応用地質，第43巻，第4号，208-215頁，2002
Jour. Japan Soc. Eng. Geol., Vol.43, No.4, pp.208-215, 2002

論文

2段階溶出モデルによる黄鉄鉱の酸化・溶解速度の評価

五十嵐敏文*・井筒崇文**・岡　泰道***

要　旨

2種類の粉砕した黄鉄鉱試料に対する酸化・溶解速度を評価するために，好気的条件下でのバッチ溶出試験を行い，溶出水のpH，酸化生成物である鉄イオンや硫酸イオン濃度の変化を測定した．その結果，溶出水pHは黄鉄鉱の種類，固液比，溶出期間に依存し，溶出水pHの低下とともに電気伝導度，鉄イオン濃度，硫酸イオン濃度が上昇した．化学形態分析によれば，鉄はFe(II)イオンとして，イオウは硫酸イオンとして溶出した．Fe(II)イオンや硫酸イオンの溶出速度に関しては，2種類の試料どちらに対しても溶出初期においては，固相濃度に関する一次反応によって溶出することが明らかになった．溶出期間の増加とともに，いったん溶出水濃度が一定になった1つの試料に対しては，その後溶出期間の1/2乗で溶出水中のFe(II)イオンや硫酸イオン濃度が増加することがわかった．これは，黄鉄鉱内部における拡散が溶出速度を律速することを示唆している．すなわち，溶出初期においては黄鉄鉱表面からの溶出が，その後黄鉄鉱酸化物層を通しての拡散という2段階の溶出機構によって黄鉄鉱の酸化・溶解反応が進行することが見出された．ここで見積られた拡散係数がおよそ10^{-16} cm^2/sという低い値であったことから，黄鉄鉱の酸化・溶解に伴う影響は溶出初期に大きいことが予想された．また，黄鉄鉱の粒径が小さくなるとともに，pHが低下し，電気伝導度，Fe(II)イオン濃度，硫酸イオン濃度が上昇したが，溶出速度に顕著な相違は認められなかった．

Key words：黄鉄鉱　pyrite,　酸化　oxidation,　溶出モデル　leaching model,　拡散　diffusion

1. はじめに

海成泥岩地域や変質帯地域のように岩盤中に黄鉄鉱(pyrite, FeS_2)が含まれる場合，土木建築工事等でそれが酸化雰囲気に曝されるようになると，還元環境で安定に存在していた黄鉄鉱が酸化・溶解する．すなわち，黄鉄鉱を含む岩盤の開削，およびそのずりの埋戻しに伴い酸化反応が進行する[1)~3)]．**図-1**は土木建築工事に関連して黄鉄鉱が酸化・溶解する事例を模式的に示したものである．とくに，掘削ずりは酸素との接触面積も大きくなるため，酸化・溶解速度が高まり，硫酸酸性の浸出水の発生が著しくなることが予想される．一方，掘削ずり中に方解石(calcite, $CaCO_3$)が含まれる場合は，方解石の中和作用により酸性水の発生が抑制される．さらに，黄鉄鉱と方解石の含有量比によって溶出水pHがおおむね決まることも明らかにされている[4)]．しかし，溶出水pHの経時変化からみると，黄鉄鉱と方解石のそれぞれの溶解速度が異なることが予想されるため[4)]，相互の溶解速度を明らかにする必要がある．

黄鉄鉱の酸化・溶解速度に関してはこれまで多くの報告がなされている．笹木[2)]は，pH 2付近の酸性領域におけるFe(III)イオンおよび酸素による黄鉄鉱の酸化速度に関する従来の結果を整理している．それによると，黄鉄鉱の酸化速度定数はFe(III)イオン濃度，pH，溶存酸素濃度によって表現されることが示されている．とくに，McKIBBEN and BARNESは塩酸酸性条件で，Fe(III)イオンあるいは酸素による反応が黄鉄鉱の酸化速度を支配している場合のそ

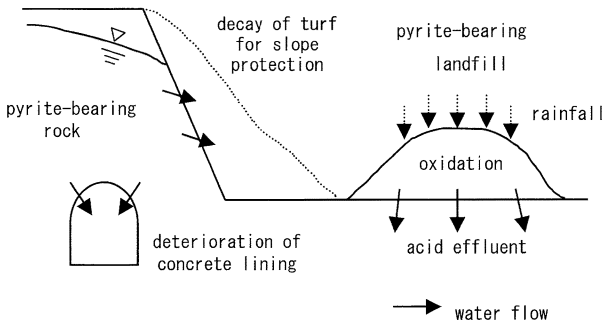

図-1　土木建築工事に伴う黄鉄鉱の酸化・溶解反応の周辺環境への影響
(The effects of pyrite oxidation induced by construction works to the environment)

＊北海道大学大学院工学研究科　Graduate School of Engineering, Hokkaido University(会員)
＊＊(株)建設技術研究所　CTI Engineering Co., Ltd.
＊＊＊法政大学工学部　Faculty of Engineering, Hosei University

れぞれの速度定数について評価している[5]. NICHOLSON *et al.*[6]およびMOSES and HERMAN[7]は中性付近での黄鉄鉱の酸化・溶解試験を行い，その速度定数を評価している．黄鉄鉱の酸化・溶解速度はこのようなパラメータに基づき評価できる反面，実際にそれが起こる条件を想定した場合，その反応を律速するほかの現象を評価することも必要である．すなわち，酸素が十分透過しない環境では酸素の拡散が黄鉄鉱の酸化・溶解を支配することになり[8)~11)]，また，黄鉄鉱表面の酸化層の形成に伴いその酸化層中の拡散が全体の反応を支配する場合もある[12]．したがって，黄鉄鉱の酸化・溶解反応速度に関しては，反応速度定数を用いるモデル[1),5)~7),13)]と拡散係数を用いるモデル[8)~12)]の2つに大きく分類できる．

このように酸化・溶解に関する基礎的なデータは取得されているが，黄鉄鉱を含むずり埋立地からの浸出水の評価を目的とした研究はあまりない．そこで本研究は，黄鉄鉱を含むずり埋立地に対して，掘削ずりが降雨に相当する溶存酸素で飽和された脱イオン水と接触することによる酸性水の発生を想定した酸化・溶解速度に関する実用的なデータを取得するために，国産の黄鉄鉱を用いてその酸化・溶解速度をバッチ法により検討した．

2.　試料と溶出試験方法

2.1　試料

本研究では，愛知県東栄町振草鉱山産の六面体細粒結晶状の黄鉄鉱および静岡県松崎町日東鉱山産の自形結晶が密に集合した塊状黄鉄鉱を用いた．それらの試料を**写真-1**に示す．溶出試験に際しては，振草鉱山産試料は購入時にすでに粒径が2 mm以下に調整されていたため，そのまま試験に供した．一方，日東鉱山産試料は，塊状試料をタングステン製の乳鉢を用いて粒径2 mm以下に粉砕し試験に供した．さらに，日東鉱山産の粉砕試料は2 mm，0.84 mm，0.42 mm，0.25 mmのふるいにかけ，0.84～2 mm，0.42～0.84 mm，0.25～0.42 mm，0.25 mm以下の粒度分布の異なる4つに分類し，それぞれを試験に供した．これらの試料の一覧を**表-1**に示す．表中にはピクノメータによる比重の測定結果も示す．

表-2はX線回折により同定された含有鉱物を示す．この表から，試料A，Bは黄鉄鉱の明瞭なピークが観察されたが，試料Aには黄鉄鉱の酸化物である硫酸鉄(szomolnokite($FeSO_4 \cdot H_2O$))も認められた．これは，試料Aは購入時にすでに六面体細粒状となっていたため，すでに表層付近は酸化が進行していたものと考えられる．**表-3**は化学分析の結果を示す．この表からも，大部分がイオウ(S)と鉄(Fe)であり，少量のシリカ(Si)とアルミニウム(Al)，微量のカリウム(K)やカルシウム(Ca)等を含有することがわかる．また，純粋な黄鉄鉱であればFeとSとのモル比は1：2となるが，試料Aではその比が1：1.72，試料Bでは1：1.81となった．とくに，試料Aでこの比の相違が大きく，硫酸鉄の共存を裏付けている．

2.2　溶出試験方法

バッチ溶出試験は，脱イオン水を30 min以上曝気して作製した溶存酸素飽和水を用いて行った．すなわち，溶存

表-1　溶出試験に使用した粉砕黄鉄鉱試料
(Crushed pyrite samples used for leaching experiments)

sample	mine	particle size(mm)	specific weight
A	Furikusa	< 2 mm	5.05
B	Nitto	< 2 mm	5.46
C	Nitto	0.84～2 mm	–
D	Nitto	0.42～0.84 mm	–
E	Nitto	0.25～0.42 mm	–
F	Nitto	< 0.25 mm	–

–: not measured

(a)振草鉱山産黄鉄鉱

(b)日東鉱山産黄鉄鉱

写真-1　溶出試験に供した黄鉄鉱(Pyrite samples used for leaching experiments)

表-2　X線回折分析結果(Xray diffraction analyses of samples)

sample	pyrite	marcasite	szomolnokite	quartz	mica	calcite
A	+++	+	+	+	+	−
B	+++	−	−	+	−	+

Xray peak: +++ strong, + weak, −: non

表-3　試料の化学組成
(Chemical compositions of samples)

Sample	A	B
Fe	48.7	48.5
S	48.2	50.4
SiO_2	1.69	0.89
Al_2O_3	0.76	0.13
K_2O	0.15	0.02
CaO	0.11	0.01

unit: wt%

表-4　バッチ溶出試験一覧
(A list of batch experiments)

case	sample	ω (g/L)	t_M (day)
1	A	10	7
2	A	50	7
3	B	10	7
4	B	50	7
5	C	50	7
6	D	50	7
7	E	50	7
8	F	50	7
9	B	10	42
10	B	50	42

ω : solid-liquid ratio

t_M : mixing period

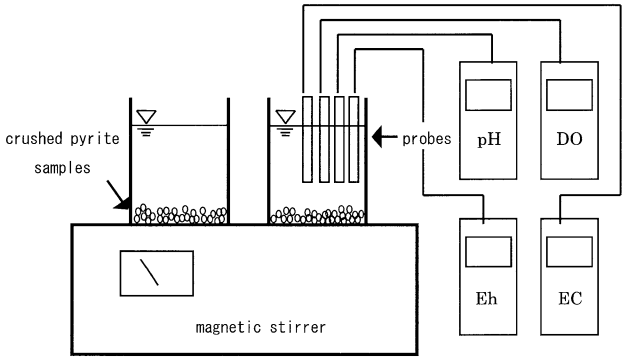

図-2　バッチ溶出試験模式図(Batch leaching experiments)

酸素飽和水1ℓに黄鉄鉱の粉砕試料10 g(固液比10 g/ℓ)，あるいは50 g(固液比50 g/ℓ)を加え，マグネチックスターラで約300 rpmの速度で攪拌し，固液接触を行った．溶出期間中は**図-2**に示すように，溶液の水温，pH，電気伝導度(EC)，酸化還元電位(Eh)，溶存酸素濃度(DO)を定期的に測定した．ただし，ECは25℃換算値とした．さらに，溶液の一部を採取し，孔径0.45 μmメンブレンフィルタでろ過後，元素分析に供した．分析対象とした元素は，黄鉄鉱を構成するFe，Sのほか，カルシウム(Ca)，マグネシウム(Mg)，ナトリウム(Na)，カリウム(K)，アルミニウム(Al)である．分析に際しては，プラズマ発光分析法(ICP-AES)を用いた．また，溶出したFeの化学形態を把握するために，1,10-フェナントロリン法によりFe(II)イオンとFe(III)イオンとを区分して分析した[14]．同様に，Sに対しても化学形態を把握するために，ICP-AESによる全イオウの分析とイオンクロマトグラフ(IC)による硫酸態イオウ(SO_4^{2-})の分析の両方を行った．

なお，今回使用した黄鉄鉱粉砕試料に対しては，溶出試験直前の洗浄は行っていない．黄鉄鉱の溶解試験においては，前処理として粉砕後の洗浄の必要性が指摘されているが[2]，実際の工事等の条件を考慮すると，洗浄等の操作は困難であると判断される．そのため，本試験においては，黄鉄鉱粒子表面における酸化層を含む試料に対して溶出試験を行った．

表-4には，バッチ溶出試験ケースの一覧を示す．溶出期間は当初7日間としていたが，試料Bでは7日以降にも黄鉄鉱が酸化・溶解することが確認されたため，溶出期間を42日間まで延長した試験も行った．

今回の一連の試験を通して，水温は22〜25℃，Ehは+500〜600 mV，DOはほぼ飽和濃度であった．すなわち，つねに好気的な条件であった．

3.　溶出試験結果

3.1　試料の種類と固液比の影響

表-4中のケース1〜4におけるpHの経時変化を**図-3**に，ECの経時変化を**図-4**に示す．なお，図中には7日(168h)間の溶出期間でもpHやECが安定しなかった試料Bに対して，より長期間の攪拌を行ったケース9，10の結果も示す．図-3から，試料Aに対しては溶出期間にかかわらず固液比に応じたほぼ一定のpHを示すが，試料Bに対しては溶出期間とともに徐々にpHが低下する傾向が認められる．また，固液比の大きいケースでは溶出水pHが低下すること，溶出期間が7日程度以内であれば固液比によらず試料Bの溶出水pHよりも試料Aの溶出水pHが低いことも認められる．図-4からは，試料Aに対しては初期においてECが増加し，その後一定の値を示すことがわか

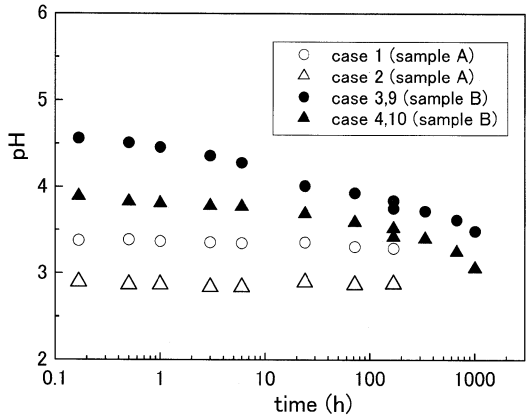

図-3　溶出水の pH 変化
(Measured pH of leachate versus time)

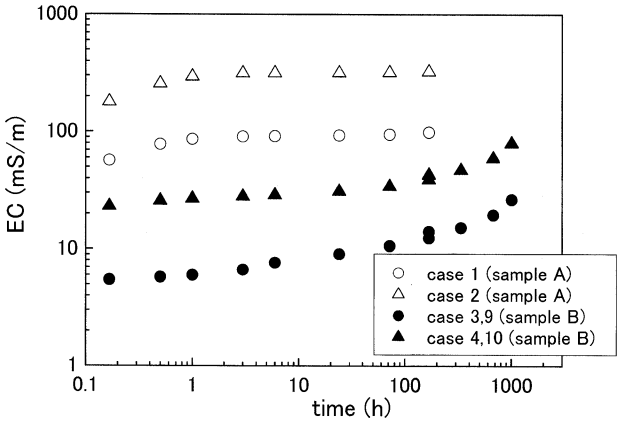

図-4　溶出水の EC 変化
(Measured electric conductivity of leachate versus time)

る．一方，試料 B に対しては初期は比較的一定の EC 値を示すが，3〜7 日(72〜168 h)後から上昇傾向となる．しかし，どちらの試料に対しても，初期の EC 値がその後の EC に大きく影響している．また，固液比の大きいケースでは EC 値が増加すること，pH の低い試料 A の EC の方が高い値を示すことがわかる．

黄鉄鉱の酸化・溶解後の液相中の主要成分となる Fe と SO_4 の濃度変化を**図-5，6** に示す．図中のプロットは，溶出期間が 1 h，1 日(24 h)，7 日(168 h)，14 日(336 h)，28 日(672 h)，42 日(1,008 h)のときは，実際に試料の一部を採取し分析した値である．それ以外の溶出期間では各試験ケースに対して EC と Fe 濃度あるいは SO_4 濃度とがよい相関関係にあったことから，EC 値から換算した濃度をプロットしたものである．試料 A では，Fe および SO_4 とも初期の 1 h 程度で Fe および SO_4 濃度が増加し，その後はほぼ一定の濃度となった．試料 B では EC の変化と同様な傾向が認められ，初回の測定を除きその後 3 日(72 h)間はほぼ一定の濃度を示すが，3〜7 日以降徐々に濃度が上昇した．このことは，3〜7 日(72〜168 h)未満の溶出期間における黄鉄鉱の酸化・溶解挙動とそれ以降の挙動とが異

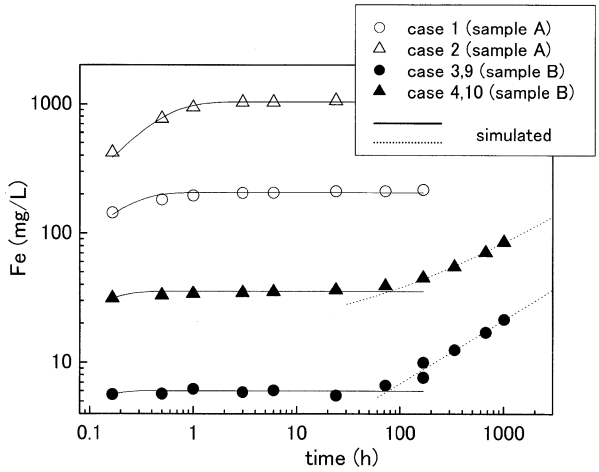

図-5　溶出水の Fe 濃度変化に関する実測値と解析結果との比較
(t=0.17, 0.5, 3, 6, 72 h の Fe 濃度は EC からの換算値)
(Measured and simulated Fe concentrations of leachate versus time)

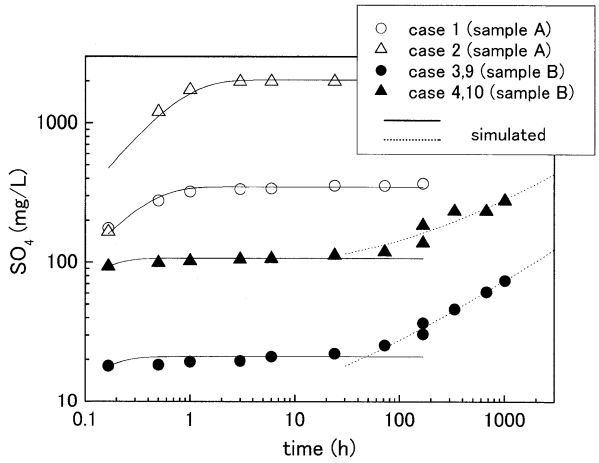

図-6　溶出水のSO_4濃度変化に関する実測値と解析結果との比較
(t=0.17, 0.5, 3, 6, 72 h の SO_4 濃度は EC からの換算値)
(Measured and simulated SO_4 concentrations of leachate versus time)

なることを示唆する．また，Fe および SO_4 の濃度変化は，固液比の増加とともにそれぞれの濃度は増加し，試料 B よりも試料 A の Fe，SO_4 濃度が高いことも明らかである．

溶出した Fe の化学形態に関しては，1,10-フェナントロリン法による Fe(II)濃度，1,10-フェナントロリン法において Fe のすべてを還元して分析した全 Fe 濃度，ICP-AES による全 Fe 濃度とがほとんど一致したため，液相中の溶存 Fe は Fe(II)イオンの形態を有するといえる．また，S の形態に関しては，IC による SO_4-S 濃度と ICP-AES による全 S 濃度とがほぼ一致したことから，液相中の溶存 S は SO_4^{2-}態となっていると判断される．そのため，図-6 では縦軸を SO_4 濃度と表記した．

単位重量あたりの Fe や S の溶出量から整理すると，試料 A については固液比にかかわらず Fe で 19〜22 mg/g，S で 10〜14 mg/g となった．試料 B についても固液比に

かかわらず溶出期間が7日以内ではFeで0.6〜0.9 mg/g，Sで0.6〜1 mg/gとなった．溶出期間が42日においてはFeで1.7〜2.2 mg/g，Sで1.9〜2.5 mg/gとなった．以上の結果から，単位重量あたりの溶出量は固液比には依存しないこと，FeとSの溶出量の比率は各試料で同じ値を示すことがわかる．溶出したFeとSとのモル比を計算すると，試料Aでは1：0.93〜1.2，試料Bでは1：1.8〜2.3となった．X線回折の結果において，試料Aにのみ硫酸鉄が認められたことを踏まえると，Fe：Sのモル溶出比は硫酸鉄のみの溶出を仮定すると試料Aでは1：1で，黄鉄鉱のみの溶出を仮定すると試料Bでは1：2となることが予想されるが，その予想値は溶出試験結果とほぼ一致することがわかる．すなわち，試料Aでは$FeSO_4$としての溶出が，試料BではFeS_2としての溶出が主に起こっていると判断される．

Fe，S以外の元素に関しては，溶出期間7日目における試料AではCaが7〜30 mg/ℓ，Mgが3〜14 mg/ℓ，Naが約1 mg/ℓ，Kが約4 mg/ℓであった．一方，試料BではCaが1〜3 mg/ℓ，Mgが0.1〜0.4 mg/ℓ，Naが約3 mg/ℓ，Kが約3 mg/ℓであった．なお，pH値によってはAlも検出され，溶出期間7日目では0.4〜7 mg/ℓを示した．これらの元素は黄鉄鉱と共存する鉱物から溶出したものであるが，FeやSと比較すると低濃度であった．このことは，本溶出試験では微量共存鉱物からの溶出も認められるが，黄鉄鉱あるいは硫酸鉄からの溶出が支配的であるといえる．

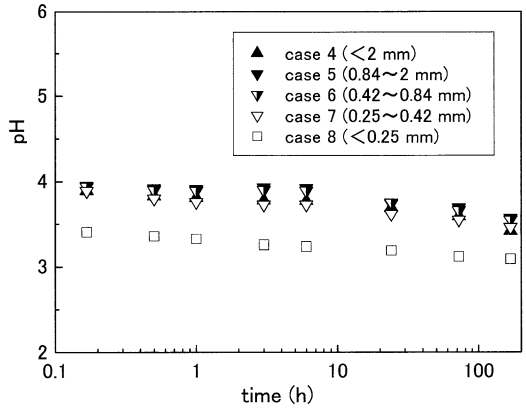

図-7　溶出水pHに及ぼす黄鉄鉱の粒径の影響
(The effect of pyrite particle diameter on leachate pH)

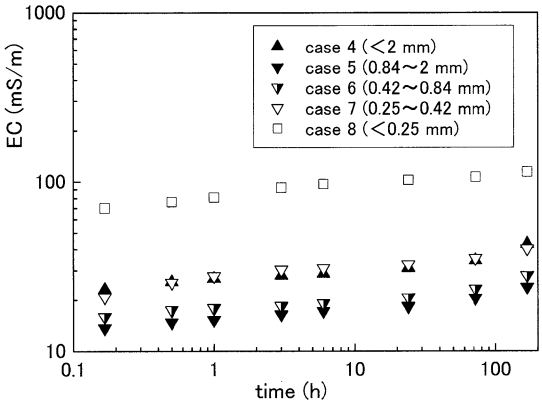

図-8　溶出水ECに及ぼす黄鉄鉱の粒径の影響
(The effect of pyrite particle diameter on leachate EC)

3.2　粒径の影響

試料Bを粒径によって分類した試料C，D，E，Fに対する溶出試験結果を**図-7, 8**に示す．比較のために試料Bの結果も描く．これらの図から，粒径が小さくなるとともに溶出水pHは低下し，ECは増加することがわかる．とくに，粒径が0.25 ㎜以下となる試料Fにおいて顕著となる．このことは，粒径が小さくなる，すなわち比表面積が増加するとともに，溶出イオン濃度が高くなるためであると考えられる．また，試料Bの溶出量は，粒径0.25〜0.42 ㎜の試料Eと最もよく対応することもわかる．このことは，試料Bと試料Eの粒度分布は異なるが，それらの比表面積はおおむね一致することを示唆する．なお，粒径によるpHやECの経時変化のパターンはほとんど変わらなかった．

粒径の相違による溶出水中のFeおよびSO_4の濃度変化を**図-9, 10**に示す．これらの図からもFeやSO_4の濃度変

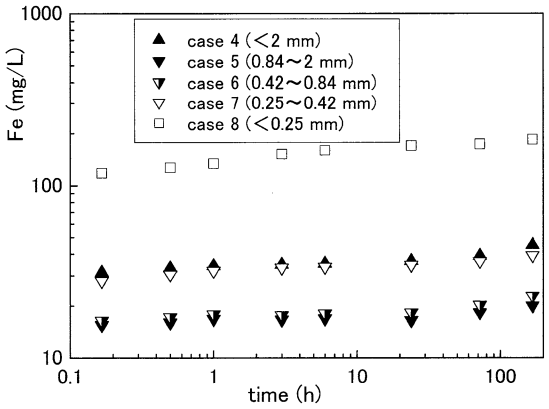

図-9　溶出水Fe濃度に及ぼす黄鉄鉱の粒径の影響
(The effect of pyrite particle diameter on Fe concentration of leachate)

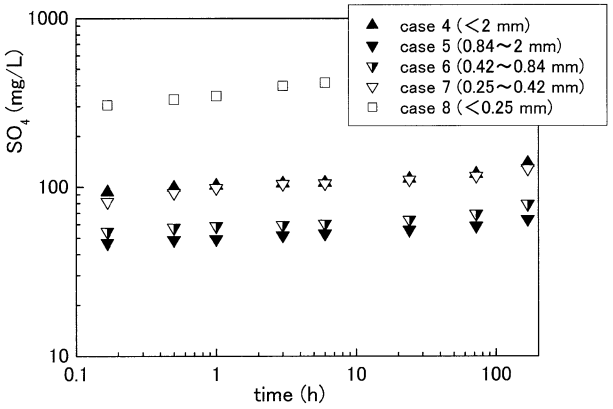

図-10　溶出水SO_4濃度に及ぼす黄鉄鉱の粒径の影響
(The effect of pyrite particle diameter on SO_4 concentration of leachate)

化はECの変化とほぼ同様なパターンを示した．すなわち，粒径が小さくなるとともに，溶出水中のFeやSO_4の濃度が増加することがわかる．しかし，溶出速度には明瞭な相違が認めらなかった．

4. 酸化・溶解のモデル化

溶出試験の結果に基づき，黄鉄鉱の成分であるFeとSの溶出挙動をモデル化する．溶出期間が3〜7日以下では，図-5, 6からこれらの元素は溶出初期に急激に濃度が上昇し，その後一定濃度に漸近する．そのため，以下のような溶出速度が固相濃度に比例するという，固相濃度に関する1次反応とするモデルを適用する．すなわち，

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = -kQ_s \tag{1}$$

ここで，Q_sは溶出成分の固相濃度，kは溶出成分の溶出速度定数，tは時間である．上式を$t=0$のとき$Q_s = Q_{so}$として積分すると，次式が得られる．

$$Q_s = Q_{so}\exp(-kt) \tag{2}$$

バッチ溶出試験における黄鉄鉱1gあたりの水の体積をV，液相濃度をCとすると，

$$Q_{so} = Q_s + CV \tag{3}$$

であるので，これを式(2)に代入すると，

$$C = \frac{Q_{so}}{V}\{1-\exp(-kt)\} \tag{4}$$

となる．

一方，上述のモデルでは表現できない3〜7日以降の溶出については，液相濃度と溶出期間との関係がほぼ勾配1/2の直線となることから，拡散現象で評価できると考えられる．すなわち，FeやSの酸化生成物あるいは酸化剤となる酸素の黄鉄鉱表面酸化物層を通しての拡散が黄鉄鉱の酸化・溶解反応を律速していると考えられる．ここでは，すべての黄鉄鉱が溶解したと仮定したときの液相濃度である総溶出濃度に対する実験で得られた液相濃度の割合が非常に小さいことから，平面1次元の半無限媒体における拡散方程式に基づき，以下の式を適用する[15)〜18)]．

$$C = 2C_0\left(\frac{S}{V}\right)\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = m\sqrt{t} \tag{5}$$

ここで，C_0は総溶出濃度，Sは黄鉄鉱の表面積，Vは黄鉄鉱の体積，Dは黄鉄鉱内の拡散係数，mは定数である．

試料Aに対しては式(4)を適用し，試料Bに対しては溶出期間が3日までは式(4)を，それ以降は式(5)を適用すると，図-5, 6中の曲線となる．なお，図中には式(5)に対して初期溶出量を見込んだ式(6)を適用した．

$$C = m\sqrt{t} + n \tag{6}$$

ここで，nは定数である．

図-5, 6中の各プロットと解析曲線との比較から，式(4)の中のパラメータQ_{so}およびk，式(5)の中のパラメータDについては試験結果と解析結果とが一致するようにフィッティングしたが，どのケースにおいても本モデルが試験結果をうまく表現していることがわかる．すなわち，黄鉄鉱の酸化・溶解反応には，溶出初期には表面(酸化層を含む)からのFeやSの固相濃度に比例した速度での溶出が支配的であるが，その後黄鉄鉱内部から表面酸化物層を通しての拡散が律速になると判断される．ただし，試料AではFeやSの初期溶出濃度が試料Bと比較して1オーダ以上高かったため，溶出期間の1/2乗に比例して増加する直線部分は認められなかったと考えられる．

表-5には，フィッティングで得られたパラメータの一覧を示す．なお，表中には表-3で示した含有量Q_tに対するQ_{so}の比も示す．Dの算出にあたっては，表-1の比重からV，表-3の含有量からC_0をそれぞれ求め，また，図-9, 10から試料Bと試料Eとが同様な挙動を示すことから，試料Eの平均粒径(=0.335 mm)から表面積Sを推定した．この表から，初期の溶出にかかわる固相濃度は全量濃度との比率でみると，試料AのFeで4.2〜4.3%，Sで2.4〜2.8%，試料BのFeで0.12〜0.15%，Sで0.13〜0.14%となり，非常に小さな数値であることがわかる．一方，溶出速度定数は，試料Aで1.6〜6.7 h^{-1}，試料Bで12〜17 h^{-1}となった．黄鉄鉱内部の拡散係数Dに関しては，10^{-16} cm^2/s前後の値を示し，従来より報告されている黄鉄鉱の酸化・溶解にかかわる土壌，岩盤中の酸素の拡散係数[8)〜11),19)]，岩石中の無機イオン種の拡散係数[20)]，多孔媒体中の水の拡散係数[21)]と比較すると，はるかに低い値となっている．中性水溶液中での黄鉄鉱の酸化物層においても3×10^{-12} cm^2/sであり[12)]，比表面積の変動幅を考慮しても今回の結果は数オーダそれよりも低い値となっており，金属材料中の拡散

表-5　溶出モデルパラメータ一覧
(A list of fitted leaching parameters)

case	parameters	Fe	S
1	Q_{so} (mg/g)	20.6	11.6
	k (h^{-1})	6.69	3.66
	Q_{so}/Q_t	0.042	0.024
2	Q_{so} (mg/g)	20.8	13.7
	k (h^{-1})	2.75	1.58
	Q_{so}/Q_t	0.043	0.028
3	Q_{so} (mg/g)	0.602	0.675
	k (h^{-1})	16.5	13.2
	Q_{so}/Q_t	0.0012	0.0013
4	Q_{so} (mg/g)	0.709	0.718
	k (h^{-1})	12.7	12.0
	Q_{so}/Q_t	0.0015	0.0014
9	D (cm^2/s)	1.3×10^{-16}	1.4×10^{-16}
10	D (cm^2/s)	5.4×10^{-17}	5.0×10^{-17}

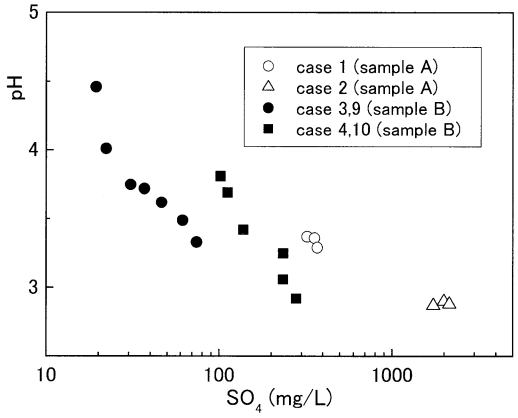

図-11　溶出水 pH と SO_4 濃度との関係
(Relation between pH and SO_4 concentration of leachate)

係数に匹敵するものである[22]．今後，比表面積の測定，総溶出濃度の測定，拡散方程式の球座標系への展開が必要であるが，ほかの拡散現象と比較すると黄鉄鉱酸化物層を通しての拡散現象は非常に遅いことが明らかとなった．

上記の溶出モデルによって Fe や S の酸化・溶解を表現できるが，実際上の問題としては溶出水の pH を評価する必要がある．pH は，溶出水中の主要な陽イオンおよび陰イオンの濃度から電気的中性条件に基づき算出できるが，その場合主要イオンをすべて分析することが必要となる．**図-11** には溶出水中の SO_4 濃度と pH との関係を示すが，試料の種類と固液比がわかれば SO_4 濃度から pH を評価できることがわかる．したがって，SO_4 濃度と pH との関係を用いることが有効であると考えられる．

今回の溶出試験の範囲では，溶出試験後期の拡散支配による酸化・溶解よりも溶出試験開始初期の酸化・溶解の影響が大きかった．一方，実際の掘削ずり埋立においては，地下水流速が遅いため，埋立初期の酸性水浸出の問題とその後のゆっくりとした酸性水浸出の問題の両方を考慮する必要があると考えられる．また，今回は黄鉄鉱を浸漬することによって酸化・溶解反応速度を評価したが，実際の埋立では不連続な降雨等の影響により乾燥した状態から飽和に近い状態までの水分量の変動が想定されるため，酸化・溶解速度に及ぼす乾湿の影響を評価することが重要であると考えられる．

5. 結　　論

2種類の黄鉄鉱を用いたバッチ溶出試験を行った結果，以下のことが明らかになった．

(1)溶出水の水質は，pH が低下すると EC，Fe(II)濃度，SO_4 濃度が上昇する．また，溶出初期の pH，EC，Fe(II) や SO_4 濃度は，その後のそれらの値に影響する．

(2)硫酸鉄を含む試料 A では，1h 程度で pH，EC，Fe(II)濃度，SO_4 濃度が一定値に漸近し，その後の変化はほとんどない．一方，試料 B では溶出期間の増加によって pH は徐々に低下する．また，3日以内では EC，Fe(II)，SO_4 濃度はほとんど変化しないが，3～7日以降になってそれらが上昇する．この経時変化から，試料 B においては溶出試験初期とその後で溶出挙動が異なることが考えられる．

(3)上記の結果から，黄鉄鉱からの Fe および S の溶出は，初期は固相濃度に比例する速度で溶出し，その後試料 B の3～7日以降で見られるように，黄鉄鉱表面酸化物層を通しての拡散によって溶出速度が律速される．

(4)黄鉄鉱の粒度の相違によって，粒径が小さくなり比表面積が増加すると，溶出濃度が増加するが，溶出速度の上昇は明瞭には認められない．

今後は，黄鉄鉱を含む岩盤を対象とした溶出試験のほか，実際のずり埋立環境を模擬した水分条件での溶出試験を行い，現実的な環境条件での黄鉄鉱の酸化・溶解速度を評価する必要があると考えられる．

謝辞　本研究の実施にあたり，X 線回折では(財)電力中央研究所大山隆弘上席研究員，溶出試験では，(株)シー・アール・エスの黒澤健哉氏にご協力いただいた．ここに記して感謝する次第である．

引　用　文　献

1) SINGER, P. C. and STUMM, W.(1970): Acid mine drainage: The rate-determining step, *Science*, Vol.167, pp.1121-1123.
2) 笹木圭子(1998)：黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究，鉱物学雑誌，Vol.27, No.2, pp.93-103.
3) 五十嵐敏文・大山隆弘(1997)：黄鉄鉱の酸化に伴う貯水池水質の酸性化とアルミニウムの溶出，応用地質，Vol.38, No. 5, pp.244-251.
4) 五十嵐敏文・大山隆弘・斎藤典之(2001)：黄鉄鉱を含む堆積岩の溶出水酸性化ポテンシャルに関する実験的検討，応用地質，Vol.42, No.4, pp.214-221.
5) McKIBBEN, M. A. and BARNES, H. L. (1986): Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.50, pp.1509-1520.
6) NICHOLSON, R. V., GILLHAM, R. W., and REARDON, E. J. (1988): Pyrite oxidation in carbonate-buffer solutions: 1. Experimental kinetics, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.52, pp.1077-1085.
7) MOSES, C. O. and HERMAN, J. S. (1990): Pyrite oxidation at circumneutral pH, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.55, pp.471-482.
8) POINKE, H. B., ROGOWSKI, A. S., and De ANGELIS, R. J. (1980): Controlling the rate of acid loss from Strip mine spoil, *Journal of Environmental Quality*, Vol.9, No.4, pp.694-699.
9) BRONSWIJK, J. J. B., NUGROHO, K., ARIBAWA, I. B.,

GROENENBERG, J. E., and RITSEMA, C. J. (1993) : Modeling of oxygen transport and pyrite oxidation in acid sulphate soils, *Journal of Environmental Quality*, Vol.22, pp.544-554.
10) BLOWES, D. W., REARDON, E. J., JAMBOR, J. L., and CHERRY, J. A. (1991) : The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.55, pp.965-978.
11) 大山隆弘・千木良雅弘・大村直也・佐々木和裕・長岡了(1999) : 不飽和領域での堆積岩の化学的風化作用-泥岩トンネル坑壁の風化速度と微生物の影響-, 応用地質, Vol.39, No.6, pp.511-523.
12) NICHOLSON, R. V., GILLHAM, R. W., and REARDON, E. J. (1990) : Pyrite oxidation in carbonate-buffer solutions : 2. Rate control by oxide coatings, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.54, pp.395-402.
13) BROWN, A. D. and JURINAK, J. J. (1989) : Mechanism of pyrite oxidation in aqueous mixtures, *Journal of Environmental Quality*, Vol.18, pp.545-550.
14) 日本分析学会北海道支部編(1994) : 水の分析(第4版), 化学同人, pp.185-189.
15) Crank, J.(1975) : The mathematics of diffusion, 2 nd ed., Oxford University Press.
16) 寺島泰(1973) : 固化体中放射性核種の浸出過程とその解析方法とについて, 土木学会論文報告集, No.209, pp.51-61.
17) 河西基・満木泰郎・五十嵐敏文・馬原保典(1985) : 低レベル廃棄物陸地処分施設からの放射性核種漏出量算定手法の開発, 電中研研究報告 385015.
18) 関晋(1983) : 廃棄物固化体からの放射性核種の浸出, 日本原子力学会誌, Vol.25, No.7, pp.571-576.
19) RITSEMA, C. J. and GROENENBERG, J. E. (1993) : Pyrite oxidation, carbonate weathering, and gypsum formation in a drained potential acid sulfate soil, *Soil Science Society of America Journal*, Vol.57, pp.968-976.
20) YAMAGUCHI, T., SAKAMOTO, Y., and SENOO, M.(1993): Consideration on effective diffusivity of strontium in granite, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.30, No.8, pp.796-803.
21) 寺島泰・熊木徹(1976) : 数種の多孔性材料中における3重水素水の有効拡散係数, 保健物理, Vol.11, pp.309-314.
22) 幡野佐一(1981) : 工業材料便覧, 日刊工業新聞社, pp.229-232.

(2001年11月22日受付, 2002年4月17日受理)

Jour. Japan Soc. Eng. Geol., Vol.43, No.4 , pp.208-215, 2002

Evaluation of Pyrite Dissolution Rates by Two-step Leaching Model

Toshifumi IGARASHI, Takafumi IZUTSU and Yasumichi OKA

Abstract

Batch leaching experiments in aerated conditions for two different types of crushed pyrite were carried out by measuring changes in pH and concentrations of Fe and SO_4 for leachate. The results showed that leachate pH depended on the solid-liquid ratio and leaching period as well as the pyrite used, and that the electric conductivities and the concentrations of Fe and SO_4 increased with the decrease in leachate pH. The chemical forms of iron and sulfur in the leachate were identified as ferrous ions and sulfate ions, respectively. The concentration changes observed illustrated that the initial leaching rates of ferrous and sulfate ions from both pyrite samples were demonstrated by a first-order reaction with respect to the solid-phase concentration. This indicates that the initial dissolution process was governed by a surface reaction. On the other hand, the subsequent dissolution of one of the samples was expressed by a function of the square root of the leaching period, suggesting that the rate-determining process was diffusion in the crushed pyrite sample. These two different mechanisms were found to affect the dissolution rate of pyrite. Therefore, the initial leaching may be expected to be more critical to the chemical properties of leachate than the following leaching, due to the estimated diffusion coefficient within the pyrite being as low as 10^{-16} cm^2/s. In addition, the diameter of the crushed pyrite affected the chemical properties of the leachate, but not the leaching rate.

Key words : pyrite, oxidation, leaching model, diffusion