

パイライトを含む頁石の風化過程における 鉄, イオウ および トレース金属元素の挙動

Research on the Behaviors of Iron, Sulfur and Trace Metals During the Weathering Process of a Pyrite-Bearing Shale

村 上 定 瞭*・吉 野 隆*

A study on behaviors of iron, sulfur and trace metals, such as cadmium, zinc and lead in the weathering process of pyrite-bearing shale and surface soil was conducted by observing the changes of their contents in the rock and soil under the oxidation conditions. The contents of iron, sulfur and lead in the soil were found to decrease, however, that of zinc to increase and that of cadmium to remain unchanged.

These results suggest that sulfur is released from the rock as soluble sulfate ion due to the dissolution of pyrite, and that iron is partly released as soluble ion(II), but the rest remain in the soil as insoluble iron oxides. The adsorptivity order of the trace metals on/into the original and/or secondary minerals on weathering is zinc > cadmium > lead. The adsorptivity of trace metals seems to depend on the ionic radius of the metals, that is, the smaller radius, the more affinity of the metal to the minerals. However, behaviors of trace metals are too complicated to be explained only by the ionic radius.

摘 要

パイライトを含む頁石とこの岩石が酸化的環境下で風化してできた土壌中の鉄, イオウ, カドミウム, 亜鉛および鉛の含有量を調べ, これらの化学元素の風化過程における動きを検討した. 岩石と比較して, 土壌中における各元素の含有量は, 鉄, イオウおよび鉛が減少し, 特に鉛およびイオウの減少率が大きい. 一方, 亜鉛は増加しており, カドミウムはほぼ元の岩石中の含有量と同じであった.

イオウはパイライト溶出により硫酸根として離脱する. 鉄は, 一部鉄(II)イオンとして除かれるが, その大部分は不溶性の酸化鉄として土壌中に留まるものと思われる. 風化過程におけるこの岩石のトレース金属に対する吸着あるいは保持力は, 亜鉛>カドミウム>鉛である. トレース金属元素の結晶イオン半径が小さいほど, その吸着力が強いことが指摘される. しかし, 鉱物の風化過程においては多くの因子が作用し, イオン半径のみからこれらの金属元素の挙動を説明することはできない.

*山口大学工学部工業化学科 Sadaaki MURAKAMI and Takashi YOSHINO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Yamaguchi University

0388-9459/82/0200-0386 \$ 02.00/0 © 1982 Env. Cons. Eng. Assn.

1 はじめに

土壌におけるカドミウムや亜鉛などのトレース金属元素の挙動は、環境汚染の実態を解明する上において極めて重要で、近年特に注目されている¹⁾。一方、土壌は、地殻を構成する岩石が長年月にわたって、熱・風などの物理的作用や大気-水-岩石間の化学反応によって破壊されたり、また岩石を構成する種々の鉱物が2次変化して形成された大小さまざまな粒子に動植物の遺体の分解物が混入しているものである²⁾。したがって、岩石の風化過程におけるトレース金属元素の動きは、鉱山の流域におけるこれらの金属による土壌汚染機構の解明のみならず、天然土壌におけるこれらの金属元素の挙動を解明する上においても、重要な知見を与えるものと考えられる。各種の鉱物の風化過程におけるケイ素やアルミニウムなどの主要化学元素の挙動については、古くから平衡論的観点から多くの研究がなされ³⁻⁵⁾、さらに、ここ十数年来、速度論的研究が注目されている⁶⁻⁹⁾。しかし、カドミウムなどのトレース金属元素についての研究はほとんどなく、その風化過程における機構はよくわかっていない。

前回、骨材用砕石と水との反応機構を、主として水のpH変化より速度論的に調べた¹⁰⁾。今回、この岩石を採鉱している工場において、岩層の掘削や砕石の際生じた粉石が風化してできた工場内表層土を調査し、この岩石の風化過程における鉄、カドミウム、亜鉛、鉛およびイオウの各元素の挙動を検討したところ、興味ある知見が得られたので報告する。なお、採鉱されている岩層は、沿岸地域の海底で堆積・鉱物変化してできたもので、その大部分が頁岩よりなり、ごく一部が砂岩で構成されている¹¹⁾。この岩石の特徴としては、一般に見られる堆積岩¹²⁾と比較して、カドミウムなどのトレース金属元素に関しては特に差異は認められないが、パイライトの含有量が多いことである。

2 調査項目および分析方法

採鉱されている岩石および同工場内表層土について、それぞれ以下に示す分析方法により、各項目を調査した。

2.1 岩石

岩石中の主要化学元素は、試料を粉碎し、純水で洗浄・乾燥して、EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)法により、その含有量を分析した。また、岩石を構成する鉱物は顕微鏡観察およびX線回折法により分析し、さらに主要三鉱物(石英・長石・粘土鉱物)

の組成比はQXRD(Quantitative X-ray Determination)法により求めた。

さらに、鉄、カドミウム、亜鉛、鉛およびイオウの各元素は、アルカリ(Na_2CO_3 , Na_2O_2)融解、酸(HCl , HNO_3 , HClO_4)分解およびフッ酸(HF , H_2SO_4)分解の3つの方法を使い分けて岩石を処理した後、JIS K 0102の各項目に準じて分析した。

2.2 表層土

農令24(昭46.6.24)第1条3によって検体を作成し、鉄、カドミウム、亜鉛、鉛およびイオウについて、岩石の場合と同じ方法により、それぞれの含有量を分析した。

なお、今回、同岩層より湧出する水と岩石について若干の実験を行なったが、この装置および方法については、前回報告した論文^{10, 13, 14)}にその詳細が記載されているので省略する。

3 結果

3.1 岩石

本岩層の存在する地域は、古代において遠浅の沿岸地帯で、その後の地殻変動によって隆起してできた丘陵である。ここで採鉱されている岩石は、三畳紀に堆積し、さらにこの堆積物が鉱物変化して形成されたもので、主として頁岩で、ごく一部が砂岩である¹¹⁾。また、丘陵の切羽面にはいくつもの断層が見られ、堆積して形成された岩石の層が地殻の変動により、複雑に走向している。頁岩と思われる岩石の主要化学元素の一例を表1に示す。また、この岩石に含まれる主要三鉱物の組成比を表2に示す。この岩石の特徴としては、一般に見られる頁岩や砂岩¹²⁾などと比較して、イオウの含有量が多いことである(一般に SO_3 として1%以下)。このイオウの大部分は、パイライト FeS_2 として含まれている。これはおそらく、海水中に多量に存在する硫酸イオン(2700 ppm)がバクテリアなどによる生物学的還元や、さらに底質と海水との界面および底質中において還元され、 FeS_2 として堆積したためと思われる(自然界におけるイオウの循環経路については、多くの論文や成書がある。特に、海底の底質中への FeS_2 の濃集については、Trudingerらのすぐれた総説¹⁵⁾がある)。このことから、岩層の割目より湧き出る地下水に多量の鉄(II)および硫酸イオンが含まれている(Fe^{2+} , 20~60 ppm; SO_4^{2-} , 300~900 ppm)。

一方、この岩石と弱酸性の水を反応させると、岩石の陽イオン交換反応(この場合、可逆性および不可逆

表1 岩石の主要化学成分

Constituent	Wt%	Mole%
Na ₂ O	1.0	1.1
K ₂ O	1.8	1.3
MgO	3.2	5.5
CaO	4.4	5.5
Al ₂ O ₃	16.9	11.5
Fe ₂ O ₃	11.1	4.8
SiO ₂	58.0	67.2
TiO ₂	0.6	0.5
SO ₃	2.9	2.5
Total	99.9	99.9

表2 主要三鉱物組成比

Constituent	Wt%
Quartz	12
Feldspars	19
Clay minerals	69
Total	100

性の両方のイオン交換反応)¹⁰⁾によってpHは上昇し、水はアルカリ性となる(この岩石を構成している各鉱物と水との反応によるpH変化の定量的取扱いおよびその反応機構については、前回報告した論文¹⁰⁾にその詳細が記載されているので、省略する)。このことから、湧水を放置して、これに含まれる鉄(III)が自然酸化して黄色に懸濁したものとこの岩石を酸素ガスを吹き込みながら反応させると、一般に見られるパイライト溶出¹⁶⁻¹⁸⁾によるpH低下は起らず、pH上昇とともに湧水中の未酸化の鉄(III)はすみやかに酸化^{19, 20)}されるとともに、生じた水酸化鉄(III)は岩石表面に吸着される。このとき、鉄(III)の酸化速度は、岩石中の鉱物の触媒作用によって、かなり促進される。また、放置した際生じた水酸化鉄(III)の沈殿も同時に吸着し、黄色の懸濁物は白色化する。一方、パイライト溶出により、水相の硫酸イオンは若干増加する。

岩石中のカドミウムなどのトレース金属元素は、主要化学元素と比較して、その含有量にかなりの変動が見られた。これは、元の堆積層が形成したときの環境条件が年代によって異なるためと思われる。特に、カドミウムについて、その変動幅が大きく、0~5 ppmであった。しかし、大部分の岩石中のカドミウムは0.1~

表3 岩石中の各化学元素含有量

Rock	Fe	S	Cd	Zn	Pb
	%		ppm		
Shale A	5.59	3.05	<0.1	27	4
Shale B	6.12	3.01	0.4	24	15
Sandstone	5.31	2.27	0.6	39	17

表4 表層土中の各化学元素含有量

Sample No.	Fe	S	Cd	Zn	Pb
	%	ppm			
1	4.73	1,400	<0.1	40	<1
2	4.72	490	<0.1	52	<1
3	3.47	120	0.3	52	<1
4	3.39	41	0.2	83	<1
5	2.70	20	0.3	104	<1

1 ppmの範囲内にあり、一般に見られる頁岩や砂岩中のもの²¹⁾(0.5 ppm)と同程度であった。カドミウムについて、その含有量が平均的なものと思われる岩石の分析例を表3に示す。この表の値に示すように、亜鉛および鉛の含有量についても、一般の堆積岩²¹⁾に見られるもの(亜鉛, 80 ppm; 鉛, 20 ppm)と比較して、特に差異はないように思われる。

3.2 表層土

岩層の掘削や砕石により生じた粉石が風化してできた工場内表層土の分析結果を表4に示す。試料の採取場所は、その番号の大きいものほど、切羽斜面から水平方向に遠くなっている(ただし、植物が生育し、表層土の中に腐植質が混入していると思われる場所の試料は除いた)。したがって、試料番号の大きいものほど、掘削・粉砕されてからの風化年月の長いものと考えられる。岩石と表層土との分析値を比較すると、興味ある事実が2, 3指摘される。まず、鉄、鉛およびイオウの含有量が岩石と比較して、表層土において減少しており、さらに古い表層土ほど、これらの含有量が低い。イオウおよび鉛は、特にその減少率が大きい。ところが、亜鉛は、表層土において、その含有量が増加しており、さらに古いものほど高い値を示している。カドミウムについては、岩石と表層土における含有量の差が小さく、また、前述したように岩石中の含有量の変動が大きく、各々の表層土の元の岩石中の含有量が不明であるため、表3と4の値を直接比較することは困難である。しかし、岩石と表層土はほぼ同じ値を示しており、また、各表層土においてはほぼ同じか、あるいは古いものほど微増しているようにも思われる。

4 考察

表層土中におけるイオウの含有量は、岩石と比較して、その減少率が大きい。これは、酸化的条件下の岩石の風化過程で、パイライトが雨水や湧水などと反応して^{17, 18)}、イオウが可溶性の硫酸イオンとして溶出したからと思われる。イオウと比較して、鉄の減少率が低いのは、パイライト溶出の際、一部の鉄は可溶性の鉄(II)イオンとして除かれるが、大部分の鉄は不溶性の酸化鉄^{22, 23)}として、土壤中に留まるからと思われる。また、ケイ酸塩化合物中の鉄は、風化の過程で変化し形成される2次鉱物³⁾の結晶格子内に保持されているからであろう。

一方、鉱物の風化過程におけるカドミウムなどのトレース金属元素の挙動に関する研究はほとんどなく、その機構についてはよくわかっていない。しかし、粘土鉱物によるトレース金属元素の陽イオン交換反応に関する研究は、近年、特に注目されている²⁴⁻²⁷⁾。たとえば、モンモリロナイトによるCa-CdおよびCa-Znの陽イオン交換平衡定数は^{27, 28)}それぞれ $K(\text{Kerr})^{29)}$ の平衡定数) = 0.49 および 0.97 で、亜鉛の方が大きい。これは、表層土のカドミウムおよび亜鉛に対する吸着力あるいは保持力と一致する。さらに興味あることには、鉛(II)、カドミウム(II)および亜鉛(II)の結晶イオン半径³⁰⁾は、1.24, 0.97 および 0.71 Å で、この順序は表層土中の含有量の減少率の順と一致している。このことから、元来岩石に含まれている鉱物あるいは風化過程で生じた2次鉱物のトレース金属イオンに対する保持力あるいは吸着力の一つの因子として、イオン半径が指摘される。

岩石の大部分を構成しているケイ酸塩鉱物の風化過程におけるトレース金属元素の挙動に関して、つぎに述べるような機構が考えられる。

- 1) 岩石に元来含まれている鉱物や、さらに、これらの鉱物が風化してできる2次鉱物の結晶格子内の金属イオンと他の供給源からの陽イオンとの交換反応(この場合、粘土鉱物の層状構造間の金属イオンも含む)。
- 2) 岩石の風化過程における特定の金属イオンあるいは鉱物の選択的溶出。
- 3) 風化過程で生じた無定形2次鉱物(コロイド状の不溶物も含む)内への金属イオンの取り込み。
- 4) 他の供給源からの金属イオンの鉱物表面への吸着。
- 5) 他の供給源からの金属イオンが加水分解・脱水反

応を行ない、コロイド状あるいは無定形の金属水酸化物あるいは酸化物として鉱物表面に付着する。

1), 3)~5)のトレース金属元素の供給源として、雨水や湧水に由来する地表水が挙げられる。さらに、硫化物として岩石に含まれているトレース金属(本岩石の場合、パイライト中に $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$ ($x \ll 1$)などの形として含まれていると思われる)が、イオウの酸化によりイオンとして遊離し、これが供給源となることも考えられる。

ケイ酸塩鉱物構造内の陽イオンの配位席は酸素によって囲まれており、この陽イオンの安定化エネルギーに対して、酸素との静電的相互作用(結晶場理論)の寄与が大きい³¹⁾。したがって、1)および2)の観点から考えれば、イオン半径の小さいイオンほど鉱物構造内への吸着力あるいは保持力が大きいことが予想される。これに反して、水と接している鉱物表面への金属イオンの吸着については、そのイオン半径が小さいほど、そのイオンの吸着力が弱いことが知られている。これは、イオン半径が小さいほど、逆に水和イオン半径が大きくなるため鉱物表面の酸素原子との静電的相互作用が小さくなり、さらに表面へ吸着する際の一部の水和水の脱水エネルギーが大きくなるためである³¹⁾。したがって、4)の観点から考えれば、トレース金属のイオン半径が小さいほど、鉱物表面への吸着力は弱くなることが予想される。金属の水酸化物については、一般的傾向として、イオン半径が小さいほど加水分解反応を起し、水酸化物を形成しやすい。しかし、金属イオンと酸素(水酸イオン)との結合力に対するイオン性および共有結合性の寄与が金属イオンによって異なり、さらに水物化物沈殿形成の際の凝集機構が複雑であるため^{3, 13, 23)}、必ずしも、加水分解・水酸化物形成とイオン半径との間に相関は認められない。たとえば、亜鉛、鉛およびカドミウムの加水分解平衡定数²³⁾はつぎのようであり、イオン半径の順と一致しない。



$$K = \frac{[\text{M}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{2+}]}$$

$$\text{Log } K(\text{I} \rightarrow \text{O}): \text{Zn}^{2+}, -16.9; \text{Cd}^{2+}, -20.35; \text{Pb}^{2+}, -17.12.$$

以上述べたケイ酸塩鉱物の風化過程におけるトレース金属イオンの挙動に関する議論は、1)~5)の反応機構が、それぞれ独立に進行した場合の極めて単純化されたモデルについてのみ一元的に説明できるもので

ある。しかし、実際には1)~5)に加えて、さらに他の反応機構が同時に、しかも相互に関係しあって風化が進行する。また、一般の岩石や土壌の場合、これを構成する鉱物の種類やその組成比がいろいろと異なるため、個々の岩石や土壌に対するトレース金属元素の挙動は複雑であろう。さらに、自然界における岩石の風化過程は、後述するように種々の要因が作用するため、金属のイオン半径などの一要因のみで説明できるものではない。つぎに、今回調査した表層土中への亜鉛の濃縮であるが、これが鉱物の結晶構造内への取り込みであるか、あるいはイオンまたは水酸化物として鉱物表面に付着しているのか、さらに供給源等に関しては現在のところ不明であり、今後の検討が必要である。なお、この岩石の洗浄水の水処理施設における水質および底質中の鉄、イオウおよびトレース金属元素の挙動については、近くその詳細を発表する予定である。水質については、亜鉛およびカドミウムが減少し、鉛は増加しているが、逆に底質中においては、亜鉛およびカドミウムが濃縮され（濃縮率は亜鉛の方が大きい）、鉛は減少している。特に、底質中へのトレース金属元素の濃縮率が表層土中のものと似かよっている点が注目される。

5 おわりに

今回調査した岩石の風化過程におけるカドミウムなどの化学元素の挙動は、酸化的条件下に加えて、有機化合物などの存在しない化学環境下におけるものである。しかし、自然界においては、酸化還元、生物や種々の有機・無機化合物が、いろいろな形で岩石に作用するため、一般の岩石の風化過程は極めて複雑で、その化学的・生物学的環境の差異によって、各元素の挙動はいろいろと異なるであろう。たとえば、アミノ酸やポリアミノ酸化合物のトレース金属イオンに対する親和力は、一般に鉛(II) > 亜鉛(II) > カドミウム(II)で^{32, 33)}、今回調査した表層土中の鉱物に対する吸着力とは異なる。アミノ酸などの有機化合物に対する親和力は、イオン性および共有結合性の相互作用の他に、金属イオンの配位構造や錯体を形成する際の脱水とエネルギーが作用する^{34, 35)}。さらに、銅(II)などの遷移金属イオンの場合、配位場安定化エネルギーが加わる^{35, 36)}。また、酸化還元電位の変化に伴う硫酸—硫化物系の反応によるトレース金属元素の土壌中への蓄積や土壌からの溶出機構については、よく知られている^{1, 15)}。

以上のことから、一般の腐植質を含む土壌中のト

レース金属元素の含有量は、今回調査した表層土中のものと比べると、かなり異なっている。今後、環境科学、特に鉱山などの下流域におけるトレース金属元素による土壌汚染の機構を解明する上において、種々の条件下の岩石の風化過程における各化学元素の動きに関する研究が重要であると考えられる。

参考文献

- 1) 飯村康二；土壌汚染の機構と解析—環境科学特論—，渋谷政夫編，産業図書（1979），7章。
- 2) D. N. Lapedes, Ed.; "Encyclopedia of the Geological Sciences," McGraw-Hill, New York (1978), p. 765.
- 3) W. Stumm, J. J. Morgan; "Aquatic Chemistry—An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters," Wiley, New York (1981), 2nd Ed., Chaps. 9 and 10.
- 4) M. L. Jackson; *Soil Sci.*, **16**, 3 (1948).
- 5) D. H. Yaalen; *J. Chem. Educ.* **36**, 73 (1952).
- 6) R. Wollast; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 635 (1967)
- 7) R. W. Luce, R. W. Bartlett, G. A. Parks; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 35 (1972).
- 8) H. C. Helgeson; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 421 (1971).
- 9) G. R. Holdren, Jr., R. A. Berner; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1161 (1979).
- 10) 村上定瞭，吉野 隆；環境技術，**11**，883 (1981)。
- 11) 村上定瞭；地質調査報告書（1980）。
- 12) F. J. Pettijohn; "Sedimentary Rock," Harper & Row, New York (1975), 3rd Ed., Chap. 8.
- 13) T. Yoshino, S. Murakami, H. Takesue, A. Ito; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1015 (1979).
- 14) 村上定瞭，松崎浩司，吉野 隆；水処理技術，**21**，123 (1980)。
- 15) P. A. Trudinger, D. J. Swaine, Ed.; "Studies in Environmental Science 3 - Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements," Elsevier, Amsterdam (1979), Chap. 6
- 16) R. M. Garrels and M. W. Thompson; *Amer. J. Sci.*, **258**, A57 (1960).
- 17) Reference 3, p. 469.
- 18) K. L. Temple, E. W. Delchamps; *Appl. Microbiol.*, **1**, 255 (1953).
- 19) W. Stumm, G. F. Lee; *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 143 (1961).
- 20) H. Tamura, K. Goto, M. Nagayama; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 113 (1976).
- 21) D. A. Andrew-Jones; *Mineral. Ind. Bull.*, **11**, 1, (1968).
- 22) A. F. Cotton, G. Wilkinson; "Advanced Inorganic Chemistry," Wiley, New York (1972), 3rd Ed., p. 836.
- 23) C. F. Bates, Jr., R. E. Mesmer; "The Hydrolysis of Cations," Wiley, New York (1976), 2nd. Ed., p. 226.
- 24) M. H. El-Sayed, R. G. Bura, K. L. Babcock; *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **34**, 397 (1970).
- 25) J. V. Lagerwerff, D. L. Brower; *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 734 (1972)
- 26) M. B. McBride; *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **40**, 452 (1976).

- 27) 飯村康二; 近代農業における土壌肥料の研究, 養賢堂 (1973), 第4集, p. 46.
- 28) 飯村康二, 伊藤秀文; 土肥誌, **49**, 95 (1978).
- 29) H. W. Kerr; *Soil. Sci.*, **26**, 384 (1928).
- 30) 日本化学会編; 化学便覧 基礎編II, 丸善 (1966), p. 1264.
- 31) R. G. Burns; "Mineralogical Applications of Crystal Field Theory," Cambridge, Cambridge Univ. Press (1970), Chap. 1.
- 32) J. Lewis, R.G. Wilkins, Ed.; "Modern Coordination Chemistry - Principle and Method," Wiley, New York (1960), Chap. 1.
- 33) S. Murakami; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 335 (1981).
- 34) G. H. Nancollas; *Coord. Chem. Rev.*, **5**, 379 (1981).
- 35) S. Murakami, T. Yoshino; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2065, (1981).
- 36) A. E. Martell, Ed.; "Coordination Chemistry," Van Nostrand Reinhold, New York (1971), Vol. I, Chap. 8.
(受付 S 56. 5. 27)



主な既刊書

下水・廃水・汚泥処理ガイドブック

〈著者〉松本順一郎 外32名
A 5判1250頁, 定価13,000円

し尿処理ガイドブック

〈著者〉岩井重久 外50名
A 5判 760頁, 定価 9,000円

生活系排水処理ガイドブック

〈著者〉洞沢 勇 外22名
A 5判 480頁, 定価 8,500円

下水道必携

〈著者〉野中徹一 外24名
B 5判 650頁, 定価 7,500円

悪臭防止技術要覧

〈編著者〉西田耕之助
石黒 辰吉
B 5判 330頁, 定価 3,300円

汚泥研究年報 '81

〈著者〉川島 普 外25名
B 5判 500頁, 定価 6,000円

公害防止のための計測機器概説

〈編著者〉柳沢三郎 外 8名
B 5判 240頁, 定価 2,800円

わかり易い公害分析計測基礎講座

〈著者〉日色和夫 外 5名
B 5判 113頁, 定価 1,800円

廃棄物処理技術総集編

〈編著者〉吉田総夫
B 5判 258頁, 定価 4,200円

◆申込み・問合わせ先

環境技術研究会 図書係宛

〒550 大阪市西区京町堀1-14-25(京ニビル)

☎ (06) 443-6445・9027