

# 酸性水発生の pH 予測に関する解析的評価

○高田隆行（エイト日本技術開発）

磯野陽子（エイト日本技術開発）

## 1. はじめに

近年、道路事業などの盛土からの重金属溶出や酸性水発生といった環境問題が表面化し、新たな対応が迫られている。応用地質分野からも、これらの地質リスクの低減・定量化を目指すために複数の予測法が検討・提案されているが、手法として確立していないのが現状である。

ここでは酸性水発生に対する既存の予測手法を地球化学コード PHREEQC<sup>1)</sup>にて評価し、その問題点と解決策の一例を報告する。

## 2. 無機炭素，硫黄含有率による指標の問題点

磯野らは全無機炭素(TIC=TC-TOC)、全硫黄(TS)含有率と、2mm アンダーの試料を用いた pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 測定結果より、TIC/TS が 2 以下で酸性水発生の可能性があるとして報告している<sup>2)</sup>。

今回、新たな測定データと PHREEQC による計算結果を加えたものを図-1 に示す。なお、計算では TS 量を測定値の平均  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/g 試料に固定し、TIC/TS 比に応じ TC 量を変動させた。また、試料の観察結果や XRD 結果より TIC を Calcite、TS を Pyrite 起源とし計算した。

図-1 (左) に示すように、pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の測定結果は Pyrite・Calcite が完全に溶解したケースの計算結果よりも低い値を示している。概ね Calcite の 1/4 溶解ラインと Saturation Index (SI)=0 のラインが各 TIC/TS の最低値付近となっている。この試験では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が Pyrite を選択的に酸化・溶解するため、その Damköhler number (Da) が自然状態より大きな値を示すものの、Calcite の溶解反応は試験時間内に終了しておらず、Da は 1 未満となっていることが示されている。

図-1 (右) には、同じ試料をパウダー状に粉砕した場合の試験結果を併記している。この場合、pH は SI=0 のラインから完全溶解のライン付近にそろって分布しており、ばらつきは認められない。

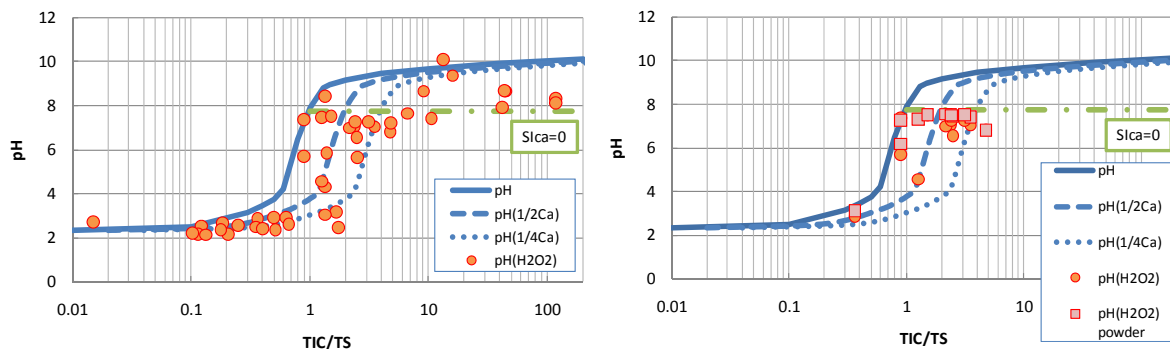


図-1 TIC/TS に対する pH(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)測定結果と計算結果

(左：2mm アンダー試料の結果 右：パウダー状試料の結果を併記)

これは、パウダー状にすることで試料内部の Calcite が直接溶液に接したり、粒径が小さくなったりしたことにより、比表面積が増大し溶解速度が上昇したことが要因と考えられる。

つまり、この試験では試料の状態によって適切な試験時間、粒径、固液比を設定することが重要であり、基準を一様に適用した結果の解釈や指標の作成は非常に困難となる。

### 3. バッチ試験による指標の問題点

服部らはバッチ式簡易溶出試験結果を整理し、試験開始から 1 時間後に pH6 以下を示す試料は酸性水発生の可能性があると提案している<sup>3)</sup>。

図-2 に簡易溶出試験をモデル化した計算結果を示す。今回は仮想的な試料（Pyrite 含有量  $1.4 \times 10^{-4}$  mol 固定、Calcite 変動）を使用し計算した。A<sub>0</sub>/V パラメーターは、筆者らが報告した簡易溶出試験のフィッティング<sup>4)</sup> で得られた値を TIC, TS 含有率で案分し使用した。

この結果、報告通り 1 時間後の pH が 6 以下となる試料は、56 日後に酸性水を発生させることを解析的に追認できる。

しかし、pH6 以下の溶媒では Calcite に不飽和となっており、実際に盛土中を移動した場合にはさらに Calcite の溶解を許容し、浸出水 pH の上昇する可能性がある。つまり、このようなバッチ試験での指標は、移動する地下水の水質変化を予測し難いという問題点を含んでいる。

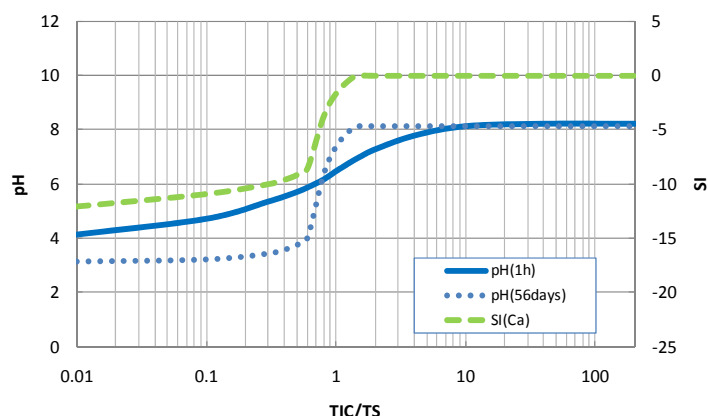


図-2 TIC/TS に対する簡易溶出試験 pH 計算結果

### 4. モデル計算による指標の例

図-3, 表-1 のような仮定条件で盛土を実施した場合、浸出水 pH の計算結果は図-4 に示す通りとなる。

厳密には土質試験やカラム試験などで各種パラメーターを求め reaction transport model とする必要があるが、今回の計算では雨水が盛土通過中に Pyrite, Calcite に対し飽和 (SI=0) に至ったと仮定し、reaction controlled system として簡素化している<sup>5)</sup>。

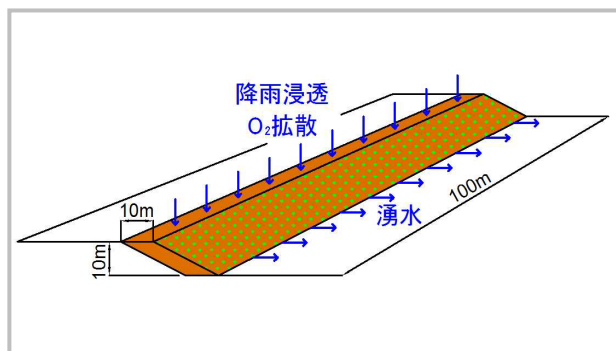


図-3 盛土モデル

表-1 計算条件一覧表

種別	値	備考	
降雨	pH	4.6	
	温度	12 °C	
	浸潤量	100 L/day	100m × 10m × 0.1mm/day
	平衡相	2.00E-01 atm O <sub>2</sub>	
		3.16E-04 atm CO <sub>2</sub>	
盛土	施工量	1.00E+04 m <sup>3</sup>	100m × 10m × 10m
		1.80E+10 g	単体 1.8g/cm <sup>3</sup>
	Pyrite	1.26E+06 mol	0.00007mol/g
	calcite	1.26E+04 ~2.52E+08 mol	TIC/TS = 0.01~200
	O <sub>2</sub> 拡散	4.46E-01 mol/day	1.0E-2m <sup>3</sup> /day
浸出水	湧水量	100 L/day	

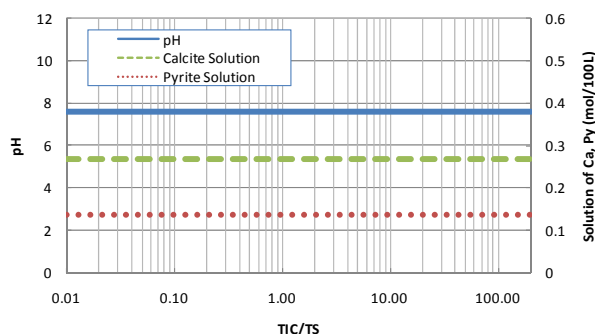


図-4 TIC/TS に対する盛土モデル計算結果

計算の結果，上記モデルでは材料の TIC/TS にかかわらず，pH は 8 弱を示した．これは，以下の事由による．

- ◇ 盛土材の Calcite, Pyrite 含有率は低くても，材料が多量に用いられれば全体含有量は多くなる．
- ◇ 浸潤量 100L の降雨は Calcite 0.27mol, Pyrite 0.14mol を溶解することが可能．盛土内にこれ以上の含有量があり，かつ  $Da > 1$  を仮定すると，浸出水は両鉱物に対して飽和し， $SI=0$ ,  $TIC/TS \doteq 1$ ,  $pH \doteq 7.6$  で一定となる．
- ◇ pH は材料の TIC/TS に規制されず，浸出水の TIC/TS に規制される．

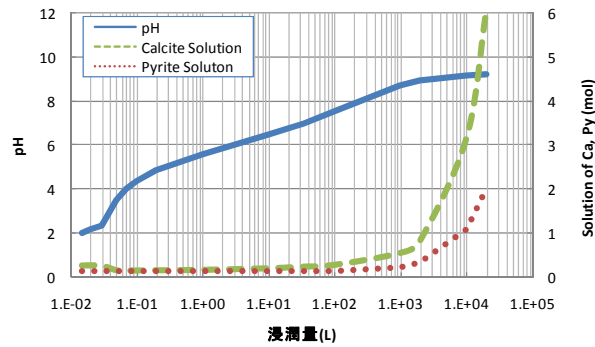


図-5 浸潤量に対する飽和モデル計算結果

Calcite, Pyrite の SI が 0 でも、浸潤量を変化させた場合では溶解量に変化する。その結果、浸出水 pH も変化する。図-5 に浸潤量を変化させた場合の pH 計算結果を示す。この飽和モデルでは浸潤量が増加するにつれ pH は上昇する結果となった。

このような結果からも理解できるように、浸出水の pH を決定するために必要なパラメーターは①浸潤水の水質、②流量、③輸送時間（流速・流路長）など水の情報と④盛土量（含有量）、⑤盛土形態（open or closed-system）⑥含有率、⑦reaction transport model であれば含有形態(A<sub>0</sub>/V)などの土の情報である。

これらパラメーターの決定は、現段階では実績不足により困難なものが多い。今後は各現場での試験結果やモニタリング結果を蓄積し、分析する必要がある。

## 5. おわりに

補強土の鋼材腐食のように残留する水質 ( $Da \gg 1$ ) を問題とするのであれば、前掲した簡易指標も有効なケースがあると考えられる。しかし、多成分が反応しながら移動する地下水の水質を問題とするのであれば、このような簡易指標のみでは対応が困難である。

このような問題を解決する手法としては、①試験結果から各種パラメーターを求め、②モデル計算を実施し、③予測するといった、一般的な力学問題や水理問題などで実施される基本的アプローチが有効であると考えられる。また、このような環境地質的問題こそ、応用地質分野が率先し解決すべきであると考えられる。

## 文献

- 1) Parkhurst et al. (1999) : User's Guide to PHREEQC (Version 2), USGS Water Res. Inv. Rep., pp.99-4259.
- 2) 磯野ほか(2008): 酸性水発生岩対策の基礎検討, 第 43 回地盤工学研究発表会講演集, pp. 2055-2056.
- 3) 服部ほか (2003) : 酸性水発生にかかわる掘削残土の応用地質学的研究, 応用地質, Vol.43, No.6, pp.359-371.
- 4) 高田ほか (2008) : 粒径別溶出試験の基礎検討, 全地連「技術 e-フォーラム 2008」高知 講演集 (CD)
- 5) たとえば, Merkel, B. J. et al. (2008) : Groundwater Geochemistry, pp. 197