

黄鉄鉱含有鉱さいの酸性化と有害金属類の溶出挙動に関する基礎的検討

大成建設(株) 正会員 ○海野 円, 根岸 昌範, 小松 寛

1. はじめに

黄鉄鉱(FeS_2)は主要な硫化鉱物として、地質由来(自然由来)の地盤環境汚染問題では注目される物質であり、掘削時あるいは保管期間中に酸性化すると、周辺帯水層のpH低下や有害金属類の溶出源となる等の環境リスクが懸念されている^{1),2)}。本報告では、黄鉄鉱を含んだ鉱さい試料をたい積場から採取し、供試体へ連続通水するカラム試験を実施し、黄鉄鉱の溶解や有害金属類のピーク濃度などを評価した結果をとりまとめた。

2. 試験方法

2.1 供試試料

鉱さい試料は、旧地表面の上部に鉱さいが盛立てられた構造のたい積場において、現在の表層から約3mの深度より採取した。採取した鉱さい試料を均一に混合して試験に供した。初期物性値および環告13号に準拠して作製した溶出検液の水質を表1に示す。また、溶出検液中の主な金属類と黄鉄鉱構成成分の溶出量および含有量を表2に示す。

細粒分含有率が50%程度と比較的高く、地下水面上の不飽和地盤から採取した試料であるが一定の含水は保持していた。溶出検液はpH6.0の中性域であり、現時点では酸性化は進行していないと推測された。

表2より、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、マンガン(Mn)等の有害金属類が高濃度で検出され、含有量も数1,000mg/kgであることが示された。黄鉄鉱を構成する成分である硫黄(S)と鉄(Fe)は数%オーダーで含有されていたが、Fe溶出量は定量下限値未満であり、硫酸イオン(SO_4^{2-})の溶出量も380mg/L程度と含有量の10%未満に留まっていた。

鉱さい試料の粒子断面を電子顕微鏡で観察した際の外観を図1に示す。図中で輝度が高く白く見える粒子が黄鉄鉱であり、数 μm から数10 μm の粒子状で残存していた。これより、長期間不飽和地盤中で堆積環境にあったものの顕著な酸化溶解は進行していないと考えられた。

2.2 室内カラム試験

室内カラム試験の概略図を図2に示す。本試験は、堆積環境下で降雨浸透水が連続的に通過する状況を模擬する試験として実施した。酸性雨が浸透し、更に浸透過程でよりpHが低下することも考慮して、通水溶媒は蒸留水に硝酸を添加してpH3に調整したものを使用した。鉱さい試料をガラスカラム($\phi 40\text{mm} \times H 300\text{mm}$)に充填し、カートリッジチューブポンプを使用して溶媒を連続通水した。なお、鉱さい試料は細粒分が50%程度含まれており、カラム充填作業が容易になる程度に真空乾燥して含水比を10%未満まで低下させたものを充填した。

カラム出口側においてpHおよび表2に記載した金属類や硫酸イオンを定期的に分析した。

表1 鉱さい試料の性状

項目	単位	測定値	
含水比	%	21.5	
湿潤密度	g/cm^3	2.16	
土粒子の密度	g/cm^3	2.94	
細粒分含有率	%	50.8	
溶出検液水質 (環告13号準拠)	pH	—	6.0
	EC	mS/m	60

表2 溶出量および含有量

成分	溶出量 [mg/L]	含有量* [mg/kg]
Pb	2.0	1800
Mn	16	4700
Zn	49	8900
Fe	<0.1	63,000
S	380	49,000

*Pbは底質調査法, 他はXRF分析値

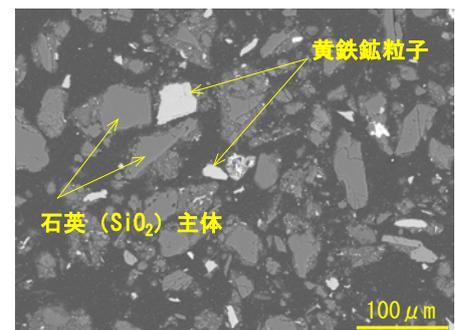


図1 鉱さい試料断面の電子顕微鏡画像

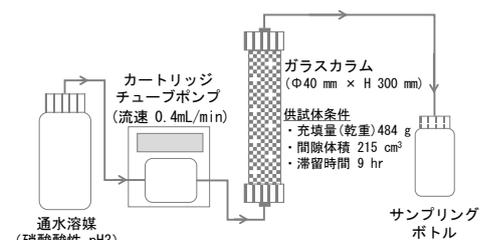


図2 カラム試験の概要図

キーワード 鉱さい, 黄鉄鉱, 酸性化, 溶出挙動

連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区344-1 大成建設株式会社 技術センター TEL 080-1079-7461

3. カラム試験結果

3.1 pH, Fe, SO_4^{2-} の経時変化

カラム出口側の pH, Fe, SO_4^{2-} の推移を図 3 に示す。縦軸を各物質の濃度、横軸を通水量 [mL] を間隙体積 [cm^3] で除した間隙置換回数 (以下, PV) とした。カラム出口の pH は、鉱さいの緩衝作用により試験開始当初は pH 7 付近まで上昇したが、PV=100 以降では pH 4 付近で推移した。Fe は、試験開始直後に約 50 mg/L で検出されたが、pH の上昇に伴い定量下限値未満となった。試験開始直後には、 SO_4^{2-} も高濃度であったことから、初期流出した Fe は硫酸鉄 (FeSO_4) などの水溶性鉄塩が溶出したものと考えられる。その後、pH 低下とともに濃度上昇する傾向を示し、約 5 mg/L まで上昇した。一方で、カラム出口側の pH が低下し、Fe 濃度が上昇した際にも硫酸イオン濃度は低減傾向が続き、大きな変化は見られなかった。この理由として、出口で上昇した Fe の由来は水酸化鉄などが溶解したものであり、比較的飽和度が高い条件下で低 pH の酸性水に接触するだけでは黄鉄鉱 (FeS_2) の酸化溶解反応までは生じないものと考えられた。

3.2 Pb, Zn, Mn の経時変化

Pb, Zn, Mn 濃度の推移を図 4、カラム試験における初期流出状況を表 3 に示す。初期流出状況を把握するため、試験開始直後の初期流出濃度および PV=10 まで通水した段階での累積溶出量 [mg]、累積溶出量がカラム内の各元素の含有量に占める比率 [%] を示した。

Pb は、カラム試験での初期流出濃度と表 2 に示す溶出量が同程度となった。一方で、Zn および Mn は、通水初期の流出濃度が表 2 に示す溶出量と比較して非常に大きくなり、元素によって挙動が異なった。この理由として、液固比 10 の通常の溶出量試験と比較して少量の酸性水が鉱さい間隙中を通過していく試験条件であることが挙げられる。また、Pb と Zn など物質による相違は、可溶態あるいはイオン交換態などの存在比率が影響するものと考えられる。Zn は、水生生物へのリスクを考慮して水質環境基準 0.03 mg/L が設定された項目である。鉱さい中の含有量の 8.3% が初期に流出する結果であり、周辺影響への配慮が必要であると考えられる。連続通水を継続すると、Zn は 1 mg/L 前後、Mn は 10 mg/L 前後で定常的な濃度となった。Pb については、pH の低下とともにカラム出口濃度が再上昇し、初期流出濃度を上回るピーク濃度が PV=100 以降にも観察された。Pb については関連する水質指標の挙動を含めて長期的な溶出に留意が必要である。

4. まとめ

黄鉄鉱を豊富に含んだ鉱さい中を酸性水が長期的に通過する状況を模擬したカラム試験を実施した結果、酸性水に接触しただけでは黄鉄鉱が溶解することはなかった。一方で、Zn や Mn などの金属類について初期流出濃度が高く、周辺影響への配慮が必要と考えられた。今後は、黄鉄鉱の酸化溶解が促進される要件を精査するとともに、拡散防止対策の効果を評価するための試験なども実施していく予定である。

参考文献

- 1) 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, 第 42 巻, 第 4 号, pp. 214-221.
- 2) 奥村興平・桜井國幸・門間聖子 (2006): 岩石由来の環境汚染に関する調査について, 応用地質技術年報, No. 26, pp. 79-92.

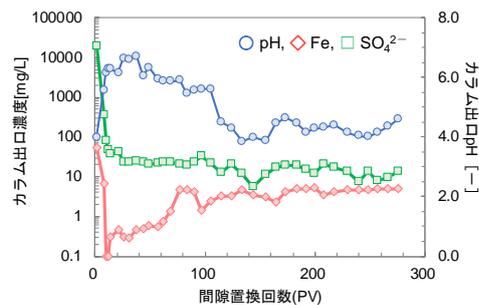


図 3 pH, Fe, SO_4^{2-} の推移

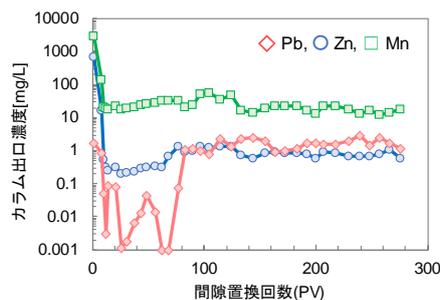


図 4 Pb, Zn, Mn 濃度の推移

表 3 カラム試験における初期流出状況

成分	初期流出濃度 [mg/L]	PV=10 までの累積溶出量	
		累積溶出量 [mg]	比率 [%]
Pb	1.7	1.7	0.20
Zn	700	190	8.3
Mn	3100	940	22