

黄鉄鉱を含む泥岩の酸化手法に関する基礎的検討

Fundamental investigations of oxidation method of mud-rock containing pyrite

財満 陽己¹, 京川裕之², 靱山航輝³

- 1 名古屋工業大学大学院・工学専攻・社会工学系プログラム・cmj16016@ict.nitech.ac.jp
- 2 名古屋工業大学大学院・工学専攻・社会工学系プログラム
- 3 元名古屋工業大学・工学部社会工学科・環境都市プログラム

概 要

地盤中に含まれる黄鉄鉱が酸化すると硫酸が生成され、その結果、地盤が脆弱化することから様々な地盤工学的問題を誘因することが知られている。また、この酸化現象は、純化学反応では非常に緩慢に進行するため、実験室内における現実的な時間内での再現が課題となっている。本研究は未酸化の黄鉄鉱を含む泥岩粉末に対して、酸化プロセスに準じた様々な酸化促進処理を行う。そして、黄鉄鉱の消失と生成鉱物の分析、酸化反応中の pH と ORP の計測を行うことにより、実地盤における酸化現象を室内実験において適切に再現し、酸化期間を短縮できる室内酸化手法を検討する。結果より、黄鉄鉱の消失には試料に空気を供給すること、十分に希釈した過酸化水素を溶媒とすることが有効であること、副生成鉱物のジャロサイトの生成には空気を供給することに加えて、Fe³⁺を供給することが有効であることが示唆された。

キーワード：黄鉄鉱、泥岩、酸化促進、ジャロサイト

1. はじめに

1.1 黄鉄鉱を原因とする地盤工学的諸問題

黄鉄鉱は海水環境下かつ有機物や特定の微生物の存在下で生成される鉱物であり、熱帯地域を中心に世界中の海成地盤内に多く存在している。この黄鉄鉱を含む地盤は、植物から生成される有機酸や酸性雨等によって H⁺が供給されることや、掘削や地盤変動による大気暴露で O₂が供給されることで酸化反応が生じ、その反応過程において硫酸を生成する¹⁾(図 1)。この酸化現象における鉱物変化や硫酸による鉱物溶解によって地盤が脆弱化するため、盛土や斜面の崩壊など地盤工学的諸問題を引き起こすことが知られている^{2),3)}。また地盤工学的問題に限らず、この地盤から流出する硫酸は、水質悪化などの環境問題を引き起こすことも知られている⁴⁾。そのため、地

盤内における酸化反応の有無、その酸化程度を定量的に評価する手法が必要である。

1.2 現行の酸化試験

現行の酸性化土壌の評価方法には、JGS-0271：過酸化水素による土及び岩石の酸化可能性試験がある。これは、30%の過酸化水素を使用して、強制的に酸化処理を行い、pH の低下量を計測することで、その土壌の酸性化可能性を評価する試験である⁵⁾。実験的にこの試験を黄鉄鉱の含まれる泥岩に対して行うと、発熱を伴う非常に不安定な反応を示し、それとともに多数の気泡の発生が確認された(写真 1, 2)。この気泡は本来の酸化反応とは異なり、動植物や微生物に起因する有機物(酵素)と過酸化水素が反応することで、酸素が発生していると考えられる。

また、実地盤内の黄鉄鉱の酸化反応では副生成鉱物としてジャロサイトが生成することが知られている¹⁾。しかしながら、10%の過酸化水素で酸化処理を行った試料内にはジャロサイトの生成が確認されていない⁶⁾。これらのことから、高濃度の過酸化水素を用いる手法では、実地盤における酸化現象を適切に再現できないと考える。

一方、実地盤中の酸化は数年から数十年のタイムスケールを有して緩慢に進行する¹⁾。そこで本研究では、黄鉄鉱を含む海成泥岩の粉末試料に対して、酸化プロセスに準じた様々な酸化促進処理を行い、消失鉱物と生成鉱

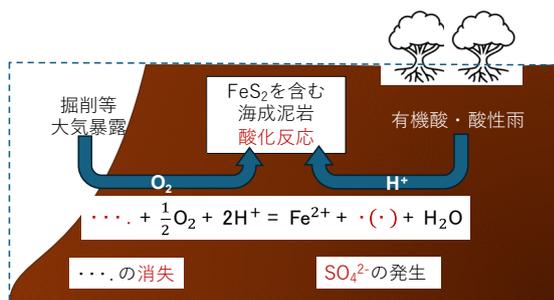


図1 黄鉄鉱を含む地盤の酸化メカニズム

物の分析や反応期間中の pH と ORP を測定することで、実地盤中の黄鉄鉱の酸化反応を適切に再現し、室内実験に対応し得る短時間に酸化処理可能な手法を検討する。

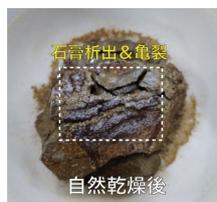


写真1 H₂O₂による酸化後



写真2 H₂O₂による酸化時

2. 実験試料と実験手法

2.1 試料情報

本研究では、石川県七尾市および珠州市で採取した海成泥岩の珪藻泥岩を使用した。この珪藻泥岩は、能登半島の広域に分布する飯塚層および和倉層という泥岩層の岩石である。写真 3, 4 に採取した岩石の乾燥後試料を示す。採取した岩石には、部分によって写真 3 のような暗色部分と写真 4 のような一部褐色に変化するような部分が観察された。この褐色部分は地盤中で空気暴露面に近く、酸化が進行している部分であり、褐色を示しているのは、酸化過程で生じた水酸化鉄の影響であると推察される。本研究では、未酸化状態の岩石に対して酸化処理を行いたいため、写真 3 のような暗色部分の珪藻泥岩を粉砕した粉末試料を使用した。



写真3 珪藻泥岩 未酸化部



写真4 珪藻泥岩 酸化部

2.2 珪藻泥岩の密度

珪藻泥岩の密度に関する物性値を表 1 に示す。表より土粒子密度は一般的な値を示しているが、乾燥密度は比較的小さい値を示し、そこから計算される間隙比は比較的大きな値を示した。このことは、多孔質で間隙比が大きい珪藻泥岩の特徴を捉えている。

表1 物性値

項目	値
土粒子密度 (g/cm ³)	2.66
試料岩石の乾燥密度 (g/cm ³)	0.586
試料岩石の間隙比	2.86

2.3 珪藻泥岩の元素組成と鉱物同定

本研究で使用した未酸化珪藻泥岩の粉末試料（以後、試料）に対して、その元素組成を分析するために蛍光 X 線分析 (XRF)、また含有鉱物を同定するために X 線回折分析 (XRD) を行った。XRF の結果を表 2、XRD の結果

を図 2、またその測定条件を表 3 に示す。なお、表 3 に示す測定条件は以降の章で示す XRD 分析においても共通である。

XRF および XRD の結果より鉱物の同定を行うと、試料中には石英、沸石、モンモリロナイト、曹長石が含まれていることが確認された。これらの鉱物は火山地帯に位置する日本の地盤内に一般的に含まれている鉱物である。そして、これらの鉱物に加えて、本研究の着目鉱物の黄鉄鉱が含まれ、また黄鉄鉱の酸化生成物であるジャロサイトが含まれていないことから、この試料は未酸化状態であると判断した。

表2 XRF 分析結果

成分名	分析値 (mass%)
C	6.1386
O	61.1785
Na	0.1354
Mg	0.2427
Al	3.2292
Si	27.9849
P	0.0107
S	0.8748
Fe	0.2053

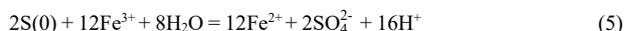
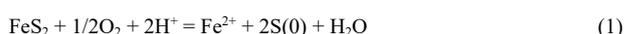
表3 XRD 分析条件

使用機種	MiniFlex600
X 線種類	Cu-Kα
走査範囲(deg.2θ)	3~90
ステップ幅(deg.)	0.01
管電圧(kV)	40
管電流(mA)	15

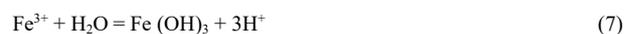
2.4 黄鉄鉱の酸化反応式¹⁾

黄鉄鉱の酸化反応は以下の 8 式で表現される。

・黄鉄鉱の酸化に関わる諸反応式



・ジャロサイト生成に関わる諸反応式



(ゲーサイトの発生)



(ここで K⁺は 1 価の陽イオン)

この酸化反応は、陸化や掘削等を要因として黄鉄鉱を含む地盤に酸素が供給されることで、(1)式~(3)式の初期酸化反応が発生し進行する。この初期酸化反応は半減期がおおよそ 1000 日の(2)式を律速反応として、純化学的には非常に緩慢に進行する。実地盤では、この化学酸化と微生物による酸化が同時に発生することで反応全体が促進され、急激に地盤の酸性化が進行する。酸性化に伴い

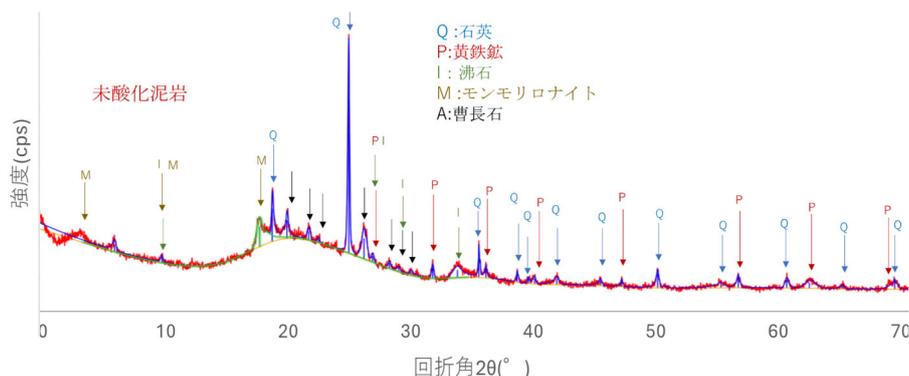


図2 未酸化試料 XRD 分析結果

Fe³⁺が土壌溶液中で溶存可能となると、(4)式と(5)式の酸化反応が発生する。この反応も実地盤では、微生物による酸化と同時に発生するため、反応の半減期が 1000 分と極めて速やかに進行する。(6)式が黄鉄鉱の酸化反応をまとめた式であり、この式から黄鉄鉱は酸化反応過程で硫酸を生成し、地盤に対して悪影響を与えることがわかる。

この酸化反応に加えて、実地盤内では土壌の中和が自然または人為的に進み、地盤全体の平衡反応により 3 < pH < 4 に収束することが既往研究¹⁾で確認されている。また、この pH 範囲では、(7)式によって生成される水酸化鉄（ゲーサイト）が部分的加水分解によって土壌中に溶脱し、1 価の陽イオンと反応することで副生成鉱物のジャロサイトを生成することが知られている ((8)式)。そのため、本研究では黄鉄鉱の消失およびジャロサイトの生成が確認できたことを、実地盤の酸化反応の再現性が高い酸化手法であるとして検討を行っている。

2.5 実験・分析方法

本研究の実験では、泥岩を粉砕機によって粉砕した粉末試料を使用した。この粉末試料と後述の実験ケースごとに作成した水溶液を所定の固液比のもとビーカー内で混合し、反応期間中はマグネットスターラーを使用して攪拌を行うことで、均一に酸化反応が進行するように実験を行った（写真 5）。酸化処理後は、XRD の前処理として鉱物表面に付着したイオン等の不純物を取り除くため、反応試料をコニカルチューブに移し替え、十分な超純水を加え、振盪器と遠心分離器を用いて、3 度洗浄を行った。そして、洗浄後の試料を乾燥炉で乾燥させることで反応を停止させた。酸化処理後の乾燥試料に対して、XRD で鉱物同定を行い、その結果から黄鉄鉱の消失とジャロサイトの生成を確認することで酸化処理の検討を行った。反応実験の種々の条件を表 4 にまとめる。



写真5 実験の様子

表4 実験条件

固液比 (個体:液体)	1:20
スターラー攪拌速度 (rpm)	300
スターラー台温度 (°C)	22
洗浄機 (Hz/min)	30/15
遠心分離機 (rpm/min)	10000/60
乾燥炉温度 (°C)	110

2.6 実験条件と選定理由

本研究では粉末試料に対して、様々な酸化促進処理を行うことで有効な酸化手法を検討する。各実験ケースの酸化条件は、2.4 の黄鉄鉱の酸化現象の化学平衡反応式を元に選定した。各ケースの酸化条件を酸化評価とともに後述の表 5 に示す。

純水（脱イオン水）のシリーズは、試料のみによる酸化反応であるため、全シリーズの中で自然の反応に最も近い条件として選定した。次に 3.45%の過酸化水素を溶媒としたシリーズは、濃度 30%の過酸化水素の場合に発熱を伴って急速に反応し、ジャロサイトも確認されなかったことから、濃度を薄めることで黄鉄鉱の酸化反応のみに寄与することを想定して選定した。続いて、硫酸鉄 (Fe₂(SO₄)₃) と塩化鉄 (FeCl₃) の水溶液のシリーズは、溶存する Fe³⁺を増加させることで、左辺に Fe³⁺を持つ pH の低下に伴う(4)、(5)式の化学平衡が右辺へ向かうことを想定して選定した。また Fe³⁺は、ジャロサイト生成に必要なゲーサイトの生成反応(7)式が促進されることも想定している。

空気を供給するケースは、初期酸化反応のすべての反応式の左辺には O₂ が存在し、これらの化学平衡を右辺へ向けることを目的とし、全ての溶媒の条件に対して空気供給の有無による影響を検討した。なお、実験室における空気供給は、空気をポンプによって圧送し、攪拌する混合溶液中でバブリングを行った。

最後に反応期間については、長期間と短期間の条件を比較するために設定した。

2.7 鉱物変化の同定について

本研究では、酸化処理後に XRD 分析で鉱物の同定を行い、黄鉄鉱の消失とジャロサイトの生成を確認することで酸化手法の再現性を評価している。各ケースの酸化評価の結果を表 5 にまとめる。XRD 分析では、試料中の鉱物の含有量に依存した回折強度 (cps) を測定し、この強度が示すピークの大きさの比の組み合わせによって、鉱物の種類を分析している。しかしながら、後述の分析結果の図から、生成されるジャロサイトは極めて少量であることが確認され、ジャロサイトのピークをすべて確認することは困難であるため、本研究では鉱物同定に利用

表5 実験ケースと酸化評価

ケース	溶媒情報	空気供給の有無	期間 (day)	黄鉄鉱の消失	ジャロサイトの生成
Case 1	純水		90	○	○
Case 2	純水	○	60	○	○
Case 3	純水		30		
Case 4	純水	○	30	○	○
Case 5	純水		7		
Case 6	純水	○	7		
Case 7	過酸化水素 (濃度 3.45%)		60	○	○
Case 8	過酸化水素 (濃度 3.45%)	○	60	○	○
Case 9	過酸化水素 (濃度 3.45%)		7	○	
Case 10	過酸化水素 (濃度 3.45%)	○	7	○	
Case 11	過酸化水素 (濃度 3.45%)		2h	○	
Case 12	硫酸鉄 (濃度 0.03 mol/L)		60	○	○
Case 13	硫酸鉄 (濃度 0.03 mol/L)	○	45		
Case 14	硫酸鉄 (濃度 0.3 mol/L)		60	○	○
Case 15	硫酸鉄 (濃度 0.03 mol/L)		7		
Case 16	硫酸鉄 (濃度 0.03 mol/L)	○	7		
Case 17	塩化鉄 (濃度 0.03 mol/L)		60	○	○
Case 18	塩化鉄 (濃度 0.03 mol/L)	○	45		
Case 19	塩化鉄 (濃度 0.3 mol/L)		60	○	

した株式会社リガク社製の MiniFlex600 の分析ソフト (Smart Lab) で計算される分析値の FOM 値を参考にジャロサイト生成の判断を行った。この指標は 0 から 100 までの値を示し、値が低いほど測定値と鉱物のピークの一貫率が高いとされており、10 よりも小さい値を示す鉱物は検討の必要がある。そのため本研究では、代表ピーク (最大のピーク) が確認されたことに加えて、FOM 値が 2.0 よりも小さいことからジャロサイトが生成されたと判断した。

測定値の図に関して、黄鉄鉱の大きい方から 5 つのピークを赤の点線で示し、ジャロサイトは、代表ピークのみを青の点線で示した。また図 3 には、黄鉄鉱の代表ピーク (33.05°) を赤の矢印、ジャロサイトの代表ピーク (17.36°) を青の矢印で示した。

ジャロサイトは、反応する 1 価の陽イオンによって種類が区別される。2.3 の XRF と酸化処理後の XRD の分析結果から、適切に本試料に酸化処理を行うとヒドロニウムジャロサイト (組成式 $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) が生成されることが確認された。これは、酸化反応後に 1 価の陽イオンのヒドロニウムと加水分解したゲーサイトが反応したことを示唆している。

2.8 pH および ORP の測定について

期間が 30 日を超える実験ケースでは、7 日ごとに試料の pH と ORP (酸化還元電位) の計測を行った。計測は攪拌した懸濁溶液に対して行っている。ここで、ORP とは溶媒の酸化力を示す指標であり、各ケースの酸化還元反応の進行傾向を把握するために測定を行った。

3. 有効な酸化手法

3.1 空気供給の影響 (Case 1~ Case 6)

本章では、各実験ケースを比較することで各酸化手法について考察する。はじめに空気供給の影響に関して、溶媒が純水のケースに着目すると、空気供給の有無に関わらず長期間行った Case 1, 2 で黄鉄鉱の消失とジャロサイトの生成が確認された。このことから、純水を溶媒として、実地盤の酸化反応が再現できると考えられる。

続いて、期間が 30 日間で空気を供給した Case 4 では、黄鉄鉱の消失とジャロサイトの生成が確認されているが、同期間で空気供給のない Case 3 では、どちらの現象も確認されなかった。このことから、空気供給は酸化反応および鉱物生成を促進していることが示唆される。また、

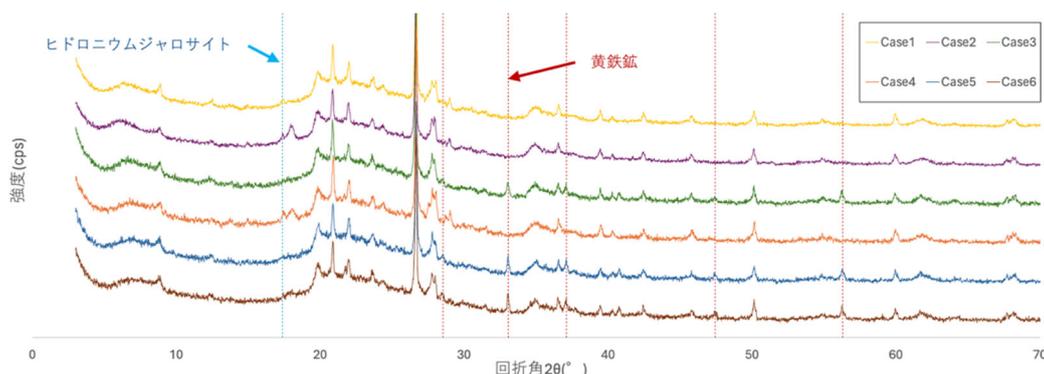


図3 純水ケース (Case1~6)

図3の純水ケースのXRDの結果について、ジャロサイトのピーク強度に着目すると、空気供給を行わず90日間酸化させたCase1と比べて、それよりも短い期間(60日間)空気供給を行ったCase2の方が顕著なピークが現れている。このことから、空気供給は反応を促進していることが示唆される。

図4のpH変化も同様に純水のケースに着目すると、空気供給を行った純水のケースでは1~2週間目にかけてpHの上昇が生じている。これは、 H^+ の消費の生じる初期酸化反応の(1), (2)式を特に促進していることが要因として考えられる。また、その後のpHの減少傾向が空気供給のない純水のケースと比較して大きいことから、空気供給は黄鉄鉱消失後に(3)式を促進し、 SO_4^{2-} の生成に寄与したと考えられる。空気供給によって、ジャロサイトに必要な Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} の生成が促進されたことで、全体の酸化反応が促進され、ジャロサイト生成量に差が生まれたことが考えられる。

図5のORP変化についても純水ケースに着目すると、空気供給の有無に関わらず、1週間程度で最小値を示している。また、空気供給を行ったケースの方が顕著な最小値を示していることから、溶媒中の酸化力がより低下しており、試料がよく酸化されていると考えられる。このことから、空気供給が初期酸化反応を促進していることが示唆される。また、その後は両ケースともORPが上昇しているが、空気供給を行ったケースではこの上昇傾向が急である。そのため空気供給を行ったケースでは、黄鉄鉱の消失後の反応が比較的盛んに行われていることが考えられ、空気供給は黄鉄鉱の消失およびジャロサイ

トの生成を促進していると考えられる。

3.2 過酸化水素の影響 (Case7~Case11)

過酸化水素を溶媒としたケースに関して、長期間(60日間)の酸化処理を行ったCase7, 8において、黄鉄鉱の消失とジャロサイトの生成が確認された。このことから、希釈した過酸化水素を溶媒としても、実地盤の酸化反応が再現できると考えられる。次にCase11の結果から、黄鉄鉱の消失は2時間程度で完了することが確認された。加えて、図4に示すpH変化から、過酸化水素のケースでは、初期のpHが純水のケースと比較して低いため、反応開始後に反応溶液が急速に酸性化していることが確認された。これらの結果から過酸化水素は初期酸化反応を促進し、試料を急速に酸性化させることがわかる。また、pH低下に伴って酸化反応(4), (5)式も進行し、結果として短時間で黄鉄鉱が消失したことが考えられる。

一方、2時間で黄鉄鉱の消失が確認されたが、7日間のCase9, 10では空気供給の有無に関わらず、ジャロサイトが生成されていない。そのため、黄鉄鉱の消失後にジャロサイト生成に移行していないことが確認された。この要因として、酸化反応により試料が急速に酸性化されたことで Fe^{3+} が溶媒中に溶存可能となり、それに伴い(7)式のゲーサイトの生成が進行せず、結果としてジャロサイトが生成しなかったことが考えられる。また、持続的に溶媒のpHが上昇している様子から、黄鉄鉱の消失反応と初期の急激なpHの減少に関係しない律速反応の(2)式に対して、過酸化水素は影響が小さく、全体的に酸化反応が緩慢に進行している可能性がある。そして、これに

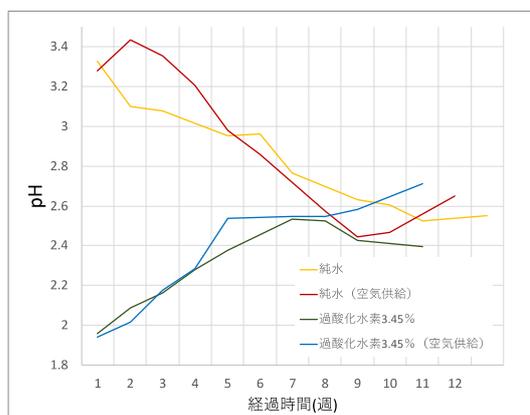


図4 純水・過酸化水素ケース pH変化

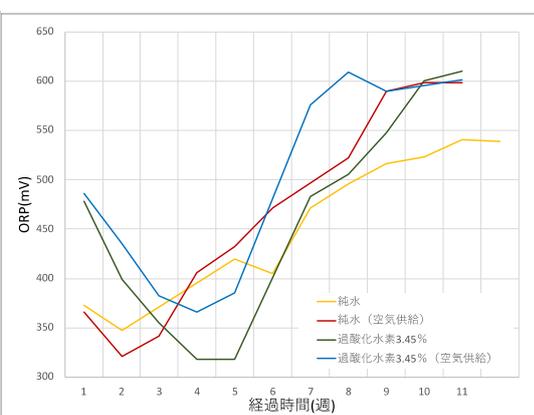


図5 純水・過酸化水素ケース ORP変化

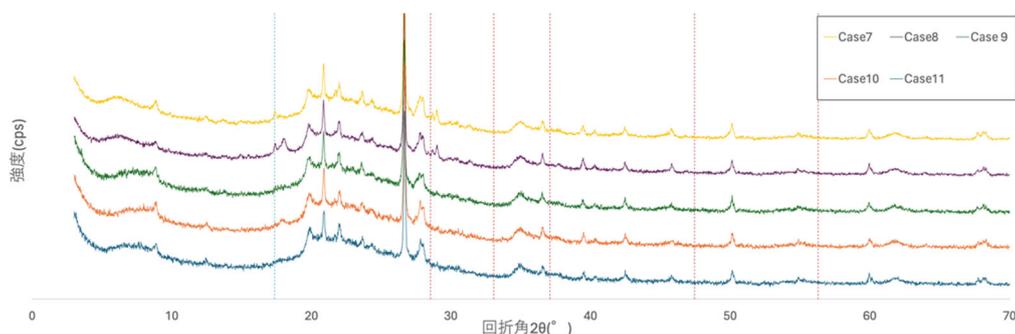


図6 過酸化水素ケース (Case7~11)

よって Fe^{3+} の生成とジャロサイトの生成が遅れていることが考えられる。

図 6 の過酸化水素ケースの XRD 結果について、図 3 の空気供給を行っていない純水ケースの Case 1 と比較して、Case 7, 8 では顕著にジャロサイトのピークが現れている。このことから過酸化水素のケースでは、反応の出発となる黄鉄鉱の消失が急速に進行することによって、酸化反応全体の期間が短縮されていることが確認された。

図 4 の過酸化水素ケースの pH 変化は、空気供給を行ったケースで 4 週間程度、行わなかったケースでは 6 週間程度かけて pH が上昇した。3.1 から空気供給は特に(1)、(2)式を促進していると考えられ、過酸化水素によって黄鉄鉱が消失した状態では(2)式が促進されることが考えられる。また、最終的に pH の値が落ち着くまでに時間差があることから、この上昇は空気供給が(2)式を促進していることに起因する pH の上昇の可能性を示唆している。このことは(2)式の遅延も示唆しているため、過酸化水素は(2)式に対して影響が小さいことが推察される。

また、図 4 の全てのケースで pH が 2.4~2.6 付近に収束していることが確認された。実地盤では、土壌は $3 < \text{pH} < 4$ の範囲に収束し、その範囲においてジャロサイトが生成するとしていた。しかしながら、本研究で使用した試料では pH が $3 < \text{pH} < 4$ に収まらない場合でも、ジャロサイトが生成されることが確認された。このことは地盤を構成する含有鉱物の違いや化学平衡の影響により、低い pH 環境下でもジャロサイトが生成することを示唆している。

続いて、図 5 の過酸化水素ケースの ORP は、空気供給の有無に関わらず、両ケースともに 3 週間程度で最小値を示している。これは、溶媒の酸化力の低下を示しており、過酸化水素の効果が 3 週間程度で消失していることを示唆している。また、この最小値は空気供給を行った

ケースでは比較的大きな値を示している。この要因としては、溶媒が比較的高い酸化力を持つ状態でも、空気供給の影響により、酸化反応に続く反応が進行したことが考えられる。

最後に、空気供給を行った純水ケース (Case 2) と過酸化水素ケース (Case 7, 8) では、空気供給のない純水ケース (Case 1) より高い ORP 値で収束していることが確認された。加えて、XRD の結果からジャロサイトのピークを比較すると、Case 2, 7, 8 は Case 1 と比較して顕著なピークが確認されたことから、おおよそジャロサイトの生成が完了していることが示唆され、Case 1 は終了していないと考えられる。

3.3 Fe^{3+} 供給の影響 (Case 12~ Case 19)

試料に Fe^{3+} の供給を目的に選定した、溶媒が硫酸鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) と塩化鉄 (FeCl_3) のケースの評価を行う。はじめに硫酸鉄ケースについて、長期間 (60 日間) で空気供給のない Case 12, 14 では濃度の違いに関わらず、黄鉄鉱の消失とジャロサイト生成が確認されたため、溶媒が硫酸鉄の場合も実地盤の酸化反応を再現できると考えられる。塩化鉄に関しても Case 17 から同様のことが考えられる。しかしながら、両溶媒の 45 日間で空気供給を行った Case 13, 18 では、黄鉄鉱の消失すら発生していない。30 日間で空気供給を行った純水ケースの Case 4 ではジャロサイト生成まで確認されていることから、 Fe^{3+} の供給は酸化反応を阻害していることが考えられる。また、塩化鉄の濃度 0.3 mol/L の Case 19 ではジャロサイトは生成されず、同期間 (60 日間) の濃度 0.03 mol/L の Case 17 では生成されたため、 Fe^{3+} は濃度が増加すると酸化反応が阻害されることが考えられる。

Fe^{3+} の供給は(4)、(5)式を促進させることを目的として

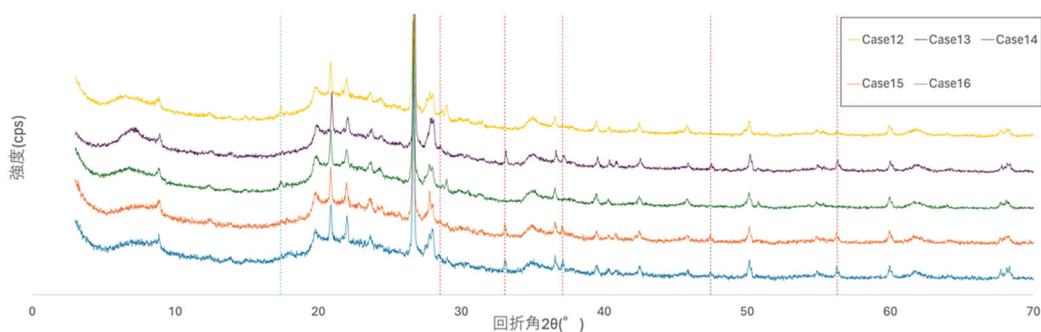


図7 硫酸鉄ケース (Case12~16)

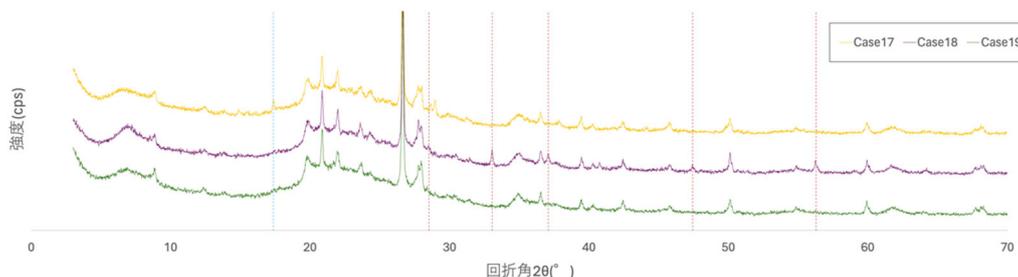


図8 塩化鉄ケース (Case17~19)

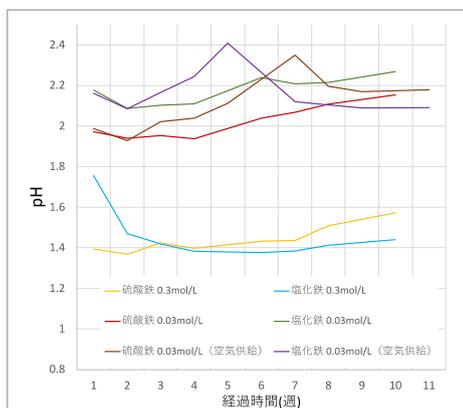


図9 硫酸鉄・塩化鉄ケース pH 変化

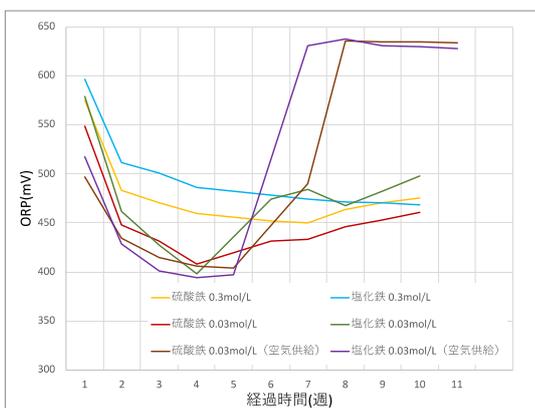


図10 硫酸鉄・塩化鉄ケース ORP 変化

選定したが、結果より(2)式が Fe^{3+} と Fe^{2+} の平衡調整を支配的に行った可能性があり、それに伴って Fe^{2+} の溶容量が増加したことが示唆される。そのため、酸化反応式の(1)、(4)、(5)式の右辺への移行が阻害されたと考えられる。

また、(1)、(4)式（黄鉄鉱の消失）の遅延で $S(0)$ の生成が抑制されることと硫酸鉄と塩化鉄の溶媒の pH が初期から低いことに起因して、(3)、(5)式 (SO_4^{2-} 生成) を阻害したことも同時に示唆される。加えて、硫酸鉄ケースの Case 14 ではジャロサイトが生成され、溶媒条件のみが異なる塩化鉄ケース Case 19 では生成されなかったことから、酸化反応による SO_4^{2-} の生成は緩慢に進行していることが考えられる。

図9の pH 変化は、他の溶媒ケースと比較して変動が小さく、値としても比較的小さい値を示しており、硫酸鉄と塩化鉄のケースでは類似した変化が確認された。また空気供給を行ったケースでは、両溶媒ともに pH の一時的な上昇が確認された。この変化は純水の空気供給を行ったケースの初期に生じたものに類似している。3.1 より、この pH の上昇は初期酸化反応が空気供給で促進されたことに起因した上昇であると考え、この pH が上昇した時期の遅延は初期酸化反応が Fe^{3+} の供給に阻害されていることを示唆している。一方で、 Fe^{3+} の供給を行うとジャロサイトが比較的低い pH 環境でも生成されることが確認された。このことは、 Fe^{3+} の供給は黄鉄鉱の消失を阻害するものの、絶対量が増加していることに起因して、(7)式のゲーサイトの生成が促進されていることを示唆し、ジャロサイトの生成には有効であることが考えられる。

図10の ORP 変化について、硫酸鉄と塩化鉄のケースを比較すると、濃度と空気供給の有無が等しいケースでは類似した傾向が確認された。また、空気供給を行ったケースでは ORP の急上昇が pH の上昇期間に確認され、遅れて酸化反応が促進されたと判断できる。

4. 終わりに

本研究では、黄鉄鉱を含む泥岩の粉末試料に様々な酸化処理を行い、消失鉱物と生成鉱物の同定と反応期間中の試料の pH と ORP を計測することで酸化手法の評価を行った。得られた知見は以下の通りである。

- 空気供給は黄鉄鉱の消失、特に初期酸化反応の(1)、(2)式を促進し、その後 SO_4^{2-} の生成に寄与している。
- 過酸化水素は初期酸化反応の(1)式における黄鉄鉱の消失を促進するが、急速に酸性化が発生し、加えて Fe^{3+} の生成 ((2)式) に寄与しづらいことが考えられ、ジャロサイト生成反応まで時間を要する。
- ジャロサイトは地盤環境に依存して、既往の研究とは異なる pH 環境でも生成する。
- Fe^{3+} の供給は黄鉄鉱の消失を阻害すると考えられるが、ゲーサイトの生成 ((7)式) の促進に起因して、ジャロサイト生成過程においては有効である可能性がある。

また、全ての実験で黄鉄鉱が消失せず、ジャロサイトが発生したというケースが確認されなかった。このことは、それぞれの反応が独立し、同時に起きないことを示唆しているため、今後はそれぞれの反応に対しての促進手法を検討する必要があると考える。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 23K17771 および一般社団法人中部地域づくり協会より助成を受けたものです。また、本研究を進めるにあたり、名古屋工業大学の吉田 亮准教授には、XRD 分析装置およびソフトウェアを使用させていただきました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 久馬一剛, 熱帯土壌学, 名古屋大学出版会, pp.200-226, 2001.
- 2) 重松宏明, 東慎吾, 池村太伸, 澤本洋平, 林宗平, 能澤真周, 八嶋厚, 黄鉄鉱に起因する酸性化が粘性土の土質特性に及ぼす影響評価, 土木学会論文集, Vol.62, No.2, pp.429-439, 2006.
- 3) Zheng, G., Liang, S., Lang, S., Ma, X., Liang, M., Xiang, W.: Pyrite in Sliding Mud: A Potential Indicator of Landslide Development, Journal of Earth Science, Vol.21, No.6, pp.954-960, 2010.
- 4) 原口昭, 陸水圏の硫酸汚染問題に関する国際連携研究, 環境創, 5号, pp.18-19, 2016.
- 5) 公益社団法人地盤工学会, 地盤材料試験の方法と解説 (第一回改訂版), 丸善出版, pp.379-392, 2020.
- 6) 土方渉太郎, 黄鉄鉱混じり泥岩の過酸化水素酸化による微細構造および力学特性の変化, 東京大学卒業論文, 3章, 2022.

Fundamental investigations of oxidation method of mud-rock containing pyrite

Haruki Zaima¹, Hiroyuki Kyokawa², Kouki Momiyama³

1 Nagoya Institute of Technology, Department of Civil and Environmental Engineering, cmj16016@ict.nitech.ac.jp

2 Nagoya Institute of Technology, Department of Civil and Environmental Engineering

3 Nagoya Institute of Technology, Department of Civil and Environmental Engineering (Previous)

Abstract

The ground containing mineral pyrite is known as the supplier of sulfuric acid due to its oxidation. The ordinal existing method to evaluate the oxidation potential of those ground cannot properly reproduce such oxidation phenomena occurring in an actual ground. Moreover, it takes too long time to complete all these oxidation phenomena in a laboratory. The purpose of this paper is to investigate the promoting oxidation method of mud-rock containing pyrite with highly reproducibility in a laboratory. First, we conducted some oxidation treatment to powder samples containing pyrite (supplying air, hydrogen peroxide and Fe^{3+}). After that, we analyzed the produced minerals, especially Jarosite, and the disappeared minerals, namely pyrite, by XRD and XRF to evaluate the reproducibility of these method. While oxidation treatment, we had also measured pH and ORP of the samples to observe the trend of chemical reaction. The results indicated that supplying air or hydrogen peroxide is effective to promote pyrite disappearance. Additionally, supplying air or Fe^{3+} contribute a generation of jarosite. It can be noted that these phenomena didn't occur at the same time in this study.

Key words: Pyrite, Mud-rock, Promoting oxidation method and Jarosite