HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	黄鉄鉱を含む地盤からの酸性水の溶出
Author(s)	五十嵐, 敏文; 大山, 隆弘; 井筒, 崇文
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 179-182
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/7345
Type	bulletin (article)
Note	第6回衛生工学シンポジウム（平成10年11月5日（木）-6日（金） 北海道大学学術交流会館）. 5 測定・解析. P5-7
File Information	6-5-7_p179-182.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

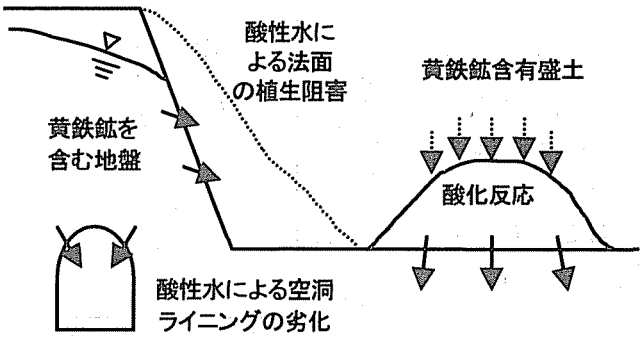
5－7

黄鉄鉱を含む地盤からの酸性水の溶出

五十嵐敏文（(財)電力中央研究所）
大山　隆弘（(財)電力中央研究所）
井筒　崇文（(株)建設技術研究所）

1．はじめに

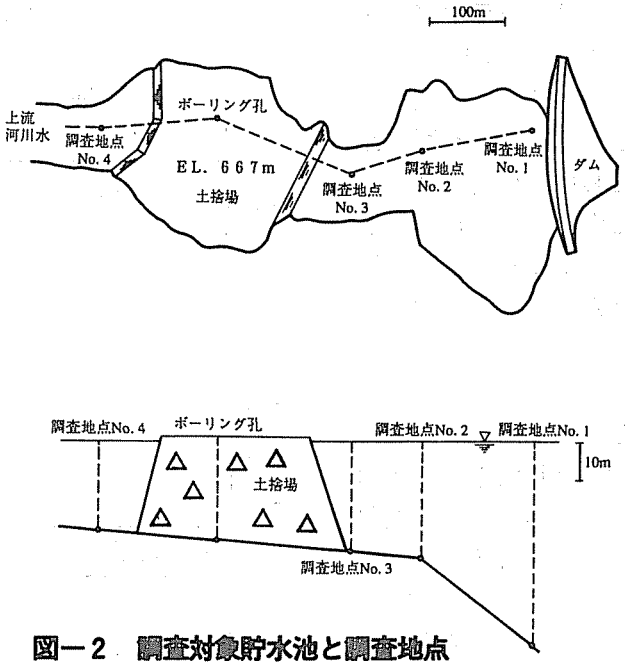
近年、土木工事に伴い酸性水を発生した事例が報告されるようになった[1)]。酸性水は、岩石に含まれる硫化物が、岩盤掘削などにより地表に曝されて空気中の酸素や水中の溶存酸素と接触し、酸化することによって生成する。硫化物の中でも黄鉄鉱（pyrite, FeS_2）は堆積岩地帯や熱水変質作用を受けた岩石に少量ではあるが、一般的に含まれている。図－１に模式的に示すように、このような岩石の分布する地域で大規模な岩盤の掘削・造成が行われると、これまで還元環境下で安定していた黄鉄鉱が酸化し、硫酸が発生する。従来は、人里離れた地点にダム等の大規模施設を建設することが多かったため、このような酸性水の問題は、建設・施工地点からの距離がある程度確保されていれば、周辺流域からの水の希釈作用によって中和され、大きな問題にはならなかったと考えられる。しかし、近年は、居住地域や他の施設からの距離を確保することが困難な場合があり、そのような場合に、顕在化すると考えられる。したがって、黄鉄鉱の酸化に伴う酸性水の影響を事前に予測し、評価することは重要な課題となりつつある。しかしながら、黄鉄鉱の酸化に伴う酸性水の溶出挙動はあまり明らかにされていないのが現状である。そこで本報では、現場における酸性水の発生事例を一例紹介するとともに、室内試験により黄鉄鉱からの鉄および硫酸の溶出挙動を明らかにし、化学平衡論的および速度論的な観点から溶出モデルを提案した。



図－1　酸性水に係わる土木工学的問題

2．酸性水の発生事例[2)]

ある貯水池において、湛水中に貯留水が酸性を呈することが認められた。また、貯留水の色も通常の緑色ではなく、淡青色になっていることが認められた。本貯水池では、図－２に示すように、中央部に掘削ずりを埋め立てており、その上流側と下流側とで水質の顕著な相違が確認された。図中に示す調査地点において、水温、pH、電気伝導度（EC）、酸化還元電位（Eh）、溶存酸素（DO）濃度、濁度を測定するとともに、採水して各種元素濃度を分析した。分析を行った元素は、主要元素（Ca, Mg, Na, K, Si, Cl^-,

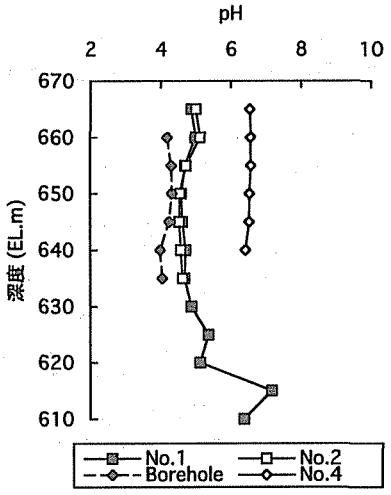


図－2　調査対象貯水池と調査地点

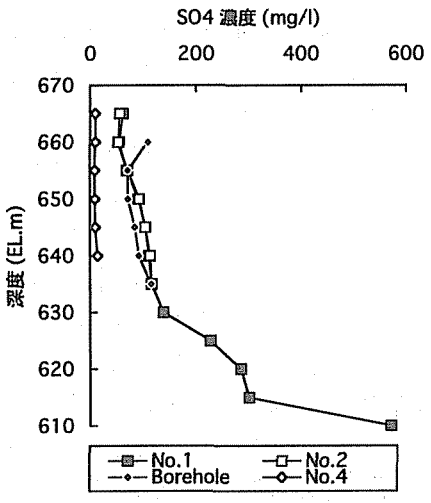
HCO_3^-, SO_4^{2-}）および微量元素（Fe, Mn, Al, Cu）である。HCO_3^-濃度は硫酸滴定で測定したが、それ以外の元素は、採水した試料を0.45μmメンブレンフィルタでろ過後、分析に供した。さらに、黄鉄鉱の構成元素であるFeとSは、それらの形態も分析するために、Feに対してはo－フェナントロリン法によりFe(II)とFe(III)とを分析し、Sに対してはイオンクロマトグラフ法によるSO_4^{2-}の分析とプラズマ発光分析法による全Sの分析を行った。

なお、掘削ずりは流紋岩が主体であるが、その中には、淡黄色の細粒の黄鉄鉱が肉眼で観察されるとともに、それが酸化して生成したと考えられる赤褐色の酸化鉄あるいは水酸化鉄沈殿物も岩石表面に付着していた。さらに、周辺からの生活排水、工場排水、鉱山排水、農業排水、温泉排水の流入もないことから、掘削ずり中の黄鉄鉱の酸化反応が貯留水の変色、酸性化に関与することが予想された。

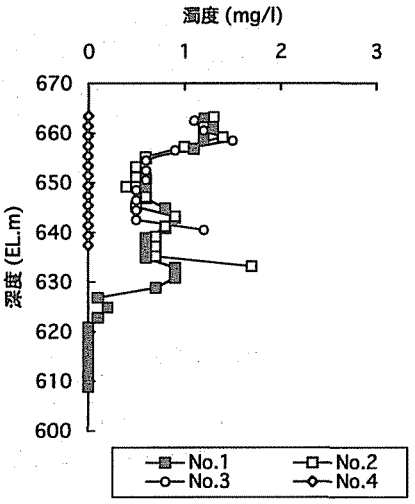
調査結果の一部を図－3、4に示す。図－3はpHの鉛直分布、図－4はSO_4^{2-}濃度の鉛直分布を示す。これらの図から、掘削ずり埋立地（土捨場）より上流側（No. 4）では、pHも中性付近でありSO_4^{2-}濃度も低いが、下流側（No. 1, 2）では酸性を呈しSO_4^{2-}濃度も高くなっている。また、土捨場内部のボーリング孔からの孔内水は、pHが4前後と最も低く、SO_4^{2-}濃度も高かった。このことは、硫酸酸性の水が土捨場から溶出したことを示唆する。一方、貯水池内の溶存酸素は池底を除きほぼ飽和しており、好気的雰囲気であった。これらのことから、掘削ずりに含まれる黄鉄鉱が酸化することによって、硫酸が発生し、酸性を呈したと判断される。図－5には濁度、図－6にはAl濃度の鉛直分布を示すが、下流側では濁度が1 mg/L前後、Al濃度が1～2 mg/Lを示した。さらに、Al濃度とpHとがよく対応し、pHが5以下になるとAl濃度が急激に上昇すること、他の微量元素はほとんど微量にしか存在しなかったことから、酸性化した貯留水が周辺の土壌、岩盤、懸濁質からAlを溶解させ、それが$Al(OH)_3$の白色沈殿物を生じさせたた



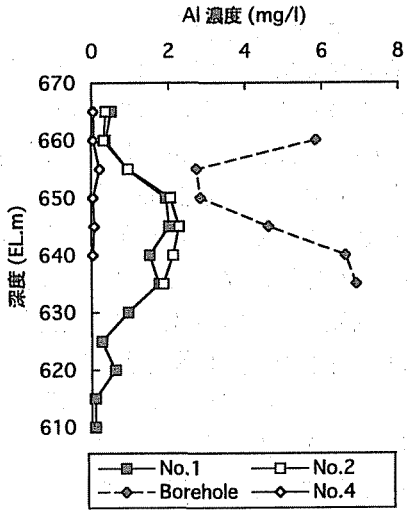
図－3　pHの鉛直分布



図－4　硫酸イオン濃度の鉛直分布



図－5　濁度の鉛直分布



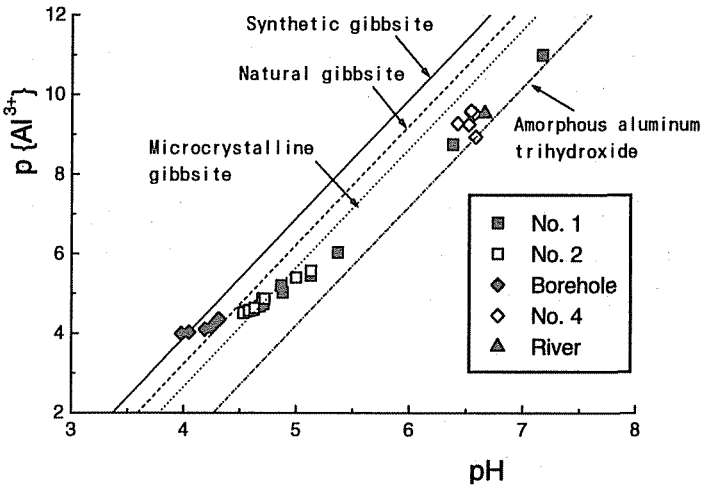
図－6　アルミニウム濃度の鉛直分布

めに、下流側貯留水が淡青色を呈したと考えられた。このことは、液相の化学種や溶解・沈殿反応に関係する飽和指数を計算するためのコードである PHREEQE[3] を用いた解析から、図－7に示すように、液相 Al^{3+}の活量と pH との関係が、幾つかの $Al(OH)_3$ の固相形態を想定した場合、実測値が理論直線上にほぼ存在することがわかる。このことからも、ほぼ溶解・沈殿平衡になっていることが裏付けられる。

化学形態分析に関しては、Fe は検出された濃度が非常に低かったため、化学形態までは明らかにできなかった。S は全 S 濃度と SO_4 - S 濃度とが一致したことから、液相中ではすべて SO_4 - S 態であることがわかった。

なお、本貯水池では、湛水の進行とともに酸性化および変色が観察されなくなった。これは貯水量の増加とともに希釈作用等により、その影響が緩和されたものと考えられる。

上記は、貯水池の貯留水が一時的に酸性化した事例である。諸外国では、黄鉄鉱の酸化反応に起因する地下水や河川水の酸性化が認められており[4]、我が国でも酸性温泉水の影響で河川が酸性化する事例も報告されている[5]。しかし、室内実験に基づく黄鉄鉱の酸化速度、発生する硫酸量の化学量論的検討についてレビューされてはいるが[6]、実際の現場の状況と整合するかどうかは、必ずしも明らかにされてはいない。そこで、まず最も単純な系である溶存酸素飽和純水を用いた黄鉄鉱の酸化・溶解実験を行い、溶出モデルについて検討した。



図－7　アルミニウムイオン活動度と pH との関係

3．バッチ溶出試験[7]

（1）試験試料とその性状　　本研究で使用した黄鉄鉱試料は愛知県東栄町振草鉱山産黄鉄鉱、静岡県松崎町日東鉱山産黄鉄鉱および若干の黄鉄鉱の含有が認められた凝灰岩試料の3種類である。すべての試料は粒径が 2 mm 以下となるように粉砕し、日東鉱山産試料のみ粒径の調整を行った。表－1に各試料の物理的性状を示す。

表－1　溶出試験に用いた試料

試料	産地等	粒径	比重
A	振草鉱山	2 mm 以下	5.05
B	日東鉱山	2 mm 以下	5.46
C		2～0.84 mm	——
D		0.84～0.42 mm	4.83
E		0.42～0.25 mm	——
F		0.25 mm 以下	——
G	凝灰岩試料	2 mm 以下	2.89

（2）溶出試験方法　　バッチ法により試料からの Fe および S の溶出挙動を検討した。試験では、溶存酸素飽和純水を作製した後、ビーカにその溶液を移しマグネッチクスターラで約 300 rpm の速度で攪拌した。そして、乾燥試料を投入した時点を試験開始とした。試験開始後、黄鉄鉱の酸化還元反応に関与すると考えられる水温、pH、EC、Eh、DO 濃度の経時変化を測定した。また、定期的に試料水を採取して ICP-AES による Fe および S の分析も行った。試験条件は表－2に示すように試料、固液比、DO 濃度および試験期間別に 13 通り行った。

（3）試験結果　　バッチ試験により得られた B-1～8 までの pH の経時変化を図－8に示す。この図は時間軸を対数表示としている。また、B-3～8 の SO_4^{2-}の経時変化を図－9に示す。図－9中

のプロットは実測値であり、破線は後述する溶出モデルによる解析結果である。図－8より、どの実験ケースにおいてもpHは試験開始後急激に下がり、その後徐々に低下し2.8～4.0の値を示していることがわかる。

次に図－9を見ると、硫酸の溶出成分には、試験開始後約60分までに溶出する易溶出成分とその後徐々に溶出する難溶出成分の2つの溶出形態があることがわかる。このような溶出形態は、B-1～14までのすべての実験ケースにおいて確認された。この易溶出成分は黄鉄鉱表面に形成される$FeSO_4$の存在に起因していると推定される。すなわち、易溶出成分は$FeSO_4$の溶出によるものであり、難溶出成分は$FeSO_4$溶出後のFeS_2の酸化に伴う溶出であると考えられる。また、今回の実験においては溶存酸素濃度の溶出現象に対する影響は認められなかった。

表－2 バッチ試験条件

実験ケース	試料	固液比 (gL^{-1})	溶存酸素	試験期間
B-1	A	10	飽和[1]	7日
B-2		50		7日
B-3	B	10		7日
B-4		50		7日
B-5	C	50		7日
B-6	D	50		7日
B-7	E	50		7日
B-8	F	50		7日
B-9	B	10		42日
B-10		50		42日
B-11		50	低[2]	2日
B-12	D	50		2日
B-13	G	50		2日
B-14	A	50		2日

1：試験開始前に十分曝気して溶存酸素飽和純水とした。

2：試験期間中Arガスで曝気して約2.0 mgL^{-1}に調整した。

4．溶出モデル

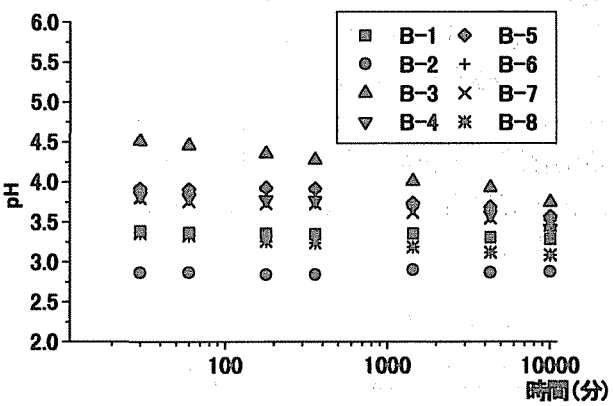
溶出試験により確認された易溶出成分と難溶出成分による溶出現象に対し、以下に示す2成分溶出モデルを適用した。

$$\frac{\partial Q_1}{\partial t} = -k_1 Q_1 \qquad (1)$$

$$\frac{\partial Q_2}{\partial t} = -k_2 Q_2 \qquad (2)$$

$$(Q = Q_1 + Q_2, \quad k_1 > k_2)$$

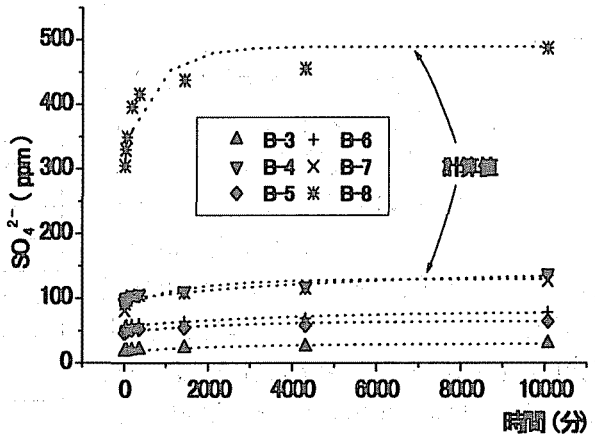
ここで、Q_1：易溶出成分の可溶量 (mgg^{-1})、Q_2：難溶出成分の可溶量 (mgg^{-1})、k_1：易溶出成分の溶出速度定数 (h^{-1})、k_2：難溶出成分の溶出速度定数 (h^{-1})



図－8 pHの経時変化

5．計算結果

図－9にはバッチ試験結果に加えて2成分溶出モデルの適用結果を示す。この結果より7日目までの期間に溶出してくる成分に対しては、2成分溶出モデルが適用できることがわかる。また、k_1、k_2の溶出速度定数を比較すると、試料が異なるとk_1に若干のばらつきが見られるものの、k_1は15～25 h^{-1}、k_2は0.01～0.03 h^{-1}の範囲となった。この結果は、貯水池酸性化の事例に対して、ほぼ平衡論的な評価が適用できることを示唆する。



図－9 SO_4^{2-}溶出濃度の変化

<参考文献> 1)大山、志田原：電力土木, 272, 92 (1997) 2)五十嵐、大山：応用地質, 38[5], 244 (1997) 3) Parkhurst, D. L. *et al.*: US Geological Survey Water Resources Investigations 80-96 (1980) 4) De Haan *et al.*: *Applied Geochemistry*, 9, 161 (1994) 5)半谷編：汚染水質機構, 共立出版(1973) 6)笹木：鉱物学雑誌, 27[2], 93 (1998) 7)五十嵐、井筒、岡：土木学会年講, VII-23 (1998)