



HOKKAIDO UNIVERSITY

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[全文の要約]
Author(s)	橋本, 綾佳
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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	https://hdl.handle.net/2115/94002
Type	doctoral thesis
File Information	HASHIMOTO_Ayaka_summary.pdf



学位論文内容の要約

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 橋本 綾佳

学位論文題名

Life time prediction of immobilizers used for countermeasures against arsenic released from waste rocks

(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)

1. 序論

北海道では、海成の堆積岩類や新第三紀中新世における日本海拡大期の大規模な火山活動や熱水変質作用が影響したグリーンタフ地域が広範囲に分布している。このような複雑な地質条件でのトンネルやダム等の建設工事では、高濃度の重金属等を含有する掘削土が大量に発生する場合がある。この掘削土が無対策状態で雨水と接触すると、土壌溶出量基準値を超過する浸出水が発生し、周辺環境中に拡散する懸念がある。近年は、重金属等拡散防止の対策工として、従来の遮水シート工法に比較して、安価で合理的な吸着層工法や不溶化工法の施工実績が増えつつある。特に重金属等の溶出濃度が、土壌汚染対策法で定めるところの第二溶出量基準を超過すると、同法に準ずる対応として、その掘削土自体が持つ重金属等の溶出ポテンシャルを下げるため、事前の不溶化处理などが求められる。不溶化工法は、掘削土に直接人工資材を添加・混合することで、 t 溶出を低減させる工法である(Fig. 1)。溶出量基準に適合するように人工資材を用いて対策された不溶化处理土は、土木構造物の一部や埋め戻し材として数十年から数百年程度の供用が予想される。したがって、不溶化处理された発生土(不溶化处理土)の物理的・化学的な性状の長期安定性の評価が求められている。

また異なる側面から見ると、持続可能な開発目標(SDGs)や循環型社会の形成に向けて、地山掘削により生じる建設発生土は、廃棄物等が含まれることが少ないことから、積極的な再生資源としての利用が望まれる。発生土の再利用には、利用先の用途にあったトレーサビリティの確保、周辺の水利用状況等を踏まえたモニタリングに対して工事後の確認、監視、管理責任等の透明性が保たれる必要がある。

不溶化处理土が自然環境で雨水に曝されると、雨水の浸透により一定量の不溶化に用いられた人工資材主成分が溶脱すると考えられる。資材主成分の溶脱量の評価は、重金属等の収着効果の発現とその継続期間に大きく影響する。しかし、これまでの研究は、重金属等が収着後に持つ結合の強固さや、ある一定期間の重金属等の破過の有無を確認するものが多く、資材そのものの化学主成分の溶脱に着目した研究事例はほとんど認められていない。

本研究では、上記の背景を受け、主に不溶化工法で使用される人工資材の長期耐久性を評価するために、pH 変化による資材溶脱量の変化を平衡論的な地球化学モデリングによって再現すること、様々な pH を有する掘削土に対して資材の重金属溶出抑制効果と資材溶脱量の関係を解明すること、掘削土からの重金属等の長期溶出特性と資材の不溶化効果との継続性を評価すること、資材の重金属等濃度低減メカニズムを定量的に明らかにすること、さらにこれらを総合的に評価することで、重金属等を溶出する掘

削土に対する人工資材の新しい寿命評価方法の提案を目的とした。

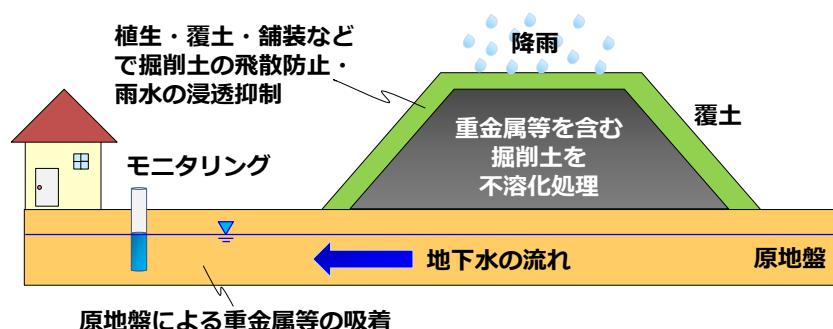


Fig. 1 Conceptual schematic of immobilization system

2. 人工資材の溶解度評価

本章では、Mg 系資材、Ca 系資材に対して、周辺地下水の pH 変化を想定し、pH と資材溶解量との関係を、バッチ式の pH 調整溶出試験と PHREEQC を用いた再現計算で評価した。

自然由来の重金属等を溶出する掘削土に対して施工実績のある商用資材として、MgO を主成分とする Mg 系商用資材(以下 M-MgO と表記)、CaCO₃ を主成分とし、MgO を約 20%含有する Ca 系商用資材(以下 M-Dol と表記)を対象とした。また純粋な資材を構成する主鉱物の溶解度との比較を行うため、特級試薬も併せて用いることとした。Mg 系商用資材を模擬するために、MgO 特級試薬(以下 MgO と表記)を、Ca 系商用資材を模擬するため、商用資材と同量の混合率で調整した模擬ドロマイト試薬(以下 CaCO₃+MgO と表記)を、CaCO₃ 特級試薬単体を、商用資材との比較対象とし、合計 5 資材について試験を行った。XRD(粉末 X 線回折)による半定量分析によると、MgO 試薬は、ペリクレーズ(periclase)、CaCO₃ 試薬は方解石(calcite)のピークのみ確認された。M-MgO では periclase 主体であるが、微量の calcite が確認された。M-Dol は calcite のピークが主体で、periclase のピークが少量程度認められた。

pH 調整溶出試験は、特定 pH での資材主成分の溶解度を評価するために行った、人工資材と HCl 酸性溶液、NaOH アルカリ溶液が、固液比 0.5:200 となるように混合して、反応させた。反応後の溶液に対して、pH、電気伝導度(EC)、酸化還元電位(ORP)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過したのち、Ca、Mg の定量分析を行った。また、地化学計算コード PHREEQC(ver.3)を用いて、平衡論的に pH 調整溶出試験の再現解析を行った。データベースに格納されている鉱物の中で、今回の実験系にフィッティングする鉱物の選定を行った。pH に影響を及ぼす因子として、大気中の CO₂ 分圧 (10^{-3.5} atm)と平衡とすることで、CO₂ の溶解・気散による pH 変化も考慮した。

Mg 系資材と Ca 系資材中の MgO に対する pH 変化にともなう Mg 濃度の実験結果(プロット)と PHREEQC による解析結果(実線もしくは破線)を Fig.2 に示す。MgO の鉱物名は periclase であるが、この鉱物のままで入力を行うと、Mg 濃度は pH12 程度まで一定となり、その後濃度が急激に減少する傾向で、実験値と異なる傾向を示した。これは、MgO を水に溶解するとただちに水和し、Mg(OH)₂

を形成するためと考えられ、brucite や $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{active})$ の溶解度の方が溶液中の Mg 濃度の再現度が高いことがわかった。また共存物質として、calcite が大部分を占める Ca 系資材中の MgO に関してもほぼ同様の挙動を示した。

Ca 系資材中の CaCO_3 に対する pH 変化にともなう Ca 濃度の実験結果(プロット)と PHREEQC による解析結果(実線もしくは破線)を Fig. 3 に示す。 $\text{CaCO}_3(\text{calcite})$ 単一系では、実験値と解析値にはよい一致が認められた。 MgO と CaCO_3 の 2 成分系では、 CaCO_3 含有量の違いによる濃度差があるものの、pH2~8 の範囲で 800 mg/L 前後の一定濃度となった。これは単成分系と同様の傾向である。しかし、pH9~10 の範囲で、解析よりも実験での Ca 濃度が高くなる傾向を示した。この結果は、 MgO と CaCO_3 の溶解度積だけでは Ca の沈殿現象を説明できないことを示唆する。 CaCO_3+MgO では、calcite の溶解度曲線に概ね近似するが、M-Dol では pH9~10 の Ca 濃度が CaCO_3+MgO と比較して高い値を示した。そこで、calcite と $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{active})$ の組み合わせの他に、dolomite の物質量を calcite などに対して 10^{-3} 程度十分に低い値として設定した場合に(Fig.3 では、Calcite+ $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{active})$ +Dolomite)が該当)、pH9.5 付近で段階的に Ca 濃度が低下する現象が解析で認められた。これは、calcite と brucite の組み合わせに dolomite を少量添加することで、pH8~10 での溶解度制限固相として dolomite が機能するためであると考えられた。

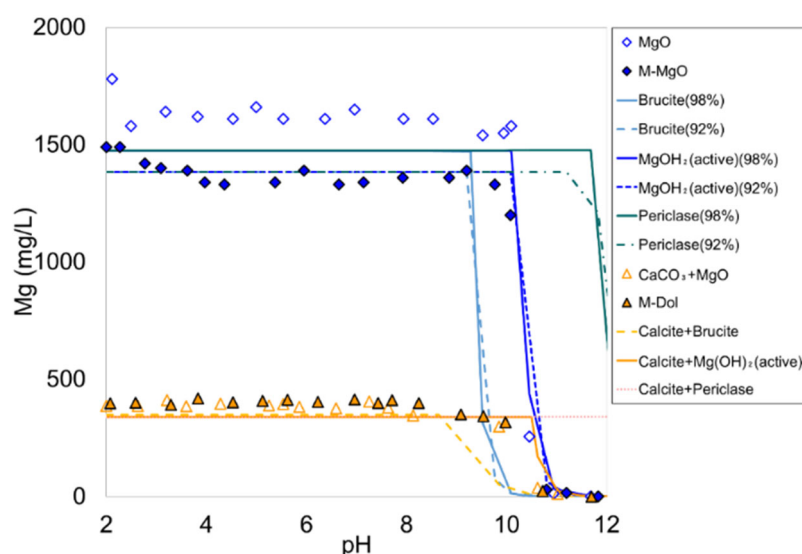


Fig. 2 Mg concentration changes of immobilizers by changing pH and calculated results

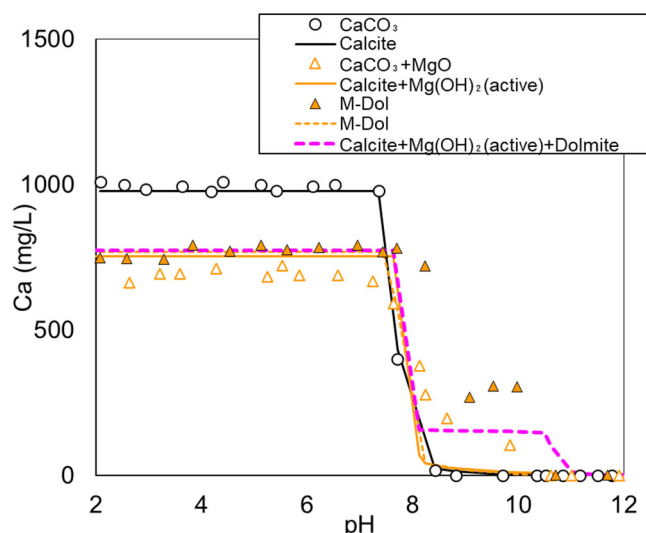


Fig. 3 Ca concentration changes of calcium-bearing immobilizers by changing pH and calculated results

3. 資材の As 収着効果と溶解度制限固相の短期的な評価

本章では、前章で pH による溶解度変化の検討を行った資材と、溶出液 pH の異なる掘削土とを混合した場合に、人工資材の主成分濃度がどのように変化するかを検討した。また重金属等(砒素:As)の固相への収着効果とその存在形態、加えて各種試験(PHREEQC による飽和指数(*SI*)による解析、逐次抽出試験やフーリエ変換赤外分光分析(FIR), 走査型顕微鏡(SEM)による観察や元素マッピング)を総括して、溶解度制限固相の推定を試みた。

掘削土は、北海道のトンネル現場から採取された溶出液の pH や As 含有量が異なる 3 試料(K, O, F)を試験に供した。K 試料と O 試料は、白亜紀の中部蝦夷層群に属する暗灰色塊状泥岩層である。F 試料は、新第三紀中新世パンノ沢層と国富層からなり、流紋岩質のマグマ活動に伴い、一部粘土化変質作用を強く被っている。F 試料は、変質作用により、As の全含有量が他 2 試料に比較して高濃度である。土壌溶出量試験の結果、すべての掘削土において、As の土壌溶出量基準である 0.01 mg/L を超過していた。溶出液の pH は、K 試料で 10.2, O 試料で 9.48 であり、弱アルカリ性~アルカリ性を示す。F 試料では、pH 6.83 で中性を示す。

各掘削土試料に対しての逐次抽出試験結果と試料中の pyrite の EPMA による SEM 観察結果を Fig. 4 に示す。K 試料と O 試料では、吸着態・イオン交換態の割合が最も高く、次いで難溶性鉱物態・残渣の割合が高かった。F 試料では、全体の 60%弱が有機物態・硫化物態を示し、次いで難溶性鉱物態・残渣分の割合が高かった。As の全含有量に対する、土壌溶出量試験での As の溶出割合は、吸着態・イオン交換態の割合が高い K 試料や O 試料で、相対的に高くなり、F 試料では低くなった。SEM 観察の結果、K 試料と O 試料中の pyrite は、多数のマイクロクリスタルが集合した framboidal pyrite 形状を示した。この pyrite は反応性に富むため、岩盤中の続成作用あるいはトンネル掘削後に酸化溶解し、その過程で溶出した砒素が二次鉱物化した水酸化鉄等に吸着態・イオン交換態として収着したと考えられる。F 試料中の pyrite は、立方体状もしくは五角十二面体状を示し、pyrite の結晶性が良いため、pyrite の酸化溶解速度は framboidal pyrite に比較して遅い。土壌溶出量試験のような一定時間で

反応する場合、pyrite の酸化溶解が起きる領域は、限定的で反応速度も遅かったため、As の全含有量は多いが、溶出量はさほど高くなかったと示唆される。

溶出液の pH が異なる 3 種類の掘削土の不溶化バッチ試験の結果より、資材添加量の増加にともない、pH が上昇した場合に As 濃度低減効果が高いことがわかった。Fig. 5 に溶出液の pH と As の液相からの除去率(%)を示す。Fig. 5 中では、マイナスの除去率を示す実験値もあるが、これは資材添加によって、As の溶出濃度が上昇することを意味する。掘削土のみの溶出液 pH から資材添加後にも pH が有意に上昇しなかった CaCO_3 のみ As の除去率が十分ではなかった。今回使用した資材は、 MgO 、 CaCO_3 の単体もしくはこれらの 2 成分系となる。資材の溶解反応は以下のように考えられる。

液相中での資材の溶解・沈殿について考察すると、 CaCO_3 は通常は水への溶解度は小さく、わずかに溶解することにより CO_3^{2-} が解離する。解離した CO_3^{2-} が加水分解することにより、 HCO_3^- が生じる。 MgO は、水に溶解し、 Mg(OH)_2 (鉱物名: brucite) を形成する。 MgO は、その水和にともない、 OH^- を供給するため、液相の pH は上昇し、過飽和になった Mg^{2+} と OH^- が Mg(OH)_2 として沈殿する。その沈殿生成に伴う As の共沈もしくは形成された Mg(OH)_2 表面への収着の複合的な作用により、濃度低減効果が発現し、As 濃度が低下する。 CaCO_3 は、単体として使用する場合、F に代表されるように、その溶出液の pH が CO_2 共存下の CaCO_3 平衡 pH8.3 より低い場合、 CaCO_3 を添加することで pH が上昇する。 CaCO_3 が沈殿する際に共沈すること、 Ca^{2+} と As がヒ酸カルシウムを形成することで、ある一定の濃度低減効果を示す。

次に、不溶化バッチ試験の溶液組成から計算される SI (飽和指数) と資材の EPMA による SEM 観察および元素マッピングから、溶液中の主成分濃度を制限する溶解度制限固相ならびに As 収着に関する固相を推察した。一例として、F 試料に MgO 試薬を添加した場合の SI 変化(i) と MgO 粒子の SEM 観察結果(ii) を Fig. 6 に示す。添加率 0% は、溶出試験での値を示す。 MgO 試薬を添加すると、brucite の飽和指数が正となり、沈殿形成が示唆された。元素マッピング結果(Fig. 6(ii)) から、空隙の多い MgO を核として、外殻に向かって Mg のピーク強度が相対的に低い表面層を形成している様子がわかる。この外殻周辺に存在する相対的に Mg 強度が低い部分が水和した Mg(OH)_2 (brucite) であることが示唆された。したがって、 MgO を主成分とした時の Mg 濃度の溶解度制限固相と As 収着鉱物は brucite と推察された。F 試料に $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$ 試薬を添加した場合の SI 変化(i) と CaCO_3 粒子の SEM 観察結果(ii) を Fig. 7 に示す。 $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$ を添加すると、brucite の SI 値に対して、dolomite の SI 値が高いかつ過飽和であることがわかる。これは、brucite の沈殿形成よりも dolomite の沈殿形成が起こりやすいことを示唆する。元素マッピングの結果(Fig. 7(ii)) から、calcite の粒子中に微量ではあるが Mg のピークが認められ、見かけ上の dolomite 様鉱物が Ca 濃度の溶解度制限固相と As 収着鉱物として機能している可能性が示唆された。

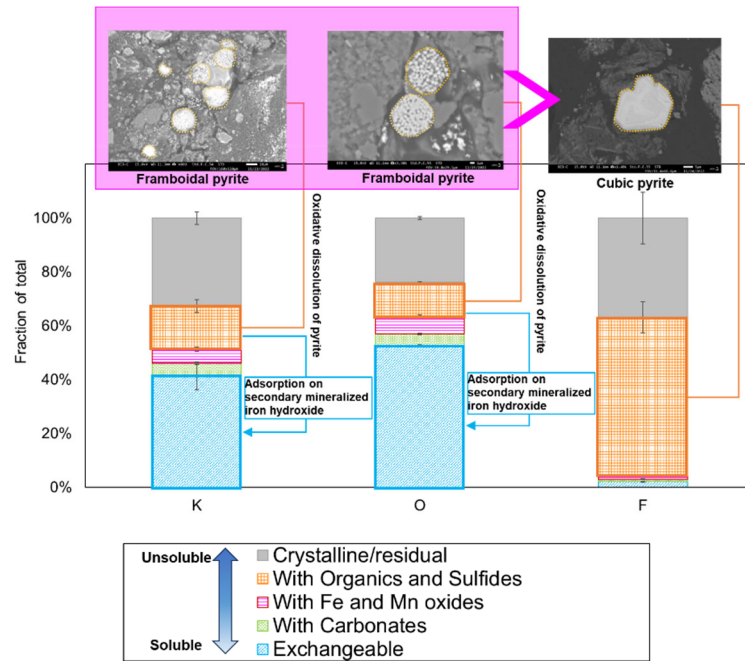


Fig.4 Solid-phase partitioning of As in the rocks and shape of pyrite in each sample by SEM observation

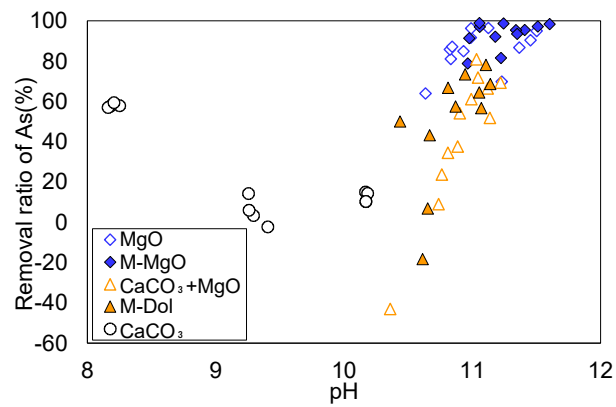


Fig. 5 Relationship between As removal ratio and pH

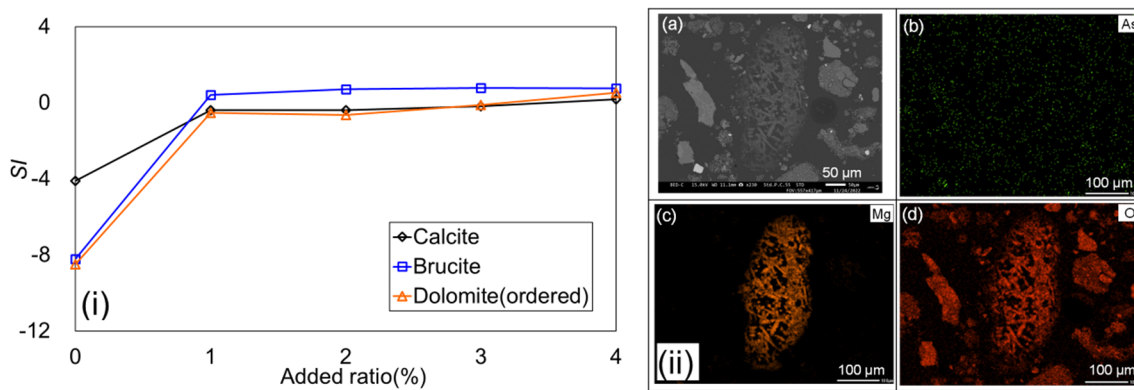


Fig. 6 SI changes (i) and MgO particle transformation when MgO is added to F sample (ii)

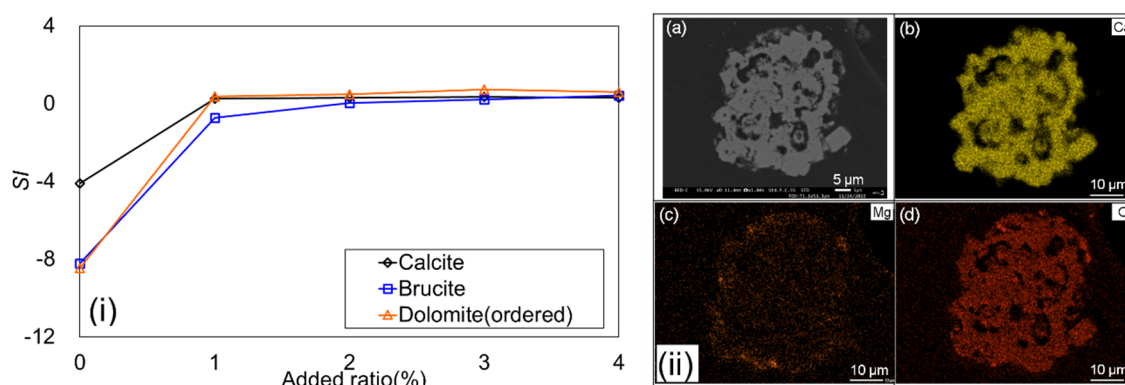


Fig. 7 SI changes (i) and CaCO₃ particle transformation when CaCO₃+MgO is added to F sample (ii)

4. 資材の長期的な As 収着効果と溶解度制限固相の変遷に関する評価

本章では、シリアルバッチ試験による長期的な試験によって、掘削土試料からの As の長期的な溶出特性の把握と不溶化した資材がどのように二次鉱物化するか、As の固相への保持性をどの程度有するかを液固比の観点から評価した。

シリアルバッチ試験は、前章で行った不溶化バッチ試験と同様の条件の下、資材添加率を 4%に固定して、液固比 400 になるまで実施した。対象の試料は、O 試料と F 試料の 2 種類である。この 2 種類の掘削土は、As の全含有量や含有する pyrite の粒子形状と大きさが異なる。As の長期的な溶出は、自形の立方体状 pyrite を含む F 試料の掘削土で、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有機物態・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。どちらの掘削土に対しても、人工資材によって As 溶出は継続的に抑制された。

資材の長期的な As 収着効果を評価するために As 濃度低減率として次式(1)で規格化した。

$$\text{As 濃度低減率} = \{(\text{抽出回数 } N \text{ 回目の掘削土単体の As 溶出濃度}) - (\text{資材添加後の抽出回数 } N \text{ 回目の As 溶出濃度})\} / \text{抽出回数 } N \text{ 回目の掘削土単体の As 溶出濃度} \cdots (1)$$

代表例として F 試料に対して、MgO 試薬、CaCO₃ 試薬を添加した場合の brucite と dolomite(ordered) の SI 変化と As 濃度低減率を Fig. 8 に示す。F 試料では、掘削土単体の場合、最大 As 濃度は 0.089 mg/L 程度で O 試料の最大 As 濃度 0.15 mg/L よりも低濃度であるが、長期的に As が溶出し続けた。したがって、As の長期的な収着効果が求められる。F 試料では、MgO を除いて、累積液固比 100 程度までは brucite の SI 変化と As 低減率が連動しているが、それ以降は、dolomite(ordered)の SI 変化に As 低減率が依存していることがわかる。これは累積液固比が高くなると、反応が進行し、pH が低下することで、溶液の支配するイオン種の中で OH⁻濃度が相対的に低くなり、brucite の SI も低くなる。その後溶液は、CO₃²⁻の濃度が高くなるため、pH も炭酸緩衝領域に入るため、dolomite の SI が高くなると考えられる。そのため、As の収着効果も当初は brucite が反応系で主体的だったものが、酸化にともない dolomite 等の炭酸塩鉱物の収着現象に移行していくと考えられる。

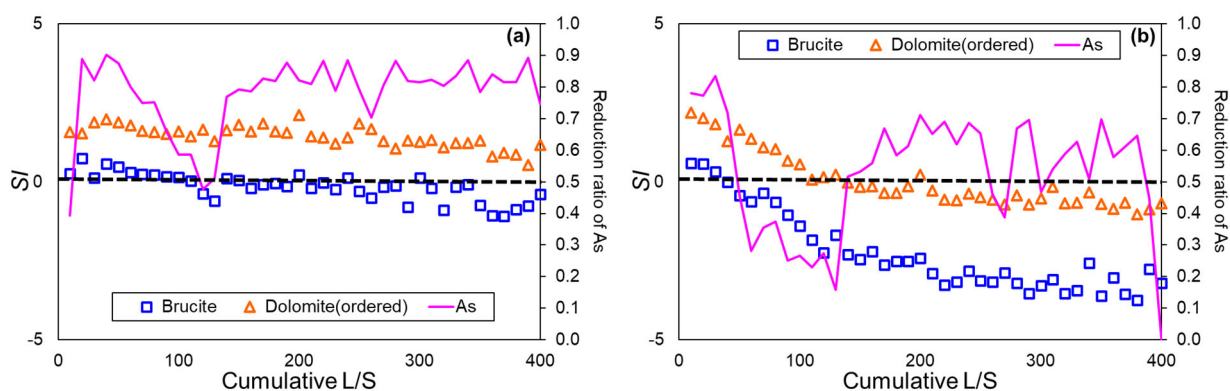


Fig. 8 Relationship between *SI* change and As reduction ratio of brucite and dolomite using F sample mixed with MgO (a) and CaCO₃+MgO (b)

5. 人工資材の寿命試算方法の提案

前章までの短期的、長期的な評価を考慮し、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評価した。資材の As 収着性能は、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 が収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。各 pH の Mg 系資材(M-MgO, MgO 試薬)、Ca/Mg 系資材(M-Dol, CaCO₃+MgO 試薬)、Ca 系資材(CaCO₃ 試薬)の溶解度制限固相の変化を Table 1 のように設定した。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 上で資材鉱物と環境水の反応割合を変更するだけで、主成分の溶解反応を簡易的に試算することが可能となった。

Table 1 Mineral phases limiting the solubility of major components for each pH

pH	8.0	8.5	8.5	9.0	9.5	9.5	10.0	10.3	10.3	10.5	11.0	11.5	12.0
Mg系資材 溶解度制限固相	Dolomite		Magnesite			Brucite			Mg(OH) ₂ (active)				
Ca/Mg系資材 溶解度制限固相	Dolomite												
Ca系資材 溶解度制限固相	Calcite												

6. 結論

Ca 系, Mg 系資材を構成する鉱物相の溶解度を PHREEQC によって計算することで, pH 変化に対する鉱物相の変質を考慮した主成分枯渇年数を予測できることがわかった。これによって, 不溶化等の対策の対象とする掘削土の溶出液の pH と主成分イオン組成などがわかっていれば, 事前に資材と掘削土の相性などを精査することができる。Mg 系資材の場合は *brucite*, Ca 系資材の場合は *dolomite* や *calcite* 等の鉱物の *SI* が十分に過飽和になっている場合に要求された As の収着効果が発揮される。また, *SI* 変化による As 収着効果のある鉱物の安定性を設計思想に組み込むことが可能となる。本研究の応用先として, 休廃止鉱山における鉱さい堆積場のずり等が挙げられる。堆積場跡地から浸出する地下水等の対策として, 酸性化を抑えるために散布される資材の設計にも有効であると考えられる。資材として, 消石灰(水酸化カルシウム, $\text{Ca}(\text{OH})_2$)や石灰(炭酸カルシウム, CaCO_3)の添加量を決定する際にも, PHREEQC に入力する鉱物名を変更することで対応することが可能である。PHREEQC を用いて入力する際のイメージ図を Fig. 9 に示す。

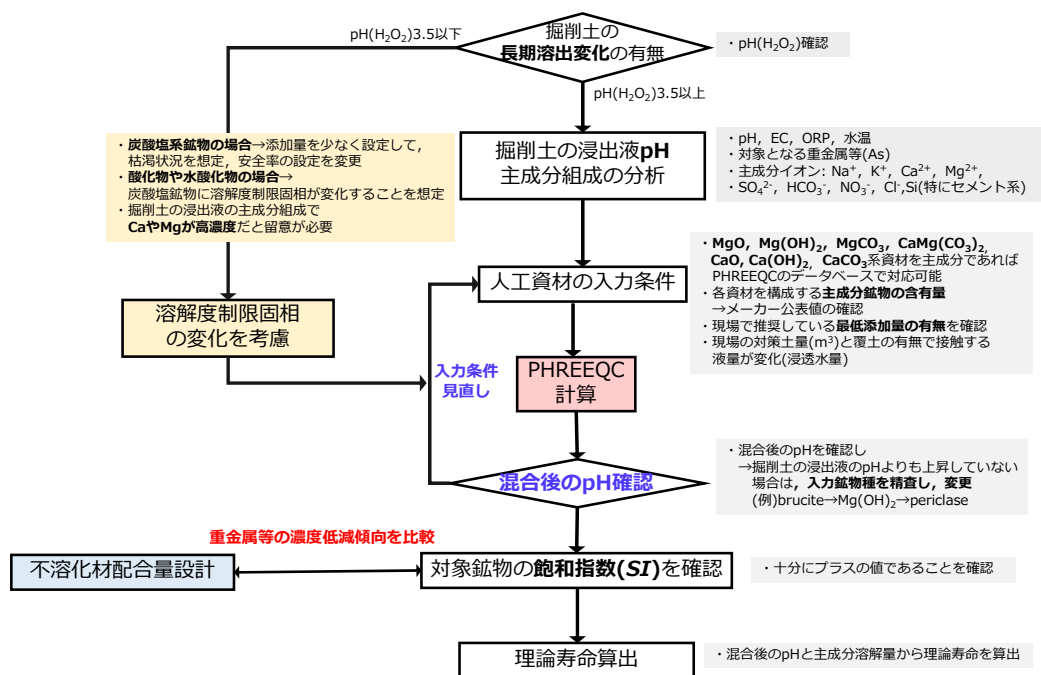


Fig. 9 The proposed method for determining the amount of immobilizer to be added based on the results of this research