〈調査報告〉

堆積性泥岩からの強酸性水の生成に関する実験的検討

下 垣 久* 大 山 隆 弘** 中川 加明一郎**

Experiments on the Generation of Strong Acid Water from Sedimentary Mudstone

Hisashi SHIMOGAKI*, Takahiro OHYAMA**
and Kameichiro NAKAGAWA**

* Environmental Science Department, Central Research Institute of Electric Power Industry, 1646, Abiko, Chiba 270-11 Japan

** Geology Department, Central Research Institute of Electric Power Industry, ditto

Abstract

Strong acid water generation from mudstone exposed to the atmosphere through excavation and dredging was observed in sedimentary layers corresponding to the period from the Neogene to the Pleistocene. This phenomenon has been recently related to environmental problems associated with large-scale construction.

This paper describes the phenomenon on the acid leachate from mudstone using a batch test and an experimental landfill test. Generation of acid water is estimated as the leaching of sulfate from pyrite contained in mudstone due to oxidation reactions in the presence of oxygen and water. But, it is shown that leaching of sulfate is depressed under coexistence with chlorine. In this test, pH decreased to 2.8 and SO_4^{2-} concentration increased to $2,300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Oxidation reactions and acid-water migration in the field were examined using an experimental landfill 2.5m in height composed of mudstone dredged from the sea bed and cap soil. From observations of oxygen concentration in pore, we determined that the zone affected by oxidation is limited to about 0.5 to 0.6m penetration under the cap soil with 0.5m of depth due to consumption and diffusion of oxygen in pores.

Key words: mudstone, pyrite, acid water, oxidation, sulfate

1. はじめに

福島県浜通り地域において、港湾整備で浚渫した海底堆積泥岩を造成地材料として利用するため仮置きしたところ、強い酸性水の生成が判明した。これまでも、わが国の新第三紀から第四紀更新世に堆積した泥岩や砂岩などの軟岩分布地域において、造成工事や浚渫工事などに伴って強い酸性水が生じ、植生や構造物に影響をおよぼした事例が報告されている¹⁻⁹⁾。この酸性水生成の原因は、これまで還元雰囲気にあった堆積性軟岩中のパイライト（黄鉄鉱）が酸化し、その際に高い濃度の硫酸イオンが間隙水中に生成するためと指摘されている^{10,11)}。これらの地域で今後大規模な掘削や浚渫が行われた場合、これまでの小規模な開発と異なり、強酸性水による周辺環境への影響が懸念され、中和対策や施工方法などが大きな問題となってくると思われる。そこで本論文では、上述の地域で採取した泥岩を対象に、まず酸性水の生成

を強制的な酸化実験によって確認し、つぎにこの泥岩で盛土した実規模の試験ヤードにおいて酸性水生成の実現象を調査した。さらに、この試験結果をもとに間隙中の酸素拡散モデルによる再現計算を行い、酸化を受ける範囲について考察した。

2. 酸性水の生成実験

2.1 実験概要

2.1.1 泥岩の化学組成

堆積性軟岩が分布している福島県浜通り地域で採取した泥岩と砂岩の化学組成の一例を **Table 1** に示す。この表に示す試料は、海岸付近の露頭面で互層をなす泥岩と砂岩、および近傍の海底堆積泥岩である。この分析結果によれば、地上部の泥岩に含まれる全イオウ量は1.2~1.3%であり、イオウがすべてパイライトとして存在するとした場合のパイライト含有量は2.4%となる。この含有量は、酸化によって影響を生じた既往事例の含有

* (財)電力中央研究所環境科学部 〒270-11 千葉県我孫子市我孫子1,646

** (財)電力中央研究所地質部 同上

Table 1 Chemical composition of mudstone and sandstone

unit: %

	Mudstones sampled from outcrop				Sandstones sampled from outcrop			Mudstone dredged from sea bed
SiO ₂	43.07	43.29	43.16	46.13	72.31	74.41	72.45	43.27
TiO ₂	0.36	0.36	0.38	0.34	0.14	0.19	0.24	0.27
Al ₂ O ₃	9.31	9.39	10.58	9.72	9.66	10.92	12.76	8.12
Fe ₂ O ₃	2.10	2.23	2.45	2.27	1.18	0.88	1.83	1.54
FeO	0.43	0.41	0.72	0.67	0.42	0.32	0.51	0.66
MnO	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.03	0.05	0.04
MgO	0.65	0.65	0.96	0.84	0.68	0.52	0.53	0.81
CaO	1.28	1.30	1.50	1.61	2.49	2.54	3.03	1.43
Na ₂ O	0.78	0.43	0.44	0.43	0.57	0.76	0.95	0.84
K ₂ O	1.13	1.12	1.20	1.18	0.89	1.14	1.00	1.09
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02
H ₂ O ⁺	4.98	5.06	5.78	5.07	1.69	0.75	0.81	5.82
H ₂ O ⁻	33.88	33.70	31.08	29.99	9.91	7.36	5.25	34.48
S(t)	1.30	1.30	1.20	1.20	0.00	0.00	0.00	0.90
S(SO ₃)	0.07	0.05	0.03	0.06	0	0	0	0.02
SO ₄	0.08	0.14	0.17	0.13	0.00	0.00	0.00	0.06
C(t)	0.60	0.61	0.36	0.38	0.00	0.00	0.00	0.59
C(CO ₂)	0.02	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.03
CO ₂	0.05	0.02	0.06	0.04	0.01	0.02	0.02	0.12
C(n)	0.34	0.37	0.59	0.6	0	0	0	0.56

S(t):total S S(SO₃):S as SO₃
 C(t):total C C(CO₂):C as CO₂ C(n):non carbonate C

量と同程度である¹⁰⁾。一方、浚渫泥岩の全イオウ量も地上部の泥岩とほぼ等しい0.9%であり、また全体の化学組成も類似している。なお、砂岩については、イオウ含有量が少なく、酸性水を生成する原因物質にならないと考えられる。

2.1.2 実験方法

上記の組成分析から、泥岩中のパイライト含有量に場所の差は少ないと判断された。このため本実験では、村上¹⁾が指摘している塩素イオンの共存による硫酸イオン生成への影響をみることにした。すなわち、塩分の付着している浚渫泥岩と付近のトンネル掘削工事現場で採取した泥岩について酸化実験を行った。

酸化反応を促進させるため泥岩試料を過酸化水素水 H₂O₂ で前処理した後、固液比 1 : 9 で蒸留水中に水浸させ、実験期間中連続送気しながらスターラで攪拌した。経過時間ごとに採取した水試料について pH を測定するとともに、イオンクロマトグラフにより硫酸イオン SO₄²⁻ と塩素イオン Cl⁻ の濃度を分析して経時変化を追跡した。

2.2 実験結果と生成原因の考察

硫酸イオン、塩素イオンおよび pH の変化を Fig. 1 ~ Fig. 3 に示す。Fig. 1 から明らかなように、両泥岩とも硫酸イオン濃度は時間の経過とともに増加しているが、トンネル掘削泥岩の方が高く、最大 2,313 mg・ℓ⁻¹ に達した。一方、塩素イオンは瞬間的に泥岩から脱離し、Fig. 2 に示されているように、両泥岩とも濃度は時間的にほぼ一定である。この場合は、浚渫泥岩の方が高く、最大濃度は 1,057 mg・ℓ⁻¹ であった。この結果は、両泥岩の間にパイライト含有量および化学組成に顕著な差がないことを考えると、塩素イオン濃度が高いと硫酸イオンの生成を抑制することを示唆している。この現象は、村上¹⁾も実験的に指摘しており、今回の場合にも同様の反応が生じていると考えられる。つぎに、pH は硫酸イオン濃度の増

Fig. 1 Change of SO₄²⁻ in oxidation experiment Fig. 2 Change of Cl⁻ in oxidation experiment

Fig. 3 Change of pH in oxidation experiment

加に伴って低下し、Fig. 3 に示すようにトンネル掘削土については2.8まで低下した。両泥岩に関する pH と硫酸イオン濃度との関係をプロットすると、Fig. 4 のように両者には高い相関がみられ、酸性水の生成原因が硫酸イオンの溶解によるものであることがわかる。酸性水の生成原因がパイライト (FeS₂) の酸化によるとすれば、完全酸化反応は次式であらわれ、この実験結果のように硫酸イオンが生成する。

この酸化反応には鉄酸化細菌とイオウ酸化細菌の関与も指摘されている⁵⁾。しかし、この微生物の存在が、反応速度などにおよぼす影響の程度については、現在のところ十分な知見が得られていない。

式(1)と(2)からわかるように、パイライトを多く含む地質年代の新しい堆積性軟岩が、還元状態から酸素と十分接触できる条件下におかれれば、硫酸イオン濃度の高い酸性水を生じる可能性がある。

3. 盛土による実規模試験

3.1 試験概要

3.1.1 試験ヤードの概要

酸性水の生成とその地中移行を実規模で検討するため、浚渫泥岩で盛土した試験ヤードを設けた。浚渫泥岩の層厚は2.0mであり、その上を一般的な施工と同様に層厚0.5mの砂質土で覆った。この試験ヤード造成時に、以下に述べる間隙中酸素濃度を測定するための溶存酸素濃度計を4深度に埋設した。また、実験終了時にこれらの深度で採土し、間隙水の pH、硫酸イオン濃度および塩素イオン濃度を測定することにより、酸性水の生成範囲と両イオンの移行に関するデータを得た。

3.1.2 間隙中酸素濃度の測定

土壌間隙中の酸素濃度を測定する方法は、現在のところ確立されていない。そこで、本調査では、通常の溶存酸素濃度計 (DO メータ) を用いて、間接的に盛土間隙中の酸素濃度を推定する方法を考案した。その測定装置の概要を Fig. 5 に示す。間隙空气中酸素濃度と間隙水中溶存酸素濃度は、そのときの温度条件に対応した平衡状態になると考えられる。そこで、脱気水を満たした容器を盛土層中に埋設し、その容器内に DO メータを挿入してその平衡状態における溶存酸素を計測することにより、間接的に間隙中酸素濃度を推定した。なお、容器の蓋部

Fig. 4 Relationship between SO_4^{2-} concentration and pH

分は、水を通さないが酸素の透過は可能なフィルタ (ワットマンの液相分離用紙 1 PS) で覆った。本装置の応答性について予備試験を行った結果を Fig. 6 に示す。この結果によれば、2 時間程度で室温 21°C の飽和値に近づいており、緩やかな現象には十分適用できると考えられる。

本装置を Fig. 7 の概略図に示すように覆土中に 1 カ所、浚渫泥岩層中に 3 カ所埋設した。地表面から装置のフィルタ面までの深度は、それぞれ 0.25m, 0.6m, 1.1m および 2.2m である。溶存酸素濃度と温度の測定は、地上でスターラを操作し、15 分間の攪拌後に行った。

3.1.3 間隙水中イオン濃度の分析

酸性水すなわち硫酸イオンは、酸素の十分存在する試験盛土の浚渫泥岩層上部で生成し、浸透水によって間隙中を降下移行すると考えられる。そこで、本実験終了時に、できるだけ酸化を受けないように泥岩層の 5 深度で速やかに採土し、この試料を密閉して間隙水中イオン濃度の分析を行った。分析も密閉状態のバッチ法によって行い、溶液濃度を試料の含水量で補正して間隙水中のイオン濃度を求めた。

3.2 試験結果

3.2.1 間隙空气中の酸素濃度分布

1994 年 7 月 29 日に装置を設置し、8 月 26 日に回収するまでの約 1 カ月間の溶存酸素濃度の測定結果を Fig. 8

Fig. 5 Measuring device of oxygen concentration in mudstone pore

Fig. 6 Result of responsibility test of oxygen-concentration meter used in this survey

Fig. 7 Layout of oxygen measuring devices in experimental landfill

Fig. 8 Change of dissolved oxygen of mudstone pore water from July 29 to August 26, 1994 in experimental landfill

に示す。設置直後の約1週間は埋め立てによる初期影響がみられ、酸素濃度はすべての深度でいったん減少したが、その後地表に近い深度ほど酸素濃度は増加し、深度ごとの一定値に漸近する傾向を示した。なお、深度1.1mと2.2mでは、検出限界以下となった。また、8月22日の急激な濃度低下の原因は、Fig. 9に示す実験期間中の降雨量から推察されるように、8月20日～23日にかけての大雨による影響である。

以上の測定結果から、盛土層中では微生物活動や泥岩の酸化によって酸素が消費され、間隙中の酸素濃度は深度とともに減少する。今回の場合では、泥岩層上部の層厚約0.6m以内が酸化を受けた範囲と推定される。

3.2.2 間隙水中の硫酸イオンと塩素イオンの濃度分布

5深度での硫酸イオン濃度をTable 2に示す。また、

Fig. 9 Daily rainfall of August, 1994 at experimental landfill

Table 2 Distribution of SO_4^{2-} and Cl^- concentration obtained from simulated landfill experiment (samples of Aug. 26, 1994)

depth from ground surface (m)	0.5	0.7	0.9	1.1	2.2
SO_4^{2-} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	87.2	139	327	359	231
Cl^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10.0	64.3	102	233	505

この表には、浸漑泥岩から脱離した塩素イオン濃度も示した。この結果によれば、盛土時にはほぼ一様と考えられる塩素イオン濃度が、深部ほど高い傾向を示すのに対して、硫酸イオンの場合には、地表面から深度1.1mすなわち泥岩層上端から0.6mの深さに最大濃度を示した。両者は、ともに陰イオンであるため吸着性が少ないことを考慮すると、両イオン濃度の鉛直分布の違いは浸出範囲の違いに起因することを示唆している。すなわち、硫酸イオンは泥岩層の表層部で生成し浸透水によって深部に移行するが、塩素イオンは全層から脱離するためより深部に移行していると考えられる。なお、深度2.2mでの硫酸イオン濃度は、試験盛土の建設段階で、計測装置埋設までの2～3日間に浸漑泥岩の酸化が進行し、このため濃度が高くなっている可能性がある。

3.3 酸性水生成範囲に関する考察

本試験では、酸性水の生成に不可欠な酸素が浸漑泥岩層の上層部0.6m程度の範囲で消費され、それ以深では酸素が検出されない結果が得られた。そこで、地表面からの酸素濃度の減少過程を酸素拡散モデルによって再現し、泥岩層中での酸素消費速度などについて考察した。

一般に、多孔媒体中のガス拡散はフィックの法則に従うと仮定すると、次式が成り立つ。

$$F_g = -D_g \frac{dC_g}{dz} - s(z) \quad (3)$$

ここに、 F_g : ガスフラックス、 D_g : ガス拡散係数、 C_g : ガス濃度、 $s(z)$: 生成・消費項。つぎに、ガス拡散係数は、液相中での拡散が無視できるので、次式を仮定する。

$$D_g = D_{g0} \cdot (b \cdot \phi^m) \quad (4)$$

ここに、 D_{g0} : 大気中の標準拡散係数 ($1.77 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)、 ϕ : 気相率、 b , m : 媒体固有の定数 (湿潤土の場合: $b=0.9$, $m=2.3$)¹²⁾。

上式(3)を適用して盛土層内の酸素濃度分布を再現する場合に、消費項に必要な媒体の単位重量当り酸素消費速度については、つぎのように扱った。すなわち、覆土に

Fig. 10 Profile of oxygen concentration of pore in cap soil and mudstone layers

については既往の事例を参考に $2.5 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ とし¹²⁾、泥岩については酸素濃度の計算値が実測値に一致するよう逆推定により与えた。泥岩の酸素消費速度を $7.5 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ としたときの計算結果をFig. 10に示す。なお、溶存酸素濃度から間隙空气中酸素濃度への変換は、温度で定まる飽和溶存酸素濃度と実測溶存酸素濃度との比から補正して求めた。

この結果によれば、標準的な大気で約 $280 \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ の酸素は、覆土層で約 $150 \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ まで低下し、さらに泥岩層の上部0.6mでほぼ消費されていることがわかる。このことは、速やかに盛土し、0.5m程度の覆土施工を行った場合、酸化を受けて酸性水を生成する泥岩層の範囲は上部0.5m～0.6m程度に限定されると考えてよいことを示している。長期的にはこの範囲の酸化反応が終了し、より深部に移ると考えられる。しかし、酸性水生成の程度は、間隙中の酸素濃度が深部ほど少ないため、表層部以上にはならないと思われる。

4. ま と め

1) 地質年代の新しい堆積性泥岩が酸化雰囲気になる

と、その中に含まれるパイライトから溶脱したイオウ分が間隙水中で硫酸を形成し、pH3以下の強酸性水を生成する可能性があることを実験的に確認した。

2) 試験的に設けた実規模の泥岩盛土において間隙中酸素濃度と間隙水の硫酸イオン濃度を測定したところ、酸素は泥岩表層部で消費されるため、深部まで一様に酸化が進行しない結果が得られた。

3) したがって、生成した強酸性水の影響を議論するには、この限定された酸化層で生成した硫酸イオンの移行を検討すればよいと考えられる。

4) 本論文では、この酸性水の地中あるいは地下水中の移行過程について触れなかったが、酸性水生成の時間的な変化、また強酸性水と土壌との化学的な反応を含めて、今後さらに調査する必要がある。

(原稿受付 1996年6月10日)

(原稿受理 1997年3月6日)

参 考 文 献

- 1) 村上英行(1968)可酸化性イオウの酸化についての二三の問題, 日本土壤肥科学雑誌, 39, 116-120.
- 2) 佐々木信夫(1978)新第三系に由来する酸性硫酸塩土壌, ペドロジスト, 22, 2-11.
- 3) 松井佳久, 寄藤信明(1982)島根県中海干拓地の酸性硫酸塩細土壌の断面形態と理化学性, 日本土壤肥科学雑誌, 53, 183-189.
- 4) 高谷精二(1983)東石崩壊の発生した地域にみられる塩類集積現象について, 土と基礎, 31, 101-104.
- 5) 加村崇雄(1986)火成性パイライト酸化による酸性硫酸塩土壌の生成と鉄・イオウ細菌, 日本土壤肥科学雑誌, 57, 252-256.
- 6) 富増明, 水沢登(1987)破間川ダムのり面保護工, ダム技術, 5(3), 77-85.
- 7) 川崎弘(1988)筑後川下流域水田地帯の新設クリークの底質土, 九州農業試験場報告, 25, 77-93.
- 8) 中沢隆雄, 松田豪紀, 田口司(1990)土壌中の硫酸塩の高濃度化によるコンクリートの劣化について, セメント・コンクリート論文集, 44, 494-499.
- 9) 鶴巻道二, 津高正高(1972)シールド工事に伴う地盤の発熱と酸発生現象, 施工技術, 5, 81-93.
- 10) 千木良雅弘(1992)建設工事における風化・変質作用の取扱い方 4. 軟岩の風化作用, 土と基礎, 40(8), 71-79.
- 11) 志田原巧, 大山隆弘, 千木良雅弘(1994)砂質泥岩の化学的風化のメカニズム 自然斜面での長期的風化と切り取り斜面での短期的風化, 電力中央研究所研究報告, U94001.
- 12) Campbell, G. S. (1985) Soil Physics with BASIC, Elsevier Science Publishers B. V..