

黄鉄鉱を含む岩石材料の化学的風化

Chemical Weathering of Pyrite - Bearing Rock Material

疋田 貞良* 鈴木 哲也** 秀島 好昭*** 二平 聡****

Sadayoshi HIKITA, Tetsuya SUZUKI,
Yoshiaki HIDESHIMA and Satoshi NIHIRA

黄鉄鉱を含む粗粒砂岩を試料として用い、岩石材料の化学的風化のメカニズムとその影響について検討した。試料として用いた岩石の化学的風化は、主に以下の4つの反応の組み合わせとして表現できることが、ほぼ明らかになった。

- ① 黄鉄鉱の酸化・分解に伴う硫酸の生成
- ② 硫酸による方解石の分解
- ③ 陽イオン交換
- ④ 硫酸によるスメクタイトの変質および分解

これらの反応に伴い多量の物質の溶出が認められることから、化学的風化の進行に伴って、岩石材料の物性値および力学性が大きく低下する可能性がある。そのため、黄鉄鉱を含む岩石を土木材料として用いる場合、その化学性ばかりでなく、化学的風化に伴う物理性および力学性の変化についても検討する必要がある。

《黄鉄鉱；岩石材料；化学的風化；硫酸；方解石；スメクタイト》

The mechanism and effect of chemical weathering of pyrite-bearing rock material were examined, using coarse-grained sandstone as a sample. The result suggested that the chemical weathering of the rock sample is explained mainly by a combination of the following four reactions.

1. Production of sulfuric acid due to oxidation and decomposition of pyrite
2. Decomposition of calcite from the effect of sulfuric acid
3. Cation exchange
4. Alteration and decomposition of smectite from the effect of sulfuric acid

As a large amount of substance is leached as a result of these reactions, the physical and mechanical properties of the rock material can be greatly reduced with the progress of the chemical weathering. Therefore, when pyrite-bearing rock is used as material for civil engineering work, the change of its physical and mechanical properties due to chemical weathering, as well as its chemical properties, must be examined.

Keywords : pyrite, rock material, chemical weathering, sulfuric acid, calcite, smectite.

*地質研究室研究員 **同室長 ***農業土木研究室長 ****農業水産部農業計画課

まえがき

土壌の分野では、以前から強酸性を示す土の存在が知られており、それらは酸性硫酸塩土壌と呼ばれている。さらに、海成の更新統や第三系の堆積岩および熱水変質作用を被った岩石にもこれと同様の性状を呈するものがあることも認められている。従来の多くの研究では、作物の生育に障害を与えること、河川水を酸性化することなど、強酸性を示す性質そのものによる弊害が論じられている。

これらの土や岩石は、イオウ化合物（主に黄鉄鉱）の酸化により発生する硫酸によって強酸性を示すことが知られている。しかし、岩石中には酸を中和する働きをする鉱物が含まれていることが多く、硫酸の発生に伴って中和反応も同時に進行する場合が少なくないと考えられる。黄鉄鉱を含む岩石を土木材料として用いる場合、化学的風化（酸化）に伴い酸性水を発生することによる環境面での弊害のみでなく、黄鉄鉱の消失および上述の中和反応に伴う鉱物の変化による物理性・力学性の変化も考慮する必要がある。

一般に岩石は、地山内では比較的緩慢に風化

が進行するのに対して、地山内から取りだして岩石材料として用いた場合、風化は急速に進行することが知られている。酸性硫酸塩土壌と同様の性状を呈する岩石についても例外ではなく、空気と水が豊富に供給される環境では、その性状を急速に発現する。本文では、一部に酸性硫酸塩土壌と同様の性状が認められる、白亜系最上部の函淵層群の粗粒砂岩を岩石材料としての観点からとらえ、化学的風化のメカニズムおよびその影響について述べる。

1. 試料および試験方法

1. 1 試料

いずれの試験にも、A～Dの4本のボーリング孔から採取した函淵層群の粗粒砂岩のコアを2mm以下に粉碎したものを試料として用いた。試料は見かけ上2種類に大別できる。ひとつは粒子間を方解石が充填している石灰質なものであり、もうひとつは非石灰質なものである。B孔から採取した数試料について岩石試験を実施した結果、この両者には表-1に示すとおり明瞭な物性の違いが認められた。

表-1 粗粒砂岩の物性値

		乾燥比重	吸水率 (%)	P波伝播速度 (km/s)	一軸圧縮強度 (kgf/cm ²)
非石灰質な部分	平均	2.15	10.56	3.52	208
	範囲	(2.07 ~2.18)	(9.75 ~12.27)	(3.38 ~3.70)	(142 ~260)
石灰質な部分	平均	2.45	5.23	4.47	318
	範囲	(2.42 ~2.47)	(4.88 ~5.84)	(4.19 ~4.66)	(236 ~464)

1. 2 未処理試料のpH, イオウ量の測定

試料20gに固液比が1:2.5となるよう蒸留水を加え、ガラス電極法によりpH (pH (H₂O))を測定した。同時に、そのろ液について、イオンクロマトグラフ法によりイオウ量 (S (H₂O))の測定を行った。なお、イオンクロマトグラフ法により検出されるイオウは、硫酸イオンとして存在するもののみである。

1. 3 未処理試料のX線回析分析

X線粉末回析法により、自然状態の試料の鉱

物の同定を行い、岩石の化学性に比較的大きく関与すると予想される、以下の5鉱物のピーク強度を測定した。スメクタイトについては、積分強度をピーク強度とし、他の4鉱物についてはピークの最高点の回析強度をピーク強度として測定した。

I_(py): 黄鉄鉱の2.71 Åのピーク強度

I_(ca): 方解石の3.03 Åのピーク強度

I_(ze): 沸石の9 Åのピーク強度

I_(sm): スメクタイトの12~15 Åのピーク強

度

$I_{(Gy)}$: 石膏の7.56Åのピーク強度

1. 4 H_2O_2 加熱試料のpH, イオウ量の測定

試料10gに30%過酸化水素水を加え, 目視により反応が収束するまで加熱した後, 固液比が1:10となるよう蒸留水を加え, ガラス電極法により(pH (pH (H_2O_2 -H))) を測定した。同時に, そのろ液について, イオンクロマトグラフ法によりイオウ量(S (H_2O_2 -H)) の測定も行った。 H_2O_2 加熱処理は, 岩石の化学的風化を高速で再現する目的で実施した。

1. 5 H_2O_2 加熱試料のX線回析分析

未処理試料3gに30%過酸化水素水を加え, 目視により反応が収束するまで加熱した後, 反応液とともに乾燥させたものを試料として用い, X線粉末回析法により鉱物の同定を行い, 以下の4鉱物のピーク強度を測定した。

$I_{(Py)}$: 黄鉄鉱の2.71Åのピーク強度

$I_{(Ca)}$: 方解石の3.03Åのピーク強度

$I_{(Ze)}$: 沸石の9Åのピーク強度

$I_{(Ba)}$: バサナイトの6.01Åのピーク強度

1. 6 H_2O_2 放置試料のpHの測定

試料3gに30%過酸化水素水を1日2回(1回につき10ml) ずつ加え, 7日間放置後反応液とともに乾燥させた後, 固液比が1:10となるよう蒸留水を加え, ガラス電極法によりpH (pH(H_2O_2 -L)) を測定した。この処理は, 加熱処理よりもやや自然状態に近い化学的風化を再現する目的で, 加熱処理との比較のため実施した。

1. 7 H_2O_2 放置試料のX線回析分析

上記1. 6の試料を乾燥させたものを試料として用い, X線粉末回析法により鉱物の同定を行い, 以下の5鉱物のピーク強度を測定した。

$I_{(Py)}$: 黄鉄鉱の2.71Åのピーク強度

$I_{(Ca)}$: 方解石の3.03Åのピーク強度

$I_{(Ze)}$: 沸石の9Åのピーク強度

$I_{(Sm)}$: スメクタイトの12~15Åのピーク強度

$I_{(Gy)}$: 石膏の7.56Åのピーク強度

1. 8 未処理試料の溶出試験

試料10gに固液比が1:50となるよう蒸留水を加え, Caイオン, Mgイオン, Naイオン,

Kイオン, Feイオン, Mnイオン, Alイオンについて原子吸光法により分析を行った。同時に, pH, イオウ量の測定も行った。

1. 9 H_2O_2 加熱試料の溶出試験

試料10gに30%過酸化水素水を加え, 目視により反応が収束するまで加熱した後, 固液比が1:100となるよう蒸留水を加え, 上記1. 8と同様の分析および測定を行った。

2. 試験結果および考察

2. 1 地山内の鉱物分布および化学的性質

黄鉄鉱のような有害鉱物を含む可能性のある岩石を材料として採取する場合, その鉱物の地山内での分布を把握し, これを採取計画に反映させることが重要である。鉱物の地山内での分布パターンを支配する要因としては, 一般に続成作用, 風化作用, 変質作用などが考えられる(黄鉄鉱は特に風化に大きく影響されると考えられている)。しかし, 本調査地では強い変質の徴候はみられないことから, 続成作用と風化作用のいずれかが, 地山内の鉱物分布に大きく影響しているものと考えられる。

A~Dの4孔の層準を地質構造によって対比すると, 図-1のようになる。C, Dの2孔については, 試験の対象とした粗粒砂岩層の上面によって対比を行った。A, Bの2孔については明瞭な鍵層が存在しないため, ボーリング孔周辺およびコアの観察結果に基づき, 地層の傾斜を60°と仮定して, それぞれC, Dの2孔との関係を推定した。

A, B 2孔の自然状態の試料の鉱物, pH, イオウ量の深度方向の変化を図-2, 3に示す。鉱物分布に関して両孔に共通する特徴として, 沸石とスメクタイトは深度方向に減少するのに対して, 方解石と黄鉄鉱は深度方向に増加する傾向がみられる。風化によってほとんど変化しないと考えられる沸石のピーク(このことについては後述する)の深度方向の変化に着目して, A, B 2孔の層準を対比すると, 図-1に示した対比と数mの範囲内ではほぼ一致し, 地質構造による対比の妥当性を裏づけている。

上記の対比に従えば, スメクタイト, 方解石, 黄鉄鉱のピーク強度の変化のパターンもA, B

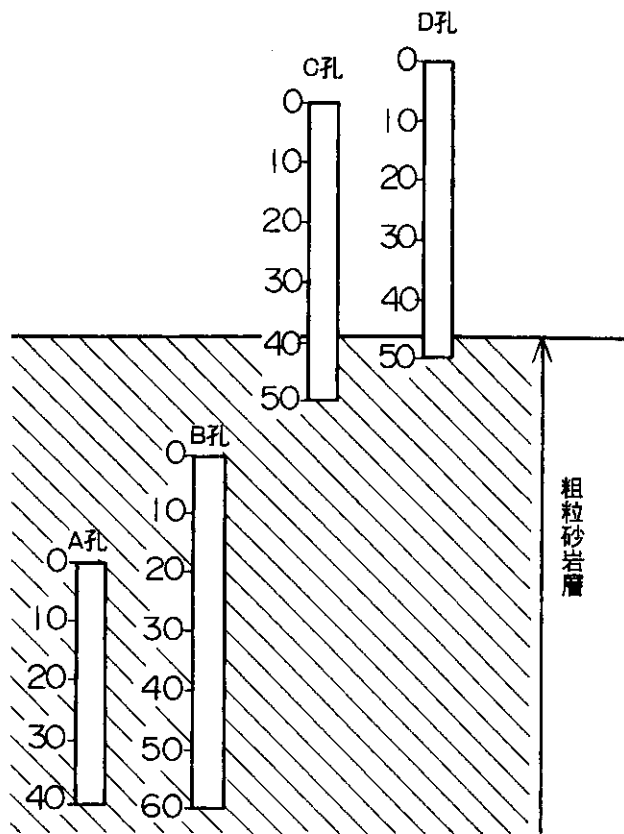


図-1 地質構造に基づくA~Dのボーリング孔の対比

両孔で比較的良好に一致する。また、粗粒砂岩層の最上部にあたるC、D両孔の試料は風化の影響をほとんど受けていないにも関わらず、黄鉄鉱をほとんど含まないことから、これら3鉱物の深度方向の分布パターンの大勢は続成作用によって形成された可能性が強い。

A、B孔それぞれにおいては、石膏のピーク強度とS (H₂O)の間には正の相関が認められ、これら2者とpH (H₂O)の間には負の相関が認められるが、A、B両孔におけるこれらの深度方向の変化のパターンは大きく異なる。このことは、上記の2孔で化学的風化の状況が異なることを示していると考えられる。また、化学的風化は当然、スメクタイト、方解石、黄鉄鉱などの鉱物に変化をもたらしていると考えられる。すなわち、これら3鉱物の現在の分布パターンは、続成作用によって形成された分布に風化の影響がある程度加わったものであると考えられる。

黄鉄鉱の深度方向の分布パターンの大勢が続成作用によって形成された可能性が強いことか

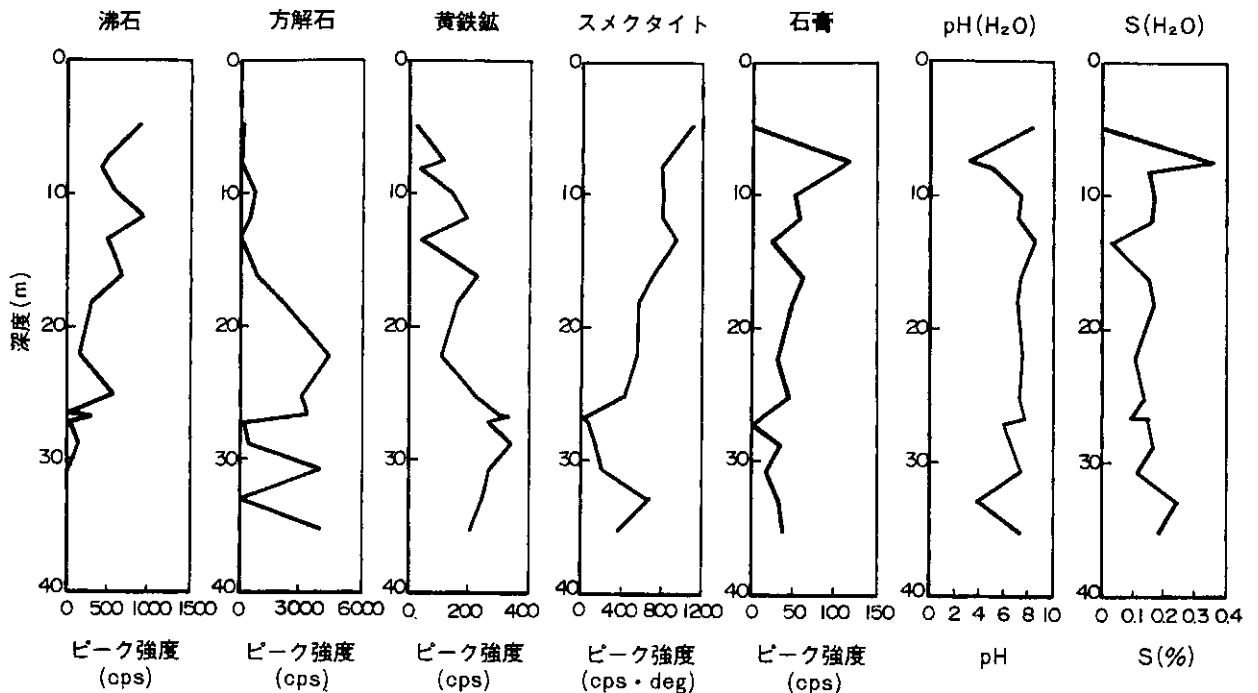


図-2 A孔における未処理試料の鉱物、pH、イオン量の深度方向の変化

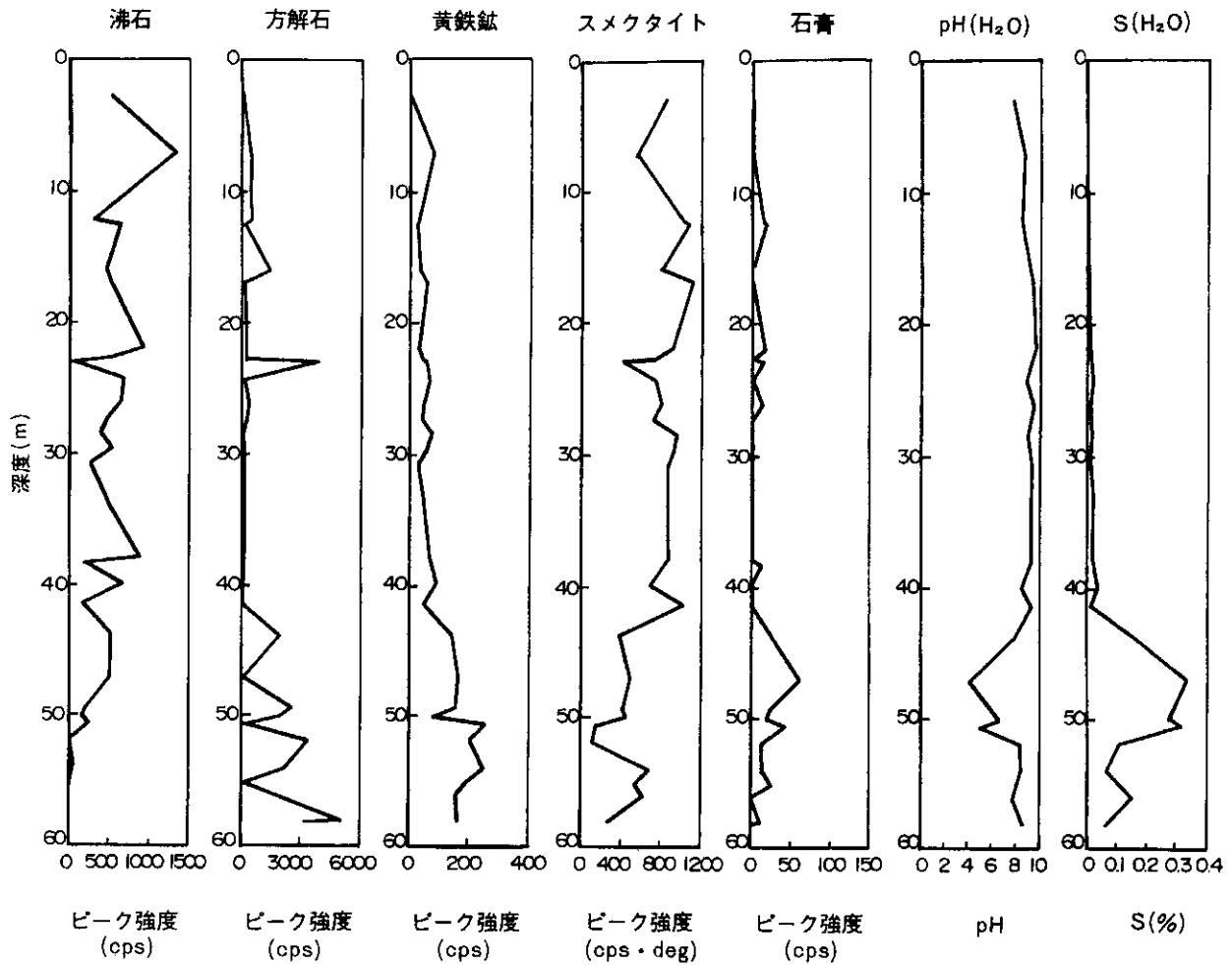


図-3 B孔における未処理試料の鉱物、pH、イオン量の深度方向の変化

ら、pHなど岩石の化学的性質にも層準による変化が予想される。H₂O₂加熱試料のpHおよびイオン量の深度方向の変化を、図-4に示す。地表からの深度および地下水位からの深度は風化の指標であり、粗粒砂岩層上面からの深度（すなわち層準）は続成作用の指標である。これらの図から、岩石の化学的性質も上述の鉱物の分布パターンと同様に、続成作用によって規定されているようにみえる。

2. 2 岩石の化学的性質と含有鉱物の関係

H₂O₂加熱試料のpHとイオン量の間を、図-5に示す。この図から、硫酸イオンが多いものほどpHが低くなることがわかる。ただし、図中の丸で囲んだ範囲の試料は、硫酸イオンが比較的多く存在するのにpHはあまり低下していない。これは、多量の硫酸塩の存在を仮定しないと説明できず、処理に伴い試料内で中和反応が起こっていることを示唆していると考えら

れる。

未処理試料の各鉱物のピーク強度とH₂O₂加熱試料のpHの関係を図-6に示す。図-6(a)から、方解石を大量に含む試料では、わずかの例外を除いて黄鉄鉱の量とは無関係にpHはほぼ中性を保つが、方解石の含有量が少ない試料では、黄鉄鉱の量の増加とともにpHが低下する傾向が読み取れる。これに対して、図-6(b)、(c)には規則性はみられない。また、図-6(d)からは、方解石の量が増すにつれて、pHの低下する確率が小さくなることがわかる。これに対して図-6(e)、(f)からは、沸石およびスメクタイトの含有量とpHの間にはほとんど関係は認められない。

H₂O₂加熱試料のpHを目的変数とした重回帰分析の結果を、表-2に示す。この表から、黄鉄鉱および方解石の含有量はそれぞれ、pHの低下、pHの上昇に大きく関与しているが、

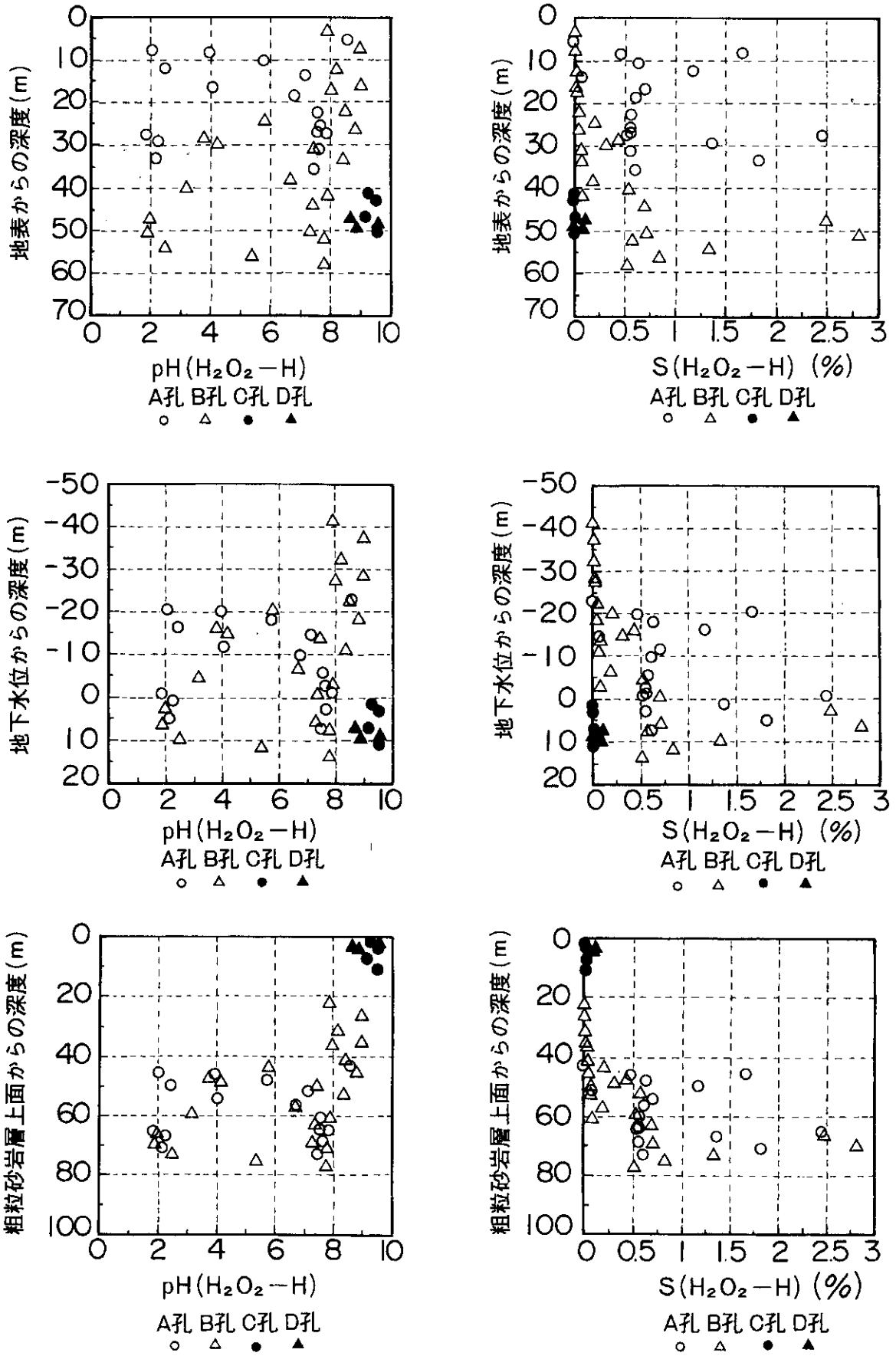


図-4 H₂O₂加熱処理試料のpH, イオウ量の深度方向の変化

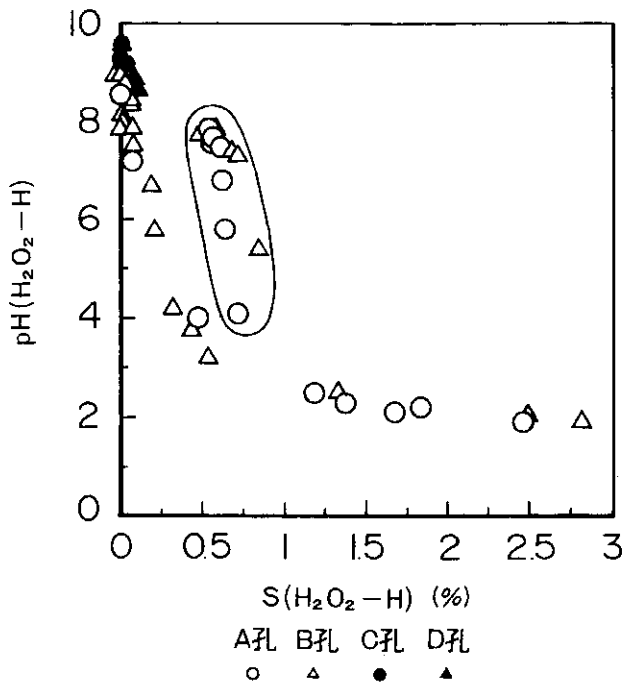


図-5 H₂O₂加熱処理試料のイオン量とpHの関係

沸石およびスメクタイトの量はpHとはほとんど無関係であることがわかる。以上の結果から、黄鉄鉱の酸化によって発生する硫酸は、主に方解石と反応することによって中和されていることが予想される。

2. 3 化学的風化に伴う鉱物の変化 (その1. X線回析分析)

黄鉄鉱の酸化に伴う鉱物の変化を確認するため、H₂O₂加熱試料およびH₂O₂放置試料についてX線回析分析を行った。まず、黄鉄鉱、方解石、沸石の変化について述べ、スメクタイトおよび硫酸カルシウムを代表とする硫酸塩については後述する。

2. 3. 1 黄鉄鉱、方解石、沸石の変化

H₂O₂加熱・放置処理前後の黄鉄鉱のピーク強度の変化を、図-7に示す。処理の目的どおり、いずれの試料においても処理後の黄鉄鉱のピーク強度は大きく減少している。ただし、

表-2 重回帰分析結果一覧表

偏相関係数	case 1		case 2		case 3		case 4	
	I (Py)	-0.569	I (Py)	-0.586	I (Py)	-0.640	I (Py)	-0.681
I (Ca)	0.623	I (Ca)	0.588	I (Ca)	0.673	I (Ca)	0.650	
I (Ze)	0.255	I (Sm)	0.142	I (Ze)	0.243			
I (Sm)	-0.162							
重相関係数	0.749		0.728		0.741		0.722	

※ 目的変数：pH(H₂O₂-H)、サンプル数：40

pHが低くなる試料では、黄鉄鉱はほとんど酸化され分解しているのに対して、pHがほぼ中性を保つ試料では、平均40~50%の黄鉄鉱が残存している。これについては、酸性となる試料中の黄鉄鉱が鉱物学あるいは結晶学的に酸化されやすいものであった、などの可能性が考えられるが、詳細については不明であり、今後検討すべき課題である。

H₂O₂加熱・放置処理前後の方解石のピーク強度の変化を、図-8に示す。方解石も黄鉄鉱と同様にピーク強度の減少がみられるが、平均60~70%の量が残存している。ただし、pHが酸性を示す試料では、方解石はほとんど残存していない。

H₂O₂加熱・放置処理前後の沸石のピーク強

度の変化を、図-9に示す。沸石は上記の2鉱物とはまったく異なる傾向を示し、pHにほとんど関係なく平均100~110%の量が残存している。また、処理前後のピーク強度に、上記の2鉱物よりも高い相関が認められる。

2. 3. 2 スメクタイトの変化および硫酸塩
スメクタイトのピークは加熱処理後にはきわめて不明瞭となる場合が多いため、加熱処理後のピーク強度は測定していない。そのほか、加熱処理後のピークがほぼ明瞭に9°付近に移行するものもいくつか認められた。H₂O₂放置処理前後のスメクタイトのピーク強度の変化を、図-10に示す。放置処理後のスメクタイトのピーク強度は処理前の60%程度に減少しており、pHの低いものほど減少率が大きいことがわか

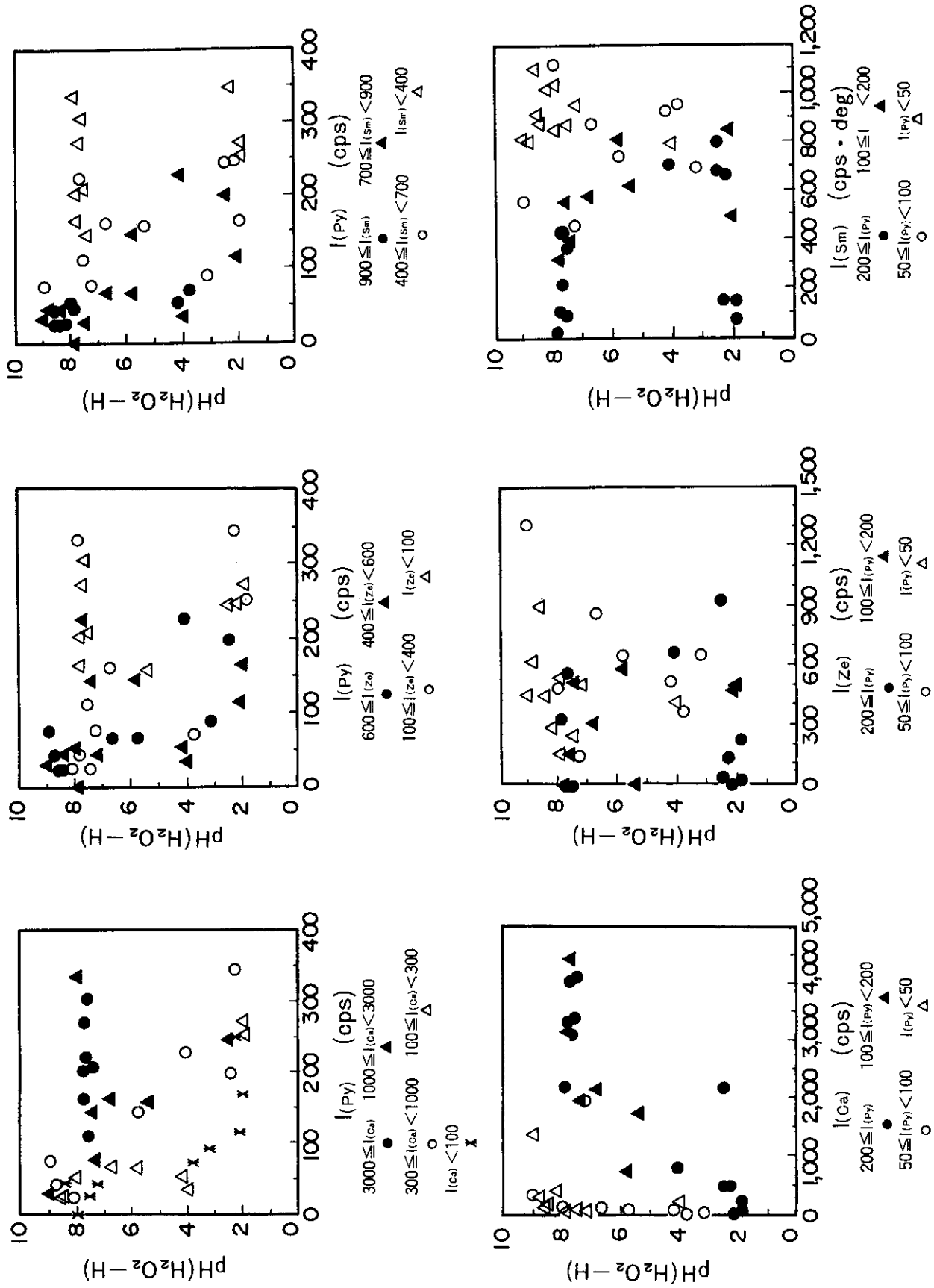


図-6 未処理試料中の鉱物のX線回折強度とH₂O₂加熱処理試料のpHの関係

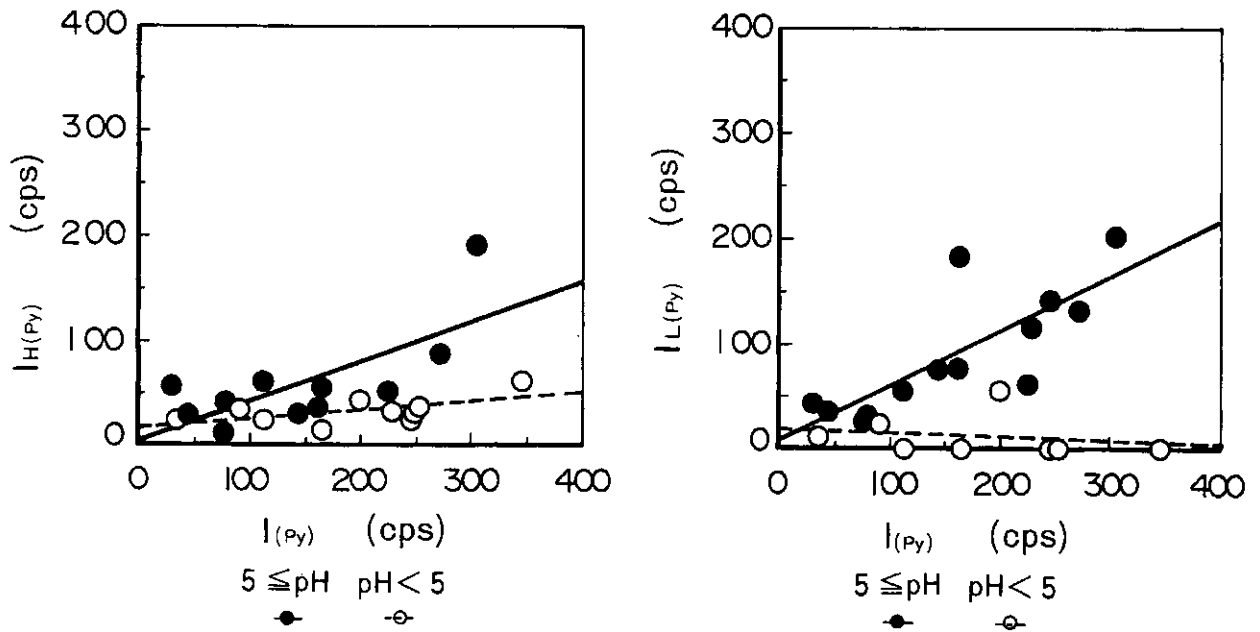


図-7 処理に伴う黄鉄鉱のX線回折強度の変化

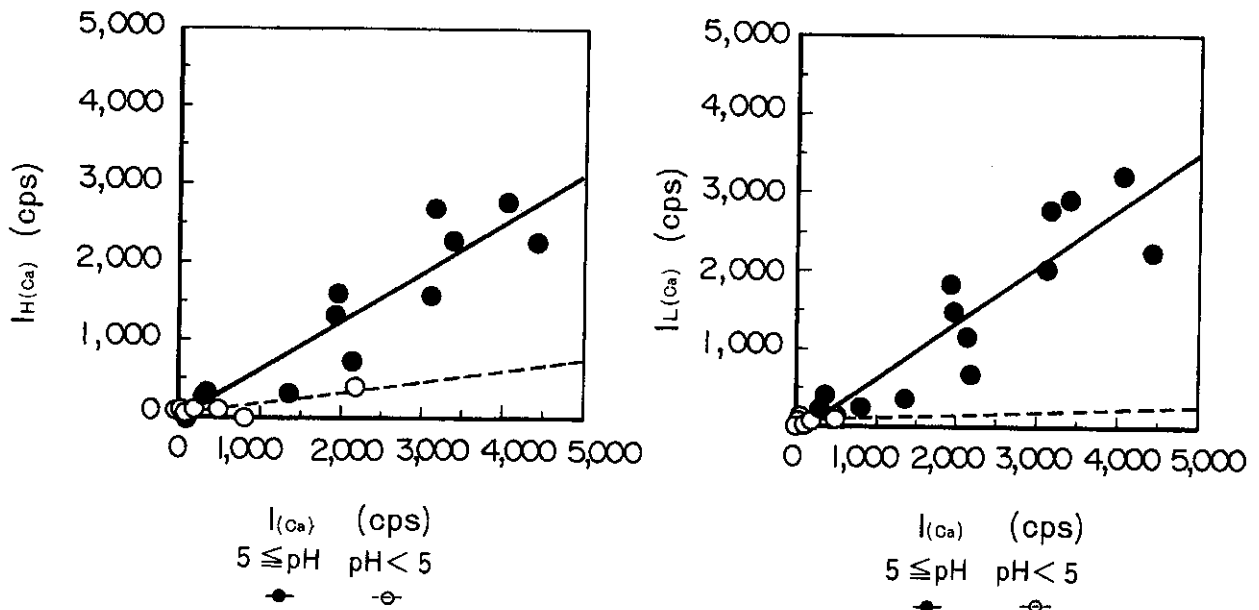


図-8 処理に伴う方解石のX線回折強度の変化

る。

加熱後にスメクタイトのピークが不明瞭となる試料の一例として、試料A-08の処理前後のX線回折図形を図-11に示す。スメクタイトのピーク強度は放置試料でやや減少しており、加熱試料のピークは 9° 付近にまでおよぶきわめてブロードなものとなり、ほとんどピークとは認めがたくなる。しかし、加熱試料を48時間水

浸すると再び 7° 付近に明瞭なピークが現われるが、未処理試料に比べ強度は明らかに減少している。硫酸カルシウムについては、放置試料では2水塩である石膏が生成されているのに対して、加熱試料では0.5水塩のバサナイトが生成されている。これは、加熱によって石膏が結晶水の一部を失ったためであると考えられ、48時間水浸により復水して石膏となる。

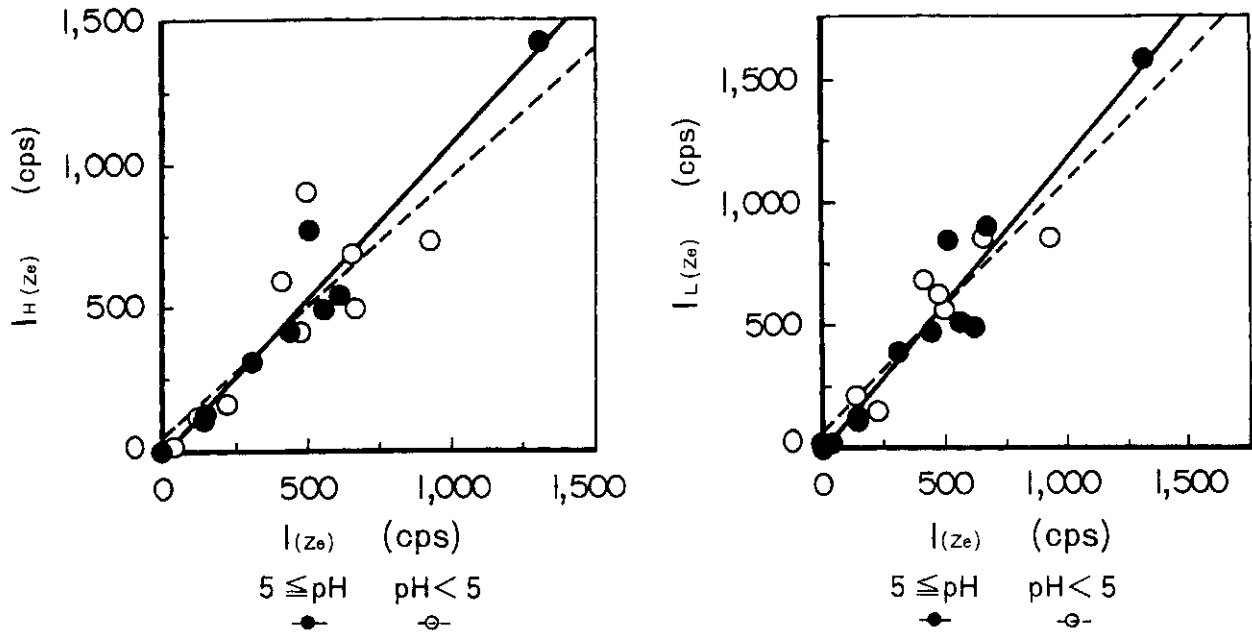


図-9 処理に伴う沸石のX線回折強度の変化

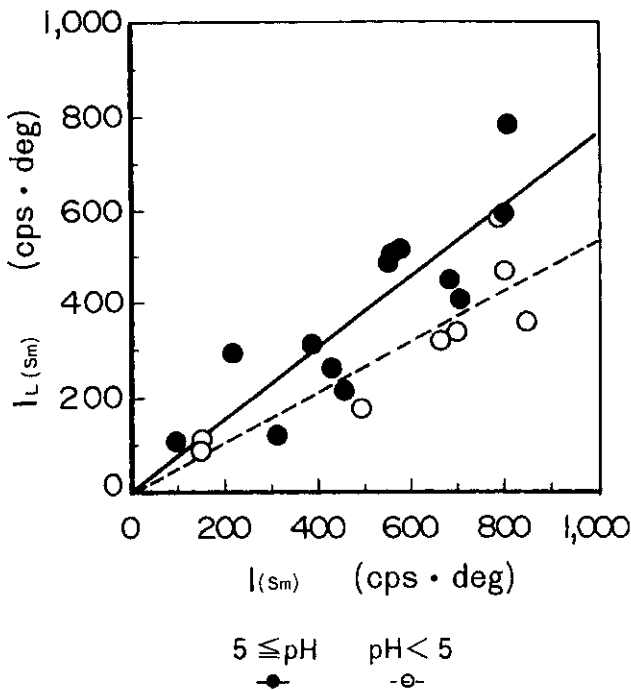


図-10 処理に伴うスメクタイトのX線回折強度の変化

加熱時にスメクタイトのピークがほぼ明瞭に 9° 付近に移行する試料の一例として、試料B-27の処理前後のX線回折図形を図-12に示す。この試料では、加熱時にスメクタイトのピークが明瞭に 9° 付近に移行しているが、48時間水浸後には 6° 付近に再び移行する。ただし、こ

のピークはブロードなものであり強度も弱い。

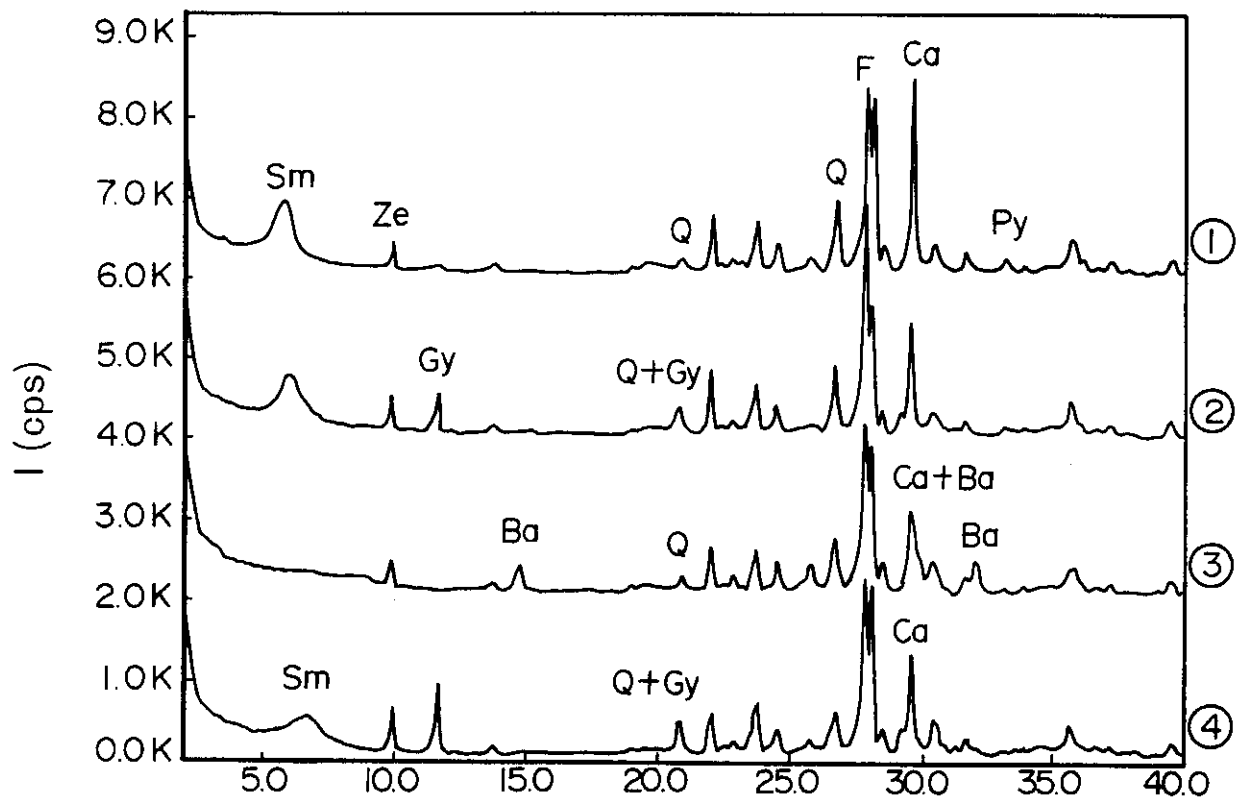
硫酸塩では、硫酸カルシウムのピークが圧倒的に強度が大きく、加熱試料では21試料中17試料、放置試料では21試料中18試料で検出されている。図-13に、 H_2O_2 放置処理前後の石膏のピーク強度の変化を示す。この図から、ほとんどの試料で処理後のピーク強度が、処理前に比べてかなり増大しているのがわかる。

その他の硫酸塩としては、硫酸ナトリウムの無水塩であるセナルダイトの低いピークが多く、の試料でみられる。また、ナトロジャロサイトの明瞭なピークが加熱・放置試料中の各2試料から検出された。これらの2試料からは、未処理時にも不明瞭ながらナトロジャロサイトのピークが認められている。なお、これら2試料は加熱、放置後ともに、21試料中最もpHが低下(pH 2前後)する試料である。

2. 3. 3 考察

黄鉄鉱の酸化・消失に伴い方解石の量も減少し、かつ塩としては硫酸カルシウムが多量に生成されている。このことから、岩石の化学的風化により黄鉄鉱が酸化され硫酸が発生した場合、その中和反応に方解石が大きく関与しているのはほぼ確実である。

スメクタイトおよび沸石は、一般に陽イオン



①自然状態 ②H₂O₂ 7日間放置
 ③H₂O₂加熱 ④H₂O₂加熱後48時間水浸

Sm:スメクタイト Ze:沸石 Gy:石膏 Ba:バサナイト
 Q:石英 F:長石 Ca:方解石 Py:黄鉄鉱

図-11 A-08のX線回折図形

交換容量が大きいことが知られており、硫酸の濃度の上昇に伴いHイオンを吸着し、他の陽イオンを放出することによって中和に関与することが考えられる。

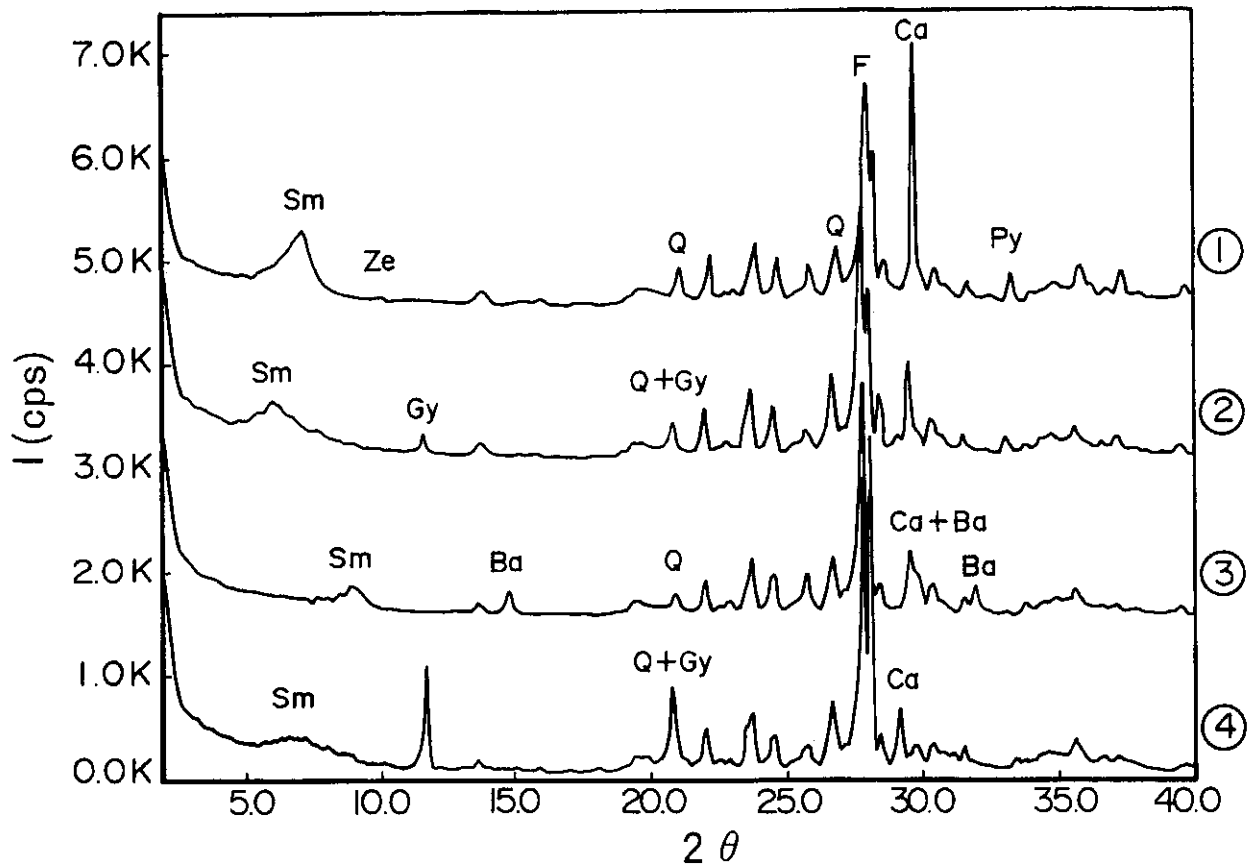
沸石については、反応前後でピーク強度がほとんど変化しないことから、恐らく上記のイオン交換を行っているのみであり、鉱物自体の構造にほとんど変化は起こっていないものと考えられる。

スメクタイトについては、加熱時に多くの試料でピークが9°付近にまで及ぶブロードなものとなる、または9°付近に移行する、などの現象がみられた。これについては、加熱による脱水などの可能性が考えられるが、この現象は放置時にもpH2.5以下となる3試料で認められているほか、自然状態の試料でもいくつか認められていることから、これ以外の要因が関与している可能性も高い。

また、スメクタイトには反応前後で明らかにピーク強度の変化がみられることから、イオン交換によって中和反応に関与しているのみではなく、硫酸の影響によって結晶度の低下または分解など、鉱物自体の構造にも変化が生じている可能性がある。

2. 4 化学的風化に伴う鉱物の変化 (その2. 溶出試験)

化学的風化による岩石の劣化について検討するため、黄鉄鉱を多量に含む8試料を用いて溶出試験を行った。溶解度の小さい石膏が飽和しないよう固液比は未処理試料で1:50、H₂O₂加熱試料で1:100と十分大きくした。表-3に、溶出分量を試料重量(10g)に対する重量比で示す。表中には、H₂O₂加熱処理後のpHの高いものから順に示した。A-11, 15, 10, 09の4つはpHがまったく低下しない試料であり、A-07はPHがやや低下する試料である。A



- ① 自然状態
- ② H₂O₂ 7日間放置
- ③ H₂O₂加熱
- ④ H₂O₂加熱後48時間水浸

Sm:スメクタイト Ze:沸石 Gy:石膏 Ba:バサナイト
 Q:石英 F:長石 Ca:方解石 Py:黄鉄鉱

図-12 B-27のX線回折図形

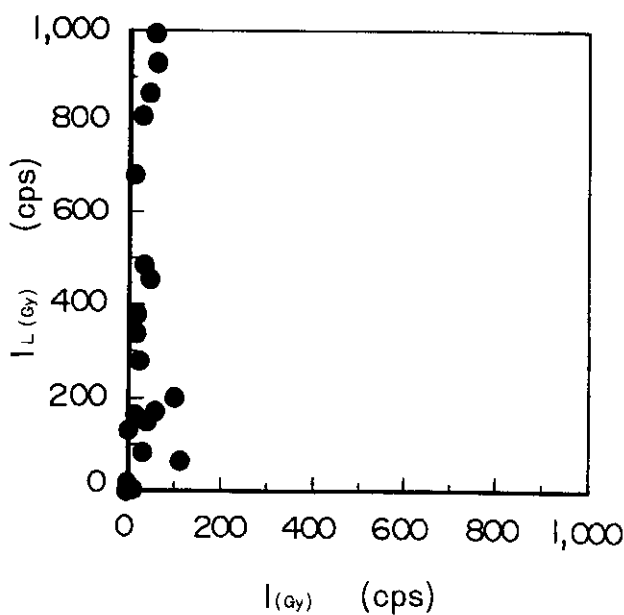


図-13 処理に伴う石膏のX線回折強度の変化

-05, B-05, A-16の3試料については、反応時(蒸留水で希釈する前)にはpH 2以下のきわめて強酸性の環境となっていたことが予想される。未処理試料と加熱試料の分析結果の比較から、いずれの試料においても黄鉄鉱の酸化に伴ってかなり多くの物質の溶出が起こることがわかる。また、表-4に示す当量計算の結果から、陽イオンの大部分は硫酸塩として存在していると仮定できる。加熱試料にみられる溶出の特徴について、以下に述べる。

2. 4. 1 硫酸, Ca, Na, Kイオン

硫酸イオンは、pHがまったく低下しない試料に比べ、pHが酸性となる試料の方が多量に検出されている。これは、2. 3. 1で述べたとおり、pHが酸性となる試料では、中性を保つものより黄鉄鉱の分解が進んでおり、多くの

表-3 溶出成分量

	未処理試料 (%)										H ₂ O ₂ 加熱試料 (%)									
	固液比	pH	S	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	固液比	pH	S	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al
A-11	1:50	8.1	0.120	0.181	0.019	0.016	0.009	-	0.001	-	1:100	8.2	1.088	1.307	0.042	0.019	0.016	-	0.001	-
A-15	1:50	8.1	0.194	0.248	0.036	0.024	0.008	-	0.001	-	1:100	8.2	1.186	1.626	0.063	0.029	0.013	-	-	-
A-10	1:50	7.9	0.233	0.293	0.029	0.030	0.005	-	0.003	-	1:100	8.1	1.236	1.414	0.046	0.076	0.015	-	0.001	-
A-09	1:50	8.2	0.147	0.161	0.025	0.047	0.006	-	0.001	-	1:100	8.0	1.245	1.431	0.069	0.062	0.013	-	0.002	-
A-07	1:50	8.1	0.196	0.224	0.037	0.041	0.003	-	0.001	-	1:100	4.8	2.445	2.645	0.134	0.085	0.018	-	0.065	-
A-05	1:50	7.9	0.212	0.235	0.034	0.071	0.004	-	0.002	-	1:100	3.3	2.029	1.598	0.191	0.140	0.021	0.006	0.056	0.073
A-25	1:50	5.8	0.621	0.424	0.135	0.098	0.001	-	0.039	-	1:100	2.9	2.532	0.957	0.363	0.024	-	0.399	0.136	0.321
A-16	1:50	4.2	0.477	0.311	0.096	0.075	0.011	0.026	0.004	0.004	1:100	2.7	1.942	0.629	0.334	0.074	0.001	0.205	0.019	0.167

表-4 溶出成分当量

	未処理試料 (meq/100g)										H ₂ O ₂ 加熱試料 (meq/100g)									
	pH	S	Σ+	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al	pH	S	Σ+	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Al
A-11	8.1	7.49	11.56	9.03	1.56	0.70	0.23	-	0.04	-	8.2	67.87	69.96	65.22	3.46	0.83	0.41	-	0.04	-
A-15	8.1	12.10	16.62	12.38	2.96	1.04	0.20	-	0.04	-	8.2	73.99	87.91	81.14	5.18	1.26	0.33	-	-	-
A-10	7.9	14.54	18.55	14.62	2.39	1.30	0.13	-	0.11	-	8.1	77.11	78.11	70.56	3.79	3.31	0.41	-	0.04	-
A-09	8.2	9.17	12.32	8.03	2.06	2.04	0.15	-	0.04	-	8.0	77.67	80.19	71.41	5.68	2.70	0.33	-	0.07	-
A-07	8.1	12.23	16.12	11.18	3.04	1.78	0.08	-	0.04	-	4.8	152.53	149.55	131.99	11.03	3.70	0.46	-	2.37	-
A-05	7.9	13.23	17.79	11.73	2.80	3.09	0.10	-	0.07	-	3.3	126.58	112.57	79.74	15.72	6.09	0.54	0.32	2.04	8.12
A-25	5.8	38.74	37.98	21.16	11.11	4.26	0.03	-	1.42	-	2.9	157.95	140.69	47.75	29.87	1.00	-	21.43	4.95	35.69
A-16	4.2	29.76	28.48	15.52	7.90	3.26	0.28	0.93	0.15	0.44	2.7	121.15	92.39	31.39	27.48	3.22	0.03	11.01	0.69	18.57

硫酸が発生したためと考えられる。

Caイオンは、いずれの試料でも陽イオン中最も多量に検出されている。これは、X線回折分析によって硫酸カルシウムが多くの試料で多量に検出されたことと調和的である。Caイオンは、スメクタイトおよび沸石の交換性イオンとしては最もポピュラーなものである。しかし、2. 2および2. 3の結果から判断すると、この岩石の場合硫酸との反応による方解石の分解によって溶出するものが多いと考えられる。未処理試料のX線回折分析から得られた方解石のピーク強度は、A-11, 15, 10, 09の4試料では3000cps以上であり、A-07, 05の2試料では500~1000cps程度であり、B-25, A-16の2試料ではほぼ100cps以下であった。しかし、発生しているCaイオンの量は必ずしもこの順にはなっていない。つまり、A-11~09の4試料では方解石は多量に含むものの、上述のように発生する硫酸の量が少ないため、分解する方解石の量がそれに制約されたのであろう。これに対して、A-07, 05の2試料では多量の硫酸が発生したため、比較的少量の方解石がほぼ完全に分解されたものと考えられる。B-25, A-16の2試料については、硫酸は多量に発生したが、方解石の量が少なかったためCaイオンの溶出も比較的少量であったと考えられる。なお、Caイオンが最も多量に検出されたA-07について、Caイオンがすべて石膏として存在すると仮定して、その量を試算すると約1.1gとなり、これは全体の重量の10%以上に相当する。

前述のように、ほとんどの場合黄鉄鉱の酸化によって溶出成分量が増加しているが、Na, Kの2つのアルカリイオンでは、強酸性となる2試料で明らかな減少が認められる。これは、当初硫酸ナトリウム、硫酸カリウムとして存在したものが、強酸性の条件下でのFeの溶出に伴ってナトロジャロサイト、ジャロサイトなどに変化したことによるものと想像される。なお、B-25ではナトロジャロサイトのX線回折ピークを確認している。

2. 4. 2 Mg, Fe, Mn, Alイオン

Mg, Fe, Mn, Alイオンに関しては、pH

が低下しない4試料ではわずかししか溶出していないのに対して、pHが酸性となる4試料では、これらの陽イオンは比較的少量に溶出している。特にFe, Alの2つのイオンに関しては、pHが強酸性となる試料でのみ溶出しており、方解石をほとんど含まないB-25, A-16の2試料ではかなり多量に溶出している。

Alイオンは交換性イオンとして多量に存在することはまれであり、2. 3で述べた反応後のスメクタイトのX線回折強度の低下も考え合わせると、Alイオンの多量の溶出はスメクタイトの分解によるものである可能性が高い(Alはスメクタイトの主要構成物質である)。

FeイオンについてもAlと同様、交換性イオンとして多量に存在するケースは少なく、スメクタイトの分解に起因するものである可能性がある。ただし、Feは黄鉄鉱の酸化反応による生成物質として多量に存在するはずである。強酸性とならない試料ではFeイオンの溶出はみられないことから、その条件下では黄鉄鉱の酸化反応によって生じる鉄化合物は不溶性である(おそらく酸化第二鉄であろう)。しかし、硫酸が過剰となる強酸性の条件下では、黄鉄鉱の溶解によって硫酸鉄などの易溶性の物質を生じる可能性も否定できない。

Mgイオンについては、スメクタイトの骨格を構成するイオン以外に、交換性イオンとしても比較的少量に存在するケースもあるが、一般的には、B-25, A-16でみられるような大きな容量は考えにくい。すなわち、Mgイオンもその一部は、スメクタイトの分解に起因していると考えるのが妥当であろう。

2. 4. 3 考察

溶出試験を実施した結果、硫酸の発生に伴って、2. 3. 3で述べた方解石の分解、スメクタイトおよび沸石のイオン交換、スメクタイトの分解の3つの反応がほぼ確実に起こっていることが確認された。

溶出成分の分析から、多くの試料では方解石の分解が物質の溶出に最も大きく関与していると考えられる。ただし、強酸性を示す試料では、Al, Feイオンの比較的少量の溶出が認められ、スメクタイトが分解している可能性がある。こ

のことから、硫酸による方解石の分解がかなり急速な反応であり、pHがあまり低下しない試料では方解石によって硫酸が速やかに中和されるのに対して、スメクタイトの分解は、硫酸がかなり過剰となった環境で進行する比較的緩慢な反応であることが想像される。

イオン交換については、イオン交換性鉱物が新鮮な水を多量に加えると吸着した水素イオンを再び水中に放出する可能性があるため、溶出成分としてはあまり大きな量とはなっていないと考えられる。

2. 5 化学的風化に伴う岩石材料の変化

岩石を土木材料として使用する場合、風化による岩石材料の品質の変化（耐久性）を検討しなければならない。今回、試料として用いた岩石の場合、スメクタイトをかなり多量に含有していることから、一般的には乾燥収縮、湿潤膨張の繰返しによる物理的風化も問題となるが、ここでは黄鉄鉱の酸化に伴う化学的風化の影響のみを論じる。また、試料は自然状態においてもすでに比較的多量の水溶性物質（主に硫酸塩）を含んでいることから、これらの溶解量を黄鉄鉱の酸化に伴う岩石の溶解量とは別に検討した。

表-3、4の未処理試料の分析結果をもとに、水に対する試料中からの溶解量（試料の全体重量に対する重量比）を試算した結果を、表-5に示す。計算は簡単のため、以下の条件で行った。

- ① Ca以外の陽イオンはすべて硫酸塩として存在するものとする。
- ② Caについては、硫酸イオンに対して陽イオンが過剰となる場合には、カルシウムイオンのみの重量を計算し、その他は硫酸塩として存在するものとする。
- ③ 硫酸イオンについては、陽イオンに対して過剰となる場合には、硫酸として存在するものとする。
- ④ Ca, Naの硫酸塩については、X線回折分析結果に基づき、それぞれ2水塩（石膏）および無水塩として存在し、その他の硫酸塩は自然状態で最も安定な複水塩または無水塩として存在するものとする。

石膏に関しては、水に対する溶解度が約0.2 g/100 gと、他の硫酸塩に比べるとかなり低いいため、不溶性物質と考えられる場合もある。しかし、土木材料として用いる場合、かなり大量の水が供給される場合も多く、かつ長時間にわたっての安定性を検討する必要があることから、ここでは水に対して溶解し流出する物質のひとつとして扱う。

表-5から、pHがほぼ中性である試料からの溶解量はほぼ1%前後と比較的小さいのに対して、pHが酸性を示す試料では、多量の水が供給されれば3%程度の物質が流出することがわかる。

表-3、4をもとに、黄鉄鉱の酸化に伴う物質の溶解量（試料の全体重量に対する重量比）

表-5 未処理試料からの溶解量

	H ₂ SO ₄ (%)	Ca ²⁺ (%)	CaSO ₄ •2H ₂ O (%)	MgSO ₄ •7H ₂ O (%)	Na ₂ SO ₄ (%)	K ₂ SO ₄ (%)	FeSO ₄ •7H ₂ O (%)	MnSO ₄ •7H ₂ O (%)	Al ₂ (SO ₄) ₃ •18H ₂ O (%)	計 (%)
A-11	—	0.082	0.427	0.193	0.049	0.020	—	0.005	—	0.776
A-15	—	0.091	0.676	0.365	0.074	0.018	—	0.005	—	1.229
A-10	—	0.080	0.913	0.294	0.093	0.011	—	0.015	—	1.406
A-09	—	0.063	0.420	0.254	0.145	0.013	—	0.005	—	0.900
A-07	—	0.078	0.627	0.375	0.127	0.007	—	0.005	—	1.219
A-05	—	0.091	0.617	0.345	0.219	0.009	—	0.010	—	1.291
A-25	0.037	—	1.822	1.369	0.303	0.002	—	0.197	—	3.730
A-16	0.063	—	1.336	0.974	0.232	0.025	0.129	0.020	0.049	2.828

を試算した結果を、表-6を示す。表中には、表-5の計算結果との合計（総溶解量）も合わせて示した。なお、計算は簡単のため以下の条件で行った。

- ① イオウはすべて黄鉄鉱の酸化によって生じたものとする。
- ② Caイオンは、すべて方解石の分解によって生じたものとする。
- ③ Ca以外の陽イオンは、すべてイオンの

みの重量として計算する。

表-6から、黄鉄鉱の酸化に伴い4~10%（平均6%）の大量の物質が溶解することがわかる。ただし、計算条件として用いた③の条件は、Mg, Fe, Alなどのイオンを多量に溶出する試料に対しては、溶解量をかなり過小評価する仮定となっていると思われる。すなわち、Mg, Fe, Alなどのイオンは2.4で述べたように、スメクタイトの分解によって溶出した

表-6 黄鉄鉱の酸化に伴う溶解量および総溶解量

	FeS ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	Mg ²⁺ (%)	Na ⁺ (%)	K ⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	Mn ²⁺ (%)	Al ³⁺ (%)	黄鉄鉱の酸化に伴う溶解量 (%)	未処理試料からの溶解量 (%)	総溶解量 (%)
A-11	1.811	2.812	0.023	0.003	0.007	—	—	—	4.656	0.776	5.432
A-15	1.856	3.441	0.027	0.005	0.005	—	-0.001	—	5.333	1.229	6.562
A-10	1.877	2.799	0.017	0.046	0.010	—	-0.002	—	4.747	1.406	6.153
A-09	2.054	3.171	0.044	0.015	0.007	—	0.001	—	5.292	0.900	6.192
A-07	4.208	6.045	0.097	0.044	0.015	—	0.064	—	10.473	1.219	11.692
A-05	3.400	3.403	0.157	0.069	0.017	0.006	0.054	0.073	7.179	1.291	8.470
A-25	3.575	1.331	0.228	-0.074	-0.001	0.399	0.097	0.321	5.876	3.732	9.608
A-16	2.741	0.794	0.238	-0.001	-0.010	0.179	0.015	0.163	4.119	2.828	6.947
平均									5.959	1.673	7.632

可能性があり、その場合にはイオンのみの重量ではなく、珪酸を含めたスメクタイトの重量として計算するのが本来適当であり、その場合には溶解量はさらに大きな値となる。

未処理試料からの溶解量と黄鉄鉱の酸化に伴う溶解量の2者は、若干性格を異にする値であるが、これらの合計を求めると、化学的風化が極限に近い状態まで進行した場合、岩石中の5~12%（平均7.6%）程度の物質の溶解が起こることがわかる。このことを岩石材料の性質の変化としてとらえた場合、比重が低下するとともに、強度もかなり低下することが予想される。方解石とスメクタイトはともに岩石中の比較的大きな粒子間を埋めて存在し、粒子同志の膠結に大きく関与している鉱物であると思われ、これらの分解および変質は強度の低下に大きく影響するものと考えられる。

まとめ

黄鉄鉱を含む岩石材料の化学的風化のメカニズムおよびその影響について検討するため、函渕層群の粗粒砂岩の粉末を試料として、未処理試料および過酸化水素水を用いた風化促進処理試料について、X線回折分析、pH・イオウ量の測定および溶出試験を実施した。その結論は以下のとおりである。

(1) 現在の地山内の鉱物分布および化学性の違いは、続成作用によって規定された後、風化作用によって若干改変されたものである可能性が高い。

(2) 試料として用いた岩石の化学的風化は、以下の4つの反応の組合わせとして説明できることがほぼ明らかになった。

- ① 黄鉄鉱の酸化・分解に伴う硫酸の生成
- ② 硫酸による方解石の分解
- ③ 陽イオン交換

④ 硫酸によるスメクタイトの変質および分解

上記の4つの反応の内、①は酸性水を発生する反応である。これを中和する反応としては、方解石を比較的多く含む岩石では②が主体をなすと考えられるが、方解石をほとんど含まず強酸性となる試料では④の反応もかなり進行すると思われる。③も中和に関与していることはほぼ確実であるが、いったん吸着した水素イオンを再び水中に放出することも考えられ、中和に対する寄与の程度については不明である。なお、上記の4つの反応のほか、黄鉄鉱と硫酸の反応も考えられるが、これについては不明であり、今後検討する必要がある。

(3) 試料として用いた岩石については、化学的風化がかなり進行した場合、岩石中の5～12% (平均7.6%) 程度の物質の溶解が起こる可能性がある。これは、この岩石を土木材料として用いた場合、風化に伴い進行する化学反応によって、その物性値が大きく低下することを意味する。ゆえに、酸性硫酸塩土壌と同様の性状を呈する岩石を土木材料として用いる場合、風化に伴う化学性の変化のみならず、物理性および力学性の変化をも検討することが重要であるといえる。

今回は、化学的風化を急速に進行させるため、

粉末試料を用いて過酸化水素水により反応を促進させた。これに比べて、岩塊に対する空気と水の反応である自然状態での化学的風化は、かなり緩慢に進行するものと考えられる。風化の速度に関する検討は、今後の大きな課題である。

参考文献

- 1) 石渡輝夫, 沖田良隆, 斎藤万之助, 石田哲也, 穴戸信貞; 北海道で見いだされた酸性硫酸塩土壌および熱水変質安山岩風化物の分布と性状, 土木試験所月報 No.398, 1986.
- 2) 石渡輝夫, 沖田良隆, 斎藤万之助; 北海道における各種酸性硫酸塩土壌の区分, 分布および性状, 開発土木研究所月報 No.467, 1992.
- 3) 千木良雅弘, 曾根賢治; 砂岩の風化のメカニズム(その1) -ゼネライトにより膠結された粗粒砂岩の風化-, 電力中央研究所報告 U88039, 1988.
- 4) 千木良雅弘; 砂岩の風化のメカニズム(その2) -細粒砂岩の風化-, 電力中央研究所報告 U88040, 1988.
- 5) 千木良雅弘; 泥岩の化学的風化のメカニズム-溶解および酸化実験-, 電力中央研究所報告 U88041, 1988.
- 6) 須藤俊男; 粘土鉱物学, 岩波書店, 1974.
- 7) 日本粘土学会(編); 粘土ハンドブック, 技報堂, 1967.