HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	カラム溶出試験による緩衝鉱物の酸性水中和現象の解明
Author(s)	五十嵐, 敏文; 斉藤, 綾佑; 長澤, 俊輔 他
Citation	応用地質, 46(5), 256-264 https://doi.org/10.5110/jjseg.46.256
Issue Date	2005-12-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52646
Type	journal article
File Information	JJSEG.46(5).256-264.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

応用地質，第46巻，第5号，256-264頁，2005
Jour. Japan Soc. Eng. Geol., Vol.46, No.5, pp.256-264, 2005

論文

カラム溶出試験による緩衝鉱物の酸性水中和現象の解明

五十嵐敏文*・斉藤綾佑*・長澤俊輔**・朝倉國臣**・木村裕俊***

要　旨

黄鉄鉱の酸化に起因する酸性水に対して方解石などの酸緩衝鉱物の影響を把握し，自然の中和作用を利用することによって黄鉄鉱を含有する岩盤掘削ずりの埋立を合理化するために，黄鉄鉱を含有する安山岩，方解石を含有する玄武岩，黄鉄鉱と方解石の両方を含有する泥岩を用いて，それぞれの粉砕試料に対するカラム溶出試験を実施した．その結果，玄武岩に対しては方解石の溶解度平衡によってカラム流出水のpH，主要溶存成分濃度が支配されることが明らかにされた．また，泥岩に対しては，黄鉄鉱の酸化・溶解と方解石の溶解とがほぼ同程度の速度で進行し，黄鉄鉱の酸化生成物である硫酸の中和に方解石が有効に作用することがわかった．しかし，カルシウムおよび硫酸イオン濃度が高い場合には石膏が析出するため，方解石の中和機能が発揮できないことも明らかにされた．安山岩に対しては，方解石は含有しないが斜長石と推定される酸緩衝鉱物が硫酸を消費する現象が認められた．これらの結果は，黄鉄鉱の酸化・溶解に起因して発生する硫酸を自然の岩石や土壌に含有する方解石などの酸緩衝鉱物によって中和できることを示す．

Key words：黄鉄鉱　pyrite，　方解石　calcite，　中和　neutralization，　カラム溶出試験　column leaching experiment

1. はじめに

海成泥岩地域や熱水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，それが酸化雰囲気に曝されると，還元環境で安定に存在していた黄鉄鉱が酸化・溶解する．この現象が顕著に発現する事例の一つとしては，八甲田トンネルのような鉱化変質地域の長大トンネルの掘削に伴い発生する大量の岩盤掘削ずりの埋立地(通称；土捨て場)を通しての水の浸透がある[1]．すなわち，黄鉄鉱を含有する掘削ずりに酸素を十分に溶存する降水が浸透することによって，黄鉄鉱の酸化・溶解反応が進行し，土捨て場からの浸出水が酸性化するという現象である．しかし，岩石中には黄鉄鉱のほかにも種々の鉱物が含有しており，その中でも溶解速度が速い方解石(calcite, $CaCO_3$)が存在すると[2]，黄鉄鉱の酸化・溶解に伴い生成する硫酸に対して，方解石の溶解によって発生する炭酸イオンが中和機能を発揮する[3),4)]．さらに，黄鉄鉱の含有量と方解石の含有量との比によって溶出水pHが支配されることも報告されている[5),6)]．このような黄鉄鉱の酸化・溶解反応や方解石の溶解反応に関しては，従来はバッチ試験に基づく結果によって主に評価されてきた[4)~13)]．さらに，黄鉄鉱やその中和機能を有する緩衝鉱物の溶解速度に着目したバッチ試験も多数行われてきた[7),8),13)~20)]．しかし，実際のずり埋立地では降水の浸透に伴い酸化・溶解，中和反応が起こることから，水の浸透速度，黄鉄鉱の酸化・溶解速度，方解石の溶解速度の相互の関係が浸出水pHに大きく影響することが予想される．このことを解明するためのカラム試験は銅鉱山における廃さいに対して実施されている程度である[21)]．そこで，本研究では黄鉄鉱や方解石を含有する試料に対するカラム溶出試験を実施し，降雨浸透現象のような水の流動を模擬した条件で黄鉄鉱の酸化・溶解や方解石の溶解が溶出水のpHや溶存成分濃度にどの程度影響するのかを明らかにし，黄鉄鉱の酸化・溶解および方解石などの緩衝鉱物の溶解を速度論の面から考察した．

＊北海道大学大学院工学研究科　Graduate School of Engineering, Hokkaido University(会員)
＊＊北海道大学大学院工学研究科　Graduate School of Engineering, Hokkaido University
＊＊＊(独)鉄道建設・運輸施設整備支援機構東北新幹線建設局　Japan Railway Construction, Transport and Technology Agency, Construction Bureau Tohoku Shinkansen

2. 実験方法

2.1 岩石試料

実験に供した試料はバッチ試験と同一で[8)]，同一のトンネル建設現場から採取した新第三系中新統の泥岩と玄武岩である．これらの試料は塊状のまま十分に風乾し，ジョー

表-1　岩石試料の鉱物学的特性[8](Mineralogical properties of crushed rock samples)

	Qz	Pl	Mi	Chl	Pyr	Ka	Cal	Py
mudstone	+++			+			+	+
basalt	+++	++	+	++			++	
andesite	+++				++	+		++

＊　Qz: quartz, Pl: plagioclase, Mi: mica, Chl: chlorite, Pyr: pyrophyllite, Ka: kaolinite, Cal: calcite, Py: pyrite

＊＊X-ray peak: +++ strong, ++ weak, + trace

クラッシャやメノウ乳鉢で粉砕後，粒径を0.5～1.0㎜に調整しカラム試験に供した．これらの試料からの溶出水は酸性を呈しなかったため，別地点におけるボーリングコアの一部から採取した新第三系中新統の安山岩も試験に供した．この安山岩は熱水変質による珪化作用を被っており，さらに，その溶出水は顕著な酸性を呈した．この変質安山岩も風乾して粉砕後，粒径を0.5～1.0㎜に調整しカラム試験に供した．なお，今回使用した試料の岩種は各現場での広域地質調査および岩石の肉眼鑑定に基づいている．

これらの粉砕岩石の含有主要鉱物をX線回折(XRD)により同定した．その結果を**表-1**に示す[8]．なお，図中の＋印はX線の相対強度を表す．この表から泥岩，安山岩から黄鉄鉱が検出されていることがわかる．また泥岩，玄武岩からは方解石も検出された．二次鉱物に関しては，泥岩，玄武岩では緑泥石が，安山岩ではカオリナイト，パイロフィライトが検出された．

粉砕岩石試料の化学分析結果を**表-2**に示す[8]．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．Sに関しては，硫酸塩がSO_3に相当し，硫化物はS(t)とSO_3との差に相当する．全S含有量は泥岩で1.26wt%，安山岩で6.45wt%となり，玄武岩の0.01wt%と比較すると2オーダ高い数値となっている．また，泥岩，安山岩における全S含有量とSO_3含有量との比較により，大部分のSが硫化物の形態を有していると判断される．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．CaO含有量は泥岩で0.91wt%，玄武岩で4.63wt%となり，安山岩の0.28wt%よりは高い．また，CO_2含有量は泥岩で0.58wt%，玄武岩で0.85wt%となり，安山岩の0.02wt%と比較すると1オーダ高いことがわかる．これらのことから，化学組成の分析結果はX線回折の結果とも一致している．なお，表-2中には方解石含有量の指標となる無機炭素含有量と黄鉄鉱含有量の指標となる硫化物態イオウ含有量との比であるC/Sのモル濃度比も示す．

粉砕岩石試料に対してはJIS A 1202(1999)に準拠し土粒子の密度試験を行った．試験に用いたピクノメータはJIS R 3503に規定する呼び容量100mLのものである．各試料は煮沸や真空ポンプによって十分に脱気した．その結果，泥岩が2.70g/cm³，玄武岩が2.82g/cm³，安山岩が2.89g/cm³となった．

表-2　岩石試料の化学組成[8]
(Chemical compositions of crushed rock samples)

	mudstone	basalt	andesite
SiO_2	78.9	56.18	65.07
TiO_2	0.19	1.49	0.50
Al_2O_3	7.16	15.62	14.8
Fe_2O_3	2.72	2.94	8.27
FeO	0.58	5.81	0.36
MnO	0.12	0.08	<0.01
MgO	2.92	4.00	0.06
CaO	0.91	4.63	0.28
Na_2O	0.18	3.97	0.21
K_2O	1.56	1.14	0.12
P_2O_5	0.04	0.41	0.13
$H_2O(+)$	2.27	2.82	3.19
$H_2O(-)$	0.13	0.09	0.23
SO_3	0.29	0.01	0.44
S(t)	1.26	0.01	6.45
CO_2	0.58	0.85	0.02
C(t)	0.48	0.28	0.015
C/S	0.370	103	0.00233

＊　The unit is wt% except for C/S. The unit of C/S is mol/mol.

＊＊ $H_2O(+)$: bound water, $H_2O(-)$: adsorbed water, S(t): total sulfur, C(t): total carbon

2.2　実験方法

試験に使用したカラムは内径が16㎜のプラスチック製であり，これに粉砕試料を10あるいは20g充填した．**表-3**にはカラム試験の各ケースに対する充填試料，充填厚，充填密度を整理している．風乾状態で試料を充填後，**図-1**に示すように脱イオン水をペリスタルポンプを用いてカラム下部から供給し，カラム上部からの流出水はフラクションコレクタを用いて採取・分画した．なお，フラクションコレクタは流出水の採取重量に基づき分画したが，一定量分画するために要した時間から単位時間あたりの通水流量も算出した．表-3には各ケースにおけるカラム通水流量および平均滞留時間も示す．表-3に示したカラム通水流量は，実際の土捨て場における降雨浸透速度と比較するとはるかに高い値である．しかし，使用したポンプの最低流量を含め3～4段階に流量を変化させることによって，粉砕岩石からの種々の元素の溶解現象に関する平衡論的あるいは速度論的な考察が可能となると考えた．

このように得られた流出水に対して，pHを測定後，0.45μmメンブレンフィルタによりろ過を行い，ろ液に対して化学分析を行った．分析対象とした項目は，バッチ試験か

表-3 カラム溶出試験ケース一覧（A list of column leaching experiments）

case	rock sample	layer thickness (cm)	bulk density (g/cm³)	porosity (−)	flow rate (mL/h)	Average retention time (min)
1	mudstone	11.1	0.896	0.668	10	40.3
2	mudstone	11.2	0.888	0.671	50	18.1
3	mudstone	10.9	0.913	0.653	100	8.6
4	basalt	4.4	1.13	0.599	7.8	40.8
5	basalt	8.8	1.13	0.599	10	63.6
6	basalt	8.6	1.16	0.590	170	3.6
7	andesite	4.0	1.24	0.570	9	30.6
8	andesite	7.9	1.26	0.564	20	26.9
9	andesite	8.1	1.23	0.575	75	7.5
10	andesite	8.1	1.23	0.575	200	2.8

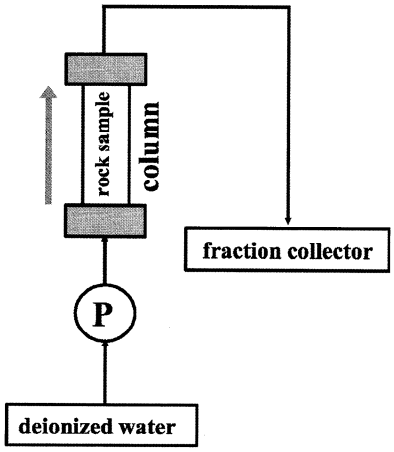


図-1 カラム溶出試験装置
（Schematic diagram of column leaching experiment）

ら主要な成分であると明らかにされているCa, Fe, HCO_3^-, SO_4^{2-}である[8]．ここで，HCO_3^-濃度の分析は硫酸滴定法によって，その他の元素はプラズマ発光分析法（ICP-AES）によって分析した．なお，ICP-AES法では全Sとしての分析結果が得られるが，イオンクロマトグラフ法によるSO_4^{2-}の分析結果との一致から，本流出水中のSの形態はSO_4^{2-}と判断し，SO_4^{2-}分析に対してもICP-AESを適用した．CaやFeではICP-AES法によって溶存Ca濃度および溶存Fe濃度の全量が分析される．溶存Caの大部分はCa^{2+}であり，溶存Feの大部分はFe^{2+}あるいはFe^{3+}であるが，他の溶存化学種も存在するため，ここでは陽イオン種に対してはCa, Feと表記することにする．

3. 実験結果と考察

3.1 流出水のpHおよび濃度変化

黄鉄鉱と方解石の両方を含む泥岩の流出水の水質変化を**図-2～5**に示す（ケース1～3）．これらの図は横軸に流出水流量の積算値Qをとり，縦軸にそれぞれpH，Ca濃度，SO_4^{2-}濃度，HCO_3^-濃度をとっている．なお，濃度単位はモル濃度とし対数目盛としている．図-2から，流出水pHに関しては，本試験の流速範囲ではどのケースに対しても流出開始初期のpHは5程度で，その後7.5前後に収束する．図-3および4におけるCaやSO_4^{2-}濃度に関しては，初期に高く積算流出量の増加とともに徐々に減少し，一定値に漸近することがわかる．すなわち，試験開始初期には溶出しやすい成分が多く流出するが，ある積算流出量に達するとほぼ一定の流出濃度となる．また，流速が遅い方がより少ない積算流出量で一定の流出濃度となることがわかる．この一定の流出濃度値は流速の増加とともに減少する傾向も認められる．また，CaとSO_4^{2-}の流出曲線の形状および濃度値がよく対応することもわかる．図-5から，HCO_3^-濃度はpHに対応し，流出初期に低く積算流出量とともに増加しその後一定値に達する．この値は，CaやSO_4^{2-}と同様に流速の増加とともに減少することも認められる．

方解石を含み黄鉄鉱を含まない玄武岩からの流出水の性状変化を**図-6～9**に示す（ケース4～6）．図-6から，充填厚が短く流速の遅いケース4において流出水pHは8～9.5の間で周期的に変動する傾向が認められるが，流速の遅いケース5ではpH7.8の一定値を示し，流速の速いケース6ではpH9.5程度のほぼ一定の値となった．このようなpHの比較的大きな変動は泥岩では認められなかった．ケース4ではpH測定を毎日実施したが，フラクションコレクタで採取直後のpHは9.5前後で，採取後pH測定までの経過時間の増加とともにpHが8程度まで低下した．このことは，カラムからの流出直後の流出水は二酸化炭素を含まず，採取後の経過時間とともに大気中の二酸化炭素が溶解しpHが徐々に低下したためであると考えられる．このため，試験終了後に一括してpH測定を実施したケース5ではpH7.8程度であり，流速が速く流出水の分画と同時にpH測定が可能であったケース6ではpH9.5程度となったことと整合する．すなわち，方解石を含有する玄武岩からの流出水は，流出直後はpH9.5程度であると判断される．図-7から，Ca濃度は流出初期を除き，流速，積算流出量にかかわらず0.1～0.15mmol/Lでほぼ一定の値となった．図-8から，SO_4^{2-}濃度もCaと同様な変化を呈するが，もともと黄鉄鉱が含有しないため低濃度であった．図-9から，HCO_3^-濃度も

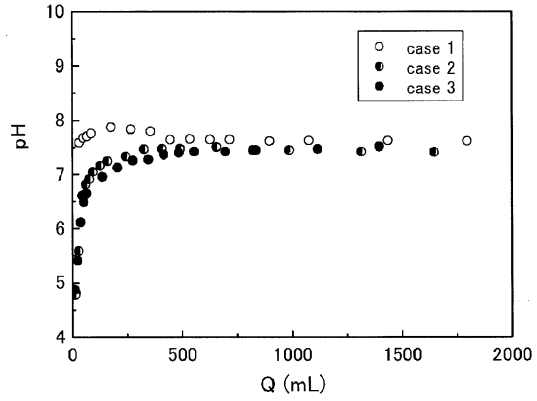


図-2　泥岩からの流出水pH変化
(pH changes of effluents from mudstone)

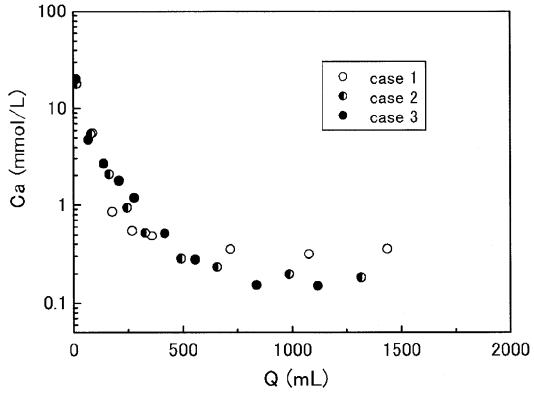


図-3　泥岩からの流出水中Ca濃度変化
(Ca concentration changes of effluents from mudstone)

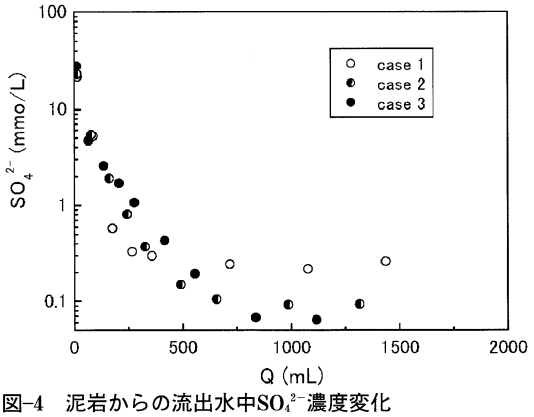


図-4　泥岩からの流出水中SO_4^{2-}濃度変化
(SO_4^{2-} concentration changes of effluents from mudstone)

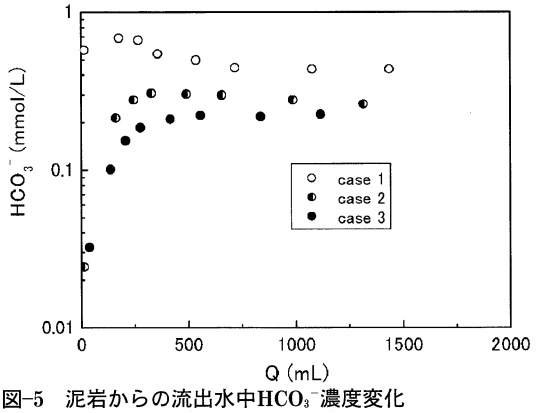


図-5　泥岩からの流出水中HCO_3^-濃度変化
(HCO_3^- concentration changes of effluents from mudstone)

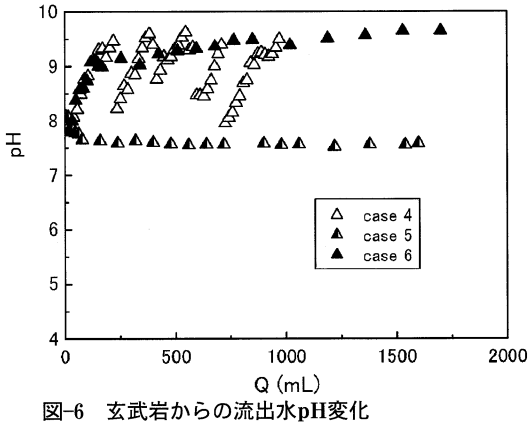


図-6　玄武岩からの流出水pH変化
(pH changes of effluents from basalt)

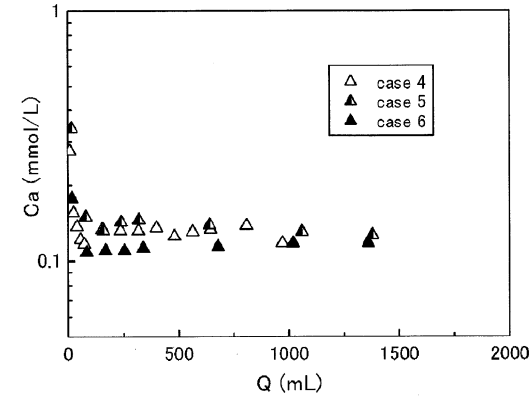


図-7　玄武岩からの流出水中Ca濃度変化
(Ca concentration changes of effluents from basalt)

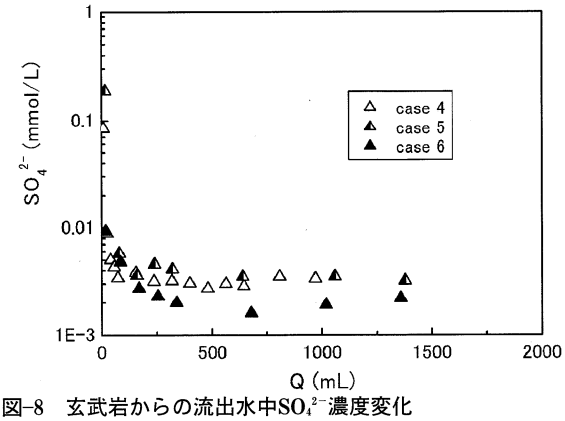


図-8　玄武岩からの流出水中SO_4^{2-}濃度変化
(SO_4^{2-}concentration changes of effluents from basalt)

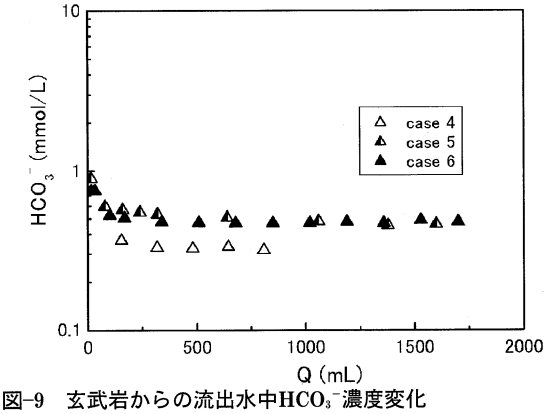


図-9　玄武岩からの流出水中HCO_3^-濃度変化
(HCO_3^- concentration changes of effluents from basalt)

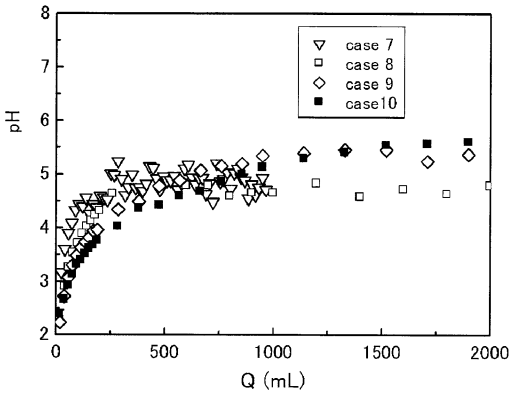


図-10　安山岩からの流出水pH変化
(pH changes of effluents from andesite)

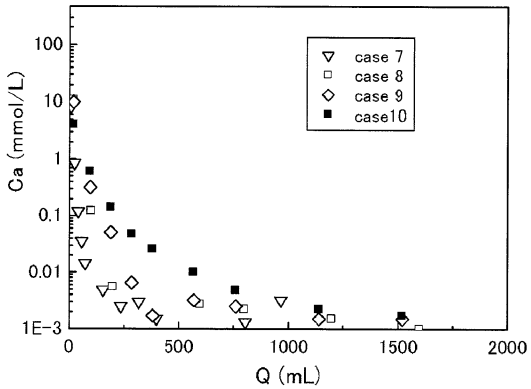


図-11　安山岩からの流出水中Ca濃度変化
(Ca concentration changes of effluents from andesite)

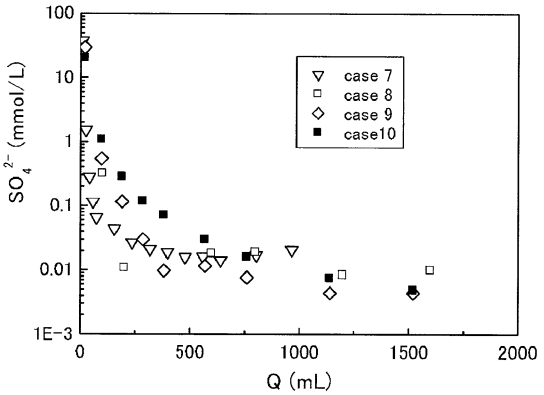


図-12　安山岩からの流出水中SO_4^{2-}濃度変化
(SO_4^{2-} concentration changes of effluents from andesite)

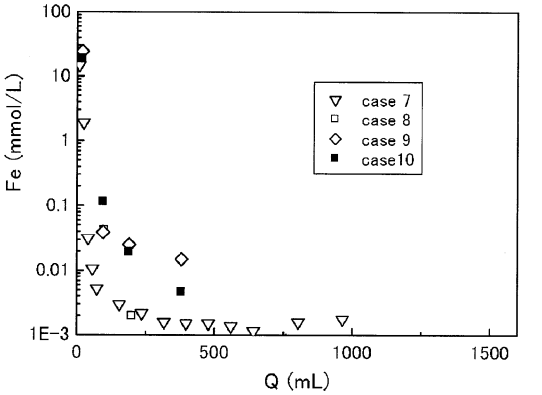


図-13　安山岩からの流出水中Fe濃度変化
(Fe concentration changes of effluents from andesite)

流速，積算流出量にかかわらず0.3～0.5mmol/Lでほぼ一定の値となった．これら成分の濃度がほぼ一定であることは，pH変動が流出水採取後の2次的な要因に起因することを裏づける．

黄鉄鉱を含み方解石を含まない安山岩からの流出水の性状変化を**図-10～13**に示す(ケース7～10)．図-10から，すべてのケースで溶出開始初期のpHは2.2程度であるが，その後5前後まで上昇することがわかる．流出後期においては，同一充填量で流速の最も遅いケース8でpHが最低となる．図-11, 12から，CaやSO_4^{2-}濃度は初期に高く，積算流出量の増加とともに減少し，Caで0.001mmol/L，SO_4^{2-}で0.01mmol/L程度の一定値に漸近する．これらの濃度低減傾向はpHの上昇とも対応することもわかる．また，流速が遅いほど少ない流出量で収束する傾向もみられた．このことは，カラム内での滞留時間が長いほど平衡状態に接近することを示唆する．図-13から，FeはpHが低い試験初期に濃度が高いが，流出水のpHが4.5以上になるとFeは検出されなかった．これはpHが4.5以上になるとFe^{3+}は水酸化第二鉄$Fe(OH)_3$の沈殿を生じ，溶存態としては存在しなくなるためである．なお，ケース1～6では流出水pHは顕著な酸性を呈しなかったため，流出水中にFeは検出されなかった．

3.2　流出水中の各種成分の関係

カラム内での黄鉄鉱の酸化・溶解反応，方解石の溶解反応などを考察するうえで，pHや各種主要成分濃度の相互関係を整理した．なお，カラム試験初期においては溶存成分濃度も高かったことから理想溶液からのずれを考慮し，ここでは濃度を活動度に換算して考察した．一般に理想溶液とみなせる希薄溶液では濃度と活動度とは一致し，濃度の増加とともに濃度と活動度とのずれが大きくなる．ここでは活動度は式(1)で表現されるDAVIESの式[22]で得られる活動度係数とモル濃度との積から算出し，イオン強度の計算には主要成分であるCa，SO_4^{2-}，HCO_3^-，FeのほかH^+，OH^-を対象として式(2)を用いた．

$$\log f = -0.5z^2\left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right] \quad (1)$$

$$I=(1/2)(4C_{Ca}+4C_{SO_4}+9C_{Fe}+C_{HCO_3}+C_H+C_{OH}) \quad (2)$$

ここに，fは活動度係数，zは電荷，Iはイオン強度，C_iはiイオンのモル濃度である．なお，ここではFeの電荷を+3としている．

泥岩(ケース1～3)に対しては，黄鉄鉱と方解石の両方が含まれていること，黄鉄鉱の酸化・溶解に際してはすでに酸化している硫酸鉄の溶解反応も起こることから[7]，カラム試験初期の硫酸鉄溶解時には反応式(3)～(5)，すなわち反応式(6)と方解石の溶解反応(7)とが同時に起こる．

$$FeSO_4 = Fe^{2+} + SO_4^{2-} \quad (3)$$

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

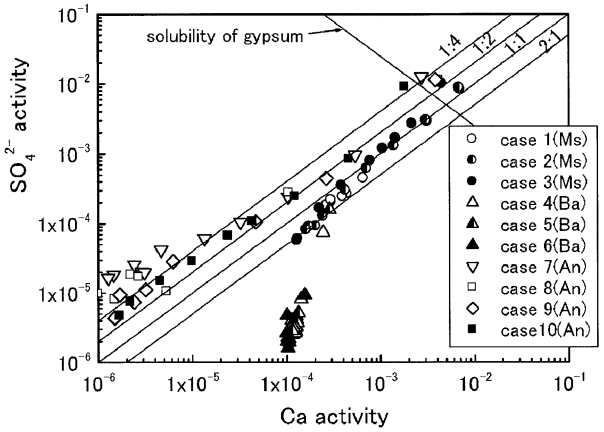


図-14　Ca活動度とSO_4^{2-}活動度との関係
(Ms：泥岩，Ba：玄武岩，An：安山岩)
(SO_4^{2-} activity versus Ca activity
(Ms : mudstone, Ba : basalt, An : andesite))

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

反応式(3)～(5)の両辺の和をとると，反応式(6)となる．

$$FeSO_4+1/4O_2+5/2H_2O=Fe(OH)_3+SO_4^{2-}+2H^+ \quad (6)$$

また，

$$CaCO_3+2H^+=Ca^{2+}+H_2CO_3 \quad (7)$$

反応式(6)と(7)とが同時に起こる場合，

$$FeSO_4+1/4O_2+5/2\ H_2O+CaCO_3$$
$$=Fe(OH)_3+Ca^{2+}+SO_4^{2-}+H_2CO_3 \quad (8)$$

KAMEI and OHMOTOは，大気閉鎖系環境下での黄鉄鉱の酸化が黄鉄鉱表面のFeSの溶解とFeS_2の溶解の2段階で進行することを指摘している[23]．しかし，バッチ溶出試験前に硝酸やアセトンなどによって洗浄し表面酸化層を除去している[24]．本試験では，実際のずり埋め立てを想定しそのような前処理は行っていない．したがって，ここでは反応式(8)に基づき，泥岩に対するカラム試験初期には，黄鉄鉱の酸化生成物である硫酸鉄と方解石の両方の溶解反応が進行すると判断した．反応式(8)によると，Feは水酸化物の沈殿物となり流出水中には溶存態としては検出されないが，CaとSO_4^{2-}とは1：1となる．**図-14**は流出水中のCa活動度とSO_4^{2-}活動度との関係を示す．この図から，ケース1～3のCaやSO_4^{2-}の活動度が高い場合，CaとSO_4^{2-}との活動度比は1：1であることがわかる．図-14からCaとSO_4^{2-}との活動度比が1：1となるのは，それぞれの活動度が5×10^{-4}以上であった．すなわち，CaやSO_4^{2-}の活動度が5×10^{-4}以上のとき，硫酸鉄の溶解が支配的になると考えられる．この溶解反応が終了すると，反応式(9)で表現される黄鉄鉱の酸化・溶解反応が起こる[25),26)]．

$$FeS_2(s)+7/2O_2+H_2O=Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+2H^+ \quad (9)$$

カラム試験を継続しても流出水中には鉄が検出されなかったことから，2価鉄が3価鉄にまで酸化したと考えられる．すなわち，反応式(9)，(4)，(5)の両辺の和をとると，

$$FeS_2+15/4O_2+7/2H_2O$$

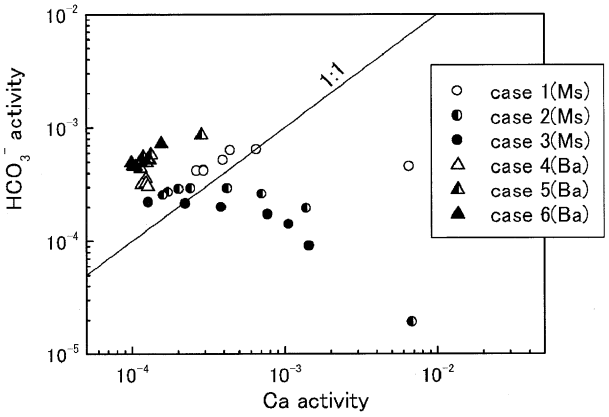


図-15　Ca活動度とHCO_3^-活動度との関係
(Ms：泥岩，Ba：玄武岩)
(HCO_3^- activity versus Ca activity
(Ms : mudstone, Ba : basalt))

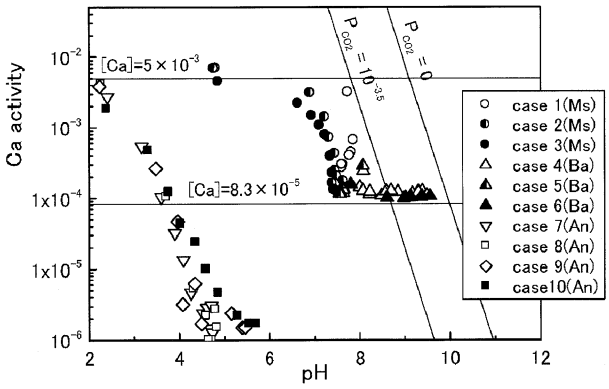


図-16　pHとCa活動度との関係
(Ms：泥岩，Ba：玄武岩，An：安山岩)
(Ca activity versus pH
(Ms : mudstone, Ba : basalt, An : andesite))

$$=Fe(OH)_3+2SO_4^{2-}+4H^+ \quad (10)$$

また，方解石の溶解が弱アルカリ性で起こっていることから，

$$CaCO_3+H^+=Ca^{2+}+HCO_3^- \quad (11)$$

反応式(10)と(11)の両辺の和をとると，

$$FeS_2+4CaCO_3+15/4O_2+7/2H_2O$$
$$=Fe(OH)_3+4Ca^{2+}+2SO_4^{2-}+4HCO_3^- \quad (12)$$

この場合，流出水中のCaとSO_4^{2-}との比は2：1となる．図-14からは，ケース1～3において，Ca：SO_4^{2-}は活動度の低下すなわち経過時間とともに2：1に収束することが明らかである．

図-15は流出水中のHCO_3^-活動度とCa活動度との関係であるが，活動度の低下にともなってCa活動度が5×10^{-4}以下となる範囲では，Ca：HCO_3^-はおおむね1：1に近づくことがわかる．これは反応式(12)に従っている．

図-16はpHとCa活動度との関係を示す．なお，図中の$[Ca]=5\times10^{-3}$の直線は，Caの活動度[Ca]とSO_4^{2-}の活動度$[SO_4^{2-}]$とが一致する場合の石膏(gypsum, $CaSO_4\cdot2H_2O$)の溶解度積(solubility product)K_{sp}で制限される活動度である．すなわち，

$$K_{sp}=2.5\times10^{-5} \quad (13)$$

であるので[27]，[Ca]＝[SO_4^{2-}]の場合，

$$[Ca]=[SO_4^{2-}]=5\times10^{-3} \quad (14)$$

となる．図-14中にも[Ca]＝[SO_4^{2-}]の直線を示すが，どちらの図からもCa活動度が5×10^{-3}以上となる試験初期においては，石膏の溶解度積によってCaとSO_4^{2-}の濃度が制限されていることがわかる．換言すると，試験初期の流出水中のCaやSO_4^{2-}が高濃度となっても，石膏の溶解度積を超えることはない．また，このような条件では方解石の溶解反応が抑制され，方解石溶解による酸緩衝能も作用しないため流出水pHも弱アルカリ性を呈しないと判断される．表-1に示したXRDの結果からは石膏は検出されていないため，硫酸鉄の溶解と方解石の溶解が同時に起こることで一時的に石膏が生成したか，あるいはXRDに検出されない微量の石膏がすでに存在していたと考えられる．カラム試験開始直後のCaやSO_4^{2-}の活動度が石膏の溶解度で制限される場合でもCa活動度とSO_4^{2-}活動度とがほぼ等しいことから，硫酸鉄の溶解速度と方解石の溶解速度とは同程度であると推定される．

図-16中の[Ca]＝8.3×10^{-5}の直線は，方解石が大気と閉鎖系の場合の方解石の溶解度積から得られるCa活動度である[28]．なお，その場合のpHは10である[28),29)]．また，$P_{CO_2}=10^{-3.5}$と$P_{CO_2}=0$と表記されている直線は，それぞれ大気開放系および大気閉鎖系における方解石に対して，酸あるいはアルカリを滴下したときのpHとCa活動度との関係を示す[29]．この図から，ケース1～3においては，初期は[Ca]＝5×10^{-3}の直線に沿い，その後$P_{CO_2}=10^{-3.5}$の直線に沿って移動している．さらに，流速の低下とともに$P_{CO_2}=10^{-3.5}$の直線により接近していることがわかる．ただし，大気閉鎖系の方解石溶解度によって制限されるCa活動度[Ca]＝8.3×10^{-5}よりは高くなっている．このことは，本カラム試験の流速条件では，各pHにおける方解石の溶解度平衡には達していないが，方解石の溶解と黄鉄鉱の酸化・溶解とが同時に起こっていることを示唆する．ここで黄鉄鉱の酸化・溶解と方解石の溶解とでどちらの反応が先行するかについては，黄鉄鉱の酸化・溶解によりpHが低下することにより方解石の溶解が進行するという説[1]と方解石の溶解反応速度が速いため，それに追随するように黄鉄鉱の酸化・溶解が進行するという説がある．本試験結果からはどちらの説であっても，結果として同程度の速度でそれぞれの反応が起こっているといえる．

以上のことから，黄鉄鉱と方解石の両方を含む泥岩に対しては，カラム試験初期は黄鉄鉱の酸化生成物である硫酸鉄と方解石が同様の溶解速度で溶解し，その後硫酸鉄が枯渇すると，黄鉄鉱の酸化・溶解と方解石の溶解が同程度の速度で進行するといえる．しかし，石膏の溶解度によって制限される条件では方解石の溶解反応に伴う酸緩衝機能は作用せず，また本流速条件では大気閉鎖系の方解石溶解度平衡時のCa活動度以上になっているが，各pHにおける溶解度平衡までは達していない．

玄武岩（ケース4～6）には方解石のみが含まれることから，反応式(7)が起こる．したがって，図-14からわかるようにCaに比較してSO_4^{2-}の活動度が極端に低くなっている．しかし，図-6でみられたように流出水のpHの変動から，流出直後は大気閉鎖系での平衡状態にあるが，時間の経過とともに大気中の二酸化炭素が溶解する．そのため，CaとHCO_3^-との関係が図-15のように反応式(11)で表現されるように1：1とはならず，二酸化炭素の溶解の影響でHCO_3^-活動度がCa活動度より高くなる．さらに，流出水のCa活動度も図-16から大気閉鎖系の方解石に関する溶解度で制限される．上記のことから，方解石のみを含む玄武岩に対しては，大気中の二酸化炭素の溶解という2次的な作用が存在するが，本流速条件において大気閉鎖系の方解石溶解度平衡に達していることがわかる．

安山岩（ケース7～10）には黄鉄鉱のみが含まれることから，反応式(3)，(9)あるいは(10)が起こる．しかし，図-14から流出水中にはCaが含まれており，CaとSO_4^{2-}の活動度比は1：2よりも低い．図-16からは，そのCa活動度はpHの低下とともに増加することがわかる．このことは，方解石以外のCa含有鉱物などが溶解していると考えられる．XRD分析結果によれば，この安山岩にはカオリナイトやパイロフィライトが検出されているが，それらの変質前の鉱物である長石類は明瞭には検出されていない．しかし，PAKTUNCによる中和能試験[3]やSTROMBERG and BANWARTによる大型カラム試験[21]で指摘されたり，服部らが簡易溶出試験から推定しているように[1]，微量に含まれる斜長石などのCa含有鉱物からCaが溶出したことが予想される．すなわちCa含有鉱物の溶解反応によって，黄鉄鉱の酸化にともない発生する硫酸が消費されたと予想される．

図-14からはCa活動度が石膏の溶解度よりも低い場合に

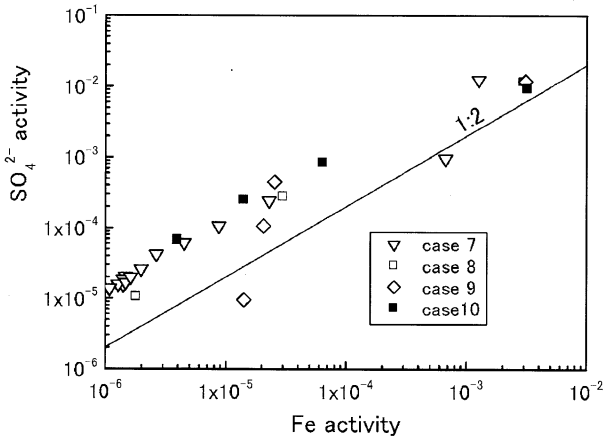


図-17　安山岩におけるFe活動度とSO_4^{2-}活動度との関係
(SO_4^{2-} activity versus Fe activity for andesite)

は，Ca活動度とSO_4^{2-}活動度の比が1：1～1：4程度で対応していることが認められる．**図-17**にはFe活動度とSO_4^{2-}活動度との関係を示すが，Fe：SO_4^{2-}は1：2以下である．反応式(9)によれば，黄鉄鉱の酸化・溶解反応だけが起こっているとするとFe：SO_4^{2-}は1：2となる．しかし，反応式(10)のように一部のFeが$Fe(OH)_3$まで酸化され不溶化すると，その比率は減少する．図-17からは，カラム試験の経過とともに流出水pHは上昇し，水酸化第二鉄の生成によってFe活動度はSO_4^{2-}活動度と比較して低下する．

以上のことから，黄鉄鉱のみを含む安山岩に対しては黄鉄鉱の酸化・溶解反応のほかに，pH低下にともない斜長石などのCa含有鉱物が溶解することが認められた．また，本流速条件ではこれらの溶解反応の流速依存性は認められなかった．

4. 結　　論

カラム試験によって黄鉄鉱と方解石の両方を含有する泥岩，方解石を含有する玄武岩，黄鉄鉱を含有する安山岩の酸性水発生機構を実験的に検討した．本試験の結果，以下のことが明らかになった．

1） 黄鉄鉱と方解石の両方を含有する泥岩においては，試験初期のみ流出水は弱酸性を呈したが，その後pH7.5程度の弱アルカリ性に収束した．これは，方解石の溶解反応が黄鉄鉱の酸化に起因して発生する硫酸を中和する酸緩衝能を有するが，試験初期の石膏が生成する場合には方解石の溶解反応が抑制され，その緩衝能が発揮されないことを示す．また，方解石の溶解反応と黄鉄鉱の酸化・溶解反応とは同程度の速度となったが，方解石の溶解度は溶存二酸化炭素濃度に依存した．

2） 方解石を含有する玄武岩においては，流出水はすべてpH7.5～9.5の弱アルカリ性を呈した．これは方解石の溶解反応に起因し，流速によらず流出水中のCa活動度は大気閉鎖系の方解石の溶解度積から得られる値と一致した．このことは，流速条件にかかわらず方解石は大気閉鎖系の溶解度平衡にあることを示唆する．

3） 黄鉄鉱を含有する安山岩においては，試験初期にはpH 2～3の強酸性を呈し試験の継続とともにpH5前後まで上昇した．流出水にはCaも含まれたことから，黄鉄鉱の酸化・溶解反応にともない斜長石などのCa含有鉱物が溶解したと推定された．また，酸性流出水のためFeも検出された．

4） 流出水のpHの評価に際しては，流出水中のCa，SO_4^{2-}，HCO_3^-，Feなどの主要成分を分析することが有用であり，それらの挙動を評価することによって黄鉄鉱の酸化・溶解や緩衝鉱物の溶解に関する現象を推察することができた．

今後，実際の土捨て場環境の測定と評価を行い，自然の酸緩衝鉱物を利用した黄鉄鉱含有岩盤掘削ずりの埋め立て合理化を図っていきたい．

謝辞　本研究の実施にあたり，鉄道建設・運輸施設整備支援機構東北新幹線建設局および八甲田トンネル試験室の関係者には多大なるご協力をいただいた．ここに記して感謝申し上げる．なお，本研究の一部は科学研究費基盤研究(C)(2)(課題番号16560708，研究代表者五十嵐敏文)によって実施した．

引　用　文　献

1) 服部修一・太田岳洋・木谷日出男(2003)：酸性水発生に関わる掘削残土の応用地質学的検討－鉱山に近接して施工される八甲田トンネルにおける岩石特性評価法－，応用地質，Vol.43，No.6，pp.359-371.

2) BANWART, S. A. and MALMSTROM, M. E. (2001): Hydrochemical modeling for preliminary assessment of minewater pollution, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol.74, pp.73-97.

3) PAKTUNC, A. D. (1999): Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage, *Environmental Geology*, Vol.39, No.2, pp.103-112.

4) SHERLOCK, E. J., LAWRENCE, R. W., and POULIN, R. (1995): On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals, *Environmental Geology*, Vol.25, pp.43-54.

5) 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.

6) 五十嵐敏文・大山隆弘・幡谷竜太(2002)：火成岩変質帯に含まれる黄鉄鉱による溶出水酸性化ポテンシャル，第11回岩の力学国内シンポジウム講演論文集，D02(CD-ROM).

7) 五十嵐敏文・井筒崇文・岡泰道(2002)：2段階溶出モデルによる黄鉄鉱の酸化・溶解速度の評価，応用地質，Vol.43，No.4，pp.208-215.

8) 五十嵐敏文・丸山悠・朝倉國臣・服部修一(2003)：黄鉄鉱起因酸性水の抑制のための方解石含有岩石の利用に関する実験的研究，応用地質，Vol.44，No.4，pp.234-242.

9) 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.

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

11) MOSES, C. O. and HERMAN, J. S. (1990): Pyrite oxidation at circumneutral pH, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.55, pp.471-482.

12) STROMBERG, B. and BANWART, S. A. (1999): Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: Some influences of mineralogy and particle size, *Applied Geochemistry*, Vol.14, pp.1-16.

13) WILLIAMSON, M. A. and RIMSTIDT, J. D. (1994): The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.58, No.24, pp.5443-5454.
14) ALKATTAN, M., OELKERS, E. H., DANDURAND, J.-L., and SCHOTT, J. (1998): An experimental study of calcite and dolomite dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80℃, *Chemical Geology*, Vol.151, pp.199-214.
15) GAUTELIER, M., OELKERS, E. H., and SCHOTT, J. (1999): An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80℃, *Chemical Geology*, Vol.157, pp.13-26.
16) MARMSTROM, M. and BANWART, S. (1997): Biotite dissolution at 25℃: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.61, No.14, pp.2779-2799.
17) 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.
18) 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.
19) OELKERS, E. H. and GISLASON, S. R. (2001): The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25℃ and pH = 3 and 11, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.65, No.21, pp.3761-3681.
20) WIERSMA, C. L. and RIMSTIDT, J. D. (1984): Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.48, pp.85-92.
21) STROMBERG, B. and BANWART, S. (1999): Weathering kinetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: Scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol.39, pp.59-89.
22) STUMM, W. and MORGAN, J. J. (1996): Aquatic Chemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp.103-105.
23) KAMEI, G. and OHMOTO, H. (2000): The kinetics of reactions between pyrite and O_2-bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh and pH in a closed system, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.64, No.15, pp.2585-2601.
24) SASAKI, K. (1994): Effect of grinding on the rate of oxidation of pyrite by oxygen in acid solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.58, No.21, pp.4649-4655.
25) SINGER, P. C., and STUMM, W. (1970): Acid mine drainage: The rate-limiting step, *Science*, Vol.167, pp.1121-1123.
26) EVANGELOU, V. P. (1995): Pyrite oxidation and its control, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL., pp.77-81.
27) APPELO, C. A. J. and POSTMA, D. (1996): Geochemistry, groundwater and pollution, Balkema, Rotterdam, pp.45-49.
28) *ibid.*, pp.90-105.
29) STUMM, W. and MORGAN, J. J. (1996): Aquatic Chemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp.186-192.

(2004年12月17日受付, 2005年5月13日受理)

Jour. Japan Soc. Eng. Geol., Vol.46, No.5, pp.256-264, 2005

Neutralization of Acid Water Using pH-Buffering Minerals by Column Leaching Experiments

Toshifumi IGARASHI, Ryosuke SAITO, Shunsuke NAGASAWA, Kuniomi ASAKURA and Hirotoshi KIMURA

Abstract

Column leaching experiments using pyrite-bearing andesite, calcite-bearing basalt, and pyrite- and calcite-bearing mudstone were carried out to elucidate the neutralization of acid water resulting from pyrite oxidation by pH-buffering minerals. The results showed that the solubility equilibrium of calcite controlled the water quality of the effluent from the column for basalt, and that both calcite dissolution and pyrite oxidation occurred at approximately the same rate for mudstone unless the product of the calcium and sulfate activities exceeded the solubility of gypsum. Plagioclase was expected to act as an acid-buffering mineral for the andesite, based on the chemical properties of the effluent. This indicates that the pH-buffering minerals commonly observed in rocks and soils, such as calcite, may effectively neutralize the acidic water resulting from pyrite oxidation. The use of these minerals may lead to a rationalization of the embankment structure of pyrite-bearing rocks.

Key words : pyrite, calcite, neutralization, column leaching experiment