

地下水水質形成モデル開発のための 鉍物溶解速度データの整備

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1995年2月

三菱マテリアル株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配布するものです。従って、その取扱には十分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。また今回の配布目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

This document is not intended for publication. No public reference nor disclosure to the third party should be made without prior written consent of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂 1 - 9 - 13
動力炉・核燃料開発事業団
技術管理部 技術情報室

地下水水質形成モデル開発のための鉱物溶解速度データの整備

田中 皓*

要 旨

地下水生成モデルの研究において必要な鉱物の溶解速度について研究を行った。成果概要を以下にまとめる。

1. 鉱物の溶解速度データの調査

溶解速度データが整備されていない黄鉄鉱、緑泥石、緑簾石、菱鉄鉱の4種類の鉱物についてDIALOGによる文献調査を実施した。成果の概要を以下にまとめる。

(1) 黄鉄鉱

Lin により、酸素濃度による反応速度定数 k が定義されている。

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k [O_2]^{1/2} \cdot t$$

(x : 反応した FeS のモル数、 $[O_2]$: 溶存酸素濃度、 t : 時間)

また、その温度依存性について $k = 2.2 \times 10^9 \exp(-9140/T)$ を示している。

pHによる影響についてはCiminelli により、溶解中性～アルカリ性で黄鉄鉱の溶解速度はpHとほぼ線型に増加することが示されている。

(2) 緑泥石

Swoboda-Colberg により、 $2.7 \sim 6.7 \times 10^{-12} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ (pH3～4.5)の値が示されている。また、Rossらにより溶解反応のメカニズムは拡散律速であり、陽イオンの溶解量に化学量論的な関係があることが示されている。

(3) 緑簾石

Roseにより、pH 1～11において $10^{-14} \sim 10^{-13} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ の値が示されている。

(4) 菱鉄鉱

Greenberg により、脱酸素水中において $9.93 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ の値が示されている。

2. 鉱物-水反応試験による反応速度データの取得

(1) 黄鉄鉱

還元雰囲気及び大気平衡状態の蒸留水中における黄鉄鉱の溶解速度を測定した。

Lin らの式に従って、大気平衡の蒸留水中での溶解速度定数 k を評価した結果、 $10^{-4} \sim 10^{-3} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{h}^{-1}$ と評価された。

(2) 緑泥石

蒸留水中での緑泥石の溶解速度を測定した。溶解は放物線溶出反応にあることが確認された。Rossらの式に従って、溶解速度定数 k を評価した結果、 $10^{-15} \sim 10^{-14}$ の範囲であった。

$$\alpha^2 = k t$$

(α : 溶解した鉱物量と初期存在量の比、 t : 時間)

本報告書は、三菱マテリアル株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：060D0312

事業団担当課及び担当者：環境技術開発部 地層処分開発室 佐々木康夫

*那珂エネルギー研究所

Investigation of Leaching Rate on Minerals for Development of
Groundwater Quality Evolution Model

Hiroshi Tanaka*

Abstract

1. Survey on leaching rate of pyrite, chlorite, epidote and siderite.

(1) Pyrite

Reaction rate (K) is depended on dissolve O₂ concentration in Lin's literature.

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k [O_2]^{1/2} \cdot t$$

(x : Mole number of dissolved FeS₂, [O₂] : Dissolve O₂ concentration, t : Time)

Reaction rate is changed by temperature.

$$k = 2.2 \times 10^9 \exp(-9140/T)$$

(2) Chlorite

Reaction rate is mesured $2.7 \sim 6.7 \times 10^{-12}$ mol/m²/s (pH3 ~4.5) by Swoboda-Colberg et al. Reaction rate is controlled by inner diffusion.

(3) Epidote

Reaction rate is mesured $10^{-14} \sim 10^{-13}$ mol/cm²/s in pH 1 ~11 by Rose.

(4) Siderite

Reaction rate is mesured 9.93×10^{-6} mol/m²/s in O₂-free solution by Greenberg et al.

2. Experimental study on leaching rate of minerals.

(1) Measurement of leaching rate of pyrite

Leaching rate of pyrite was measured in distilled waster under redox condition. Reaction rate (K) was estimated $10^{-4} \sim 10^{-3}$ (cm³ · mol⁻¹)^{1/2} · h⁻¹ by Lin's rate equation. At 56 days in the experiments, altered layer could not be found in SEM and EDX observation.

(2) Measurement of leaching rate of chlorite

Leaching rate of chlorite was measured in distilled waster under air condition. Disolution process of chlorite was prabolic stage, and reaction rate (K) was estimated order of $10^{-15} \sim 10^{-14}$ by Ross's rate equation.

$$\alpha^2 = k t$$

(α : dissolved mineral amount / initial mineral amount, t : time (sec))

At 56 days in the experiments, altered layer could not be found in SEM and EDX observation.

Work performed by Mitsubishi Materials Corporation under with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. 060D0312

PNC Lieson : Yasuo Sasaki, Geological Isolation Development Section
Tokai Works.

*Naka Energy Reserch Center.

目次

要旨

第1章 鉱物の溶解速度データの調査

1.1 調査の概要

1.1.1 対象鉱物	1
------------	-------	---

1.1.2 データベースの状況	2
-----------------	-------	---

1.2 黄鉄鉱

1.2.1 文献調査結果の概要	4
-----------------	-------	---

1.2.2 試験装置	4
------------	-------	---

1.2.3 溶解反応	4
------------	-------	---

1.2.4 溶解度積	9
------------	-------	---

1.2.5 溶解速度	13
------------	-------	----

1.3 緑泥石

1.3.1 文献調査結果の概要	30
-----------------	-------	----

1.3.2 Rossの文献	36
---------------	-------	----

1.3.3 Swoboda-Colberg らの文献	40
----------------------------	-------	----

1.3.4 溶解速度について	48
----------------	-------	----

1.4 緑簾石

1.4.1 試験方法	49
------------	-------	----

1.4.2 試験結果	52
------------	-------	----

1.5 菱鉄鉱

1.5.1 文献調査結果の概要	60
-----------------	-------	----

1.5.2 Schulzの文献	60
-----------------	-------	----

1.5.3 Greenberg らの文献	61
----------------------	-------	----

1.5.4 溶解反応速度について	69
------------------	-------	----

第2章 鉱物-水反応試験による反応速度データの取得

2.1 黄鉄鉱の溶解試験	
2.1.1 試験容器の気密性確認試験	72
2.1.2 試験方法	76
2.1.3 試験結果	83
2.1.4 溶解速度の評価	92
2.2 緑泥石の溶解試験	
2.2.1 試験方法	96
2.2.2 試験結果	102
2.2.3 溶解速度の評価	111

表目次

Table 1.1.1	The number of references researched in DIALOG database	3
Table 1.2.1 (1)	Summary of literature for pyrite①	14
Table 1.2.1 (2)	Summary of literature for pyrite②	15
Table 1.2.1 (3)	Summary of literature for pyrite③	16
Table 1.2.1 (4)	Summary of literature for pyrite④	17
Table 1.2.1 (5)	Summary of literature for pyrite⑤	18
Table 1.2.1 (6)	Summary of literature for pyrite⑥	19
Table 1.2.2	Data base of leaching rate for pyrite	20
Table 1.3.1 (1)	Summary of literature for chlorite①	31
Table 1.3.1 (2)	Summary of literature for chlorite②	32
Table 1.3.1 (3)	Summary of literature for chlorite③	33
Table 1.3.1 (4)	Summary of literature for chlorite④	34
Table 1.3.2	Data base of leaching rate for chlorite	35
Table 1.3.3 (1)	Bulk chemistry of mineral material used in laboratory fluidized bed reactors	41
Table 1.3.3 (2)	Mineral composition of soil material used in laboratory fluidized bed reactors	41
Table 1.3.4	Solute release rates from laboratory fluidized bed reactors	44
Table 1.3.5	Mineral weathering rates for individual minerals in laboratory experiments	45
Table 1.3.6	Comparison of laboratory and field dissolution rates for individual minerals and for total silica flux	47
Table 1.4.1	Summary of literature for epidote	50
Table 1.4.2	Data base of leaching rate for epidote	51
Table 1.4.3	Results of dissolution rate experiments	54
Table 1.4.4	Induced dissolution rate of epidote	59
Table 1.5.1	Summary of literature for siderite	63
Table 1.5.2	Data base of leaching rate for siderite	64
Table 1.5.3	Precipitation kinetics of ferrous carbonate vs temperature	68
Table 1.5.4	Dissolution kinetics of ferrous carbonate at 26 and 60°C	68

Table 2.1.1	Result of airtight ability test for the bottles	74
Table 2.1.2	Elemental composition of pyrite sample	76
Table 2.1.3	Chemical composition of distilled water	78
Table 2.1.4	Condition of leaching test for pyrite	80
Table 2.1.5	Surface area of purified pyrite sample	83
Table 2.1.6 (1)	Result of leaching test for pyrite (reduced distilled water)	84
Table 2.1.6 (2)	Result of leaching test for pyrite (distilled water in equilibrium with air)	84
Table 2.1.7	Calculated $[O_2]^{1/2} \cdot t$ and $1-(1-x)^{1/3}$ (distilled water in equilibrium with air)	94
Table 2.1.8	Calculated reaction rate of pyrite by Lin's equation	94
Table 2.2.1	Mineral composition of chlorite sample	96
Table 2.2.2	Elemental composition of chlorite sample	98
Table 2.2.3	Condition of leaching test for chlorite	100
Table 2.2.4	Surface area of chlorite sample	102
Table 2.2.5 (1)	Result of leaching test for chlorite (distilled water)	103
Table 2.2.5 (2)	Result of leaching test for chlorite (pH3 distilled water)	103
Table 2.2.6 (1)	α^2 depend on leaching time (distilled water)	112
Table 2.2.6 (2)	α^2 depend on leaching time (pH3 distilled water)	112
Table 2.2.7	Estimated reaction rate(K_1) of chlorite by α^2	111
Table 2.2.8 (1)	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$ depend on leaching time (distilled water).....		115
Table 2.2.8 (2)	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$ depend on leaching time (pH3 distilled water)	115
Table 2.2.9	Estimated reaction rate(K_2) of chlorite by $[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$..		114

目次

Figure 1.2.1	Structure of FeS ₂	5
Figure 1.2.2	Example of flow type apparatus	6
Figure 1.2.3	Example of batch type apparatus	7
Figure 1.2.4	Pourbaix diagram of iron (top:solid-oxide, bottom:solid-hydroxide)	10
Figure 1.2.5	pH-Eh diagram of Fe (with carbonate ion)	11
Figure 1.2.6	pH-Eh diagram of FeS ₂	12
Figure 1.2.7	pH-dependence of FeS ₂ dissolution	21
Figure 1.2.8	pH-dependence of FeS ₂ dissolution rate	22
Figure 1.2.9	pH-dependence of FeS ₂ dissolution rate (basic condition)	22
Figure 1.2.10	Temperature-dependence of FeS ₂ dissolution	23
Figure 1.2.11	Temperature-dependence of FeS ₂ dissolution (Arrhenius plot)	23
Figure 1.2.12	Flow rate-dependence of FeS ₂ dissolution	25
Figure 1.2.13	Stirring speed-dependence of FeS ₂ dissolution (1)	25
Figure 1.2.14	Stirring speed-dependence of FeS ₂ dissolution (2)	26
Figure 1.2.15	Stirring speed-dependence of FeS ₂ dissolution (3)	26
Figure 1.2.16	Particle size-dependence of FeS ₂ dissolution	27
Figure 1.2.17	Particle size-dependence of FeS ₂ dissolution rate	27
Figure 1.2.18	Experimental results of FeS ₂ dissolution rate	29
Figure 1.3.1	Fraction dissolved versus time of Mg, Fe and Al from clinocllore in 2.0N HCl at 100°C	37
Figure 1.3.2	Plots of $(1-(1-\alpha)^{1/2})$ versus \sqrt{t} for Mg, Fe and Al extracted from clinocllore dissolving in 2.0N HCl at the temperatures indicated	39
Figure 1.3.3	Concept of field test	42
Figure 1.3.4	Release rate of Na, K, Mg, Ca, Al and Si from light-mineral fraction in fluidized bed reactors as a function of time at input pH's 4 and 4.5	42
Figure 1.3.5	Release rate of Na, K, Mg, Ca, Al and Si from heavy-mineral fraction in fluidized bed reactors as a function of time at pH3 and 4	44
Figure 1.3.6	Soil solution pH and Cl and Al concentration in small-scale weathering plot experiments for 1988 and 1989 field seasons as a function of time (at 25-cm depth)	46

Figure 1.4.1	SEM photographs of ground and purified starting materials, scale bars are in micron	53
Figure 1.4.2	Si, Al and Ca release rates during the dissolution of epidote for set of experiments at 90°C at various pH values	56
Figure 1.4.3	Log relative release rates for Ca and Al during epidote dissolution	57
Figure 1.4.4	Dissolution rate of epidote as a function of pH at 90 °C calculated from Si release and Ca release	57
Figure 1.4.5	Dissolution rate of epidote as a function of the reciprocal of absolute temperature calculated from Si release	57
Figure 1.5.1	Concept of fluidized test	62
Figure 1.5.2	Migration of Mg and Ca in column	62
Figure 1.5.3	Migration of Fe	62
Figure 1.5.4	Plot of pK_{sp} of siderite vs temperature (K)	66
Figure 1.5.5	Plot of total Fe(mM) vs time for the precipitation of $FeCO_3$ at room temperature	66
Figure 2.1.1(1)	pH of distilled water in Ar atomsphere	75
Figure 2.1.1(2)	Eh of distilled water in Ar atomsphere	75
Figure 2.1.1(3)	DO of distilled water in Ar atomsphere	75
Figure 2.1.2	X-ray diffraction peaks of pyrite sample	77
Figure 2.1.3(1)	Flow chart of leaching test for pyrite (reduced distilled water)	81
Figure 2.1.3(2)	Flow chart of leaching test for pyrite (distilled water in equilibrium with air)	82
Figure 2.1.4(1)	pH depend on leaching time for pyrite	85
Figure 2.1.4(2)	pe depend on leaching time for pyrite	85
Figure 2.1.4(3)	Do depend on leaching time for pyrite	86
Figure 2.1.4(4)	Fe and S depend on leaching time for pyrite	86
Figure 2.1.5	SEM photograhs of pyrite sample($\times 100$)	88
Figure 2.1.6(1)	EDX photograhs of Fe in pyrite sample($\times 150$)	90
Figure 2.1.6(2)	EDX photograhs of S in pyrite sample ($\times 150$)	91
Figure 2.1.7(1)	Relation of $[1-(1-x)^{1/3}]$ and $[(O_2)^{1/2} \times t]$ (Fe)	95
Figure 2.1.7(2)	Relation of $[1-(1-x)^{1/3}]$ and $[(O_2)^{1/2} \times t]$ (S)	95

Figure 2.2.1	X-ray diffraction peaks of chlorite sample	97
Figure 2.2.2	Flow chart of leaching test for chlorite	101
Figure 2.2.3(1)	pH depend on leaching time for chlorite	104
Figure 2.2.3(2)	pe depend on leaching time for chlorite	104
Figure 2.2.3(3)	Mg, Fe, Si depend on leaching time for chlorite	105
Figure 2.2.4	SEM photographs of chlorite sample (×50)	107
Figure 2.2.5(1)	EDX photographs of Mg in chlorite sample (×250)	108
Figure 2.2.5(2)	EDX photographs of Al in chlorite sample (×250)	109
Figure 2.2.5(3)	EDX photographs of Si in chlorite sample (×250)	110
Figure 2.2.6(1)	Relation of α^2 and leaching time (distilled water)	113
Figure 2.2.6(2)	Relation of α^2 and leaching time (pH3 distilled water)	113
Figure 2.2.7(1)	Relation of $[1-(1-\alpha)^{0.5}]^2$ and leaching time (distilled water)	116
Figure 2.2.7(2)	Relation of $[1-(1-\alpha)^{0.5}]^2$ and leaching time (pH3 distilled water)	116

第1章 鉱物の溶解速度データの調査

1.1 調査の概要

1.1.1 対象鉱物

溶解速度データの調査にあたり、対象とした鉱物は下記の4種類である。なお、各鉱物の一般的な鉱物特性についても付記した。

(1) 黄鉄鉱 (pyrite, iron pyrite)

化学組成は FeS_2 である。Feと置換してNi、Coが入ることがある。HClには不溶。HNO₃には微粉化すると可溶。酸化により変質し、褐鉄鉱 (limonite) となる。

(2) 緑泥石 (chlorite)

化学組成上は、蛇紋石 ($\text{Mg}_{12}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$) とアメサイト ($(\text{Mg}_8\text{Al}_4)(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$) を端成分とする中間組成の固溶体であり、 $\text{Mg} \rightarrow \text{Fe}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Fe II})\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ の置換により生じる。理想的な化学式は、 $(\text{Mg}, \text{Fe II}, \text{Al})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ である。FeとMgの存在比もしくはSiの含有量等により、シェリダナイト、クライノクロア、ペンニナイト、リピドライト、ダフナイト、その他多くの鉱物に細分化される。塩酸で容易に分解する。

(3) 緑簾石 (epidote)

$\text{X}_2\text{Y}_3\text{Z}_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13}$ 、 $\text{X} = \text{Ca}, \text{Cs III}, \text{La III}, \text{Y III}, \text{Th}, \text{Fe II}, \text{Mn II}, \text{Mn III}$ 、 $\text{Y} = \text{Al}, \text{Fe III}, \text{Mn III}, \text{Fe II}, \text{Mn II}, \text{Ti}$ 、 $\text{Z} = \text{Si}, \text{Be}$ の組成を有する鉱物族。ゾイサイト、クリノゾイサイト、紅簾石、その他の多くの鉱物に細分化されるが、細分化した鉱物としての緑簾石は、 $\text{Ca}_2\text{Fe III Al}_2\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_4$ の組成を有する。

(4) 菱鉄鉱 (siderite)

化学組成は FeCO_3 である。Fe IIがMn IIやMgと置換し、菱マンガン鉱 (MnCO_3 , rhodochrosite)、菱苦土鉱 (MgCO_3 , magnesite) と完全固溶体を形成する。また、CaやCoもFe IIと部分的に置換する。冷酸には難溶であるが、熱酸には容易に溶解する。

1.1.2 データベースの状況

文献調査では、DIALOGを使用した。このうち、鉱物の溶解速度を調査するに際し、関連すると考えられるデータベースとして次の4件が挙げられる。

- ①CASEARCH
- ②GEOREF
- ③GEOARCHIVE
- ④GEOBASE

本調査では、上記4件のデータベースのうち、所蔵文献数を考慮して、①CASEARCH及び②GEOREFを使用した。検索に際し、用いたキーワードは次の通りである。

(鉱物名称) × (DISSOLUTION+LEACHING) × (RATE+KINETIC)

検索の結果、表1.1.1 に示す件数の文献が検索された。これらのうちから、溶解速度データに関連していると思われる文献をさらに抽出して、文献調査の対象とした。なお、上記の一次的な文献検索結果から、各鉱物に関する既存研究について、次のような状況が示唆された。

(1) 黄鉄鉱 (pyrite, iron pyrite)

pyriteとして検索された文献の約半数は、黄銅鉱 (CuFeS_2 , chalcopyrite) に関するものである。黄鉄鉱及び黄銅鉱は鉱石としての価値を有するため、製錬の観点からの溶解については数多くの文献が存在する。これらの文献では、強酸もしくは強アルカリによる溶解や、高温高圧下での溶解を扱っており、また、微生物の効果に着目したいわゆるバクテリアリーチングに関わる文献も見られた。しかし、地球化学的な観点の溶解に関する研究例はほとんど見られない。

(2) 緑泥石 (chlorite)

主に酸性条件での溶解に関する文献が多く、また、緑泥石自身ではなく緑泥石中に含まれる金等の微量成分の抽出に関わる文献が見られる。

(3) 緑簾石 (epidote)

CASEARCH及びGEOREFのいずれのデータベースにおいても1件のみが検索されており、両者は同じ情報であった。このため、緑簾石の溶解に着目した研究は、当該文献以外には無いものと推測される。なお、本文献は、緑簾石の他に葡萄石 (prehnite) 及び曹長石 (albite) を扱っている。

(4) 菱鉄鉱 (siderite)

検索された文献数は延べ6件であり、多くは無いものの、地球化学的観点からの文献を比較的多く含むようである。

Table 1.1.1 The number of references researched in DIALOG database

database	minerals			
	pyrite	chlorite	epidote	siderite
CA SEARCH	149	14	1	2
GEOREF	5	4	1	4

1.2 黄鉄鉱

黄鉄鉱 (pyrite) の組成は FeS_2 である。729 °CでFeとNiが3.68wt-%、700 °CでFeとCoが3.25wt-%置換し得るが、それ以下の温度における置換性は不明である。HCl には不溶であり、 HNO_3 には微粉ならば可溶である。各種の岩石や鉱物中に見られ、酸化変質することにより褐鉄鉱 (limonite) になる。硫酸製造及び製鉄のための原鉱として資源価値がある。比重4.95~5.10である。黄鉄鉱型構造は、結晶構造の凡例として用いられる。図1.2.1 に見られるようなFe原子と S_2 分子がNaCl型の配列をしている。

1.2.1 文献調査結果の概要

黄鉄鉱に関する文献は多い。しかし、大半が精錬鉱業の観点からのものであり、酸アルカリ、熱、圧力等の条件が一般的な天然環境の範囲を逸脱している場合が多い。ここでの目的は溶解して鉄や硫酸を得ることであるため、溶解反応及び反応速度に対する種々の試験条件の影響をパラメトリックに調査した文献のみを、本調査の対象とした。以下に、種々の試験条件と黄鉄鉱の溶解の関連について報告する。

1.2.2 試験装置

図1.2.2 は、フロータイプの試験装置例²⁾である。圧力は、Hgシリンダーを介して与える。溶液供給側 (feed) においては一旦真空引きを行うことにより、不純物の影響を少なくすることができる。試料ホルダーの拡大図から分かるように、試料には側圧をかけることが可能であり、いわゆる3軸加圧タイプの装置である。

これに対し、バッチタイプの装置例³⁾を図1.2.3 に示す。容器は、全てテフロン製であり、上部蓋は上下することにより気相体積を最小限に設定できる。本容器には光を遮断する機能を持たせているが、これは浸出溶液に塩素系溶液を使用する際の光分解を抑制するためであり、 FeS_2 自身の溶解が光量に依存するわけではない。

1.2.3 溶解反応

FeS_2 の溶解反応は、条件によってわずかに異なる。酸性もしくはアルカリ性の雰囲気との相違に対しては、次のように示されている。

まず、Ciminelli⁴⁾ は、次の反応を考慮した。

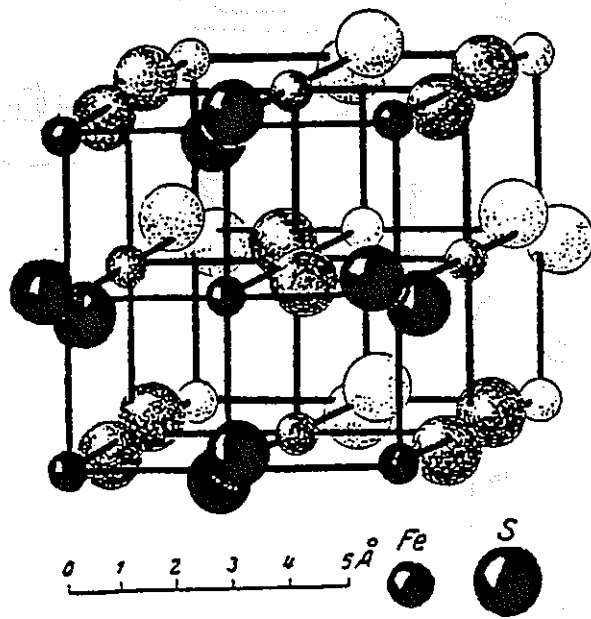


Fig. 2. Arrangement of iron atoms (small spheres) and sulphur atoms (large spheres) in cubic pyrite crystal, FeS_2 . (by P. P. Ewald and C. Hermann)

Figure 1.2.1 Structure of FeS_2

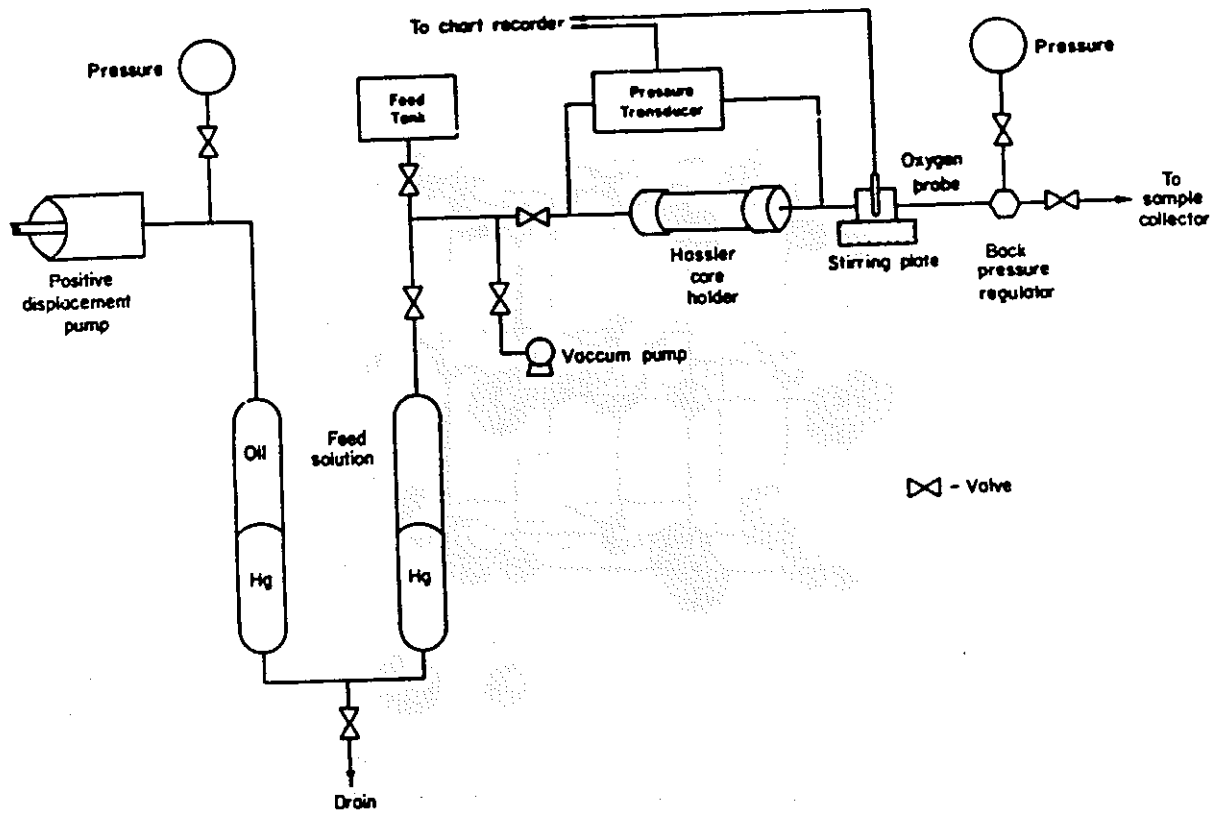


Figure 3.1. Schematic of the experimental apparatus.

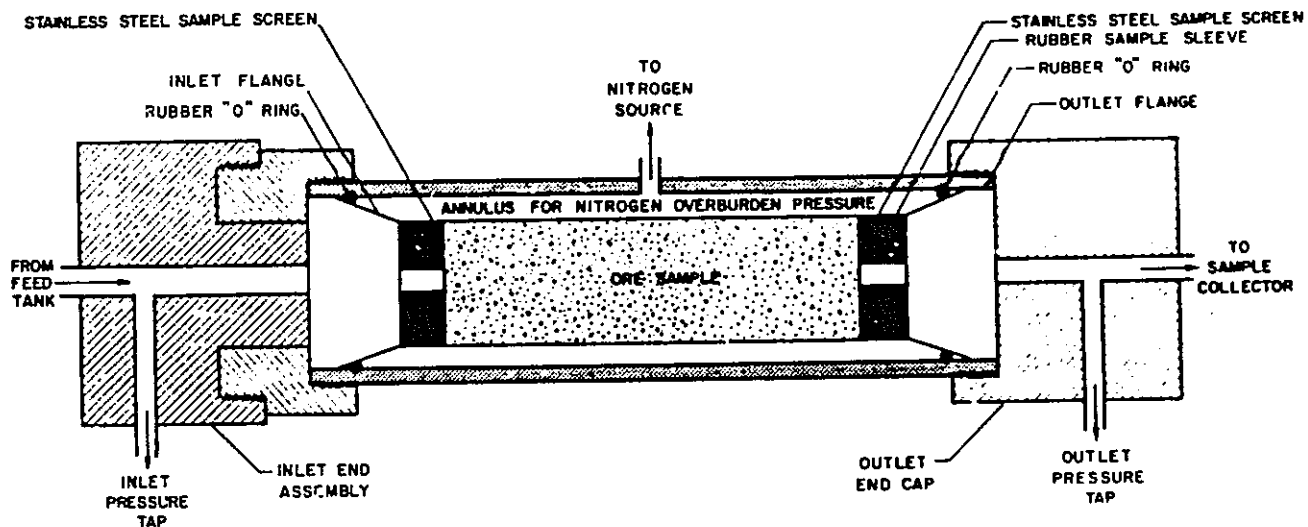


Figure 3.2. Cross-sectional diagram of the Hassler cell.

Figure 1.2.2 Example of flow type apparatus.

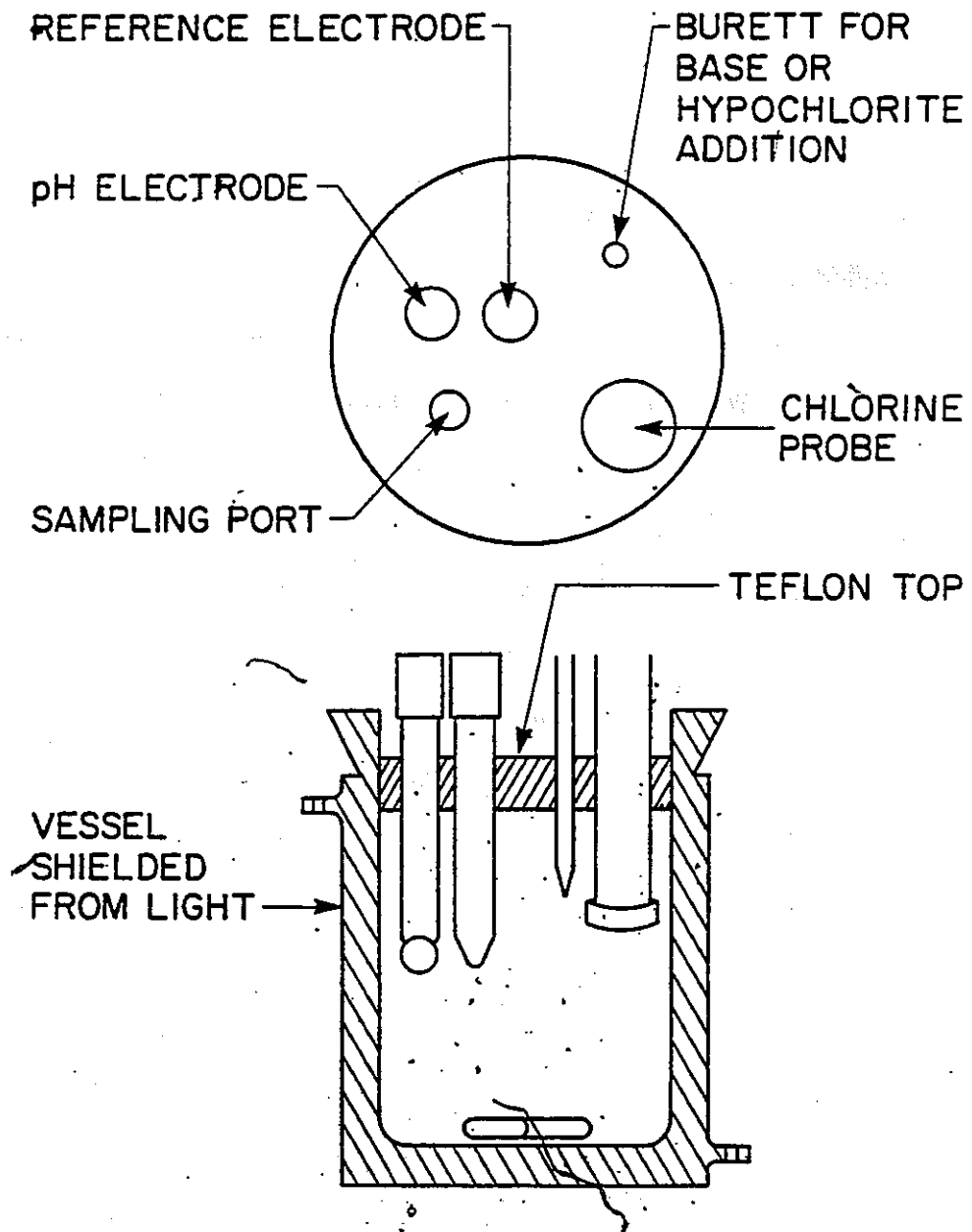
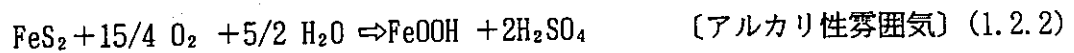
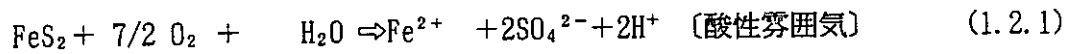


Figure 5-1. Reactor vessel and experimental apparatus for oxidation studies

Figure 1.2.3 Example of batch type apparatus.



酸性雰囲気とアルカリ性雰囲気の大きな相違は、鉄を含む反応生成物の化学形態である。酸性雰囲気では鉄はイオンとして存在するのに対し、アルカリ性雰囲気では針鉄鉱 (goethite) もしくは、アモルファス状の鉄酸化物として沈殿する。ここで、両式から分かるように反応には酸素が関与しており、大気雰囲気下での反応であることが明らかである。永井ら¹⁾は加圧酸素雰囲気下での浸出反応を研究対象としており、アルカリ性雰囲気の浸出については上式と同じであるが、酸性雰囲気では次の反応式を用いている。

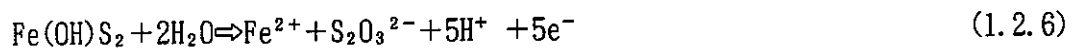


1.2.1 式との相違は、硫黄元素の挙動であり、硫酸イオンの生成は考慮していない。

これに対し、Osseo-Asare⁵⁾は、水との反応を考慮して、次の反応を示している。

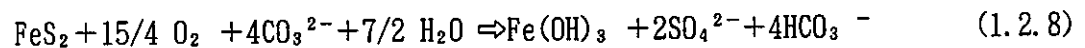


これはFeS₂表面の変化であり、さらに次の反応が加わって溶液との相互作用となる。



この反応は、無酸素雰囲気下での反応として区別できると考えられる。

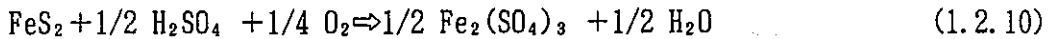
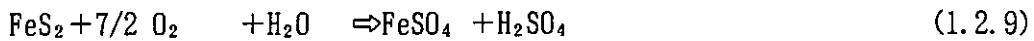
また、FeS₂の溶解反応と炭酸イオンとの関係についてと、以下のような反応が考えられている。



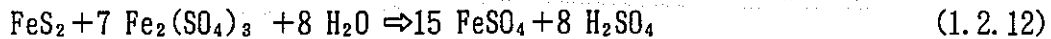
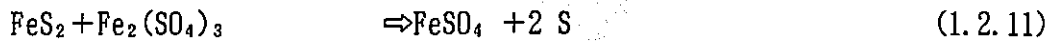
ここでは、炭酸イオンは、重炭酸イオンに変化するが、雰囲気は中性～アルカリ性で維持される。鉄の反応生成物は、水酸化物が考えられるが、菱鉄鉱 (siderite, FeCO₃) も可能性のある形態である。

FeS₂の溶解には、細菌が触媒的な役割で強く作用することも報告されている。

酒井ら⁶⁾によると、バクテリア（好気性）の存在下では、まず次の反応が生じる。



すなわち、1.2.9 式の反応で生成する硫酸分は、さらに次の反応を加速する。また、1.2.10式の反応生成物である硫酸第二鉄は、次の反応によりさらにFeS₂の酸化を進める。



このとき、FeS₂の溶解は、1)酸素やバクテリアによりFe²⁺イオンがFe³⁺イオンに酸化される反応と、2)Fe³⁺イオンがFeS₂を酸化溶解する反応の複合反応として解釈される。

1.2.4 溶解度積

FeS₂の水中での溶解の平衡状態を表すデータとして、次に示す溶解度積が知られている⁷⁾。なお、溶解度積を求める際に必要な化学種の同定方法については不明である。

$$K_{sp} = 2.2 \times 10^{-15} \quad (1.2.13)$$

但し、 $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ における $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

$$K_{sp} = 2.5 \times 10^{-39} \quad (1.2.14)$$

但し、 $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ における $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$

このとき、pHが10.3ならば、Fe²⁺濃度（溶解度）は $5.5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ （3 ppb）、Fe³⁺濃度は $3.1 \times 10^{-28} \text{ mol/l}$ （10⁻²⁰ ppb）である。しかし、炭酸イオンの存在下でFeCO₃として沈殿することを考慮した場合には、Fe²⁺の溶解度は約0.1ppmに増加する。

図1.2.4 はPourbaix⁸⁾によるFeの状態図である。固相は酸化物及び水酸化物をそれぞれ考慮している。これに対し、炭酸イオンが共存すると状態図の状況が変化する。

図1.2.5⁹⁾は、炭酸イオン共存下での状態図であり、Fe²⁺とFe(OH)₃の中間領域では、FeCO₃が生成する。また、炭酸イオン共存下でのFeS₂自身の状態図を図1.2.6⁴⁾に示す。還元雰囲気下では、FeS₂はFeCO₃や鉄酸化物、鉄水酸化物等よりも安定であり、溶解反応は生じ難いことが予想される。

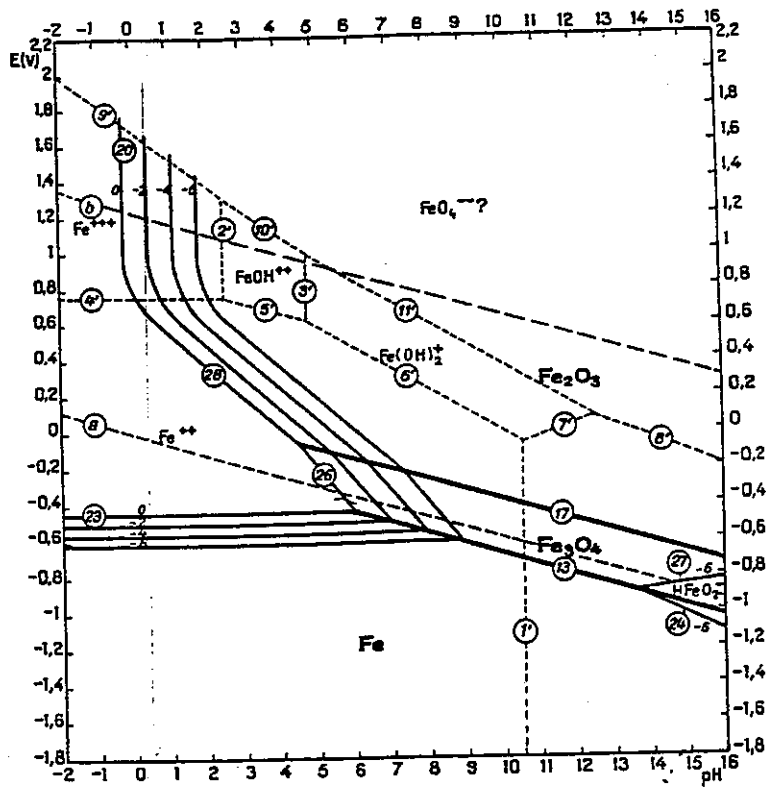


FIG. 4. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25°C^o (considering as solid substances only Fe, Fe₂O₃ and Fe₃O₄).

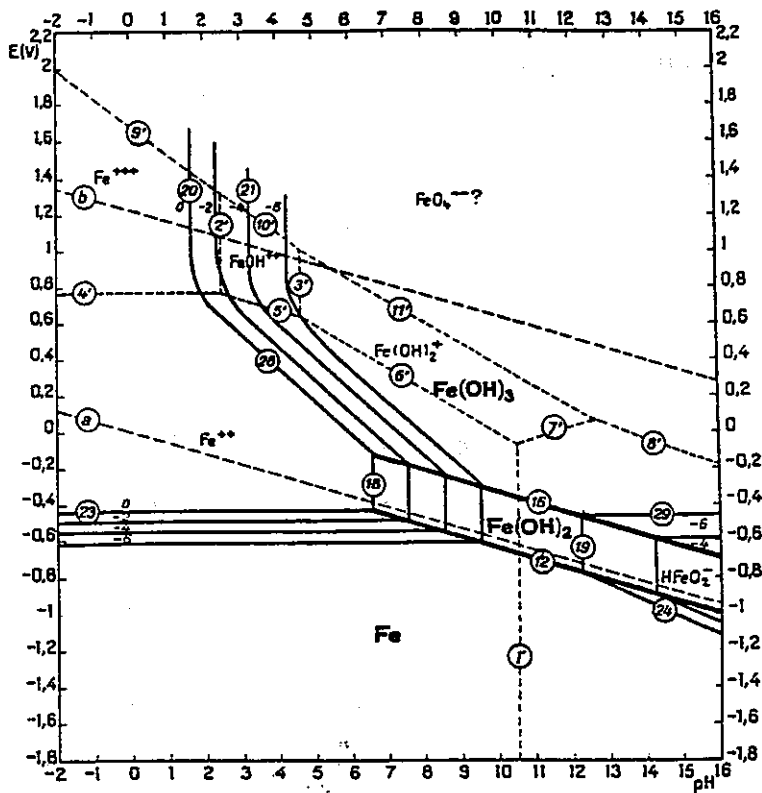


FIG. 5. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25°C^o (considering as solid substances only Fe, Fe(OH)₂ and Fe(OH)₃).

Figure 1.2.4 Pourbaix diagram of iron

(top:solid-oxide, bottom:solid-hydroxide)

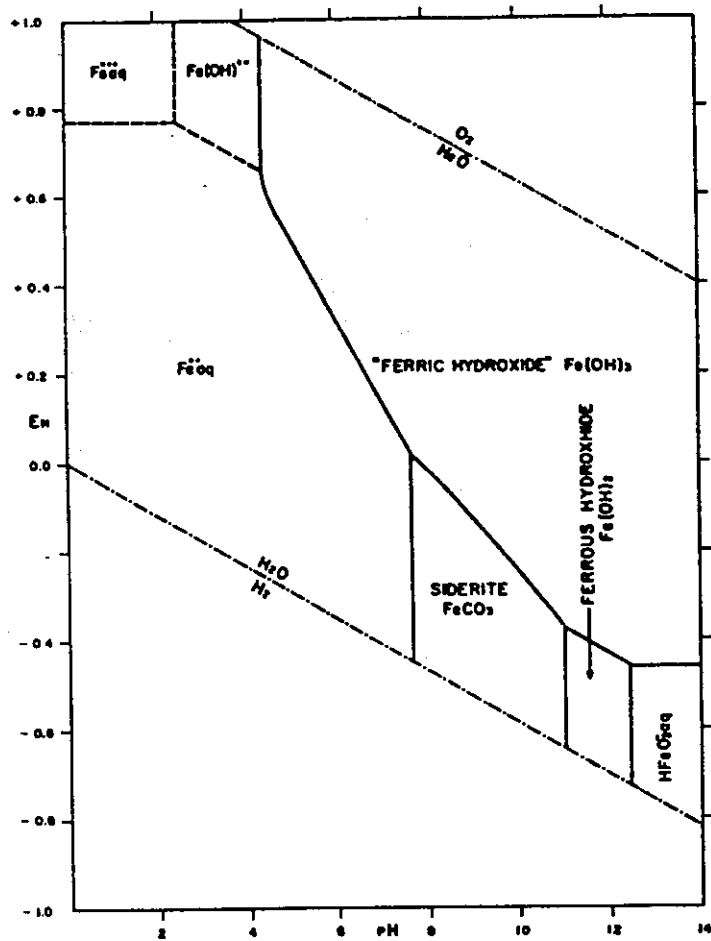


Figure 2.3. Stability diagram showing the relations between metastable iron hydroxides and siderite [39]; permission granted by Freeman, Cooper and Co., San Francisco, California.

NTIS is authorized to reproduce and sell this copyrighted work. Permission for further reproduction must be obtained from the copyright owner.

Figure 1.2.5 pH-Eh diagram of Fe (with carbonate ion)

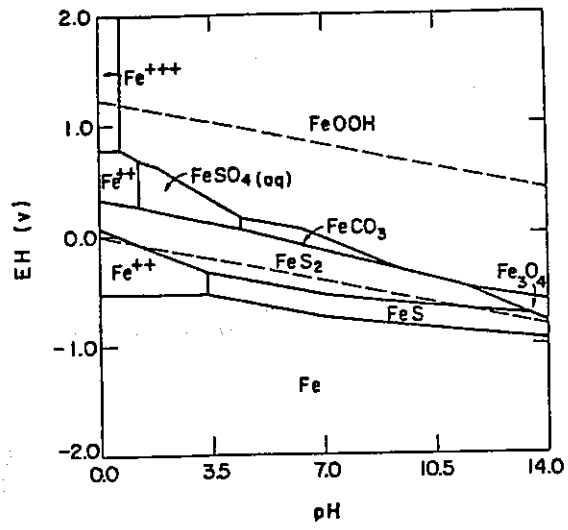


Figure 1. Eh - pH diagram for the Fe-S-CO₂-H₂O system at 25°C; {CO₂} = 0.4, {Fe} = 0.017, {S} = 0.033.

Figure 1.2.6 pH-Eh diagram of FeS₂

1.2.5 溶解速度

溶解速度の文献調査結果を、文献ごとに表1.2.1 (1)~(6)に示した。また、各文献値を比較するため、表1.2.2 にまとめて示した。

種々のパラメータによる溶解速度への影響について、以下にまとめる。

(1) pH依存性

図1.2.7 は、Ciminelli ら⁴⁾ が求めた FeS_2 の溶解速度のpH依存性である。試験は、約1gの試料を1ℓの溶液で浸出した場合の試験結果であり、試験温度は80℃である。縦軸は反応した FeS_2 量、横軸は時間である。pH範囲は1.5~12.5であり、試験溶液はHCl(pH1.5, 2.5)、蒸留水(pH5.5)、 Na_2CO_3 (pH10.5~12.5)を用い、試験中のpH調整は、HClとNaOHで調整した。図から明らかなように、酸性雰囲気では FeS_2 はほとんど溶解せず、pHが高くなるほど溶解し易くなる。pHの増加に伴い、反応生成物として、酸化鉄もしくは水酸化鉄が生成するはずであるが、これらの沈殿生成反応は反応速度を阻害しているようには見られない。

図の傾きから溶解速度を求めることができる。溶解データの微分値として得られる溶解速度は、経時的に一定とは限らない。このため、ここでは初期の溶解速度

(initial rate)を求め、比較検討用とした。図1.2.8 は、各pHにおける試験結果と初期溶解速度の相関関係を示したものである。また、図1.2.9 は、アルカリ領域に着目して図1.2.8を拡大したものである。中性~アルカリ性領域においては、溶解速度は、pHとほぼ線型であると考えられる。

(2) 温度依存性

図1.2.10は、Ciminelli ら⁴⁾ が求めた FeS_2 の溶解速度の温度依存性である。試験時のpHは11.4であり、 NaCO_3 を一定量添加することにより、 CO_3^{2-} を制御している。温度が高いほど反応速度は速く、 FeS_2 の溶解反応は吸熱反応である。図1.2.11は、温度依存データをアレニウスプロットしたものである。この結果を元に FeS_2 の溶解反応の活性化エネルギーを求めており、 $57.3 \pm 12.1 \text{ kJ/mol}$ である。Lin ら¹⁰⁾の調査では、 FeS_2 の溶解反応の活性化エネルギーの文献値は51~84kJ/molの範囲にあり、自らも76kJ/molという値を報告している。Ciminelli らの成果もこの範囲にあり、既存文献を補完しているといえる。

Table 1.2.1(1) Summary of literature for pyrite①¹⁾

項目	内容	
著者	永井忠雄, 木内弘道	
年	1968	
雑誌名	北海道大学工学部研究報告 No. 48	
タイトル	黄鉄鉱の酸素加圧浸出に関する研究	
目的	浸出速度の測定	
試験試料	鉱物・産地	黄鉄鉱 (笹谷鉱山, 宇久鉱山, 和賀仙人鉱山, 鷲合鉱山)
	化学分析値	記述なし
	試料の洗浄	記述なし
	粒径	板状試料 (20×10×3 mm, [100] 面及び[111] 面を切出し)
	比表面積	記述なし
試験条件	試験手法	バッチ試験
	試験雰囲気	酸素雰囲気 (P _{O2} 1~25kg/cm ²)
	溶液・pH	1 N H ₂ SO ₄ 溶液
	固液比	固相约25cm ² /液相450ml
	温度	115 ~175 °C
	振とう	攪拌速度 0~800 rpm
	ろ過方法	記述なし
	分析	Fe濃度 (チオシアン酸による比色法及び原子吸光法)
溶解速度	0.1 ~10 mg-Fe/cm ² /h	
活性化エネルギー	21.4Kcal/mol (低温側) ~16.7Kcal/mol (高温側)	
溶解メカニズム	記述なし	

Table 1.2.1(2) Summary of literature for pyrite^②

項目	内容							
著者	R. S. Schechter, L. W. Lake et al.							
年	1984							
雑誌名	BuMines-OFR-141-84, p. 93							
タイトル	Development of environmentally attractive leachants. Volume 2. An experimental and theoretical study of uranium and pyrite dissolution kinetics.							
目的	酸化反応の測定							
試験試料	鉱物・産地	黄鉄鉱 (Combustion Engineering Minerals Co.)						
	化学分析値	記述なし						
	試料の洗浄	記述なし						
	粒径と比表面積	< 325mesh (6900 cm ² /g) 200 ~60 mesh (1250 cm ² /g) < 20mesh (1050 cm ² /g)						
試験条件	試験手法	カラム試験						
	試験雰囲気	窒素ガス雰囲気						
	溶液・pH	模擬地下水 (pH 7.0, Ca 150ppm, Na 200ppm, KCl 2.3 mol/l)						
	固液比	20g +180g(sea sand)						
	温度	22±2℃						
	振とう	記述なし						
	ろ過方法	記述なし						
	分析	Fe, SO ₄ ²⁻ 濃度, FeS ₂ 量						
溶解速度	<table border="0"> <tr> <td>< 325mesh</td> <td>26.4×10⁻⁴mol/l/h</td> </tr> <tr> <td>200 ~60 mesh</td> <td>7.0×10⁻⁴mol/l/h</td> </tr> <tr> <td>< 20mesh</td> <td>7.9×10⁻⁴mol/l/h</td> </tr> </table>		< 325mesh	26.4×10 ⁻⁴ mol/l/h	200 ~60 mesh	7.0×10 ⁻⁴ mol/l/h	< 20mesh	7.9×10 ⁻⁴ mol/l/h
< 325mesh	26.4×10 ⁻⁴ mol/l/h							
200 ~60 mesh	7.0×10 ⁻⁴ mol/l/h							
< 20mesh	7.9×10 ⁻⁴ mol/l/h							
活性化エネルギー	記述なし							
溶解メカニズム	記述なし							

Table 1.2.1(3) Summary of literature for pyrite^③

項目	内容	
著者	A. F. Umana	
年	1980	
雑誌名	Dissertation for doctorate, Stanford Univ.	
タイトル	Kinetics of oxidative dissolution of pyrite by aqueous chlorine species.	
目的	溶解速度の測定	
試験試料	鉱物・産地	黄鉄鉱
	化学分析値	記述なし
	試料の洗浄	2.5N HClで3回洗浄
	粒径	<200mesh
	比表面積	1 m ² /g
試験条件	試験手法	バッチ法
	試験雰囲気	大気雰囲気
	溶液・pH	0.01~1.0 mol/l NaCl 溶液
	固液比	50~2000 mg/l
	温度	10~75°C
	振とう	攪拌速度 350~650rpm
	ろ過方法	記述なし
	分析	記述なし
溶解速度	$d(\text{FeS}_2)/dt = K_p (\text{FeS}_2)$ $K_p = 1.6 \times 10^{-5}/s$ (200mg/l NaCl 0.01mol/l) $K_p = 1.27 \times 10^{-5}/s$ (200mg/l NaCl 0.1 mol/l) $K_p = 0.7 \times 10^{-5}/s$ (200mg/l NaCl 1.0 mol/l)	
活性化エネルギー	6.6 Kcal/mol (10~75°C)	
溶解メカニズム	$\text{FeS}_2 + 15/2 \text{Cl}_2 + 11\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{SO}_4^{2-} + 15\text{Cl}^- + 19\text{H}^+$ $\text{FeS}_2 + 15/2\text{HOCl} + 7/2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{SO}_4^{2-} + 15/2\text{Cl}^- + 23/2\text{H}^+$ $\text{FeS}_2 + 15/2\text{OCl}_2^- + 7/2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{SO}_4^{2-} + 15/2\text{Cl}^- + 4\text{H}^+$	

Table 1.2.1(4) Summary of literature for pyrite④⁴⁾

項目	内容	
著者	V. S. T. Ciminelli, K. Osseo-Asare	
年	1986	
雑誌名	Hydrometall. React. Des. Kinet., Proc. Symp. pp129-147	
タイトル	Kinetics of pyrite oxidation by oxygen in sodium carbonate solution.	
目的	Na ₂ CO ₃ 溶液中での溶解速度の測定	
試験試料	鉱物・産地	Pyrite (Huanzala, Peru)
	化学分析値	XRD ---- 不純物見られず 湿式分析等 ---- Si 0.28%以下、Ni, Zn, Cu, Co, Cd, Mn 0.05%以下
	試料の洗浄	3 mol/l HClに36時間浸漬後、二段蒸留水及びAcetone で洗浄
	粒径	<400, 400~270, 270~200, 200~150, 150~100 mesh
	比表面積	記述なし
試験条件	試験手法	バッチ法 (2 l ガラス容器)
	試験雰囲気	N ₂ 及びHeガス (酸素除去雰囲気)
	溶液・pH	1 mol/l Na ₂ CO ₃ 溶液 (pH10~12.5), HCl溶液 (pH1.5, 2.5), 蒸留水
	固液比	1 g/1 l
	温度	50~84°C
	振とう	攪拌していると思われるが、速度不明*
	ろ過方法	記述なし
	分析	S濃度 (BaSO ₄ 沈澱法)
溶解速度	$(1-x)^{-2/3} - 1 = K_{s,t} t$ $K_{s,t} > 0.99/h$	
活性化エネルギー	57.3±12.1KJ/mol (50~84°C, pH 11.4)	
溶解メカニズム	$FeS_2 + 7/2 O_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2 H^+$ $FeS_2 + 15/4 O_2 + 5/2 H_2O = FeOOH + 2H_2SO_4$	

注) * : 試験容器のフタにスターモーターの接続孔を設けているとの記述あり

Table 1.2.1(5) Summary of literature for pyrite^{⑤6)}

項目	内容	
著者	酒井昇、石先千春、千田信、下飯坂潤三	
年	1987	
雑誌名	日本鉱業会誌 103, 1192, pp.395-400	
タイトル	第二鉄イオンによる溶解速度の測定	
目的	溶解速度の測定	
試験試料	鉱物・産地	柵原鉱山(岡山県)
	化学分析値	Fe 41.72wt-%, Cu 0.21wt-%, insol 1.55wt-%, その他 0.1wt-%
	試料の洗浄	2 mol/l HClによる洗浄
	粒径	270 ~200mesh
	比表面積	記述なし
試験条件	試験手法	バッチ法(500ml ガラス容器)
	試験雰囲気	N ₂ ガスを溶液に流入
	溶液・pH	pH 0.3, 0.5, 1.2, 1.9
	固液比	5 g/300ml
	温度	40, 50°C
	振とう	攪拌速度 300, 500, 800 rpm
	ろ過方法	記述なし
	分析	全鉄濃度(オルト-フェナントリン吸光光度法) (Fe ³⁺ は10%塩酸ヒドロキシルアミンでFe ²⁺ に還元して測定)
溶解速度	$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \gamma_1 + \gamma_2$ $\gamma_1 = k_1 [\text{Fe}^{3+}]^{0.8} [\text{Fe}^{2+}]^{-1.4}$ $\gamma_2 = k_2 [\text{H}^+]^{-0.5} [\text{Fe}^{3+}]^{0.8} [\text{Fe}^{2+}]^{-1.4}$	
活性化エネルギー	$k_1 : 47\text{kJ/mol}$ $k_2' : 83\text{kJ/mol} (=k_2 [\text{H}^+]^{-0.5})$	
溶解メカニズム	溶解反応 $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeS}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 3\text{FeSO}_4 + 2\text{S}$ $\text{FeS}_2 + 7\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{S} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$	

Table 1.2.1(6) Summary of literature for pyrite^{①)}

項目	内容	
著者	H. K. Lin, H. Y. Sohn et al.	
年	1986	
雑誌名	Hydrometall. React. Des. Kinet., Proc. Symp., pp.149-168	
タイトル	The kinetics of leaching of chalcopyrite and pyrite grains in primary copper ore by dissolved oxygen.	
目的	溶解速度の測定	
試験試料	鉱物・産地	Pyrite (Kennecott's Bingham Mine in Utah)
	化学分析値	Chalcopyrite : 2.1wt-%, Pyrite : 2.0wt-%.
	試料の洗浄	記述なし
	粒径	270 ~200mesh
	比表面積	記述なし
試験条件	試験手法	バッチ試験
	試験雰囲気	酸素分圧 6200kPa
	溶液・pH	蒸留水
	固液比	5g/500ml
	温度	90, 75°C
	振とう	記述なし
	ろ過方法	記述なし
	分析	Sの濃度 (BaSO ₄ 沈澱法)
溶解速度	90°C $2.54 \times 10^{-2} \text{ (cm}^3/\text{mol)}^{1/2}/\text{h}$ 75°C $8.21 \times 10^{-3} \text{ (cm}^3/\text{mol)}^{1/2}/\text{h}$ 温度依存性 $k = 2.2 \times 10^9 \exp(-9140/T) \text{ (cm}^3/\text{mol)}^{1/2}/\text{h}$	
活性化エネルギー	76kJ/mol	
溶解メカニズム	記述なし	

Table 1.2.2 Data base of leaching rate for pyrite

Author	Year	The place of origin	Pre-treatment	Solution pH	Surface area	Solution	Solid solution ratio	Temperature	Filteration	Shaking	Leaching rate
T. Nagai	1968	Sasatani mine, Uku mine, Wagasennin mine, Washiai mine	no-discribed	no-discribed	no-discribed	1N H ₂ SO ₄	25cm ³ /450ml	115 ~175 °C	no-discribed	0 ~800 rpm	0.1 ~10mg-Fe/cm ² /h
R. S. Schechter	1984	Combustion Engineering Minerals co.	no-discribed	pH 7.0	6900cm ² /g	Ca 150ppm Na 200ppm KCl 2.3mol/l	20g +180g (sea sand)	22 ± 2 °C	no-discribed	no-discribed	26.4 × 10 ⁻⁴ mol/ℓ/h
					1250cm ² /g						7.0 × 10 ⁻⁴ mol/ℓ/h
					1050cm ² /g						7.9 × 10 ⁻⁴ mol/ℓ/h
A. F. Umana	1980	no-discribed	2.5N HCl washing (3 times)	pH 7.0	<200mesh	NaCl 0.01M	200mg/ℓ	25°C	no-discribed	350 ~650rpm	$d(FeS_2)/dt = K_p(FeS_2)$ $K_p = 1.6 \times 10^{-5}/s$
		NaCl 0.1 M				$K_p = 1.27 \times 10^{-5}/s$					
		NaCl 1.0 M				$K_p = 0.7 \times 10^{-5}/s$					
		NaCl 0.1M + Ni ²⁺ 10 ⁻⁴ M				$K_p = 2.2 \times 10^{-5}/s$					
		NaCl 0.1M + Ni ²⁺ 10 ⁻⁵ M				$K_p = 1.9 \times 10^{-5}/s$					
		NaCl 0.1M + Cu ²⁺ 10 ⁻⁴ M				$K_p = 2.5 \times 10^{-5}/s$					
		NaCl 0.1M + Cu ²⁺ 10 ⁻⁵ M				$K_p = 1.6 \times 10^{-5}/s$					
		Rico, Colorado				$K_p = 7.0 \times 10^{-6}/s$					
		Custer, South Dakota				$K_p = 1.3 \times 10^{-5}/s$					
		Appalachian coal Pennsylvania				distilled water					$K_p = 6.4 \times 10^{-6}/s$
V. S. T. Ciminelli	1986	Huanzala, Peru	3N HCl washing +distilled water washing + acetone washing	HCl (pH. 5, 2.5) distilled water (pH5.5) Na ₂ CO ₃ (pH 10.5~12.5)	<400 mesh 400~270mesh 270~200mesh 200~150mesh 150~100mesh	1 mol/ℓ Na ₂ CO ₃	1g/1ℓ	50~84°C	no-discribed	no-discribed	$(1-X)^{-2/3} - 1 = K_{..} t$ $K_{..} > 0.99/h$
N. Sakai	1987	Sakuhara mine Okayama, Japan	2N HCl washing	pH 0.3 pH 0.5 pH 1.2 pH 1.9	270~200mesh	distilled water	5g/300ml	40, 50°C	no-discribed	300, 500, 800 rpm	$d[Fe^{2+}]/dt = \gamma_1 + \gamma_2$ $\gamma_1 = k_1 [Fe^{3+}]^{0.5} [Fe^{2+}]^{-1.4}$ $\gamma_2 = k_2 [H^+]^{-0.5} [Fe^{3+}]^{0.5} [Fe^{2+}]^{-1.4}$
H. K. Lin	1986	Keenecolt's Bingham mine, Utah	no-discribed	no-discribed	270~200mesh	distilled water	5g/500ml	90°C	no-discribed	no-discribed	$k = 2.2 \times 10^9 \exp(-9140/T)$ $8.21 \times 10^{-3} (cm/mol)^{1/2}/h$
								75°C			$2.54 \times 10^{-2} (cm/mol)^{1/2}/h$

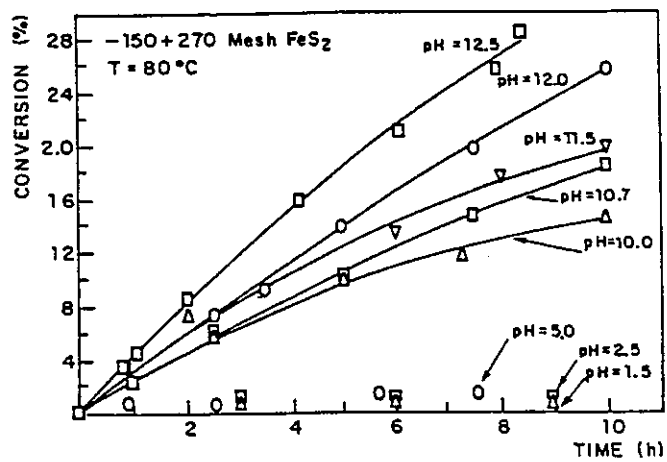


Figure 9. Pyrite conversion (%) vs. reaction time (h) for various pHs: pH 1.5 and 2.5 (HCl soln.); pH 5.0 (dist. water); pH_≥10.0 ([CO₃]_{tot} = 0.1M).

Figure 1.2.7 pH-dependence of FeS₂ dissolution

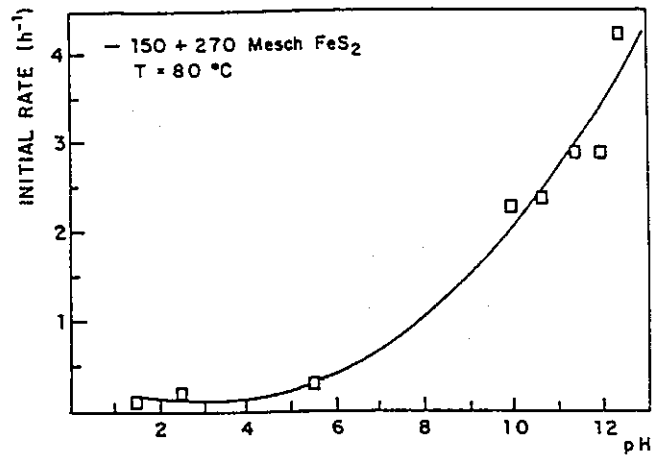


Figure 10. Initial rate vs. pH for data from Figure 9.

Figure 1.2.8 pH-dependence of FeS₂ dissolution rate

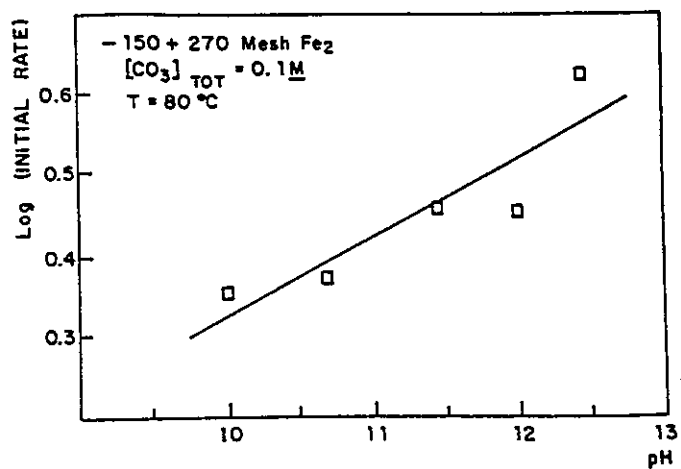


Figure 11. Plot log (initial rate) vs. pH for data from Figure 9, pH > 5.0, [CO₃]_{TOT} = 0.1 M.

Figure 1.2.9 pH-dependence of FeS₂ dissolution rate (basic condition)

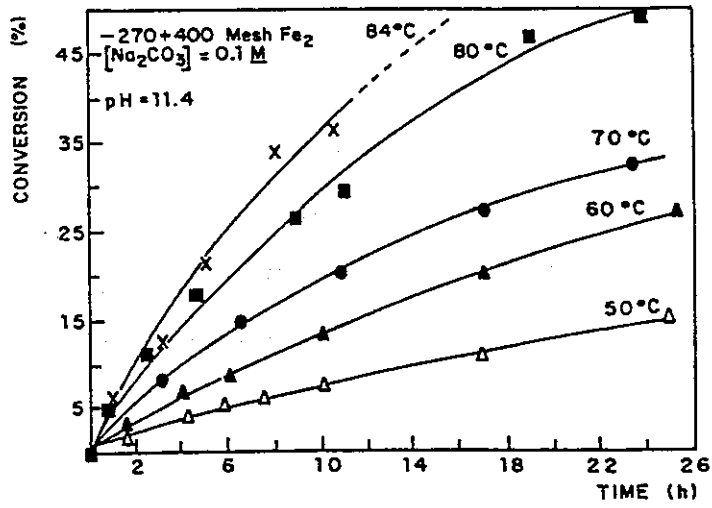


Figure 5. Pyrite conversion (%) vs. reaction time (h) at various temperatures.

Figure 1.2.10 Temperature-dependence of FeS₂ dissolution

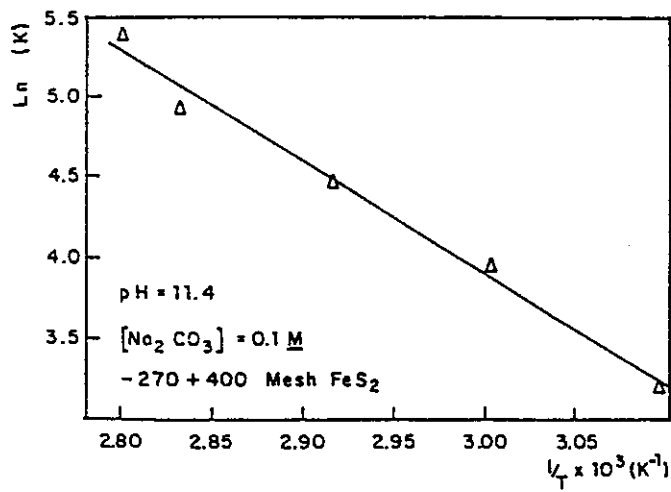


Figure 6. Arrhenius plot for data from Figure 5.

Figure 1.2.11 Temperature-dependence of FeS₂ dissolution
(Arrhenius plot)

(3) 攪拌による影響

図1.2.12は、図1.2.2 に示したフロータイプの試験装置により求められた、通液速度と溶解速度の関係である。ここでは縦軸は溶解残渣としての FeS_2 の量をプロットしているため、時間の経過に対して負の勾配を持つ。フロータイプの試験における流速は、バッチタイプの試験における攪拌と同様と考えられるが、流速が約2倍相違しても溶解速度は変化しておらず、攪拌依存性が無視できることを示している。

図1.2.13は、Ciminelli ら⁴⁾による FeS_2 の溶解反応速度と攪拌速度の関係である。攪拌速度の増加に伴わずかに溶解反応速度も増加しているように見られるが、誤差の幅を考慮すると、攪拌依存性は実質的にないといえる。また、図1.2.14は、酒井ら⁶⁾による FeS_2 の溶解性の攪拌速度依存性である。この場合にも、溶解速度は攪拌に依存していない。酒井らは、試験で適用した攪拌速度の範囲内では、固相表面での境膜内の物質移動抵抗は無視できるとしている。

図1.2.15は、永井ら¹⁾により求められた全く攪拌をしない静置型の試験も加味した場合の攪拌依存性である。400rpm以下では浸出速度が低下している。これを上述の各結果と総合し、攪拌速度と境膜形成状況の関連で説明可能であるが、また攪拌速度と反応生成物の剝離性の関係を考慮しても、同様に各試験結果を説明することは可能である。

(4) 試料の粒径依存性

図1.2.16は、Ciminelli ら⁴⁾による FeS_2 の溶解反応速度の試料粒径依存性である。同図を初期速度との関係に引き直したものが図1.2.17である。図は試料粒径と溶解速度を反比例の関係で評価しており、これは溶解反応速度は試料表面積と線型であることを意味している。

(5) 溶解速度式

Lin¹⁰⁾らは、 O_2 共存下での電気化学的反応を考慮して、次式を適用している。

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k [\text{O}_2]^{1/2} t \quad (1.2.15)$$

x : 反応した FeS_2 のモル数
[O_2] : 溶存酸素濃度
t : 反応時間
k : 反応速度定数

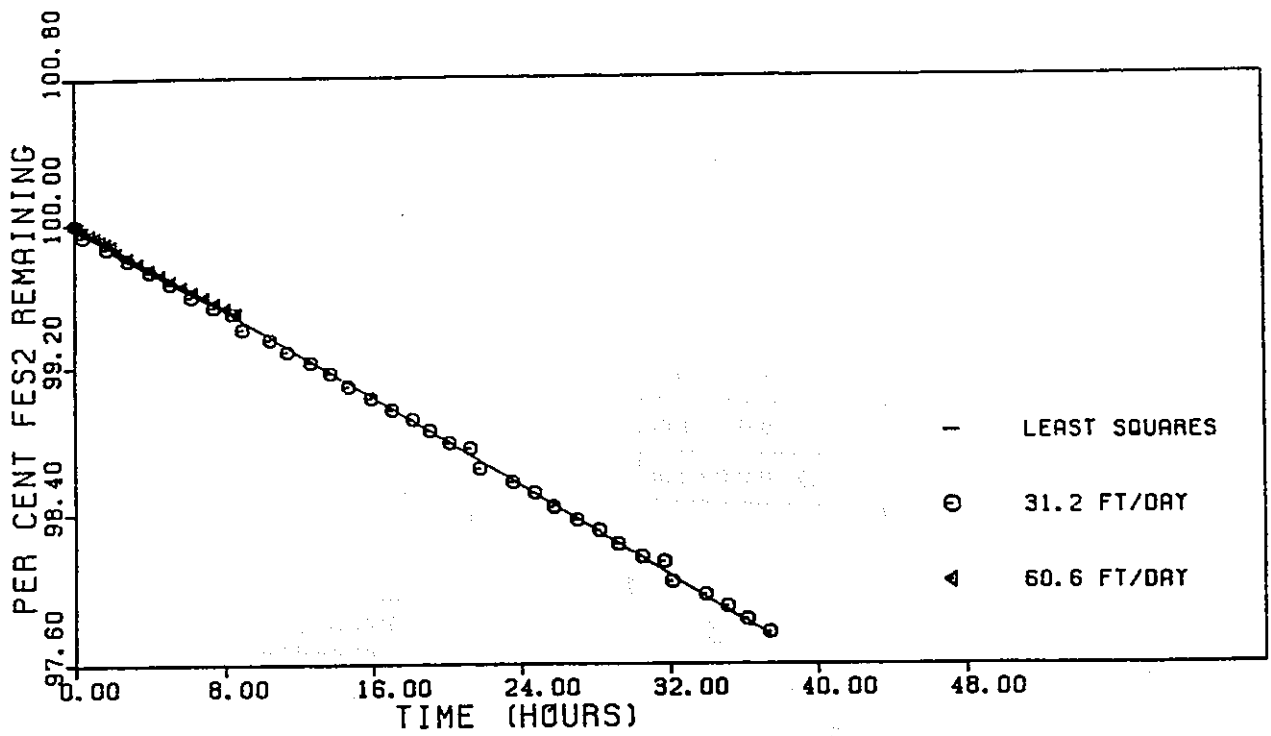


Figure 6.11. Moles of pyrite remaining with time for different flow rates.

Figure 1.2.12 Flow rate-dependence of FeS₂ dissolution

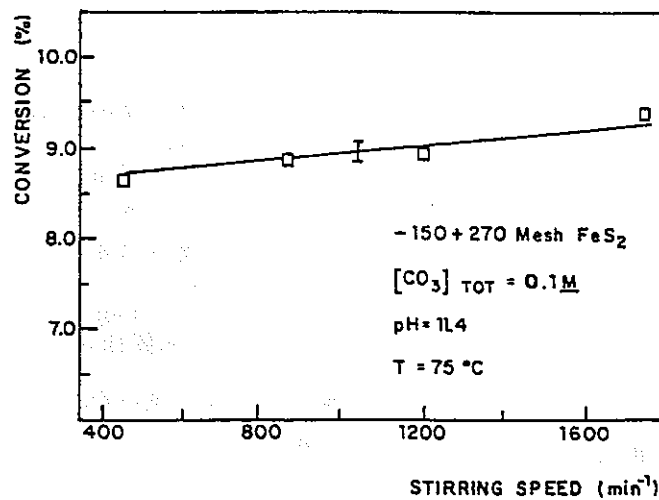


Figure 12. Pyrite conversion (%) after 5 h vs. stirring speed (min⁻¹). Bar means confidence range of mean conversion at 95% confidence level.

Figure 1.2.13 Stirring speed-dependence of FeS₂ dissolution (1)

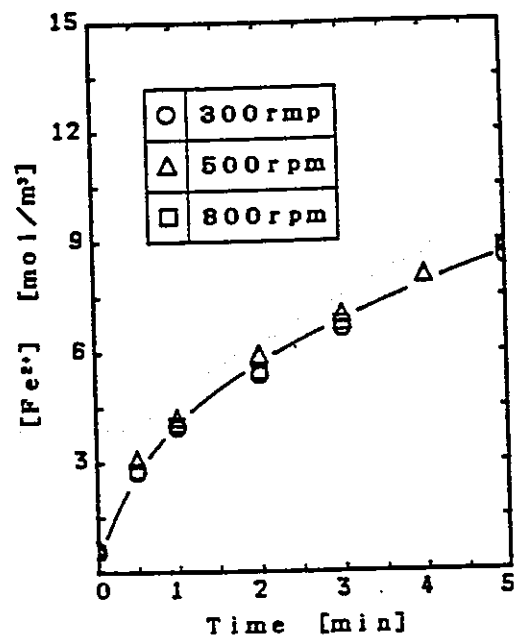
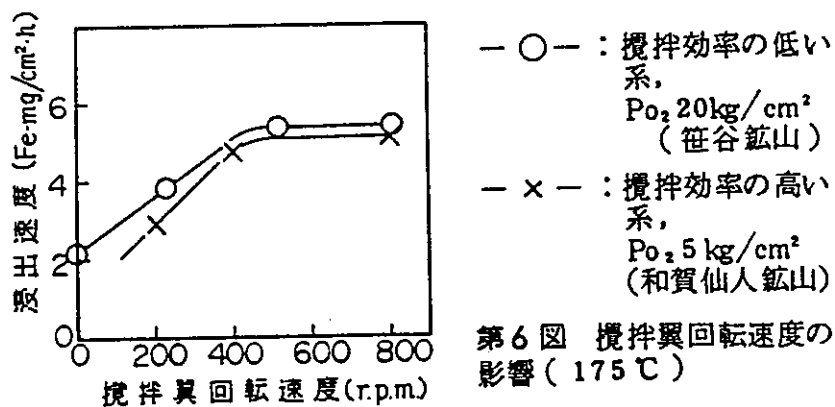


Fig. 1
Effect of agitation
on the reaction
rate.

Figure 1.2.14 Stirring speed-dependence of FeS₂ dissolution (2)



第6図 攪拌異回転速度の影響 (175 °C)

Figure 1.2.15 Stirring speed-dependence of FeS₂ dissolution (3)

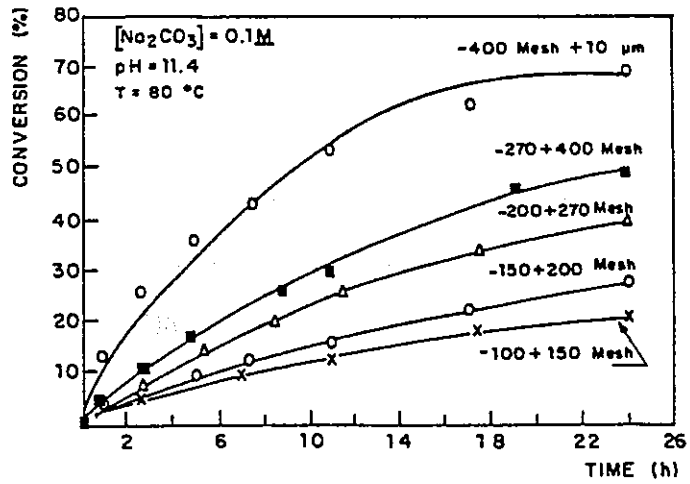


Figure 7. Pyrite conversion (%) vs. reaction time (h) for various particle sizes.

Figure 1.2.16 Particle size-dependence of FeS_2 dissolution

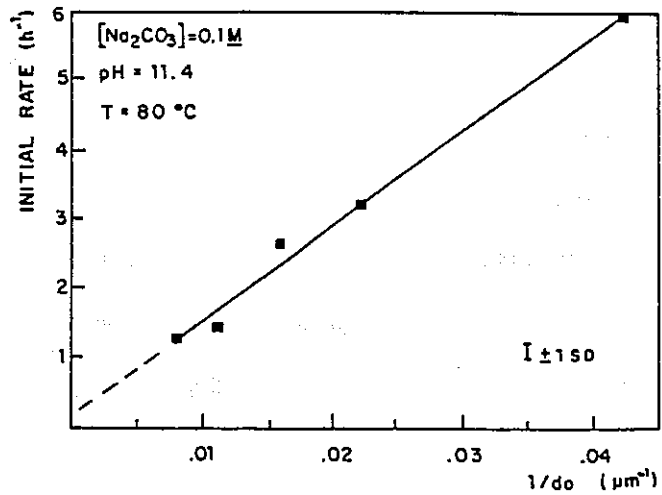


Figure 8. Initial rate vs. inverse of avg. particle size. Bar represents mean std. deviation of rate values.

Figure 1.2.17 Particle size-dependence of FeS_2 dissolution rate

本式は酸素濃度を考慮しており、これは次の一般式から酸化還元電位や水素イオン濃度との関係に換算可能である。

$$pe + pH = 20.78 + 1/4 \log[O_2] \quad (1.2.16)$$

反応速度 k は、実験データを1.2.15式に基づき $1 - (1-X)^{1/3}$ と $[O_2]^{1/2} t$ で整理することによって求められる。評価に用いた実験データを図1.2.18に示す。試験は90℃及び75℃で行われており、各温度における反応速度定数は次の値である。

$$75 \text{ }^\circ\text{C} : 8.21 \times 10^{-3} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$90 \text{ }^\circ\text{C} : 2.54 \times 10^{-2} \quad \text{''}$$

Lin らは、さらに評価結果の温度依存性を評価し、次のような一般式を導出している。

$$k = 2.2 \times 10^9 \exp(-9140/T) \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{h}^{-1} \quad (1.2.17)$$

T : 絶対温度

本式は、比較的汎用性はあるものの、次の各点で信頼性が確認できない。

- ①試験は酸素加圧による FeS_2 の浸出を目的に3100kPa ($\approx 30\text{atm}$)で行われており、低い酸素濃度もしくは還元雰囲気への適用性は不明である。
- ②試料粒径依存性は無い(図1.2.18の90℃データ参照)もしくは依存性があったとしても k に含むとしており、表面積との関係が考慮されていない。
- ③温度依存性は90℃及び75℃のデータから導出しており、低温への適用性は不明である。

この他、Ciminelli ら⁴⁾や酒井ら⁶⁾は、水素イオン濃度や生成物の濃度と反応速度の相関性を評価パラメータの少ないべき乗型のモデルを使用して表し、溶解速度を評価しているが、化学工学的には意義があるものの普遍性に乏しく、環境条件が変化した場合の評価には使用できない。

以上の結果、 FeS_2 の溶解反応速度については、天然環境中での溶解速度の評価にそのまま応用できる速度式もしくは速度データは文献からは得られなかったが、調査した範囲では前出のLin らの評価式が最も適用性が高いと判断される。

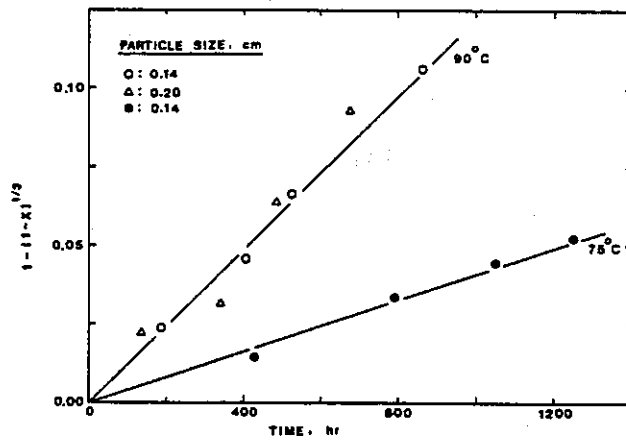


Figure 17. Plots of $1 - (1 - x)^{1/3}$ vs. time for pyrite leaching from ore particles containing unliberated grains under 3100 kPa pressure.

Figure 1.2.18 Experimental results of FeS_2 dissolution rate

1.3 緑泥石

緑泥石 (chlorite) は、化学組成上は、蛇紋石、 $Mg_{12}Si_8O_{20}(OH)_{16}$ とアメサイト、 $(Mg_8Al_4)(Si_4Al_4)O_{20}(OH)_{16}$ を端成分とする中間組成の固溶体であり、 $Mg \rightarrow Fe$ 、 $(Mg, Fe II)Si \rightarrow Al$ の置換により生じる。理想的な化学式は、 $(Mg, Fe II, Al)_{12}(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{16}$ である。FeとMgの存在比もしくはSiの含有量等により、シェリダナイト、クライノクロア、ペンニナイト、リピドライト、ダフナイト、その他多くの鉱物に細分化される。塩酸で容易に分解する。

1.3.1 文献調査結果の概要

緑泥石の溶解に関しては、4件の文献が検索された。このうち、Ross¹²⁾の文献は2.0Nの塩酸による溶解を扱っている。試料は比較的短期間で全量溶解し、時間に対する溶解量の変化が線型になる領域は観察されていない。Swoboda-Colbergら¹³⁾の試験では緑泥石を直接使用せず、土壌の溶解試験を行い、その溶解挙動を構成鉱物ごとに議論する際に緑泥石の寄与を考慮している。ここではpH 3~5の塩酸溶液を用い、比較的線型な溶解挙動を得ている。Voskresenskayaら¹⁴⁾はpH 5の4%クエン酸アンモニウムを使用して95℃で1時間溶解試験を行った結果、Ni, Mg, 及びFeは溶解したものの、Si成分は分析されなかったことを報告している。また、Hayashiら¹⁵⁾の試験では、2 μm以下の微粒試料をpH10に調製した80℃の0.1Mタイロン ($C_6H_4Na_2O_8S_2$)溶液中で1時間溶解し、溶解が観察されなかったことを報告している。

Ross、Swoboda-Colbergら、Voskresenskayaら及びHayashiらによる文献調査結果を表1.3.1 (1)~(4)に示すとともに、緑泥石の溶解速度をまとめて表1.3.2に示した。

緑泥石の溶解が観察されたRoss及びSwoboda-Colbergらの文献内容を以下に記述する。

Table 1.3.1(1) Summary of literature for chlorite①^{1,2)}

項目	内容	
著者	G. J. Ross	
年	1967	
雑誌名	Can. J. Chem., Vol.45, No.24, pp.3031-3034	
タイトル	Kinetics of acid dissolution of an orthchlorite mineral	
目的	Orthchloriteの溶解速度の温度依存性の測定	
試験試料	鉱物・産地	Clinochlore (Brewster, New York)
	化学分析値	$[(Al_{1.05}Fe^{+3}_{0.22}Fe^{+2}_{0.27}Mg_{4.34})(Si_{2.98}Al_{1.02})O_{10}(OH)_8]$ SiO ₂ 36.30% FeO 3.92% MgO 35.44% TiO ₂ 0.07% MnO 0.00% K ₂ O 0.00% Al ₂ O ₃ 21.38% SrO 0.00% total 100.63% Fe ₂ O ₃ 3.48% CaO 0.04%
	試料の洗浄	記述なし
	粒径	<0.2 μm 5.7% 1.0 ~1.5 μm 33.8% 0.2 ~0.5 μm 19.0% 1.5 ~2.0 μm 12.0% 0.5 ~1.0 μm 29.5%
	比表面積	記述なし
	試験手法	バッチ試験
	試験雰囲気	大気雰囲気
試験条件	溶液・pH	2.0N HCl (ナトリウム-マケイ酸塩飽和溶液)
	固液比	200mg/100ml
	温度	25, 30, 40, 50, 60°C
	振とう	記述なし
	ろ過方法	遠心分離
	分析	Mg, Fe, Al濃度 (原子吸光法)
	溶解速度	記述なし
活性化エネルギー	21Kcal/mol	
溶解メカニズム	$1-\sqrt{1-\alpha}$ と \sqrt{t} に比例関係あり	

Table 1.3.1(2) Summary of literature for chlorite^{②13)}

項目		内容										
著者		N. G. Swoboda-Colberg and J. I. Drever										
年		1993										
雑誌名		Chem. Geol. and geophys., Vol.105, No.1-3, pp.51-69										
タイトル		Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments										
目的		溶解速度を測定し、フィールド試験データと比較する										
試験試料	鉱物・産地	Eastern Maine (U. S. A) Light-mineral fraction (chlorite 1%) Heavy-mineral fraction (chlorite 9%)										
	化学分析値	表1.3.3 (1)~(2)参照										
	試料の洗浄	CHBr ₃ による比重分離 Acetone 洗浄+60°C乾燥										
	粒径	200 ~100mesh (75~150 μm)										
	比表面積	0.08m ² /g										
試験条件	試験手法	流動層試験 (fluidized bed reactor)										
	試験雰囲気	記述なし										
	溶液・pH	HCl 溶液 (pH 3.0, 4.0, 4.5)										
	通液速度	5~10g の試料に対して約5 ml/hの速度で通液										
	温度	記述なし										
	ろ過方法	記述なし										
	分析	Na, K, Ca, Mg, Al, Si 濃度 (ICP 及び原子吸光法)										
溶解速度	(1)室内試験 <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Light-mineral fraction</th> <th>Heavy-mineral fraction</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>pH 4</td> <td>6.7pmol/m²/s(chlorite)</td> <td>2.7pmol/m²/s(chlorite)</td> </tr> <tr> <td>pH 4.5</td> <td>3.8pmol/m²/s(chlorite)</td> <td>3.3pmol/m²/s(chlorite)</td> </tr> </tbody> </table> (2)フィールド試験 0.010~0.029 pmol/m ² /s				Light-mineral fraction	Heavy-mineral fraction	pH 4	6.7pmol/m ² /s(chlorite)	2.7pmol/m ² /s(chlorite)	pH 4.5	3.8pmol/m ² /s(chlorite)	3.3pmol/m ² /s(chlorite)
	Light-mineral fraction	Heavy-mineral fraction										
pH 4	6.7pmol/m ² /s(chlorite)	2.7pmol/m ² /s(chlorite)										
pH 4.5	3.8pmol/m ² /s(chlorite)	3.3pmol/m ² /s(chlorite)										
活性化エネルギー	記述なし											
溶解メカニズム	記述なし											

Table 1.3.1(3) Summary of literature for chlorite③¹⁴⁾

項目	内容																															
著者	H. T. Voskresenskaya and H. Coliazo																															
年	1983																															
雑誌名	ISSN0016-7029/83/0001-0040\$7.50/0 Scripta Publishing Co.																															
タイトル	Kinetics and mechanism of dissolution of some layer silicates in a weathering crust																															
目的	溶解速度の測定																															
試験試料	鉱物・産地	Cuba, GDR																														
	化学分析値	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Cuba</th> <th>GDR</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SiO₂</td> <td>36.6 %</td> <td>33.0 %</td> </tr> <tr> <td>MgO</td> <td>19.7 %</td> <td>21.0 %</td> </tr> <tr> <td>Al₂O₃</td> <td>17.3 %</td> <td>6.0 %</td> </tr> <tr> <td>Fe₂O₃</td> <td>8.1 %</td> <td>13.3 %</td> </tr> <tr> <td>MnO</td> <td>0.19%</td> <td>0.24%</td> </tr> <tr> <td>NiO</td> <td>0.51%</td> <td>3.13%</td> </tr> <tr> <td>H₂O -</td> <td>3.3 %</td> <td>6.8 %</td> </tr> <tr> <td>H₂O +</td> <td>9.8 %</td> <td>8.3 %</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>95.3 %</td> <td>96.8 %</td> </tr> </tbody> </table>		Cuba	GDR	SiO ₂	36.6 %	33.0 %	MgO	19.7 %	21.0 %	Al ₂ O ₃	17.3 %	6.0 %	Fe ₂ O ₃	8.1 %	13.3 %	MnO	0.19%	0.24%	NiO	0.51%	3.13%	H ₂ O -	3.3 %	6.8 %	H ₂ O +	9.8 %	8.3 %	Total	95.3 %	96.8 %
		Cuba	GDR																													
	SiO ₂	36.6 %	33.0 %																													
	MgO	19.7 %	21.0 %																													
	Al ₂ O ₃	17.3 %	6.0 %																													
Fe ₂ O ₃	8.1 %	13.3 %																														
MnO	0.19%	0.24%																														
NiO	0.51%	3.13%																														
H ₂ O -	3.3 %	6.8 %																														
H ₂ O +	9.8 %	8.3 %																														
Total	95.3 %	96.8 %																														
試料の洗浄	記述なし																															
粒径	記述なし																															
比表面積	記述なし																															
試験条件	試験手法	記述なし (バッチ試験)																														
	試験雰囲気	記述なし																														
	溶液・pH	0.15M (NH ₄) ₂ HCit (クエン酸アンモニウム), pH 5																														
	固液比	100mg/100ml																														
	温度	95±1℃																														
	振とう	記述なし																														
	ろ過方法	記述なし																														
	分析	Ni, Mg, Fe濃度 (原子吸光法), SiO ₂ 濃度 (Colorimetric法)																														
溶解速度	記述なし																															
活性化エネルギー	記述なし																															

Table 1.3.1(4) Summary of literature for chlorite④¹⁵⁾

項目	内容	
著者	Hayashi and Yamada	
年	1990	
雑誌名	Clays and Clay Minerals, 38, No.5, pp.308-314	
タイトル	Kinetics of dissolution of noncrystalline oxides and crystalline clay minerals in a basic tiron solution	
目的	タイロン溶液中での溶解反応を調べる	
試験試料	鉱物・産地	Chlorite (Wanibuchi mine, Shimane, Japan)
	化学分析値	陽イオン交換容量 8.4 meq/100g
	試料の洗浄	記述なし
	粒径	< 2 μ m
	比表面積	37.1 m ² /g
試験条件	試験手法	バッチ試験
	試験雰囲気	記述なし
	溶液・pH	0.1M tiron solution (C ₆ H ₄ Na ₂ O ₈ S ₂)
	固液比	25mg/30ml
	温度	80°C
	振とう	記述なし
	ろ過方法	遠心分離 (5000rpm, 10分)
	分析	Fe, Al濃度 (原子吸光法) Si濃度 (Spectrophotometric determination using ammonium molybdate)
溶解速度	記述なし	
活性化エネルギー	記述なし	
溶解メカニズム	記述なし	

Table 1.3.2 Data base of leaching rate for chlorite

Author	Year	The place of origin	Pre-treatment	Solution pH	Surface area	Solution	Solid solution ratio	Temperature	Filtration	Shaking	Leaching rate
G. J. Ross	1967	Brewster, New York	no-discribed	no-discribed	<0.2 μm 5.7% 0.2~0.5 μm 19.0% 0.5~1.0 μm 29.5% 1.0~1.5 μm 33.8% 1.5~2.0 μm 12.0%	2.0N HCl	200mg/100ml	20, 30, 40 50, 60°C	Centri- fugation	no-discribed	no-discribed
N. G. Swoboda	1993	Eastern maine, USA Soil (Light-mineral fraction)	gravity- separation	pH 4.0	0.08m ² /g	HCl solution	5~10g/5ml/min.	no-discribed	no-discribed	no-shaking (Fluidized bed reactor)	6.7pmol/m ² /s
				pH 4.5							3.8pmol/m ² /s
		Soil (Heavy-mineral fraction)		pH 4.0							2.7pmol/m ² /s
				pH 4.5							3.3pmol/m ² /s
H. T. Voskresenskaya	1983	Cuba	no-discribed	pH 5.0	no-discribed	0.15M (NH ₄) ₂ HCl	100mg/100ml	95±1°C	no-discribed	no-discribed	no-discribed
		GDR									no-discribed
Iiyashi	1990	Wanibuchi mine, Shimane, Japan	washing + 105 °C drying	no-discribed	<0.2 μm (37.1m ² /g)	0.1M Liron solution (C ₆ H ₄ Na ₂ O ₈ S ₂)	25mg/30ml	80°C	Centri- fugation (5000rpm, 10 min.)	no-discribed	Leaching could not be observed

1.3.2 Rossの文献

(1) 試験方法

(a) 試料

緑泥石の理想構造式は $(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Al})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ である。

試験に使用した緑泥石の化学組成を表1.3.1 (1)中に示す。表1.3.1 (1)中ではSi構成比が2.98となっているが、全体に係数が $\frac{1}{2}$ で表現されているため、理想構造式中では5.96に相当する。また、 $\text{Fe}^2/(\text{Mg}+\text{Fe}) \approx 0.05$ である。

試験に使用した緑泥石は、Siの係数が5.6 ~6.2、Fe及びMgの構成比率が $\text{Fe}^2/(\text{Mg}+\text{Fe}) \approx 0 \sim 0.1$ であるクライノクロア (clinochlore)に相当するものと判断される。

(b) 試料調製方法

試料は、アセトン雰囲気下でボールミルを使用して粉碎し、分散剤としてナトリウムを添加する。その後沈降法により、 $2 \mu\text{m}$ 以下の成分を分離し、真空乾燥する。粒度分布は測定されているが、表面積については測定されていない。

(c) 試験条件

試験はコニカルビーカとウォータバスを使用して行い、攪拌操作は行っていない。溶解のための溶液は、ナトリウムメタケイ酸塩を飽和させた2.0Nの塩酸であり、地下水環境と比較するとpHは極めて低い。また、ナトリウムメタケイ酸塩を飽和させた理由は、試料からのSiの溶解の影響を排除するためであるが、この操作が実質的に緑泥石の溶解にどのように影響するかは不明である。

(2) 試験結果

試験結果を図1.3.1に示す。左側の図は、 100°C の試験結果について、横軸を時間、縦軸を α としてプロットしたものである。ここで、 α は、種々の陽イオン元素それぞれについて、溶解した量と初期に存在した量の比であり、すなわち $\alpha = 1$ は全量溶解を意味する。図中にプロットされたMg、Fe、及びAlは同じ溶解挙動をしており、元素ごとの選択的溶解はなく、全体的に均一に溶解していることを示している。

右側の図は、溶解液中Mg濃度に関する種々の温度での試験結果を、横軸を \sqrt{t} (時間の平方根)としてプロットしたものである。このプロットにおいてデータの変化が直線の場合、反応は次式で表され、平成5年度に報告した溶解反応の各段階のうち、

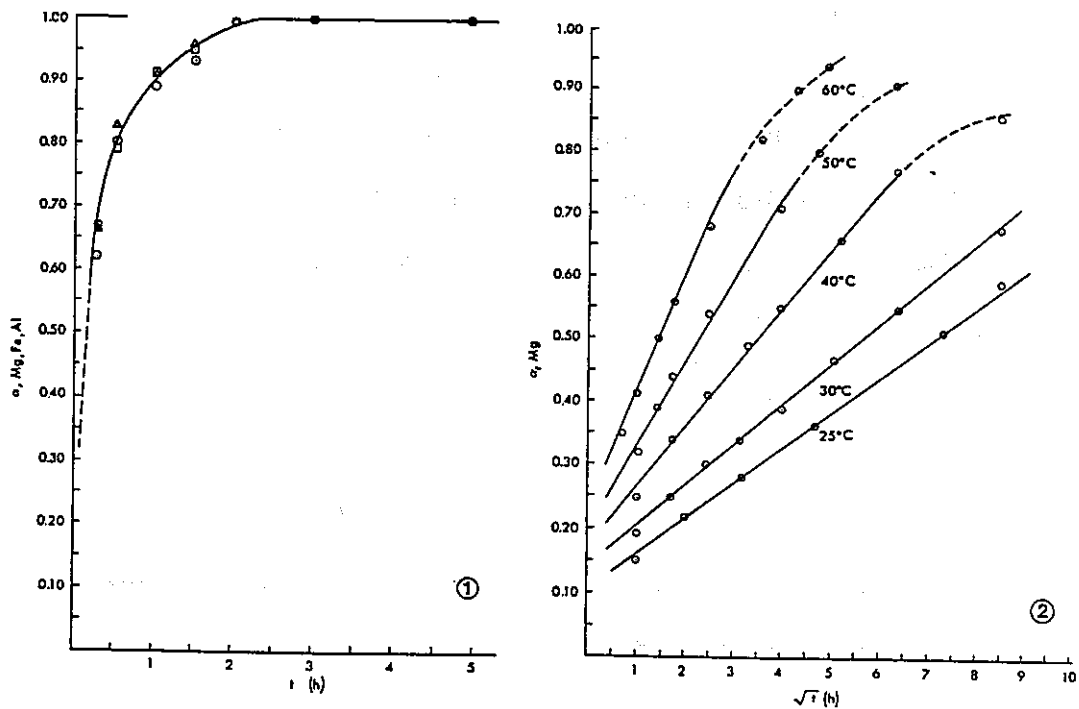


FIG. 1. Fraction dissolved (α) versus t of Mg (O), Fe (Δ), and Al (\square) from clinocllore in 2.0 N HCl at 100°C.
 FIG. 2. Fraction dissolved (α) versus \sqrt{t} of Mg from clinocllore in 2.0 N HCl at the temperatures indicated.

Figure 1.3.1

「放物線的溶出過程」に相当する。

$$\alpha^2 = k t \quad (1.3.1)$$

α : 溶解した量と初期に存在した量の比
 k : 反応定数
 t : 時間

また、上式で表現可能な溶解過程は、拡散律速過程であることが判明している。これに対し、拡散律速過程であっても、円盤状の形状をした粒子試料の円周部が選択的に溶解反応している場合には、次式が適用可能である。

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/2}\}^2 = K t \quad (1.3.2)$$

K : 反応定数

図1.3.2 は、上記の反応形式に着目してデータ処理した結果である。

$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ と \sqrt{t} の間に良好な線型的関係が見られ、この試験条件下では、試料のエッジ部分が選択的に溶解していることを示している。

(3) 溶解速度

本研究では、試料が数時間で全量溶解する条件で試験を行っていること、また拡散律速過程、すなわち放物線的溶出過程についてのみデータが得られていること、等により、ここで調査の対象とする線型的溶出過程における溶解速度は取得されていない。なお、本試験成果は、緑泥石が酸性条件下では容易に溶解することを確認しており、またSi分が事前に飽和していても、酸性条件下での緑泥石の溶解の容易さには影響しないことを示している。

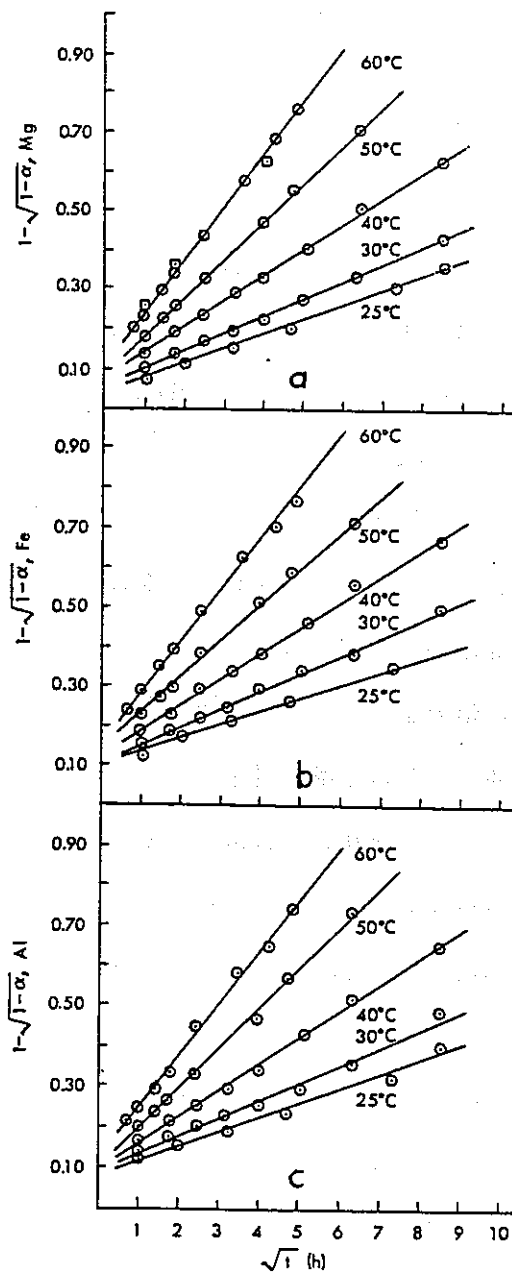


FIG. 3. Plots of $(1 - (1 - \alpha)^{1/2})$ versus \sqrt{t} for (a) Mg, (b) Fe, and (c) Al extracted from clinocllore dissolving in 2.0 N HCl at the temperatures indicated. The squares (\square) in (a) show the fraction of Mg dissolved from the 1.0-1.5 μ size fraction.

Figure 1.3.2

1.3.3 Swoboda-Colberg らの文献

(1) 試験方法

(a) 試料及び試料調製方法

米国メイン州東部より採取した土壌試料を用いる。試料は 100~200 メッシュ (75~150 μm) に粉碎した後、蒸留水を用いて超音波洗浄を繰り返す。この後、 CHBr_3 を用いて比重分離を行う。 CHBr_3 は比重 2.8 (化学便覧では 2.9) であり、この操作により比重 2.8 以下として得られる軽成分 (light-mineral fraction) と 2.8 以上として得られる重成分 (heavy-mineral fraction) に分離される。分離した試料は、それぞれアセトン洗浄を行なった後 60°C で 2 日間乾燥を行う。分離した試料の化学組成を表 1.3.3 (1) に示す。軽成分と重成分は組成が大きく異なり、たとえば軽成分はケイ酸塩鉱物を多量に含み、重成分は鉄及びチタンを多量に含む。

また、X線回折結果を元に求めた鉱物含有比を表 1.3.3 (2) に示す。溶解試験では、各種の鉱物の総体としての土壌試料をそのまま用いるが、試料には鉱物として緑泥石が含まれており、この挙動が本調査の対象である。なお、表に記載されている試料中緑泥石の化学組成では、 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}+\text{Fe}) = 0\sim 0.1$ 、 $\text{Si} = 2.8\sim 3.1$ の範囲にあるため、ここで同定された緑泥石はクライノクロア (clinochlore) に相当する。なお、各鉱物と各元素の関係として、軽成分については、Na 及び Ca は斜長石 (plagioclase)、Mg は緑泥石、K は白雲母 (muscovite) 及びカリ長石 (K-feldspar) によるものであり、Si 分のバランスを石英 (quartz) によって補うものと考えている。また重成分については、Na 及び Ca はホルンブレンド (hornblende) 及び斜長石、K 及び Mg は黒雲母 (biotite) 及び緑泥石によるものと考えている。

(2) 試験条件

溶液は脱イオン水であり、pH 調整のために塩酸を添加している。pH は、試験条件によって使い分けており、軽成分の試料に対しては、試験初期の通液には pH 4.0 を、試験後期には pH 4.5 の溶液を供給している。また、重成分の場合には試験初期の通液には pH 3.0 を、試験後期には pH 4.0 の溶液を供給している。

また、上記の試験は室内実験における試験条件であるが、比較のためにサイトでの現地試験を行っている。サイトでの試験の配置を図 1.3.3 に示す。地表面には有機物による層があり、溶存炭酸の影響を排除するため、試験では有機物層を除去している。

Table 1.3.3 (1)

TABLE 1

Bulk chemistry of mineral material used in laboratory fluidized bed reactors^{*1}

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI ^{*2}	Sum
<i>Light-mineral fraction (specific gravity ≤ 2.8):</i>											
84.27	8.59	2.06	2.22	0.28	0.69	0.75	0.01	0.10	0.02	0.66	99.65
<i>Heavy-mineral fraction (specific gravity ≥ 2.8):</i>											
42.47	10.94	0.70	0.67	8.96	7.29	21.20	0.59	6.68	0.26	1.20	100.96

^{*1}Analyzed by fusion in LiBO₃, dissolution of fusion pellet in hydrochloric acid and determination of cations in solution by ICP-AA.

^{*2}Loss on ignition.

Table 1.3.3 (2)

TABLE 2

Mineral composition of soil material used in laboratory fluidized bed reactors

Mineral	Chemical formula	Abundance ^{*1} (%)
<i>Light-mineral fraction (specific gravity ≤ 2.8):</i>		
Quartz	SiO ₂	63
Plagioclase (An ₃₀) ^{*2}	Na _{0.7} Ca _{0.3} Al _{1.3} Si _{2.7} O ₈	21
K-feldspar	KAlSi ₃ O ₈	9
Muscovite	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	6
Chlorite ^{*2}	Mg _{4.64} Fe _{0.49} Al _{2.04} Si _{2.83} O ₁₀ (OH) ₈	1
<i>Heavy-mineral fraction (specific gravity ≥ 2.8):</i>		
Hornblende ^{*2}	Na _{0.14} K _{0.09} Ca ₂ Fe _{1.78} Mg ₂ Al ₂ Si ₇ O ₂₂ (OH) ₂	63
Hematite	Fe ₂ O ₃	11
Chlorite ^{*2}	Mg _{4.64} Fe _{0.49} Al _{2.04} Si _{2.83} O ₁₀ (OH) ₈	9
Quartz	SiO ₂	8
Plagioclase (An _{15.6}) ^{*2}	Na _{0.83} Ca _{0.16} Al _{1.16} Si _{2.84} O ₈	5
Biotite ^{*2}	KFe _{1.5} Mg _{1.5} AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	4

^{*1}Mineral abundance was estimated on the basis of XRD and bulk chemistry. For XRD, the relative abundance was calculated from the peak areas of the strongest reflection of each mineral (Pawloski, 1985). It is assumed that the sum of minerals detected represents 100%. For assumptions in calculations using bulk chemistry, see text.

^{*2}Stoichiometry assumed; exact stoichiometry not accessible by XRD.

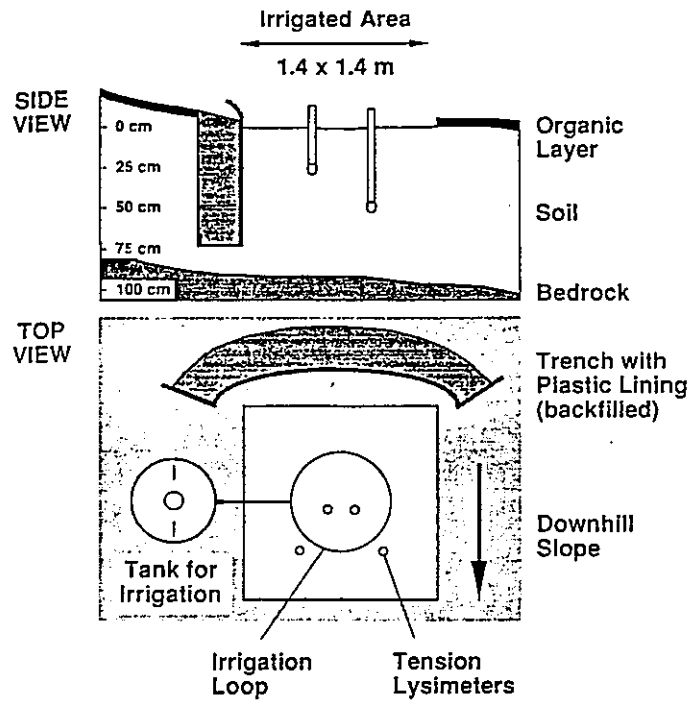


Figure 1.3.3

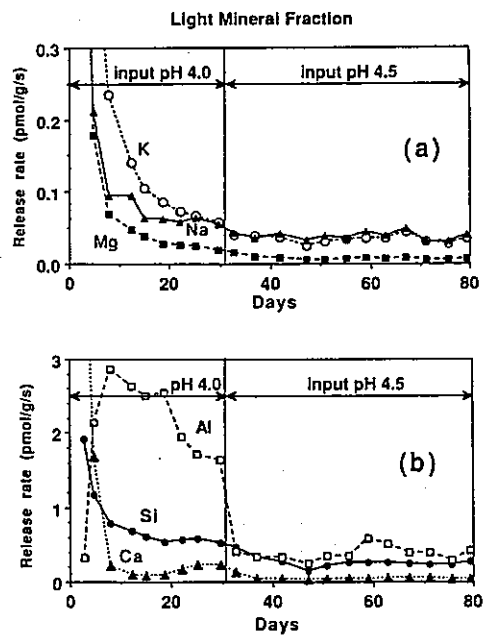


Fig. 5. Release rate of Na, K, Mg, Ca, Al and Si from light-mineral fraction (s.g. ≤ 2.8) in fluidized bed reactors as a function of time at input pH's 4 and 4.5. Reactor effluent pH at steady state was within ± 0.03 pH unit of input pH.

Figure 1.3.4

1.3.3 Swoboda-Colberg らの文献

(1) 試験方法

(a) 試料及び試料調製方法

米国メイン州東部より採取した土壌試料を用いる。試料は 100~200 メッシュ (75~150 μm) に粉碎した後、蒸留水を用いて超音波洗浄を繰り返す。この後、 CHBr_3 を用いて比重分離を行う。 CHBr_3 は比重2.8(化学便覧では2.9)であり、この操作により比重 2.8以下として得られる軽成分 (light-mineral fraction) と 2.8以上として得られる重成分 (heavy-mineral fraction) に分離される。分離した試料は、それぞれアセトン洗浄を行なった後60°Cで2日間乾燥を行う。分離した試料の化学組成を表1.3.3 (1)に示す。軽成分と重成分は組成が大きく異なり、たとえば軽成分はケイ酸塩鉱物を多量に含み、重成分は鉄及びチタンを多量に含む。

また、X線回折結果を元に求めた鉱物含有比を表1.3.3 (2)に示す。溶解試験では、各種の鉱物の総体としての土壌試料をそのまま用いるが、試料には鉱物として緑泥石が含まれており、この挙動が本調査の対象である。なお、表に記載されている試料中緑泥石の化学組成では、 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}+\text{Fe}) \approx 0\sim 0.1$ 、 $\text{Si} \approx 2.8\sim 3.1$ の範囲にあるため、ここで同定された緑泥石はクライノクロア (clinochlore) に相当する。なお、各鉱物と各元素の関係として、軽成分については、Na及びCaは斜長石 (plagioclase)、Mgは緑泥石、K は白雲母 (muscovite) 及びカリ長石 (K-feldspar) によるものであり、Si分のバランスを石英 (quartz) によって補うものと考えている。また重成分については、Na及びCaはホルンブレンド (hornblende) 及び斜長石、K 及びMgは黒雲母 (biotite) 及び緑泥石によるものと考えている。

(2) 試験条件

溶液は脱イオン水であり、pH調整のために塩酸を添加している。pHは、試験条件によって使い分けており、軽成分の試料に対しては、試験初期の通液にはpH4.0 を、試験後期にはpH4.5 の溶液を供給している。また、重成分の場合には試験初期の通液にはpH3.0 を、試験後期にはpH4.0 の溶液を供給している。

また、上記の試験は室内実験における試験条件であるが、比較のためにサイトでの現地試験を行っている。サイトでの試験の配置を図1.3.3 に示す。地表面には有機物による層があり、溶存炭酸の影響を排除するため、試験では有機物層を除去している。

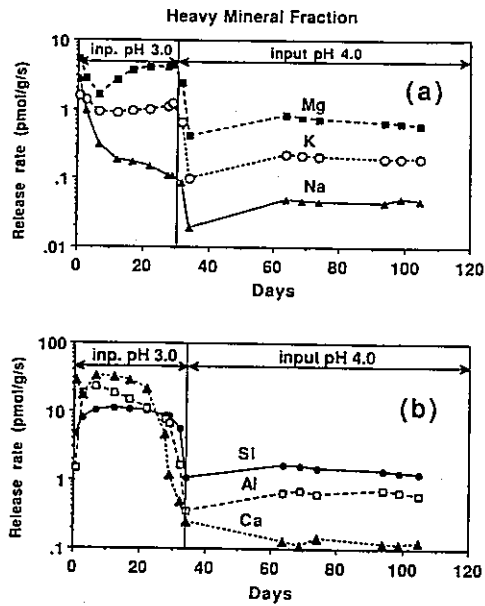


Fig. 6. Release rate of Na, K, Mg, Ca, Al and Si from heavy-mineral fraction (s.g. ≥ 2.8) in fluidized bed reactors as a function of time at pH 3 and 4. Reactor effluent pH at steady state was within ± 0.03 pH unit of input pH.

Figure 1.3.5

Table 1.3.4

TABLE 3

Solute release rates from laboratory fluidized bed reactors

	Solute release rate* ¹ (pmol m ⁻² s ⁻¹)					
	Si	Al	Na	K	Mg	Ca
<i>Light-mineral fraction</i> (specific gravity ≤ 2.8):						
pH 4* ²	0.50	1.75	0.07	0.075	0.025	0.175
pH 4.5	0.24	0.60	0.04	0.060	0.014	0.045
<i>Heavy-mineral fraction</i> (specific gravity ≥ 2.8):						
pH 4	1.5	0.7	0.04	0.2	0.6	0.13
pH 4.5	0.6	0.35	0.03	0.02	0.3	0.40

*¹Based on geometric surface area of whole sample of either light- or heavy-mineral fraction. Sample weight ~ 6 g, mean grain-size $106 \mu\text{m}$ ($75\text{--}150\text{-}\mu\text{m}$ fraction).

*²pH given is input pH. Reactor effluent at steady state was within ± 0.03 pH unit of input pH.

Table 1.3.5

TABLE 4

Mineral weathering rates for individual minerals in laboratory experiments

Mineral	Amount of mineral weathering* ¹ (mol mineral (g sample) ⁻¹ s ⁻¹)	Dissolution rate** ² (μ mol mineral m ⁻² s ⁻¹)	Relative reaction rate** ³ (mol mineral (mol plagioclase) ⁻¹)
<i>Light-mineral fraction:</i>			
pH 4:			
Plagioclase (An ₃₀)	0.100	23.8	1.00
K-feldspar	0.074	20.8	0.88
Chlorite	0.005	6.7	0.28
Muscovite	0.001	7.8	0.33
pH 4.5:			
Plagioclase (An ₃₀)	0.057	13.6	1.00
K-feldspar	0.051	16.7	1.23
Chlorite	0.001	3.8	0.28
Muscovite	0.009	6.3	0.46
<i>Heavy-mineral fraction:</i>			
pH 4:			
Plagioclase (An _{15.6})	0.028	28.4	1.00
Hornblende	0.114	1.8	0.06
Chlorite	0.019	2.7	0.09
Biotite	0.190	59.3	2.09
pH 4.5:			
Plagioclase (An _{15.6})	0.021	21.3	1.00
Hornblende	0.086	1.4	0.06
Chlorite	0.024	3.3	0.16
Biotite	0.012	3.8	0.18

*¹Mineral dissolution rate per gram mineral fraction (light or heavy fraction). See text for assumptions used in calculating the amount of mineral weathered.

**²Mineral dissolution rate normalized to abundance and geometric surface area. Geometric surface area of 75–150- μ m size fraction used in experiments is 0.02 m² g⁻¹ for plagioclase and K-feldspar, 0.08 m² g⁻¹ for all other minerals. Abundance of individual minerals is given in Table 2.

**³Ratio of normalized dissolution rates, calculated relative to plagioclase.

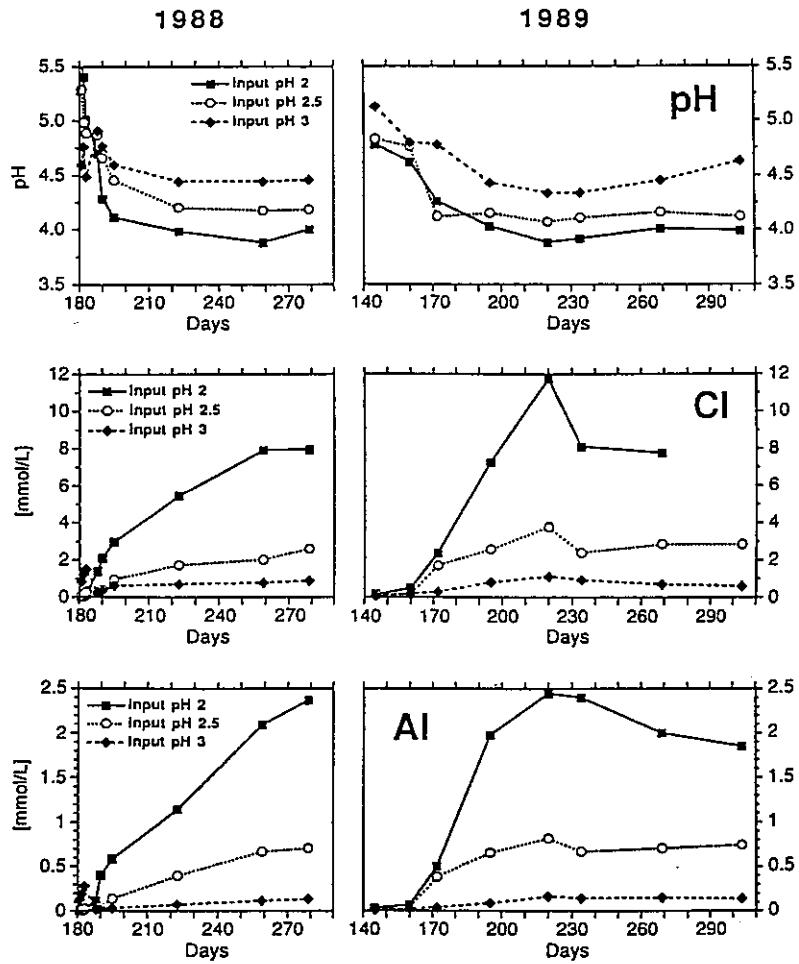


Fig. 7. Soil solution pH and Cl and Al concentrations in small-scale weathering plot experiments for 1988 and 1989 field seasons as a function of time (at 25-cm depth). Input concentrations of chloride were 1, 3.2 and 10 mmol l⁻¹ for input pH's 2, 2.5 and 3, respectively

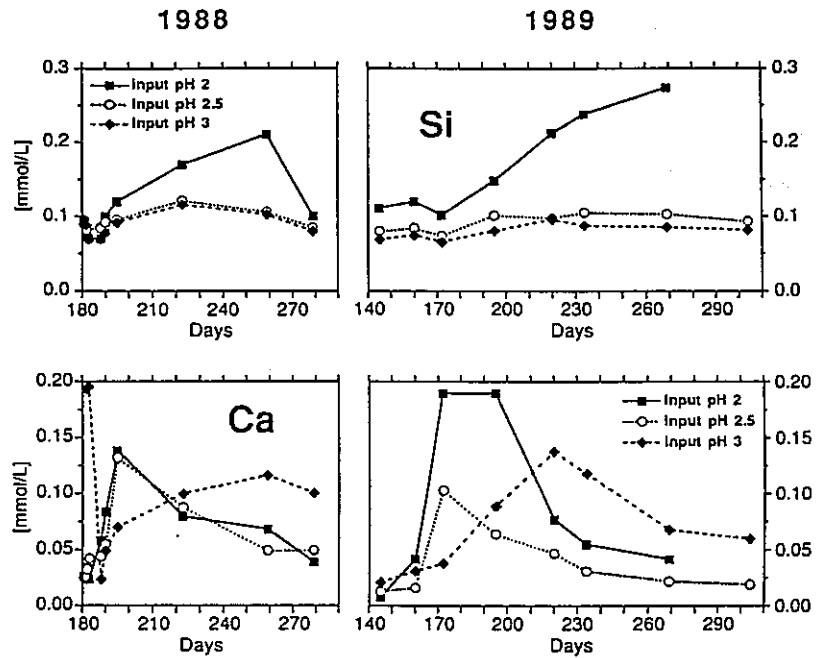


Fig. 8. Soil solution concentrations of Si and Ca in small-scale weathering plot experiments for 1988 and 1989 field seasons as a function of time (at 25-cm depth).

Table 1.3.6

TABLE 6

Comparison of laboratory and field dissolution rates for individual minerals and for total silica flux

Mineral	pH 4			pH 4.5		
	Dissolution rate ($\text{pmol mineral m}^{-2} \text{s}^{-1}$)		Ratio laboratory/field	Dissolution rate ($\text{pmol mineral m}^{-2} \text{s}^{-1}$)		Ratio laboratory/field
	laboratory	field		laboratory	field	
	Dissolution rate ($\text{pmol Si m}^{-2} \text{s}^{-1}$)		Ratio laboratory/field	Dissolution rate ($\text{pmol Si m}^{-2} \text{s}^{-1}$)		Ratio laboratory/field
laboratory	field	laboratory		field		
Plagioclase	23.8	0.146	163	13.6	0.052	262
K-feldspar	20.8	0.146	142	16.7	0.052	321
Muscovite	7.8	0.058	134	6.3	0.021	300
Biotite	-	0.026		3.8	0.009	422
Chlorite	6.7	0.029	231	3.3	0.010	330
Hornblende	1.8	0.009	200	1.4	0.003	467
Total flux of silica	33.8	0.202	167	25.0	0.078	321

--= not determined.

1.3.4 溶解速度について

緑泥石が塩酸に易溶であることは周知の事実であるが、文献検索結果はそれを裏付けている。ここで、Rossの文献では室温条件において、pH 4~4.5 の条件で3.3 もしくは6.7 pmol/m²/s の評価値を得ており、既存文献値とほぼ一致していることから、このオーダーの溶解速度が現実的な値であると考えられる。1 m²/gの表面積を有する緑泥石試料を1g/100mlの固液比で溶解した場合、上記の溶解速度は、浸出液中Si濃度として約0.3 mg/l/dayの増加量に相当する。このため、少なくとも1週間の採取間隔で浸出試験を行った場合、有為な浸出量が得られると予想される。

これに対し、Voskresenskayaら¹⁴⁾ は、pH 5、温度95°C、溶解時間1時間で、また、Hayashi ら¹⁵⁾ は、pH10、温度80°C、溶解時間1時間の試験条件で、緑泥石の溶解が観察されなかったことを報告している。このため、本研究では、中性~弱アルカリ性の地下水での緑泥石の溶解挙動を対象とするため、上述の予想される溶解速度よりも遙かに小さい溶解速度となることが予想される。

また、Swoboda-Colberg ら¹³⁾ に見られるように、現地試験での溶解速度と室内試験での溶解速度には表面積の評価に起因すると考えられる2~3桁の相違が生じる可能性がある。これは、地下水生成モデルによる実地下水の組成評価に際しては、室内試験データより数桁低い溶解速度も考慮の対象としておくべきであることを示唆している。

1.4 緑簾石

緑簾石 (epidote)は、 $X_2Y_3Z_3(O, OH, F)_{13}$ 、 $X = Ca, Cs^{III}, La^{III}, Y^{III}, Th, Fe^{II}, Mn^{II}, Mn^{III}, Y = Al, Fe^{III}, Mn^{III}, Fe^{II}, Mn^{II}, Ti, Z = Si, Be$ の組成を有する鉱物族の名称であり、ゾイサイト、クリノゾイサイト、紅簾石、その他の多くの鉱物に細分化される。しかし、細分化した鉱物の一つとしても緑簾石が定義されており、この場合の緑簾石の組成は $Ca_2Fe^{III}Al_2O \cdot OH \cdot Si_2O_7 \cdot SiO_4$ である。

緑簾石の溶解に関しては、Rose¹⁶⁾ の文献1件のみが検索された。本文献は1991年に公刊されたものであり、比較的新しくまた緑簾石の溶解に関する孫引き文献が無いことから、緑簾石の溶解に関して、本文献以外の研究は存在しないものと推定される。

Roseの文献内容を表1.4.1 に示すとともに以下に詳述した。

また、緑簾石の溶解速度について表1.4.2 にまとめた。

1.4.1 試験方法

(1) 試験条件

緑簾石の溶解に及ぼすpH及び温度の影響に着目し、pHは1.4 から10.83 まで、温度は25°Cから90°Cまで変化させている。しかし、緑簾石に関する全試験件数18回のうち、pH条件が8以上のケースは2件のみ、また25°Cの試験ケースは1回のみであり、比較的溶解速度が早いと推測される酸性かつ高温条件の試験が大半を占めている。

(2) 試料特性

試料は、鉱物族としての緑簾石に属し、細分化した鉱物としては緑簾石（理想的化学組成 $Ca_2Fe^{III}Al_2O \cdot OH \cdot Si_2O_7 \cdot SiO_4$ ）とクリノゾイサイト ($Ca_2Al \cdot Al_2O \cdot OH \cdot Si_2O_7 \cdot SiO_4$) の固溶体である。この試料が選定された理由は、FeとAlの含有比が一定しているためである。

試料特性として、化学組成、比表面積及び粉碎時に生じる微粉の残存状況を確認するため、SEM観察を行っている。前述のように、本文献では緑簾石に加え、葡萄石及び曹長石も試料としているため、各図表は、その他のこれらの鉱物の特性値も含んでいる。

化学組成及び比表面積の測定結果は表1.4.1 中に示した。化学組成のうちFe^{III}とAlの含有量から分かるように、緑簾石とクリノゾイサイトの固溶率は、それぞれ約50%

Table 1.4.1 Summary of literature for epidote¹⁶⁾

項目	内容	
著者	N. M. Rose	
年	1991	
雑誌名	Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.55, No.11, pp.3273-3286	
タイトル	Dissolution rates of prehnite, epidote and albite	
目的	溶解速度の測定	
試験試料	鉱物・産地	Epidote (Dixie Valley, Nevada)
	化学分析値	緑簾石とクリノゾイサイトの固溶体 SiO ₂ 38.035wt-% MgO 0.015wt-% Al ₂ O ₃ 27.14 wt-% CaO 23.56 wt-% TiO ₂ 0.16 wt-% MnO 0.088wt-% Fe ₂ O ₃ 7.41 wt-% Total 96.41 wt-%
	試料の洗浄	粉碎、精製（磁力選鉱）、超音波洗浄（濃HNO ₃ +イオン交換水）
	粒径と比表面積	250-104 μm 0.368 m ² /g 250-104 μm 0.229 m ² /g 250-104 μm 0.247 m ² /g 250-104 μm 0.169 m ² /g 104- 53 μm 0.376 m ² /g 250-104 μm 0.247 m ² /g 104- 53 μm 0.280 m ² /g
	試験手法	バッチ試験
試験条件	試験雰囲気	記述なし
	溶液・pH	pH 1.4~10.8のpH緩衝溶液（0.1 規定以下） (KCl + HCl, K-bipthalate+HCl K-bipthalate +KOH, Na-acetate+HCl, boric+KOH)
	固液比	0.5 ~1g/100 ~150ml
	温度	25~90°C
	振とう	常時攪拌（攪拌速度 250 ~500rpm）
	試験時間	8 ~ 500時間
	ろ過方法	記述なし
	分析	Si, Ca, Na, Al濃度、SEM観察
溶解速度	10 ⁻¹⁴ ~10 ⁻¹³ mol/cm ² /s (90°C) 表1.4.2 ~表1.4.3 参照	
活性化エネルギー	19.76 ±1.2 Kcal/mol	
溶解メカニズム	酸性側：全量溶解 アルカリ側：SiとAlの選択的溶解反応	

Table 1.4.2 Data base of leaching rate for epidote

Author	Year	The place of origin	Pre-treatment	Solution pH	Surface area	Solution	Solid solution ratio	Temperature	Filtration	Shaking	Leaching rate
N. M. Rose	1991	Dixie Valley, Nevada	conc. HNO ₃ washing + ion-exchange water washing	pH 1.4~10.8	250~104 μm (0.169~0.368 m ² /g)	pH buffer solution	0.5 ~ 1 g / 100~150ml	25~90°C	no-discribed	250 ~500rpm	10 ⁻¹⁴ ~10 ⁻¹³ mol/cm ² /s
					104~ 53 μm (0.280~0.376 m ² /g)						10 ⁻¹⁴ ~10 ⁻¹³ mol/cm ² /s

程度と考えられる。

比表面積の測定はBET法により行われ、吸着ガス分子としてKrを使用した場合とN₂を使用した場合の両者を比較しており、吸着ガス分子による測定結果の相違は少ない。しかし、試料調製後3ヶ月経過時に対し18ヶ月経過時の試料は約50%の測定値の低下を示し、BET法そのものの分析誤差である±20%に対して、無視できない値である。これに関しては、表面積の経時変化も有り得るとみなされている。

試料は粉碎後精製され、さらに超音波洗浄を繰り返し施される。この後、濃硝酸で室温にて1時間処理された後、脱イオン水で洗浄される。濃硝酸処理以下の操作は、試料の洗浄に加え、精製処理時に使用機器から混入するFe分の除去にも役立っている。

図1.4.1 に試料のSEM観察結果を示す。SEM観察では硝酸洗浄により、試料に付着した微粉の80%が除去されていることを示している。

1.4.2 試験結果

(1) 溶解速度

溶解速度は次式で定義されている。

$$(m_i - m_0) W_{H_2O} = v_{i,j} r_j S_j t \quad (1.4.1)$$

ここで、 m_i と m_0 は元素*i*の溶液中におけるモル濃度及び初期のモル濃度、 W_{H_2O} は溶解に供した溶液の量、 $v_{i,j}$ は鉱物*j*に含まれる元素*i*の化学組成上の含有量、 t は時間、 r_j と S_j は鉱物*j*の溶解速度及び初期表面積である。

横軸に時間、縦軸に溶解量をプロットして得られる溶解反応の経時変化において、溶解試験において各元素は必ずしも線型に溶解するわけではないため、1.4.1式における r_j は時間により変化する。ここでは、ある時間が経過した後では、反応が線型になるため、この領域を対象として、溶解速度を定義している。ここで、このような溶解速度は、単なる溶解速度(dissolution rate)に対し、制約された溶解速度(limiting rate)として区別されている。

各溶解試験条件における各元素の溶解速度を、表1.4.3にまとめて示す。溶解速度の単位は、mol/cm²/sである。また、表中のaffinity(親和力)は、次式で定義される。

$$A_j = 2.303 RT \ln(K/Q) \quad (1.4.2)$$

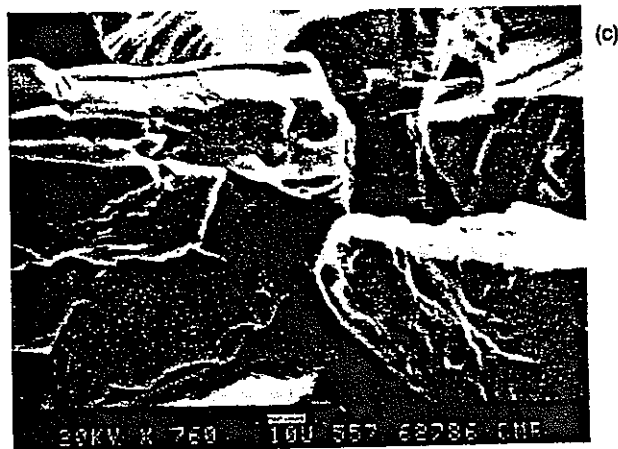


FIG. 1. SEM photographs of ground and purified starting materials, scale bars are in microns. (a) 104-250 μm prehnite fraction; note finescale terracing. (b) 104-250 μm epidote fraction showing finescale ridges. (c) 104-250 μm albite.

Figure 1.4.1 SEM photographs of ground and purified starting materials, scale bars are in micron.

- (a) 104-250 μm prehnite fraction; note finescale terracing.
- (b) 104-250 μm epidote fraction showing finescale ridges.
- (c) 104-250 μm albite.

Table 1.4.3 Results of dissolution rate experiments

Number ¹	Temperature	pH ²	log rate ³ (Si)	% Uncertainty ⁴	log rate ³ (Ca)	log rate ³ (Al)	log RRR ⁵ (Ca)	log RRR ⁵ (Al)	Time (hours)	Affinity ⁶ kcal mol ⁻¹	Concentration (ppm) ⁷				layer thickness (angstroms)
											Na	Ca	Si	Al	
EPIDOTE⁹															
EP1	70	1.4	-13.268	10	-	-	-	-	157	66	-	-	15	-	505
EP2	25	1.4	-15.528	7	-15.477	-	0.05	-	468	80	-	2.2	3.3	-	8
EP3	90	3.47	-13.424	17	-	-	-	-	10.5	24	-	2.5	6.5	-	5
EP4	90	2.5	-13.2	13	-13.355	-	-0.16	-	10	40	-	9	9	-	35
EP5	90	3.47	-13.424	11	-13.356	-	0.068	-	8	25	-	5	5	-	26
EP6	90	4.38	-13.578	5	-13.937	-	-0.36	-	9	17	-	3	7	-	11
EP7	50	1.4	-14.322	4	-	-	-	-	100	71	-	3	7	-	24
EP8	90	10.83	-12.831	-	-13.17	-	-0.34	-	14	8	-	4	17	-	177
EP9	90	2.5	-13.269	8	-13.372	-	-0.10	-	13	46	-	-	1.2	-	25
EP10	90	6.62	-13.795	8	-	-	-	-	11.5	21	-	9.5	13.5	-	12
EP11	90	1.29	-12.715	1	-	-12.729	-	-0.014	376	67	-	14	15	12	119
EP12	70	1.4	-13.630	4	-13.629	-13.633	0.001	-0.003	46	53	-	1	1	1	394
EP13	90	3.47	-13.528	11	-13.629	-13.594	-0.101	-0.066	7	34	-	0.05	0.1	0.1	72
EP14	90	5.5	-13.55	10	-14.088	-	-0.538	-	9	35	-	0.05	0.4	0.2	14
EP15	90	7.75	-13.892	-	-13.981	-14.006	-0.089	-0.114	7.5	33	-	0.1	1	0.5	16
EP16	90	8.64	-14.048	14	-	-13.959	-	0.089	388	38	-	5	5	5	19
EP17	90	1.4	-12.90	5	-12.977	-12.959	-0.019	-0.001	388	40	-	5	5	5	424
EP18	70	1.4	-13.677	8	-13.702	-13.676	-0.025	0.001	388	38	-	5	5	5	295
ALBITE															
(Na)															
AB1	70	1.4	-13.757	9	-13.846	-	-0.089	-	157	24	1.5	-	6.5	-	113
AB2	90	1.4	-13.218	8	-13.240	-	-0.021	-	37	23	1.73	-	5.75	-	127
AB3	90	1.4	-13.161	1	-13.061	-	0.1	-	9.5	27	1	-	2.4	-	21
AB4	24	1.4	-15.755	12	-	-	-	-	468	27	-	-	1.3	-	3
AB5	60	1.4	-14.089	10	-14.321	-	-0.018	-	105	25	1.3	-	4	-	18
AB6	90	1.4	-13.154	4	-	-	-	-	19	24	-	-	6	-	30
AB7	75	1.4	-13.769	6	-	-	-	-	32	28	-	-	1.75	-	15
AB8	70	1.29	-13.49	8	-13.41	-	0.08	-	101	21	5	-	13.73	-	131
AB9	70	1.4	-13.703	2	-13.659	-13.716	0.044	-0.013	376	18	3	-	3	8	222
AB10	70	1.4	-13.800	4	-13.803	-13.843	-0.003	-0.043	376	19	2	-	2	7	174
AB11	90	1.4	-13.106	2	-13.118	-13.117	-0.012	-0.011	328	18	1.5	-	5	2	160
AB12	70	1.4	-	-	-13.676	-13.705	-	-	328	23	1.5	-	5	2	75
AB13	50	1.4	-	-	-14.318	-14.363	-	-	328	22	1.5	-	5	2	37
AB14	90	1.4	-13.161	7	-13.128	-13.160	0.033	0.001	328	18	1.5	-	5	2	187
AB15	70	1.4	-13.711	7	-13.699	-13.742	0.012	-0.031	328	21	1.5	-	5	2	56
AB16	52	1.4	-14.364	17	-14.407	-14.398	-0.043	-0.034	328	20	1.5	-	5	2	47

¹ Reproducibility experiments are PR26-PR36, EP12-EP18 and AB9-AB16. Experiments that used starting grains are prepared without acid treatment are PR30-PR33, AB7 and AB11-AB13. Experiments PR1, EP1 and AB1 were conducted in gold cells and rocking autoclaves, all other experiments described in the text.

² The calculated pH at the temperature of interest.

³ Limiting rate for dissolution of the mineral calculated using Equation 1 in text.

⁴ 2σ uncertainty of the regression from Si release as a percentage of the quoted rate. For experiments that have blanks in this column, uncertainties in the limiting rates are approximately +/- 0.2 log units.

⁵ Log relative release rate (RRR): calculated by subtracting column 6 or 7 from column 4, positive values indicate preferential release of Ca, Al or Na, negative values indicate preferential Si release.

⁶ Affinity for dissolution reaction in kcal mol⁻¹, see Equation 2 in text.

⁷ Maximum measured concentration of element during experiment in ppm.

⁸ Layer thickness, see discussion in text.

⁹ Additional log limiting rates based on Fe release are: -13.6 for EP13, -12.924 for EP17 and -13.67 for EP18.

ここで、 K は鉱物の溶解の平衡定数、 Q は反応定数であるが詳細は不明である。表1.4.3において A は最小値でも8 kcal/molである。本試験の温度範囲においては、 A の値が2 kcal/molよりも大きい場合には、溶解反応が平衡状態に達するまでに十分な余裕があることが分かっている。

緑簾石に関する試験結果のうち、90°Cにおける結果を図1.4.2 (a)~(c)に示す。図1.4.2 (a)及び(b)において、横軸は試料表面積と時間の積で表されている。ここで試験時間は、いずれも約10時間である。各図から分かるように、pH7.75の場合を除き、試験開始直後から溶解量は時間に対して線型になっている。また、pH7.75の場合でも、表面積×時間が約 0.5 m²h、すなわち1 ~2 時間経過した時点以降は、ほぼ線型に変化しているように見られる。また、図1.4.2 (c)は、(b)の結果を元に、単位時間、単位表面あたりの元素溶解速度の変化をプロットしたものである。

図1.4.3 は、各元素の溶解速度を比較して示したものである。ここではRRR (relative release rate) という概念を導入しており、 $\log RRR = 0$ の場合は、各元素が試料中の各元素の含有量に対して化学量論比が維持されたまま溶解していることを意味している。溶解速度が一定になった時点では、図から分かるようにほぼ化学量論的に溶解しているが、試験の初期段階ではCaに比べてSiとAlがCaより速く溶ける傾向を示している。

(2) 溶解速度のpH依存性

図1.4.4 は、SiとCaについて、溶解速度とpHの関係を示したものである。pHが1.4 ~6 の範囲では、pHが高くなるほど溶解速度は遅くなる傾向を示しており、比例係数はSiの場合は-0.16、Caの場合は-0.27である。これに対しpHが6 を越える領域では、pHが高くなるほど溶解速度も速くなり、比例係数はSiの場合は0.56、Caの場合は0.26であり、低pHの場合に比べて相違が大きい。

(3) 溶解速度の温度依存性

図1.4.5 は、pH1.4 において測定された、溶解速度の温度依存性である。この結果を元に導出した、溶解反応の活性化エネルギーは19.76 ±1.2 kcal/molである。

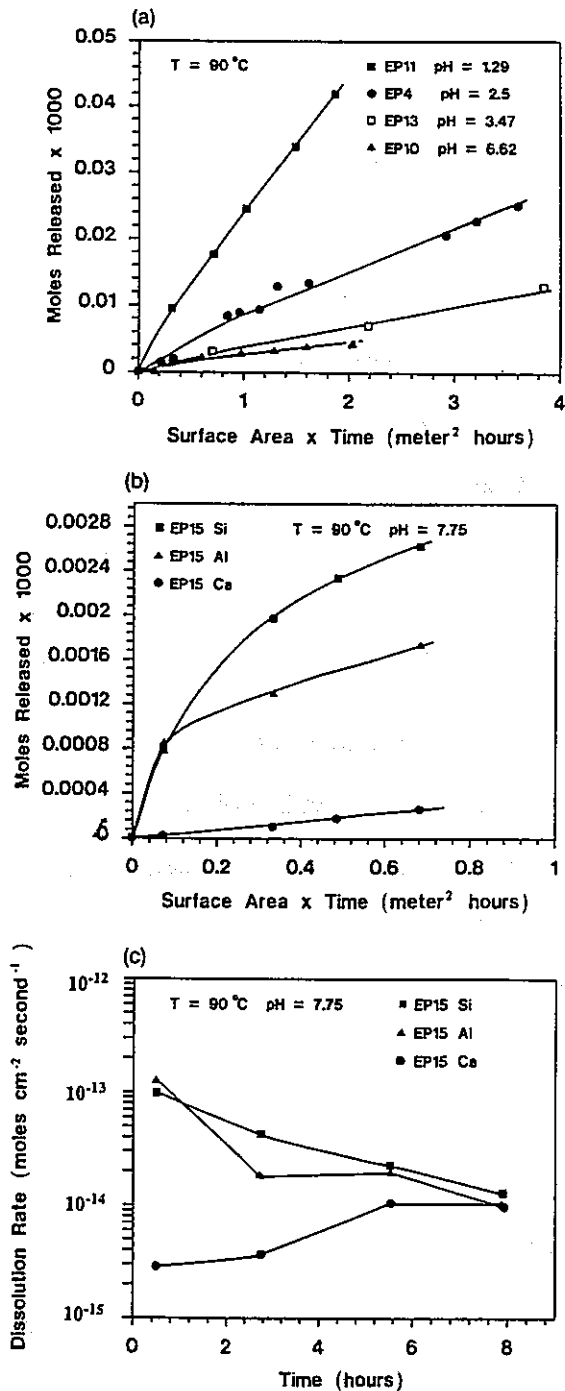


FIG. 7. (a) Si release rates during the dissolution of epidote for a set of experiments at 90°C at various pH values. Experimental conditions are summarized in Table 4. (b) Si, Al, and Ca release rates during epidote dissolution at 90°C and pH = 7.75. (c) The dissolution rate of epidote calculated from release rates of Si, Al, and Ca at 90°C and pH 7.75 as a function of time.

- Figure 1.4.2 (a) Si release rates during the dissolution of epidote for a set of experiments at 90 °C at various pH values. Experimental conditions are summarized in Table 1.4.4. (b) Si, Al, and Ca release rates during epidote dissolution at 90 °C and pH=7.75. (c) The dissolution rate of epidote calculated from release rates of Si, Al, and Ca at 90 °C and pH=7.75 as a function of time.

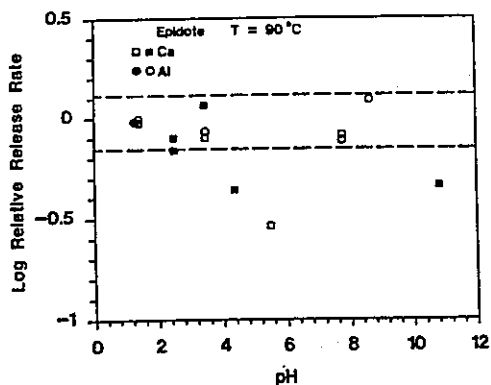


FIG. 8. Log relative release rates (RRR) for Ca and Al during epidote dissolution. Values of log RRR = 0 indicate stoichiometric dissolution. The dashed lines denote a region of uncertainty discussed in the text. Solid symbols are for the initial set of experiments and open symbols for reproducibility runs.

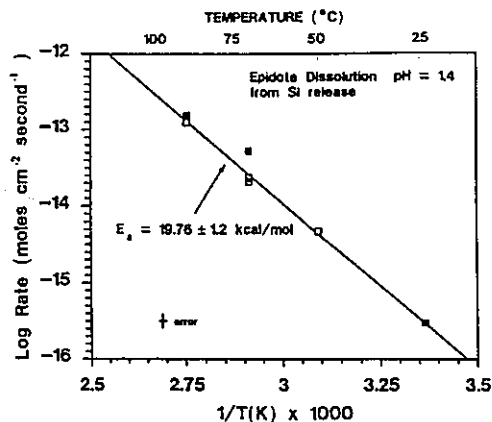


FIG. 10. Dissolution rate of epidote as a function of the reciprocal of absolute temperature calculated from Si release. Solid symbols are for the initial set of experiments and open symbols for reproducibility runs.

Figure 1.4.3 Log relative release rate (RRR) for Ca and Al

Figure 1.4.5

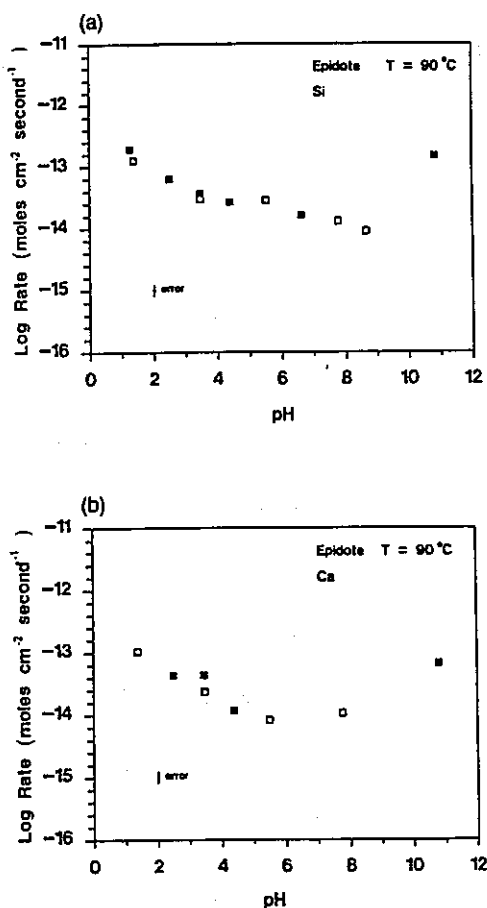


FIG. 9. Dissolution rate of epidote as a function of pH at 90°C calculated from (a) Si release and (b) Ca release. Solid symbols are for the initial set of experiments and open symbols for reproducibility runs.

Figure 1.4.4

(4) 溶解のメカニズム

pH 7以下の範囲では、いくつかの例外を除いて緑簾石の溶解の化学量論性が成立している。すなわち、構成元素の含有比が溶解においても維持されている。pHが高い領域では、初期段階でSiとAlが比較的速く溶解している状況が見られる。鉄酸化物を主体とする二次鉱物の生成が予想されたが、明確には観察されていない。また、pHが低い領域での溶解に際しては、試料の端部に集中して溶解が促進される様子が見られている。

(5) pH中性領域における溶解速度の推定

以上の結果が、文献に記載されている情報であるが、本研究では室温付近の中性～弱アルカリ領域における緑簾石の溶解速度が求められている。このため、上述の結果を元に、室温付近の中性～弱アルカリ領域における溶解速度の推定を試みた。

反応速度の温度依存性については、次式で示されるArrhenius の式が有名である。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1.4.3)$$

図1.4.5 で求められた活性化エネルギーは、本式に基づいて求められている。ここで、「pH条件により、緑簾石の溶解反応は変化しない」という仮定を設けると、中性～弱アルカリ領域における緑簾石の溶解反応に対して、前述のpH1.4 で導出された活性化エネルギーを適用することができる。また、文献では中性～弱アルカリ領域について、高温条件では溶解試験を行っているため、この結果を室温に外挿する。

このようにしてSiについて溶解速度を導出し、表1.4.4 に示す。溶解速度のpH依存性について明確な定式化がなされていないため、ここでは試験条件として設定されたpH7.75、8.64、及び10.83 それぞれについて個別に溶解速度を求めた。その他の元素についても、溶解の化学量論性が観察されているため、鉱物組成を元に換算可能と考えられる。なお、ここで示した溶解速度は、次の仮説を元に求められたものである。

- ・ pH条件により、緑簾石の溶解反応は変化しない。すなわち溶解反応の活性化エネルギーはpHに依存しない。

この仮説は、一般的には成立しないと考えられる。このため、緑簾石に関する溶解試験を行う場合には、pH条件と反応機構の関連に着目した試験計画を立案することが期待される。

Table 1.4.4 Induced dissolution rate of epidote

pH条件	推定された溶解速度の対数值 (log-mol/m ² /s)
7.75	-12.7±1.4
8.64	-12.9±1.4
10.83	-11.4±1.4

注) pHにより緑簾石の溶解反応機構は変化しないという仮説の元に導出された溶解速度。誤差は、pH1.4において求められた活性化エネルギーの誤差評価を元に設定した。文献中の単位系はmol/cm²/sであるが、ここでは単位を換算している。

1.5 菱鉄鉱

菱鉄鉱(siderite)は、 FeCO_3 の化学組成を有する炭酸塩鉱物である。Fe II はMn II やMgと置換し、菱マンガン鉱 (MnCO_3 , rhodochrosite)、菱苦土鉱 (MgCO_3 , magnesite) と完全固溶体を形成する。また、CaやCoもFe II と部分的に置換する。冷酸には難溶であるが、熱酸には容易に溶解する。

1.5.1 文献調査結果の概要

菱鉄鉱の溶解に関しては3件の文献が検索されたが、内1件は米国ペンシルバニア大学の博士号学位論文であり、入手できなかった。残る2件のうち、Schulz¹⁷⁾ の文献は炭酸塩鉱物の溶解挙動に着目し、カラム試験を用いた試験手法により方解石、苦灰石及び菱鉄鉱の溶解試験を行っているが、菱鉄鉱のみ明瞭な溶解挙動が得られておらず、溶解速度についても言及されていない。Greenberg ら¹⁸⁾ は、人工的に調製した鉄の炭酸塩を試料として、溶解速度と結晶化速度すなわち沈殿速度を測定している。

以下、Schulzの文献では試験手法を中心に、またGreenberg らの文献では溶解速度を中心にまとめる。

1.5.2 Schulzの文献

(1) 試験方法

試験装置の概要を図1.5.1 に示す。最大長5 mのカラムに試料を充填し、上流部から試験溶液を供給する。試験溶液は充填試料と反応し、反応後の溶液はカラムの所定の位置で採取、分析される。カラム中の試料の溶解反応は、反応液と試料の接触時間、すなわち一定速度で反応液を供給する場合には、カラム中の溶解成分の濃度分布で表される。反応速度は、一次式 $r = k(C_{e,q} - C)$ で評価し、初期の反応、すなわち $C_{e,q}$ に対して C が極めて小さい値の場合には r と k が線型であると仮定して求められる。ここで r は反応量、 k は反応速度、 $C_{e,q}$ は平衡到達時の液相中所定元素濃度、 C は試験時の液相中所定元素濃度である。

なお、当該試験では炭酸塩鉱物の溶解を扱うため、供給液には炭酸ガスの分圧で溶存炭酸濃度を制御した純水を用いている。また、充填する試料には石英砂と所定鉱物の混合物を用いているようである。石英砂との混合物を用いる理由としては、単位体積あたりの所定鉱物の表面積もしくは充填重量を一定に保つため、及び微粒砂のみを

充填することによる透水性の低下を避けるため、等が考えられるが、明確ではない。当該試験で使用する所定鉱物は、炭酸塩鉱物であり珪素分を含まないため、石英砂を共存させることにより、試験上特に問題は生じないと考えられる。

(2) 試験結果

図1.5.2 は、方解石 (CaCO_3)及び苦灰石 (MgCO_3)を使用した場合の試験結果であり、カラムの各位置でのCaもしくはMg濃度分析値を示されている。前述の一次反応式で予想される濃度分布が検出されており、溶解速度の評価が可能である。これに対し菱鉄鉱 (FeCO_3)の試験結果を図1.5.3 に示す。Feの濃度は、評価できる分布になっていない。この原因について推定される理由としては、菱鉄鉱の溶解速度が方解石や苦灰石より遅くカラム後半部まで反応が到達していないこと、鉄イオンの石英砂への吸着等によりカラム後半部まで反応が到達していないこと、もしくは菱鉄鉱の溶解反応は一次反応式では表現し得ないこと、等が挙げられる。

1.5.3 Greenberg らの文献

本文献では、人工的に調製した鉄炭酸塩結晶を用いて溶解析出反応に関する試験を扱っているが、主体は析出反応速度である。試験内容を表1.5.1 に、溶解速度を表1.5.2 にまとめて示す。

(1) 試験方法

(a) 試料及び試料調製方法

人工的に調製した鉄炭酸塩結晶を試料として用いる。約60g の鉄アンモニウム硫酸塩六水和物試薬と25g の炭酸ナトリウムを500 mlの丸底フラスコに入れる。フラスコは数回の真空引き操作により、脱気と炭酸ガスの充満を行う。その後、炭酸ガス存在下で冷却調製した脱酸素水を350 ml通液する。この結果、白～明灰色の固体状の鉄炭酸塩が得られる。これを脱酸素水で洗浄し、ナトリウム分及びアンモニウム硫酸塩分を除去する。最終的に硫酸イオン濃度は1mg/l以下にする。このようにして得られた固体を70～90℃のオイルバス中で数日間加熱し、固体試料の結晶成長を促す。試料は、SEM、光学顕微鏡観察及びXRDにより分析する。なお、試料の平均的粒径は $1.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 、BET法による比表面積測定値は $1.05 \pm 0.09 \text{m}^2/\text{g}$ である。

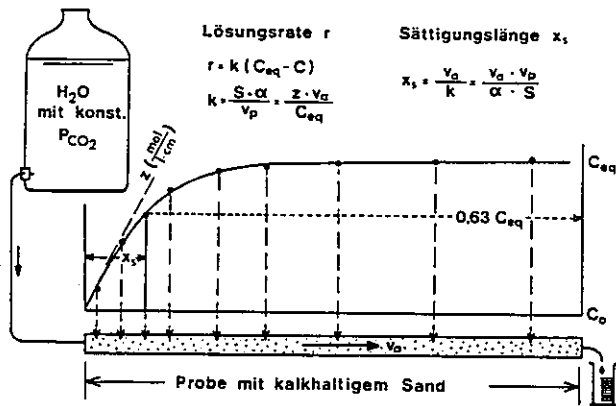


ABB. 1. Prinzip der Erfassung der Lösungskinetik durch Messung der Sättigungslänge im Laborversuch. r = Lösungsrate in Mol/l · sec, k = Konstante der Lösungsratefunktion in sec⁻¹, C_{eq} = Gleichgewichts-Konzentration, C = jeweils aktuelle Konzentration, S = reagierende Oberfläche, α = Steigung der spezifischen Lösungsratefunktion, v_p = Porenvolumen, z = Anfangssteigung der Lösungsratefunktion, v_a = Abstandsgeschwindigkeit des fließenden Mediums (aus: SCHULZ und BAUMANN, 1985).

Figure 1.5.1

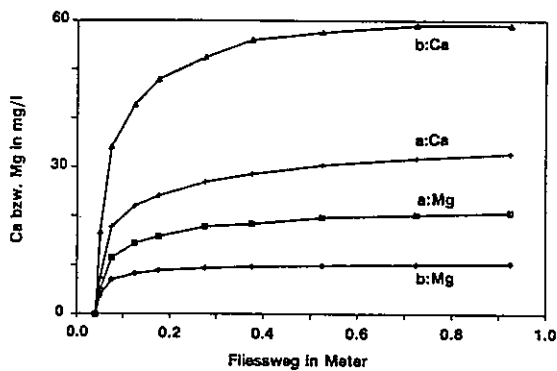


ABB. 3. Gemessene Sättigungskurven für a: eine Mischung von Dolomit mit inertem Quarz und b: eine Mischung von Kalzit und Dolomit mit inertem Quarz. Daten und Randbedingungen: a: $S = 3840 \text{ cm}^2$; $P_{CO_2} = 0,052$; $v_a = 530 \text{ cm/d}$; $x_s = 8 \text{ cm}$; $C_{eq,Ca} = 35 \text{ mg/l}$; $C_{eq,Mg} = 21 \text{ mg/l}$; $k = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$. b: $S_{Kalzit} = 1760 \text{ cm}^2$; $S_{Dolomit} = 2200 \text{ cm}^2$; $P_{CO_2} = 0,058$; $v_a = 530 \text{ cm/d}$; $x_s = \text{ca. } 5 \text{ cm}$; $C_{eq,Ca} = 60 \text{ mg/l}$; $C_{eq,Mg} = 11 \text{ mg/l}$; $k = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

Figure 1.5.2

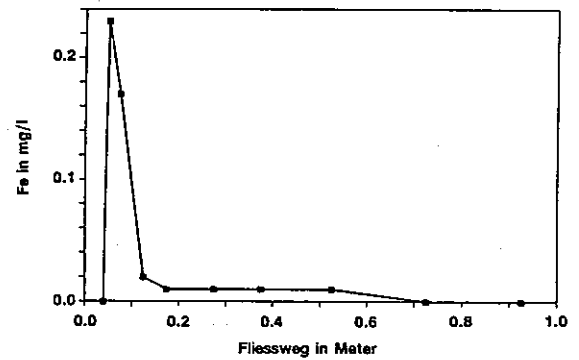


ABB. 4. Sättigungskurve für ein Modell-Kornmischung aus Siderit und inertem Quarzsand. Der an der zweiten Probenahmestelle der Säule gemessene Maximalwert für gelöstes Eisen liegt bei nur 0,23 mg/l und ist damit sehr weit von der Sättigung für Siderit entfernt. Die eigentliche Lösungskinetik für Siderit erscheint nur im steilen Anstieg zu diesem Wert. Der weitere Verlauf einer theoretischen Siderit-Sättigungskurve ist hier durch die Fällung von Eisenhydroxid überdeckt.

Figure 1.5.3

Table 1.5.1 Summary of literature for siderite¹⁸⁾

項目	内容	
著者	J. Greenberg and M. Tomson	
年	1992	
雑誌名	Applied Geochemistry, Vol.7, No.2, pp.185-190	
タイトル	Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature	
目的	Ferrous carbonate の沈澱 (結晶化) 速度の測定	
試験試料	鉱物・産地	合成試料 (Ferrous ammonium sulfate hexahydrateとNa ₂ CO ₃ で合成)
	化学分析値	特になし (SEM で結晶形確認)
	試料の洗浄	イオン交換水による洗浄 (主にSO ₄ ²⁻ を洗浄)
	粒径	1.5 ± 0.1 μm
	比表面積	1.05 ± 0.09 m ² /g
試験条件	試験手法	高圧ガラス容器 (1000ml)
	試験雰囲気	酸素除去雰囲気 (CO ₂ の分圧を制御)
	溶液・pH	イオン交換水 (sparged with CO ₂ gas)
	固液比	5.639g/750ml (26°Cの試験のみ)
	温度	26, 60°C
	振とう	テフロン攪拌棒による攪拌
	ろ過方法	記述なし
分析	Fe濃度 (1,10-phenanthroline spectrophotometric 法)	
溶解速度	First order empirical relation $\ln[(Fe_{e,q} - Fe_0)/(Fe_{e,q} - Fe_t)] = K_d(S/V)t$ 26°C $K_d = 1.529 \times 10^{-4} \text{ l/m}^2/\text{s}$ 60°C $K_d = 2.651 \times 10^{-5} \text{ l/m}^2/\text{s}$ Second order empirical relation $1/(Fe_{e,q} - Fe_t) - 1/(Fe_{e,q} - Fe_0) = K_d(S/V)t$ 26°C $K_d = 0.0534 \text{ l}^2/\text{mol/m}^2/\text{s}$ 60°C $K_d = 0.343 \text{ l}^2/\text{mol/m}^2/\text{s}$	
活性化エネルギー	108.3 KJ/mol	
溶解メカニズム	表面反応による溶解 ($FeCO_3 \rightleftharpoons Fe^{2+} + CO_3^{2-}$)	

Table 1.5.2 Data base of leaching rate for siderite

Author	Year	The place of origin	Pre-treatment	Solution pH	Surface area	Solution	Solid solution ratio	Temperature	Filtration	Shaking	Leaching rate
J. Greenberg	1992	synthesis ferrous carbonate	deoxygenated water washing	no-discribed	$1.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ $(1.05 \pm 0.09 \text{ m}^2/\text{g})$	deoxygenated water (sparged with CO ₂ gas)	5.639g/750ml	26°C	no-discribed	mixing	first order empirical relation $\text{Ln}[(\text{Fe}_{\text{eq}} - \text{Fe}_t)/(\text{Fe}_{\text{eq}} - \text{Fe}_0)] = K_d(S/V)t$ $1.529 \times 10^{-4} \text{ l/m}^2/\text{s}$ second order empirical relation $1/(\text{Fe}_{\text{eq}} - \text{Fe}_t) - 1/(\text{Fe}_{\text{eq}} - \text{Fe}_0) = K_d(S/V)t$ $0.0534 \text{ l}^2/\text{mol/m}^2/\text{s}$
								60°C			first order empirical relation $2.651 \times 10^{-5} \text{ l/m}^2/\text{s}$ second order empirical relation $0.343 \text{ l}^2/\text{mol/m}^2/\text{s}$

(b) 試験手順

耐高圧ガラス製の1000ml容器を用い、約5gの試料を充填して試験を実施する。なお、使用する試料量及び溶液量は、試験ごとに必ずしも一定していない。試験では、一旦過剰のスラリー状FeCO₃を供給し、CO₂分圧を増加させ約207kPa(約2atm)にすることにより溶解を促す。この状態で溶解反応が平衡に達するまで放置する。平衡状態は、液相中のFe濃度の分析を継続し、一定値となることにより確認する。平衡状態に達した時点で溶解度積を計算し、この後析出反応を起こすためにCO₂分圧を35kPa以下に下げる。ここで、試験操作におけるCO₂分圧は、測定可能な析出反応速度を得るため、また試験時のpH条件を適切に制御するために、試行錯誤の結果設定した値である。

(2) 試験結果及び考察

(a) 溶解度

25~94℃の温度範囲で溶解度積の温度依存性を求めており、試験結果を図1.5.4に示す。これを元に溶解度積の関数化を図り、次式を得ている。

$$\log K_{sp} = -59.2385 - 0.041377 T - 2.1963/T + 24.5724 \log(T) \quad (1.5.1)$$

ここでTは絶対温度である。

(b) 析出速度

27~76℃の温度範囲で溶液中のFe濃度を分析し、濃度の経時変化を次式で評価している。

$$dFe_t/dt = -k(Fe_t - Fe_{eq})^x \quad (1.5.2) \quad Fe_t : \text{時間} t \text{ における溶存鉄濃度}$$

間tにおける溶存鉄濃度

Fe_{eq}: 平衡状態における溶存鉄濃度

t : 時間

x : 反応の次数(溶解性塩の反応では通常2)

k: 析出反応速度定数

27℃の試験結果を図1.5.5に示す。時間の経過と共に液相中の鉄濃度が減少し、2次反応で良好に評価されている。また、同様の試験を種々の温度で実施しており、その結果を表1.5.3に示す。

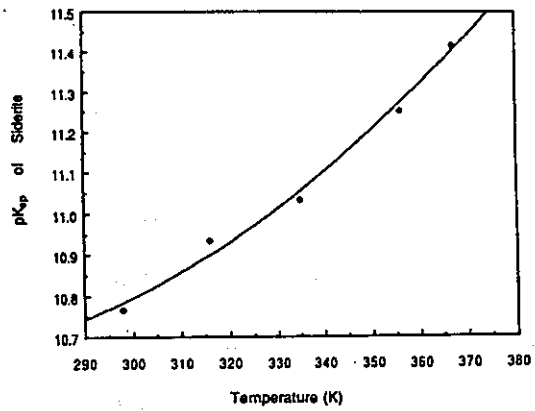


FIG. 1. Plot of pK_{sp} of siderite vs temperature (K). Smooth curve is least squares curve fit using eqn 2 and points are experimentally derived.

$$\log K_{sp} = -59.2385 - 0.041377T - 2.1963/T + 24.5724 \log(T) \quad (2)$$

Figure 1.5.4

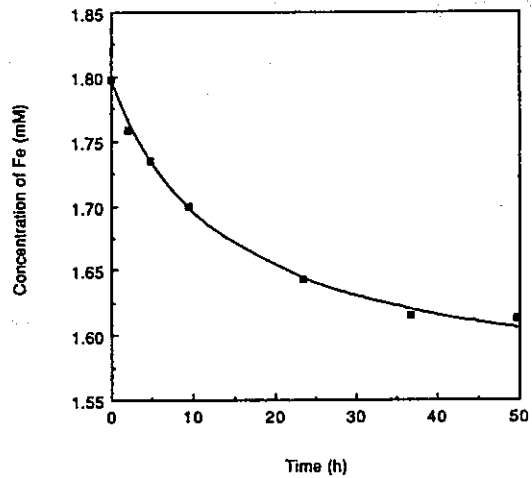


FIG. 2. Plot of total Fe (mM) vs time (h) for the precipitation of $FeCO_3$ at room temperature. The points are measured and the curve is calculated using 2nd order kinetics (eqn 6).

Figure 1.5.5

なお、測定された析出反応は、2 : 2 電解質の溶解性塩に対する既存の値と比較して約100 倍遅い反応速度であったとしているが、溶存炭酸濃度等詳細な試験条件を対比していないため、相違の理由は明らかでない。

(c) 溶解速度

溶解速度は、26°C及び60°Cの2点についてのみ求められている。ただし、溶液中の炭酸イオン濃度を気相中CO₂ 分圧で制御しており、気液界面でのCO₂ ガスの吸収反応にも溶解速度が影響を受けることを指摘している。溶解速度の評価式は、析出速度と同様である。

表1.5.4 に試験結果を示す。試験結果を元に反応速度を求める際、Fe₂O₃及び k の両者をフィッティングパラメータとする非線型最小二乗法を適用しており、一次反応速度及び二次反応速度それぞれの導出に際して、異なるFe₂O₃が与えられている。これに対し、実験データから別途一意にFe₂O₃も考えられる。なお、各評価において使用した実験データや最小二乗法を適用した場合の相関係数が記載されていないため、一次反応と二次反応のいずれがより適切な評価値であるかどうかは、本文献からは明らかではない。

室温における一次反応速度は、 $1.529 \times 10^{-4} \text{ l/m}^2/\text{s}$ である。このままでは、試験条件の固液比等に依存するため普遍パラメータとして使用することはできない。このため、試験条件の固液比 [5639mg/0.75 l] と FeCO₃ 分子量 [115.86] を使用してデータを換算することにより、より普遍的な一次反応速度評価値として $9.93 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ を得ることができる。

Table 1.5.3

Table 4. Precipitation kinetics of ferrous carbonate vs temperature

T (°C)	Fe_0^* (mM)	Fe_{eq}^\dagger (mM)	$P_{CO_2}^\ddagger$ (atm)	Seed, S^\S (mg)	Vol., V^\parallel (L)	k^∇ (mM/s)	k_p^{**} $L^2/(mol/m^2/s)$	$k_p^{\dagger\dagger}$ $L^2/(mol/m^2/s)$
27	1.798	1.553	1.372	4076	0.495	8.17×10^{-5}	9.45×10^{-3}	391.8
57	1.107	0.813	1.068	5062	0.620	2.77×10^{-3}	0.323	9166.7
58.5	0.959	0.726	1.090	4768	0.580	2.76×10^{-3}	0.319	8328.5
75 $\ddagger\ddagger$	0.809	0.452	0.823	3418	1.00	3.04×10^{-3}	0.847	17,261.6
76	0.726	0.554	0.734	5501	0.70	4.24×10^{-2}	5.14	104,477.0

* Fe_0 is the initial concentration of total Fe in solution that was used as the time zero value for the numerical analysis. See text for further detail.

† Fe_{eq} is the equilibrium concentration of total dissolved Fe calculated using eqn 6.

‡ At all temperatures the total pressure was measured and the partial pressure of water was subtracted to obtain the partial pressure of CO_2 .

§ This is the quantity of $FeCO_3$ seed added to the reaction vessel. These values can be converted to units of m^2 by multiplying by the estimated surface area of the seed, $1.05 m^2/g$, and dividing by 1000.

∥ The volume of reaction solution is assumed to be constant in all experiments for the data points used in the statistical analysis. It is assumed to have been changed negligibly from evaporation and changed only 1–8% from sampling.

∇ The second order experiment-specific rate constant, k , in units of (mM/s) was calculated from the specific experimental data using eqns 4 and 6.

** The second order experiment-independent rate constant, k_p , is obtained by multiplying k by the reaction volume, V , and by 1000 to convert from millimolar units to molar units, and dividing by the seed surface area, S . That is, $k_p = k(V/S)$ (LEVENSPIEL, 1972; KAZMIERCZAK *et al.*, 1982).

†† This second order experiment-independent rate constant, k_p' , is obtained from eqn 7.

‡‡ As this experiment proceeded, the seed crystals turned dark red, indicating surface oxidation. Consequently, this datum was not included in further analyses.

Table 1.5.4

Table 5. Dissolution kinetics of ferrous carbonate at 26 and 60°C

T (°C)	Experimental conditions				1st Order*		2nd Order†	
	Fe_0^\ddagger (mM)	V (L)	Seed, S^\S (mg)	$P_{CO_2}^\parallel$ (atm)	Fe_{eq} (mM)	k_d^{1st} ($L/m^2/s$)	Fe_{eq} (mM)	k_d^{2nd} ($L^2/mol/m^2/s$)
26	1.601	0.750	5639	1.96	1.842	1.529×10^{-4}	1.961	0.0534
60	0.910	0.660	873	1.82	1.182	2.651×10^{-5}	1.281	0.343

* The rate law used was: $\ln [(Fe_{eq} - Fe_0)/(Fe_{eq} - Fe_t)] = kt$. Both Fe_{eq} and k were obtained via nonlinear least squares analysis. Then the value of $k_d^{1st} = k(V/S)$ was calculated with V in liters and S in m^2 .

† The rate law used was: $1/(Fe - Fe_{eq}) - 1/(Fe_0 - Fe_{eq}) = kt$. Both Fe_{eq} and k were calculated using nonlinear least squares. Then $k_d^{2nd} = k(V/S)$ was calculated with V in liters and S in m^2 .

‡ Fe_0 is the concentration of total Fe in solution that was used as the time zero value for the numerical analysis. The value was taken after sufficient time had elapsed for CO_2 exchange to take place.

§ This is the quantity of $FeCO_3$ seed added to the reaction vessel. These values can be converted to units of m^2 by multiplying by the estimated surface area of the seed, $1.05 m^2/g$, and dividing by 1000.

∥ At all temperatures the total pressure was measured and the partial pressure of water was subtracted to obtain the partial pressure of CO_2 .

1.5.4 溶解反応速度について

菱鉄鉱について溶解反応速度をデータとして求めているのは、GreenbergとTomson¹⁶⁾の文献のみである。溶解速度の評価誤差は、試料の比表面積測定値、溶液中Fe濃度分析値、最小二乗法の適用性等に起因すると考えられるが、このうち誤差量が明らかなのは比表面積測定値のみであり、誤差は10%以内である。溶解速度の評価値は 9.93×10^{-6} mol/m²/sである。

上記評価値の普遍性に関する課題としては、次の各点が挙げられる。

- ①試験条件のうち、溶液条件としてpH、Ehが明らかでない。
- ②液相中の炭酸イオン溶存濃度と溶解速度の関係が明らかでない。
- ③人工的に調製された試料と天然環境下の鉱物の溶解反応の相違。

参考文献)

- 1) 永井忠雄, 木内弘道, 黄鉄鉱の酸素加圧浸出に関する研究, 北海道大学工学部研究報告, No. 48, pp. 13-23, 1968.
- 2) R. S. Schechter, L. W. Lake et al., Development of environmentally attractive leachants. Volume 2. An experimental and theoretical study of uranium and pyrite dissolution kinetics, BuMines-OFR-141-84, pp. 93, 1984.
- 3) A. F. Umana, Kinetics of oxidative dissolution of pyrite by aqueous chlorine species, Dissertation for doctorate, Stanford Univ., 1980.
- 4) V. S. T. Ciminelli, K. Osseo-Asare, Kinetics of pyrite oxidation by oxygen in sodium carbonate solution, Hydrometall. React. Des. Kinet., Proc. Symp., pp. 129-147, 1986.
- 5) K. Osseo-Asare, Pyrite in aqueous systems : semiconductor properties, oxidative dissolution and environmental control, Int. Conf. Process. Mater. Prop. (conference proceeding), pp. 83-89, 1993.
- 6) 酒井昇, 石先千春他, 第二鉄イオンによる黄鉄鉱の溶解速度, 日本鉱業会誌, 103, 1192, pp. 395-400, 1987.
- 7) Same as 2), pp. 68, 1984.
- 8) M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, Pergamon Press, 1966.
- 9) Same as 2), pp. 70, 1984.
- 10) H. K. Lin, H. Y. Sohn et al., The kinetics of leaching of chalcopyrite and pyrite grains in primary copper ore by dissolved oxygen, Hydrometall. React. Des. Kinet., Proc. Symp., pp. 149-168, 1986.
- 11) W. L. Lindsay, Chemical equilibria in soils, Jhon-Wiley and Sons, p. 24, 1979.
- 12) G. J. Ross, Kinetics of acid dissolution of an orthochlorite mineral, Can. J. Chem., Vol. 45, No. 24, pp. 3031-3034, 1967.
- 13) N. G. Swoboda-Colberg, J. I. Drever, Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments, Chem. Geol. and geophys., Vol. 105, No. 1-3, pp. 51-69, 1993.
- 14) H. T. Voskresenskaya, H. Coliazo, Kinetics and mechanism of dissolution of some layer silicates in a weathering crust.", ISSN0016-7029/83/0001-0040, Scripta Publishing Co., 1983.
- 15) Hayashi, Yamada, Kinetics of dissolution of noncrystalline oxides and crystalline clay minerals in a basic tiron solution.", Clays and Clay Minerals, 38, No. 5, pp. 308-314, 1990.
- 16) N. M. Rose, Dissolution rates of pregnite, epidote, and albite, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 55, No. 11, pp. 3273-3286, 1991.
- 17) H. D. Schulz, Lambormessung der Stattigungs-lange als Mas fur die Losungskinetik von Karbonaten im Grundwasser, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 52, No. 11, pp. 2651-2657, 1988.

- 18) J. Greenberg and M. Tomson, Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature. Applied Geochemistry, Vol. 7, No. 2, pp. 185-190, 1992.

第2章 鉱物-水反応試験による反応速度データの取得

平成6年度は溶解速度データの整備が行われていない鉱物のうち、黄鉄鉱 (Pyrite, FeS_2) 及び緑泥石 (Chlorite, $(\text{Mg, Fe, Al})_{12}(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$) について溶解速度を測定することとした。

2.1 黄鉄鉱の溶解試験

黄鉄鉱は鉄Ⅱ価と硫黄Ⅰ価の化合物である。鉄及び硫黄とも酸化数が低いため、酸化還元雰囲気により溶解速度が変化する可能性がある。還元雰囲気と予想される地下深部の地下水での溶解速度を取得するため、還元雰囲気の蒸留水を用いて溶解試験を実施した。

また、黄鉄鉱が酸化雰囲気中で溶解する場合、溶液中の酸化還元電位を変化させる可能性がある。そこで、大気平衡で酸化雰囲気にある蒸留水についても溶解試験を行い、黄鉄鉱の溶解速度を評価するとともに酸化還元電位等の変化を測定することとした。

2.1.1 試験容器の気密性確認試験

(1) 目的

黄鉄鉱の溶解による酸化還元電位等への影響について調べる場合、鉱物-溶液間の反応に限定するため、ガスとの平衡を排除した閉鎖系にする必要がある。アルゴンガスを充填したグローブボックス内において、大気平衡の蒸留水による溶解試験を行う場合、Arガスとの再平衡により溶存酸素が減少し、蒸留水中の酸化還元電位が変化する可能性がある。ガスによる影響を排除するためには、気密性の高い試験容器が必要である。

本試験では試験容器にテフロン製二重シール容器を選定するため、蒸留水中の酸化還元電位、溶存酸素等に対する保持性能について確認することとした。

(2) 試験方法

試験対象とする容器は、市販の中からテフロン製二重シール容器 (60ml) (以下、テフロン容器) を選定した。また比較のため、一般に使用しているポリプロピレン製容器 (100ml) (以下、ポリプロピレン容器) についても同時に試験を行った。

大気中で大気と平衡状態にある蒸留水50mlを各容器に入れてフタを閉め、酸素濃度を1 ppm 以下に制御した高純度Arガスと雰囲気グローブボックス内に搬入した。試験試料は各静置期間ごとに3件ずつ作製した。

グローブボックス内で1日、3日、7日及び14日間放置した後、各容器のフタを開け、直ちにpH、Eh及び溶存酸素濃度(DO)を測定した。溶存酸素濃度は電極式溶存酸素計(Orbisphere. lab. 26064型)により測定した。

(3) 試験結果

試験結果を表2.1.1及び図2.1.1(1)~(3)に示す。

テフロン容器については、蒸留水のpH、Eh、溶存酸素(DO)はわずかに低下したが、1日以降で大きな変化は見られない。pH、Eh、DOが低下した原因は1日以降でほとんど変化していないことから、ボックス内でこれらを測定する際にArガスとの平衡反応が起こり、変化したものと考えられる。よって、放置期間中のpH、Eh、DOの変化はほとんどないことが予想され、蒸留水中の化学的雰囲気は保持されるものと判断した。

これに対しポリプロピレン容器については、放置期間によりpH、Eh、DOともに減少し、還元雰囲気側に変化して行くことがわかった。14日後ではpHは5.85から4.42、Ehは440mVから350mV、DOは5.9ppmから1.4ppmまでそれぞれ低下し、特にDOの低下が著しいことがわかった。

Table 2.1.1 Result of airtight ability test for the bottles

Time (day)	Data	Teflon bottle			Poly-propylene bottle		
		pH	Eh (mV)	DO (ppm)	pH	Eh (mV)	DO (ppm)
0	Data	5.85	440	5.90	5.85	440	5.90
1	Data	4.98 5.24 5.09	470 450 440	5.40 5.60 5.55	5.12 5.20 5.10	460 430 440	3.75 3.40 3.60
	Avg.	5.10	450	5.52	5.14	440	3.58
3	Data	5.08 5.20 5.32	390 430 400	5.61 5.68 5.55	5.30 5.35 4.92	430 390 410	2.44 2.32 2.52
	Avg.	5.20	410	5.61	5.19	410	2.43
7	Data	5.16 5.10 4.92	370 360 420	5.41 5.30 5.70	4.95 4.80 4.72	390 400 370	2.10 1.80 1.70
	Avg.	5.06	380	5.47	4.82	390	1.87
14	Data	5.10 5.15 5.02	410 380 370	5.24 5.48 5.62	4.45 4.30 4.52	370 330 360	1.55 1.21 1.45
	Avg.	5.09	390	5.45	4.42	350	1.40

注) Eh : NHE

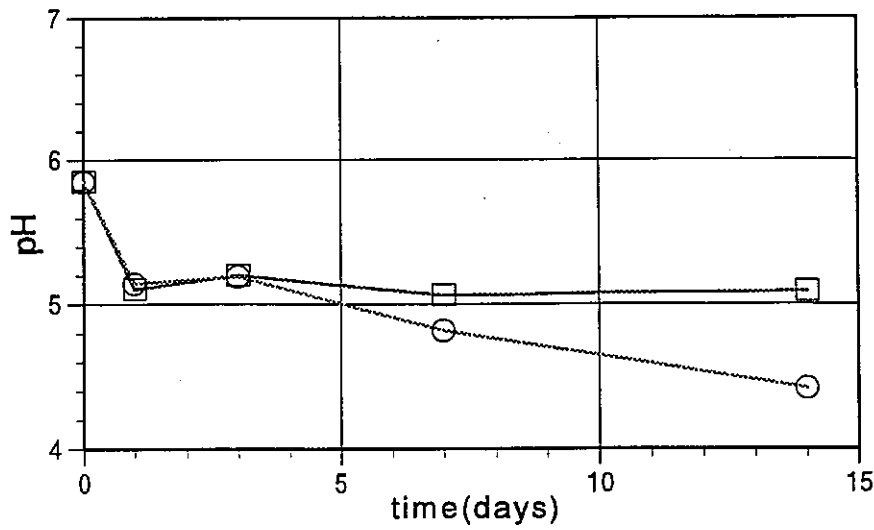


Figure 2.1.1(1) pH of distilled water in Ar atomsphere

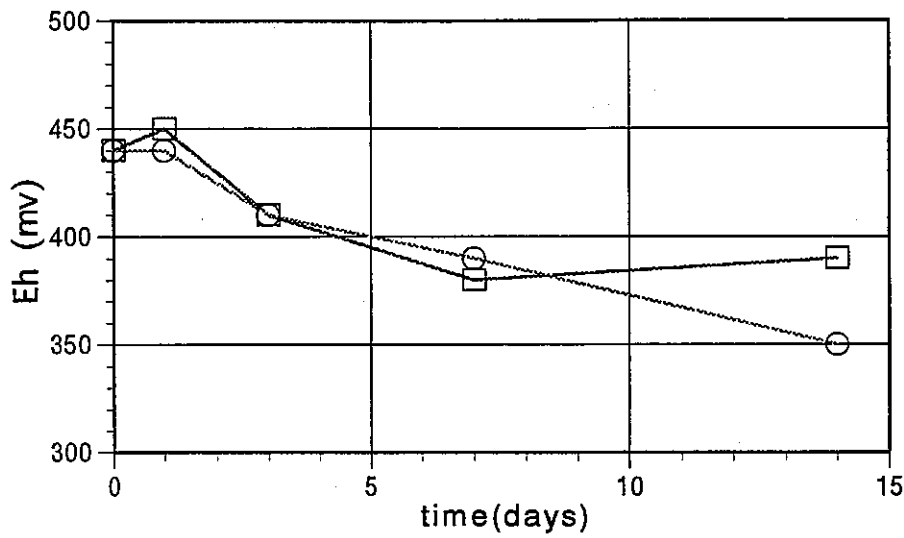


Figure 2.1.1(2) Eh of distilled water in Ar atomsphere

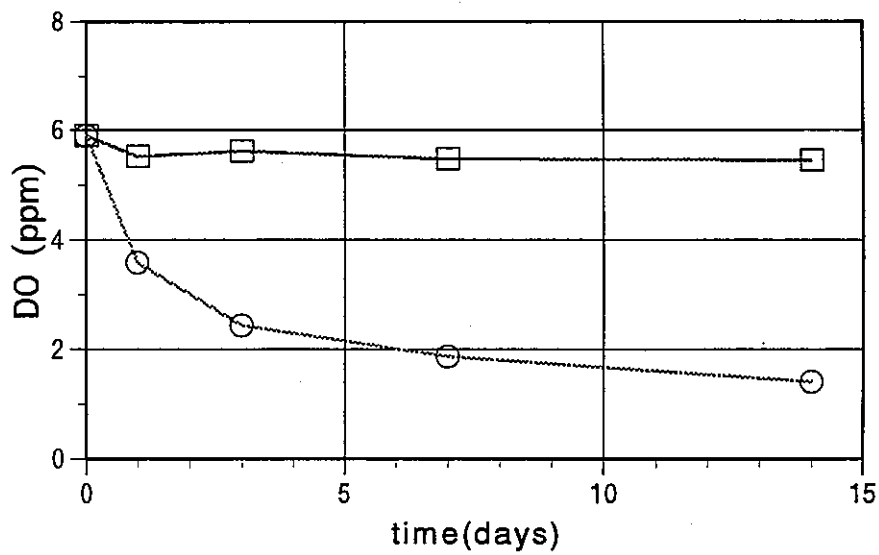


Figure 2.1.1(3) DO of distilled water in Ar atomsphere

2.1.2 試験方法

地下深部の地下水中での溶解速度を評価するため、還元雰囲気中に制御した蒸留水に対する溶解試験を行った。また、酸化雰囲気についても調べるため、大気平衡にある蒸留水での溶解試験も同時に実施した。

(1) 試験試料

(a) 黄鉄鉱

柳原鉱山（岡山県久米郡）産の黄鉄鉱を使用した。

a. X線回折

X線回折による回折ピークを図2.1.2 に示す。X線回折装置は理学電機RAD-1Aシステム、回折X線はCuのK- α 線（1.54Å）である。回折ピークから、ほとんど純粋な黄鉄鉱（FeS₂）であることを確認した。

b. 元素組成

黄鉄鉱試料を塩酸及び炭酸ナトリウム熔融法により溶解し、高周波誘導結合プラズマ発光分光装置（ICP）により各元素を定量した。ICPは日立製ICP-5200II型である。その結果を表2.1.2 に示す。元素組成からもほぼ純粋な黄鉄鉱であることを確認した。

Table 2.1.2 Elemental composition of pyrite sample

(wt-%)

Element	Pyrite
Fe	45.6
S	50.6
Cu	0.05
Na ₂ O	<0.01
K ₂ O	<0.01
MgO	0.12
CaO	0.05
Al ₂ O ₃	0.04
SiO ₂	2.09
Total	98.55

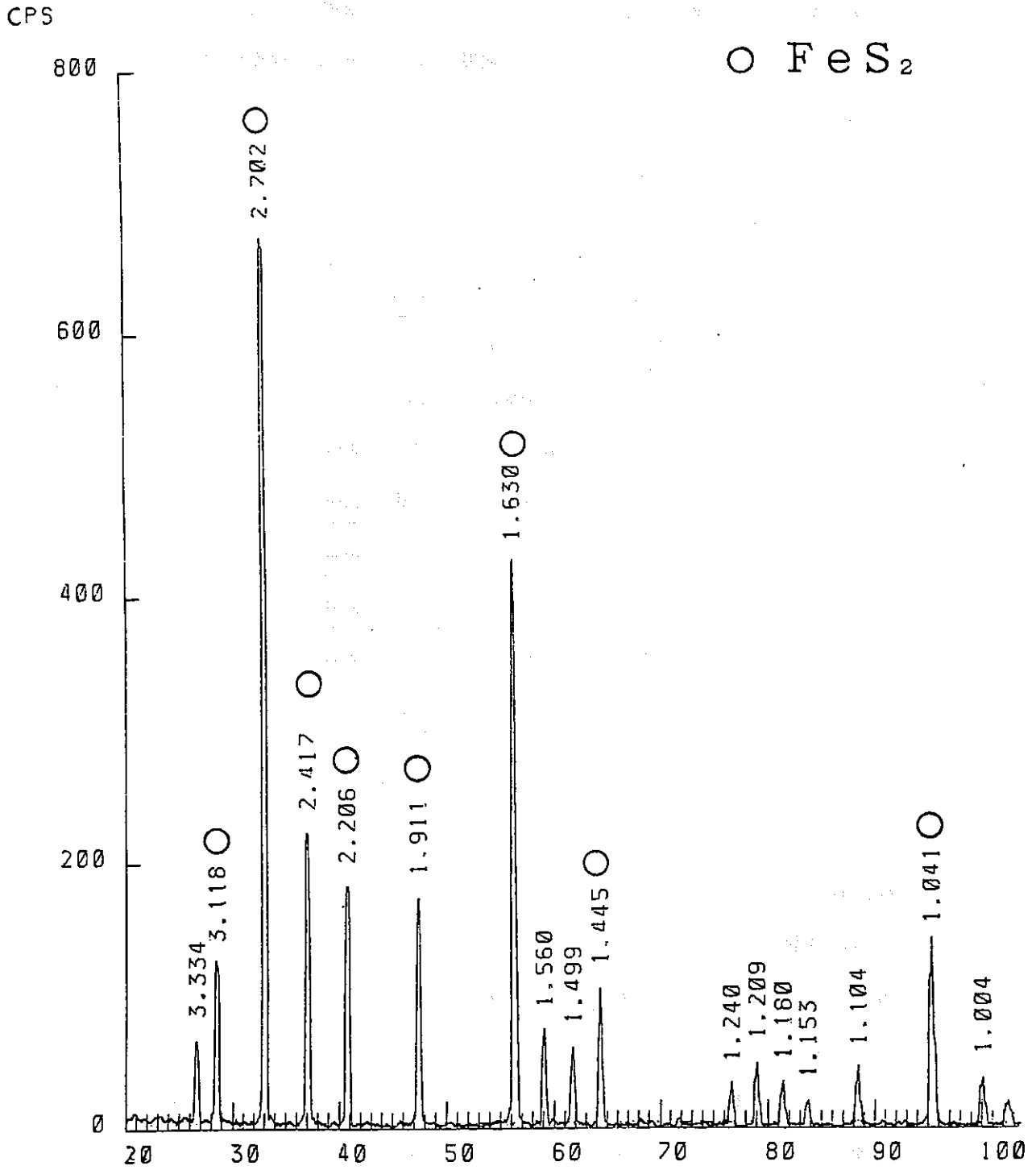


Figure 2.1.2 X-ray diffraction peaks of pyrite sample

(b) 蒸留水

試験に使用する蒸留水は、市販品の蒸留水（和光純薬工業製）を使用した。
不純物がないことを確認するため、ICP により各元素濃度を測定した。
測定の結果を表2.1.3 に示す。各元素濃度はすべて検出下限値以下であることを確認した。

Table 2.1.3 Chemical composition of distilled water

Element	Concentration(mol/ℓ)
pH	5.85
Eh (mV)	440mV (NHE.)
Na	$<4.3 \times 10^{-6}$ (<0.1 ppm)
K	$<2.6 \times 10^{-6}$ (<0.1 ppm)
Mg	$<4.2 \times 10^{-7}$ (<0.01ppm)
Ca	$<2.5 \times 10^{-7}$ (<0.01ppm)
Al	$<3.7 \times 10^{-7}$ (<0.01ppm)
Fe	$<1.8 \times 10^{-7}$ (<0.01ppm)
Si	$<3.6 \times 10^{-6}$ (<0.1 ppm)

(2) 溶解試験

(a) 試料の調整

黄鉄鉱をステンレス製乳鉢を用いて粉碎し、ふるいで32~20mesh (0.50~0.84mm) に分級した。

分級後、粉碎時に付着した微粉を除去するため、アセトンで3回、蒸留水で数回、液が濁らなくなるまで洗浄した。さらに表面の酸化膜を除去するため、雰囲気制御グローブボックス内で、1N 塩酸に浸漬した後、pHが変化しなくなるまで蒸留水で洗浄した。洗浄は超音波洗浄器を用いて行い、1回の洗浄時間は約3分であった。洗浄後は50℃で乾燥させた。

(b) 比表面積の測定

洗浄後の黄鉄鉱試料の比表面積をB. E. T. 法 (N₂ガス吸着法) により測定した。測定に使用した機器は大倉製、AMS-8000型である。

(c) 試料の表面分析

走査型電子顕微鏡 (SEM) 及びエネルギー分散型X線マイクロアナライザー (EDX) を用いて、黄鉄鉱試料の分析を行った。SEM は日立製 S-501、EDX は堀場製BMAX-1800Eをそれぞれ使用した。

SEM では鉱物の表面を観察した。測定倍率は 100倍であった。EDX では、試料をエポキシ樹脂に埋め込み、断面を1 μm のダイヤモンドペーストで研磨し、表面から深さ方向へのFe及びSの濃度分布を測定した。測定倍率は 150倍であった。

(d) 溶解試験

還元雰囲気とした蒸留水と大気平衡の蒸留水の2種類について、黄鉄鉱の溶解試験を実施した。

a. 還元雰囲気の蒸留水

試験はすべてArガスを充填し、酸素濃度を1 ppm 以下に制御した雰囲気制御グローブボックス内で試験を行った。試験に使用する蒸留水は、すべて高純度Arガスを通して脱気してから使用した。

ポリプロピレン製容器にヒドラジン溶液 (NH₂NH₂, 0.05mol/ℓ) を50ml入れ、黄鉄鉱試料10.0 gを接液させた。接液期間は1、2、3、7、10、14、28、56、84日間とし、接液期間ごとに1本ずつ試料を用意した。接液期間中は静置することとし、温度は空調により21+6℃に保持した。

所定期間接液した後、pH、Eh、DO及びFe〔II〕濃度を直ちに測定し、0.2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過を行った。DOは電極式酸素濃度計 (Obisphere. lab. 26064型) 及びFe〔II〕濃度は試験紙 (共立製 WAP型、定量範囲1~50ppm) により測定した。ろ過後の溶液を雰囲気制御ボックスより取り出し、ICP 及びICP-質量分析装置によりFe及びSの濃度を測定した。

また、溶解による黄鉄鉱試料の変質を調べるため、56日間接液させた試料を回収し、SEM 及びEDX による測定を行った。SEM 及びEDX の測定方法は先に既述した方法と同様とした。

以上、試験条件を表2.1.4、試験手順を図2.1.3 (1)にまとめて示す。

b. 大気平衡の蒸留水

大気と平衡状態にある蒸留水50mlをテフロン製二重シール容器に入れて、雰囲気制御グローブボックス内に搬入し、直ちに黄鉄鉱試料10.0 gを接液させた。以降の試験手順は、還元雰囲気蒸留水の場合と同様とした。

試験条件を表2.1.4、試験手順を図2.1.3 (2)に示す。

Table 2.1.4 Condition of leaching test for pyrite

Item	Condition												
Atomosphere	Ar gas atomosphere												
Test method	Batch method												
Mineral	Pyrite												
Particle size	20~32mesh (0.50~0.84mm)												
Solution	①Reduced distilled water (NH_2NH_2 0.05mol/l) ②Distilled water (equilibrium with air)												
Solid solution ratio	10.0g / 50ml												
Leaching period	1, 2, 3, 7, 14, 28, 56, 84 days												
Temperature	21 ± 6 °C												
Bottle	①Poly propylene bottle (100ml) ②Teflon bottle (60ml)												
Filtration	0.2 μm membrane filter												
Analysis method	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">solution : pH, Eh</td> <td style="border: none;">----</td> <td style="border: none;">Electrode</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">Fe, S</td> <td style="border: none;">----</td> <td style="border: none;">ICP or ICP-mass</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">}</td> <td style="border: none;">solid :</td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: none;">SEM, EDX</td> </tr> </table>	{	solution : pH, Eh	----	Electrode		Fe, S	----	ICP or ICP-mass	}	solid :		SEM, EDX
{	solution : pH, Eh	----	Electrode										
	Fe, S	----	ICP or ICP-mass										
}	solid :		SEM, EDX										

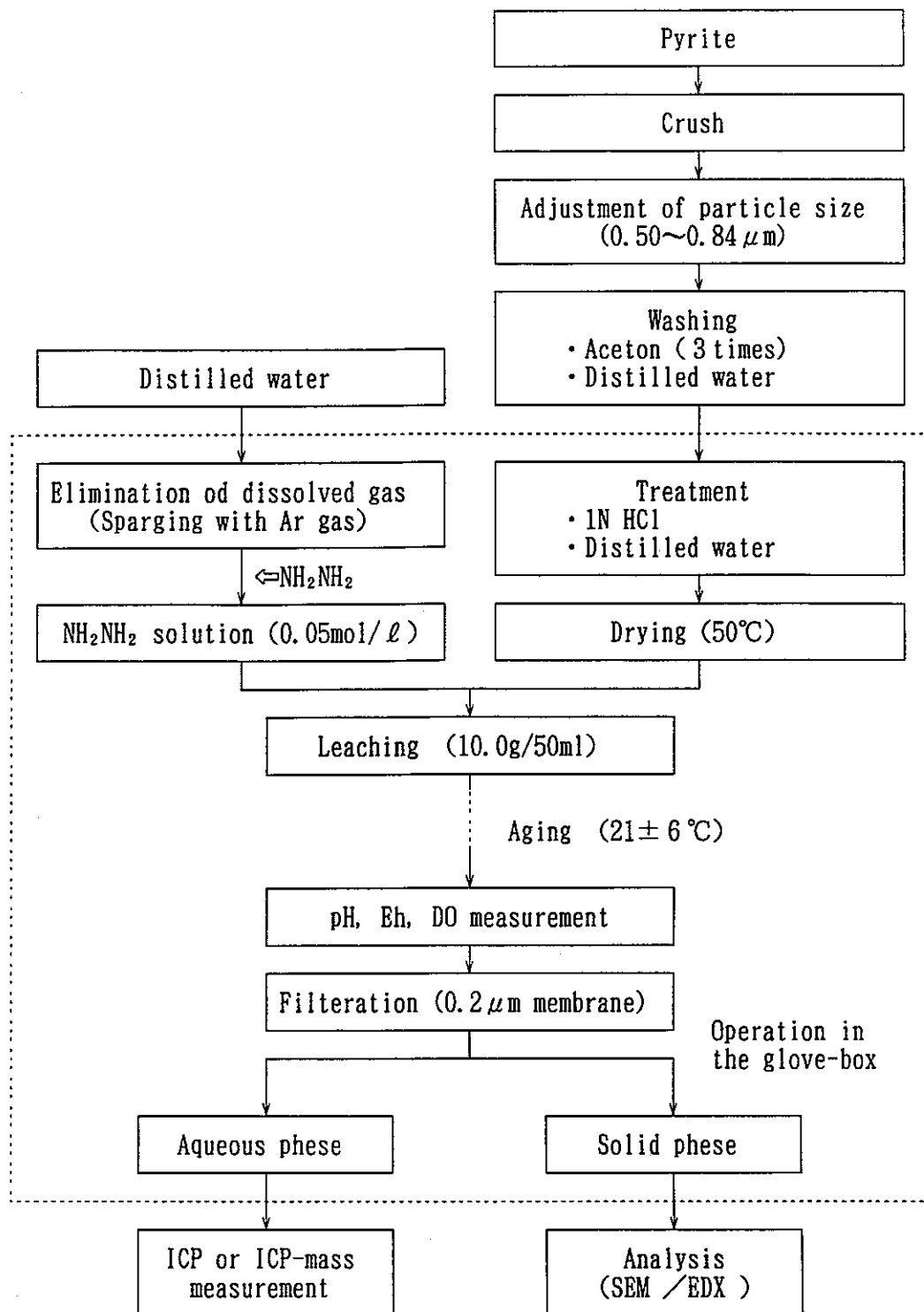


Figure 2.1.3 (1) Flow chart of leaching test for pyrite (reduced distilled water)

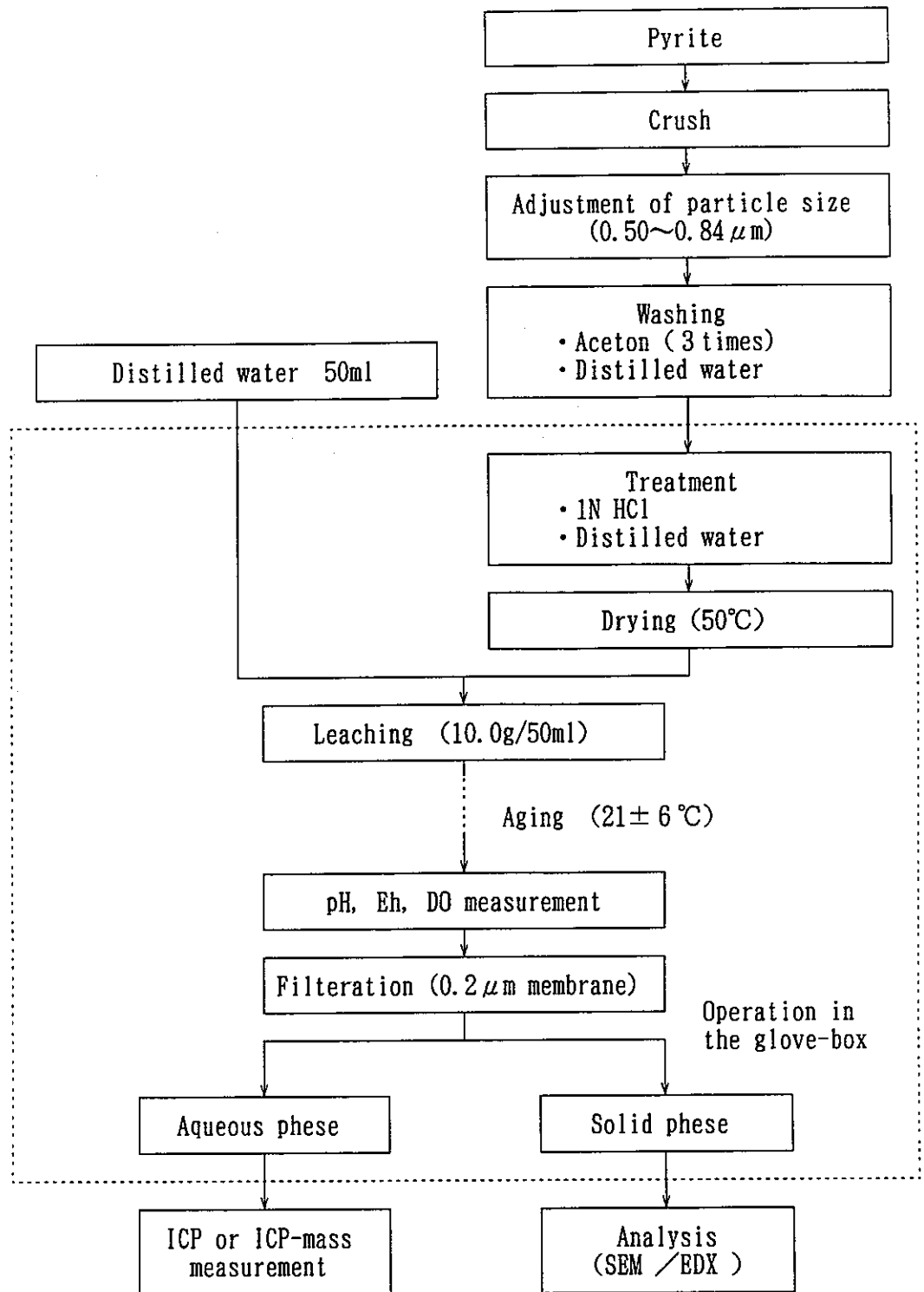


Figure 2.1.3 (2) Flow chart of leaching test for pyrite
(distilled water in equilibrium with air)

2.1.3 試験結果

(1) 比表面積

黄鉄鉱試料の比表面積を測定した結果を表2.1.5 に示す。表に示した値は、洗浄後に測定した値である。

Table 2.1.5 Surface area of purified pyrite sample

Mineral	Surface area
pyrite	0.163 m ² /g

(2) 溶解試験

溶解試験の結果を表2.1.6 (1)~(2)に示す。表中に併記したpeは、以下の式により算出した。

$$pe = [F / (2.303 \cdot R \cdot K)] \cdot Eh \quad (2.1.1)$$

F : ファラデー定数 (96500 c/mol)
R : 気体定数 (8.31 J/mol/K)
K : 絶対温度
Eh : 酸化還元電位 (mV)

pH、pe、DO (溶存酸素)、Fe及びS濃度の経時変化を図2.1.4 (1)~(4)に示す。図において、還元雰囲気及び大気平衡の蒸留水の結果を比較した。

84日間の溶解試験において、還元雰囲気の蒸留水では、pHは9.10から10.65、Ehは-307mV から-408 mV、DOは811ppbから2.2ppbにそれぞれ変化した。大気平衡の蒸留水についてもpHは5.85から7.35、Ehは444mV から92mV、DOは5900ppb から9.4ppbに、それぞれ還元雰囲気側に変化した。全体の傾向として黄鉄鉱の溶解反応の進行とともに溶液中の還元雰囲気は高くなることが観察された

Fe〔II〕濃度は、還元雰囲気及び大気平衡の蒸留水において、すべて定量下限 ($1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) 以下の濃度であった。Feの総濃度についても、これより低いため、FeのII価とIII価の分離定量はできなかった。

なお、Feの総溶解量とSの溶解量との間に化学量論的な関係は認められなかった。

Table 2.1.6 (1) Result of leaching test for pyrite
(reduced distilled water)

Time (day)	pH	Eh (mV)	pe	Dissolved O ₂		Fe (mol/l)		S (mol/l)
				(ppb)	(mol/l)	Fe-total	Fe (II)	
0	9.1	-310	- 5.2	810	2.5×10^{-5}	$<1.8 \times 10^{-7}$	$<1.8 \times 10^{-5}$	$<3.1 \times 10^{-6}$
1	9.7	-290	- 4.9	15	4.5×10^{-7}	6.7×10^{-6}	$<1.8 \times 10^{-5}$	6.8×10^{-4}
2	9.8	-270	- 4.6	18	5.6×10^{-7}	6.9×10^{-6}	$<1.8 \times 10^{-5}$	9.2×10^{-4}
3	10.0	-320	- 5.3	20	6.1×10^{-7}	9.3×10^{-6}	$<1.8 \times 10^{-5}$	1.4×10^{-3}
7	10.0	-320	- 5.5	11	3.6×10^{-7}	1.4×10^{-5}	$<1.8 \times 10^{-5}$	1.5×10^{-3}
14	10.5	-370	- 6.2	2.3	7.2×10^{-8}	1.4×10^{-5}	$<1.8 \times 10^{-5}$	1.6×10^{-3}
28	10.5	-370	- 6.3	2.1	6.6×10^{-8}	1.6×10^{-5}	$<1.8 \times 10^{-5}$	1.7×10^{-3}
56	10.7	-390	- 6.5	2.3	7.2×10^{-8}	2.0×10^{-5}	$<1.8 \times 10^{-5}$	1.9×10^{-3}
84	10.7	-410	- 6.9	2.2	6.9×10^{-8}	2.0×10^{-5}	$<1.8 \times 10^{-5}$	2.5×10^{-3}

注) Eh : NHE

Table 2.1.6 (2) Result of leaching test for pyrite
(distilled water in equilibrium with air)

Time (day)	pH	Eh	pe	Dissolved O ₂		Fe (mol/l)		S (mol/l)
				(ppb)	(mol/l)	Fe-total	Fe (II)	
0	5.9	440	7.5	5900	1.8×10^{-4}	$<1.8 \times 10^{-7}$	$<1.8 \times 10^{-5}$	$<3.1 \times 10^{-6}$
1	6.1	380	6.4	230	7.2×10^{-6}	5.6×10^{-7}	$<1.8 \times 10^{-5}$	1.4×10^{-4}
2	6.1	270	4.6	200	6.1×10^{-6}	5.7×10^{-7}	$<1.8 \times 10^{-5}$	1.7×10^{-4}
3	6.3	160	2.8	160	5.0×10^{-6}	9.1×10^{-7}	$<1.8 \times 10^{-5}$	1.7×10^{-4}
7	6.7	160	2.7	72	2.3×10^{-6}	1.8×10^{-6}	$<1.8 \times 10^{-5}$	1.9×10^{-4}
14	6.7	100	1.7	24	7.3×10^{-7}	2.0×10^{-6}	$<1.8 \times 10^{-5}$	2.6×10^{-4}
28	6.7	88	1.5	23	7.2×10^{-7}	2.3×10^{-6}	$<1.8 \times 10^{-5}$	2.8×10^{-4}
56	7.2	84	1.4	11	3.6×10^{-7}	5.6×10^{-6}	$<1.8 \times 10^{-5}$	3.6×10^{-4}
84	7.4	92	1.6	9.4	2.9×10^{-7}	1.2×10^{-5}	$<1.8 \times 10^{-5}$	5.1×10^{-4}

注) Eh : NHE

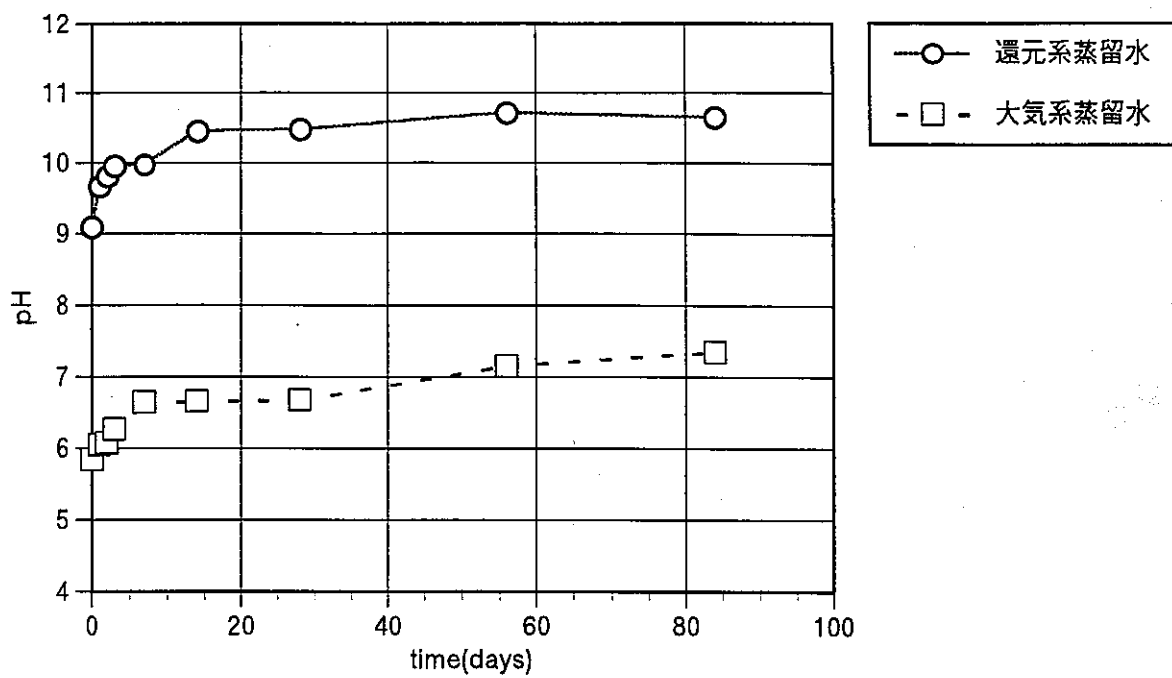


Figure 2.1.4(1) pH depend on leaching time for pyrite

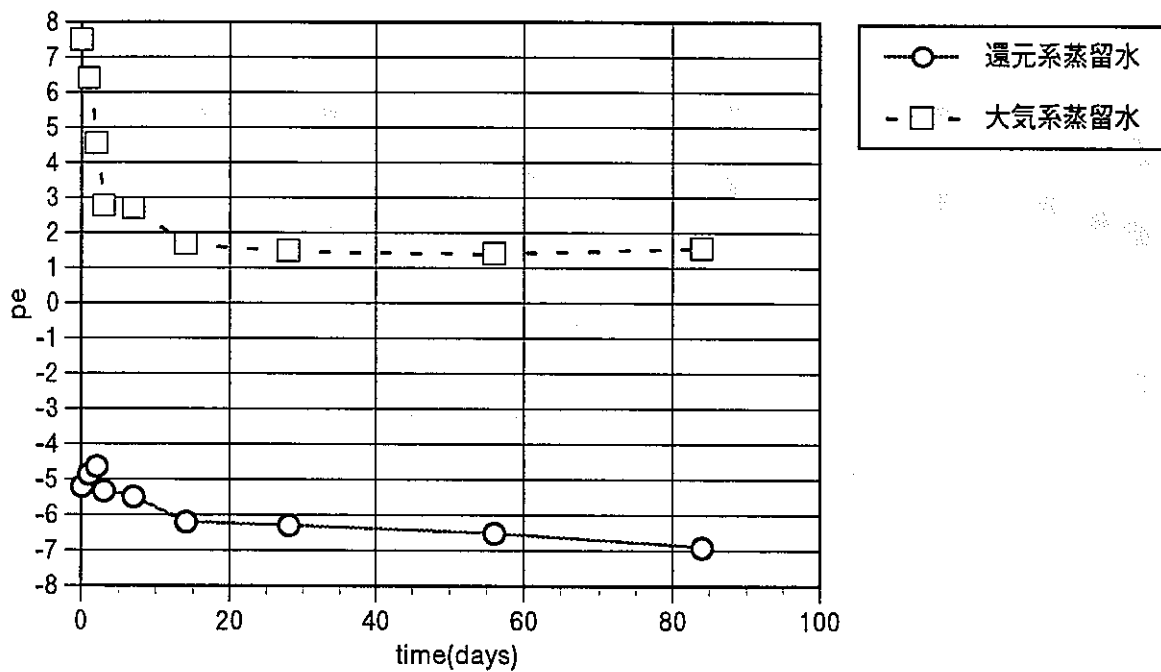


Figure 2.1.4(2) pe depend on leaching time for pyrite

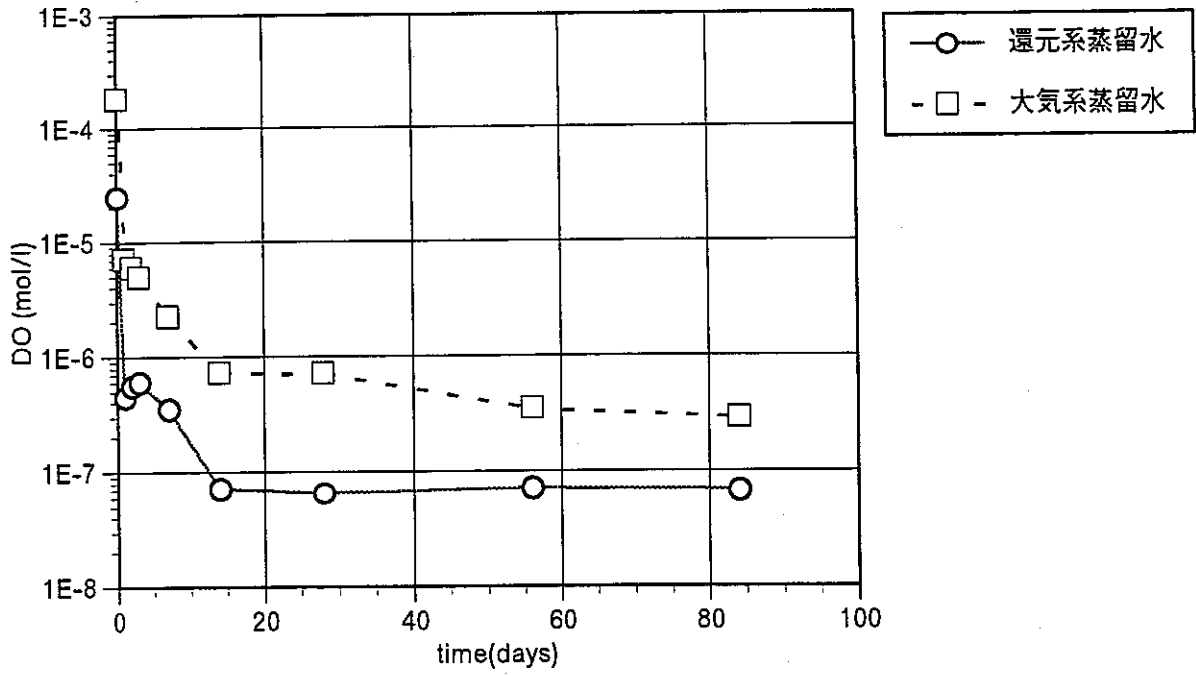


Figure 2.1.4(3) Do depend on leaching time for pyrite

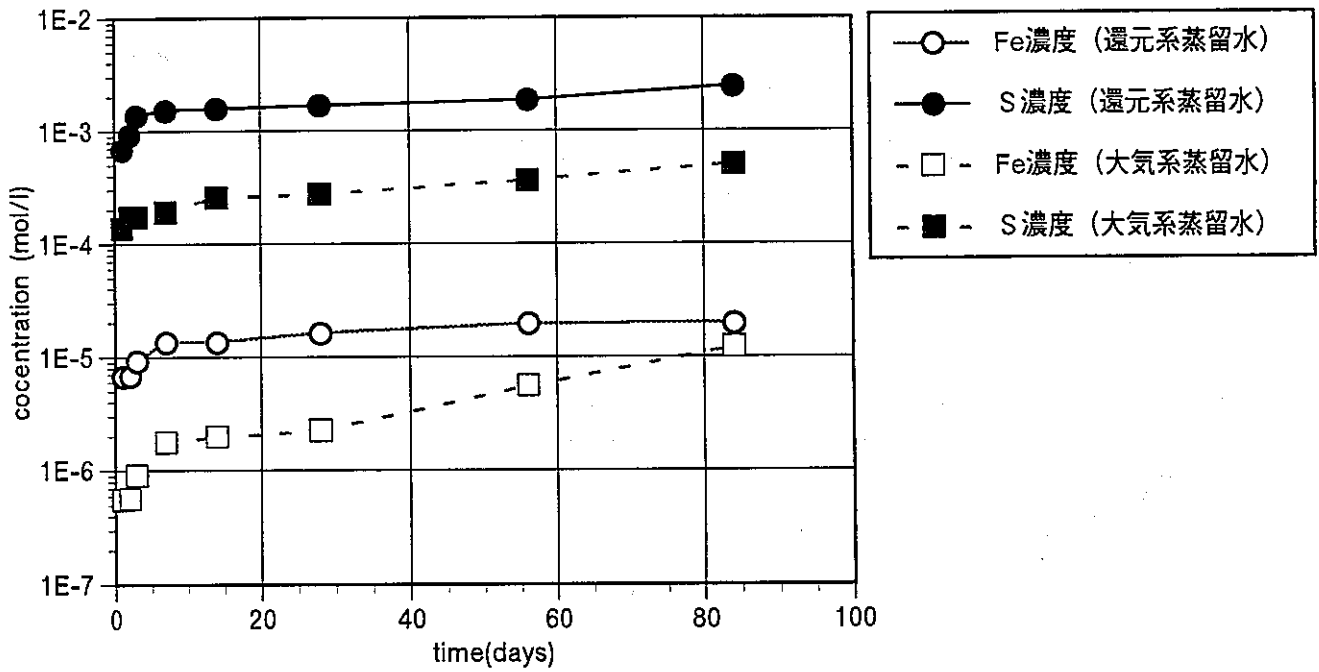
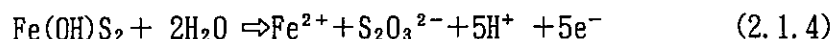


Figure 2.1.4(4) Fe and S depend on leaching time for pyrite

黄鉄鉱の溶解反応として、Osseo-Asare¹⁾ は以下の反応を示している。黄鉄鉱の表面は水和反応により、 $\text{Fe}(\text{OH})\text{S}_2$ に変化することを推定している。



上記の反応では、 H^+ 濃度の低いアルカリ側及び e^- 濃度の低い酸化雰囲気において、黄鉄鉱の溶解反応は促進されることが予想される。

溶解試験の結果より、還元雰囲気と大気平衡の蒸留水を比較した場合、Fe及びS濃度が高いことから、還元雰囲気の蒸留水の方が黄鉄鉱の溶解反応が進行したと判断できる。また、還元雰囲気のpHは大気平衡の蒸留水と比較して高いことから、黄鉄鉱の溶解反応に対する影響として、酸化還元雰囲気 (e^- 濃度) よりもpH (H^+ 濃度) の方が大きいものと考えられる。

上記の溶解反応では、黄鉄鉱の溶解に従って e^- が放出され、酸化還元電位が低下 (還元雰囲気にシフト) することが予想される。また、同時に H^+ も放出されることから、pHの低下も予想される。しかし、試験の結果では、酸化還元電位は低下するものの、pHについては逆に上昇する傾向であった。pHが低下しなかった原因として、溶液中に放出された H^+ は同時に放出される e^- により還元され、 H_2 ガスとなってしまったため、pHに影響しなくなったことが考えられる。実際に試験期間中にガスが発生し、試験容器が膨張することも観察されている。

還元雰囲気及び大気平衡の蒸留水とも弱アルカリ性であり、 e^- の放出量が H^+ よりも多いために酸化還元電位は低下し、それによってpHは上昇したのと考えられる。

(3) 試料の表面分析

(a) SEM による写真観察

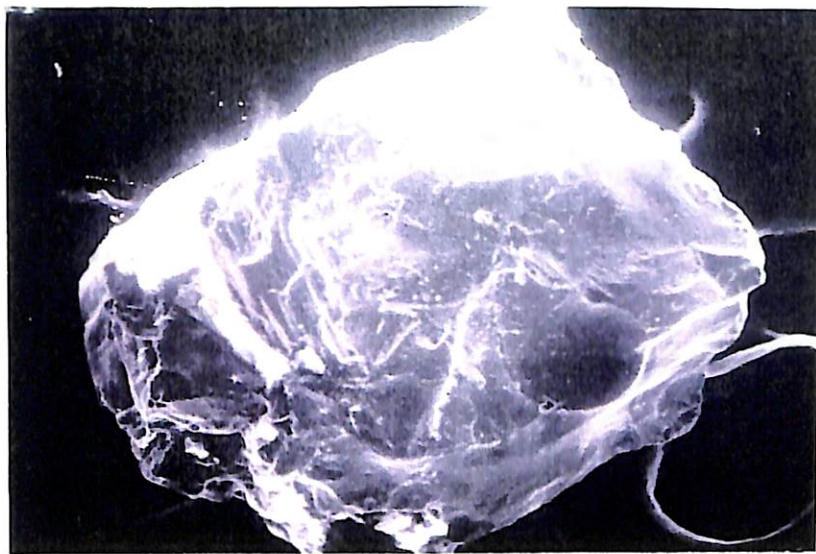
56日間の溶解試験終了後の黄鉄鉱試料をSEM を用いて表面観察を行った。

その結果を図2.1.5 に示す。図に示した写真の倍率は 100倍である。

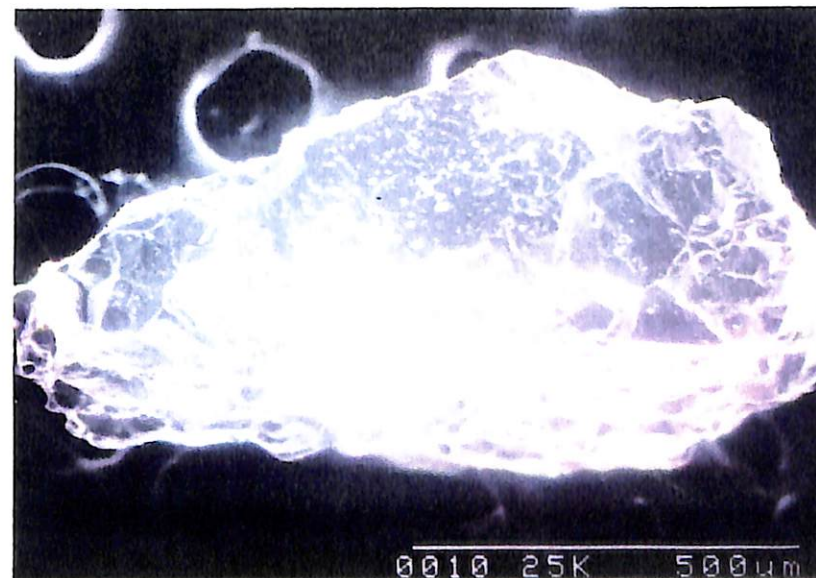
観察の結果、還元雰囲気及び大気平衡の蒸留水の場合とも、試料の表面状態に変化はなく、変質層等の異状は確認されなかった。



Purified pyrite (before leaching test)



After leaching test in reduced distilled water



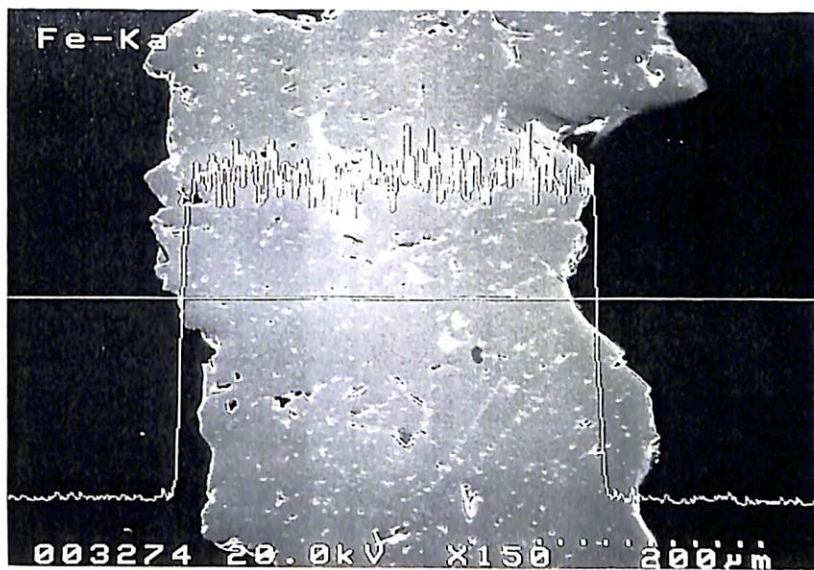
After leaching test in distilled water in equilibrium with air

Figure 2.1.5 SEM photographs of pyrite sample ($\times 100$)

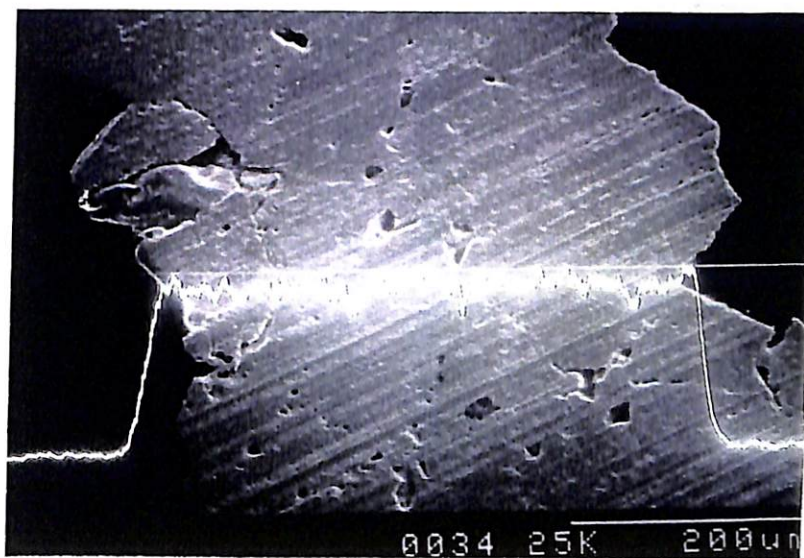
(b) EDX による元素測定

SEM の場合と同様、56日間の溶解試験終了後の黄鉄鉱試料について、試料の断面に沿ってFeとS元素の濃度分布について測定を行った。その結果を図2.1.6 (1)~(2)に示す。図に示した写真の倍率は 150倍である。

還元雰囲気及び大気平衡の蒸留水の場合とも、試料表面からのFe及びS元素の濃度分布に変化はなく、特定元素の溶脱等の変質は確認されなかった。



Purified pyrite (before leaching test)

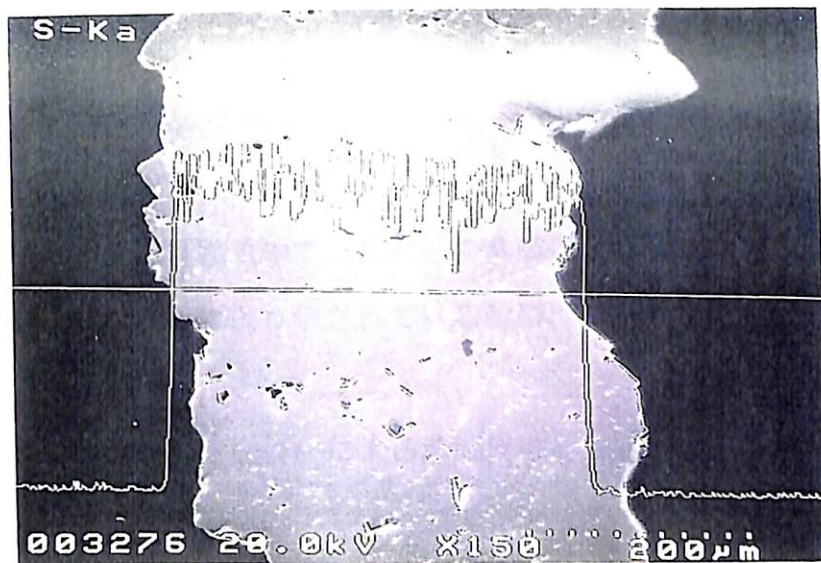


After leaching test in reduced distilled water

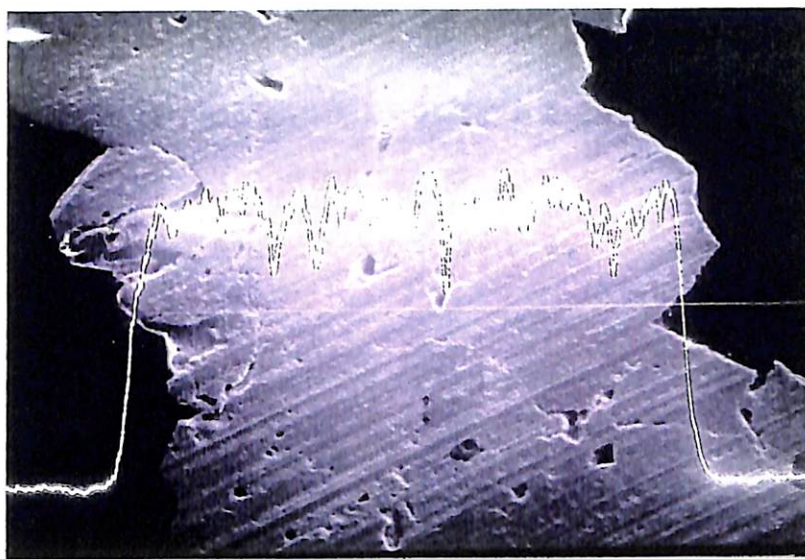


After leaching test in distilled water in equilibrium with air

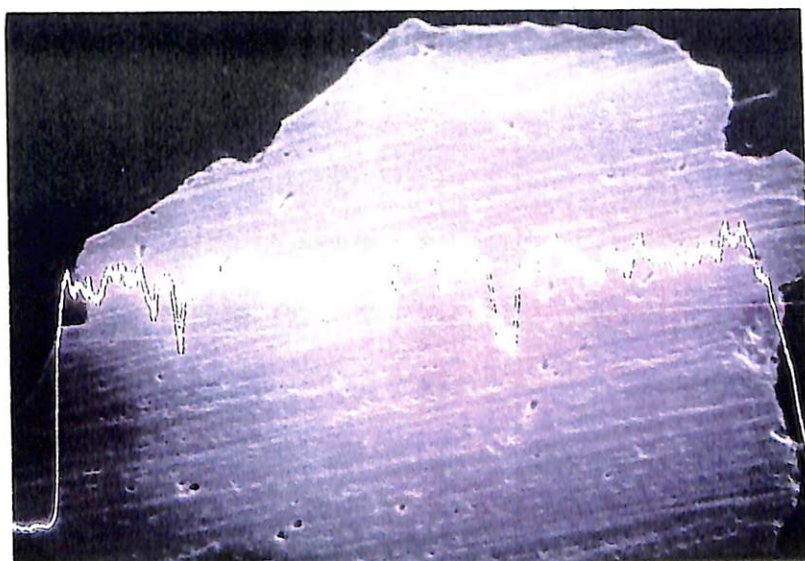
Figure 2.1.6(1) EDX photographs of Fe in pyrite sample ($\times 150$)



Purified pyrite (before leaching test)



After leaching test in reduced distilled water



After leaching test in distilled water in equilibrium with air

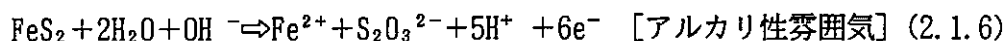
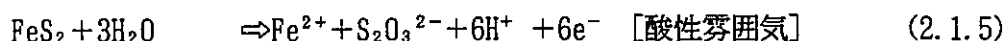
Figure 2.1.6(2) EDX photographs of S in pyrite sample ($\times 150$)

2.1.4 溶解速度の評価

(1) 還元雰囲気中の蒸留水

酸素濃度が低い還元雰囲気中での黄鉄鉱の溶解速度式は知られていない。よって、ここではOsseo-Asare¹⁾により示されている溶解反応式を仮定して、黄鉄鉱の溶解度積を求めることとした。

2.1.3で既述したOsseo-Asareによる溶解反応をまとめると以下の式となる。



溶解試験で測定されたpH範囲が9.1~10.7であることから、ここでは溶解反応として2.1.6式を仮定した。2.1.6式の溶解度積(K)は、2.1.7式のように表される。また、その対数値は、2.1.8式によって求められる。

$$K = \frac{(\text{Fe}^{2+}) (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) (\text{H}^+)^5 (\text{e}^-)^6}{(\text{FeS}_2) (\text{H}_2\text{O})^2 (\text{OH}^-)} = \frac{(\text{Fe}^{2+}) (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) (\text{H}^+)^5 (\text{e}^-)^6}{(\text{OH}^-)} \quad (2.1.7)$$

$$\begin{aligned} \text{Log } K &= \text{Log}(\text{Fe}^{2+}) + \text{Log}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + 5\text{Log}(\text{H}^+) + 6\text{Log}(\text{e}^-) - \text{Log}(\text{OH}^-) \\ &= \text{Log}(\text{Fe}^{2+}) + \text{Log}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 5\text{pH} - 6\text{pe} - (\text{pH} - 14) \\ &= \text{Log}(\text{Fe}^{2+}) + \text{Log}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 6\text{pH} - 6\text{pe} + 14 \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

但し、() は濃度 (mol/l)

表2.1.6 (1)に示した溶解試験の結果より、最長接液期間である84日後のデータを2.1.8式に入力して、溶解度積(K)を求めた。Fe²⁺濃度は測定できなかったため、Feの総濃度(2.0 × 10⁻⁵ mol/l)、S₂O₃²⁻の濃度はSの濃度(2.5 × 10⁻³ mol/l)から評価して、計算した。その結果、還元雰囲気中の蒸留水中での黄鉄鉱の溶解度積(Log K)は-16.4と算出された。

(2) 大気平衡の蒸留水

酸素ガス存在下での黄鉄鉱の溶解速度式として、Lin ら²⁾ は酸素による電気化学的
反応から、以下の式を示している。

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k [O_2]^{1/2} t \quad (2.1.6)$$

x : 反応した黄鉄鉱のモル数
[O₂] : 溶存酸素濃度
t : 反応時間
k : 反応速度定数

2.1.6 式より、黄鉄鉱の反応速度定数 (k) は、 $1 - (1 - X)^{1/3}$ と $[O_2]^{1/2} \cdot t$ の関係
に整理することにより測定結果から求められる。表2.1.6 (2)に示した大気平衡の蒸留
水中での溶解試験の結果から、 $1 - (1 - X)^{1/3}$ 及び $[O_2]^{1/2} \cdot t$ を算出して表2.1.7 に示
した。表中における t の単位は時間、O₂濃度の単位はmol/cm³ である。黄鉄鉱の溶解
においてはFeとS が化学両論的な関係にあるものと仮定して、双方の濃度から反応し
た黄鉄鉱のモル数を評価することにした。

表2.1.7 に示した $1 - (1 - X)^{1/3}$ と $[O_2]^{1/2} \cdot t$ の関係を図2.1.7 に示すとともに、反
応速度定数 (k) を求めた。

その結果を表2.1.8 に示す。大気平衡にある蒸留水中での黄鉄鉱の溶解速度定数は、
Fe濃度から評価した場合は $1.0 \times 10^{-4} \text{ (cm}^3/\text{mol)}^{1/2}/\text{h}$ 、S 濃度から評価した場合は
 $3.9 \times 10^{-3} \text{ (cm}^3/\text{mol)}^{1/2}/\text{h}$ であった。Lin ら²⁾ により示されている文献値とオーダ
的に一致することを確認した。

Table 2.1.7 Calculated $[O_2]^{1/2} \cdot t$ and $1-(1-x)^{1/3}$
(distilled water in equilibrium with air)

Time (h)	pH	pe	Dissolved O_2 (mol/cm ³)	$[O_2]^{1/2} \cdot t$ (mol/cm ³) ^{0.5} · h	$1 - (1 - x)^{1/3}$	
					Fe	S
0	5.9	7.5	1.8×10^{-7}	0	0	0
24	6.1	6.4	7.2×10^{-9}	2.0×10^{-3}	1.9×10^{-7}	4.6×10^{-5}
48	6.1	4.6	6.1×10^{-9}	3.8×10^{-3}	1.9×10^{-7}	5.8×10^{-5}
72	6.3	2.8	5.0×10^{-9}	5.1×10^{-3}	3.0×10^{-7}	5.8×10^{-5}
168	6.7	2.7	2.3×10^{-9}	8.0×10^{-3}	5.9×10^{-7}	6.4×10^{-5}
336	6.7	1.7	7.3×10^{-10}	9.1×10^{-3}	6.6×10^{-7}	8.7×10^{-5}
672	6.7	1.5	7.2×10^{-10}	1.8×10^{-2}	7.5×10^{-7}	9.2×10^{-5}
1344	7.2	1.4	3.6×10^{-10}	2.5×10^{-2}	1.9×10^{-6}	1.2×10^{-4}
2016	7.4	1.6	2.9×10^{-10}	3.5×10^{-2}	4.1×10^{-6}	1.7×10^{-4}

Table 2.1.8 Calculated reaction rate of pyrite by Lin's equation

Solution	Reaction rate k (cm ³ /mol) ^{1/2} /h		
	Measured data		Data by Lin et. ²⁾
Distilled water in equilibrium with air	Estimated by Fe	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	8.21×10^{-3} (75°C)
	Estimated by S	$(3.9 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	2.54×10^{-2} (90°C)
			1.1×10^{-4} (25°C) *

注) ± : 標準偏差 1σ

* : Lin らによる温度依存式による推定値 $[k = 2.2 \times 10^9 \exp(-9140/T)]$

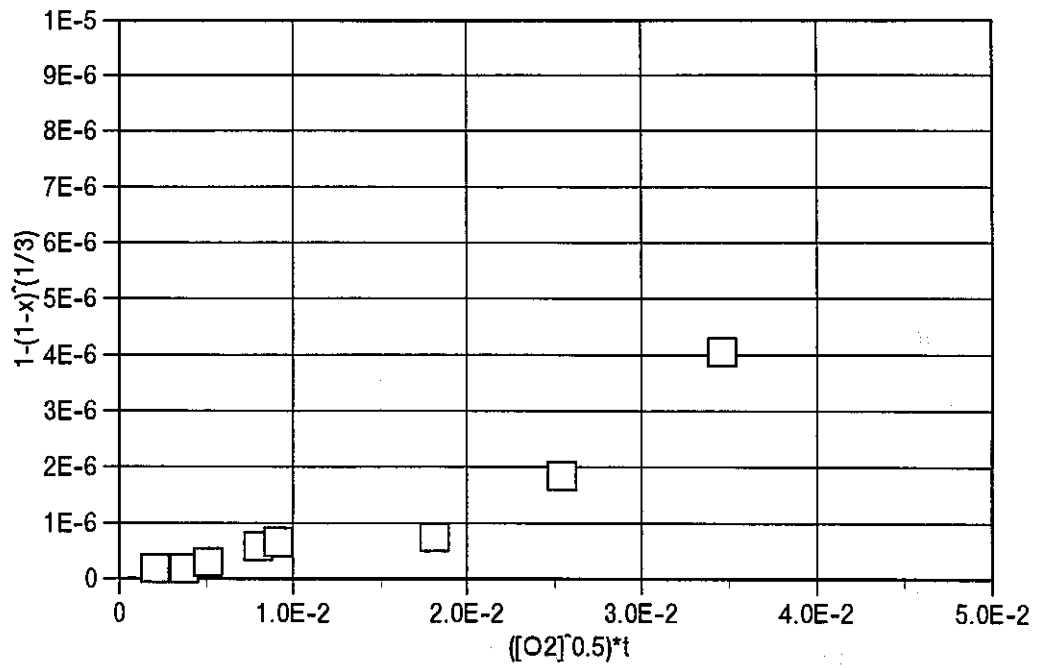


Figure 2.1.7(1) Relation of $[1-(1-x)^{1/3}]$ and $[(O_2)^{1/2}t]$ (Fe)

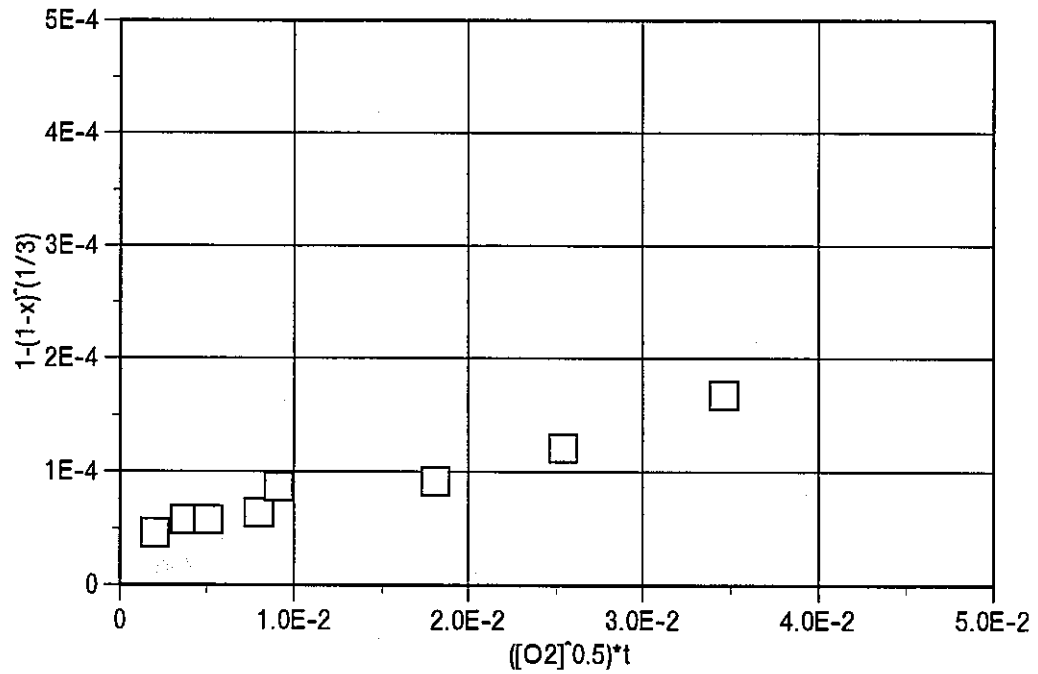


Figure 2.1.7(2) Relation of $[1-(1-x)^{1/3}]$ and $[(O_2)^{1/2}t]$ (S)

2.2 緑泥石の溶解試験

1.3節で行った文献調査の結果、緑泥石は酸性溶液中で溶解することがわかった。よって、蒸留水に対する溶解速度を測定するとともに、pH 3 に調整した酸性蒸留水についても測定を行い、比較することにした。

2.2.1 試験方法

(1) 試験試料

(a) 緑泥石

高知県長岡郡本山町産の緑泥石を使用した。

a. X線回折

緑泥石試料のX線回折ピークを図2.2.1 に示とともに、回折ピークから鉱物を同定した結果を表2.2.1 にまとめる。緑泥石試料は、 $Mg_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ 、 $(Mg_5Al)(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$ 、 $(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)O_4(OH)_8$ の固溶鉱物であることを確認した。

Table 2.2.1 Mineral composition of chlorite sample

Mineral composition	amount
$Mg_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	◎
$(Mg_5Al)(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$	◎
$(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)O_4(OH)_8$	○

b. 元素組成

緑泥石を炭酸ナトリウム及びピロ硫酸に熔融し、高周波誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP) を用いて元素組成を測定した。

その結果を表2.2.2 に示す。

JEOL

データ検索

1191100.std <スラゴカデータ>

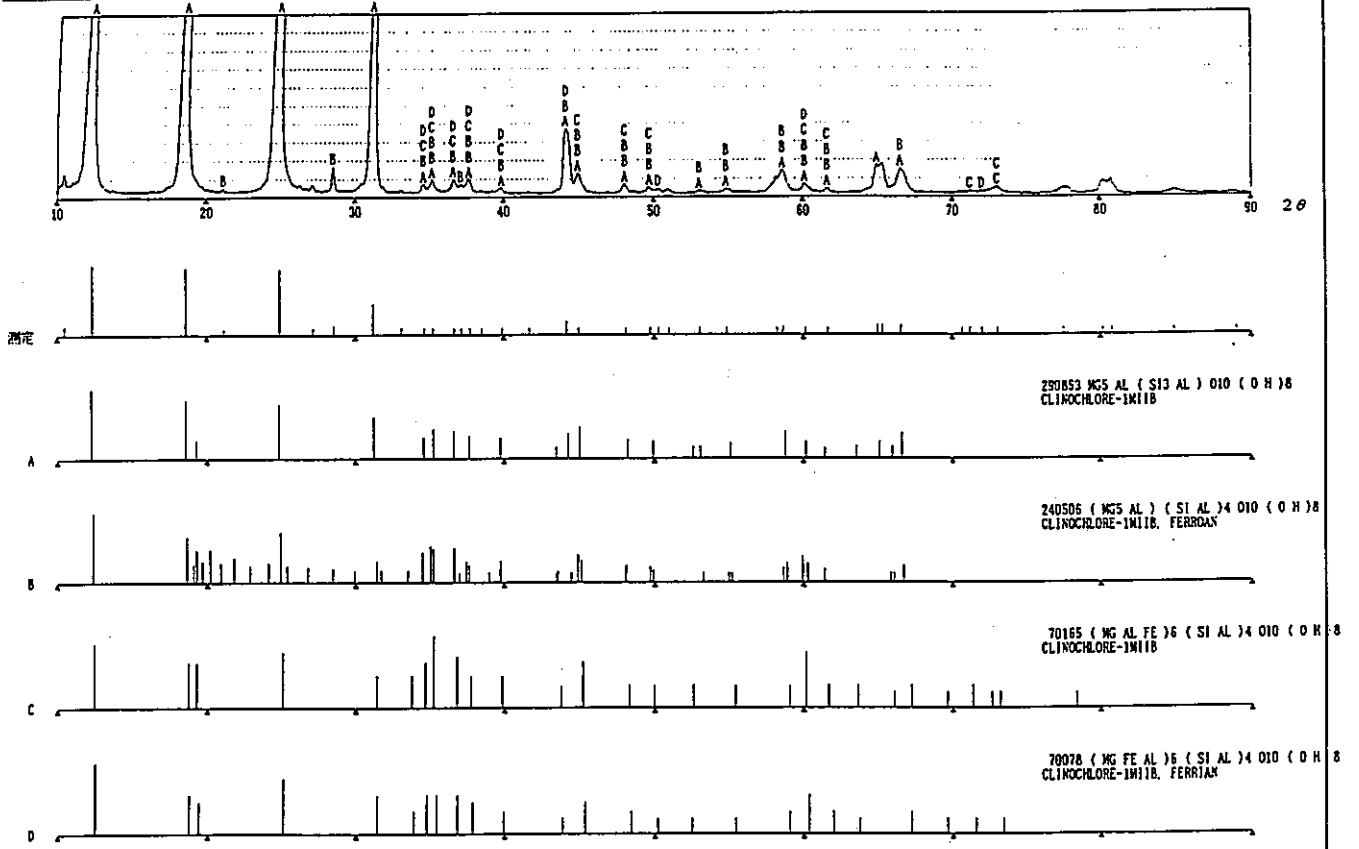


Figure 2.2.1 X-ray diffraction peaks of chlorite sample

Table 2.2.2 Elemental composition of chlorite sample

(wt-%)

element	ratio
Na ₂ O	0.04
K ₂ O	0.04
MgO	32.90
CaO	0.43
Al ₂ O ₃	10.62
FeO	6.45
SiO ₂	31.40
合計	81.88

(b) 蒸留水

黄鉄鉱の試験と同様、和光純薬工業㈱製の蒸留水を使用した。

(2) 溶解試験

(a) 試料の調整

緑泥石をステンレス製乳鉢を用いて粉碎し、32~20mesh (0.50~0.84mm) に分級した。

分級後、アセトンで3回、蒸留水で数回、洗浄液が濁らなくなるまで洗浄した。さらに微粉を溶解するため、5%HF+0.09N H₂SO₄ の混合溶液に1晩浸漬し、蒸留水のpHが変化しなくなるまで洗浄した。洗浄は超音波洗浄器を用いて行い、1回の洗浄時間は約3分とした。洗浄後は50°Cで乾燥させた。

(b) 比表面積の測定

洗浄後の黄鉄鉱試料の比表面積をB. E. T. 法 (N₂ガス吸着法) により測定した。測定に使用した機器は大倉製、AMS-8000型である。

(c) 試料の表面分析

走査型電子顕微鏡 (SEM) 及びエネルギー分散型X線マイクロアナライザー (EDX) を用いて、黄鉄鉱試料の分析を行った。SEM は日立製 S-501、EDX は堀場製EMAX-1800Eをそれぞれ使用した。

SEM では鉱物の表面を観察した。測定倍率は50倍であった。EDX では、試料をエポキシ樹脂に埋め込み、断面を1 μm のダイヤモンドペーストで研磨し、表面から深さ方向へのMg、Al及びSiの濃度分布を測定した。測定倍率は250倍であった。

(d) 溶解試験

試験は大気雰囲気にて、蒸留水と塩酸によりpH 3 に調整した蒸留水の2種類の溶液について試験を行った。

a. 蒸留水

ポリプロピレン製容器に蒸留水50mlを入れ、25°Cに定温後、鉱物試料10.0g を接液させた。接液期間は1、2、3、7、10、14、28、56、84日間とし、接液期間ごとに1本ずつ試料を用意した。接液期間中は静置することとし、温度は空調により21+6°Cに保持した。

所定期間接液した後、pH、Ehを測定し、0.2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過を行った。ろ液を回収して、ICP 及びICP-質量分析装置により緑泥石の主要構成元素であるMg、Fe、Al、Si濃度を測定した。

以上、試験条件を表2.2.3、試験手順を図2.2.2 にまとめて示す。

b. 酸性蒸留水

試験溶液は、HCl を用いて蒸留水のpHを3に調整したものとした。試験溶液以外の試験条件については、上記した蒸留水の場合と同様とした。

また、溶解による緑泥石試料の変質を調べるため、56日間接液させた試料を回収し、SEM 及びEDX による測定を行った。SEM 及びEDX の測定方法は先に既述した方法と同様とした。

試験条件を表2.2.3、試験手順を図2.2.2 に併記する。

Table 2.2.3 Condition of leaching test for chlorite

Item	Condition
Test system	Air condition
Test method	Batch method
Sample	Chlorite
Particle size	20~32mesh (0.50~0.84mm)
Solution	①Distilled water ②pH3 distilled water
Solid solution ratio	10.0g /50ml
Test term	1, 3, 7, 10, 14, 28, 56, 84 days
Temperature	25±1 °C
Bottle	Poly-propylene bottle (100ml)
Filtration	0.2 μm membrane filter
Analysis method	{ solution : pH, Eh --- Electrode Mg, Fe Al, Si --- ICP or ICP-mass solid : --- SEM, EDX

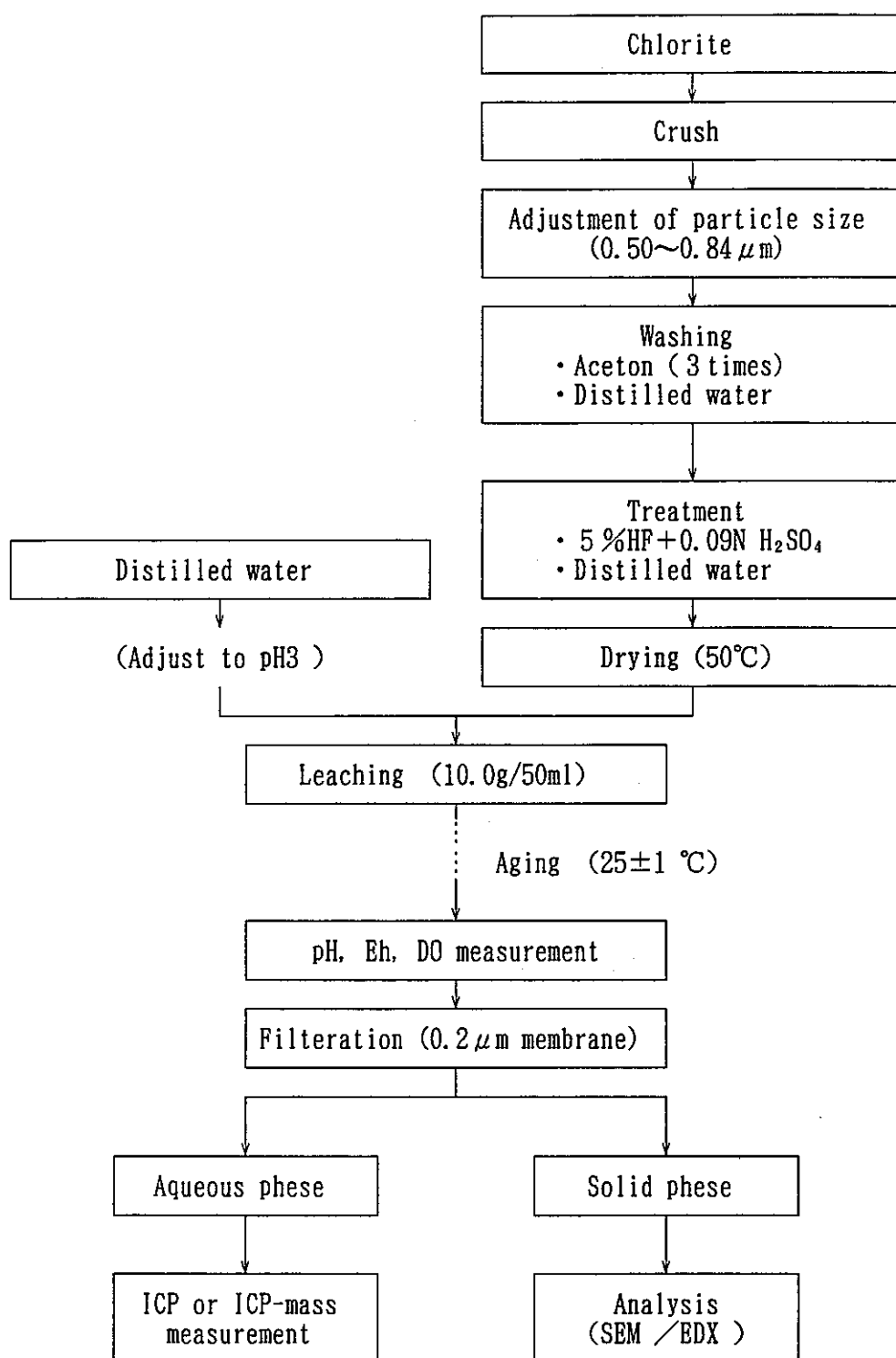


Figure 2.2.2 Flow chart of leaching test for chlorite

2.2.2 試験結果

(1) 比表面積

緑泥石試料の比表面積を測定した結果を表2.2.4に示す。表に示した値は、洗浄後に測定した値である。

Table 2.2.4 Surface area of chlorite sample

Mineral	Surface area
Chlorite	1.99 m ² /g

(2) 溶解試験

蒸留水及びpH3の蒸留水（以下、酸性蒸留水）での緑泥石の溶解試験結果を表2.2.5(1)~(2)に示す。また、pH、pe、Mg、Fe及びSi濃度の経時変化を図2.2.3(1)~(3)に示す。表中に併記したpe、以下の式により算出した。

$$pe = [F / (2.303 \cdot R \cdot K)] \cdot Eh \quad (2.2.1)$$

F : ファラデー定数 (96500 c/mol)
R : 気体定数 (8.31 J/mol/K)
K : 絶対温度
Eh : 酸化還元電位 (mV)

試験前の蒸留水のpHは5.85、酸性蒸留水は2.93であった。Alについては試験期間中すべて定量下限以下 ($< 3.7 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$) であった。

84日間の溶解試験の結果、蒸留水及び酸性蒸留水の場合とも、pHは8.5程度にまで上昇した。EhはpHの上昇に伴い若干低くなる傾向にあった。pH及びEhの変化量は酸性蒸留水の方が大きかった。

MgとSi濃度については、蒸留水及び酸性蒸留水とも1日後に濃度が大きく上昇したが、それ以降緩やかに上昇する傾向にあった。また、Fe濃度についてはバラツキが大きく、一様な上昇傾向は見られなかった。各元素全体の濃度については、酸性蒸留水の方が蒸留水よりも若干高いものの、その差は小さかった。

Table 2.2.5(1) Result of leaching test for chlorite (distilled water)

time (day)	pH	Eh (mV)	pe	Mg (mol/l)	Fe (mol/l)	Al (mol/l)	Si (mol/l)
0	5.9	440	7.5	$<4.2 \times 10^{-7}$	$<1.8 \times 10^{-7}$	$<3.7 \times 10^{-7}$	$<3.6 \times 10^{-6}$
1	7.1	380	6.4	2.8×10^{-4}	4.3×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.0×10^{-4}
3	7.6	400	6.7	2.6×10^{-4}	4.1×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.1×10^{-4}
7	7.8	410	7.0	3.6×10^{-4}	4.1×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.3×10^{-4}
14	7.8	340	5.8	3.5×10^{-4}	2.3×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.4×10^{-4}
28	8.0	340	5.8	3.0×10^{-4}	2.9×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.7×10^{-4}
56	8.0	380	6.5	4.4×10^{-4}	2.0×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	2.7×10^{-4}
84	8.6	380	6.5	5.2×10^{-4}	3.6×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.9×10^{-4}

注) Eh : NHE. (mV)

Table 2.2.5(2) Result of leaching test for chlorite (pH3 distilled water)

time (day)	pH	Eh (mV)	pe	Mg (mol/l)	Fe (mol/l)	Al (mol/l)	Si (mol/l)
0	2.9	600	10.1	$<4.2 \times 10^{-7}$	$<1.8 \times 10^{-7}$	$<3.7 \times 10^{-7}$	$<3.6 \times 10^{-6}$
1	5.0	400	6.8	4.6×10^{-4}	3.6×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.6×10^{-4}
3	5.8	390	6.6	4.7×10^{-4}	3.1×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.8×10^{-4}
7	6.7	390	6.5	5.6×10^{-4}	2.0×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.8×10^{-4}
14	7.1	370	6.3	5.7×10^{-4}	9.0×10^{-7}	$<3.7 \times 10^{-7}$	1.9×10^{-4}
28	7.6	390	6.5	6.1×10^{-4}	2.0×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	2.0×10^{-4}
56	8.1	400	6.7	7.2×10^{-4}	2.0×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	2.3×10^{-4}
84	8.3	380	6.4	7.9×10^{-4}	3.1×10^{-6}	$<3.7 \times 10^{-7}$	2.5×10^{-4}

注) Eh : NHE. (mV)

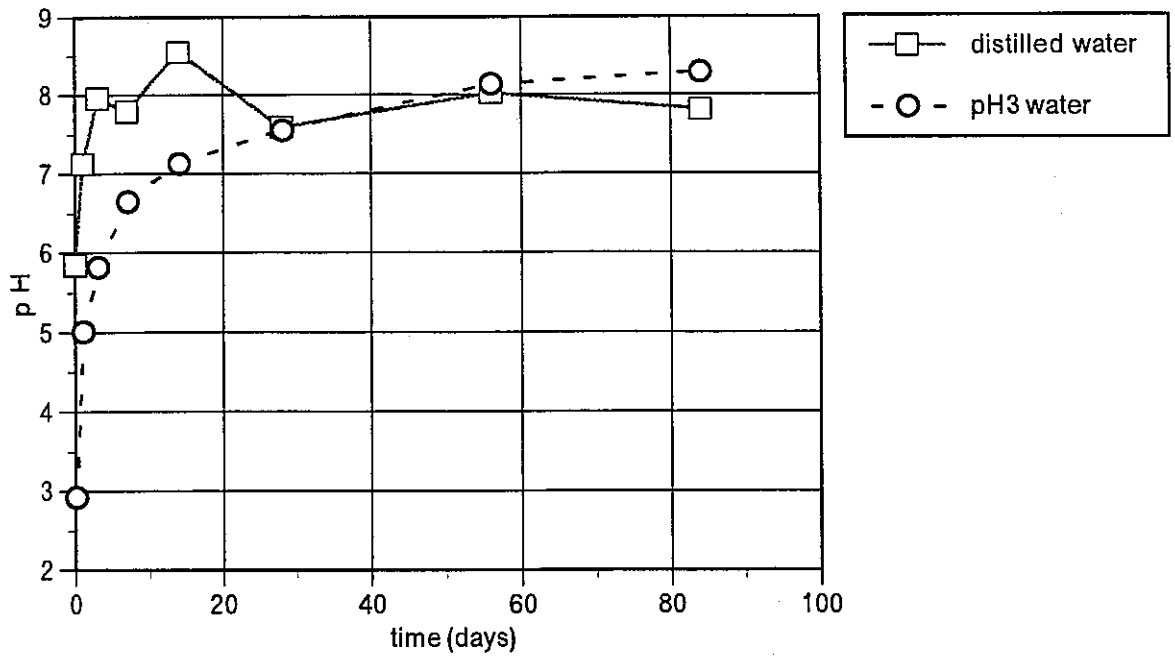


Figure 2.2.3(1) pH depend on leaching time for chlorite

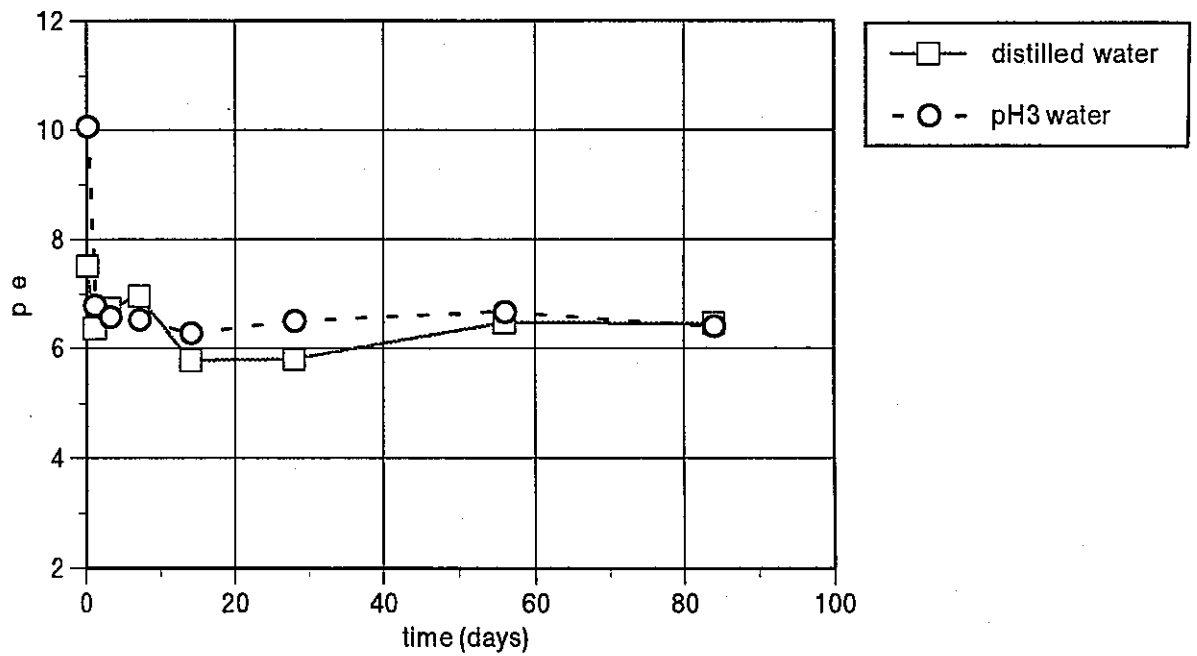


Figure 2.2.3(2) pe depend on leaching time for chlorite

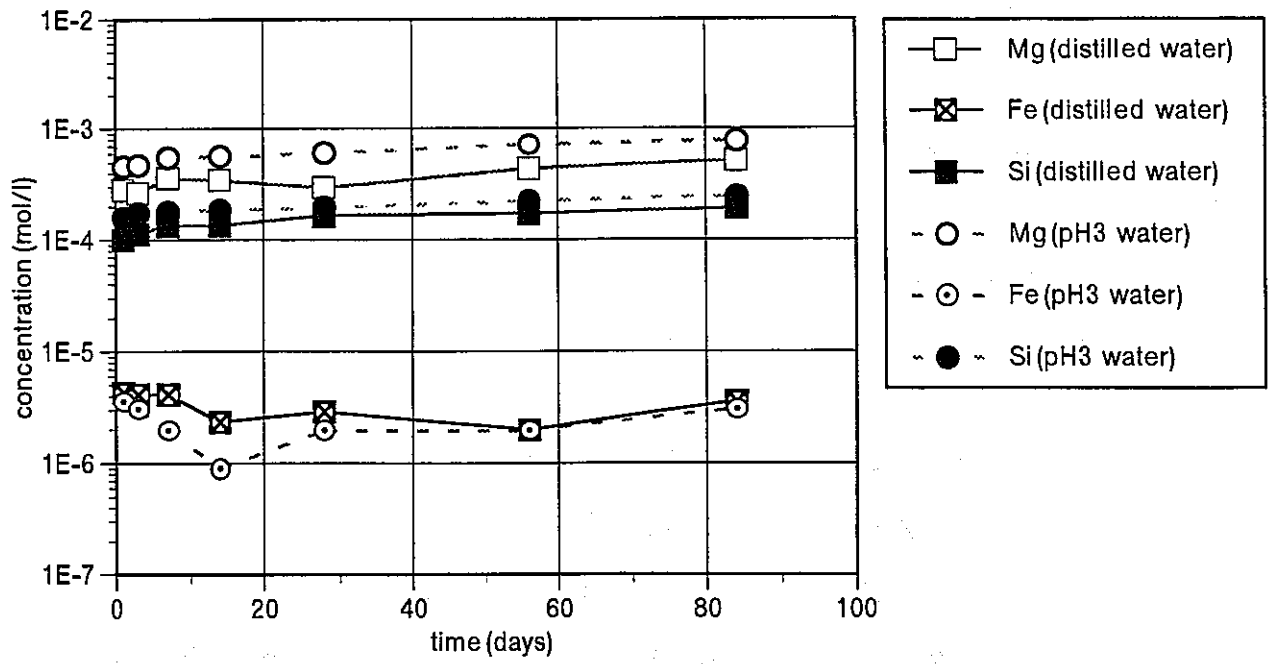


Figure 2.2.3(3) Mg,Fe,Si depend on leaching time for chlorite

(3) 試料の表面分析

(a) SEM による写真観察

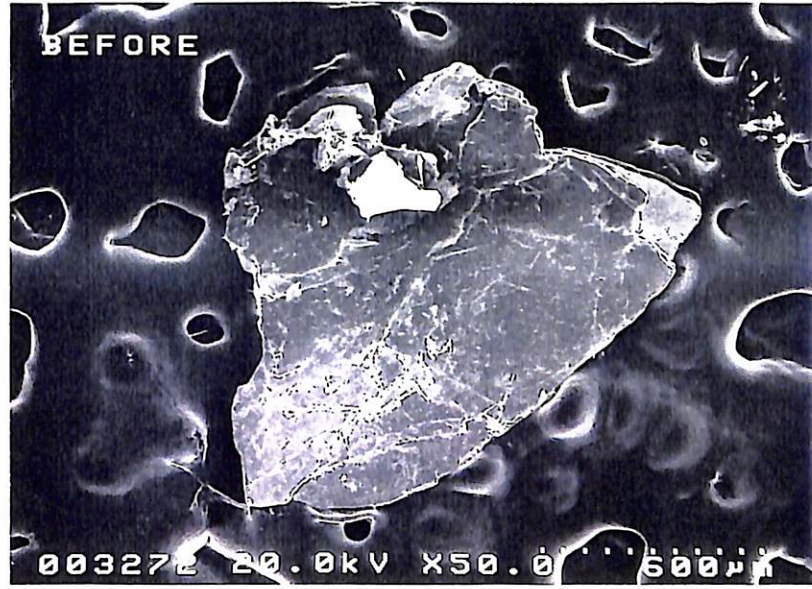
変質層を観察するため、56日間酸性蒸留水に接液させた試料について、SEM による表面観察を行った。

その結果を図2.2.4 に示す。写真の倍率は50倍である。緑泥石の表面状態に溶解試験による変化はなく、変質層も確認されなかった。

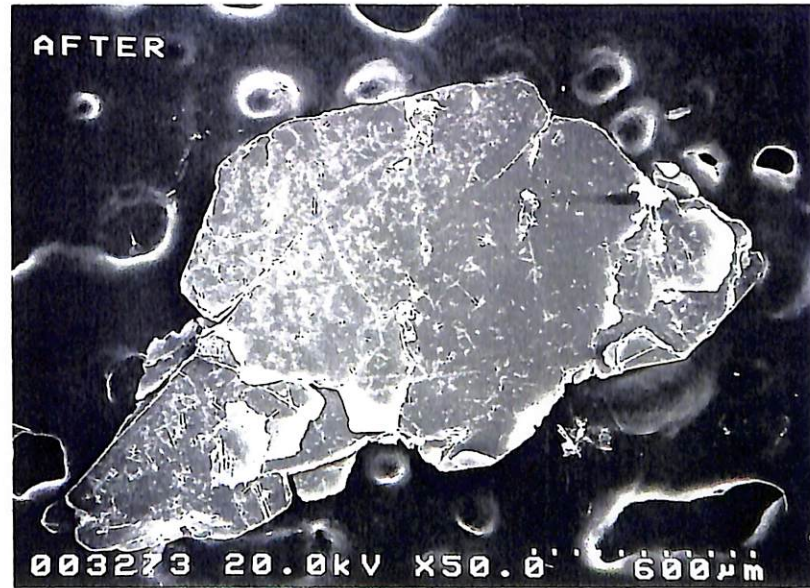
(b) EDX による元素測定

SEM の場合と同様、溶解による変質層を観察するため、試料の断面に沿ってMg、Al及びSi元素の濃度分布について測定を行った。

その結果を図2.2.5 (1)~(2)に示す。写真の倍率は250 倍である。Mg、Al及びSiのいずれの元素濃度の分布とも溶解試験による変化はなく、特定元素の溶脱は確認されなかった。



Purified chlorite (before leaching test)

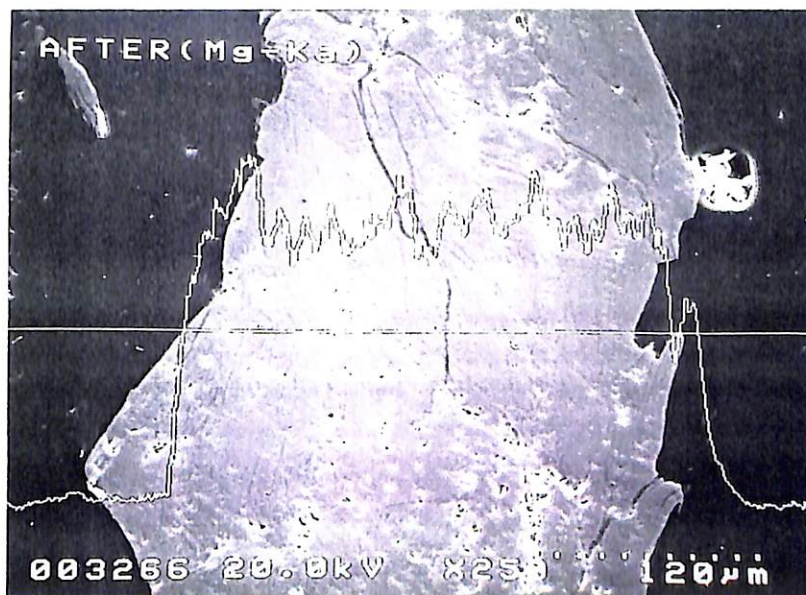


After leaching test in distilled water (pH 3)

Figure 2.2.4 SEM photographs of chlorite sample ($\times 50$)



Purified chlorite (before leaching test)



After leaching test in distilled water (pH 3)

Figure 2.2.5(1) EDX photographs of Mg in chlorite sample ($\times 250$)

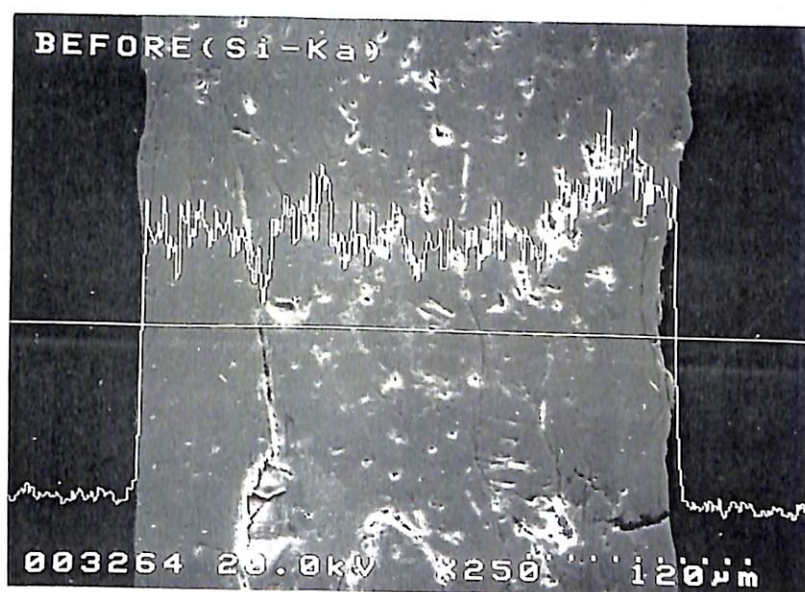


Purified chlorite (before leaching test)

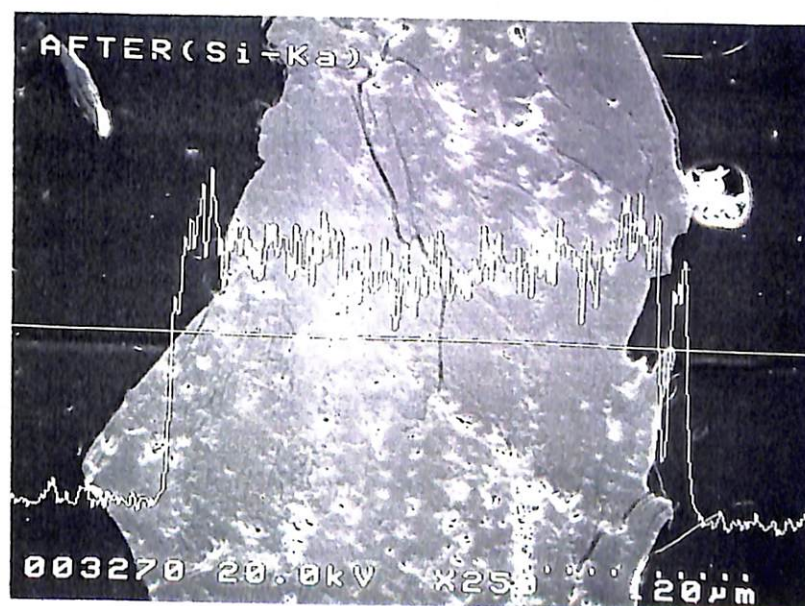


After leaching test in distilled water (pH 3)

Figure 2.2.5(2) EDX photographs of Al in chlorite sample (×250)



Purified chlorite (before leaching test)



After leaching test in distilled water (pH 3)

Figure 2.2.5(3) EDX photographs of Si in chlorite sample (×250)

2.2.3 溶解速度の評価

緑泥石の溶解反応について、Rossら³⁾は陽イオンの溶解量に化学量論的な関係があることを示しており、その反応速度定数は溶解した量と初期に存在した量の比(α)と時間の平方根(\sqrt{t})の一次関係から評価できることを示している。Rossらによって示された溶解速度式を以下に示す。溶解速度式より、緑泥石の溶解反応は拡散に律速される放物線的溶出過程であることが推定される。

$$\alpha^2 = K_1 t \quad (2.2.2)$$

α : 溶解した量と初期に存在した量の比
 K_1 : 反応定数
 t : 時間

表2.2.5 (1)~(2)に示した測定結果を用いて、2.2.2式により溶解速度定数(K_1)を求めることにした。各元素の α 値については、表2.2.1に示した緑泥石の元素組成と固液比条件から算出した。 α^2 値の算出結果を表2.2.6にまとめる。なお、Alについてはすべて定量下限以下であったため、解析から除外した。また、Feについても測定結果のバラツキが大きいことから、解析から除外した。

Mg及びSiによる α^2 と時間(t)の関係を図2.2.6 (1)~(2)に示す。 t の単位は秒である。図2.2.6 (1)~(2)より、蒸留水及びpH3の酸性蒸留水において、MgとSiの α^2 と t はほぼ比例関係にあることが確認された。

最小自乗法により、 α^2 と t の傾きを求め、反応速度定数(K_1)を算出した。その結果を表2.2.7に示す。蒸留水及び酸性蒸留水とも、反応速度定数(K_1)の差は小さく $10^{-15} \sim 10^{-14}$ のオーダーと算定された。

Table 2.2.7 Estimated reaction rate(K_1) of chlorite by α^2

Solution	Estimated by Mg	Estimated by Si
Distilled water(pH 5.85)	$(9.3 \pm 1.7) \times 10^{-15}$	$(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-15}$
Distilled water(pH 2.93)	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-14}$	$(4.2 \pm 0.2) \times 10^{-15}$

注) \pm : 標準偏差 1σ

Table 2.2.6(1) α^2 depend on leaching time (distilled water)

leaching time (s)	α^2			
	Mg	Fe	Al	Si
0	$<1.6 \times 10^{-12}$	$<2.5 \times 10^{-11}$	$<7.9 \times 10^{-11}$	$<1.2 \times 10^{-11}$
8.64×10^4	3.0×10^{-8}	5.7×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	9.3×10^{-9}
2.59×10^5	2.6×10^{-8}	5.3×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	1.2×10^{-8}
6.05×10^5	4.9×10^{-8}	5.3×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	1.6×10^{-8}
1.21×10^6	4.5×10^{-8}	1.7×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	1.7×10^{-8}
2.42×10^6	3.3×10^{-8}	2.6×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	2.5×10^{-8}
4.84×10^6	7.2×10^{-8}	1.2×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	2.7×10^{-8}
7.26×10^6	1.0×10^{-7}	4.0×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	3.4×10^{-8}

Table 2.2.6(2) α^2 depend on leaching time (pH3 distilled water)

leaching time (s)	α^2			
	Mg	Fe	Al	Si
0	$<1.6 \times 10^{-12}$	$<2.5 \times 10^{-11}$	$<7.9 \times 10^{-11}$	$<1.2 \times 10^{-11}$
8.64×10^4	8.1×10^{-8}	4.0×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	2.4×10^{-8}
2.59×10^5	8.4×10^{-8}	2.9×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	2.8×10^{-8}
6.05×10^5	1.2×10^{-7}	1.2×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	3.0×10^{-8}
1.21×10^6	1.2×10^{-7}	2.5×10^{-11}	$<7.9 \times 10^{-11}$	3.2×10^{-8}
2.42×10^6	1.4×10^{-7}	1.2×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	3.6×10^{-8}
4.84×10^6	2.0×10^{-7}	1.2×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	4.6×10^{-8}
7.26×10^6	2.4×10^{-7}	2.9×10^{-10}	$<7.9 \times 10^{-11}$	5.7×10^{-8}

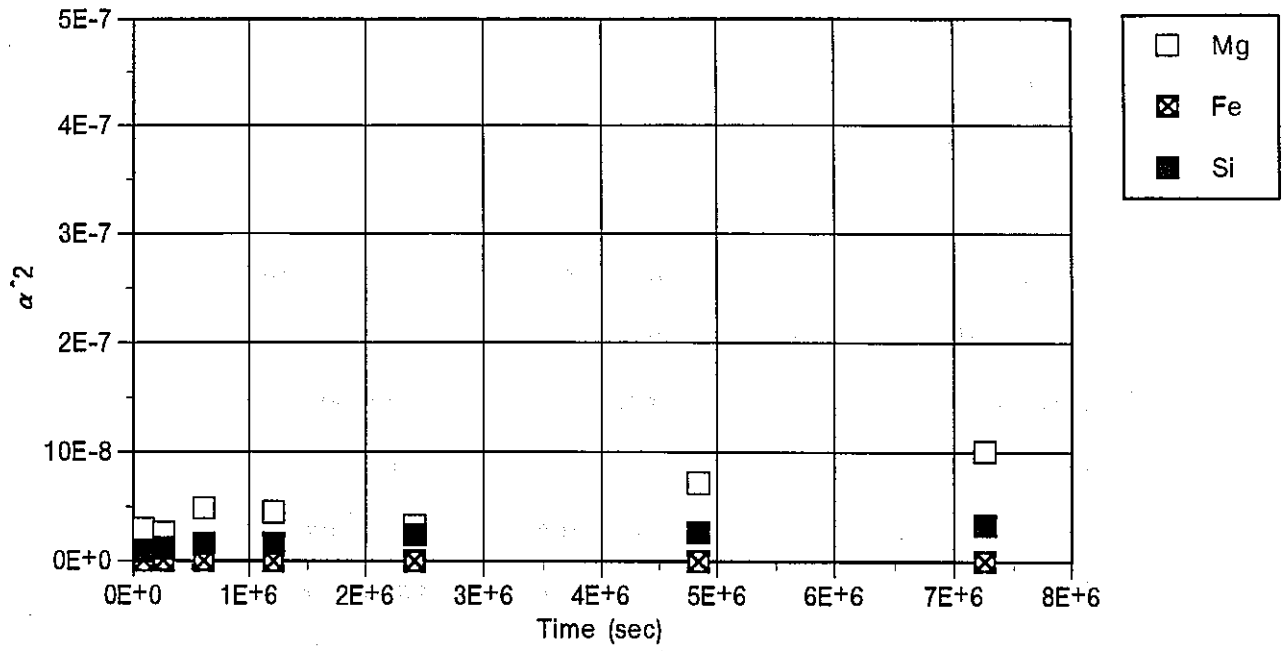


Figure 2.2.6(1) Relation of α^2 and leaching time (distilled water)

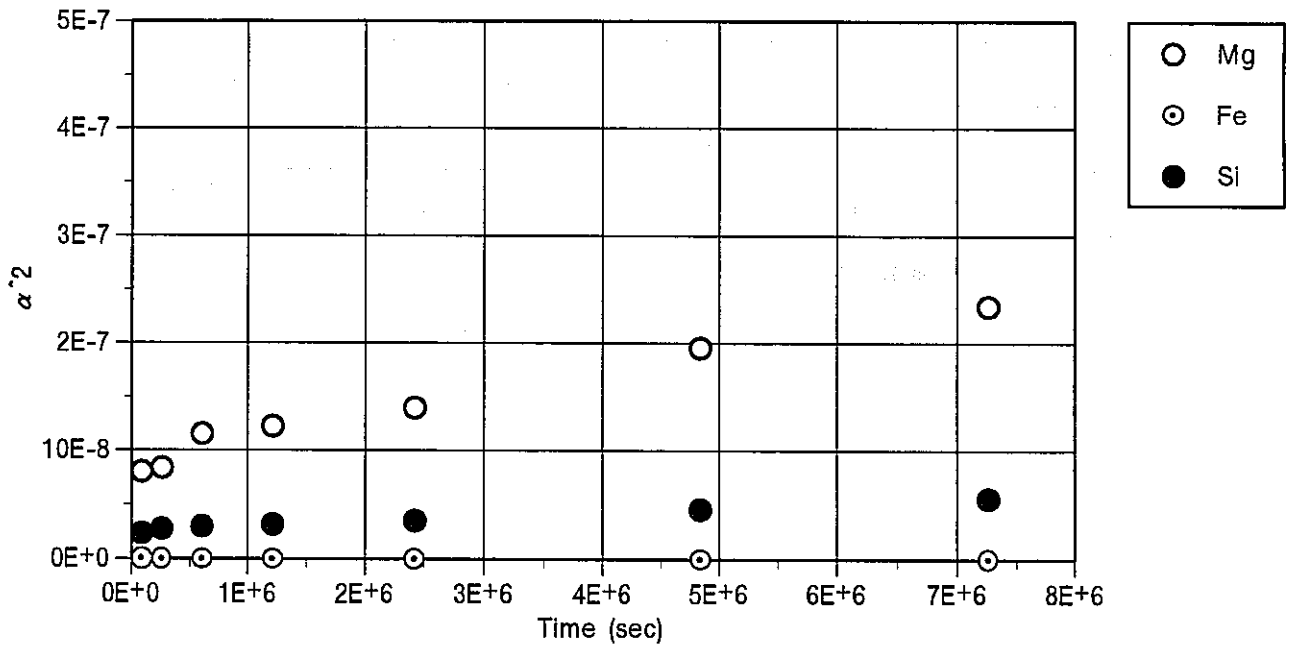


Figure 2.2.6(2) Relation of α^2 and leaching time (pH3 distilled water)

また、試料の形状が円盤状であり、その円周部が選択的に溶解している場合には以下の関係式が成立することが知られている³⁾。

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2 = K_2 t \quad (2.2.3)$$

そこで、Mg及びSiの $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2$ の値を計算し、時間（t）との関係を図2.2.7 (1)～(2)に示した。時間（t）の単位は秒である。

その結果、MgとSiの $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2$ と時間（t）はほぼ比例関係にあることから、緑泥石の溶解は、試料の円周部が選択的に溶解しているものと推定された。

最小自乗法により、 $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2$ とtとの傾きを求め、反応速度定数（ K_2 ）を算出した結果を表2.2.9に示す。 $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2$ との関係から算出した場合についても、蒸留水及びpH3の酸性蒸留水の反応速度定数（ K_2 ）の差は小さく、 $10^{-16} \sim 10^{-15}$ のオーダーと評価された。

Table 2.2.9 Estimated reaction rate(K_2) of chlorite by $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2$

Solution	Estimated by Mg	Estimated by Si
Distilled water(pH 5.85)	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-15}$	$(7.8 \pm 1.1) \times 10^{-16}$
Distilled water(pH 2.93)	$(5.2 \pm 0.4) \times 10^{-15}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-15}$

注) \pm : 標準偏差 1σ

Table 2.2.8(1) $[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$ depend on leaching time (distilled water)

leaching time (s)	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$			
	Mg	Fe	Al	Si
0	$<4.0 \times 10^{-13}$	$<6.2 \times 10^{-12}$	$<2.0 \times 10^{-11}$	$<2.9 \times 10^{-12}$
8.64×10^4	7.4×10^{-9}	1.4×10^{-10}	$<2.0 \times 10^{-11}$	2.3×10^{-9}
2.59×10^5	6.5×10^{-9}	1.3×10^{-10}	$<2.0 \times 10^{-11}$	3.0×10^{-9}
6.05×10^5	1.2×10^{-8}	1.3×10^{-10}	$<2.0 \times 10^{-11}$	4.1×10^{-9}
1.21×10^6	1.1×10^{-8}	4.2×10^{-11}	$<2.0 \times 10^{-11}$	4.2×10^{-9}
2.42×10^6	8.2×10^{-9}	6.4×10^{-11}	$<2.0 \times 10^{-11}$	6.2×10^{-9}
4.84×10^6	1.8×10^{-8}	3.0×10^{-11}	$<2.0 \times 10^{-11}$	6.7×10^{-9}
7.26×10^6	2.5×10^{-8}	1.0×10^{-10}	$<2.0 \times 10^{-11}$	8.5×10^{-9}

Table 2.2.8(2) $[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$ depend on leaching time (pH3 distilled water)

leaching time (s)	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$			
	Mg	Fe	Al	Si
0	$<4.0 \times 10^{-13}$	$<6.2 \times 10^{-12}$	$<2.0 \times 10^{-11}$	$<2.9 \times 10^{-12}$
8.64×10^4	2.0×10^{-8}	1.0×10^{-11}	$<2.0 \times 10^{-11}$	5.9×10^{-9}
2.59×10^5	2.1×10^{-8}	7.2×10^{-11}	$<2.0 \times 10^{-11}$	7.0×10^{-9}
6.05×10^5	2.9×10^{-8}	3.0×10^{-11}	$<2.0 \times 10^{-11}$	7.5×10^{-9}
1.21×10^6	3.1×10^{-8}	6.2×10^{-12}	$<2.0 \times 10^{-11}$	8.1×10^{-9}
2.42×10^6	3.5×10^{-8}	3.0×10^{-11}	$<2.0 \times 10^{-11}$	8.9×10^{-9}
4.84×10^6	4.9×10^{-8}	3.0×10^{-11}	$<2.0 \times 10^{-11}$	1.2×10^{-8}
7.26×10^6	5.9×10^{-8}	7.2×10^{-11}	$<2.0 \times 10^{-11}$	1.4×10^{-8}

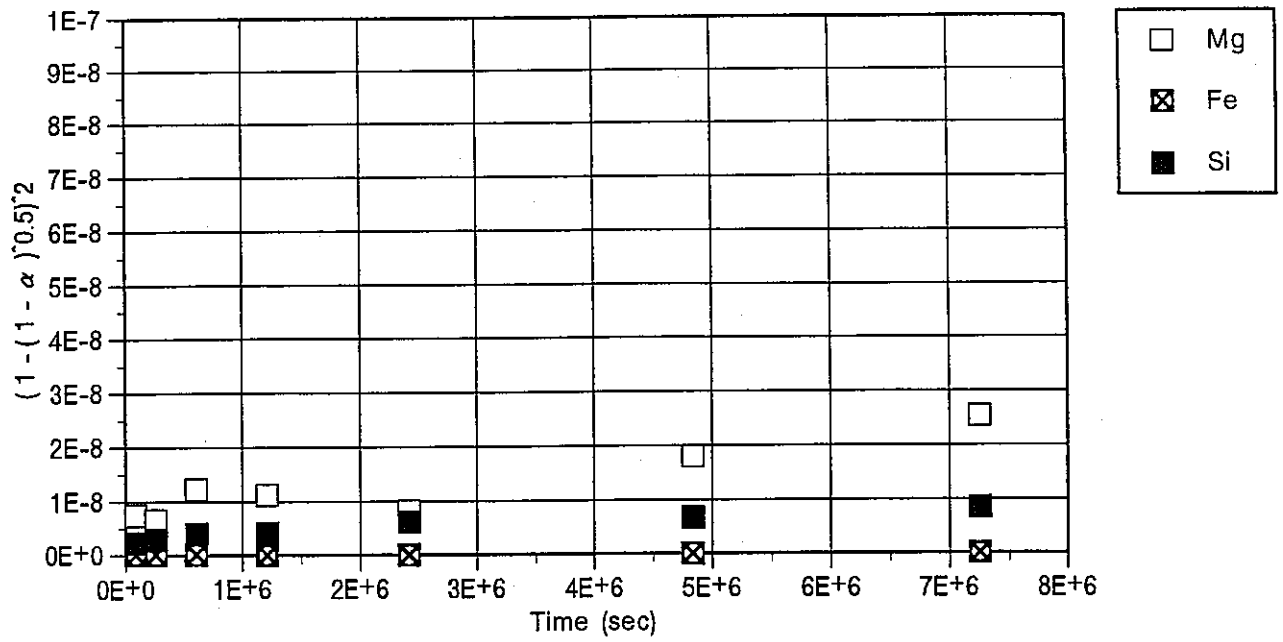


Figure 2.2.7(1) Relation of $[1-(1-\alpha)^{0.5}]^2$ and leaching time (distilled water)

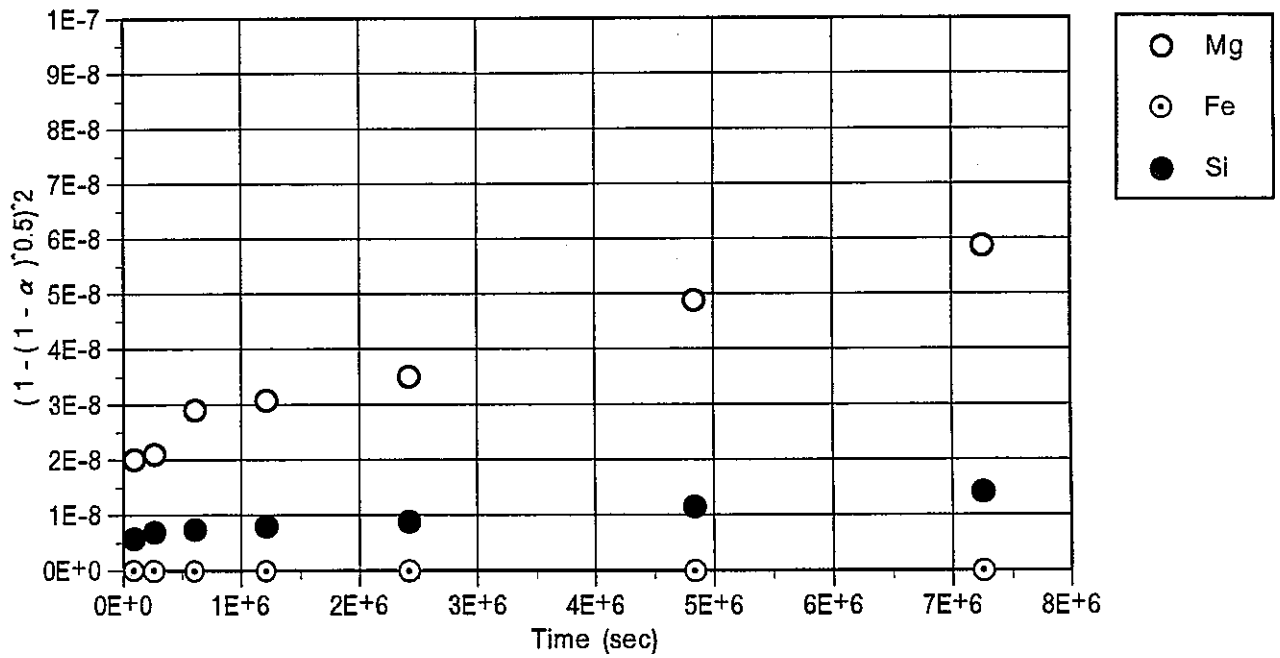


Figure 2.2.7(2) Relation of $[1-(1-\alpha)^{0.5}]^2$ and leaching time (pH3 distilled water)

参考文献)

- 1) K. Osseo-Asare, Pyrite in aqueous systems : semiconductor properties, oxidative dissolution, and environmental control, Int. Conf. Process. Mater. Prop. (conference proceeding), pp. 83-89, 1993.
- 2) H. K. Lin, H. Y. Sohn et al., The kinetics of leaching of chalcopyrite and pyrite grains in primary copper ore by dissolved oxygen, Hydrometall. React. Des. Kinet., Proc. Symp., pp. 149-168, 1986.
- 3) G. J. Ross, Kinetics of acid dissolution of an orthochlorite mineral, Can. J. Chem., Vol. 45, No. 24, pp. 3031-3034, 1967.