

セメント系改良土からの六価クロム溶出機構に関する実験的考察（１）

鹿島建設 正会員 ○小澤一喜 間宮 尚 川端淳一
京都大学大学院 正会員 乾 徹 学生会員 小林直広

1. はじめに

セメントには製造時に粘土焼成起因と思われる六価クロムが含まれており、地盤改良の際には土とセメントの相性によって土壌環境基準を超える六価クロム溶出が認められる場合がある。しかし、その溶出機構については定説がなく、現状では経験や事前の配合試験に基づいた対策が行われている。そこで、溶出機構を解明すべく複数の土質に対してセメント配合試験を実施し、溶出特性の把握を試みたので、ここに報告する。

2. 実験概要

地盤改良が必要とされた全国の37現場から改良前の94種類の土を採取し、含水比、pH、EC、陽イオン交換容量(以下、CEC)、リン酸吸収係数(以下、リン吸)を分析・吟味して50の様々な特徴の試験用試料を選択した。各試料に対して土質試験や化学分析を実施すると共に、セメント地盤改良を想定して土200gに水100g、高炉セメント15gを添加し(以後、改良試料と呼ぶ)、一週間の養生後に環告46号試験等による溶出試験、含有量分析等を行った(表1)。

3. 土質試験、化学分析、溶出試験の結果

試料の土質は大別すると礫(G)8検体、砂(S)19検体、シルト(MH)12検体、粘土(CH)11検体であり、シルトにおいて自然含水比、塑性限界、液性限界(図1)が特に高い傾向が見られた。細粒分含有率の高いシルトと粘土はpHとCECが高く、特にシルトではリン吸と陰イオン交換容量(以下、AEC)、さらにアロフェン推定量(図2)も高かった。以上の傾向と試料の出处から、シルトとして採取された試料は関東ロームが中心と判断された。また、溶出試験の結果においても土質試験結果と同様にシルトに特異な傾向が認められ、溶出液のpHは低く、ORPとSO₄²⁻が他試料より高かった。しかし、六価クロム溶出量(図3)、含有量については土質による特異差は見られなかった。

4. 考察1

改良試料の六価クロムの含有量と溶出量の関係を図4に示す。セメントおよび改良試料が均質と仮定すると、試料中の六価クロム含有量の差は風乾の際の水分損失に起因すると考えられるが(風乾試料重量中の含有量として算出しているため)、六価クロム含有量(分析結果)のばらつきは水分損失量のばらつきよりもかなり大きい。以上から、改良～分析工程で含有クロムの酸化・還元反応が起き、含有量分析を実施するまでに六価クロム含有量が変化したと推察される。含有量と溶出量を比較

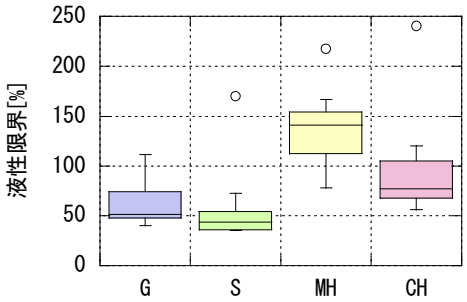


図1 液性限界の土質毎の分布

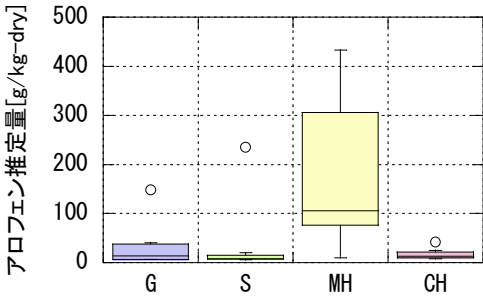


図2 アロフェン推定量の土質毎の分布

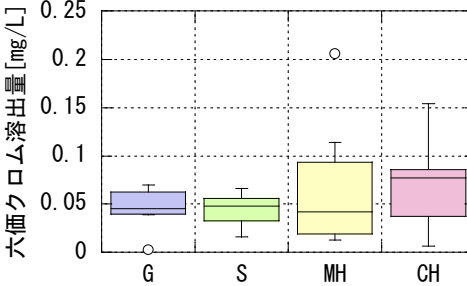


図3 六価クロム溶出量の土質毎の分布

表1 試験概要・仕様

土質試験	一般	土粒子密度、自然含水比
	コンシステンシー	塑性限界、液性限界、塑性指数、コンシステンシー指数
化学試験	粒度	礫分、砂分、シルト分、粘土分、最大粒径、均等係数、曲率係数、50%粒径、粒度分布
	一般	含水率、pH、EC、CEC、AEC、リン酸吸収係数
	有機物指標	全炭素、全窒素、有機炭素、フミン酸、フルボ酸
溶出試験等	アロフェン	アロフェン推定量
		pH、EC、ORP、SO ₄ ²⁻ 、風乾前後含水率、Cr ⁶⁺ 溶出量、Cr ⁶⁺ 含有量

キーワード 地盤改良、セメント系改良土、六価クロム、土質、溶出機構

連絡先 〒182-0036 東京都調布市飛田給 2-19-1 鹿島技術研究所 TEL 042-485-1111

した結果、平均的には含有六価クロムの5～6割が溶出する計算となったが、含有量が小さい領域では全体的に溶出がより抑制される傾向となっている。

溶出液の ORP-pH の相関関係を図 5 に示す。図中に理論的なクロムの存在形態を示すが、ほとんどの改良試料は還元領域に存在し、本来三価クロムとして存在する領域であるにもかかわらず、比較的高濃度の六価クロム溶出が認められている。これより ORP-pH 図のみを用いて溶出の可能性を判定することは難しいと考えられる。

5. 考察2

風乾後の改良試料中の六価クロム含有量について、セメント配合量から算定した計算値に対する分析値の比を含有比と定義し、これに影響を与える要因を検討した。含有比を目的変数、溶出液の pH、ORP、EC を説明変数とした重回帰分析の結果、式 1 (決定係数 0.542) を得た。また、アロフェン含有試料、非含有試料に分けて同様の分析を行ったところ、式 2 (決定係数 0.662) と式 3 (同 0.576) を得た。式 1～3 において比較的大きい決定係数(0.6程度)が得られて

いるということは、含有比に対する pH、ORP の影響が大きいことを示しており、具体的には式中の各説明変数の係数から、pH が高く、ORP が低いほど酸化が進み含有比が大きくなる傾向を示していることが分かる。ORP が低いほど酸化が進むという結果は合理的ではなく、ORP と pH のみからは含有比の変化を説明することは難しいが、pH と ORP に相関関係があることから多重共線性の影響により不合理な結果を招いたものと思われる。

$$\text{含有比} = -9.00 + 1.07 \times \text{pH} - 0.00197 \times \text{ORP} - 0.00499 \times \text{EC} \quad \dots \text{式 1}$$

$$\text{含有比} = 2.35 + 0.307 \times \text{pH} - 0.0000234 \times \text{ORP} - 0.0338 \times \text{EC} - 0.136 \times \text{リン吸} \quad \dots \text{式 2}$$

$$\text{含有比} = 7.50 + 0.880 \times \text{pH} - 0.000126 \times \text{ORP} + 0.0790 \times \text{リン吸} - 0.0311 \times \text{有機炭素} \quad \dots \text{式 3}$$

次に風乾後の改良試料中の六価クロム含有量 (分析値) に対する溶出量を溶出比と定義し、風乾後試料の CEC、AEC、アロフェン量、リン吸、有機炭素、溶出液の EC、ORP、 SO_4^{2-} 等を説明変数として同様の重回帰分析を実施した。説明変数 4 個以下の式で決定係数が 0.4 を上回ったものではなく、重回帰分析によって溶出に影響する要因を特定することは困難であった。

6. おわりに

セメント系改良土からの六価クロム溶出では、まず、改良～分析工程での酸化・還元反応によって六価クロム含有量が変化し、最終的に分析される溶出量に影響を与えること、次に土の物理化学特性等が溶出量に影響を与える(含有量が同等でも土の種類により溶出量が異なる)ことが示された。溶出液の状態を示す指標(pH、ORP、EC 等)をパラメーターとして重回帰分析を実施したところ、前者については各指標の影響を把握するに至ったが、後者については各指標の影響を把握するには至らなかった。

参考文献

- 1) セメント系固化処理土に関する検討: セメント系固化処理土検討委員会, 2003.
- 2) 間宮 他: コンクリート塊の地盤リサイクルにおける微量成分対策, 第 62 回土木学会年次学術講演会, pp. 551-552, 2007.
- 3) 小林, 乾, 小澤, 間宮 他: 改良土からの六価クロム溶出特性に及ぼす土質区分と化学的要因の影響(その 1), 第 43 回地盤工学研究発表会, 投稿中.

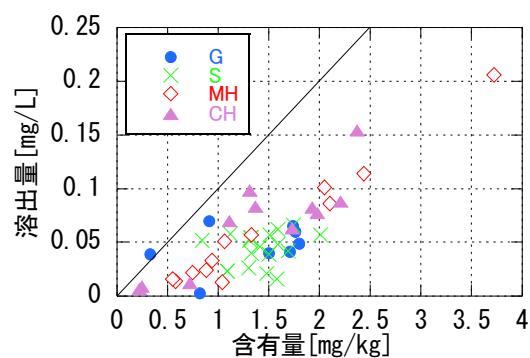


図4 六価クロム含有量と溶出量の関係

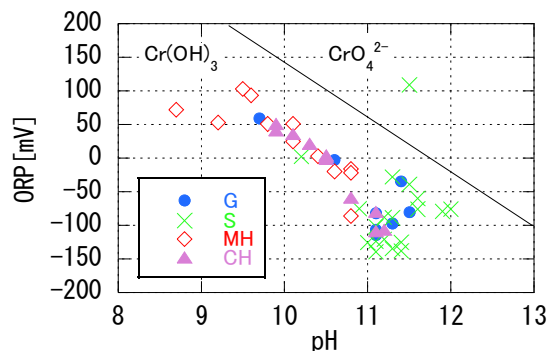


図5 溶出液の pH と ORP の関係