

## 58. 酸性水発生岩の事前識別方法の提案

## The discrimination method of the rock oozing acid water

○磯野陽子, 木村隆行, 工藤健雄 (株)エイトコンサルタント)

Youco.N Isono, Takayuki Kimura, Takeo Kudou

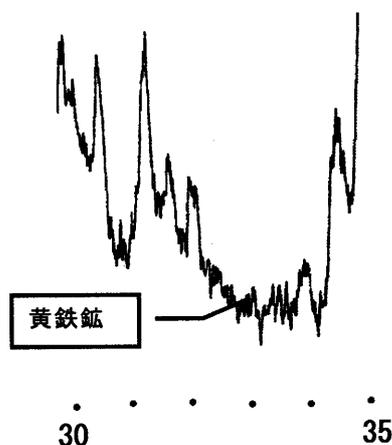
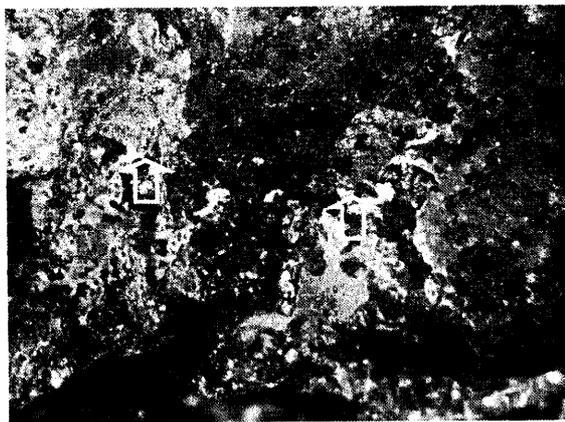
## 1. はじめに

黄鉄鉱は大気中の酸素により酸化されると硫酸を生成することが知られている。その黄鉄鉱を含有する岩の掘削土を盛土材等に再利用すると、雨水等の浸透湿润および乾燥の繰返しによって、岩石の酸化が進行し硫酸が発生、その結果 pH が 2~3 の強酸性水を排出し、周辺環境に悪影響を及ぼす可能性がある<sup>1)</sup>。また、硫酸はその他様々な重金属の溶出を促進するので、岩石中に固定されていたカドミウム・鉛なども周辺に移動させ、土壌・地下水などの汚染問題に発展する可能性もある<sup>2)</sup>。

そこで今回、肉眼で黄鉄鉱の存在が確認できた(写真-1)千枚岩ホルンフェルスを用いて、簡易溶出試験ならびに過酸化水素水を用いた pH 試験を実施し、岩片からの酸性水発生の有無や、酸性硫酸塩土であるかどうかを確認するとともに、そのような岩の事前識別方法の検討を行った。

その結果、試料の色彩を測定することで、酸性水発生岩が判別でき、現場で容易に環境に配慮した材料選びが可能であることが示されたので、ここで報告する。

法では、回折線の確認が困難である。そこで粉碎試料を用いた不定方位法を実施し、黄鉄鉱の有無とともに、その回折線強度から黄鉄鉱含有量推定を試みようとした。図-1 に黄鉄鉱回折線付近の X 線回折図(不定方位法)を示す。これによると、黄鉄鉱の回折線は極めて小さく、X 線回折分析で黄鉄鉱そのものの存在有無の確認は困難である結果が得られた。

図-1 試料の  $2\theta=30\sim35^\circ$  回折図写真-1 黄鉄鉱実体顕微鏡写真  
(長径 3mm 程度)

## 2. X線回折実験結果(不定方位法)

硫酸は黄鉄鉱の分解で生成する。そこで肉眼観察できない岩片中の黄鉄鉱の有無を確認するため、X線回折実験を行った。黄鉄鉱は比重の重い鉱物であるため、定方位法による分析方

## 3. 簡易溶出試験結果

X線回折分析で直接黄鉄鉱の存在を確認できなかったため、本当に硫酸酸性水が発生するのか確認するために、簡易溶出試験を実施した。なお、簡易溶出試験方法は服部ら(2003)<sup>3)</sup>を参考にした(写真-2)。

その際試料は、X線定方位法分析で確認された主要層状ケイ酸塩鉱物の組み合わせによって、表-1に示す3つに区分した。結果を図-2に示す。

これによると、緑泥石・セリサイト・黒雲母といった、基盤岩の構成鉱物を主とする新鮮な千枚岩ホルンフェルス試料の一部の溶出水が、pH<4となる結果が得

表-1 試験試料区分表

記号	区分	主要鉱物
●	新鮮千枚岩ホルンフェルス	緑泥石-セリサイト-(黒雲母)
○	風化千枚岩ホルンフェルス	セリサイト-カオリン鉱物- 緑泥石/パーミキュライト混合層鉱物
*	千枚岩ホルンフェルス破砕帯	緑泥石-セリサイト-スメクタイト

( )は、部分的な試料で確認



写真-2 簡易溶出試験状況写真

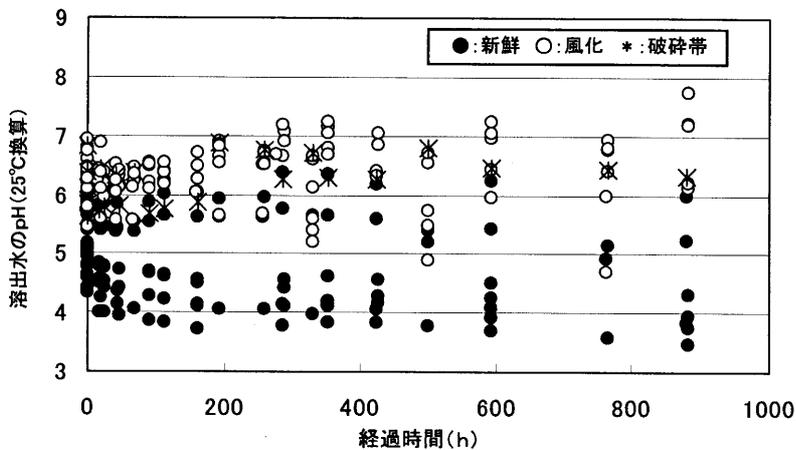


図-2 簡易溶出試験 pH 分析結果

られ、酸性水が発生した。その一方で、カオリン鉱物やパーミキュライトといった風化作用で生成する鉱物が確認される風化千枚岩ホルンフェルス試料からは、酸性水の発生が認められなかった。

これより、先ず不定方位法分析による黄鉄鉱そのものの回折線の確認が困難でも、X線回折分析不定方位法の実施によって、カオリン鉱物やパーミキュライトが確認されれば、少なくとも酸性水が発生しない岩石を識別することが可能であることが示された。

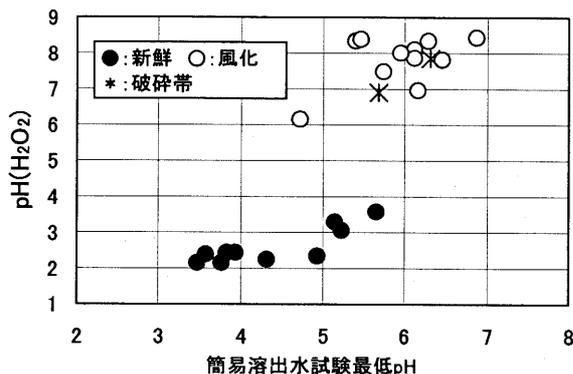


図-3 過酸化水素水を用いた pH 試験結果

#### 4. 過酸化水素水を用いた pH 試験結果

黄鉄鉱として存在する硫化鉄を、過酸化水素水で強制的に酸化させたときの溶液 pH (以後 pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) とす) の測定を行った。なおこの分析方法は、地盤工学会土質試験法編集委員会編「土質試験方法と解説」にのっとり実施した。簡易溶出試験の最低 pH との関係を図-3 示す。

これによると、簡易溶出試験の結果 pH が 4 を下回らなかった新鮮岩試料も、過酸化水素水を用いて黄鉄鉱を強制的に酸化させると、pH が 4 を下回る結果が得られた。従って、新鮮な千枚岩ホルンフェルスは、大気中の酸素によって時間の経過とともに、最終的に酸性水を発生する可能性が示された。

以上より、X線回折分析を行って主要層状ケイ酸塩鉱物組み合わせを確認すると、将来的に酸性水の発生が予想される岩石の識別が可能であることが示された。

#### 5. C. N. S 元素分析結果

岩石の酸性化は、試料中に含有される黄鉄鉱の存在によるものである。そこで、岩石中の硫黄分 (S) がすべて黄鉄鉱 (FeS<sub>2</sub>) 由来のものと仮定し、岩石中の硫黄含有量を測定し、pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) との関係を検討した。分析方法は C. N. S 元素分析装置 (PE2400) を用い、有機炭素の含有量も同時に測定した。図-4 に試料の有機炭素量と硫黄量の

関係を示す。

これによると新鮮な岩石は、硫黄含有量 (TS) が 0.05% 以上、有機炭素量はおよそ TOC=0.3% 以上を示したのに対し、風化岩あるいは破砕帯の試料は TS<0.05%、有機炭素量もそのほとんどの試料が 0.1% 以下を示した。このように岩石の風化が進行すると、硫黄含有量や有機炭素量は低下する傾向が見られるが、その挙動には時間差があるようである。順番としては、硫黄含有量が先に低下し、その後有機炭素量が低下する様子が見られる (図-4 矢印)。このため、風化岩試料で TS<0.05% でも TOC を 0.3% 近く含有する試料があった (図-4 破線内)。

また破砕帯試料は、カオリン鉱物やパーミキュライトといった風化生成鉱物を含有していないが、硫黄含有量は 0.05% 以下と硫黄が消失している。一般に破砕帯のような岩盤の弱部は、深部でも地下水等の循環により岩石の風化が周辺基盤岩よりも進行していると予想される。破砕帯試料は鉱物学的レベルで風化作用の影響が見られなくても、硫黄の消失という元素レベルで風化が進行しはじめていると推測できる。そのような試料は TS<0.05% でも炭素含有量は 0.5% 近く示し (図-4 破線内) ている。以上のことから、風化の進行に伴う

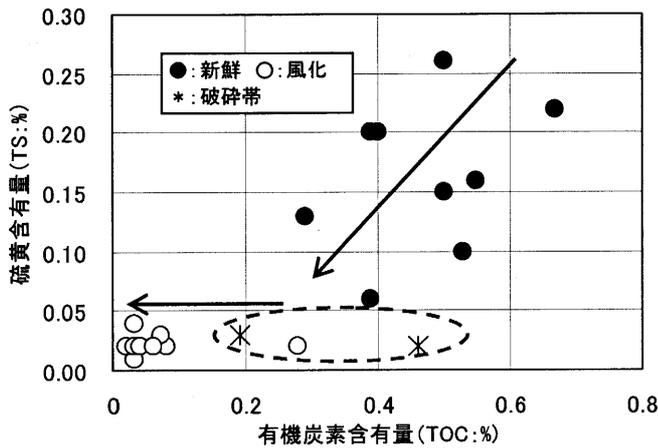


図-4 硫黄-有機炭素含有量関係図

有機炭素・硫黄の消失は、硫黄から始まることが示唆されている。

図-5 に硫黄含有量と pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の関係を示す。これによると、岩石中の硫黄含有量が少ない風化岩ほど pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) は大きな値を示している。溶出水の pH が 6 を下回り酸性水を示す試料の硫黄含有量は、TS = 0.04% 以上である。これは、風化が進行した岩石は、TS 含有量が小さいすなわちすでに黄鉄鉱が分解消失しており、硫酸を生成する材料がないためと推測できる。TS と pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) は比較的良好な相関を有し、本試料についてその関係は式 1 で示される。

$$\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2) = -2.39 \log e(\text{TS}) - 1.70 \quad \text{式 1}$$

以上より、試料の硫黄含有量から pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) が推定でき、C. N. S 元素分析を行うと酸性水発生岩の識別が可能であることが示された。

### 6. 色彩測定結果

TS とは別の指標を模索するために試料の色彩測定を行った。色彩は、自然乾燥させ直径 1 cm 以下に調整した試料をミノルタ CR300 で測定した。

図-5 に色彩値 L\* と pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の関係を示す。これによると、岩石の L\* 値が小さく (黒色) になると、pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) は小さい値を示し、またその関係は式 2 で求められる。

$$\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.0073 e^{0.11L^*} \quad \text{式 2}$$

以上より酸性水発生岩の識別は、C. N. S 元素分析よりも相関が落ちるものの、色彩値 L\* から式 2 を用いて可能であることが示された。また、試料からの溶出水の pH を pH=6 で規定すると、およそ L\*=60 以上か以下かで管理できる結果が得られた。なお、色彩測定が C. N. S 元素分析よりも相関の落ちる理由としては、次の 3 点が考えられる。

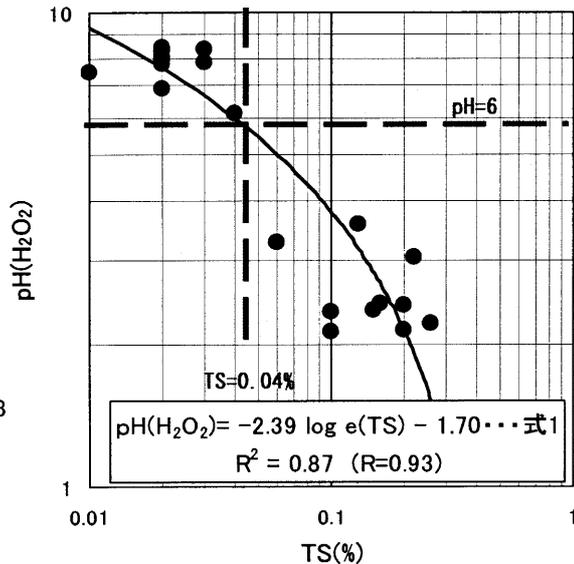


図-5 pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) と硫黄含有量の関係図

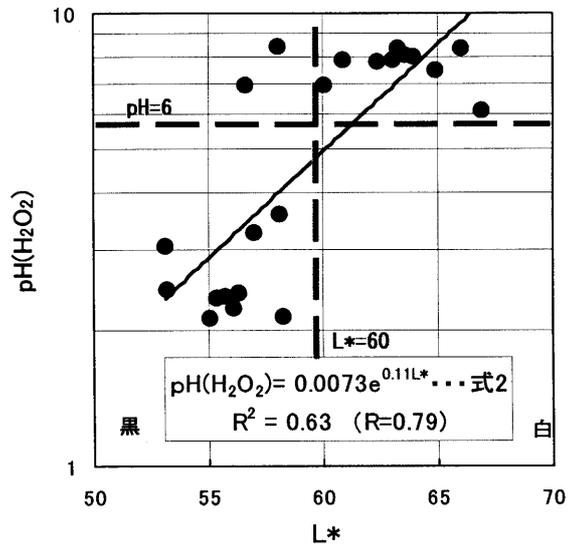


図-6 pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) と色彩値 L\* の関係図

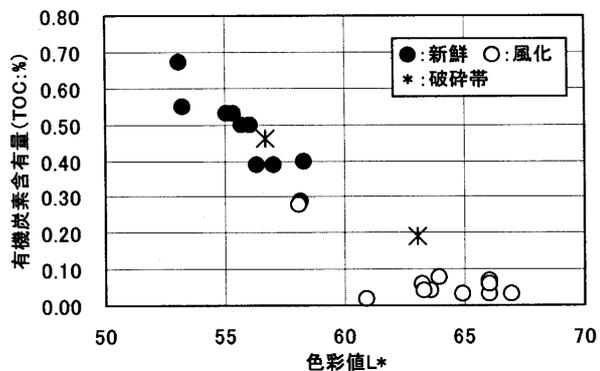


図-7 有機炭素含有量と色彩値 L\* の関係図

- ① 新鮮な千枚岩ホルンフェルスでも黄鉄鉱を含有していないものがある。
- ② L\*値は有機炭素含有量と比較的良好な関係がある(図-7)。硫酸生成の原因となる黄鉄鉱の分解は時間差があり、硫黄分は有機炭素より早く消失する。
- ③ その他に岩石の色彩変化には、岩石を構成する有色鉱物の生成・分解の問題も関与している、ことが挙げられる。

過酸化水素水を用いた pH 測定・X 線回折・C.N.S 元素分析装置などを利用すると、高い精度で酸性水発生岩を特定できるが、室内分析であるため試料の搬出・搬入が必要である。そのため、分析量が限られる、時間がかかる、専門の知識を要するなどの問題がある。

一方、色彩測定はやや精度は劣るものの、分析機器の持ち運びができ、野外にて容易に、特に専門の知識が必要としなくても、多量の試料の測定が可能である(写真-3)。そのため特に現場施工時等に、周辺環境に影響を及ぼす岩片の事前識別法としては、最も有効な方法であるといえる。今後は便法として、マンセル系標準土色帖との関係も視野に入れ、検討していきたいと考える。



写真-3 色彩色差計 ミノルタ CR300

## 7. まとめ

千枚岩ホルンフェルスを盛土材料としての利用するにあたって、周辺環境に影響を与える酸性水発生の予測検討を行った結果、以下のことが示された。

- 1) X 線回折より酸性水発生の原因となる黄鉄鉱の回折線を、直接確認することは困難であった。
- 2) 簡易溶出試験の結果、カオリン鉱物やパーミキュライトの混合層鉱物が確認された試料からは、酸性水が発生しなかった。
- 3) 過酸化水素水を用いた pH (pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)) 測定の結果、X 線回折で新鮮岩と区分した岩から、酸性水が発生する可能性が示された。
- 4) C.N.S 元素分析の結果、試料の風化作用が進行すると、岩石中の有機炭素および硫黄含有量が減少した。

その順番は、硫黄が先に消失することが明らかになった。

- 5) 硫黄含有量 (TS) と pH (pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)) の間には、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2) = -2.39 \log e(\text{TS}) - 1.70$ 、相関係数  $R=0.93$  と良好な関係があり、TS から酸性水発生岩の識別が可能であることが示された。
- 6) 溶出水の基準の pH を生活環境保全に関する環境基準(農業用水や工業用水)にのっとり pH=6 とすると、TS=0.04%が基準となることが示され、それ以上硫黄含有量を示すと、溶出水は pH=6 を下回る。
- 7) 色彩値 L\* と pH (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の間には  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.0073 e^{0.11L^*}$  相関係数  $R=0.79$  の関係があり、C.N.S 元素分析よりも精度が落ちるものの、色彩値 L\* から酸性水発生岩の識別が可能であることが示された。
- 8) 溶出水の基準の pH を生活環境保全に関する環境基準(農業用水や工業用水)にのっとり pH=6 とすると、L\*=60 が基準となることが示され、L\*がそれ以下だと溶出水の pH は 6 を下回る。

酸性水発生地山の事前予測例の研究例としては、簡易 pH 試験の実施事例<sup>4)5)</sup>が発表されており、関心の高い事象といえる。

同様の検討を様々な岩盤で可能かどうか、今後ともデータの蓄積・解析に努めたいと考える。

## 参考文献

- 1) 小笠原洋・田尻宣夫・新見健(2005), 道路施工で発生した酸性浸出水の及ぼした周辺環境への影響とその対策, 平成 17 年度研究発表会講演論文集, 日本応用地質学会, p165-168.
- 2) 町屋安定・伊東佳彦(2002), 黄鉄鉱を含む岩石の風化促進における酸性化と重金属の溶出, 第 37 回地盤工学会研究発表会(大阪), p2387-2388.
- 3) 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, 応用地質, 第 43 巻, 第 6 号, p359-371.
- 4) 松崎達二・堀川滋雄・東谷謙・山口廣文(2003), 酸性水発生地山の事前検出予測手法の提案-簡易 pH 試験の事例-, 平成 15 年度研究発表会講演論文集, 日本応用地質学会, p433-436.
- 5) 松崎達二・山口廣文・飯野竜一・田中登(2006), 酸性水発生地山の事前検出予測手法の提案(パート II), 平成 18 年度研究発表会講演論文集, 日本応用地質学会, 執筆中。