

- (26) 黄鉄鉱含有岩盤掘削ずりの合理的埋立処分法の検討
- 黄鉄鉱含有岩石と方解石含有岩石から構成されるカラム溶出試験 -

Rationalization of the impoundment of pyrite-bearing muck:

Column experiments on dissolution of minerals from rock containing pyrite and calcite

長澤 俊輔* 五十嵐 敏文* 朝倉 國臣* 木村 裕俊**

Shunsuke Nagasawa*, Tosifumi Igarashi*, Kuniomi Asakura*, Hirotohi Kimura**

ABSTRACT ; Acid leachate from pyrite-bearing rocks in an oxic condition causes the deterioration of the surrounding environment. Calcite-bearing rocks may neutralize the acid effluent by dissolving calcite. Therefore, column leaching experiments were carried out to clarify the most effective structure of land reclamation consisting of both pyrite-bearing rock and calcite-bearing rock. Andesite containing pyrite and basalt containing calcite were used for the experiments. The results showed that the pH of the leachate ranged from neutral to weak alkaline for the case that andesite was packed at the inflow side and the case that completely mixed rock sample was packed uniformly. However, the pH at the beginning of the experiments was acidic in the case that andesite was packed at the outflow side. The concentrations of Ca and SO_4^{2-} were higher at beginning of the experiments and decreased with time for all cases. The concentrations of Ca and SO_4^{2-} were restricted for the acid effluent case by the formation of gypsum in the andesite layer. This indicates that the formation of gypsum should be inhibited to maximize the neutralization capacity by calcite dissolution.

KEYWORDS ; pyrite, calcite, neutralization, column leaching experiment

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岩を含む場合、ずり中に黄鉄鉱 (pyrite, FeS_2) などの硫化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懸念される。そのため、土壌対策汚染法が施行されて以来、このような掘削ずりはシート等による遮水構造を有する管理型埋立地に処分されている。服部他¹⁾は八甲田トンネルの施工に際し、酸性水を発生する岩石をあらかじめ分別し、それらの処理フローを提案している。さらに、簡易溶出試験によって酸性水を発生する岩石の性状を明らかにしている。独立行政法人土木研究所²⁾は自然的原因あるいは人為的原因によって有害物質が含まれる土や岩石の調査・対策に関するマニュアルを作成している。しかし、このような掘削ずりをすべて管理型埋立地に処分することは経済的観点から好ましくなく、埋め立ての合理化が望まれている。

一方、方解石 (calcite, CaCO_3) 等の炭酸塩鉱物を含む掘削ずりは、炭酸塩の溶解によって弱アルカリ性

* 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盛岡支社 Japan Railway Construction, Transport and Technology Agency, Morioka Bureau

の浸出水を発生することが期待される。粉碎した堆積岩や変質火山岩のバッチ溶出試験によれば、溶出水 pH は岩石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 が決まることが明らかにされている³⁾⁴⁾。また、これらの粉碎岩石を混合する場合には、Ca の液相濃度を制限することによって方解石の溶解を抑制する石膏 (gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が析出しない条件が必要であると指摘されている⁵⁾。さらに齋藤他⁶⁾は、実際の埋立地で想定される降雨の浸透速度と掘削ずり中の鉱物の溶解速度との関係を明らかにするため、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ている。その結果によると、バッチ溶出試験同様カラム溶出試験においても、黄鉄鉱の酸化に起因する酸性水が方解石や長石類の溶解反応によって中和されることが示されている。

本研究では、降雨が浸透する条件でどのような構造で掘削ずりを埋め立てると浸出水の酸性化を効果的に抑制できるかについて検討するために、黄鉄鉱を含有する岩石と方解石を含有する岩石を用いた多層からなるカラム試験を実施し、溶出水の pH や各種元素濃度を測定することによって岩石中の各鉱物の溶出・移行挙動とそれらによる pH 緩衝機能を明らかにした。

2. 試験方法

2.1 岩石試料

試験に用いた試料は黄鉄鉱を含む安山岩と方解石を含む玄武岩である。ケイ光 X 線分析による化学組成を表 1 に示す⁵⁾。表中の $\text{H}_2\text{O}(+)$ は結合水、 $\text{H}_2\text{O}(-)$ は吸着水、 $\text{S}(t)$ は全イオウ、 $\text{C}(t)$ は全炭素を示す。X 線回折分析によって同定された鉱物を表 2 に示す。これらの表から安山岩は黄鉄鉱を含有し全イオウとして 6.45wt% に及ぶことがわかる。また玄武岩は方解石を含有し炭酸態炭素として CO_2 換算で 0.85wt% に相当することがわかる。この値は、五十嵐他²⁾によれば、種々の岩石の CO_2 換算含有量が 0.01~10.2wt% に分布した結果を踏まえると、中程度の値に相当する。二次鉱物としては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。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 0.5~1.0mm のものをカラム試験に供した。

表 1 岩石試料の化学分析結果⁵⁾

	玄武岩	安山岩
SiO_2	56.18	65.07
TiO_2	1.49	0.50
Al_2O_3	15.62	14.8
Fe_2O_3	2.94	8.27
FeO	5.81	0.36
MnO	0.08	<0.01
MgO	4.00	0.06
CaO	4.63	0.28
Na_2O	3.97	0.21
K_2O	1.14	0.12
P_2O_5	0.41	0.13
$\text{H}_2\text{O}(+)$	2.82	3.19
$\text{H}_2\text{O}(-)$	0.09	0.23
SO_3	0.01	0.44
$\text{S}(t)$	0.01	6.45
CO_2	0.85	0.02
$\text{C}(t)$	0.28	0.015

(単位: wt%)

表 2 岩石試料の X 線回折結果⁵⁾

	Qz	Pl	Mi	Chl	Pyr	Ka	Cal	Py
玄武岩	+++	++	+	++			++	
安山岩	+++				++	+		++

* 1 Qz: 石英、Pl: 斜長石、Mi: 雲母、Chl: 緑泥石、

Pyr: パイロフィライト、Ka: カオリナイト、Cal: 方解石、Py: 黄鉄鉱

* 2 回折 X 線ピーク強度: +++ 強、++ 弱、+ 微

2.2 試験方法

試験に使用したカラムは内径が 16 mm のプラスチック製であり、これに表 2 に示すようにケース 1 では玄武岩のみを用い、ケース 2 では安山岩のみを用い、各 10g ずつ採取しカラムに充填した。ケース 3~5 では安山岩、玄武岩を各 10 g 採取し、ケース 3 では流入側に安山岩、流出側に玄武岩を充填し、ケース 4 で

は逆に流入側に玄武岩、流出側に安山岩を充填した。ケース5では安山岩と玄武岩を均一に混合し、その混合物を充填した。ここで安山岩と玄武岩の混合割合を1:1とした理由は、バッチ試験結果⁶⁾を踏まえ、溶出水が弱アルカリ性を呈する最も低い玄武岩混合率としたためである。図1に示すように、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(IWAKI 製 PST-050)により上向流で通水し、フラクションコレクター(EYELA 製 DC-1200)を用いて採取・分画した。フラクションコレクターに対しては、試験管1本につき450 drops (およそ18ml)を設定し、採取流出水の重量と採取までの所要時間から流速も算出した。なお、カラムに供給した脱イオン水は、大気中の二酸化炭素が十分溶解した状態であり、カラム内移動中を除き、採取時にも大気と十分に接触する条件であった。ケース1, 2は試験管60本(およそ1L)、ケース3~5は試験管120本(およそ2L)を採取した。採取溶液に対しては、pHを測定した後、流出水中の主要成分であるカルシウムイオン(Ca^{2+})、重炭酸イオン(HCO_3^-)、硫酸イオン(SO_4^{2-})、鉄(Fe)の濃度を分析した。なお、 HCO_3^- の分析は硫酸滴定法により、その他の元素はプラズマ発光分析法(ICP-AES)により分析した。 SO_4^{2-} は、ICP-AESによる全イオン濃度とイオンクロマトグラフによる硫酸態イオン濃度とが一致したため、ここでは他の元素と一括してICP-AESで測定した。分析に使用したICP-AESは島津製作所製ICPS-7500である。

3. 試験結果と考察

各ケースの溶出試験結果を図2~図4に示す。これらの図において、横軸は流出水の流量の積算値をとり、縦軸は図2ではpH、図3では SO_4^{2-} 濃度、図4ではCa濃度をとった。なお、濃度はモル濃度として表現し、対数目盛としている。

図2から、若干の変動が見られるものの、ケース1(玄武岩のみ)、ケース3(流入側安山岩、流出側玄武岩)、ケース5(安山岩・玄武岩均一混合)では、ごく初期を除き、流出水pHはpH8~10の弱アルカリ性となった。ケース4(流入側玄武岩、流出側安山岩)では積算流量が0.7LまではpH4~5の弱酸性で、それ以降はpH7付近に漸近することがわかる。なお、ケース2(安山岩のみ)は、初期のpHは低く、積算流量の増加とともにpHは上昇するが、pH4.5付近に収束した。方解石の溶解量が飽和の場合、大気中の二酸化炭素が十分に溶解する大気開放系でpH8.4、大気からの二酸化炭素の溶解がない大気閉鎖系でpH9.9であることから⁷⁾、ケース1, 3, 5の定常状態の流出水pHがこれらのpHの間にあるため、方解石の溶解によるpH緩衝能が発揮されたと考えられる。このことは、本試験条件の範囲内では玄武岩層に酸性水が流入しても、比較的短時間のうちに方解石が溶解し、その溶解度平衡に達することを示唆する。また、ケース1およびケース3に見られる周期的な変化は試料採取からpH測定までの経過時間に依存していると考えられる。すなわち流出直後のpHは9.5程度であるが、流出後時間が経過するとpH8程度まで低下する。このことはカラム流出直後は大気中の CO_2 との接触が少ないため

表2 カラム試験条件

ケース	充填試料とその構造	流速(mL/h)	充填厚(mm)
1	玄武岩	7.81	43.7
2	安山岩	8.99	40.0
3	流入側を安山岩 流出側を玄武岩	8.30	82.1
4	流入側を玄武岩 流出側を安山岩	7.85	83.5
5	玄武岩・安山岩を 均一に混合	9.10	79.8

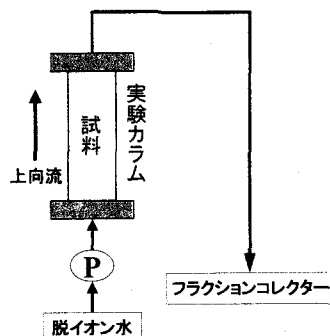


図1 カラム試験装置

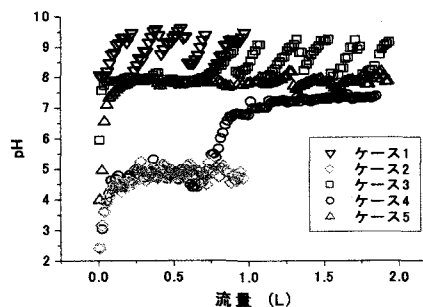
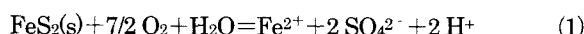


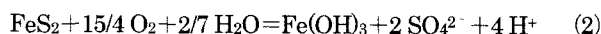
図2 流出水 pH 変化

pH が高く、フラクシオンコレクター採取後に大気中の CO_2 が流出水に溶解することによって pH が低下すると考えられる。

図 3 の SO_4^{2-} 濃度に関しては、どのケースも試験初期の流出水量が数十 mL の範囲で SO_4^{2-} 濃度が高く、それが積算流量の増加とともに激減し、一定濃度に収束することがわかる。また、黄鉄鉱を含有しないケース 1 は濃度が非常に低くなった。黄鉄鉱の酸化・溶解反応は黄鉄鉱の表面の層の溶解と黄鉄鉱の酸化・溶解から構成されるが^{8) 9)}、それらの速度が充填構造にあまり依存しないことを示す。カラム内での安山岩中の黄鉄鉱の溶存酸素による酸化・溶解反応は下記の式で表現される。



さらに $\text{Fe}(\text{II})$ が $\text{Fe}(\text{III})$ まで酸化される場合には次式で表現される。



ここで安山岩のみのケース 2 の SO_4^{2-} 流出濃度の収束値は 0.025 mmol/L であるため、(1) 式を用いて pH を算出すると

$$[\text{SO}_4^{2-}] : [\text{H}^+] = 1:1$$

なので、 H^+ 濃度は 0.025 mmol/L 、すなわち pH 4.6 となる。また (2) 式を用いると、

$$[\text{SO}_4^{2-}] : [\text{H}^+] = 1:2$$

なので、 H^+ 濃度は 0.05 mmol/L 、すなわち pH 4.3 となる。図 1 からケース 2 の pH の収束値は 5 程度なので、この場合カラム内での黄鉄鉱の酸化・溶解反応は弱酸性領域のため (1) 式で表現される反応の寄与が大きいと判断される。

図 4 の Ca 濃度に関しては、方解石を含有しないケース 2 を除き、ケース 1, 3, 4, 5 で最終的に 0.1 mmol/L 前後の値に収束した。この値は方解石の大気閉鎖系の飽和濃度とほぼ等しいことから、本カラム試験では大気閉鎖系の条件で方解石が溶解したと判断される。しかし、ケース 1, 3, 5 とケース 4 とを比較すると、ケース 1, 3, 5 では積算流量が数十 mL 程度で Ca 濃度がほぼ一定になるが、ケース 4 ではいったん 10^{-3} mmol/L まで濃度が低下し極小値をとり、その後濃度が上昇し、積算流量が 1L 程度で一定値になる。図 2 と比較すると、この Ca 濃度が低い間、pH も弱酸性を呈している。図 3 においても、ケース 4 の積算流量が $0.2 \sim 0.6 \text{ L}$ 付近で Ca ほどではないが SO_4^{2-} 濃度の低下が認められる。このことは、ケース 4 においてはカラム内に $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ すなわち石膏が生成したことを示唆する。

図 5 はケース 3~5 の Ca 濃度と SO_4^{2-} 濃度との関係を示す。図 5 からケース 3 では、Ca 濃度が高い場合は Ca と SO_4^{2-} の濃度比は 1 より高くなる。これは安山岩層通過後の玄武岩層流入時に pH が低く、より

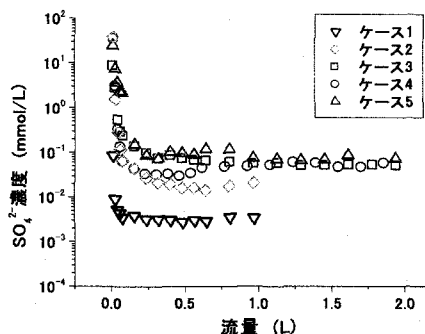


図 3 流出水中 SO_4 濃度変化

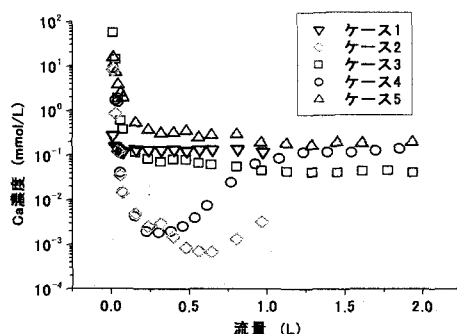
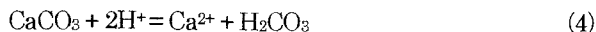
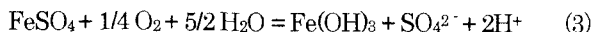
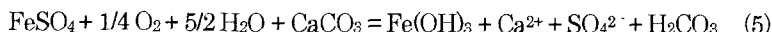


図 4 流出水中 Ca 濃度変化

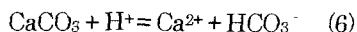
Ca が溶解しやすいためである。Ca 濃度が減少すると Ca と SO_4^{2-} の濃度比も減少する。ケース 5 では黄鉄鉱と方解石が混合しているので、初期は黄鉄鉱の酸化層からの硫酸鉄の溶解と方解石の溶解とが同時に起こることから、下記の式で表現される反応が進行すると考えられる。



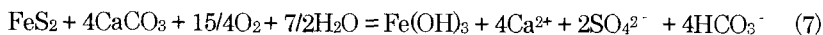
すなわち、



したがって、Ca と SO_4^{2-} の濃度比は 1 となる。また、濃度が低下すると方解石の溶解と黄鉄鉱の酸化・溶解の速度が同程度のため、弱アルカリ性領域では



となり、さらに式 (2) との和から



となり、Ca と SO_4^{2-} の濃度比は 2 に接近する。一方、ケース 4 においては、高濃度の Ca の安山岩層内への流入と黄鉄鉱の酸化層あるいは黄鉄鉱からの SO_4^{2-} の溶出によって一時的に安山岩層内に石膏が生成するが、Ca や SO_4 の濃度が低下し石膏が溶解しつくと方解石溶解速度と黄鉄鉱の酸化・溶解速度とが一致し、Ca と SO_4^{2-} の濃度比は 2 となる。なお、図 5 中には石膏の溶解度積を示す直線を描いているが、Ca や SO_4^{2-} が高濃度の試験初期には石膏の溶解度を上回ることがわかる。

以上の結果から、石膏の生成が方解石の溶解およびそれに伴う pH 上昇を抑制していることが明らかになった。流入側安山岩、流出側玄武岩であるケース 3 においては、玄武岩層内に石膏が生成するが石膏生成層よりも下流側の方解石が若干溶解するために pH 緩衝能が発揮される。安山岩、玄武岩均一混合であるケース 5 においては Ca と SO_4^{2-} の濃度が高い場合石膏の生成が起こるが、それらの濃度が低下すると、層内に一様に存在する方解石が溶解することで pH 緩衝能が発揮されると考えられる。一方、流入側玄武岩、流出側安山岩であるケース 4 においては安山岩層内に石膏が生成し、下流側に方解石が存在しないため、pH 緩衝能が発揮されない。したがって、本試験結果の範囲では、カラムの充填方法として下流側に黄鉄鉱含有岩石を埋立てる場合が最も酸性水を発生させやすく、方解石含有岩石を下流側に埋め立てる場合(図

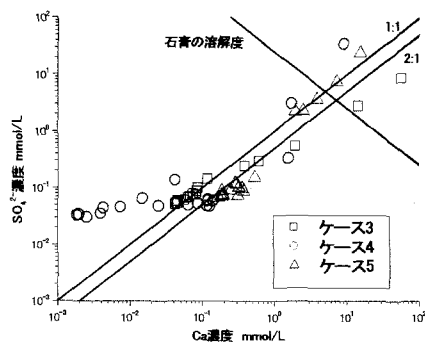


図 5 Ca 濃度と SO_4^{2-} 濃度との関係

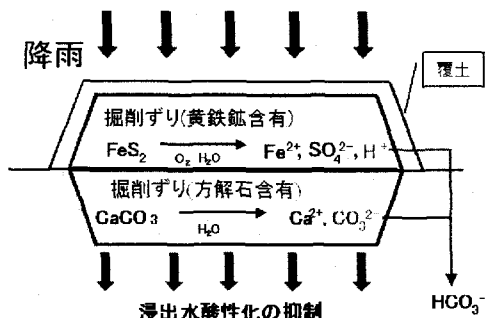


図 6 埋立模式図

6), もしくは両者を均一に混合して埋め立てる場合のほうが方解石の溶解反応を抑制することなく, 有効に pH 緩衝機能を発揮できることが明らかになった。したがって, 図 6 の模式図の場合には遮水工や浸出水処理施設は不要となる。その代わり, 浸出水 pH が環境基準で定められている pH 範囲になるように, 埋め立てる岩石の化学組成に応じてあらかじめ室内試験によって混合率を決定する必要がある。また, 黄鉄鉱含有掘削ずり浸出水が, 方解石含有掘削ずり層を通過するようにすることも必要である。今後, この概念に基づく埋立法の実規模スケールでの検証が必要である。

4. まとめ

黄鉄鉱を含む安山岩および方解石を含む玄武岩を用いて, 3 種類の充填構造でカラム法によって溶出試験を行った。その結果, 以下のことが明らかになった。

- 1) 今回採用したどのような充填構造でも pH の収束値は中性~弱アルカリ性となった。ただし安山岩が流出側にある場合は pH が収束するのも遅く, その途中で pH が酸性を呈した。
- 2) 安山岩を下流側に充填した場合を除き, 黄鉄鉱由来の SO_4^{2-} と方解石由来の Ca は初期に高く, 時間の経過とともに徐々に減少した。しかし安山岩を下流側に充填した場合は, 安山岩層内で石膏が生成し, Ca の流出濃度が低下し, その間 pH の上昇が抑制された。
- 3) 上記のことから黄鉄鉱含有岩石を上層に埋め立てる構造が酸性水の浸出を抑制できる合理的で効果的な工法である。

<参考文献>

- 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) 独立行政法人土木研究所編 (2004): 建設工事現場で遭遇する地盤汚染対応マニュアル[暫定版], 鹿島出版会.
- 3) 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.
- 4) 五十嵐敏文・大山隆弘・播谷竜太 (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).
- 5) 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.
- 6) 齋藤綾佑・五十嵐敏文・朝倉國臣 (2003): 黄鉄鉱含有掘削ずり溶出水の酸性化対策—カラム法に基づく溶出水の水質性状—, 日本応用地質学会平成 15 年度研究発表会講演論文集, pp.247-250.
- 7) STUMM, W. and MORGAN, J.J. (1996): Aquatic Chemistry, Third Edition John Wiley & Sons, Inc, New York, pp.186-192.
- 8) 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.
- 9) 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, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol.64, No.15, pp.2585-2601.