

カラム試験による黄鉄鉱含有粉碎岩石試料からの各種成分の溶出

北海道大学大学院工学研究科 学生会員 斎藤 綾佑
 北海道大学大学院工学研究科 正会員 五十嵐敏文
 北海道大学大学院工学研究科 朝倉 國臣

1. はじめに 大規模トンネルの建設に伴い大量の掘削ずりが発生するが、トンネル掘削予定地が海成の堆積岩や変質帯を含む場合、ずり中に黄鉄鉱(pyrite, FeS₂)などの硫化鉱物が多量に含まれることがある。掘削ずりに黄鉄鉱が含まれると、酸化雰囲気中で黄鉄鉱の酸化が進行し、ずり埋立地からの浸出水が酸性化することが予想される。これまでバッチ試験に基づき、岩石中に含まれる方解石と黄鉄鉱との含有量比によって溶出水 pH が決まることが報告されている¹⁾。しかし、降雨浸透のような水の流れが存在する場合の試験は行われてこなかった。そこで本研究では、カラム溶出試験を行い岩石中の各成分の溶出挙動を検討した。

2. 岩石試料 実験に用いた岩石試料は、黄鉄鉱と方解石を含む泥岩と黄鉄鉱を含む熱水変質を被った安山岩である。安山岩には、X線回折結果から、明瞭な黄鉄鉱の X 線ピークが観察され、2 次鉱物としてパイロフィライトやカオリナイトも認められた。一方、泥岩には黄鉄鉱と方解石の X 線ピークが認められ、さらに 2 次鉱物としてクロライトが検出された。さらに、岩石の化学分析結果から、安山岩には 6.5wt%、泥岩には 1.3wt% の硫化物態イオンが含まれることがわかっている。これらの岩石試料は塊状のまま十分に風乾し、メノウ乳鉢で粉碎後、粒径 0.5~1mm 以下のものをカラム溶出試験に供した。

3. 試験方法 試験に使用したカラムは内径が 16mm のプラスチック製のものであり、これに試料 20g を充填した。カラムへの供給水は脱イオン水を用い、ペリスタルポンプにより通水し、フラクションコレクターを用いて採取・分画した。この際にフラクション毎の採取時間を設定したため、採取流出水の重量から流速も算出した。採取溶液に対しては、pH を測定した後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、Ca、HCO₃⁻、SO₄²⁻ の濃度を測定した。また、顕著な酸性を示した安山岩溶出水に対しては Fe も測定した。なお、HCO₃⁻ は硫酸滴定法によって、その他の元素は ICP 発光分析法によって分析した。

4. 試験結果と考察 通水速度が 50mL/h の泥岩と 75mL/h の安山岩に対する溶出試験結果を図-1~図-3 に示す。これらの図では横軸に流出水の流量の積算値をとり、縦軸に pH および各イオン濃度をとった。各濃度はモル濃度として表現し、対数軸としている。図-1 から、泥岩試料では溶出開始初期の pH は 5 程度であり、その後 7.5 前後に収束した。また、安山岩試料では溶出開始初期の pH は 2.2 程度であり、その後 5 前後まで上昇することがわかる。図-2 から、泥岩溶出水における HCO₃⁻ 濃度は pH に対応し、初期に低く、積算流出量とともに増加する。逆に、Ca や SO₄²⁻ 濃度は初期に高く、積算流出量とともに減少し、一定値に漸近することがわかる。すなわち、試験開始初期には非定常的な挙動を示すが、ある積算流出量に達するとほぼ一定の流出濃度となる。図-3 から安山岩溶出水においても泥岩と同様に、試験開始初期には非定常的な挙動を示すが、ほぼ一定の流出濃度になることがわかる。このときの値は Ca で 0.001 mmol/L、SO₄

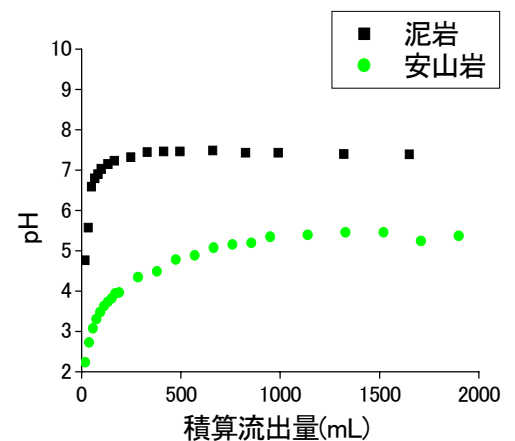


図-1 積算流出量と pH との関係

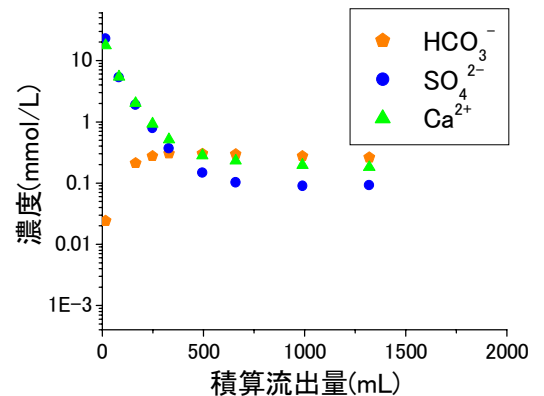


図-2 泥岩の積算流出量とイオン濃度との関係

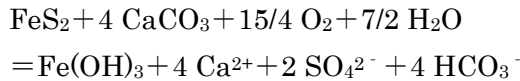
キーワード：黄鉄鉱、酸化、カラム溶出試験、石膏

連絡先：〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 TEL: 011-706-6308 FAX: 011-706-6308

で 0.01 mmol/L 程度であった。Fe は pH が低い試験初期に濃度が高いが、pH が 4.5 以上になると Fe は検出されなくなった。これは pH が 4.5 以上になると Fe^{3+} は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を生じ、溶存態では存在しなくなるためである。

次に泥岩および安山岩の流出曲線について黄鉄鉱の酸化・溶解反応と方解石の溶解反応の視点から考察する。

泥岩は黄鉄鉱を含むが溶出水は酸性化しなかった。これは共存する方解石の中和作用によることが想定される。そこで、黄鉄鉱の酸化により発生した H^+ が方解石の溶解で消費されたとする。この場合、反応式は

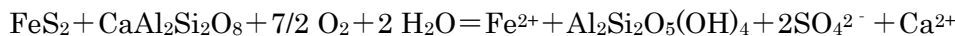


となる。溶解反応が平衡状態に達しているとする、上式より Ca と SO_4 は 2:1 の割合で溶出していることになる。図-4 は実験で得られた Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H^+ 濃度に基づき、これらのイオンが主要成分であるとしてイオン強度を求め、さらに Davies の式を用いて活量に換算した場合の Ca の活量と SO_4 の活量との関係である。この図によると、泥岩試料では流速にかかわらず試験開始直後では Ca : SO_4 が 1:1 であるが、試験の継続とともにその活量比(濃度比と一致)が 2:1 に漸近することがわかる。また、石膏(gypsum、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の溶解度積 K は

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2.5 \times 10^{-5}$$

であり、これを図-4 中に示すと、図中の右下がりの直線となる。このことからカラムからの初期の溶出水はほぼ石膏に関する溶解度平衡に達しているといえる。すなわち、溶出初期では石膏が溶解度支配固相となって Ca の溶出を抑制するため pH が酸性を呈するが、石膏が溶出しつくと方解石が溶解度支配固相となり pH が弱アルカリ性を呈する。

また、安山岩は黄鉄鉱に富み方解石をほとんど含まない。しかしながら化学分析の結果 Ca が検出されている。これは安山岩溶出水の pH が低いため、方解石以外の Ca を含む何らかの鉱物が溶解したためであると推定される。図-4 から安山岩溶出水においては Ca より SO_4 が若干高いことがわかる。ここで X 線回折では明瞭なピークは検出されなかったが灰長石(anorthite)が含まれていると仮定する。灰長石と黄鉄鉱との反応式は



であり、上式より Ca と SO_4 の活量比は 1:2 となる。図-4 中でも試験結果とこの直線とが一致することがわかる。しかし、試験が進むにつれて安山岩中の Ca が不足し、溶液中の Ca 濃度が低下する。このことから安山岩溶出水の Ca 成分は灰長石に由来している可能性がある。

5. まとめ 黄鉄鉱を含む安山岩と黄鉄鉱と方解石の両方を含む泥岩に対する溶出試験を行った結果、以下のことが明らかにされた。

- (1) 方解石を含む泥岩の溶出水は弱アルカリ性となり、黄鉄鉱のみを含む安山岩の溶出水は酸性となる。
- (2) カラム試験において、試験の継続とともに pH 及び各イオン濃度は一定値に収束する。
- (3) 黄鉄鉱と方解石を含む泥岩試料において、黄鉄鉱の酸化・溶解反応と同時に方解石の溶解反応も進行し、溶出水は中和される。ただし、試験初期には石膏の溶解度平衡が成立する。また、方解石を含まない安山岩試料においても、灰長石による中和作用の可能性があると推察される。

<参考文献> 1) 五十嵐他：応用地質, 42[4], 214(2001)。

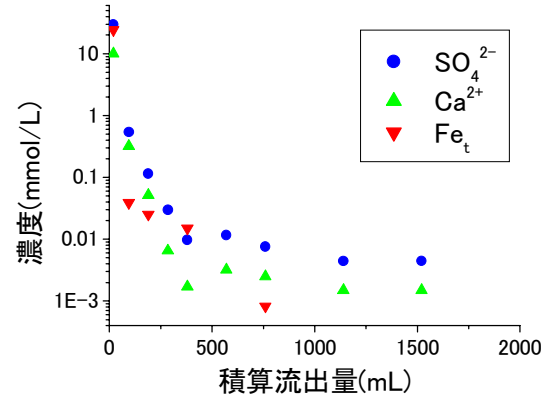


図-3 安山岩の積算流出量とイオン濃度との関係

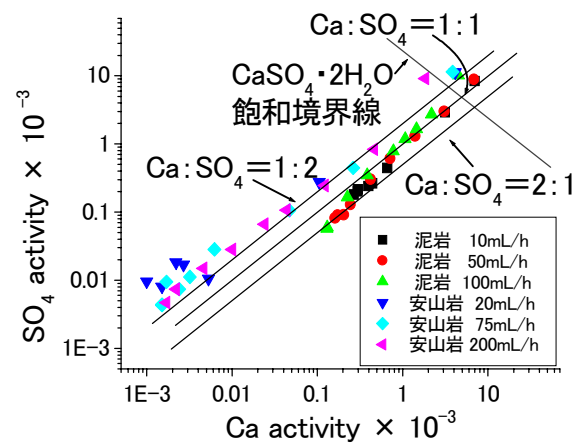


図-4 Ca 活量と SO_4 活量との関係