

黄鉄鉱含有掘削ずりに起因する硫酸酸性水の
石灰石粉懸濁水による発生抑制方法の検討

大成建設（株） 正会員 ○城 まゆみ
大成建設（株） 正会員 山本 肇
大成建設（株） 正会員 青木 智幸
大成建設（株） 正会員 今村 聡

1. はじめに

日本列島に広く分布する新第三系の堆積岩には、黄鉄鉱が含まれていることが多い。黄鉄鉱は、トンネルや斜面等の掘削によって空气中（例えば、地表）に暴露されると、酸化溶解反応が進行し、硫酸酸性水を生成する。そのため、黄鉄鉱を含有した掘削ずりを無対策で処分した場合、長期間経過後にはじめて、掘削ずり中から硫酸酸性水が溶出し、周辺環境を汚染する可能性がある。筆者らは、無対策の掘削ずり処分場で硫酸酸性水が発生した場合の事後対策として、石灰石粉懸濁水の注入による中和方法の実用化を目指している。今回、同方法の適用性を室内カラム試験により検討したので、以下に報告する。

2. 試験方法

室内カラム試験には、岩石試料と石灰石粉末（主要鉱物：方解石 CaCO_3 ）をあらかじめ攪拌混合した試料（完全混合試験）と、岩石試料の上から石灰石粉懸濁水を投入した試料（懸濁水試験）を用いた。黄鉄鉱（ FeS_2 ）を含む岩石試料として石川県産の珪藻泥岩（S含有率 1.6wt%）、中和用の石灰石粉末には舗装用石灰石粉（JIS 規格準拠）を各々使用した。所定量の石灰石粉末を蒸留水と混合したものを石灰石粉懸濁水とした。

完全混合試験では、石灰石粉末と掘削ずりの混合量比による中和効果の違いを調べた。粒度調整後の岩石試料（8.2kg）を蒸留水中に 30 分間浸漬させ、排水した後、石灰石粉末と攪拌混合し、これを内径 90mm（外形 100mm）、高さ約 2m の透明アクリルパイプのカラム中に約 1.8m の高さまで充填したものを試験体とした。

懸濁水試験では、石灰石粉懸濁水を浸透させた際に想定される、石灰石粉末の付着の不均一による中和効果への影響を調べた。粒度調整後の岩石試料（8.2kg）のみをカラムに充填後、濃度一定の石灰石粉懸濁水をカラム上部から投入し、12 時間以上放置したものを試験体とした。

両試験とも、1 日 1 回、10cc/min の流量で 20 分間、蒸留水を試験体上部から滴下し、カラム中を浸透して下部から排出される水溶液を約 1 日間（20～23 時間）かけて回収して採水した。これをろ過（5C）したものを検液とし、pH、および Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、T-Fe、全無機炭素の濃度を測定した。なお、pH はガラス電極法、 Ca^{2+} 、T-Fe 濃度は原子吸光法、全無機炭素の濃度は非分散型赤外線分析法、 SO_4^{2-} 濃度はイオンクロマトグラフ法によって測定した。実験ケース一覧を表-1 に示す。

3. 試験結果と考察

(1) 完全混合試験

試験体中の Ca/S（モル比）を変えた場合の pH の変化を図-1 に示す。Ca/S が 0.5 以上であれば、理論的には石灰石粉末は掘削ずり中のすべての黄鉄鉱を中和することが可能である。図中の a-1～4 では中和効果が持続しないことがわかる。これは、石灰石粉末の施用量の不足により、混合した全ての石灰石粉末が消費されたためと考えられる。中和効果が持続しているのは Ca/S=0.5 の a-5 のみであった。なお、a-5 の pH の一時的低下は、蒸留水の滴下位置を移動させた際に発生した人為的なものである。滴下位置のわずかな変更で中和効果が低下することは、Ca/S=0.5 は中和効果に関して、微妙な均衡状態にあることが推定される。

実験 a-2～5 の検液の Ca^{2+} 濃度から、カラム下端からの Ca^{2+} の排出量

表-1 実験ケース

実験 ケース 番号	掘削ずり（珪藻泥岩）		石灰石粉末	備考
	粒径（mm） 範囲	細粒分*の 混合率 （%）	混合物中の Ca/Sモル比	
a-1	9.5～19.0	0	0	完全混合
a-2			0.01	
a-3			0.05	
a-4			0.3	
a-5			0.5	
b-1	0～19.0	20	0.5	懸濁水濃度 水：石灰粉末＝ 5：1（重量比）
b-2		20	1.0	
b-3		50		

* 細粒分：φ0～9.5mm

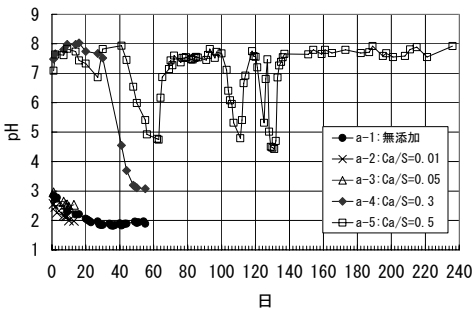


図-1 pH 変化（完全混合試験）

を計算したところ、施用した石灰石粉末に含まれる量の 9～75%であった。方解石は、反応式： $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ により、硫酸 (H_2SO_4) と反応し石膏 (CaSO_4) を生成するので、残りの Ca^{2+} は試験体中に石膏として沈殿している可能性が高い。

a-1～5 の検液の Ca^{2+} と SO_4^{2-} の活量を図-2 に示す。図中に、石膏溶解度積 ($K=[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]=2.5 \times 10^{-5}$) と Ca^{2+} 活量： SO_4^{2-} 活量 = 1:1 の線 (等活量線) も示した。全く中和しなかった a-1～3 では、等活量線よりも SO_4^{2-} 活量が高く、石灰石粉末の不足を示している。a-3 は石膏溶解度積に漸近し、若干の石膏が生成していると考えられる。a-4 と 5 は、等活量線に漸近しており、中和反応が認められた本実験結果と整合的である。ただし、中和効果を失った a-4 は、途中から石灰石粉末の不足により、等活量線よりも SO_4^{2-} 活量が高くなる。中和が持続している a-5 は等活量線に沿って推移し、やがて石膏溶解度積との交点付近で留まる。既往の研究¹⁾が指摘するように、大量の石膏が石灰石粒の周囲に沈殿するコーティング現象により、中和反応が抑制される可能性がある。a-5 では現時点まで中和効果が持続しているが、今後とも実験を継続し、長期耐久性を検討する予定である。

試験終了後、X 線回折粉末法により、試験体中の黄鉄鉱、方解石、石膏 (無水) の同定を行った。例として、a-4 の結果を図-3 に示すが、石膏、黄鉄鉱が同定され、方解石は検出されなかった。a-4 のように中和効果が持続しないケースでは、黄鉄鉱が消滅する前に石灰石粉末が消費され、溶解した石灰石粉末の大部分は石膏として沈殿したことが確認された。

(2) 懸濁水試験

pH の変化を図-4 に示す。懸濁水を流した後の石灰石粉末の付着状況を図-5 に示す。b-1 では $\text{Ca}/\text{S}=0.5$ にもかかわらず、中和効果が得られなかった。これは完全混合の場合とは異なり、石灰石粉末の付着が不均一なため、いくつかの流路で石灰石粉末の不足が生じたことが原因と推定される。そこで、b-2 で石灰石粉末量を 2 倍 ($\text{Ca}/\text{S}=1.0$) にした結果、図-4 のように、中和効果が得られた。b-3 は、b-2 と同量の石灰石粉末を添加したが中和していない。これは、図-5 に示したように、細粒分 ($\phi 0 \sim 9.5\text{mm}$) が 50% と多いため、石灰石粉 (白色部) が上部に堆積したためである。このような場合、試験体上部の石灰石粉末濃集部を水が通過する時に生成する、石灰石の飽和溶液による限られた中和効果しか期待できず、硫酸酸性水の抑制効果は低い。

石灰石粉懸濁水の注入による中和方法の実施にあたっては、施用量を増やすだけでなく、石灰石粉末が均等に分布するように、地質条件に応じて石灰石粉懸濁水の濃度を低下させて注入量を増やすなど、注入方法を工夫する必要がある。

4. まとめ

- 1) 掘削ずりと石灰石粉末が十分に混合している条件では、 Ca/S (モル比) で 0.5 以上を確保することにより、中和効果を期待できる。
- 2) 石灰石粉懸濁水を地盤に注入する条件には、石灰石粉末の付着の不均一さを考慮して、石灰石粉末の施用量を増加する必要がある (例えば $\text{Ca}/\text{S}=1.0$)。

参考文献

- 1) 例えば、後藤達夫 (2001) : 酸性水の石灰岩による中和に関する化学特性 2, 水, Vol. 43, No. 6, pp. 68-73.

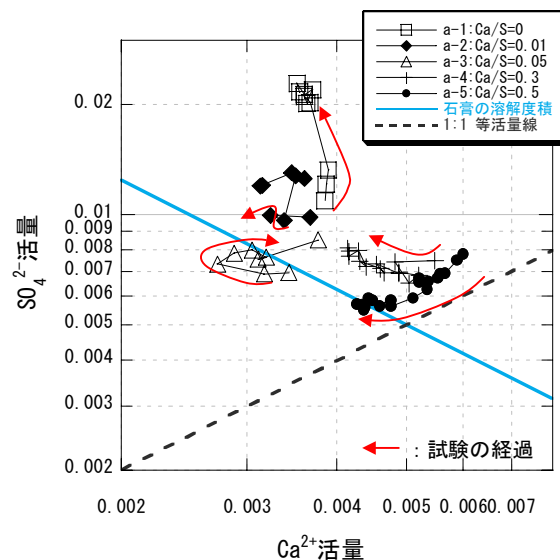


図-2 Ca^{2+} と SO_4^{2-} 活量相関図 (両対数グラフ)

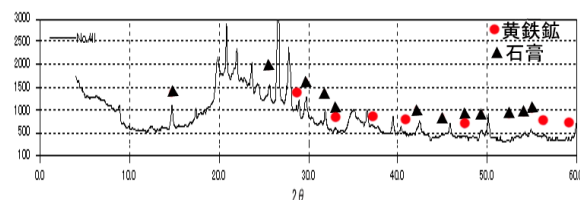


図-3 X 線回折強度のピーク (a-4)

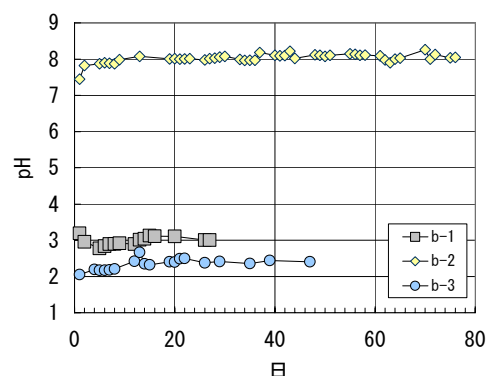


図-4 pH 変化 (懸濁水試験)

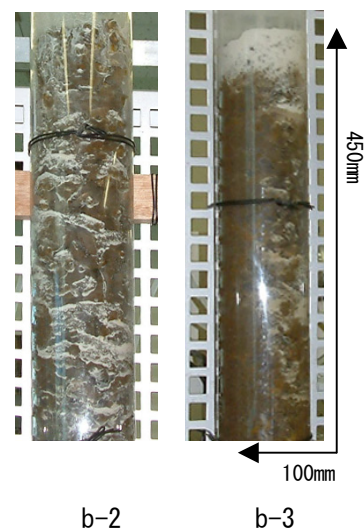


図-5 石灰石粉末付着状況 (懸濁水試験)