HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	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
Author(s)	五十嵐, 敏文; 大山, 隆弘; 斎藤, 典之
Citation	応用地質, 42(4), 214-221 https://doi.org/10.5110/jjseg.42.214
Issue Date	2001-10-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52642
Type	journal article
File Information	JJSEG.42(4).214-221.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

応用地質，第42巻，第4号，214-221頁，2001
Jour. Japan Soc. Eng. Geol., Vol.42, No.4, pp.214-221, 2001

論文

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

五十嵐敏文*・大山隆弘**・斎藤典之***

要　旨

黄鉄鉱を含む堆積岩と酸化雰囲気の水とが接触することにより，酸性水を発生する可能性，すなわち酸性化ポテンシャルを定量化するために，全国各地から代表的な第三紀系の堆積岩を採取し，その粉砕試料を用いたバッチ溶出試験を行った．その結果，溶出水pHは固相試料中の黄鉄鉱含有量だけでなく，黄鉄鉱の酸化により発生する硫酸を中和する能力を有する方解石含有量にも依存することがわかった．さらに，化学量論的考察から，固相中の炭酸態炭素含有量と硫化物態イオウ含有量とのモル比が約0.5～1以上の場合，方解石の溶解・沈殿反応によって決定される弱アルカリ性のpHを呈し，そのモル比が約0.5以下の場合，モル比に応じて溶出水は酸性から弱アルカリ性までの広範なpHをとり，方解石と黄鉄鉱との溶解速度の差から溶出期間の増加とともにpHが低下する傾向が認められた．

Key words：黄鉄鉱　pyrite，堆積岩　sedimentary rocks，溶出水　leachate，酸性水　acidification

1. はじめに

海成堆積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，土木建築工事等で黄鉄鉱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黄鉄鉱の酸化反応が進行する．そして，ずりからの浸出水は硫酸酸性を呈し，酸性水を発生する．

このような酸性水の発現に関する典型的な事例には，鉱さいからの浸出水や鉱山排水がある[1)~3)]．さらに，周辺環境へ影響を及ぼした事例としては，諸外国においては，地下水の酸性化[4)~6)]，掘削ずり埋立地からの浸出水の酸性化[7)]，河川の酸性化[8)]等が1980年代～1990年代前半に報告されている．国内においては，1990年代後半以降，黄鉄鉱の酸化起源の環境影響が顕在化してきた．堆積性泥岩の敷地造成に伴って酸性水の発生を確認したり[9),10)]，不飽和層における住宅基礎の盤膨れが起こったり[11),12)]，さらに，河川水の酸性化現象[13)]や湛水途中の貯水池の酸性化・変色現象[14)]等が報告されるようになってきた．黄鉄鉱の酸化・溶解および硫酸酸性水の発生に関係する一連の反応において，Fe(II)からFe(III)への酸化反応が律速であること，生成されたFe(III)は直接黄鉄鉱と反応すること等が明らかにされてきている[15)~18)]．さらに，鉄酸化細菌等の微生物が触媒作用を有することも報告されている[12),16)~21)]．しかし，地球化学的な評価が行われている事例は，ある程度化学的な環境条件が明瞭な鉱山排水や鉱さいへの適用に限られているため[2),3)]，どのような性状の岩盤が酸化雰囲気で酸性水を発生するかについてはほとんど定量化されていない．

本研究では，酸性水を発生する可能性を有する堆積岩の性状を明らかにするために，日本各地より堆積岩試料を採取し，それらが水と接触することによって接触水が酸性となる可能性，すなわち酸性化ポテンシャルについてバッチ溶出試験に基づき実験的に検討した．

2. 実験方法

2.1 試料

日本国内の代表的な新生代の地層の分布地域において，**表-1**に示すように，A，B，C，D，E，Fの6地域から合計30の岩石試料を採取した．岩種は泥岩を主とし，砂岩，凝灰岩，礫岩等を含んでいる．採取にあたっては，表層の風化層を削剥し，その下部の還元色を呈する箇所から岩石片を採取し，採取後の風化を防ぐために試料を現地でラッ

＊北海道大学大学院工学研究科　Graduate School of Engineering, Hokkaido University(会員)
＊＊(財)電力中央研究所　Central Research Institute of Electric Power Industry(会員)
＊＊＊東京電力(株)　Tokyo Electric Power Company

表-1　溶出試験に供した試料一覧(Crushed rock samples used for leaching experiments)

No.	Name*	Epoch	Rock type
1	A-1	Paleocene – Early Eocene	Ss
2	A-2	Paleocene – Early Eocene	Ms
3	A-3	Paleocene – Early Eocene	Ss-Ms Alt.
4	A-4	Paleocene – Early Eocene	Cg
5	A-5	Late Eocene – Early Oligocene	Ms
6	A-6	Pliocene	Silty Ms
7	A-7	Late Miocene	Silty Ms
8	B-1	Pliocene	Ms
9	B-2	Late Miocene	Silty Ms
10	B-3	Late Miocene	Ms
11	B-4	Late Miocene	Ss
12	B-5	Late Oligocene – Early Miocene	Ms
13	C-1	Paleocene – Early Eocene	Ms
14	C-2	Late Eocene – Early Oligocene	Ms
15	C-3	Late Eocene – Early Oligocene	Ss
16	D-1	Pleistocene	Silty Ms
17	D-2	Pleistocene	Tuffaceous Ss
18	D-3	Pliocene	Silty Ms
19	D-4	Late Miocene	Ms
20	D-5	Middle Miocene	Siliceous Sh
21	D-6	Middle Miocene	Diatomite
22	D-7	Early Mincene	Muddy Ss
23	E-1	Pliocene	Muddy Ss
24	E-2	Middle Miocene	Siliceous Sh
25	F-1	Middle Miocene	Silty Ms
26	F-2	Middle Miocene	Silty Ms
27	F-3	Early Mincene	Silty Ms
28	F-4	Early Mincene	Silty Ms
29	F-5	Early Mincene	Ms
30	F-6	Paleogene	Silty Ms

＊ A, B, C, D, E and F mean area codes.

プにより密封して実験室に持ち帰り，さらに実験室でそれを真空パック内に保存した．

溶出試験に際しては，真空パック内に保存した岩石片を試験直前に風乾し，粒径2㎜以下に粉砕した．岩石の粉砕試料は，溶出試験のほか，pH試験，X線回折分析，化学分析に供した．

2.2　実験および分析方法

pH試験は，粉砕試料2gに対してあらかじめ水酸化ナトリウム溶液を用いてpH6に調整した30%の過酸化水素水20mlを添加し，さらに酸化反応を加速するために，必要に応じて加熱し，ガスの発生が完全に終了した時点でpHを測定した[22]．なお，今回使用した試料では，過酸化水素水添加後およそ1～2時間でガスの発生が終了した．この操作によって，試料に含まれる黄鉄鉱のすべてを酸化することができるとされており[22),23)]，このpHをここでは$pH(H_2O_2)$と表記した．

X線回折は，粉末法に基づき実施し，黄鉄鉱と炭酸塩を中心に鉱物の同定を行った．

岩石の化学分析は，ケイ素(Si)，チタン(Ti)，アルミニウム(Al)，マンガン(Mn)，マグネシウム(Mg)，カルシウム(Ca)，ナトリウム(Na)，カリウム(K)，リン(P)，無機炭素(CO_2)，全炭素(C(t))，結合水($H_2O(+)$)，吸着水($H_2O(-)$)の主要元素・成分のほか，黄鉄鉱の構成元素である鉄(Fe)とイオウ(S)に対しては，化学形態が把握できるように，FeOと全Fe，SO_4と全Sを区別して分析した．なお，この化学分析は溶出試験前の粉砕試料を対象としており，溶出試験後の化学分析は行っていない．上記の中で，FeOは$KMnO_4$滴定法，SO_4は塩酸分解$BaSO_4$重量法，全Sは塩素酸カリウム酸化$BaSO_4$法，Siはアルカリ溶融重量法，CO_2は小西式無水炭酸定量装置によるアルカリ吸収-塩酸滴定法，全炭素は燃焼赤外線吸収法，$H_2O(-)$は110℃乾燥重量法，$H_2O(+)$はペンフィールド法により分析した．それ以外の元素は，溶解後プラズマ発光分析法(ICP-AES)により分析した．

溶出試験は，粉砕試料10 gを溶存酸素で飽和した脱イオン水200mlに添加し，マグネチックスターラを用いて300rpmで1日，7日あるいは28日間攪拌した．攪拌後，溶液の水温，pH，電気伝導度(EC)，酸化還元電位(Eh)を測定し，ミリポア製0.45 μmメンブレンフィルタにより固液分離を行い，ろ液に対して化学分析を行った．分析対象とした項目は，Ca，Mg，Na，K，Si，重炭酸イオン(HCO_3^-)，硫酸イオン(SO_4^{2-})，Fe，Al，Mnである．HCO_3^-濃度の分析は硫酸滴定法により，そのほかの元素はICP-AESにより分析した．ここで，SO_4^{2-}濃度については，ICP-AESでは全S濃度が得られるが，イオンクロマトグラム(IC)による分析結果との比較により，すべてのSはSO_4^{2-}態として存在することが明らかにされている．

3.　実　験　結　果

3.1　岩石分析結果

岩石試料のX線回折結果の中で，黄鉄鉱のX線ピーク強度およびpH緩衝機能を有することが予想される方解石(calcite, $CaCO_3$)のX線ピーク強度の相対的な強度比較を**表-2**に示す．表中には，乾燥密度および間隙率の物理特性も示す．この表から，今回対象とした試料は，乾燥密度(見かけ密度)が0.86～2.68g/cm³，間隙率が1.1～68%のように非常に高範囲にわたることがわかる．これら30試料の中で，D-4，D-7，E-1，F-1，F-2，F-3，F-5，F-6は黄鉄鉱のX線ピーク強度が大きく，A-3，B-2，B-3，C-3は，方解石のX線ピーク強度が大きかった．黄鉄鉱と方解石との間のX線ピーク強度の相対比較からは，A-3，C-3は黄鉄鉱の強度以上に方解石の強度が大きく，逆にE-1，F-3は方解石の強度以上に黄鉄鉱の強度が大きかった．さらに，D-4，D-7，F-1，F-2，F-5，F-6は黄鉄鉱しか検出されず，B-2，B-3は方解石しか検出されなかった．

岩石試料の化学分析結果を**表-3**に示す．なお，表中では全FeとFeOとの差をFe_2O_3とし，全SをS(t)としている．したがって，今回の分析法によれば，Feに関しては黄鉄鉱はFeO分に含まれると考えられる．Sに関しては，硫酸塩がSO_4に相当し，硫化物はS(t)とSO_4との差に相当する．一方，方解石はCaとCO_3で構成されるが，CaはCaO分に含まれ，CO_3はCO_2分に相当する．C(t)とCO_2との差は有機炭素となる．ここでFeやCaよりも

含有量が少ないSとCO_2に注目すると，今回の試料では，全Sが0.02～2.5wt%，CO_2が0.01～10.2wt%の範囲にある．X線回折結果を硫化物態イオウ(sulfide-S)含有量やCO_2含有量，すなわち炭酸態炭素(carbonate-C)含有量と比較すると**図-1**となる．この図から，黄鉄鉱のX線ピーク強度と硫化物態イオウ含有量および方解石のX線ピーク強度と炭酸態炭素含有量とが，それぞれおおむね対応することがわかる．さらに，黄鉄鉱以外の硫化物や方解石以外の炭酸塩はX線回折により検出されなかったことから，黄鉄鉱が硫化物の主要成分であり，方解石が炭酸塩の主要成分であると判断される．

表-2　試料の物理的および鉱物学的性状(Physical and mineralogical properties of samples used)

No.	Name	dry density ρ_b (g/cm^3)	porosity n (-)	relative intensity of X ray* pyrite	calcite	classification**
1	A-1	2.39	0.128	+	+	
2	A-2	2.21	0.189	+	−	p
3	A-3	2.46	0.116	+	++	c
4	A-4	2.53	0.060	+	+	
5	A-5	1.76	0.362	+	+	
6	A-6	0.86	0.678	+	−	p
7	A-7	1.81	0.326	+	+	
8	B-1	1.65	0.383	+	−	p
9	B-2	2.03	0.259	−	++	c
10	B-3	2.35	0.140	−	++	c
11	B-4	2.29	0.183	−	−	
12	B-5	2.42	0.104	−	−	
13	C-1	2.35	0.131	−	−	
14	C-2	2.60	0.054	+	+	
15	C-3	2.68	0.011	+	++	c
16	D-1	1.35	0.469	+	−	p
17	D-2	1.27	0.485	+	−	p
18	D-3	1.08	0.578	+	+	
19	D-4	0.95	0.609	++	−	p
20	D-5	1.50	0.316	−	−	
21	D-6	1.09	0.540	−	−	
22	D-7	1.32	0.504	++	−	p
23	E-1	1.46	0.436	++	+	p
24	E-2	1.59	0.303	+	−	p
25	F-1	1.25	0.511	++	−	p
26	F-2	1.20	0.536	++	−	p
27	F-3	1.43	0.472	++	+	p
28	F-4	1.23	0.521	+	−	p
29	F-5	1.67	0.350	++	−	p
30	F-6	1.96	0.260	++	−	p

* ++: strong, +: weak, −: none
** p: pyrite richer, c: calcite richer

3.2　溶出試験結果

黄鉄鉱と方解石との間の相対的な含有量が顕著に異なるA-6，B-2，C-1における溶出期間と溶出水pHとの関係を**図-2**に示す．ここで，A-6は黄鉄鉱含有量が方解石含有量よりもはるかに多い試料(後述するC/Sで表現すると，C/S=0.099mol/mol)であり，B-2は方解石含有量が黄鉄鉱含有量に比較してはるかに多い試料(C/S=8.67mol/mol)であり，C-1はX線回折では観察されなかったが，化学分析では方解石も黄鉄鉱も含む試料(C/S=0.24mol/mol)である．図-2からは，A-6はpH3～4の酸性を呈しほぼ安定し，B-2はpH8強のアルカリ性で安定しているが，C-1は経過時間とともに中性付近からpH2付近へ徐々に減少することがわかる．このことは，黄鉄鉱含有量が多いと溶出水pHは酸性を呈し，方解石含有量が多いと溶出水pHはアルカリ性を呈するが，両方の鉱物が共存する場合，溶出期間の増加とともにpHが酸性側へ変化することを示す．このpH変化からは，方解石の溶解速度は黄鉄鉱の酸化・溶解速度よりも大きいことが予想される．

上記の結果を踏まえ，すべての試料についての硫化物態イオウ含有量と溶出水pHとの関係を**図-3**に示す．この図では縦軸を硫化物態イオウ含有量として表示したが，図-1

表-3　試料の化学的性状(Chemical compositions of samples used)

No.	name	SiO_2 wt%	TiO_2 wt%	Al_2O_3 wt%	Fe_2O_3 wt%	FeO wt%	MnO wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na_2O wt%	K_2O wt%	P_2O_5 wt%	$H_2O(-)$ wt%	$H_2O(+)$ wt%	SO_4 wt%	S(t) wt%	CO_2 wt%	org C wt%	C/S mol/mol
1	A-1	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	0.03	0.10	2.41	−	19.6
2	A-2	64.09	0.67	17.99	3.25	1.99	0.034	1.44	1.19	2.45	2.75	0.14	9.87	3.88	0.04	0.16	0.12	−	0.53
3	A-3	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	0.03	0.03	10.21	−	371
4	A-4	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	<0.01	0.01	0.05	−	2.67
5	A-5	67.50	0.60	13.49	3.66	0.90	0.039	1.61	3.25	1.52	1.66	0.096	14.8	4.44	0.12	0.84	0.66	−	0.60
6	A-6	75.29	0.40	9.90	2.04	0.69	0.036	0.85	2.18	1.58	1.33	0.062	43.9	4.62	0.45	0.69	0.06	−	0.10
7	A-7	76.52	0.38	9.90	2.12	0.82	0.034	1.14	1.80	1.42	1.66	0.080	12.5	3.30	0.07	0.39	0.37	−	0.72
8	B-1	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	0.14	0.13	0.48	−	4.33
9	B-2	64.03	0.60	15.05	2.67	1.30	0.054	1.66	4.16	2.00	2.72	0.094	10.4	3.48	0.06	0.22	2.40	−	8.67
10	B-3	60.05	0.60	16.58	3.19	1.55	0.043	1.83	4.27	1.56	3.04	0.11	5.61	4.32	0.04	0.22	3.01	−	10.4
11	B-4	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	0.03	0.02	0.07	−	5.33
12	B-5	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	0.07	0.27	0.44	−	1.28
13	C-1	71.07	0.70	15.46	2.14	0.71	0.13	0.85	0.27	1.74	2.89	0.044	7.41	3.38	0.08	0.48	0.14	−	0.24
14	C-2	54.85	0.82	20.18	3.49	2.24	0.043	2.82	2.84	0.53	4.99	0.14	3.59	5.12	0.02	0.13	2.08	−	12.7
15	C-3	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	0.05	0.02	4.00	−	*
16	D-1	−	−	−	1.79	1.54	−	−	−	−	−	−	1.75	6.47	0.12	0.28	0.93	0.56	2.78
17	D-2	−	−	−	1.42	0.81	−	−	−	−	−	−	0.78	4.86	0.16	0.55	0.13	0.08	0.21
18	D-3	−	−	−	2.31	0.88	−	−	−	−	−	−	1.72	4.24	0.20	0.82	0.78	0.77	0.75
19	D-4	−	−	−	2.48	0.59	−	−	−	−	−	−	2.57	6.91	0.36	1.18	0.01	0.82	*
20	D-5	−	−	−	0.16	0.15	−	−	−	−	−	−	1.47	2.93	0.08	0.03	0.02	0.13	*
21	D-6	−	−	−	0.37	0.07	−	−	−	−	−	−	1.25	4.31	0.06	0.02	0.11	0.15	*
22	D-7	−	−	−	4.11	0.66	−	−	−	−	−	−	1.10	4.72	0.51	2.50	1.21	0.41	0.38
23	E-1	−	−	−	2.57	0.74	−	−	−	−	−	−	1.07	5.19	0.19	0.87	0.57	0.45	0.53
24	E-2	−	−	−	0.64	0.22	−	−	−	−	−	−	0.45	2.91	0.06	0.43	0.06	1.78	0.13
25	F-1	−	−	−	2.44	1.91	−	−	−	−	−	−	0.65	3.57	0.30	1.26	0.01	0.41	*
26	F-2	−	−	−	1.54	1.32	−	−	−	−	−	−	0.98	4.96	0.09	0.88	0.01	0.67	*
27	F-3	−	−	−	3.41	1.69	−	−	−	−	−	−	1.83	5.61	0.20	1.17	0.43	0.48	0.29
28	F-4	−	−	−	2.67	1.91	−	−	−	−	−	−	2.63	7.37	0.16	0.95	0.73	0.71	0.59
29	F-5	−	−	−	3.20	0.66	−	−	−	−	−	−	2.43	6.17	0.16	0.98	0.07	0.78	0.06
30	F-6	−	−	−	2.35	0.66	−	−	−	−	−	−	0.65	3.85	0.07	1.01	0.04	0.28	0.03

− : not analyzed
* : S or C content is near detection limit

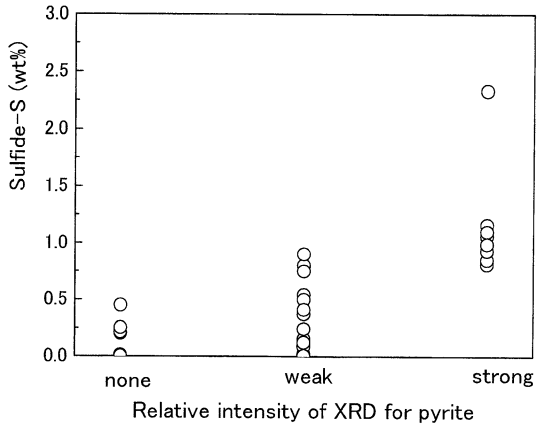


図-1(1)　黄鉄鉱のX線ピーク強度と硫化物態イオウ含有量との関係(Relation between relative intensity of XRD for pyrite and sulfide-sulfur content)

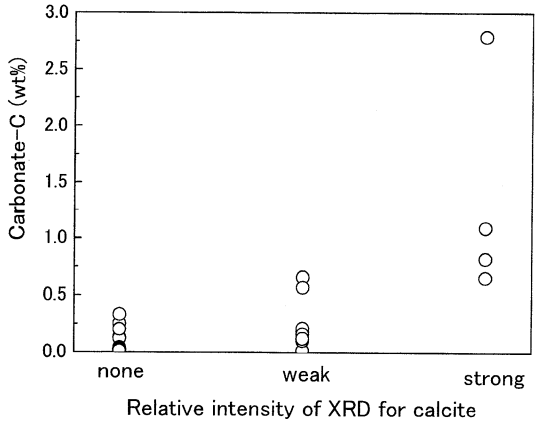


図-1(2)　方解石のX線ピーク強度と 炭酸態炭素含有量との関係(Relation between relative intensity of XRD for calcite and carbonate-carbon content)

(1)に示した硫化物態イオウ含有量とX線回折における黄鉄鉱のX線ピーク強度との対応から，縦軸を黄鉄鉱含有量と見なすこともできる．図-3から，今回使用した試料においては，硫化物態イオウ含有量が0.3%以下であれば溶出期間にかかわらず溶出水pHは7.5～9.5のアルカリ性を呈し，硫化物態イオウ含有量が0.3%を超えるとpH2～8.5の広範な値を示すことがわかる．桜本によれば[24]，黄鉄鉱含有量と溶出水pHとが対応し，イオウ含有量の増加とともにpHが低下し，イオウ含有量として0.4%以上であれば溶出水は酸性を呈するとしているが，図-3からは硫化物態イオウ含有量が0.3%以上であっても，必ずしも黄鉄鉱含有量と溶出水pHとが対応しているとはいえない．しかし，硫化物態イオウ含有量が0.3%以上になって溶出水pHが低下する試料が認められることは，イオウ濃度の取り方，固液比，溶出期間等は桜本の方法とは異なるが，溶出水pHが低下し始める硫化物態イオウ含有量の閾値が存在するという点では一致すると解釈される．

黄鉄鉱の酸化に伴い発生する硫酸を中和する能力を有する方解石含有量の指標となる炭酸態炭素含有量と溶出水pHとの関係を**図-4**に示す．この図から，炭酸態炭素含有

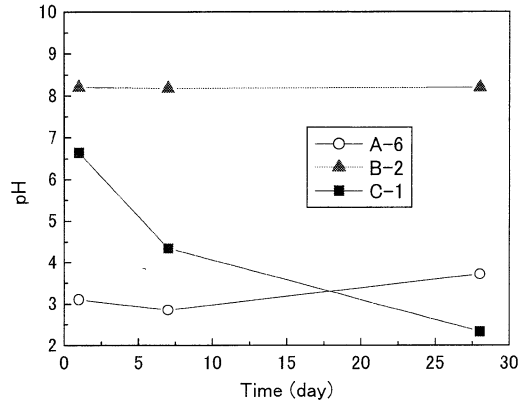


図-2　溶出時間と溶出水 pH との関係(Change in pH values of leachates as a function of leaching period)

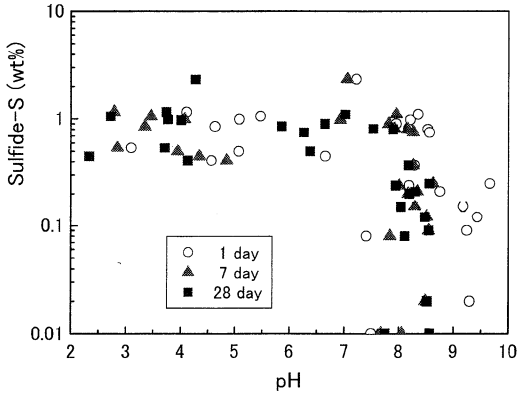


図-3　固相中の硫化物態イオウ含有量と溶出水pHとの関係(Relation between solid-phase sulfide-sulfur content and leachate pH)

量が0.05%以下では溶出水pHはpH2～9の広範な値を示し，炭酸態炭素含有量が0.05%を超えると溶出水pHはpH8～9のアルカリ性に収束することが認められる．二酸化炭素分圧を考慮した大気開放下での方解石の溶解平衡時においてはpHは8.4となることが化学平衡計算から得られており[25]，炭酸態炭素含有量が0.5%以上の試料に対する7日および28日の溶出期間の溶出水pHは，ほぼこのpH値と一致した．このことは，炭酸態炭素含有量が多い試料の溶出水pHは，大気開放条件における方解石の溶解pHと一致することを示す．さらに，炭酸態炭素含有量が多い試料に対しては，溶出期間が7日以上であれば，$CaCO_3$-CO_2-H_2O系における化学平衡が成立することを示唆する．この平衡系におけるCa濃度は20mg/l，アルカリ度は1meq/lであるが[25]，炭酸態炭素含有量が0.5%以上の試料に対する溶出水中のCa濃度は6～43 mg/l，アルカリ度は1.2～2.5meq/lであったため，理想的な$CaCO_3$-CO_2-H_2O系の液相濃度との極端な差異はないことがわかる．

以上の結果から，溶出水pHを決定する因子として，硫化物態イオウ含有量だけでなく，炭酸態炭素含有量も関与することがわかった．そこで，黄鉄鉱の酸化によって硫酸

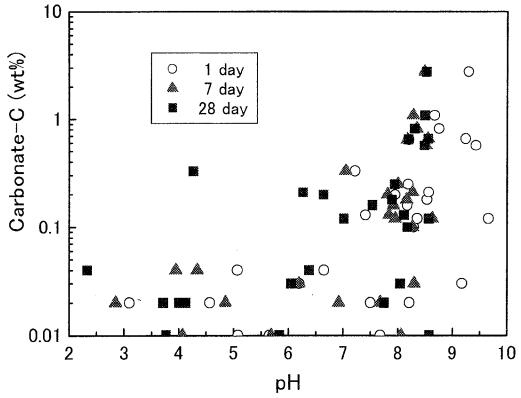


図-4　固相中の炭酸態炭素含有量と溶出水pHとの関係(Relation between solid-phase carbonate-carbon content and leachate pH)

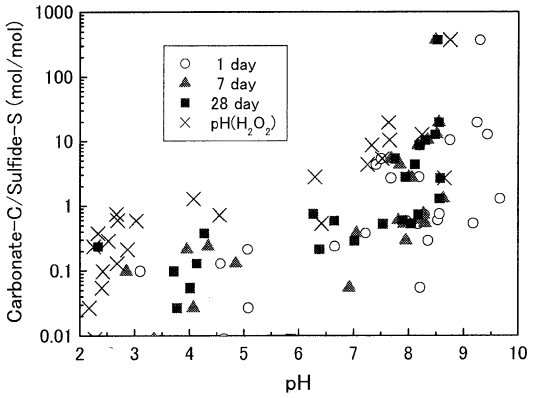


図-5　固相中の炭酸態炭素含有量と硫化物態イオウ含有量とのモル濃度比による溶出水pHの相違(Relation between the ratio of solid-phase sulfide-sulfur content to carbonate-carbon content and leachate pH)

が発生するとともに，共存する方解石によってそれが中和されることを仮定すると，以下の反応が溶出試験中に進行することが想定される．

$$FeS_2(s)+7/2O_2+H_2O=Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+2H^+ \quad (1)$$

$$CaCO_3(s)+H^+=Ca^{2+}+HCO_3^- \quad (2)$$

$$HCO_3^-+H^+=H_2CO_3 \quad (3)$$

すなわち，化学量論的には，黄鉄鉱1mol（イオウとして2mol）の酸化によって水素イオンが2mol発生し，HCO_3^-が存在する場合は方解石2mol，よりpHが低下しHCO_3^-が存在しない場合は方解石1molの溶解によってその水素イオンが消費されることになる．また，Fe(II)からFe(III)までの酸化を考慮すると，以下の反応も想定される．

$$Fe^{2+}+1/4O_2+H^+=Fe^{3+}+1/2H_2O \quad (4)$$

$$Fe^{3+}+3H_2O=Fe(OH)_3(s)+3H^+ \quad (5)$$

反応式(1)～(5)を考慮すると，化学量論的には，黄鉄鉱1mol（イオウとして2mol）の酸化によって水素イオンが4mol発生し，それが方解石2～4molの溶解によって消費されることになる．厳密には，大気中CO_2の溶解を含めたH_2CO_3，HCO_3^-，CO_3^{2-}の形態変化，その他の鉱物の反応等を考慮する必要がある．ここでは，黄鉄鉱と方解石との間の当量関係に注目し，固相中の炭酸態炭素と硫化物態イオウとのモル濃度比(carbonate-C mol/sulfide-S mol)と溶出水pHとの関係を整理し，**図-5**に描いた．この図から，C/Sが0.5～1を超える試料ではpH7.5～9.5のアルカリ性を呈し，それ以下ではpH2.5～8.5までの広範なpHを示した．また，C/S＜0.5なる試料では溶出期間の増加とともにpHが低下し，28日目ではpH4程度に到達する試料が多いことも認められた．この結果は，黄鉄鉱と方解石とが共存する系においては，化学量論的に方解石含有量が黄鉄鉱含有量よりも多い場合，溶出水pHは方解石の溶解・沈殿反応で決定される弱アルカリ性のpHとなるが，逆に，化学量論的に黄鉄鉱含有量が方解石含有量よりも多い場合，見かけ上方解石の溶解速度が大きいため，初期は中性～弱アルカリ性を呈した溶出水pHも溶出期間の増加とともにpHは低下することを示す．なお，黄鉄鉱に直接Fe^{3+}が作用する反応もあるが，そのような反応はpH3程度以下で起こることから[17]，ここでは考慮しなかった．

黄鉄鉱の酸化・溶解に伴いFe^{2+}，Fe^{3+}イオンも生成するが，本溶出試験においては酸性を呈する溶出水のpHが4以下にならなければ，液相中のFeは検出されなかった．これは，反応式(5)が起こっていることを示唆する．しかし，図-5で示したように0.5＜C/S＜1においてもアルカリ性を呈する試料があることから，水酸化鉄沈殿物が黄鉄鉱表面に生成し，その酸化を抑制していることも考えられる．

黄鉄鉱含有量が方解石含有量よりも多い試料において，溶出水pHが2～4程度を示す場合にFeやAlが検出された．これは，硫酸酸性である溶出水においては，pHの低下によって固相を形成しているAlやFe鉱物が溶解し，それぞれAl^{3+}イオンやFe^{2+}，Fe^{3+}イオンを溶出するためである．

以上の結果から，本溶出試験における硫化物態イオウと炭酸態炭素との化学量論性から，反応式(1)～(5)で溶出過程を表現できることが示された．しかし，実際の浸出水の生成環境を模擬した実験により検証していくことが今後必要であると考えられる．また，酸性雨の土壌による中和反応においては，土壌中の斜長石や黒雲母等のケイ酸塩鉱物も寄与することから[26]，溶出水pHが低下し，溶出水中にAl^{3+}イオンが検出されるような条件では，このような鉱物も中和反応に関与すると考えられる．今回の溶出試験においても，溶出水pHが4よりも低くなると液相中のAl濃度が増加することから，このような低pH領域においては，ケイ酸塩鉱物による中和反応を考慮することにより信頼性の高い溶出水pHの評価が可能になると考えられる．

図-5には，pH(H_2O_2)値と炭酸態炭素/硫化物態イオウ

のモル濃度比との関係も示す．pH(H_2O_2)は黄鉄鉱すべてを酸化させた場合の最終的なpH値に相当すると考えられるが，溶出試験におけるpH値と比較すると，それよりも1～2程度酸性側となることがわかる．また，今回使用した試料においては，pH(H_2O_2)が3程度よりも高ければ，溶出水は酸性を呈しないことも認められる．pH(H_2O_2)は実際の溶出水pHと一致するわけではないが，前述したように1～2時間以内に測定できることから，溶出水pHの目安として使用できると考えられる．

黄鉄鉱の酸化によりFe^{2+}，SO_4^{2-}，H^+が溶液中に溶出するが，この3種のイオンの中で唯一SO_4^{2-}が保存指標として使用できる．すなわち，Fe^{2+}はFe^{3+}に酸化され，さらに水酸化物となり液相から除去され，H^+はpH緩衝作用により消費される．そこで，溶液中のSO_4^{2-}イオン濃度とpHとの関係をプロットした．結果を**図-6**に示す．この図から，溶出期間の増加とともに，SO_4^{2-}イオン濃度が増加することがわかる．また，酸性を呈する溶液中にはSO_4^{2-}イオン濃度は高い傾向を示すが，あまり明瞭ではない．一方，**図-7**には固相中の総イオウ含有量(S(t))と溶出水中のSO_4^{2-}イオン濃度との関係を示す．この図から，固相濃度に比例して溶出水中のSO_4^{2-}イオン濃度が増加する傾向が認められる．溶出水中のS量と固相中のS量との比である溶出率(f)で表現すると，本溶出試験条件ではf=0.05～0.5程度と見積られる．これらの図から，固相中のS量の大部分を占める黄鉄鉱量と溶出水中SO_4^{2-}イオン濃度とはよく対応するが，方解石が共存する場合もあるため，溶出水pHとSO_4^{2-}イオン濃度とは明瞭な対応関係を示していないといえる．

以上の堆積岩粉砕試料の溶出試験結果から，溶出水pHは試料中の黄鉄鉱含有量だけでなく，黄鉄鉱の酸化に伴い発生する硫酸を中和する方解石含有量にも依存し，方解石と黄鉄鉱との含有量比によって溶出水pHが決まることを明らかにした．すなわち，このようなpH緩衝作用に関しては，Morin他がウラン鉱さいの埋立地からの酸性浸出水が，炭酸塩を含む帯水層中で中和された事例を紹介しているが[27]，これと類似の現象として，黄鉄鉱を含む岩盤中に方解石が含まれる場合も，同様な中和作用が働くことが明らかになった．

4. 結　　論

酸性水を発生する可能性を有する堆積岩の性状を明らかにするために，日本各地より採取した粉砕堆積岩試料を用いてバッチ溶出試験を行った．その結果，今回使用した試料においては，以下のことが明らかになった．

(1)溶出水pHは試料中の黄鉄鉱含有量だけでなく，黄鉄鉱の酸化に伴い発生する硫酸を中和する方解石含有量にも依存し，方解石と黄鉄鉱との含有量比によってそのpHが決まる．固相中の炭酸態炭素と硫化物態イオウとのモル濃度比が0.5～1を超える場合は，大気条件下の方解石の溶解・沈殿現象によって支配されるpH8.4程度となり，モル濃度比が0.5よりも小さい場合は，溶出期間とともに溶出水pHが低下し，最終的には鉄やアルミニウムが溶解しはじめるpHまで低下する．このpH変化は，方解石の溶解速度と黄鉄鉱の酸化・溶解速度との相違に起因すると考えられる．

(2)固相中の黄鉄鉱含有量と溶出水中の硫酸イオン濃度とは対応し，溶出期間とともに硫酸イオン濃度は増加し，その溶出率は0.05～0.5程度となるが，方解石の共存により溶出水pHと溶出水中の硫酸イオン濃度とは明瞭な対応関係を示さない．

(3)過酸化水素水を用いたpH測定により，実際の溶出水pHと同一のpH値は得られないが，迅速な測定が可能で，溶出水が酸性を呈するかどうかの目安となりうる．

今後は，変質に起因する黄鉄鉱を含む岩盤の酸性化の評価，黄鉄鉱と方解石の溶解速度に関する速度論的な比較，方解石以外の鉱物に対する中和能力の評価，実際のずり埋立地のような不飽和層中の黄鉄鉱の酸化・溶解現象の解明などが必要であると考えられる．

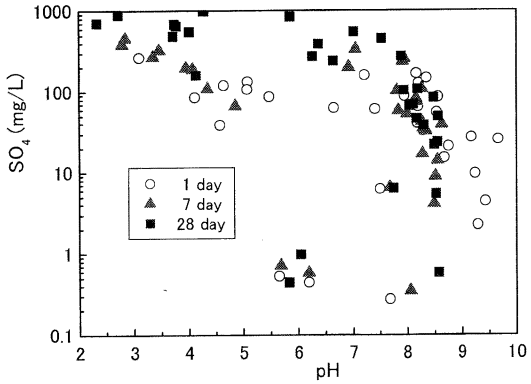


図-6　溶出水中の硫酸イオン濃度とpHとの関係(Relation between sulfate ion concentration and pH in leachates)

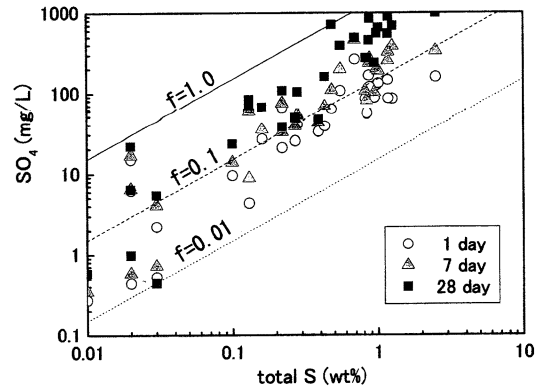


図-7　固相中の総イオウ含有量と溶出水中の硫酸イオン濃度との関係(fは溶出率)(Relation between total sulfur content and sulfate ion concentration in leachates (f: leaching ratio))

謝辞 本研究は，電力10社による電力共通研究の一部として実施したものであり，関係者に厚くお礼申し上げる．また，溶出試験の実施にあたっては，(株)シー・アール・エスの黒澤健哉氏にご協力いただいた．ここに記して感謝申し上げる．

引 用 文 献

1) TAYLOR, B. E., WHEELER, M. C., and NORDSTROM, D. K. (1984): Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* Vol.48, pp.2669–2678.

2) 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.

3) STROMBERG, B., and BANWART, S. (1994): Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden, *Applied Geochemistry,* Vol.9, pp.583–595.

4) DE HAAN, S. B., RAE, J. E., and PARKER, A. (1994): Pyrite oxidation in the Tertiary sands of the London basin aquifer, *Applied Geochemistry,* Vol.9, pp.161–173.

5) KINNIBURGH, D. G., GALE, I. N., SMEDLEY, P. L., DARLING, W. G., WEST, J. M., KIMBLIN, R. T., PARKER, A., RAE, J. E., ALDOUS, P. J., and O'SHEA, M. J. (1994): The effects of historic abstraction of groundwater from the London basin aquifers on groundwater quality, *Applied Geochemistry*, Vol.9, pp.175–195.

6) STOLLENWERK, K. G. (1994): Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in an aquifer near Globe, Arizona, *Applied Geochemistry*, Vol.9, pp.353–369.

7) LUND, O. P., VAUGHAN, J. G., and THIRUMURTHI, D. (1987): Impact of acid drainage pollution from mineralized slate at Halifax airport, *Water Poll. Res. J. Canada*, Vol.22, pp.308–325.

8) MCKNIGHT, D. M., and BENCALA, K. E. (1990): The chemistry of iron, aluminum, and dissolved organic material in three acidic, metal-enriched, mountain streams, as controlled by watershed and in-stream processes, *Water Resources Research*, Vol.26, No.12, pp.3087–3100.

9) 下垣久・大山隆弘・中川加明一郎(1997)：堆積性泥岩からの強酸性水の生成に関する実験的検討，水環境学会誌，Vol.20, No.6, pp.419–423.

10) 尾崎哲二・下垣久・塩月隆久・吉田恒夫(1999)：堆積性泥岩に起因する強酸性水の発生とその対策について，土木学会論文集，No.624/III–47, pp.283–291.

11) 大山隆弘・志田原巧(1997)：堆積岩の化学的風化作用の土木構造物への影響，電力土木，No.272, pp.92–97.

12) 大山隆弘・千木良雅弘・大村直也・渡部良朋(1998)：泥岩の化学的風化による住宅基礎の盤膨れ，応用地質，Vol.39, No.3, pp.261–272.

13) 黒澤幸二・中村玄正・高橋幸彦・松本順一郎(1997)：猪苗代湖の水質に及ぼす酸性河川長瀬川の水質および底質特性，環境工学研究論文集，Vol.34, pp.111–120.

14) 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.

15) MOSES, C. O., NORDSTROM, D. K., HERMAN, J. S., and MILLS, A. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.51, pp.1561–1571.

16) SINGER, P. C., and STUMM, W. (1970): Acid mine drainage: The rate-limiting step, *Science*, Vol.167, pp.1121–1123.

17) EVANGELOU, V. P. (1995): Pyrite oxidation and its control, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.

18) 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.

19) 笹木圭子・恒川昌美・金野英隆・平島剛・高森隆勝(1993)：*Thiobacillus ferrooxidans*による黄鉄鉱の浸出挙動と鉱物表面のキャラクタリゼーション，資源と素材，Vol.109, No.1, pp.29–35.

20) SASAKI, K., TSUNEKAWA, M., OHTSUKA, T., and KONNO, H. (1998): The role of sulfur-oxidizing bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* in pyrite weathering, *Colloids and Surfaces*, A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.133, pp.269–278.

21) SCHRENK, M. O., EDWARD, K. J., GOODMAN, R. M., and BANFIELD, J. F. (1998): Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans:* Implications for generation of acid mine drainage, *Science*, Vol.279, pp.1519–1522.

22) 地盤工学会(2000)：土質試験の方法と解説—第一回改訂版—，pp.159–164.

23) O'SHAY, T., HOSSNER, L. R., and DIXON, J. B. (1990)：Modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden, *Journal of Environmental Quality*, Vol.19, pp.778–782.

24) 桜本勇治(1994)：海成泥質岩が酸性水を発生させる可能性について，地下水技術，Vol.36, No.4, pp.29–33.

25) STUMM, W., and MORGAN, J. J. (1981): Aquatic Chemistry, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, pp.249–257.

26) 池田英史・宮永洋一(1998)：流域の地質・水文条件を考慮した陸水酸性化予測手法，電中研研究報告，U97098.

27) MORIN, K. A., CHERRY, J. A., Dave, N. K., Lim, T. P., and Vivyurka, A. J. (1988): Migration of acidic groundwater seepage from uranium-tailings impoundment, 1. Field study and conceptual hydrogeochemical model, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol.2, pp.271–303.

(2000年11月24日受付，2001年4月18日受理)

Jour. Japan Soc. Eng. Geol., Vol.42, No.4, pp.214-221, 2001

Experimental Study on Acidification Potential of Leachate from Sedimentary Rocks Containing Pyrite

Toshifumi IGARASHI, Takahiro OYAMA and Noriyuki SAITO

Abstract

Batch leaching experiments were carried out to quantify the potential occurrence of acid leachate from sedimentary rocks, resulting from the oxidation of pyrite contained in rocks. Thirty sedimentary-rock samples were collected from several areas of Japan, and crushed rock samples were used for the experiments. The results showed that both pyrite content and calcite content in the rock played an important role in determining the pH of the leachate. Stoichiometrically, the pH of the leachate was proved to be weakly alkaline when the ratio of molar concentration between carbonate carbon and sulfide sulfur in the rock sample was greater than approximately 0.5 to 1. When the molar concentration ratio was smaller than 0.5, the pH of the leachate decreased with the depletion of the ratio. The decrease in the pH of the leachate with the leaching period was also observed due to a difference in the dissolution rate between calcite and pyrite.

Key words: pyrite, sedimentary rocks, leachate, acidification