



Title	建設発生土から溶出する砒素の不溶化対策に利用される人工資材の寿命予測 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	橋本, 綾佳
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15857号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/92241">https://hdl.handle.net/2115/92241</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Ayaka_Hashimoto_review.pdf, 審査の要旨



## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 橋本 綾佳

審査担当者 主 査 准教授 原田 周作  
副 査 教 授 大竹 翼  
副 査 教 授 佐藤 久  
副 査 客員教授 五十嵐 敏文

### 学位論文題名

建設発生土から溶出する砒素の不溶化対策に利用される人工資材の寿命予測  
(Life time prediction of immobilizers used for countermeasures against arsenic released from waste rocks)

トンネル建設等で発生する掘削土には、土壌溶出量基準値を超過するような砒素 (As) 等の重金属が含まれることがあり、搬出先や発生土量等を考慮した上で適切な対策を講じる必要がある。本論文では、重金属等を溶出する掘削土に対して、吸着層工法や不溶化工法で使用される人工資材の寿命年数評価方法を構築するために、人工資材の pH 変化にともなう溶解度について評価した。また、pH によって変化する溶解度制限固相を特定し、As 溶出現象と関連付けた。

第 1 章では、国内における自然由来重金属等を含有する掘削土等の対策の動向を踏まえ、人工資材を用いる吸着層工法や不溶化工法が実用上有効であるが、その対策工設計の際には長期耐久性に関してはあまり考慮されていないことを記述し、それを克服するための地化学モデリングの適用可能性についてまとめている。

第 2 章では、カルシウム (Ca) 系資材とマグネシウム (Mg) 系資材を対象とし、対策施工後の pH 変化と人工資材溶解量の関係を、pH を調整したバッチ溶出試験と PHREEQC を用いた再現計算で評価した。その結果、Mg 系資材は brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) の準安定相鉱物の溶解度に液相中の Mg 濃度が支配され、Ca 系資材は calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) の溶解度に概ね従うことがわかった。しかし、Ca リッチな系に Mg が共存する場合、特定の pH 付近で実験値が calcite の溶解度だけでは説明できない変化を示した。このことから、calcite の溶解・沈殿反応に対して、Mg 共存下で二次鉱物として微量の dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) が形成され、溶液中の Ca 濃度を制限する固相として機能することが示唆された。これは PHREEQC による解析結果や固相の XRD 分析結果とも調和的であった。以上の結果から、資材と水のみの単純系では、pH 変化にともなう資材主成分濃度の変化は、PHREEQC で解析可能であることを明らかにした。

第 3 章では、前章で使用した人工資材と、中性からアルカリ性の多様な pH で砒素 (As) を溶出する掘削土とを混合した不溶化工法を想定し、人工資材の主成分である鉱物の溶解度制限固相および主成分濃度が pH 変化にともないどのように変化するかをバッチ試験によって評価した。掘削土の逐次抽出試験結果によれば、不溶化後でも As は吸着態・イオン交換態として存在する割合が高いことが示唆された。加えて、資材添加にともなう液相からの As 除去率は、pH に大きく影響することが認められた。これらのことから、brucite の沈殿形成にともなう As との共沈・錯体形成が主たる除去機構と考えられる。EPMA による元素マッピングの結果から、Mg 系資材の溶解度制限固相で

ある brucite は, MgO の外殻周辺に形成された  $Mg(OH)_2$  が反応を支配していることが示唆された。Mg を含む Ca 系資材では, calcite 全体に Mg が吸着しており, 見かけ上 Mg リッチな calcite のような構造を示した。この結果は溶液組成から計算した飽和指数 ( $SI$ ) とも調和的であった。brucite の  $SI$  が過飽和 (沈殿形成) にならない pH では, As 溶出を促進させる場合があること, 掘削土溶出液の pH が添加する資材主成分の飽和溶液の pH よりも高い場合には, As の吸着には効果的でないことを明らかにした。

第 4 章では, 第 3 章で使用した掘削土 2 種類に対して, 長期耐久性の観点から, 人工資材の主成分溶解量の変化と As 不溶化効果をシリアルバッチ試験によって評価した。この 2 種類の掘削土は, As の全含有量や含有する pyrite の形状が自形の立方体状とフランボイダル状とで大きく異なり, pH はそれぞれ弱酸性とアルカリ性を示す。As の長期的な溶出は, 自形の立方体状 pyrite を含む掘削土で, 易溶出性の形態である吸着態・イオン交換態 As が先に溶出し, その後 pyrite の酸化溶解反応にともない硫化物態 As が溶出するという段階的溶出が起こることが示唆された。フランボイダル pyrite を含む掘削土では抽出回数とともに As 濃度は低下するが, 初期溶出濃度が高く, 容易に溶出しやすいことが示唆された。どちらの掘削土に対しても, 人工資材によって As 溶出の継続的な抑制が確認された。

第 5 章では, 掘削土と人工資材を混合した場合, pH 毎に変化する溶解度制限固相を考慮し, 資材主成分の寿命試算を行った。資材の As 吸着性能は, Mg 系資材では水酸化物である brucite の沈殿が形成 ( $SI$  が過飽和) されれば高く, brucite の  $SI$  の低下とともに pH が低下すると, dolomite などの炭酸塩鉱物に As が吸着される現象に移行していく。本研究では,  $-1 < SI < +1$  の範囲をその鉱物が溶液組成を決定する溶解度に影響を与えたとし, 溶解度制限固相とした。それに基づくと, As 溶出を抑制する人工資材の寿命, すなわち不溶化有効年数は Mg 系資材で数千年から数万年程度, Ca 系資材で数百年から数万年程度となった。実際の現場等で, 人工資材と掘削土の液固比 (接触割合) が異なる場合には, PHREEQC 上で資材中の主要鉱物と環境水の反応割合を変更するだけで簡易的な試算が可能になることを示した。

第 6 章では本研究全体を総括し, 得られた知見をまとめた。

以上, これを要するに, 著者は, 掘削土に Ca 系資材や Mg 系資材を添加した場合の溶解度制限固相の形成メカニズムおよび pH や反応時間による影響を室内実験と地球化学モデリングによる解析により評価するとともに, それに基づく資材と掘削土を混合した場合の資材の寿命試算手法を提示した。この成果は, 環境資源工学に寄与するところ大なるものがある。よって, 著者は, 北海道大学博士 (工学) の資格があるものと認める。