.20
Mg	0.29

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
        LDH_Mg0.67Al0.33CO3          0     0
        Gibbsite(am)                 0     0
        MSH13                        0     0
        Brucite                      0     0

INCREMENTAL_REACTIONS        true

GAS_PHASE 1-10    Air
-fixed_pressure
-pressure      1.0
-temperature       25
CO2(g)             0.000316
O2(g)              0.2

SOLUTION 0
```

```
pH    6.5
units mmol/kgw
Ca          1.0
Cl(-1)      2.0 charge

TRANSPORT
-cells    10
-time_step    25200
-shifts 30
-flow_direction    forward
-boundary_conditions        constant flux
-lengths        0.03
-porosities           0.6
-initial_time      57600
-print_cells        1-10
-print_frequency        1
-punch_cells        1-10
-punch_frequency        1
END
```