

7.3 環境安全性に配慮した建設発生土の有効利用技術に関する研究②

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 23～平 27

担当チーム：防災地質チーム

研究担当者：倉橋稔幸、田本修一、山崎秀策

【要旨】

本報告では、地球化学コードにより酸性水を発生させる岩石の溶出試験結果を用いた反応水の pH 変化傾向のモデル化を実施した。また、実験現場のトレーサー成分による二次元移流分散解析を実施し、観測値と解析結果を比較検証した。さらに、塊状蛇紋岩とヒ素を含む泥岩ずりを混合した屋外カラム試験により塊状蛇紋岩のヒ素吸着効果について検証した。これらの結果、180 日間の長期溶出試験における pH 変化を黄鉄鉱＋方解石による反応モデル解析により再現できた。また、拡散性の高い Na が、ヒ素影響予測のトレーサーとして適用できるものと考えられた。さらに、塊状蛇紋岩の混合による自然由来ヒ素の汚染対策方法の有効性を明らかにした。

キーワード：建設発生土、重金属、酸性水、蛇紋岩、カラム試験

1. はじめに

自然由来重金属等含有岩石・土壌や人為汚染土壌、廃棄物混じり土（以下、「要対策土」）に遭遇する事例が顕在化している。平成 22 年 4 月に土壤汚染対策法の一部を改正した法律が施行され、自然由来の重金属類を含有した土も規制の対象となり、対策することが必要となった。これらを背景として、自然・人為の由来を問わず要対策土への厳格な対応が求められており、工事区域内における要対策土の有効利用に対するニーズは大きい。

一方、国土交通省は土壤汚染対策法の一部を改正する法律の施行前の平成 22 年 4 月「建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル(暫定版)」¹⁾を公開した。マニュアルでは、汚染への新たな対応の枠組みとして、人の健康および環境への負の影響がどの程度解消されるのかを定量化するサイト概念モデルに基づくリスク評価による設計手法が示された。この手法を導入することにより、対策の効果をリスクの低減という観点で評価できるため、対策の妥当性を明らかにできるとともに、最も効率的な対策の方法を選択することが可能になった。

しかし、土木工事に伴い発生する自然由来重金属類を含む掘削ずりは大量に発生するため、その処理対策には、より高い安全性を担保しつつ経済的な手法が求められている。処理対策工法の一つである吸着層工法は、遮水シートによる封じ込め措置と比較して経済的である。そして、市販の吸着材を用いるよりも吸着性能を有する天然

の発生土や購入土を利用することで、より経済的な処理対策を行える可能性がある。

したがって、本研究では環境安全性を確保しながら建設発生土の有効利用を進めていく技術の提案を通じて、低環境負荷を実現するため、自然由来重金属等含有岩石の長期的なハザード評価技術の提案、建設発生土の高精度なリスク評価技術の提案および、新たな対策技術の評価・施工管理技術の提案を目標としている。

そこで、平成 26 年度は、まず自然由来重金属等含有岩石の長期的な酸性水発生の予測判定において、精度向上を目的とし、岩石－水反応における pH 変化を地球化学コードによりモデル化した。次に、実験現場において SO₄、Na 成分を対象に二次元移流分散解析を実施し、観測値と解析結果の比較により、汚染物質の影響予測におけるトレーサーとしての適用性を検証した。さらに、ヒ素 (As) との高い吸着性を有するブルーサイトを含む塊状蛇紋岩とヒ素を含む泥岩ずりを混合した屋外カラム試験を実施し、吸着工法における塊状蛇紋岩を活用した際の As 吸着効果について検証した。

2. 試験方法

2.1 長期的なハザード評価としての酸性水発生予測判定の精度向上に関する検討

2.1.1 試料、溶出試験方法、分析方法

多様な岩石種における酸性化可能性解析を目的として、北海道各地から酸性水を生じる変質火山岩試料 4 種と比

較用の弱変質の火山岩試料1種を採取した。試料の採取地、岩種、溶出試験結果を表-1に示す。採取試料は蒸留水10Lとの固液比1:10として、180日間のタンクリーチング試験を行い、1、7、28、56、100、180、(200)日に溶液を採取し各種測定を行っている。試験結果からpH、電気伝導度、酸化還元電位、各種イオン濃度の測定結果を用いて、地球化学コードによる元素溶出速度の推定によるpH変化の再現、および鉱物飽和度の計算による酸性化可能性の推定を試みた。硫酸イオン濃度などに認められる時間変化は、180日間の試験期間において溶出量が徐々に減少し、各試験結果ともに200日程度で平衡状態に達する結果が得られている²⁾(表-1、図-1)。したがって、岩石-水反応における中～長期的な酸性化可能性を検証するに当たり、180日間の溶出試験結果は適当であると考えられる。

また、変質火山岩類を用いた180日タンクリーチング試験のpH・イオン濃度変化において、酸性水の発生は岩石中に含まれる硫化鉱物や硫酸塩鉱物などの分解により生じる硫酸イオン濃度が支配的要因として反応水のpHを低下していることが読み取れる(表-1、図-1)。

表-1 180日間タンクリーチング試験の結果と
地球化学コードによる鉱物飽和度の計算結果一覧

試料名及び岩石種	日数	pH	SiO ₂ mg/l	Fe ²⁺ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	鉱物飽和度: log(Q/K)			
						石膏	方解石	菱鉄鉱	鉄明礬石
岩尾(Iwao)	1	3.7	0.2	4.63	32.5	-4.6	-9.9	-6.7	-3.9
安山岩質	7	3.2	8.3	11.1	76.1	-4.1	-10.8	-7.8	0.7
凝灰角礫岩	28	3.1	19.5	9.68	123	-3.7	-10.7	-9.6	1.0
	56	2.8	43.0	17.3	180	-3.4	-11.1	-9.8	0.6
	100	2.7	62.7	20.4	200	-3.4	-11.1	-9.2	0.4
	180	2.7	112.5	16.6	230	-3.2	-11.0	-9.8	0.3
	200	2.7	112.5	16.6	230	-3.2	-11.0	-9.8	0.3
室蘭(Muro)	1	3.9	0.2	4.68	35.5	-4.9	-9.6	-6.0	-6.2
安山岩溶岩	7	3.3	6.2	18.8	119	-4.1	-10.5	-6.7	-2.0
	28	3.2	17.5	37.9	240	-3.6	-10.4	-6.8	1.3
	56	2.9	38.9	44.5	358	-3.3	-10.8	-7.5	1.3
	100	2.7	65.3	44.9	409	-3.3	-11.2	-8.4	1.3
	180	2.7	112.1	35.4	457	-3.2	-11.2	-9.0	1.5
	200	2.7	112.1	35.4	457	-3.2	-11.2	-9.0	1.5
豊浦(Toyo)	1	4.9	0.2	0.02	5.2	-4.7	-6.6	-6.4	-8.9
凝灰角礫岩	7	4.5	4.9	0.03	15	-3.7	-6.9	-8.0	-5.3
	28	4.3	13.3	0.03	32.4	-3.1	-7.0	-8.9	-4.4
	56	3.8	20.1	0.03	46.9	-2.8	-7.8	-9.3	-4.6
	100	3.7	27.0	0.04	63.9	-2.6	-7.9	-9.6	-4.0
	180	3.4	49.2	0.09	112	-2.2	-8.3	-10.6	-3.3
雲石(Kumo)	1	5.3	0.2	0.21	6.6	-4.8	-6.0	-4.8	-4.8
安山岩溶岩	7	5.1	1.1	2.37	36.1	-3.4	-5.8	-4.1	-0.5
	28	5.1	1.3	4.54	62.3	-3.0	-5.5	-3.7	-2.8
	56	4.8	2.1	7.89	89.2	-2.7	-6.0	-4.0	-8.7
	100	5.0	3.0	9.56	101	-2.7	-5.6	-3.6	-2.2
	180	6.0	2.6	0.01	102	-2.6	-3.7	-6.0	-5.4
下白滝(Shim)	1	8.4	5.8	0.01	16.1	-3.6	-1.0	NA	NA
角閃石安山岩	7	7.2	7.5	0.01	46	-2.9	-2.1	NA	NA
	28	7.1	10.7	0.01	74	-2.4	-1.8	NA	NA
	56	7.6	13.5	0.01	82.9	-2.3	-1.3	NA	NA
	100	7.1	16.7	0.01	96.6	-2.2	-1.7	NA	NA
	200	7.9	20.1	0.01	121	-1.9	-0.6	NA	NA

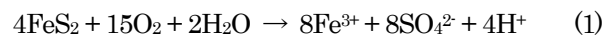
2.1.2 地球化学コードによる解析方法

近年、盛土環境における建設発生土と浸透水との反応を解析には、地球化学コードによる岩石-水反応のモデル解析が用いられるようになってきた³⁾。そこで本研究

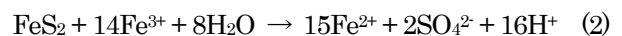
では、岩石-水反応のモデル計算を行うための地球化学コードを内包したソフトウェア環境であるGeochemist's Workbench version 8.0 (以下、GWB) のReact (version 8.0.10)ソフトウェアを用いて、酸性化試料4種の180日タンクリーチング試験結果の解析を試みた。

通常、酸性水を発生させる岩石は、硫化鉱物の一種である黄鉄鉱の酸化分解が主要因であると考えられている^{2), 3)}。また、反応溶液のpHは、共存鉱物による水素イオンの緩衝効果により決定され、一般に長石や粘土鉱物などの珪酸塩鉱物に比べて水溶液への溶解速度が高い炭酸塩鉱物によるpH緩衝効果が支配的であり、代表的な鉱物は方解石である。したがって、地表部における岩石-水反応における酸性水の発生一経過プロセスを考察するにあたり、反応水のpH変化に支配的に関与すると考えられる黄鉄鉱と方解石を用いた試験結果のモデル化を試みた。

溶出試験結果の地球化学コードを使用した岩石-水反応のモデル化においては、鉱物の溶解速度およびその反応比表面積を仮定する必要がある。鉱物の溶出速度については、試験値を参照した。黄鉄鉱の溶出速度は溶存酸素存在下において、



(1)式で示される反応により、硫酸イオンの生成とpHの低下をもたらす。さらに生成されたFe³⁺が黄鉄鉱と反応することで、



(2)式で示されるように、酸素を消費せずに反応が進行する。通常、3価鉄による反応速度は溶存酸素による反応に比べて遅い。上記(1)、(2)式によって支配される黄鉄鉱の分解反応は、溶液の溶存酸素濃度および水素イオン濃度により反応速度則 r (mol・m²・s⁻¹)を求める下記の近似式(3)が提案されており⁴⁾、これをGWBに入力した。

$$r = 10^{-8.19} \times (\text{O}_2)^{0.5} / (\text{H}^+)^{0.11} \quad (3)$$

ここで、O₂およびH⁺は、ともにモル濃度である。大気平衡にあるpH2~10の溶出試験液における黄鉄鉱の溶解速度は(3)式から1.74e-14~1.32e-13 mol・m²・s⁻¹となる。

一方で、pH緩衝鉱物としてモデル計算に使用した方解石の反応速度は、速度定数を1.12e-15 mol・m²・s⁻¹と仮

定し、GWB内蔵の溶解速度則による反応速度を求めた。

上記の速度定数に加えて、鉱物-水反応における各鉱物の反応比表面積と含有量をパラメータとして入力することで、GWB上で溶出反応の時間変化を計算することができる。建設発生土における酸性化可能性検証の趣旨として、盛り土表層付近での掘削土と降雨との反応を仮定し、試験中の反応水の溶存酸素量および炭酸イオン濃度を常に大気平衡として設定した。また、反応溶液の初期値としてpHを5.5に、硫酸イオン、カルシウムイオン、鉄イオンの各濃度を 10^{-6} mg/Lとした。

岩石-水反応モデルにおいて溶出イオン濃度を計算するためには、反応鉱物の比表面積と含有量の積である反応総質量を求める必要がある。しかしながら、岩石中の各鉱物粒子の反応比表面積を計測することは極めて困難である。また溶出試験に用いた岩石試料は2mm以下に粉砕されているが、黄鉄鉱は0.1 mm以下の微少な結晶として含まれており、岩片での表面反応が支配的となる溶出試験結果の解析に、全岩鉱物含有量をそのまま使用することはできず、岩片表面付近での溶出反応に関与する黄鉄鉱の総含有量を計測および見積もることは難しい。したがって、各種イオン濃度の時間変化に対してそのイオン種の溶出源となった鉱物の比表面積と反応重量を任意に変化させ、溶出試験結果とのフィッティングにより溶解量と比表面積の推定を行った。

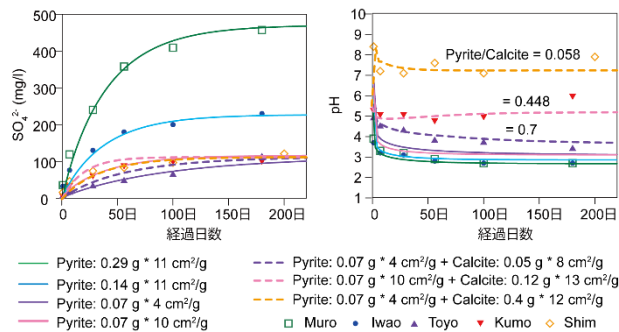


図-1 180日間タンクリーチング試験（プロット）とモデル計算（実線・破線）における硫酸イオン濃度とpHの経時変化

2.2 汚染物質の影響予測評価手法の検証に用いるトレーサの適用性に関する検討

2.2.1 解析方法

モデル現場の要素分割および材質区分図を図-2に示す。また、サイト概念モデルを構築するにあたりモデル化に用いた入力パラメータ及び境界条件を表-2に示す。

表-2 入力パラメータおよび境界条件

水理パラメータ					
地質区分		記号	有効間隙率 (%) ⁴⁾	比貯留係数 (1/m) ⁴⁾	透水係数 (m/s)
沖積層	礫混じり砂	As1	15	1×10 ⁻⁴	3.3×10 ⁻⁶
	礫混じりシルト・シルト	Ac2			8.1×10 ⁻⁷
	砂礫	Ag1			3.1×10 ⁻⁵
洪積層	砂礫	Dg2			3.1×10 ⁻⁵
	礫混じりシルト・シルト	Dc2			3.1×10 ⁻⁶
	礫混じり火山灰質砂	Dgs			5.1×10 ⁻⁷
盛土部	覆土	-			1.0×10 ⁻⁵
	ヒ素含有ずり	-			1.7×10 ⁻⁵
	敷土	-			1.5×10 ⁻⁶
移流分散解析の入力パラメータ					
発生源濃度（固定値）		SO ₄ : 618 mg/L、Na: 891 mg/L			
分散長		$\alpha=0.82(\log_{10}L_p)^{2.446}$			
遅延係数		SO ₄ : 1（吸着層、地盤内） Na: 1（吸着層、地盤内）			
境界条件					
設定位置		設定値			
上流側境界		固定水頭EL185.6m			
地表面		降雨浸透量0.19mm/日（年間降水量の10%）			
モデル下部		地下水面下-10m程度			
下流側境界		固定水頭EL181.7m			

表-3 カラム試験ケース一覧

ケース	試料	層厚 (cm)	充填密度 (g/cm ³)	試験期間 (日)
1	泥岩すり	20	1.442	187
2	泥岩すり蛇紋岩混合層 (重量比=泥8:蛇2)	25	1.326	179
3	泥岩すり蛇紋岩混合層 (重量比=泥9:蛇1)	22.2	1.415	179

屋外カラム試験は、試料を採取した北海道内のトンネル建設現場周辺で実施した。内径 104 mm、高さ 600 mm、厚さ 5 mm の塩化ビニル製のカラムに風乾状態のあらかじめ 2-20 mm の粒径にふるい分けした泥岩および塊状蛇紋岩を、表-3 に示す条件で充填した。カラム上部からの自然降雨により流下した浸出水を、カラム底部に設置した 500 mL のポリ容器で受け回収した。試験期間中に 8~9 回にわたりポリ容器を回収した。回収後、浸出水の

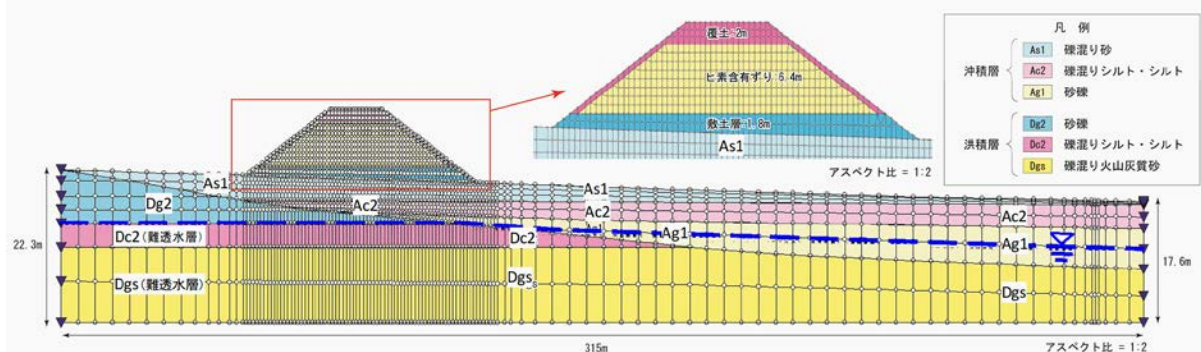


図-2 モデル現場の要素分割および材質区分図

採取重量を測定し、0.45 μm メンブランフィルターを用いて固液分離を行った。ろ液のAsをICP-MS法により分析し、経過日数とAsの吸着量との関係を解析した。

入力パラメータおよび側方境界条件は、周辺地盤で実施した地質調査結果に基づき設定した。境界条件は、アメダスおよびモデル現場周辺で観測している地下水位観測孔から求めた想定地下水位により設定した。有効間隙率および比貯留係数は文献値⁹⁾を用いた。一方、地表部に浸透する降雨の境界条件は、国土交通省北海道開発局で設置されている道路テレメーの観測期間の雨量データと覆土層下部に設置された体積含水率計の観測データより式(4)、(5)で示される米澤⁷⁾による方法で算定した。また、ずり層内部のNaとSO₄の濃度は、別途実施した固液比1:10によるバッチ溶出試験結果の10倍濃度をそれぞれ固定濃度として設定した。分子拡散係数には、文献値⁹⁾を用いたほか、吸着層の遅延係数に1を用いた。これは、トレーサ成分として考慮したため、吸着しないものとして設定した。また、二次元移流分散解析には、Dtransu-2D/EL⁹⁾を用いた。層の遅延係数に1を用いた。

$$S_{i,t} = L \cdot \theta_{i,t} \quad (4)$$

$$Q_{0,t} = \sum_{i=1}^n (S_{i,t+1} - S_{i,t}) \quad (5)$$

ここで、 $S_{i,t}$ は地盤内水分貯留量 (mm)、 L は体積含水率計の埋設深度 (mm)、 $\theta_{i,t}$ は体積含水率 (%)、 $Q_{0,t}$ は地表からの降雨浸透量 (mm) を示す。

2. 3 重金属類の吸着効果に関する検討

2.3.1 試料および試験方法

試験に用いた泥岩および塊状蛇紋岩の試料は、いずれも北海道内のトンネル建設現場で採取されたものである。塊状蛇紋岩には粉末X線回折分析結果からヒ素の吸着に寄与するブルーサイトが含まれていることがわかっている (表-4)。屋外カラム試験を行い、カラム試験前後における粒度およびAsの溶出の違いについて検討した。

表-4 粉末X線回折分析結果

試料	石英	斜長石	方解石	シデライト	雲母類	緑泥石	スメクタイト	炭合層鉱物	カオリナイト	アンチゴライト	ブルーサイト	磁鉄鉱
塊状蛇紋岩						◎				◎	○	+
泥岩	◎	△	△	+	-		-	-	+			

※凡例 ◎:極多量 ○:多量 △:中量 +:少量 -:微量

3. 解析結果

3.1 長期的なハザード評価としての酸性水発生予測判定

の精度向上に関する検討結果

3.1.1 地球化学モデルによる溶出試験結果の再現

各試験水の硫酸イオン濃度の時間変化を上記の黄鉄鉱の溶出速度を用いてモデル化した結果、溶液1 L中の岩石試料100 gにおいて、180日間での黄鉄鉱の総反応面積は0.28-3.19 cm²、反応に関与した含有量は0.07-0.29 g (0.07-0.29 wt%)と見積もられる (図-1)。フィッティングにより得られた黄鉄鉱の反応比表面積は4-11 cm²/gとなり、既存文献での溶出実験に用いられた400 μm以下に粉碎された黄鉄鉱粉末のBET比表面積測定値200~4000 cm²/g^{10), 11)}に対して非常に小さい値となった。これは、非変質の鉱物単種を粉末化し行う実験系と天然環境および岩石試料を用いた実験の差として考えられ、溶出試験が試料岩片の表面部付近のみで反応が生じていることで説明される。また、その他の要因として、岩石中の鉱物は様々な程度で変質しており、鉱物の溶出速度は変質の程度に依存すること¹²⁾、また、溶出反応の進行に伴い2次鉱物相の沈着などの影響で徐々に反応比表面積が小さくなることなどが影響すると考えられるが、現状のモデル結果からその影響を見積もることは難しい。

硫酸イオン濃度のフィッティングにより推定された黄鉄鉱の溶解モデルを元に計算した反応溶液のpHを図-1中に実線として示す。黄鉄鉱の分解によるモデル曲線は、室蘭および岩尾の変質火山岩の試験結果における低pH酸性水の経時変化とよく一致し、長期的にpHが3を下回る強酸性水を発生させる岩石に関しては、単純な黄鉄鉱の分解モデルによりpHの経時変化が説明される。

一方、30日経過時においてpHが4以上、硫酸イオン濃度が100 mg/Lを超えない変質火山岩2試料 (豊浦、雲石) と非変質火山岩試料 (下白滝) のpH変化は、モデル曲線が実測値に対して低いpHを示した。硫酸イオン濃度のみの解析では、pH3.5以下の酸性水を生じさせる岩石であると評価される。そこで、低硫酸イオン濃度を示す試験結果3種におけるpHの変化傾向を再現するため、黄鉄鉱反応重量0.07 gのモデル2種に、任意の割合 (0.05-0.4 g、比表面積8-13 cm²/g) で方解石を加えた黄鉄鉱+方解石モデルの分解反応曲線3モデルを計算した (図-1の破線)。総反応面積の黄鉄鉱/方解石比0.7および0.448のモデルでは、豊浦および雲石のpH経時変化を比較的よく一致する。また、黄鉄鉱/方解石比0.058のモデル結果から、下白滝の非変質角閃石安山岩が示すpH8.4-pH7.1の弱アルカリ性の試験結果を再現できた。

3.1.2 鉱物飽和指数によるpH緩衝能評価

天水と岩石中の黄鉄鉱+方解石の反応で仮定される地

球化学モデル計算により、タンクリーチング試験結果のpH変化を200日程度の期間において再現することができた。これは、試験溶液におけるpH変化の支配要因を解析することで、中～長期的な酸性化可能性の指標を設定できる可能性を示唆している。

そこで、酸性水（硫酸イオン濃度）に対するpH緩衝能（≒酸性化可能性）の評価として、溶出試験結果およびモデル計算結果を元にGWBを用いて、鉱物飽和指数の計算を行った。溶液中の鉱物飽和指数は、鉱物組成に関わるイオン濃度の活動度積 Q を溶液と鉱物との平衡定数 K の比で表され、 Q/K が1を超えると過飽和にあることを意味する。また、方解石を始めとする炭酸塩鉱物の飽和指数を計算するためには、溶液中の炭酸塩イオン濃度が既知である必要があるが、本研究で利用したタンクリーチング試験では測定されていない。そこで、各試験水がカルシウム-硫酸型の地下水に分類されること、天然におけるカルシウム-硫酸性地下水の大部分において炭酸塩イオン濃度が100 mg/L以下を示すこと¹³⁾などから、試験水中の炭酸塩イオン濃度を10 mg/Lと仮定し、鉱物飽和指数の計算を行った。また、GWBにおいて各試験水の炭酸塩イオン濃度を0-100 mg/Lに変化させた場合、計算される方解石や菱鉄鉱など炭酸塩鉱物の飽和指数の変化は Q/K の桁を変えるほどの変化をもたらさないことから、この仮定は妥当であると考えられる。

タンクリーチング試験結果およびモデル計算結果として方解石と菱鉄鉱の飽和指数の経時変化を図-3に示す。タンクリーチング試験および反応モデル曲線から計算された方解石の飽和指数は、pH変化とよい相関が認められ、飽和指数 10^{-7} 付近を境界として長期的に酸性化する岩石と中性～弱アルカリ性に変化・平衡する岩石に区別され、pH緩衝能力の指標となる可能性を示している。しかしながら、岩石中に含まれる炭酸塩鉱物は方解石（ CaCO_3 ）以外に、アラゴナイト（ CaCO_3 ）、ドロマイト（ MgCO_3 ）、菱鉄鉱（ FeCO_3 ）などが含まれる場合もあり、これらの炭酸塩鉱物は方解石に比べて反応速度・pH緩衝能が小さいため、短期的には酸性水を発生させるが長期的にpH緩衝能を発揮し、中性側へ向かう変化を引き起こす可能性が考えられる。したがって、方解石の飽和指数による酸性化可能性評価は、炭酸塩鉱物の内ひとつの鉱物種のpH緩衝能を解析していることに留意する必要がある。

例として、pH4.8-6.0の弱酸性を示す雲石の安山岩溶岩については、pH7.1-8.4の弱アルカリ性を示す下白滝の角閃石安山岩よりも高い菱鉄鉱（ FeCO_3 ）飽和指数を示している（図-3右）。これは、雲石の試料において菱

鉄鉱の溶解反応が存在することを示唆している。また、黄鉄鉱+方解石反応モデルの結果は、菱鉄鉱の飽和指数で評価することができないため、菱鉄鉱を加えた反応モデルを考察する必要があるが、他の炭酸塩鉱物に比べて菱鉄鉱の反応速度論を扱った先行研究例は少なく、妥当なフィッティング解析は現状困難である。

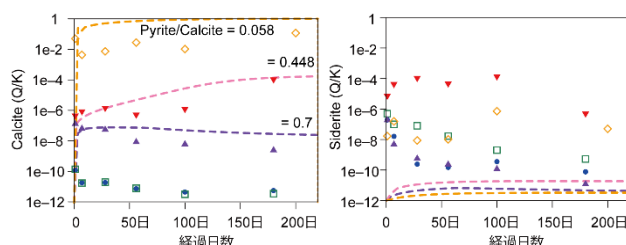


図-3 タンクリーチング試験結果とモデル計算結果における、地球化学コードにより計算された方解石と菱鉄鉱の飽和指数（ Q/K ： Q ：活動度積、 K ：平衡定数）の変化

3.1.3 酸性水発生予測判定に関する考察と今後の課題

180日タンクリーチング試験結果の解析による、硫酸イオン濃度を用いたパラメーターフィッティングにより求められた黄鉄鉱による分解反応曲線のモデル化と、地球化学コードによる鉱物飽和指数の計算結果からは、方解石の飽和指数と試験液のpHがよく相関することが明らかとなり、酸性化可能性の指標として扱える可能性が示された。例として、タンクリーチング1日目時点において、硫酸イオン濃度が30 mg/Lを超え、方解石の鉱物飽和指数（ Q/K ）が 10^{-9} を下回る岩石が、中～長期的にpH3.5以下の強酸性水を発生させることが明らかとなった。

一方、方解石やあられ石などのCa系炭酸塩鉱物以外の菱鉄鉱やドロマイトなどの炭酸塩鉱物がpH緩衝能を発揮する岩石については、全岩および短期溶出試験におけるS/Caの酸性化指標による評価において酸性側に過評価される可能性があることを示唆している。したがって、これらの鉱物が含まれる場合、炭酸塩態炭素含有量の測定によるS/Cなどの指標を用いる必要があるといえる。

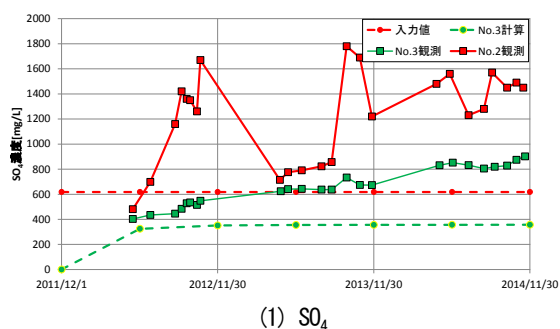
また、天然環境においてpH緩衝能を示す鉱物としては、炭酸塩鉱物に加えて、長石類および粘土鉱物の融解、イオン交換反応などが影響する¹⁴⁾。したがって、今後の課題として、岩石中の炭酸塩鉱物に加えて各種珪酸塩炭酸塩鉱物によるpH緩衝能の評価を行い、黄鉄鉱を主体とする酸性化要因鉱物の含有量、溶出量に対するpH緩衝能の影響を鉱物飽和指数などの解析から酸性化可能性の指標を

設定していくことが必要である。

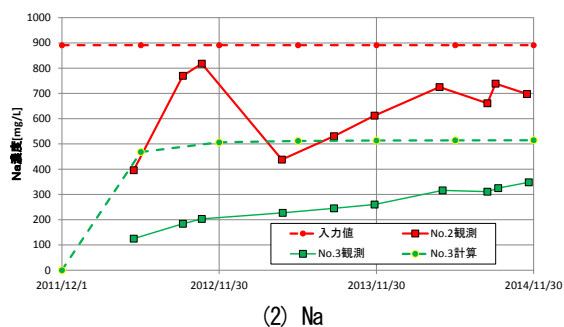
3.2 汚染物質の影響予測評価手法の検証に用いるトレーサーの適用性に関する検討結果

3.2.1 観測値と解析結果

吸着層上部と下部における SO_4 とNaの観測値と解析結果との関係を図-4に示す。なお、同図中の入力値とは、固液比 1:10 によるバッチ溶出試験結果の 10 倍濃度を固定濃度として設定した値である。 SO_4 では吸着層の上部と下部ともに計算値よりも観測値の方が高い値を示した。一方、Naでは、吸着層下部において観測値よりも計算値がやや大きい値となった。これらの結果、 SO_4 はAl（アルミニウム）やCa（カルシウム）などの共存イオンとの反応により難溶性塩として沈殿した¹⁵⁾が、溶出源として豊富にある掘削ずりから供給されるため、 SO_4 の増加にともない難溶性塩で飽和し吸着層から漏出したと考えられる。一方、イオン化傾向の強いNaは、吸着層において交換性陽イオンとして粘土鉱物のハロイサイトに吸着されたが、 SO_4 と同様に掘削ずりからの供給により吸着飽和に達し、吸着層から漏出したと考えられる。



(1) SO_4

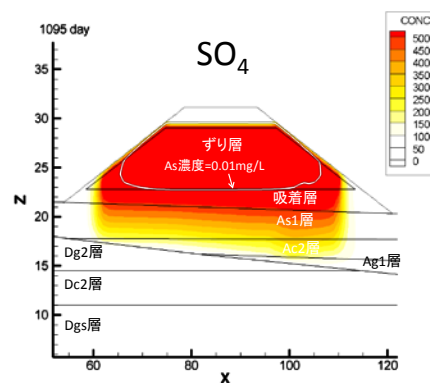


(2) Na

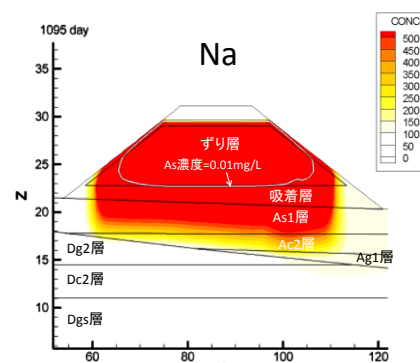
図-4 吸着層上部と下部における SO_4 とNaの観測値と解析結果との関係

試験終了時の SO_4 とNaの濃度コンター図を図-5に示す。濃度分布についてみると、 SO_4 とNaともに吸着層下部のAs1層に相当量の濃度が移行していたが、その下部の透水性の小さいAc2では濃度が減衰していた。また、

飽和帯まで達すると下流側への移流がみられた。



(1) SO_4 (3年後)



(2) Na (3年後)

図-5 試験終了時の SO_4 とNaの濃度コンター図

3.2.2 トレーサーとしての適用性

図-5より、Asの解析値と SO_4 およびNaの濃度分布とを比較すると、 SO_4 とNaの濃度分布は、Asの汚染影響範囲を示すことができる。 SO_4 とNaの溶出挙動は、吸着層で共沈、ないしは、吸着されることからAsの溶出挙動と類似する。吸着層から漏出した SO_4 は、地盤内のAlやCaなどとさらに共沈する可能性がある。一方、Naは地盤中の主要な陽イオンの中ではコロイドの表面荷電との吸着力が弱い¹⁵⁾ため、陽イオン交換反応により放出されやすい。これらのことから、 SO_4 と比較して拡散性の高いNaが、Asの影響予測を検証するトレーサーとして適用できるものと考えられる。

3.3 重金属類の吸着効果に関する検討結果

3.3.1 屋外カラム試験結果

図-6に浸出水の累積流量とAs濃度との関係を示す。各ケースともにAsの初期濃度は低いものの、累積流量の増加とともにAs濃度が増加し、1,500 ml程度で最大値を示し、その後減少した。ケース1と比較して、ケー

ス2,3では、蛇紋岩の混合量に応じてAs濃度が低下し、最大60%程度低減された。なお、本試験期間中、As濃度はいずれのケースにおいても土壌溶出量基準値を超過した。

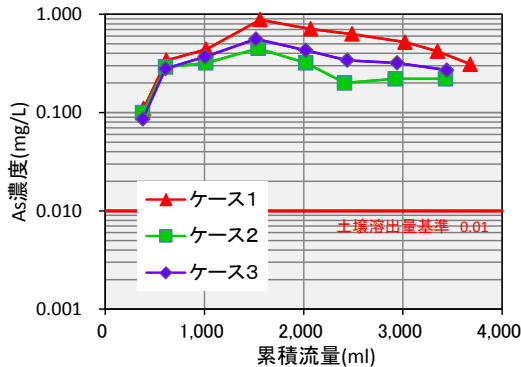


図-6 浸出水の累積流量とAs濃度との関係

3.3.2 経過日数とAs累積吸着量との関係

屋外カラム試験において180日間の蛇紋岩の吸着効果を考察するため、経過日数とAs累積吸着量との関係を図-7に示す。ケース2,3ともに経過日数とともにAs累積吸着量は増加した。とくに試験開始後76日目以降にAs累積吸着量の増加が大きくなった。これは、蛇紋岩の吸着効果が大きく発揮されるには、ある程度の時間を要することが考えられる。

一方、118日目から152日目の間、累積吸着量の増加の傾きは、若干緩やかになった。

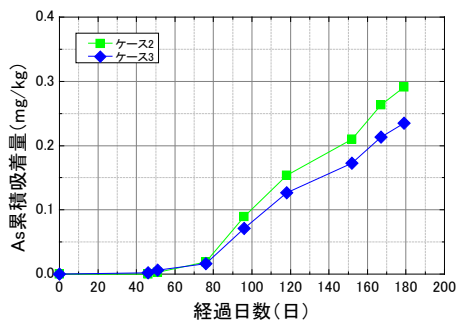


図-7 経過日数とAs累積吸着量との関係

3.3.3 カラム試験後試料の粒度試験結果と溶出試験結果

図-8にカラム試験前後における粒度試験結果を示す。試験前と比較して試験後試料は、いずれのケースにおいても粘土分が増加しており、試料の採取深度が深くなるほど減少傾向を示した。これは、乾湿の繰り返しにより泥岩で細粒化し、蛇紋岩で泥濘化したことを示す。このことから、図-7で見られる累積吸着量の増加の割合が減

少するのは、蛇紋岩の風化の進行とともにAsの吸着能力が徐々に低下したと考えられる。すなわち、時間の経過とともに蛇紋岩の泥濘化が進行することで、蛇紋岩が細粒化した後にAsの吸着能力が高まるが、一方で蛇紋岩の風化により徐々にAsの吸着能力が低下する可能性があることを示唆する。また、ケース2と3とでAs累積吸着量にあまり差異がないことから、両ケースにおいて同等なAs吸着が起こっていると推定される。

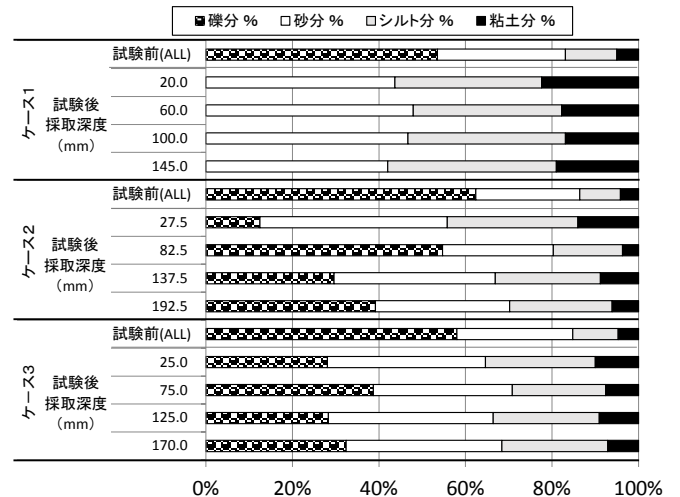


図-8 カラム試験前後における粒度試験結果

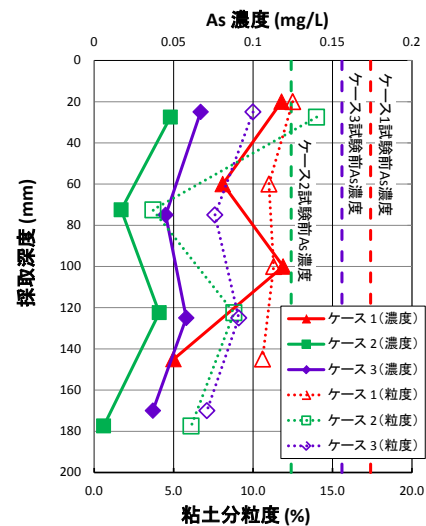


図-9 カラム試験後試料の溶出試験結果と粘土分粒度試験結果

図-9にカラム試験前後試料の溶出試験結果と粘土分の粒度試験結果を示す。カラム試験前後で比較すると、いずれのケースにおいてもAs濃度は低下した。また、試験後では採取深度が深くなるほど、As濃度は低下した。

これは、試料の採取深度が浅くなるほど、細粒化した泥岩の新鮮面が多く露出し、As 濃度が高くなったと考えられる。

4. まとめと今後の課題

本報告の結果は、以下のとおりである。

- 1) 長期的なハザード評価としての酸性水発生予測判定の精度向上に関して、180 日間の長期溶出試験における pH 変化を黄鉄鉱+方解石による反応モデル解析により再現することができた。また、地球化学コードにより計算される pH 緩衝鉱物の飽和指数は、中～長期的な pH 緩衝能の変化を推測する上で有力な指標となり得ることを示した。今後は、岩石中の珪酸塩酸塩鉱物全般による pH 緩衝能の評価を行い、黄鉄鉱を主体とする酸性化要因鉱物の含有量、溶出量に対する pH 緩衝能の解析により、酸性化可能性の指標を設定していくことが必要である。
- 2) 吸着層工法の高精度なリスク評価技術の検討として、 SO_4 とNaに着目しモニタリング実験結果と二次元移流分散解析結果とを比較し、吸着層のAs影響予測のトレーサとしての適用性について考察を行った結果、 SO_4 とNaの溶出挙動は吸着層で共沈、ないしは、吸着されることからAsの溶出挙動と類似し、 SO_4 と比較して拡散性の高いNaが、Asの影響予測のトレーサとして適用できるものと考えられた。今後、より精度の高い影響予測を行うためには、さらにNaの吸着試験等を実施・検討する必要がある。
- 3) ブルーサイトを伴う蛇紋岩を、As を含有する泥岩ずりと混合することで、最大 60%程度の As 溶出低減効果が確認された。そのため、自然由来ヒ素の汚染対策方法としての有効性が確認された。ただし、新たな対策技術の評価・施工管理技術として活用するには、パイロオーライトが形成されることによる As 吸着能力の低下が予想されることから、長期的に屋外カラム試験を実施し、パイロオーライトの量比と As 吸着量との関係などについて検討する必要があると考える。

参考文献

- 1) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会：国土交通省 HP，<http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/region/recycle/recyclehou/manual/index.htm>, 2010.
- 2) 脇坂ほか：7. 北海道に特徴的な自然由来重金属汚染の対策技術の開発，土木研究所報告，No. 221, pp. 127-143, 2014.
- 3) 三好悟、三浦俊彦、田島孝敏、木村志照：浸透－地球化学連成解析の地盤環境問題への適用，大林組技術研究所，Vol. 73, pp.1-8, 2009.
- 4) Williamson M. A. and Rimstidt J. D. : The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, pp.5443-5454, 1994.
- 5) Arvidson R. S., Ertan I. E., Amonette J. E. and Lutge A. : Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 9, pp. 1623-1634, 2003.
- 6) 最上武雄、久保田敬一、河野伊一郎、宇野尚雄：透水－設計へのアプローチ，鹿島出版会，p.13, 1976.
- 7) 米澤裕之：原位置計測に基づく熱帯性豪雨に対する斜面浅層部の流出浸透特性に関する研究，京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻修士論文，pp. 37-40, 2011.
- 8) 日本地下水学会地下水流動解析基礎理論のとりまとめに関する研究グループ編：地下水シミュレーション，技報堂出版，p.97, 2010.
- 9) 西垣誠、菱谷智幸、橋本学、河野伊一郎：飽和・不飽和領域における物質移動を伴う密度依存地下水流の数値解析手法に関する研究，土木学会論文集，No.511，III-30，pp.135-144, 1995.
- 10) Sasaki K., Tsunekawa M., Tanaka S. and Konno H. : Confirmation of a sulfur-rich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe(III) ions around pH 2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, pp.3155-3158, 1995.
- 11) Descostes M., Vitorge P. and Beaucaire C. : Pyrite dissolution in acidic media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 22, pp.4559-4569, 2004.
- 12) White A. F. and Brantley S. L. : The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field?, *Chemical Geology*, Vol. 202, pp.479-506, 2003.
- 13) 尾山洋一、高橋正明、塚本斉、風早康平、安原正也、高橋浩、森川徳敏、大和田道子、芝原暁彦、稲村明彦：日本列島の非火山地域における深層地下水水質と地質との関係について，原子力バックエンド研究 18(1), pp.25-34, 2011.
- 14) Hutcheon I., Shevalier E. and Abercrombie H. J. : pH buffering by metastable mineral-fluid equilibria and evolution of carbon dioxide fugacity during burial diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 57, pp.1017-1027, 1993.

7.3 環境安全性に配慮した建設発生土の有効利用技術に関する研究②

- 15) 地下水ハンドブック編集委員会:改訂地下水ハンドブック, 株式会社建設産業調査会, pp.212-215, 1998.

UTILIZATION TECHNIQUES OF EXCAVATED WASTE FOR THE SAKE OF ENVIRONMENTAL CONSERVATION (2)

Budged : Grants for operating expenses

General account

Research Period : FY2011-2015

Research Team : Geological Hazards Research Team

Author : KURAHASHI Toshiyuki

TAMOTO Shuichi

YAMAZAKI Shusaku

Abstract : In FY2014, we conducted three analyses, which are pH change modeling in long-term leaching experiments using acid-water producing rocks, comparison of tracer element behaviors between experimental site and a two-dimensional advection dispersive analysis, and examination of arsenic adsorption ability of serpentinites by the exposed column experiments using mixtures of arsenic contaminated mudstone and massive serpentinite. As a result, pH change of 180 days leaching experiments could be explained by reaction model of pyrite dissolution with calcite buffer. Because of high diffusivity of sodium in the site, its concentration could be as a tracer element for prediction of arsenic dispersion. Furthermore, the mixing of massive serpentinites and contaminated waste would be effective for the disposal of arsenic contaminated waste rocks.

Key words : excavated rock, heavy metal, acidic drainage water, serpentinite, column experiment