

酸性地下水の拡散防止対策工法 「アルカリバリア」の開発に関する基礎的検討

廣岡 真一*¹・根岸 昌範*¹

Keywords : acidic groundwater, containment technology, Alkaline barrier, calcium carbonate

酸性地下水, 拡散防止技術, アルカリバリア, 炭酸カルシウム

1. はじめに

地下水の酸性化は、温泉水の存在や酸性雨の浸透などの自然的な影響だけでなく、過剰施肥や金属加工工場等での酸性廃液の漏洩といった人為的な影響によっても引き起こされる。また、黄鉄鉱をはじめとする硫化鉱物を含んだ地質に起因する酸性化リスクは、還元環境下で安定していた地盤が、掘削等により地盤環境が変化して生じるという点で、建設業に深く関与する課題である¹⁾。2010年における土壤汚染対策法の改正により、自然由来であっても重金属などの有害物質が基準値を超過して溶出する可能性がある場合には法の規制対象となり、特に海成堆積層などで二次的に生成した黄鉄鉱が酸性化を引き起こして、重金属溶出量が增大するリスクが懸念されている²⁾。

山岳トンネル工事では八甲田トンネルのように管理型処分場を併設したり³⁾、甲子トンネルのように盛土を遮水シートで包み内部に封じ込める対応が行われてきた⁴⁾。一方、硫化鉱物を高濃度で含有する鉱さい堆積場では前述のような対策が行われていないため、堆積環境下で黄鉄鉱の酸化溶脱が長期的に進行している。そのため、各種有害金属類を含む酸性水の地下浸透による拡散リスクが懸念されており⁵⁾、その対策として集水設備等を設けて浸出水の中和処理が行われている。

近年、休廃止鉱山の坑廃水処理において水処理設備に代替する炭酸カルシウム(CaCO₃)を主成分とする石灰石を利用するパッシブトリートメントがわが国でも検討されはじめている⁶⁾⁷⁾。酸性化の可能性がある盛土に対しては、石灰石微粉末の懸濁水を供給する方法も提案されている⁸⁾。

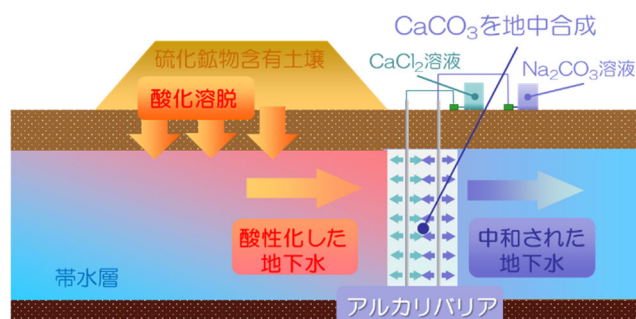


図-1 アルカリバリアの概念図

Fig.1 Overview of alkaline barrier

筆者らは、2種類の溶液を地盤内に注入してCaCO₃を湿式合成(以下、2液合成方式)する新たな酸性地下水の拡散防止対策工法である「アルカリバリア」を考案した。本報では、2液合成方式で生成されたCaCO₃の基本性状を確認すると共に、鉱さい堆積場から採取した実酸性地下水を用いてアルカリバリアの中和効果を室内カラム試験で評価した結果について報告する。

2. アルカリバリアの概要

酸性化した帯水層を原位置で中和できるアルカリバリア技術の概念図を図-1に示す。アルカリバリアはCaCO₃による中和ゾーンを酸性地下水を受止める位置に構築する地下水浄化壁方式⁹⁾のパッシブトリートメントである。CaCO₃は飽和pHが10程度で強アルカリ性とならないため、環境にやさしい中和資材である。

2液合成方式のアルカリバリアは、塩化カルシウム(CaCl₂)溶液と炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)溶液を地盤に設置した注入管から別々に地盤に供給し、地中で任

*1 技術センター 都市基盤技術研究部 環境研究室

意の場所に CaCO_3 を合成する方法である。2液合成方式は石灰石微粉末の懸濁水を供給する方法と比較して、低い注入圧で広範囲に中和ゾーンを構築可能である。材料コストは石灰石微粉末を用いるより高くなるものの、注入管の設置本数を大幅に少なくできることや、圧入する必要がないため簡易的な注入設備で施工が可能であることから、低コストで安全な施工が可能である。

3. 湿式合成した CaCO_3 の基本性状

3.1 試験目的

2液合成方式で湿式合成した CaCO_3 の粒子形状、粒度分布、酸性水に対する中和効果、重金属吸着能などの基本性状を把握する目的で評価試験を実施した。比較対象として市販品の石灰石微粉末について同様の評価試験を実施した。

3.2 粒子形状および粒度分布

3.2.1 試験方法

試験に用いた CaCO_3 の種類を表-1 に示す。2液合成方式による CaCO_3 (以下、2液合成品) は CaCl_2 と Na_2CO_3 の特級試薬を用いて合成した。ここでは、使用する薬液の濃度が合成した CaCO_3 の性状に影響する可能性を考慮し、2液合成品は2種類準備した。2液の反応後に生じた CaCO_3 の重量および反応後の液中の Ca イオン濃度の測定結果から、2液はほぼすべて反応して CaCO_3 となったことを確認した。また、比較対象として用いた市販品の石灰石微粉末は、比較的粒子が細かい品種(以下、鉍物破砕品)を用いた。

粒子形状の観察においては、2液合成品および鉍物破砕品の懸濁水を真空乾燥し、超高分解能走査電子顕微鏡(日立製; SU8220)で分析した。

粒度分布の測定においては、レーザー粒度計(島津製作所製; SALD-3100)を使用した。レーザー粒度計の循環溶媒には蒸留水を使用し、2液合成品については、合成後に1時間程度静置してから測定を実施した。

3.2.2 粒子形状の観察

写真-1 に合成直後の2液合成品および鉍物破砕品の外観を示す。これらの CaCO_3 の電子顕微鏡写真を写真-2 に示す。2液合成品は微細な粒子が凝集した球形粒子と方形粒子が混在しており、2種類の2液合成品で粒子の凝集の仕方に違いが見られた。これに対して、鉍物破砕品は不規則な粒子形状であり、個々の粒子径は2液合成品より小さく見えるが、粒子の表面形状が平滑であることから、比表面積については2液合成品が鉍

物破砕品よりも大きいと予想される。

3.2.3 粒度分布

各 CaCO_3 の粒度分布を測定した結果を図-2 に示す。粒子径は鉍物破砕品が2液合成品よりも細かく、また2種類の2液合成品で違いが見られた。電子顕微鏡での観察結果から、2液合成品は微粒子が凝集して比較的大きな粒子となっていることが示され、室温で約3か月静置している間に凝集が更に進行した。粒子径が小さいほど粒子の表面エネルギーが高く凝集しやすい¹⁰⁾こ

表-1 試験に用いた CaCO_3 の種類
Table 1 List of calcium carbonate used for the test

CaCO ₃ の種類	作成方法
2液合成品①	濃度1mol/LのCaCl ₂ と濃度1mol/LのNa ₂ CO ₃ から合成
2液合成品②	濃度0.2mol/LのCaCl ₂ と濃度1mol/LのNa ₂ CO ₃ から合成
鉍物破砕品	ソフトン1,200(白石カルシウム株式会社製)を使用

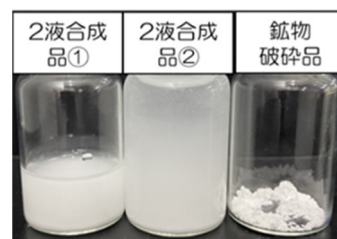


写真-1 2液合成品および鉍物破砕品の外観
Photo.1 Appearance of calcium carbonate

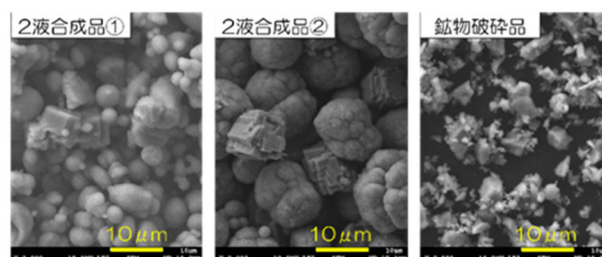


写真-2 各 CaCO_3 の電子顕微鏡写真
Photo.2 Electromicrographs of calcium carbonate

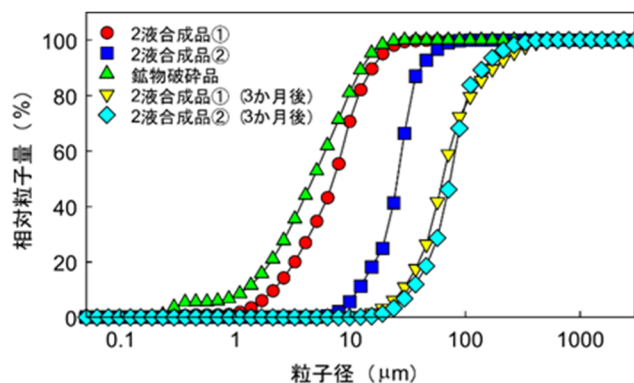


図-2 各 CaCO_3 の粒度分布
Fig.2 Grain size distribution of calcium carbonate

とから、2液合成品は微粒子が凝集した状態で存在し、時間と共に凝集が進みやすい性状を有していることが明らかとなった。

3.3 中和効果

3.3.1 試験方法

試験状況を写真-3に示す。2種類の2液合成品および鉱物破砕品をそれぞれCaCO₃の重量が0.5gとなるように容量200mlのビーカーに投入し、各ビーカーとも液量が50mlとなるように蒸留水を加えて検液を作成した。これらの検液をマグネティックスターラーで攪拌しながらpH2.2の希硫酸を4.5ml添加し、1秒間隔で検液のpH変化を測定した。

3.3.2 試験結果

試験結果を図-3に示す。希硫酸添加前は各検液ともpH10程度であり、CaCO₃の飽和pHに近い値を示した。希硫酸添加後は、鉱物破砕品が2液合成品よりも低いpHで推移した。この原因として鉱物由来のCaCO₃は結晶度が高いことに加え、比表面積が2液合成品より小さいためと考えられた。また、粒子表面に石膏等が析出してCaCO₃と希硫酸の反応が阻害されたことにより、中和効果が短時間で低下したと推測された。2種類の2液合成品については、CaCO₃の飽和pHに近い値で推移し、大きな低下傾向がみられなかったことから、2液合成品の中和効果は鉱物破砕品より高いと判断した。

3.4 重金属類の吸着能

3.4.1 試験方法

CaCO₃はpH上昇による溶存金属濃度の低減効果に加えて、CaCO₃の粒子表面に金属類を吸着させて保持することが知られている¹⁾。ここでは、特に水生生物に対する環境リスクの観点からZnに着目し、各CaCO₃のZnイオンの吸着性能を評価する目的で以下の試験を実施した。

試験状況を写真-4に示す。2種類の2液合成品および鉱物破砕品をそれぞれポリプロピレン製の容器に投入し、液固比200L/kgで蒸留水と塩化亜鉛溶液を添加して、所定のZnイオン濃度に調整した。各容器を24時間回転振とうした後、上澄み液を孔径0.45μmの樹脂製フィルターでろ過して、液中のZnイオン濃度をICP発光分光質量分析計(Agilent Technologies製; 7700 series)を用いて測定した。

3.4.2 試験結果

各CaCO₃の測定結果は、それぞれFreundlich型の吸着等温線で近似して整理し、液中のZnイオン濃度が水質環境基準値0.03mg/Lであるときの吸着量を算出した。なお、ZnイオンはpH上昇によって自発沈殿を生じる

可能性があるが、自発沈殿の形成による濃度低減も吸着量に含めて評価した。試験結果を図-4に示す。2液合成品は2種類とも鉱物破砕品よりも高い吸着能を示した。写真-2の電子顕微鏡写真から、2液合成品は鉱物破砕品よりも粒子の表面形状が複雑であり比表面積が大きく、Znイオンの吸着能が高くなったと考えられる。

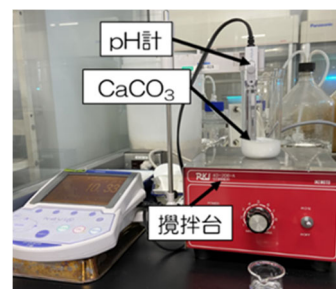


写真-3 中和効果の評価試験

Photo.3 Evaluation test for neutralizing effect

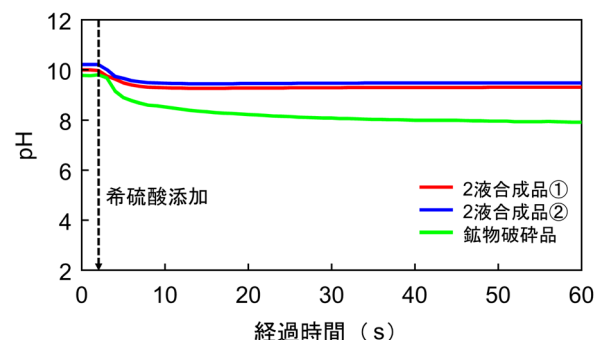


図-3 各CaCO₃の酸性水中和効果

Fig.3 Neutralizing effect of calcium carbonate

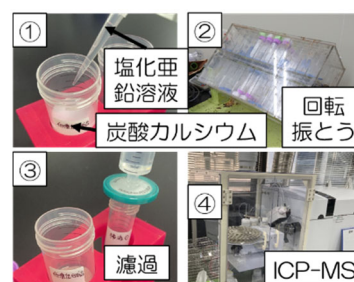


写真-4 亜鉛吸着能の評価試験

Photo.4 Evaluation test for Zn adsorption capacity

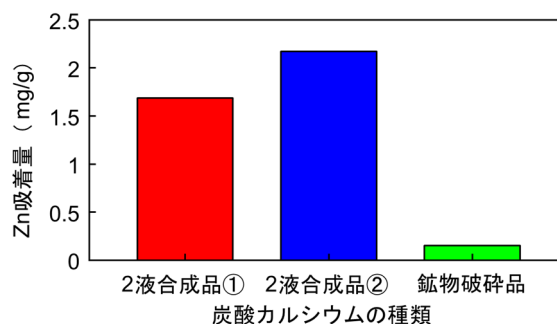


図-4 各CaCO₃の亜鉛吸着能

Fig.4 Zn adsorption capacity of calcium carbonate

4. 実酸性地下水への適用性評価

4.1 試験目的

実地盤中でのアルカリバリアの性能を評価することを目的として、鉱さい堆積場で採水した地下水を用いた上向流カラム通水試験を実施し、アルカリバリア通過後の水質変化をモニタリングした。また、試験結果から CaCO_3 の中和性能原単位を求め、アルカリバリアの耐用年数を簡易的に試算した。

4.2 試験方法

試験の概要図を図-5 に示し、カラム1~4 の試験条件を表-2 に示す。カラム1および2の CaCO_3 については、表-3 の条件でカートリッジチューブポンプを用いて Na_2CO_3 溶液、 CaCl_2 溶液を順番に通水し、2液合成方式を模擬する方法によりカラム内で CaCO_3 を合成した。なお、カラム出口側から流出した Ca イオンの量を分析し、カラム入口側からの流入量との差分が CaCO_3 としてカラム内に析出したと考え、カラム1および2内に存在する CaCO_3 の重量を算出したところ、それぞれ 6.1g と 3.6g であった。通水した Na_2CO_3 溶液と CaCl_2 溶液がすべてカラム内で反応した場合の析出量に対して、カラム1では45%、カラム2では27%の CaCO_3 が析出した。カラム3については、鉱物破砕品をあらかじめ母材に混合してからカラムに充填した。カラム4は母材のみで CaCO_3 を添加しないコントロール条件とした。

通水溶媒には、鉱さい堆積場で採水した地下水を用いた。地下水は pH2.8 の酸性を示しており、一般排水基準や水質環境基準に定められる有害金属類を高い濃度で含有していた (表-4)。

カラム1~4 に地下水を連続通水し、カラム出口側から流出した地下水の pH および Fe, Zn, Mn の濃度を定期的に分析した。

4.3 試験結果

試験前後のカラム1~4の外観変化を写真-5 に示す。試験前の写真から2液合成したカラム1および2ともにカラム入口側で CaCO_3 と考えられる白色物質の析出が多く確認された。通水を開始すると、すべてのカラムで入口側から徐々に水酸化第二鉄と考えられる褐色物質が析出した。試験期間を通じて、カラム1および2ではカラム全体が褐色物質で覆われて変色していたのに対して、カラム3ではカラム出口側が褐色に変化していなかったことから、未反応の CaCO_3 が存在すると考えられた。また、 CaCO_3 を添加しないカラム4は、使用した母材の pH 緩衝作用によって水酸化第二鉄が析出したため、カラム全体が褐色化したと考えられた。

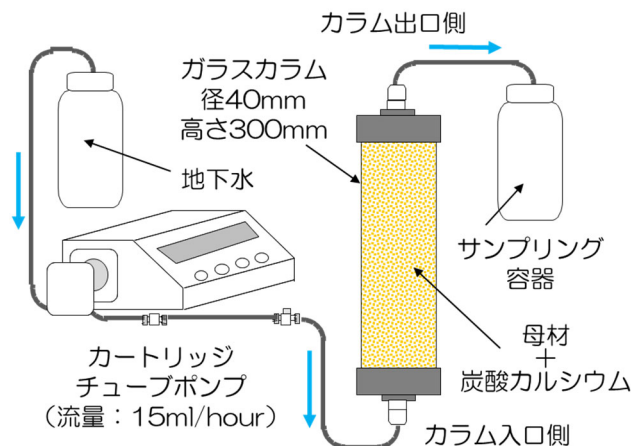


図-5 上向流カラム通水試験の概要図
Fig.5 Up-flow column test

表-2 カラム1~4の試験条件

Table 2 Conditions for up-flow column test

試験ケース	1	2	3	4
カラムサイズ	径40mm×高さ300mm			
母材	7号砕石と4号珪砂を重量比7:3で混合			
母材の間隙率(%)	33	34	31	33
母材の透水係数(m/s)	3.5×10^{-3}			
CaCO_3	種類	2液合成品		鉱物破砕品
	重量(g)	6.1	3.6	13
流量(ml/hour)	15			

表-3 カラム1・2の CaCO_3 合成条件

Table 3 Conditions for synthesizing calcium carbonate

試験ケース	Na_2CO_3 溶液		CaCl_2 溶液	
	濃度(mol/L)	通水量(ml)	濃度(mol/L)	通水量(ml)
1	1	135	1	135
2			0.2	675

表-4 鉱さい堆積場で採水した地下水の水質分析結果

Table 4 Quality of groundwater used for the test

測定項目	pH (-)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
測定結果	2.8	87	58	150	160	0.048	0.73	1200

pH: ガラス電極法で測定

Fe, Zn, Mn, Ca, Cd, Pb: ICP発光分光分析装置で測定

SO_4^{2-} : イオンクロマトグラフ分析装置で測定

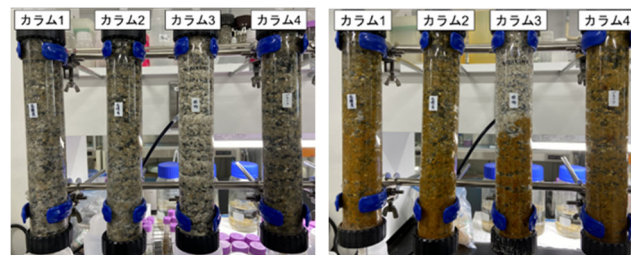


写真-5 地下水通水前後のカラム1~4の外観変化
Photo.5 Appearance before and after the test

カラム出口側における pH, Fe, Zn, Mn 濃度の経時変化について、間隙置換回数（以下 PV）で整理した結果を図-6～9 に示す。

カラム出口側における pH は、CaCO₃ を添加しないカラム 4 でも、試験開始後から PV20 付近までは土壌の pH 緩衝作用によって地下水より高い pH で推移した。カラム 1 および 2 の流出水の pH は 7 程度で推移した後、CaCO₃ の添加量が小さい順に pH が低下したが、カラム 3 については試験期間中に pH が低下しなかった。カラム 1 は PV40、カラム 2 は PV70 付近で pH が 4 程度まで急激に低下し、その後しばらくの間 pH4 程度を維持してから、地下水と同程度の pH となる挙動を示した。これは、カラム 1 では PV40、カラム 2 では PV70 付近でカラム内の CaCO₃ がすべて消費されたことにより pH が低下し、その後しばらくの間は地下水の中和によって析出した金属類が pH 緩衝作用を発揮したためと考えられた。

カラム出口側における Fe は、pH と連動した挙動を示し、カラム 3 以外では pH が 4 程度になった時点で着色の目安である 0.3mg/L を上回った。

カラム出口側における Zn は、Fe と比較すると濃度上昇が早く、pH が中性の領域でも地下水と同程度の濃度となった。カラム 1～3 について、流入および流出した Zn の総和から CaCO₃ 1g あたりの Zn 低減量を試算すると、それぞれ 4.3mg/g, 11mg/g, 0.71mg/g となり、3.4 に示す Zn 吸着能の評価試験結果と同じ傾向であることを確認した。

カラム出口側における Mn は、Zn よりもさらに濃度上昇が早く、CaCO₃ を添加したカラム 1～3 と添加しないカラム 4 で有意な差が生じなかった。Mn は CaCO₃ による中和のみでは水酸化物として析出しにくい¹²⁾ため、今後の検討課題である。

4.4 アルカリバリアの耐用年数評価

2液合成したカラム 1 および 2 の試験結果から、地下水 pH が一般排水基準である pH5.8 を下回るまでの地下水中和総量を、カラム内の CaCO₃ 存在量で除して計算した中和性能原単位 (mmol-H⁺/g-CaCO₃) を表-5 に示す。CaCO₃ 単位重量当たりの中和性能はカラム 1 および 2 で同程度であった。カラム 2 の原単位を用いて、アルカリバリアに流入する地下水 pH を 3 または 4 とし、地下水流速が実流速で 20, 40, 80cm/day (有効間隙率 0.2) である場合におけるバリアの耐用年数と、地盤中で地下水が通過する単位断面積 1m² あたりに必要な CaCO₃ 存在量の関係を整理した結果を図-10 に示す。地下水 pH が 3、実流速が 80cm/day と負荷が大きい条件では、

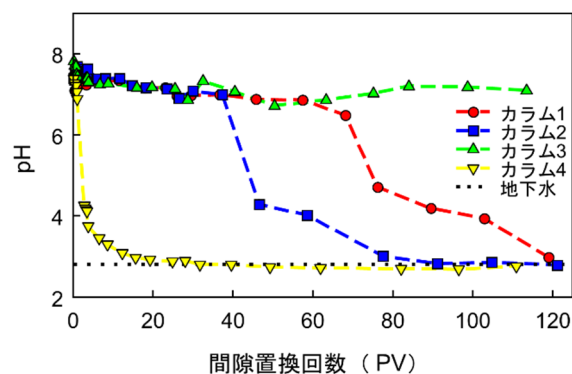


図-6 pH の試験結果

Fig.6 Results of up-flow column test (pH)

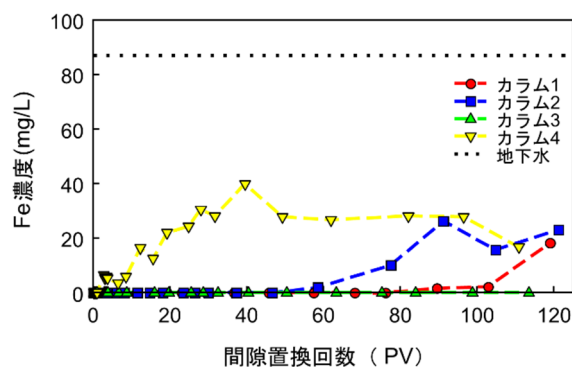


図-7 Fe の試験結果

Fig.7 Results of up-flow column test (Fe)

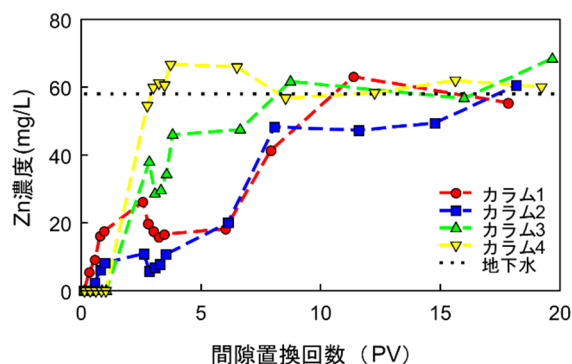


図-8 Zn の試験結果

Fig.8 Results of up-flow column test (Zn)

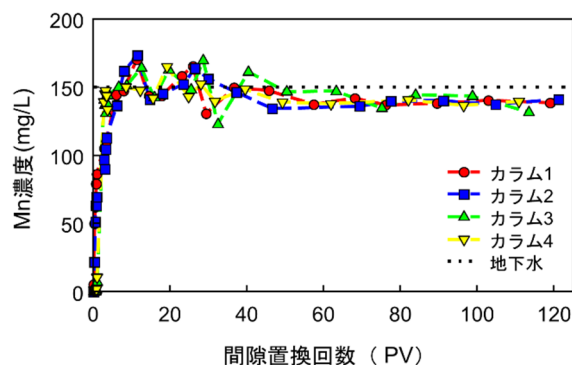


図-9 Mn の試験結果

Fig.9 Results of up-flow column test (Mn)

10年程度の耐用年数を期待するためには通過断面積あたりのCaCO₃存在量が200kg/m²以上必要である試算結果となったが、pH条件や地下水流動が緩やかな場合には数十年単位の耐用年数が期待できる結果となった。

なお、2液合成方式では任意の場所にCaCO₃を析出することも可能で、酸性水の流下位置に比較的広い範囲で中和ゾーンを構築できる特長がある。今後は、CaCO₃の供給や地下水溶存成分の中和析出物等による流動障害が生じない適切な中和ゾーン範囲の設計や構築方法なども検討していく必要がある。

表-5 2液合成CaCO₃の中和性能原単位
Table 5 Neutralization amount per unit weight of calcium carbonate

試験ケース	中和性能原単位(mmol-H ⁺ /g-CaCO ₃)
1	2.2
2	2.4

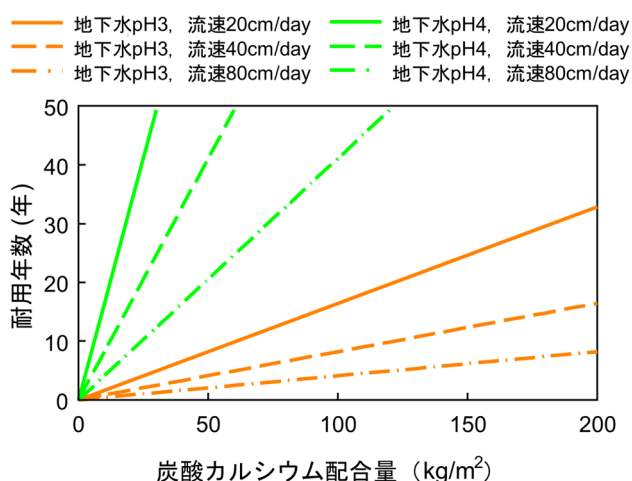


図-10 アルカリバリアの耐用年数
Fig.10 Estimated lifetime of alkaline barrier

5. まとめ

酸性地下水の拡散防止技術であるアルカリバリアに関して、2液合成方式により地中でCaCO₃を合成する方法について、室内試験により基礎的検討を実施し、以下の知見を得た。

- ・2液合成品は鉱物破砕品と比較して粒子形状が異なり、酸性地下水の中和効果およびZn吸着能が高いことが示された。

- ・通水条件下においても、アルカリバリア通過後の地下水のpHを中性に維持する持続的な中和効果をカラム試験より確認した。
- ・Feは地下水pHが4以上であれば水酸化第二鉄として析出して地下水中から安定して除去でき、通水条件下においても2液合成品のほうが鉱物破砕品よりもZn吸着能が高かった。
- ・酸性地下水の通過断面積1m²あたりのCaCO₃存在量とpH中和効果の耐用年数の関係を試算した結果、2液合成方式によって地盤内に形成させたCaCO₃は実用的な耐用年数が期待できることを確認した。

今後は、2液合成方式アルカリバリアの実証試験や溶存金属類の安定化の観点でバリア技術を高度化する方法についての検討を進める予定である。

参考文献

- 1) 笹木圭子：黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球科学的検討，鉱物学雑誌，第17巻第2号，pp.93-103，1998.
- 2) 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：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），2010.
- 3) 服部修一，太田岳洋，蓼沼慶正：鉱山地帯を貫く八甲田トンネル掘削における環境対策，地質と調査，No.95，pp.13-18，2003.
- 4) 木賀一美：甲子トンネル下郷工区工事（福島県）有害な掘削岩を道路に封じ込める，日経コンストラクション，pp.62-67，2005.
- 5) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：令和2年度休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化調査研究事業報告書，2021.
- 6) 経済産業省，独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：休廃止鉱山における自然回帰型坑廃水浄化システム（パッシブトリートメント）の導入ガイドライン，2021.
- 7) 遠藤祐司，荻野激，野呂田晋：坑廃水のパッシブトリートメントの概要とその適用，北海道地質研究所報告，第86号，pp.25-35，2014.
- 8) 城まゆみ，山本肇，青木智幸，今村聡：石灰石粉末懸濁水を利用した黄鉄鉱掘削ずりに起因する硫酸酸性水の発生抑制方法，大成建設技術センター報，第41号，2008.
- 9) 根岸昌範，深澤道子，樋口雄一：マルチバリア技術による汚染地下水浄化対策，大成建設技術センター報，第38号，2005.
- 10) 神谷秀博，飯島志行：ナノ粒子の分散・吸着挙動の評価と制御，色材協会誌，82巻5号，pp.214-218，2009.
- 11) 小林仁美，佐藤敬一，澤田清：炭酸カルシウムへの2価重金属イオンの吸着挙動，分析化学，Vol.53，No.2，pp.101-107，2004.
- 12) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：坑廃水処理の原理，2006.