

ニアフィールドにおける酸化還元反応に関する文献調査
(研究報告)

2000年1月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Information Section,
Administration Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

ニアフィールドにおける酸化還元反応に関する文献調査
(研究報告)

三木 崇史¹⁾, 笹本 広²⁾, 千葉 保¹⁾, 稲垣 学¹⁾, 油井三和²⁾

要 旨

本資料では、ニアフィールド母岩や緩衝材中の酸化還元状態を評価する上で重要と考えられる地球化学反応について文献調査をもとに整理した。以下に調査の結果をまとめる。

- ・酸化還元反応に寄与する物質としては、岩石中に含まれる二価鉄を含む鉱物や有機物が重要である。特に、黄鉄鉱は、溶存酸素との反応が比較的速いため、処分場閉鎖後初期の段階では、酸素は黄鉄鉱により消費されると考えられる。
- ・還元性物質による還元能力は、室内での岩石（鉱物）-水反応をもとに、定量的な評価が可能である。なお、二価鉄の含有量が多く、空隙率の大きいほど、岩石の有する還元能が大きいことが期待されている。
- ・還元性物質による溶存酸素の消費速度についても、二価鉄を含む主要な鉱物について、実験的に求められている。また、溶液中に溶解した二価鉄イオンと溶存酸素との反応に関する速度式や速度定数も求められている。

従って、これらの既存の文献でまとめられているデータを用いることにより、坑道掘削に伴い変化するニアフィールド母岩や緩衝材中の地球化学的状态を速度論的に検討することが可能であると考えられる。

1) 日揮株式会社

2) 核燃料サイクル開発機構 東海事業所

Literature Survey of Redox Reactions in the Near Field

Takahito Miki¹⁾, Hiroshi Sasamoto²⁾, Tamotsu Chiba¹⁾
Manabu Inagaki¹⁾, Mikazu Yui²⁾

Abstract

This report presents a summary of literature survey about geochemical reactions which are important to evaluate the redox conditions in the near field rock mass and buffer. The results of literature survey are summarized as follows;

- Minerals including ferrous iron and organic materials in the rock mass are important reductants. Initial stage after closure of repository, oxygen will be consumed by pyrite, because the reaction rate between pyrite and oxygen is relatively fast.
- It is possible to estimate the redox capacity for reductants by rock (mineral)-water interaction experiment in a laboratory. And it is expected that the ferrous iron-rich rock and higher porosity rock may have bigger redox capacity.
- It is possible to estimate the oxygen consumption rate by reductants such as minerals including ferrous iron. The rate law and rate constant for the oxidation reaction of ferrous iron in the solution are also determined.

As a conclusion, it seems that we can evaluate kinetically the evolution of geochemical conditions in the near field rock mass and buffer by excavation of drifts, based on data derived from these existing literatures.

1) JGC Corporation

2) Japan Nuclear Cycle Development Institute Tokai Works

目次

1. はじめに	1
2. 我が国における地層処分システムの概念	1
3. 文献調査の内容	2
3. 1 酸化還元反応・還元性物質の還元能に関する一般的な知見	2
3. 2 ニアフィールド母岩における化学反応系	3
3. 2. 1 酸化還元反応に寄与する鉱物等と化学反応	4
3. 2. 2 還元性物質による還元能力	4
3. 2. 3 還元性物質による溶存酸素の消費速度	6
3. 3 人工バリアにおける化学反応系	7
3. 3. 1 酸化還元反応に寄与する鉱物等と化学反応	7
3. 3. 2 還元性物質による還元能力	7
3. 3. 3 還元性物質による溶存酸素の消費速度	8
4. まとめ	8
5. 謝辞	9
6. 参考文献	9

図表類

表 1 : 25℃における酸素飽和水中の溶存酸素消費に要する還元性物質の量 (Langmuir, 1997 より引用)	13
表 2 : 各岩石に対する redox capacity の推定結果 (Pirhonen and Pitkanen, 1991 より引用)	13
表 3 : 鉱物単位面積あたりの酸素消費に関して粉碎された各鉱物に対する redox capacity の 推定結果 (Banwart, 1995 より引用)	14
表 4 : 1次反応で推定される粉碎された各鉱物に対する反応速度定数 (Puigdomenech et al., 1999 より引用)	14
図 1 : 我が国における地層処分概念.....	12
図 2 : Redox capacity の調査に用いられた試料の種類および試料準備手順 (Pirhonen and Pitkanen, 1991 より引用)	12

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物が処分される地下深部の地質環境下では、一般的に地下水は、溶存酸素濃度が低く、還元性であると考えられている（例えば、Grenthe et al., 1992 ; Pearson and Sholtis, 1993 ; Vieno et al., 1992 ; 動力炉・核燃料開発事業団, 1992）。このような還元的な地下環境は、事前調査のための試錐孔掘削や処分場建設のための坑道掘削などによる擾乱により還元環境が乱されなければ、酸化還元状態により化学形態が鋭敏に変化する Np, Tc といった放射性核種が地下水に溶解し難い環境であると考えられる。

しかしながら、処分場の建設・操業期間中に処分坑道周辺の領域（岩盤および地下水）は大気と接するため、大気中の酸素や炭酸ガスが岩盤中に拡散し、処分場閉鎖後においても、坑道周辺の領域に残存し、酸化性の状態になる可能性もあると考えられる。また、岩盤中に拡散した酸素や炭酸ガスの影響により、例えば母岩が堆積岩の場合、母岩に含まれる含鉄鉱物の酸化（黄鉄鉱の酸化など）、方解石の溶解反応や石膏の沈殿反応などが促進され、坑道周辺岩盤の化学的性質が変わることも推測されている（McKinley, 1989）。このような変化が生じた場合、地層処分システムの性能評価にあたっては、オーバーパックの腐食速度や酸化還元反応に鋭敏な放射性核種（U, Tc など）の移行挙動などに影響を与える可能性があるため重要であると考えられている（Malmstrom et al., 1995）。さらに、処分場の建設・操業期間は、坑道周辺岩盤は不飽和状態であるが、処分場閉鎖後はもとの飽和状態に戻ると予想されるため、処分場の建設・操業期間中に生じた不飽和状態は過渡的なものであると考えられる。そのため、第2次とりまとめにおいては、過渡的状态における坑道周辺岩盤で生ずる地球化学反応の速度論的検討の必要性が重要な課題として挙げられている（原子力バックエンド対策専門部会, 1997）。

本資料では、坑道掘削に伴い変化するニアフィールド母岩や緩衝材中の酸化還元状態を評価する上で重要な地球化学反応について、文献調査をもとに整理した。文献調査は、以下の点に着目して行われた。

- ・酸化還元反応に寄与する物質（鉱物等）と支配的な化学反応
- ・還元性物質による還元能力
- ・還元性物質による溶存酸素の消費速度

なお、本資料で整理した知見は、「ニアフィールドにおける酸化還元状態変遷の解析のためのモデル開発」（千葉ほか, 1999a）および「ニアフィールドにおける酸化還元状態の変遷に関する予察解析」（千葉ほか, 1999b）のための基礎的な情報として反映されている。

2. 我が国における地層処分システムのご概念

我が国における地層処分の概念は、安定な地層を選定し、そこに地層である天然バリアと

人工バリアシステムを組み合わせた多重バリアシステム（図1参照）を構築することにより、ガラス固化体を長期にわたり、生活圏から遠ざけ、放射能による有為な影響を与えない様にするのである（動力炉・核燃料開発事業団，1992）。地層処分の多重バリアシステムにおいて、ニアフィールドとは、人工バリアおよび人工バリアが設置されることによって影響を受けると考えられる周辺の地層を含む領域を意味する（動力炉・核燃料開発事業団，1992）。第1次取りまとめでは、人工バリアから10m程度の地質媒体中においても、有為な核種移行遅延効果が期待されることが示され（動力炉・核燃料開発事業団，1992）、第2次取りまとめでは、ニアフィールドにおける核種の移行挙動に関して、詳細な解析・評価を可能にすることが重要な課題の一つとして挙げられた。

ニアフィールドにおける酸化還元状態の変遷過程は、オーバーパックスの腐食速度や酸化還元反応に鋭敏な放射性核種の移行挙動に影響を与えるため重要である。そこで、本資料では、まず、酸化還元反応・還元性物質の還元能に関する一般的知見をまとめた。その後、我が国における地層処分システムの概念をもとに、ニアフィールド母岩および人工バリア（緩衝材・オーバーパックス）が有する還元能や各々の部分で想定される支配的な酸化還元反応、還元性物質による溶存酸素の消費速度についてまとめた。

3. 文献調査の内容

3.1 酸化還元反応・還元性物質の還元能に関する一般的な知見

天然に存在する多くの元素は、自然界において単一の酸化状態で存在するのではなく、様々な酸化（還元）状態で存在している。例えば、酸化還元反応に関わる元素としては、H, O, C, S, N, Fe, Mn 等が挙げられる。酸化還元反応に関わるこれらの元素は、土壌水・鉱廃水などを除く通常の地表水や地下水においては、一般的に、その溶存濃度は低い。

このため、地下水の酸化還元電位（Eh）を支配していると考えられる主要な反応を特定することは、非常に難しい。例えば、Lindberg and Runnells (1984)は、USGS が収集した約 15,000 件の膨大な地下水データから、酸化還元反応に関わる redox-pair の分析がなされている 611 件のデータを対象に WATEQFC という地球化学コードを用いて Eh を計算し、実測値の Eh と比較検討している。比較の結果からは、実測値と計算値の Eh が一致しないケースが多く、これらの地下水データの Eh を幾つかの考えられ得る redox-pair（例えば、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$ など）を基にした熱力学的計算で検討することはあまり意味がないと報じている。この様に、化学反応の中に e⁻が含まれる様な、いわゆる「酸化還元反応」は、一般に不可逆な場合が多く、厳密には、ある単一の redox-pair を基にした熱力学的計算では、推定することが困難なケースが多い。これは、

- ・実際の地下水中には、単一の元素のみが溶存しているのではなく、酸化還元反応に寄与する複数の元素が溶存している

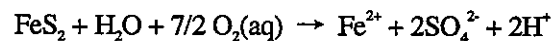
- ・地下水の酸化還元状態は、それぞれの溶存元素に関わる酸化還元反応が混合した状態にある

ためと考えられる。すなわち、実際にフィールドで測定される Eh の値は、いくつかの酸化還元反応が混合した “mixed potentials” であるといえる (Stumm and Morgan, 1981)。

一方、acid mine waters, 鉄を多量に溶存する地下水, 硫化物に富む堆積層中の地下水など, 溶存 Fe, Mn, S に富む地下水では、熱力学的に意味のある Eh の測定, 解釈が可能である (Langmuir, 1997)。また、海外および国内の原位置試験サイトで得られた深部地下水の Eh に関して、Fe や S が関係する redox-pair をもとにした熱力学的解析により、実測値を近似できる事例も報告されている (例えば、Grenthe et al., 1992; Pitkanen and Forsman, 1992; 油井ほか, 1993; Iwatsuki and Yoshida, 1999; 笹本ほか, 1999)。

この様に、地下水の Eh を推定する試み・推定方法の妥当性の有無に関しては、様々な報告例があり、一概に述べることはできない。これを解決するためには、個々のデータに対して、Eh の測定に問題はないか (測定するまでに微量の酸素の混入などが生じていないか?)、熱力学的解釈に意味があるか (地下水の滞留時間と考慮する反応の反応速度との関係は?) を検討し、判断することが重要である。

酸化還元反応に寄与する元素は、天然の岩石および地下水中の様々な還元性物質 (たとえば、有機炭素, H_2S , FeS , FeS_2 , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ など) に含まれる。Langmuir (1997) は、これらの還元性物質に対して、ある一定量の溶液中の溶存酸素を消費するのに、どの程度の量が必要であるかを見積もっている (表 1)。表 1 より、これらの還元性物質の中では、各々の元素の酸化状態によるものの、相対的に有機炭素の還元能力が大きいことが判る。また、表 1 には含まれていないが、堆積岩中に含まれる含鉄鉱物で地層中における酸化還元状態への関与が大きいと考えられる黄鉄鉱 (FeS_2) の場合、以下の様な反応を考えた場合、4.7 mg/L 程度の S (-1) が必要であることが試算される。



黄鉄鉱による酸素消費速度は、有機炭素等による酸素消費速度と比較すると速いため、これらの還元性物質が共存していた場合、酸素は、まず黄鉄鉱により消費されると推定される。

3. 2 ニアフィールド母岩における化学反応系

ニアフィールド母岩としては、地質媒体中での物質移行経路および水理学的特性に着目した場合、以下に示す様な 2通りの区分が考えられる (動力炉・核燃料開発事業団, 1992)。

- ・亀裂性媒体：花崗岩などに代表される結晶質岩を対象
- ・多孔質媒体：砂岩, 凝灰岩などに代表される堆積岩を対象

以下、各々の地質媒体に対する典型例をもとに、①酸化還元反応に寄与する典型的な鉱物等とその化学反応、②還元性物質による還元能力、③還元性物質による溶存酸素の消費速度についてまとめる。

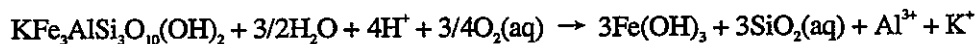
3. 2. 1 酸化還元反応に寄与する鉱物等と化学反応

亀裂性媒体の典型例としては、花崗岩類が挙げられる。花崗岩類の構成鉱物のうち、酸化還元反応に寄与する鉱物としては、鉄や硫黄を含有する鉱物が考えられる。花崗岩類の母岩マトリクスの部分においては、黒雲母、角閃石、黄鉄鉱、磁鉄鉱などが挙げられる。一方、花崗岩などの亀裂充填部においては、緑泥石などに代表される粘土鉱物、黄鉄鉱、鉄の水酸化物など、また断層破碎帯においては、母岩起源の黒雲母や角閃石なども想定される。

多孔質媒体の典型例としては、堆積岩が挙げられる。堆積岩中に含まれる酸化還元反応に寄与する鉱物は様々であるが、このうち黄鉄鉱は、酸化還元状態への関与が大きく、堆積岩中で典型的な還元剤として考えられる鉱物である。また、堆積岩中の有機物も典型的な還元能を有する物質として挙げられる。

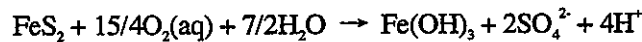
上述した様な酸化還元反応に寄与する鉱物等の典型例について、酸素との化学反応を考慮した場合の各々の鉱物等と酸素の消費割合を以下にまとめる。

①黒雲母 (Fe を含む黒雲母として Annite を考えた場合)



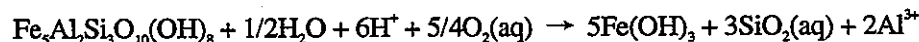
上記の反応式をもとにすれば、1 mol の黒雲母 (Annite) は、0.75mol の酸素を消費することが判る。

②黄鉄鉱



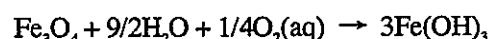
上記の反応式をもとにすれば、1 mol の黄鉄鉱は、3.75mol の酸素を消費することが判る。

③緑泥石 (Fe を含む緑泥石として Daphnite を考えた場合)



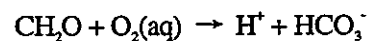
上記の反応式をもとにすれば、1 mol の緑泥石 (Daphnite) は、1.25mol の酸素を消費することが判る。

④磁鉄鉱



上記の反応式をもとにすれば、1 mol の磁鉄鉱は、0.25mol の酸素を消費することが判る。

⑤有機物 (有機物を CH_2O として表した場合)



上記の反応式をもとにすれば、1 mol の有機物は、1 mol の酸素を消費することが判る。

3. 2. 2 還元性物質による還元能力

前項でまとめた様な還元性物質による還元能力 (redox capacity) は、処分場が建設される場所 (地域) に期待される還元能を評価する上で重要となる。例えば、Pirhonen and Pitkanen (1991)は、スウェーデンおよびフィンランドの結晶質岩 (花崗岩類、雲母片麻岩、変成岩、トーナライトなど) を用いて、これらの岩石が有する還元能力を調査した。Pirhonen らは、岩石と模擬地下水 (Allard water) をオートクレーブに入れ、酸素ガスを反応容器内に加圧封

入し、100bar 程度まで加圧し、岩石を強制酸化させた。試験には、コアタイプのもものと試料を粉砕したタイプのもものが用いられた(図2参照)。前者のタイプは、さらに表面を人工的に研磨した試料と人工的に割裂した状態の表面を持つ試料に分けられた。この様な試料は、岩石の表面状態が化学反応に及ぼす影響を見るために準備された。後者のタイプは、試料を粉砕することにより反応に寄与する表面積が大きくなるため、各々の岩石が有する最大の還元能力を把握するために準備された。また、天然の割れ目を含むコア試料を用いて、より現実的な表面状態での還元能を調べるための試験も実施した。さらに、岩石を構成する各鉱物を用いて、各々の鉱物が有する還元能も調べた。

表2に、人工的に割裂した状態の表面を持つ試料 (ruptured rock samples : CR) と天然の割れ目を含むコア試料 (fracture samples) を用いた試験の結果についてまとめてある。Pirhonenらは、岩石から溶出した二価鉄が酸素と反応し、酸素を消費したと仮定して、試験前・後での岩石中に含まれる二価鉄の含有量の差をもとに岩石の有する還元能を評価した。その結果、CR 試料では、2%~36%の二価鉄が減少し、fracture samples の方は、18%~39%の二価鉄が減少していた。これらの減少量をもとに、岩石の密度および空隙率をもとに、岩石 1m³あたりの酸素消費に寄与する二価鉄の量を求め、redox capacity とした。表2に示される様に、redox capacity は、岩石に含まれる二価鉄の量、岩石の空隙率および岩石表面の状態に影響される。岩石表面の状態は、天然の割れ目表面の状態の方が人工的に割裂した状態に比べ、反応性が高い結果となっている。これは、天然の割れ目表面の状態の方が人工的に割裂した状態に比べて、より空隙が大きい状態であるためと考えられる。以上のことから、二価鉄の含有量が多く、空隙率が大きいほど、岩石の redox capacity が大きいと期待される。

次に岩石を構成する各鉱物に対する還元能の試験結果について述べる。鉱物に対する還元能については、Pirhonenらの結果と White and Yee (1985)の結果をもとに、Banwart (1995)がまとめている。White らは、黒雲母、角閃石および普通輝石を各々酸素に飽和した溶液と室温で反応させ、これらの各鉱物による酸素の消費反応を調べた。その結果、約 10 日程度の間の比較的速い酸素消費反応とその後数ヶ月にわたる比較的遅い酸素消費反応の2つの反応が認められた。そして、二価鉄を含有する鉱物による酸素の消費に関しては、以下の2つの反応が考えられた。

- ・二価鉄含有鉱物の表面における酸素の消費
- ・鉱物から溶出した二価鉄イオンと酸素の反応による酸素の消費

Banwart (1995)は、これらの室内試験の結果をもとに、鉱物単位表面あたりの酸素消費に寄与する二価鉄の量をもとめ、各々の鉱物に対する redox capacity としてまとめた(表3)。表3にまとめられた各鉱物の redox capacity には、大きな差は認められないが、長期的な酸素消費に関わる redox capacity としては、黒雲母や磁鉄鉱が他の鉱物に比べて一桁程度大きいことが判る。なお、これらの文献には、黄鉄鉱や有機物の還元能に関するデータは記述されていなかった。但し、黄鉄鉱については、Williamson and Rimstidt (1994)により、黄鉄鉱による酸素消費速度について詳細に述べられている。

以上の様に、岩石およびその構成鉱物を用いた酸素消費に関わる試験により、岩石および鉱物が有する還元能が定量的に評価されている。岩石に含まれる二価鉄含有鉱物の種類や量、岩石の空隙率などは、岩種や地域毎に異なるため、これらのデータを一般的な観点で使用することはできないが、調査対象となる場所が決定されれば、上記の様な手法をもとに岩石や鉱物が有する還元能を定量的に把握し、調査箇所期待され得る還元能を定量的に評価することができると思われる。

3. 2. 3 還元性物質による溶存酸素の消費速度

還元性物質による溶存酸素の消費速度については、その速度が溶存酸素濃度の1次反応で近似できると仮定し、反応速度定数を求めている事例がある。例えば、Puigdomenech et al., (1999)は、Lane et al., (1984), White and Yee (1985), White et al., (1985)およびTrotignon and Turpault (1992)らの試験結果をもとに、黒雲母 (biotite), 角閃石 (hornblende), 輝石 (augite), 玄武岩 (basalt)に対して、これらの鉱物・岩石が溶存酸素を消費する際の反応速度定数をまとめている(表4)。また、黄鉄鉱については、Williamson and Rimstidt (1994)が下式の様な速度式を示している。

$$r \text{ (mol / m}^2 \text{ / s)} = 10^{-8.19(\pm 0.10)} \frac{m_{DO}^{0.5(\pm 0.04)}}{m_{H^+}^{0.11(\pm 0.01)}} \quad (3.2.3-1)$$

ここで、 r : 溶解速度

$10^{-8.19(\pm 0.10)}$: 反応速度定数

である。

上式は、溶存酸素の存在する条件下で、pH が2~10の範囲内において適用できる。上式から、黄鉄鉱の溶解速度は、溶液のpHおよび溶存酸素濃度に依存することが判る。

この様に、各々の鉱物による溶存酸素の消費速度定数が具体的にもとめられている。一方、二価鉄を含有する鉱物は、溶解の際に二価鉄イオンを溶出し、酸素と反応することにより溶存酸素を消費する。この様な溶液中に溶解した二価鉄イオンと溶存酸素との反応については、これまでに詳細に調べられており(例えば、Stumm and Morgan, 1981), pHが5.5以上の領域においては、以下に示す様な速度式および速度定数が求められている。

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{k_H [O_2(aq)]}{[H^+]^2} \cdot [Fe^{2+}] \quad (3.2.3-2)$$

ここで、 k_H : 反応速度定数,

$[Fe^{2+}]$: Fe^{2+} 濃度 (mol/L)

$[O_2(aq)]$: 溶存酸素濃度 (mol/L)

$[H^+]$: 水素イオン濃度 (mol/L)

である。反応速度定数の値としては、20℃において、 $k_H = 5 \times 10^{-14}$ (mol/L/s)である。

以上の様に、還元性物質による溶存酸素の消費速度についても還元能と同様に定量的に求めることが可能である。

3. 3 人工バリアにおける化学反応系

ここでは、人工バリアのうち、緩衝材およびオーバーパックを対象に、ニアフィールド母岩の場合と同様に、①酸化還元反応に寄与する鉱物等とその化学反応、②還元性物質による還元能力、③還元性物質による溶存酸素の消費速度についてまとめる。

3. 3. 1 酸化還元反応に寄与する鉱物等と化学反応

緩衝材中に含まれる還元性物質としては、例えば、クニゲル VI の鉱物組成（鈴木ほか，1992；Ishikawa et al., 1990）を参考にすれば、黄鉄鉱、雲母（黒雲母）および有機物が挙げられる。緩衝材中に含まれるこれらの還元性物質のうち、珪酸塩鉱物である黒雲母の酸化速度は、黄鉄鉱の酸化速度に比べてかなり遅い（White and Yee, 1985；Malmstrom et al., 1993）。また、有機物に含まれる炭素の反応性も低く、微生物の活性も低いと考えられるため、下記に示す様な有機物の酸化過程は、かなり制限されると考えられている（Wersin et al., 1994）。



従って、高レベル放射性廃棄物の処分において、廃棄物の埋め戻し後、緩衝材空隙水中の溶存酸素を主に消費すると考えられる還元性物質は、黄鉄鉱であると考えられる。黄鉄鉱と酸素との化学反応については、3. 2. 1項に示した通りである。

一方、緩衝材に溶存酸素が含まれた酸化性の地下水が浸入し続けた場合、長期間後には、緩衝材中の黄鉄鉱等の還元性物質が消費され、酸化性の地下水が緩衝材内側のオーバーパックと接することが想定される。オーバーパックの材料としては、炭素鋼、銅、チタンなどの候補材があるが、ここでは、設計・製作および耐食性評価の観点で最も技術的見通しが得られている炭素鋼（動力炉・核燃料開発事業団，1992）について述べる。

金属鉄である炭素鋼は、酸素がある場合、その酸化反応は、例えば以下の式に従うと考えられる（油井ほか，1992）。



この式に基づけば、鉄と酸素の消費割合は、鉄 1 mol に対し、溶存酸素 0.75mol である。

3. 3. 2 還元性物質による還元能力

緩衝材を用いた還元能力に関する実験的研究に関する文献は、今回の調査では見つからなかったが、緩衝材中には、不純物として黄鉄鉱が 1～2%程度含まれており（鈴木ほか，1992）、還元能力が期待できる。このことは、解析的研究により示されている（Wersin et al., 1994；油井ほか，1992；柴田ほか，1993）。Wersin et al (1994)は、緩衝材中の黄鉄鉱を還元性物質として、緩衝材周辺からの酸素の拡散および黄鉄鉱と酸素の化学反応を結合させたモデルにより、緩衝材中の化学的状態が還元状態に回復するまでに要する時間を試算している。緩衝材中の黄鉄鉱の反応比表面積の不確実性により、還元状態に回復するまでに要する時間は異なるものの、7年～290年程度で初期の還元的な状態に回復することが示唆されている。一方、油井ほか（1992）では、緩衝材周辺から酸化性の地下水が供給され続けた場合、緩衝材中の

黄鉄鉱を消費し尽くすのにどの位の期間を要するか見積もっている。その結果、緩衝材中の黄鉄鉱含有量を1%とした場合、この全量が消費されるのに要する時間は、およそ 8.4×10^4 年と見積もられている。

これらの解析結果は、解析条件（例えば、酸化性地下水の浸入速度等）や解析上の仮定（例えば、黄鉄鉱の反応比表面積等）の違いにより影響されるが、いずれの結果も緩衝材中の黄鉄鉱が還元状態を維持する上で重要であることを示している。

一方、オーバーパックである炭素鋼は、それ自体が金属鉄であるため、還元能力が期待できる。油井ほか（1992）では、炭素鋼の腐食に伴う二価鉄イオンによる溶存酸素の消費を考慮した試算も行っている。その結果、浸入する地下水の pH の違いに影響されるものの、単位高さ（1cm）に存在する厚さ 30cm のオーバーパックの全鉄が消費されるのに要する時間は 200 万年～1000 万年と見積もられ、長期にわたり還元物質を供給できることを示唆している。

3. 3. 3 還元性物質による溶存酸素の消費速度

前項で示した様に緩衝材中においては黄鉄鉱が主要な還元物質となる。黄鉄鉱による溶存酸素の消費速度に関しては、3. 2. 3 項で記述した通りである。

一方、炭素鋼による溶存酸素の消費に関しては、例えば、油井ほか（1992）では、鉄の酸化反応は、前出した二価鉄イオンの酸化反応に律速されると仮定し、3.2.3-2 式を用いている。

4. まとめ

本資料では、ニアフィールド母岩や緩衝材中の地球化学的状态を評価する上で重要と考えられる酸化還元反応について文献調査をもとに整理した。以下に調査の結果をまとめる。

- ・酸化還元反応に寄与する物質としては、岩石中に含まれる二価鉄を含む鉱物や有機物が重要である。特に、黄鉄鉱は、溶存酸素との反応が比較的速いため、処分場閉鎖後初期の段階では、酸素は黄鉄鉱により消費されると考えられている。
- ・還元性物質による還元能力は、室内での岩石（鉱物）-水反応をもとに、定量的な評価が可能である。なお、二価鉄の含有量が多く、空隙率の大きいほど、岩石の有する還元能が大きいことが期待されている。
- ・還元性物質による溶存酸素の消費速度についても、二価鉄を含む主要な鉱物について、実験的に求められている。また、溶液中に溶解した二価鉄イオンと溶存酸素との反応に関する速度式や速度定数も求められている。

従って、これらの既存の文献でまとめられているデータを用いることにより、坑道掘削に伴い変化するニアフィールド母岩や緩衝材中の地球化学的状态を速度論的に検討することが可能であると考えられる。

5. 謝辞

文献調査にあたり、サイクル機構の柴田雅博氏、瀬尾俊弘氏には、参考となる文献を紹介して頂いた。深く感謝致します。

6. 参考文献

- Banwart S, 1995 : The fate of oxygen in the repository during closure - version 1.0 -, SKB ABSTRAPPORT 95-46
- 千葉 保・笹本 広・三木崇史・稲垣 学・油井三和, 1999a : ニアフィールドにおける酸化還元状態変遷の解析のためのモデル開発, 核燃料サイクル開発機構 技術資料, JNC TN8400 99-019
- 千葉 保・笹本 広・三木崇史・稲垣 学・油井三和, 1999b : ニアフィールドにおける酸化還元状態の変遷に関する予察的解析, 核燃料サイクル開発機構 技術資料, JNC TN8400 99-027
- 動力炉・核燃料開発事業団, 1992 : 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—, 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN1410 92-081
- 原子力バックエンド対策専門部会, 1997 : 高レベル放射性廃棄物の地層処分研究開発等の今後の進め方について, 平成9年4月15日, 原子力委員会原子力バックエンド対策専門部会
- Grenthe I, Stumm W, Laaksoharju M, Nilsson A-C and Wikberg P, 1992 : Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems, Chem.Geol.98, 131-150
- Ishikawa H, Amemiya K, Yusa Y and Sasaki N, 1990 : Comparison of fundamental properties of Japanese bentonites as buffer material for waste disposal, Science Geologiques, Proceedings of the 9th international clay conference, Strasbourg, vol.3, pp.107-115
- Iwatsuki T and Yoshida H, 1999 : Groundwater chemistry and fracture mineralogy in the basement granitic rock in the Tono uranium mine area, Gifu Prefecture, Japan - Groundwater composition, Eh evolution analysis by fracture filling minerals - , Geochemical Journal (in press)
- Lane D L, Jones T E and West M H, 1984 : Preliminary assessment of oxygen consumption and redox conditions in a nuclear waste repository in basalt, In Geochemical behavior of disposed radioactive waste, A.C.S, Symp, Ser.246 (eds. G S Barney, J D Navratil and W W Schulz), pp.181-195, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C.
- Langmuir D, 1997 : Aqueous environmental geochemistry, Prentice Hall, ISBN 0-02-3674121
- Lindberg R E and Runnels D D, 1984 : Ground water redox reactions : An analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling, Science, 225, pp.925-927

- Malmstrom M, Banwart S, Duro L, Wersin P and Bruno J, 1995 : Biotite and chlorite weathering at 25°C, SKB Technical Report 95-01, The Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm
- McKinley I G, 1988 : The near-field geochemistry of HLW disposal in an argillaceous host rock, Nagra Technical Report NTB 88-26
- Pearson F J and Sholtis A, 1993 : Chemistry of reference waters of the crystalline basement of northern Switzerland for safety assessment studies, Nagra Technical Report NTB 93-07
- Pirhonen V and Pitkanen P, 1991 : Redox capacity of crystalline rocks, Laboratory studies under 100 bar oxygen gas pressure, SKB TR 91-55, Swedish Nuclear Fuel Waste Management Co., Stockholm, Sweden
- Pitkanen P and Forsman H-L, 1992 : Hydrogeochemical interpretation of the groundwater at Olkiluoto, Finland, Proceedings of the Water-Rock interaction, pp.831-834, ISBN 90 5410 0753
- Puigdomenech I, Banwart S A, Bateman K, Mildowski A E, West J M, Grinffault L, Gustafsson E, Hama K, Yoshida H, Kotelnikova S, Pedersen K, Lartigue J-E, Michard V, Trotignon L, Morosini M, Rivas Perez J and Tullborg E L, 1999 : Redox experiment in detailed scale (REX) – First project status report -, International cooperation report, ICR 99-01, Swedish Nuclear Fuel Waste Management Co., Stockholm, Sweden
- 笹本 広・油井三和・浜 克宏, 1999 : 釜石鉱山における坑道周辺の酸化還元状態に関する調査・研究, 核燃料サイクル開発機構, JNC TN8400 99-013
- 柴田雅博・佐々木康雄・油井三和, 1993 : 人工バリア材料による pH, Eh 緩衝性維持時間に関する検討, 日本原子力学会 1993 年秋の大会
- Stumm W and Morgan J J, 1981 : Aquatic chemistry (2nd edition), Willey Interscience, ISBN 0-471-09173-1
- 鈴木英明・柴田雅博・山形順二, 1992 : 緩衝材の特性試験 (I), 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN8410 92-057
- Trotignon L and Turpault M P, 1992 : Geochimie des stockages, Evaluation de la capacite tampon (Eh-pH) des formations geologiques, DSD 92.56, CEA - Direction du Cycle du Combustible, 85p.
- Vieno T, Hautajarvi A, Koskinen L, Nordman H : TVO-92 safety analysis of spent fuel disposal, YJT-02-33E
- Wersin P, Spahiu K and Bruno J, 1994 : Time evolution of dissolved oxygen and redox conditions in a HLW repository, SKB Technical Report 94-02, The Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm
- White A F, Yee A and Flexser S, 1985 : Surface oxidation-reduction kinetics associated with experimental basalt-water reaction at 25°C, Chem. Geol., 49, pp.73-86

- White A F and Yee A, 1985 : Aqueous oxidation-reduction kinetics associated with coupled electron transfer from iron-containing silicates at 25°C, *Geochim Cosmochim Acta*, 49, pp.1263-1275
- Williamson M A and Rimstidt J D, 1994 : The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation, *Geochim Cosmochim Acta*, 58, pp.5443-5454
- 油井三和・瀬尾俊弘・梅木博之・根山敦史, 1993 : 地下水の水質形成に関するモデリング, 日本地球化学会年会予稿集, p.157
- 油井三和・柴田雅博・牧野仁史・佐々木康雄・梅木博之・石黒勝彦・石川博久・根山敦史・千葉 保, 1992 : 高レベル廃棄物地層処分の人工バリアシステムによる地下水の化学的緩衝作用とモデル化, 動力炉・核燃料開発事業団 技術資料, PNC TN8410 92-162

わが国における地層処分の基本的考え方
 「安定な地層に、性能に余裕を持たせた人工バリアを含む多重バリアシステムを構築」

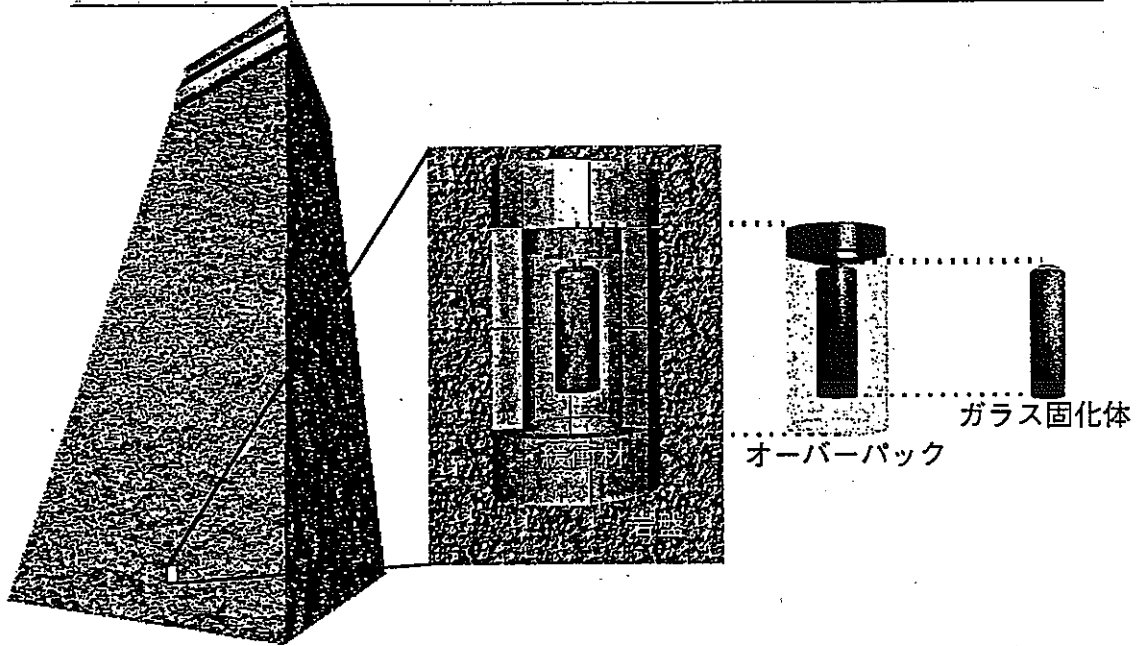


図1 我が国における地層処分の概念

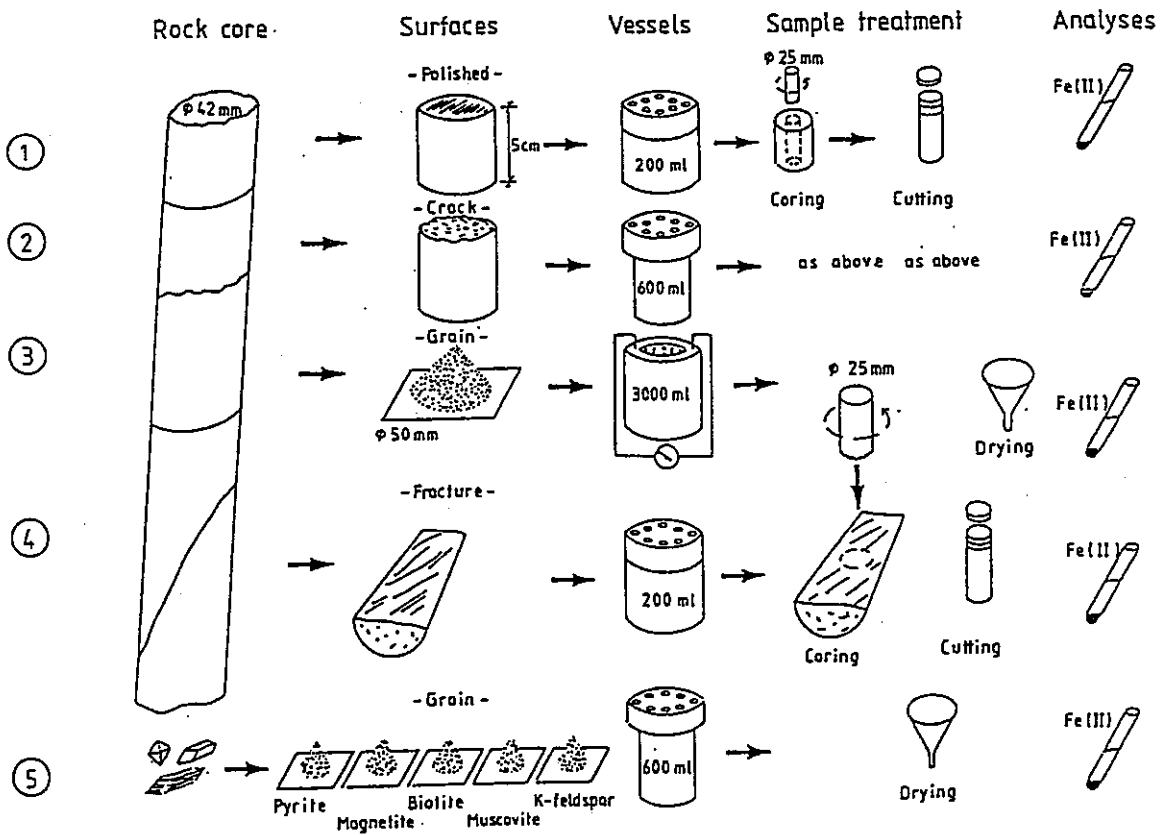


図2 Redox capacityの調査に用いられた試料の種類および試料準備手順 (Pirhonen and Pitkanen, 1991より引用)

表1 25°Cにおける酸素飽和水中の溶存酸素消費に要する還元性物質の量 (Langmuir, 1997より引用)

Reaction	Oxidation state	Reductant amount (mg/L)
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-4 (C)	1.6
$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-3 (N)	1.8
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0 (C)	3.1
$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-2 (S)	4.1
$\text{HCOOH}(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2 (C)	6.2
$\text{Mn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$	+2 (Mn)	28.3
$\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+$	+2 (Fe)	57.6

表2 各岩石に対するredox capacityの推定結果 (Pirhonen and Pitkanen, 1991より引用)

Ruptured (CR) samples	Porosity %	Density 10^3 kg/m^3	Initial Fe II 10^4 ppm	Decrease of Fe II %	Redox capacity (Fe II)
1. Metadiorite with fds-meca-crysts (Kas 02-1)	0.09	2.7	1.89	2	0.4 g/kg i.e. 18 mol/m ³
2. Granite (Kas 02-2)	0.18	2.6	1.11	4	0.6 g/kg i.e. 28 mol/m ³
3. Granodiorite (Fi 8-1)	0.06	2.7	2.92	15	4.4 g/kg i.e. 211 mol/m ³
4. Metabasite (Fi 4)	0.08	2.9	5.51	36	12.0 g/kg i.e. 620 mol/m ³
Fracture samples					
1. Mica gneiss, no filling (SY-KR5)	0.52	2.6	3.83	18	6.9 g/kg i.e. 320 mol/m ³
2. Tonalite mica gneiss, carbonate (OL-KR2)	0.20	2.7	2.55	38.5	9.8 g/kg i.e. 473 mol/m ³
3. Tonalite, slickenside (SY-KR2)	0.15	2.7	3.10	39	12.1 g/kg i.e. 580 mol/m ³

表3 鉱物単位表面積あたりの酸素消費に関して粉碎された各鉱物に対するredox capacityの推定結果 (Banwart, 1995より引用)

Mineral	^a Capacity for rapid O ₂ Consumption moles Fe(II) m ⁻² of rock face	^b Capacity of long-term O ₂ Consumption moles Fe(II) m ⁻² of rock face
biotite	1.5·10 ⁻⁶	2.8·10 ⁻⁴
hornblende	1.1·10 ⁻⁶	1.9·10 ⁻⁵
augite	5.2·10 ⁻⁶	na
hypersthene	na	3.2·10 ⁻⁵
olivine	na	4.5·10 ⁻⁵
magnetite	na	3.4·10 ⁻⁴

na: data not available

a) estimated from data of White and Yee (1985, Figure 2)

b) estimated from Pirhonen and Pitkänen (1991)

表4 1次反応で推定される粉碎された各鉱物に対する反応速度定数 (Puigdomenech et al., 1999より引用)

Rock or Mineral	Conditions	First-order kinetics rate constant		Notes	Ref.
		10 ⁻⁵ ℓ gm ⁻¹ day ⁻¹	10 ⁻⁵ ℓ m ⁻² day ⁻¹		
Biotite	pH = 3 - 4.9	5.0	7.3	a	1
	pH = 7.4 - 9.9	2.3	3.3	a	1
	pH = 6	158	25900	b	2
Hornblende	pH = 1.5 - 3.5	42.0	76.4		1
	pH = 5.5 - 6.1	4.8	8.7		1
	pH = 6.6 - 9.9	3.8	6.9		1
Augite	pH = 5.5 - 6.9	4.3	35.8		1
Basalt	pH = 9.6	19	na		3
	pH = 3 & 5	84	na		3
	pH = 8	14	5.3	100°C	4

a: Excluding data at times ≤ 3 days.

b: Results from experiments at 35°C with monoliths (instead of mineral powders).

References: 1: (White and Yee, 1985, their Figure 2). 2: (Trotignon and Turpault, 1992).

3: (White et al., 1985). 4: (Lane et al., 1984).