

高レベル廃棄物処分環境下における 黄鉄鉱の還元能力に関する研究

(研究報告)

2000年4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・転写する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1184
Japan

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

高レベル廃棄物処分環境下における黄鉄鉱の還元能力に関する研究

(研究報告)

間中 光雄*

要旨

処分場周辺の酸化還元状態は人工バリアシステムの性能に影響をあたえると考えられる。とりわけ、圧縮ベントナイトの空隙に存在する酸素は処分場周辺の酸化還元状態に強く作用するだろう。酸素の影響を評価するために、圧縮ベントナイト中の酸素の輸送パラメータおよび酸素の消費プロセスを知らなければならない。そこで、つぎの研究が実施された。圧縮ベントナイト中の溶存酸素(DO)の拡散を理解し、かつ、溶存酸素の影響を見積るために、電気化学的手法を用いて圧縮 Na 型ベントナイト中を拡散する溶存酸素の実効拡散係数(De)を求めた。その結果、ベントナイトの乾燥密度と溶存酸素の実効拡散係数はつぎのような関係にあることが分かった。

$$De = 1.53 \pm 0.13 \times 10^{-9} \exp(-2.15 \pm 0.24 \times 10^{-3} \rho)$$

De は溶存酸素の実効拡散係数($m^2 s^{-1}$)、 ρ はベントナイトの乾燥密度($kg m^{-3}$)である。

ベントナイトの空隙に存在する酸素は、ベントナイトに含まれる不純物の黄鉄鉱の酸化反応によって消費されると期待されている。この考えを確かめるために、圧縮 Na 型ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化速度が本研究で得た溶存酸素の実効拡散係数を用いて黄鉄鉱-ベントナイト系の実験データから見積もられた。乾燥密度 0.8 および 0.9、1.0、1.1、 $1.2 \times 10^3 kg m^{-3}$ のベントナイト中の黄鉄鉱の酸化速度定数は、それぞれ $1.38 \pm 0.32 \times 10^{-8}$ 、 $1.10 \pm 0.24 \times 10^{-8}$ 、 $1.16 \pm 0.35 \times 10^{-8}$ 、 $9.36 \pm 2.23 \times 10^{-9}$ 、 $7.48 \pm 1.92 \times 10^{-9} m s^{-1}$ であった。圧縮ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化速度定数(k')は圧縮ベントナイトの乾燥密度(ρ)とつぎのような関係があることが示された。

*核燃料サイクル開発機構 東海事業所 環境保全・研究開発センター
処分研究部 処分バリア性能研究グループ

$$k' = 3.94 \pm 1.06 \times 10^{-8} \exp(-1.33 \pm 0.28 \times 10^{-3} p)$$

しかるに、炭酸溶液(初期 pH=9.24)中のそれは $1.46 \pm 0.09 \times 10^{-9}$ m s⁻¹であった。

DO と反応した黄鉄鉱の表面には、溶液の pH に依存しながら酸化層が形成する。形成した酸化層は黄鉄鉱内部への酸素の拡散を阻止することが考えられる。酸化反応によって形成した生成物を知ることは重要となる。そこで、レーザーラマン分光法を用いて実験前後の黄鉄鉱表面を分析した。その結果、黄鉄鉱表面に形成した酸化物は水酸化鉄および赤鉄鉱であることが分かった。

Experimental study of pyrite oxidation in compacted sodium bentonite

Mitsuo Manaka*

Abstract

The redox condition of near-field is expected to affect the performance of engineered barrier system. Especially, the oxygen initially existing in the pore space of compacted bentonites strongly affects the redox condition of the near-field. For assessing the influence of the oxygen, the transport parameters of it in the compacted bentonite and consumption process should be known. Therefore, following researches were conducted. In order to understand the diffusion of dissolved oxygen (DO) in compacted bentonite and to predict the effect of DO, the effective diffusion coefficients of DO in compacted sodium bentonite were measured by electrochemistry. As the results, the following relationship between the dry density of compacted sodium bentonite and the effective diffusion coefficient of DO in compacted sodium bentonite was derived:

$$De = 1.53 \pm 0.13 \times 10^{-9} \exp(-2.15 \pm 0.24 \times 10^{-3} \rho)$$

where De is the effective diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) of DO in compacted sodium bentonite and ρ is the dry density (kg m^{-3}) of compacted sodium bentonite.

The oxygen concentration in the bentonite is expected to be controlled by oxidation of pyrite as impurity in the bentonite. In order to investigate the above idea, the rates of pyrite oxidation by DO in compacted sodium bentonite were estimated from the experimental data on pyrite-bentonite systems using the obtained effective diffusion coefficient of DO. The results show that the averages of the rate constants of pyrite oxidation by DO in the bentonite for dry densities of 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 and $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ were $1.38 \pm 0.32 \times 10^{-8}$, $1.10 \pm 0.24 \times 10^{-8}$, $1.16 \pm 0.35 \times 10^{-8}$, $9.36 \pm 2.23 \times 10^{-9}$ and $7.48 \pm 1.92 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$, respectively. The relationship

* Waste Isolation Research Division, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

between the dry density (ρ) and the rate constant (k') was expressed as follows:

$$k' = 3.94 \pm 1.06 \times 10^{-8} \exp(-1.33 \pm 0.28 \times 10^{-3} \rho)$$

Whereas the rate constant in a carbonate-buffered solution ($\text{pH}=9.24$) was $1.46 \pm 0.09 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$.

During oxidation of pyrite, an oxidized coating forms on the pyrite surface depending on pH of solution. The oxidized coating may retard DO diffusion into the interior of pyrite. It is important to identify corrosion products on pyrite during oxidation. Therefore the laser Raman spectroscopy was performed on pyrite surface before and after experiments. Consequently, the main oxidized products were ferric hydroxide and hematite.

目次

1. はじめに	1
2. 実験	2
2. 1. 測定原理	2
2. 2. 実験方法	4
2. 3. 計算方法	7
3. 結果	9
3. 1. ベントナイト中の溶存酸素の拡散	9
3. 2. 黄鉄鉱によって消費された酸素濃度変化	9
3. 4. 黄鉄鉱—ベントナイト系の溶存酸素の拡散	10
4. 議論	11
4. 1. 間隙率と実効拡散係数の関係	11
4. 2. 蒸留水系における黄鉄鉱の酸化速度	11
4. 3. ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化速度	12
5. まとめ	14
6. 謝辞	14
7. 引用文献	15

表目次

Table 1	Effective diffusion coefficients of DO in compacted sodium bentonite immersed a high ionic strength solution.....	17
Table 2	Effective diffusion coefficients of DO in compacted sodium bentonite immersed a low ionic strength solution.....	18
Table 3	Experimental results during oxidation of pyrite.....	19
Table 4	Rate constants of pyrite during oxidation by dissolved oxygen in compacted sodium Bentonite.....	20

図目次

Figure 1	Schematic views of the diffusion cell used for measuring the effective diffusion coefficients (De) of dissolved oxygen (DO) in compacted sodium bentonite.....	22
Figure 2	Changes of current (nA) for overpotential (mV vs. SCE) in compacted sodium bentonite.....	23
Figure 3	Changes of current density (nA) with time in compacted sodium bentonite and in that added to glass beads for a dry density of $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	24
Figure 4	Plot of log DO vs. time during oxidation of pyrite in a low ionic solution.....	25
Figure 5	Plot of log DO vs. time during oxidation of pyrite in various ionic solutions.	26
Figure 6	Raman spectra of reagent and natural samples.....	27
Figure 7	Raman spectra of oxidized pyrites.....	28
Figure 8	Changes of current density (nA) with time in compacted sodium bentonite added to pyrite for a dry density of $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	29
Figure 9	Effective diffusion coefficients (De) of dissolved oxygen (DO) as a function of dry bulk density.....	30
Figure 10	Rate constants of pyrite oxidation as a function of ionic strengths of solutions.....	31
Figure 11	Rate constants of pyrite oxidation as a function of pyrite weight percent in compacted sodium bentonite for a dry density of $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	32
Figure 12	Rate constants of pyrite oxidation as a function of dry bulk density.....	33

1. はじめに

現在、高レベル放射性廃棄物の地層処分研究が各国において行われている。この地層処分における人工バリアのひとつにオーバーパックがある。オーバーパックには放射能レベルの高い一定期間、高レベル放射性廃棄物を封じ込め地下水との接触を防止する機能が期待されている(動燃事業団, 1992)。多くの国において、緩衝材として圧縮 Na 型ベントナイトを考えている。その理由として圧縮 Na 型ベントナイトは高い膨潤特性を示し、核種を吸着する能力を有するからである。

深地層環境は還元的であると考えられている。たとえば、釜石地下水の酸化還元電位(Eh)は pH が 9.0 から 9.8 の範囲において -240mV から -320mV の値を示す(Sasamoto et al. 1999)。しかしながら、高レベル放射性廃棄物を埋設した直後の環境は、処分場の掘削、埋め戻しの際に持ち込まれた酸素により、地下本来の条件よりも酸化的である。この酸素は地下水中に溶存し、オーバーパックの腐食挙動に影響を与える。また、ベントナイト中の酸化還元条件にも影響を与えるため、放射性核種の移行挙動にも影響を与える。オーバーパックやベントナイトが敷設され地下水の浸入を受けた初期の頃は、オーバーパックは周囲の溶存酸素 (DO) を消費することにより腐食すると考えられるが、その後は離れた場所からの酸素を消費する。この場合、酸素の供給量は DO の実効拡散係数によって影響される。したがって、圧縮 Na 型ベントナイト中における DO の挙動を知ることは、地層処分研究において重要な課題となっている。溶存酸素の影響を評価するためには、圧縮 Na 型ベントナイト(緩衝材)中の溶存酸素の拡散現象を把握することが必要となる。しかし、圧縮ベントナイト中の溶存酸素の拡散係数を測定した例は一報告(川崎他, 1994)のみで、地下処分場の酸素の変遷についての議論は、圧縮ベントナイト中のメタンの拡散係数($1.25 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)をもとに DO の拡散係数を推定し行われていた(Wersin et al., 1994)。

さらに、圧縮 Na 型ベントナイト中における DO の挙動を知るためにには、溶存酸素とベントナイトの構成物質との化学的相互作用を知ることも必要である。ベントナイトには不純物として黄鉄鉱や有機物が含まれている(Van Olphena nd Fripiat, 1979)。たとえば、クニゲル V1 は緩衝材の候補であり、その構成鉱物はモンモリロナイト(46~49wt%)および石英(0.5~0.7wt%)、玉隨(37~38wt%)、斜長石(2.7~5.5wt%)、方解石(2.1~2.6wt%)、苦解石(2.0~2.8wt%)、方沸石(3.0~3.5wt%)、黄鉄鉱(0.5~0.7wt%)からなる(伊藤他, 1994)。この黄鉄鉱や有機物は溶存酸素を消費することが期待される。Spahiu and Bruno (1992)によつてベントナイト中の黄鉄鉱が溶存酸素を消費することが指摘され、Wersin et al, (1994)は、Nicholson et al. (1988; 1990)の黄鉄鉱の酸化速度則を用い地下処分場の酸素の変遷を議論している。しかしながら、彼らの式から期待される黄鉄鉱の酸化速度が圧縮 Na 型ベントナイト中においても変わらないという保証はない。

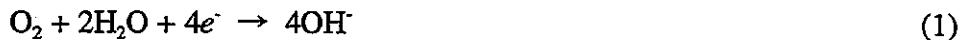
そこで本研究では、圧縮 Na 型ベントナイト中の溶存酸素の実効拡散係数および溶存

酸素による黄鉄鉱の酸化速度を測定することを主目的とした。圧縮 Na 型ベントナイト中の溶存酸素の実効拡散係数は、電気化学的手法を用いて測定された。また、導き出した溶存酸素の実効拡散係数を用いて黄鉄鉱一ベントナイト系における黄鉄鉱の酸化速度を推定した。さらに、圧縮 Na 型ベントナイト系および蒸留水系における黄鉄鉱の酸化速度を比較するために、蒸留水系での黄鉄鉱の酸化速度を測定した。黄鉄鉱/水反応による生成物を解明するために、酸化後の黄鉄鉱の表面をレーザーラマン分光法を用いて分析した。

2. 実験

2. 1. 測定原理

ベントナイト中に設置した白金電極をポテンシオスタットによりカソード分極すると、ベントナイト中の溶存酸素(DO)はカソード電極表面においてつきのような還元反応により消費される。



溶存酸素の消費速度は白金電極を流れる電流値として観測される。

そこで本研究では、電気化学的手法を用いてベントナイト中を拡散する溶存酸素の実効拡散係数(De)を 2 通りの方法で求める。1つは、圧縮 Na 型ベントナイト中における定常拡散電流値から求める方法であり、もう 1 は、圧縮 Na 型ベントナイト中に設置した白金電極を流れる溶存酸素の還元電流の経時変化から求める方法である。

フィックの拡散第一法則より、1 次元のデカルト座標系における溶存酸素のフラックスは(2)式のように表現される。

$$J_1 = - De \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \quad (2)$$

ここで、 J_1 は溶存酸素のフラックス($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、 De は溶存酸素の実効拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 C_{O_2} は間隙水中での溶存酸素濃度(mol m^{-3})、 x は距離(m)である。

定常状態では、拡散層中の酸素の濃度勾配は(3)式のように表わせる。

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = \frac{C_{\infty O_2} - C_{0 O_2}}{\delta} \quad (3)$$

ここで、 C_{002} は電極表面での溶存酸素濃度、 $C_{\infty 02}$ は拡散層外側の溶存酸素濃度、 δ は拡散層の厚さである。したがって、電極表面への溶存酸素の到達速度はつぎのようになる。

$$J_2 = - De A \frac{C_{\infty 02} - C_{002}}{\delta} \quad (4)$$

ここで、A は電極の表面積(m^2)である。

(1)式によって生じる電流値は電極の電位を変化させることによって異なる。ただし、電極表面において溶存酸素の消費速度が拡散による溶存酸素の供給速度よりも十分に大きい場合、 $C_{002} \approx 0$ となり、観測される電流はベントナイト中における溶存酸素の輸送に支配されて電位に依存せず一定値(限界拡散電流)となる。この電流はつぎの関係式で表わせる。

$$I = n F J_2 = n F D e A \frac{C_{\infty 02} - C_{002}}{\delta} = n F D e A \frac{C_{\infty 02}}{\delta} \quad (5)$$

ここで、I は限界拡散電流(A)、n は酸素 1 分子の反応によって授受される電子の数、すなわち(1)式から $n = 4$ 、F はファラデー定数である。

したがって、 δ としてカラムに充填するベントナイト層の厚さを仮定すると、溶存酸素の実効拡散係数 De は、限界拡散電流 I および既知の定数、実験条件として設定できる値をもとに計算される。

フィックの拡散第 2 法則によると、電極表面(x)における溶存酸素濃度の時間変化はつぎの(6)式により表わせる。

$$\frac{\partial C_{02}}{\partial t} = Da \frac{\partial^2 C_{02}}{\partial x^2} \quad (6)$$

ここで、Da は溶存酸素の見かけの拡散係数である。多孔質媒体中の拡散に対して、De および Da、吸着容量(α : rock capacity factor)との関係はつぎのように提案されている(Skagius and Neretnieks, 1982)。

$$De = \alpha Da \quad (7)$$

α は、媒体中に定常的に滞留する物質量である。この値は、媒体に吸着しない物質の場

合、間隙率に等しいが、媒体に吸着する物質の場合、間隙率に吸着量を加えたものとなる。

$$\alpha = \phi + \rho K_d \quad (8)$$

ここで、 ϕ は間隙率、 ρ は媒体の密度、 K_d は拡散物質の媒体と水への分配係数である。本研究の場合、溶存酸素は電荷を持たないためベントナイトに吸着しないと考えられる。したがって、(7)式は(9)式に簡略できる。

$$De = \phi Da \quad (9)$$

さらに、(6)式はつぎのように変形される。

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = \frac{De}{\phi} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} \quad (10)$$

電極表面への DO のフラックスは電極表面の座標を $x=0$ とするとつぎのようになる。

$$J_3 = - \left. \frac{De}{\phi} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (11)$$

DO のフラックス(J_3)から電流密度値への変換は(12)式となる。

$$\frac{I}{A} = 4 F J_3 \quad (12)$$

したがって、DO が存在しないベントナイトに DO を拡散させ電極に到達した DO フラックスの時間変化を(12)式から予想することが可能となる。

2. 2. 実験方法

圧縮 Na 型ベントナイト中の溶存酸素の実効拡散係数を 2 つの方法を用いて測定した。第一の方法は、定常時の拡散電流を測定する方法である(実験 I)。この方法による実験装置の概念図を Figure 1a に示す。実験カラムのベントナイト充填部($\phi 20\text{mm} \times 3\text{mm}$)の底には白金電極を埋め込み、これを作動電極(WE)とした。白金電極の表面積は 3.14cm^2 である。白金電極を対極(CE)とし溶液中に浸した。参照電極(RE)には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。ベントナイトの乾燥密度は充填部への質量を変えることにより制御した。反応容器の容積は約 1.2 l である。 Al_2O_3 製のセラミックフィルター(厚さ 3mm)を用

いて、ベントナイトの膨潤時の体積増加を拘束した。また、このセラミックフィルターはベントナイトへの給水を可能とする。このセラミックフィルターの実効拡散係数は $5.50 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ で、間隙率は 0.41 である。これらの値は本研究で求めた。実験溶液として、大気と平衡関係にある人工海水を使用した。その組成は Cl^- (19619ppm)および SO_4^{2-} (2770ppm)、 HCO_3^- (146ppm)、 F^- (1.4ppm)、 Br^- (68ppm)、 BO_3^{3-} (26ppm)、 Na^+ (11027ppm)、 K^+ (398ppm)、 Ca^{2+} (419ppm)、 Mg^{2+} (1330ppm)、 Sr^{2+} (61ppm)であり、pH は 7.90 であった。天然に存在するイオン強度の高い水として海水を代表させるために、人工海水を選択した。限界拡散電流測定時には、セラミックフィルター中に大気平衡の実験溶液を 2 ml min^{-1} から 5 ml min^{-1} の速度で流通させ、セラミックフィルター/ベントナイト界面の溶存酸素濃度を一定に保った。

測定開始前に、十分に作用電極を溶液内に放置させ自然浸漬電位にさせた。この電位から約-900mV までの範囲を 50mV ステップでカソード分極させ、その際生じる電流を観測した。ただし、各電位において、電流が一定値になるまで保持した。

本研究で使用したベントナイトは精製 Na 型ベントナイト(クニピア F)で、モンモリロナイトの含有量は約 95%以上である。実験温度は室温(25~35°C)とした。実験溶液のイオン強度は $0.715 \text{ mol dm}^{-3}$ である。ベントナイトの乾燥密度を 0.5 および 1.0、1.2、1.5、 $1.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ とした。

第 2 の方法は、圧縮 Na 型ベントナイト中における非定常時の電流密度を測定する方法である(実験 II)。実験カラムは、実験 I で使用したものと同型である。ただし、セラミックフィルターの厚さを 0.6mm とした。実験開始前に、ベントナイト内に取り込まれた溶存酸素を消費するために、 N_2 霧囲気下のもとでカソード分極(-400mV vs. SCE)させた。その後、ベントナイト内の酸素が十分になくなった状態で、カラムを N_2 霧囲気下から取り出し、大気と平衡関係にある pH=9.24 ($\text{NaCO}_3/\text{NaHCO}_3$) でイオン強度 $0.026 \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液に浸し、実験を開始する(Figure 1b)。実験開始後、ポテンシオスタットを用いて作用電極を-400mV に分極させ、脱酸素処理したベントナイト内に DO を拡散させ、DO フラックスによって生じる電流密度を観測し、電流密度が安定値になるまで保持した。電流密度測定中はマントルヒーターを用いて実験温度を 25°C に保持させた。実験 II のベントナイトの乾燥密度は 0.5 および 0.8、0.9、1.0、1.1、 $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ とした。

実験 II では、コンピュータ上で数値計算により DO の De に任意の値を設定し拡散微分方程式を解き、計算上の電流密度 I/A の時間変化を得、実測の I/A の時間変化と比較し、より近似した数値解の De を DO の実効拡散係数とした。この計算方法は 2. 3. 計算方法に詳細を記した。

ベントナイトに粒子サイズの異なる物質を加えた場合、DO の De はベントナイトの

みの値と異なることが考えられる。そこで、ベントナイトにガラスビーズを混ぜ、ベントナイトのみの DO の De と比較するための実験を行った。DO と反応しない物質としてガラスビーズを採用した。加えたガラスビーズ量は、拡散セルの容積の 10%に相当する。また、ガラスビーズ粒子の直径を 0.1mm から 0.8mm まで変え、粒子サイズの影響を調査した。

実験 III は水溶液中の DO による黄鉄鉱の酸化速度を得るために行われた。岡山県柵原産の黄鉄鉱を碎き、ふるいを用いて 106~250 μm の粒子に選別した。粒子の洗浄は 笹木他(1994)の方法に従い、エタノール中で 60 秒、1M HNO₃ 中で 30 秒それぞれ超音波洗浄後、脱イオン化した純水、アセトンの順で洗浄し、乾燥後、直ちに実験に用いた。洗浄後の粒子の比表面積は N₂-BET(Quantasorb)を用いて測定した結果、0.03 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。洗浄後の黄鉄鉱約 0.6g を反応容器(内容積約 120ml のガラスバイアル瓶)に入れ、炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムで pH を調整させた水溶液(初期 pH=9.24)を加え、密封した。封入した溶液が大気中の O₂ と平衡である条件を作るために、密封に先だって約 12 時間ほど空気をバーリングし続けた。このガラスバイアル瓶は、ゴム及びアルミニウムからなる二重構造の栓によって内容物を完全に密封できる。反応容器内を黄鉄鉱と水溶液で完全に満たし気相が存在しない条件を作った。密封後の反応容器を 25°C の恒温室に放置した。温度の変動は 1°C 以下である。黄鉄鉱と水溶液を反応させる時間は最長で約 30 日間である。また、同様な溶液および黄鉄鉱試料を用いて、反応温度を 60°C にした系を 1 バッチ約 30 日間放置した。

さらに、DO による黄鉄鉱の酸化速度と水溶液のイオン強度の影響をみるために、上記と同様の実験を行った。試料は 106~250 μm の洗浄した柵原産黄鉄鉱である。炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムで pH を調整させた水溶液(初期 pH=8.74)に任意の量の NaCl を加えたものを実験溶液とした。調整した水溶液のイオン強度は 0.03 および 0.1、0.4、0.7、1.0 mol dm⁻³ の 5 種である。試料と溶液をガラスバイアル瓶に密封し、反応容器を 25°C の恒温室に約 3 日間放置した。

反応開始前に溶存酸素濃度および pH、Eh を測定した。一定期間毎に反応容器を開封し、開封後ただちに DO 電極(セントラル科学 UD-1 型)を用いて DO を測定した。DO の測定誤差は $\pm 0.01\text{mg/l}$ である。その後、pH と Eh はそれぞれ pH 電極(TOA 社製 GST-5421C)と Eh 電極(TOA 社製 PTS-5011C)を用いて測定した。pH の測定誤差は ± 0.01 で、Eh の測定誤差は $\pm 1\text{mV}$ である。

ラマン分光測定装置は日本分光社製の NR-1800 ラマン分光光度計を使用した。励起レーザーに Ar レーザー(514.5nm)を使用し、CCD マルチチャンネル検出器を選択しマクロおよびミクロモード、後方散乱で測定した。分光器はトリプル分光器のうち前置きの

2つをフィルター分光器とした F・シングル分光器システムを採用している。レーザーによる試料のダメージをなくすために、レーザー出力は 100mW で減光器を 2 に選択した。試料でのレーザー出力は約 0.5mW である。ミクロモードの場合、対物レンズには倍率 100 倍のレンズを使用した。分光器への入射スリット幅は 500 μm に設定した。その時の分光器の理論分解能は 13 cm^{-1} である。CCD 露光時間は 60 秒とし、積算回数は 4 回に設定した。ただし、後述の Fe(OH)_3 (am) の測定では CCD 露光時間は 120 秒とし、積算回数は 2 回に設定した。測定時の温度は室温で 24~26°C であった。試料の測定に先立ち、シリコンの散乱スペクトル(520 cm^{-1})を基準とした本測定装置の校正を行った。

150~1800 cm^{-1} の領域にわたって黄鉄鉱表面に形成した物質のラマンスペクトルをミクロモードで得た。ただし、1 回の測定でスペクトルを取得することができないため、この領域を 5 分割し、中心波数を 300 cm^{-1} 程移動させてラマン測定を行った。これらのスペクトルは鈴木他(準備中)による自作ソフトを用いて結合させた。黄鉄鉱表面に生成した物質を同定するために、比較となる標準物質のラマンスペクトルが必要となる。そこで、生成物として考えられる物質のラマンスペクトルをマクロモードで測定した。測定した物質は、硫酸鉄七水和物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 試薬, 関東化学)および赤鉄鉱(Fe_2O_3 : 岩手県和賀仙人鉱山, 日本)、針鉄鉱($\alpha\text{-FeO(OH)}$: Casablanca, Morocco)、菱鉄鉱(FeCO_3 : 吉林省大栗子, 中国)、磁鉄鉱(Fe_3O_4 : 岡山県三宝鉱山, 日本)、鱗鐵石($\gamma\text{-FeO(OH)}$: Marvern, Pennsylvania, USA)である。また、 Fe(OH)_3 (am) のラマンスペクトルをミクロモードで測定した。 Fe(OH)_3 (am) は、約 2% の FeCl_3 溶液 300ml に 1mol dm^{-3} の NaOH 溶液 81ml を加え pH を 10 にし、その後直ちに沈澱したものである。さらに、反応前の黄鉄鉱のラマン測定も行った。

第 4 の実験(実験 IV)は、黄鉄鉱一ベントナイト系における黄鉄鉱の酸化速度を得るための実験である。圧縮 Na 型ベントナイトに黄鉄鉱を混ぜたものを用いて、実験 II と同様の手法で実験を行った。この実験で用いた溶液も実験 II と同様の溶液である。実験中、マントルヒーターを用いて実験温度を 25°C に保持させた。重量パーセントで約 0.5 から 34% の黄鉄鉱をベントナイトに加えた。圧縮 Na 型ベントナイトの乾燥密度は 0.8 および 0.9、1.0、1.1、 $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ とした。

2. 3. 計算方法

実験 II および IV においては、時間ステップ i から $i+1$ へのベントナイト中の DO 濃度プロファイルの変化は、以下の計算を行うことにより求める。

(10)式の偏微分方程式を差分方程式で近似した。その近似式はつきの通りである。

$$\begin{aligned} & \frac{[c(i+1,m) - c(i,m)]}{\Delta t} \\ &= \frac{De}{\phi} \frac{1}{\Delta x} \left\{ \frac{[c(i,m+1) - c(i,m)]}{\Delta x} - \frac{[c(i,m) - c(i,m-1)]}{\Delta x} \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

ここで、 $c(n,m)$ は時間ステップ n 空間メッシュ m における DO の間隙水中の濃度である。
(13)式を $c(i+1,m)$ について整理すると、

$$c(i+1,m) = c(i,m) + \frac{De}{\phi} [c(i,m+1) - 2c(i,m) + c(i,m-1)] \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \quad (14)$$

となる。この(14)式により、一つ前の時間ステップ i での DO 濃度の関数として、時間ステップ $i+1$ の DO 濃度を表わすことが可能となった。したがって、各時間ステップで各空間メッシュについて(14)式の計算を行うことでつぎの時間ステップの DO 濃度を決めることができる。

実験 II および IV の場合、ベントナイトと溶液の間にセラミックフィルターを噛ましているため、セラミックフィルター中の DO の拡散現象も重要となる。そこで、計算を行う場合、セラミックフィルターの実効拡散係数および間隙率をも考慮した。初期条件をつぎに示す。

$$\text{溶液中の DO 濃度} = 2.40 \times 10^{-1} (\text{mol m}^{-3})$$

$$\text{セラミックフィルターの実効拡散係数} = 5.50 \times 10^{-10} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$$

$$\text{セラミックフィルター中に残存する DO 濃度} = 2.40 \times 10^{-1} (\text{mol m}^{-3})$$

$$\text{ベントナイトの実効拡散係数} = \text{任意の値} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$$

$$\text{ベントナイト中に残存する DO 濃度} = \text{任意の値} (\text{mol m}^{-3})$$

電極表面での DO 濃度を DO フラックスに換算し、(12)式に従い電流密度に変換し、電流密度の時間変化を求める。

黄鉄鉱一ベントナイト系では、DO が黄鉄鉱によって消費されることが期待されるため、(10)式の拡散微分方程式に化学反応を伴う項を付加する必要がある。

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = \frac{De}{\phi} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + R \quad (15)$$

ここで、R は黄鉄鉱の酸化反応である。R についての詳細は後述する。実際の計算では、(10)式から各時間ステップにおける黄鉄鉱によって消費される溶存酸素を引いた。

3. 結果

3. 1. ベントナイト中の溶存酸素の拡散

実験 I による結果を Figure 2 に示した。この図には、過電圧に対する DO フラックスによる電流値の変化を示した。図から明らかなように、それぞれの実験条件において限界拡散電流に対応する電流値の停滞が確認された。Table 1 にこれらの値をまとめた。また、ベントナイトの乾燥密度の増加に伴って、限界拡散電流値が減少する傾向があった。

電流が停滞する電位域より卑な電位領域で電流が増加する傾向が確認されたが、これは水の分解反応によると考えられる。

Figure 3 には実験 II の結果を示した。これらの図は、電極表面に拡散し到達した DO のフラックスによる電流密度の時間変化を示した。Figure 3a にはベントナイトのみを用いた実験結果を示し、Figure 3b-e にはベントナイトにガラスビーズを含有させたときの実験結果を示した。ベントナイトへのガラスビーズの混入に関係なく、また、混入させたガラスビーズのサイズにも関係なく、電流密度の時間変化に対して明瞭な差は認められなかった。どの実験も約 40000 秒(約 11 時間)後に電流密度は一定値に到達した。さらに、数値計算を実行した後、実測データにより近い解析データを点線で描き Figure 3 に示した。

Table 2 には、乾燥密度 $0.5 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の圧縮 Na 型ベントナイト中の溶存酸素の実効拡散係数および各々の平均値を示した。乾燥密度 0.5 および 0.8、0.9、1.0、1.1、 $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の圧縮 Na 型ベントナイト中の DO の De の平均値は、それぞれ $16.0 \pm 1.4 \times 10^{-11}$ および $9.6 \pm 0.8 \times 10^{-11}$ 、 $8.0 \pm 1.2 \times 10^{-11}$ 、 $7.4 \pm 0.8 \times 10^{-11}$ 、 $5.6 \pm 0.6 \times 10^{-11}$ 、 $4.4 \pm 0.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。

3. 2. 黄鉄鉱によって消費された酸素濃度変化

実験 III の結果を Table 3 に示した。初期 $\text{pH}=9.24$ の水溶液を用いたときの実験結果について説明する。DO の対数の時間的変化を Figure 4 に示す。DO の対数は反応時間とともに直線的に減少した。実験開始 $2.59 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の DO が黄鉄鉱との反応によって実験終了時には $0.41 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ となった。Table 3 から明らかなように、pH の時間変化はほとんどなく(約 9.2)、Eh の時間変化も顕著な変化がなかった(約 0.35V)。

つぎに、水溶液のイオン強度を変えた実験結果も Table 3 に示した。Figure 5 に DO の対数と時間の関係を示した。どの系においても、DO の対数は時間に対して直線関係を示した。また、イオン強度の増加とともに直線の傾きはより大きな負の値となった。

3. 3. 溶存酸素による黄鉄鉱の表面変化

Figure 6に標準物質のラマンスペクトルを示す。黄鉄鉱は 344 cm^{-1} (s)および 380 cm^{-1} (m)、 432 (w)cm^{-1} にラマンスペクトルを示した。()内のsおよびm、w、bはスペクトルの強度および形状を示し、それぞれ strong, medium, weak, broad を意味する。硫酸鉄七水和物は 195 cm^{-1} (wb)および 247 cm^{-1} (wb)、 382 cm^{-1} (wb)、 460 cm^{-1} (m)、 613 (b)cm^{-1} 、 981 cm^{-1} (s)、 1077 cm^{-1} (b)、 1110 cm^{-1} (s)、 1155 (b)cm^{-1} にラマンスペクトルを示した。赤鉄鉱は 227 cm^{-1} (m)および 247 cm^{-1} (w)、 297 cm^{-1} (s)、 414 cm^{-1} (m)、 499 cm^{-1} (w)、 622 cm^{-1} (wb)、 672 cm^{-1} (wb)、 1130 cm^{-1} (wb)、 1321 cm^{-1} (sb)、 1558 cm^{-1} (w)にラマンスペクトルを示した。針鉄鉱は 247 cm^{-1} (w)および 301 cm^{-1} (m)、 387 cm^{-1} (s)、 420 cm^{-1} (w)、 486 cm^{-1} (w)、 553 cm^{-1} (m)、 687 cm^{-1} (m)、 1006 cm^{-1} (wb)、 1123 cm^{-1} (b)、 1308 cm^{-1} (b)にラマンスペクトルを示した。菱鉄鉱は 186 cm^{-1} (w)および 284 cm^{-1} (m)、 740 cm^{-1} (b)、 1087 cm^{-1} (s)、 1334 cm^{-1} (b)にラマンスペクトルを示した。磁鉄鉱は 379 cm^{-1} (w)および 549 cm^{-1} (w)、 668 cm^{-1} (sb)、 1086 cm^{-1} (w)、 1127 cm^{-1} (w)、 1556 cm^{-1} (w)にラマンスペクトルを示した。鱗織石は 252 cm^{-1} (s)および 308 cm^{-1} (w)、 387 cm^{-1} (m)、 534 cm^{-1} (w)、 657 cm^{-1} (wb)、 1131 cm^{-1} (b)、 1301 cm^{-1} (mb)、 1562 cm^{-1} (w)にラマンスペクトルを示した。 Fe(OH)_3 (am)は 850 cm^{-1} (w)および 924 cm^{-1} (w)、 1125 (s)cm^{-1} にラマンスペクトルを示した。

酸化後の黄鉄鉱の表面のラマンスペクトルをFigure 7に示した。図中の下から2つめと3つめが酸化後の表面のスペクトルであり、下部のスペクトルは黄鉄鉱で、上から2つめのスペクトルは Fe(OH)_3 (am)で、最上部のスペクトルは赤鉄鉱のものである。25°Cの条件における酸化後の黄鉄鉱表面のラマン測定から 256 cm^{-1} (w)および 344 cm^{-1} (s)、 380 cm^{-1} (m)、 411 cm^{-1} (w)、 432 cm^{-1} (w)、 708 cm^{-1} (wb)、 846 cm^{-1} (w)、 918 cm^{-1} (w)、 1130 cm^{-1} (w)にスペクトルを示した。 344 cm^{-1} (s)および 380 cm^{-1} (m)、 432 cm^{-1} (w)は黄鉄鉱の存在を示し、 846 cm^{-1} (w)および 918 cm^{-1} (w)、 1130 cm^{-1} (w)は Fe(OH)_3 (am)の存在を示し、 256 cm^{-1} (w)および 411 cm^{-1} (w)、 708 cm^{-1} (wb)は赤鉄鉱の存在を示唆する。

60°Cの条件では 299 cm^{-1} (w)および 344 cm^{-1} (s)、 380 cm^{-1} (m)、 678 cm^{-1} (wb)、 847 cm^{-1} (w)、 1128 cm^{-1} (m)、 1322 cm^{-1} (mb)にスペクトルを示した。 344 cm^{-1} (s)および 380 cm^{-1} (m)は黄鉄鉱の存在を示し、 847 cm^{-1} (w)および 1128 cm^{-1} (w)は Fe(OH)_3 (am)の存在を示し、 299 cm^{-1} (w)および 678 cm^{-1} (w)、 1322 cm^{-1} (wb)は赤鉄鉱の存在を示す。

3. 4. 黄鉄鉱一ベントナイト系の溶存酸素の拡散

実験 III から、乾燥密度 $1.0 \times 10^3\text{ kg m}^{-3}$ の圧縮 Na型ベントナイトの実験結果について説明する。黄鉄鉱を含み、かつ、脱酸素処理したベントナイトにDOを拡散させそのフラックスによる電流密度の時間変化をFigure 8に示した。ベントナイトに対する黄鉄鉱の重量比が高くなると、測定される電流密度の値は低くなった。黄鉄鉱の重量比が約34%

では、観測される定常時の電流密度は約 20 nA cm^{-2} であった。一方、その比が約 0.5% では、ベントナイトのみの実験から得た電流密度の時間変化に類似した。

その他の同一乾燥密度の条件の実験結果も、上記と同様に黄鉄鉱の重量比の増加とともに電流密度は減少した。

4. 議論

4. 1. 間隙率と実効拡散係数の関係

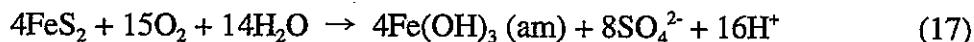
Figure 9 には、圧縮 Na 型ベントナイトの乾燥密度と DO の実効拡散係数の対数値との関係を示した。図中の●印はイオン強度の高い溶液(人工海水)中の DO の D_e のデータであり、○印はイオン強度の低い溶液(炭酸溶液)中の DO の D_e のデータである。図から明らかのように、人工海水を用い乾燥密度が $0.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の実験データを除くと DO の D_e の対数とベントナイトの乾燥密度は直線関係にある。両者の関係式はつぎのようく表わされる。

$$D_e = 1.53 \pm 0.13 \times 10^{-9} \exp(-2.15 \pm 0.24 \times 10^{-3} \rho) \quad (16)$$

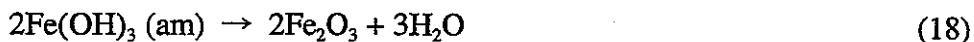
ここで、 ρ はベントナイトの乾燥密度(kg m^{-3})である。DO のフラックスがベントナイト中の間隙水を介してしか流れないと、間隙率が小さくなるほど、DO の D_e が小さくなる。人工海水を用い乾燥密度が $0.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の実験データは、高いイオン強度によりベントナイトの膨潤能力が低下したために低イオン強度のときの DO の D_e の値よりも大きな値を示したと考えられる。また、乾燥密度が増加すると溶液のイオン強度とベントナイトの膨潤能力は影響しなくなることが期待される。

4. 2. 蒸留水系における黄鉄鉱の酸化速度

レーザーラマン分光測定から溶存酸素と黄鉄鉱の反応によって生成物として Fe(OH)_3 (am) および赤鉄鉱ができることが示唆された。25°C および 60°C のデータから、最初の生成物は Fe(OH)_3 (am) で、つぎに赤鉄鉱が生成することが分かる。すなわち、DO と黄鉄鉱の酸化還元反応はつぎの(17)式に従う。



その後、形成した Fe(OH)_3 (am) は脱水反応により赤鉄鉱となる。



黄鉄鉱の酸化速度は、消費される酸素の減少量をモニターすることによってつぎのように得られる。

$$R = -\frac{4}{15} \frac{d[O_2]}{dt} \quad (19)$$

(18)式の係数(4/15)は酸化する黄鉄鉱のモル数と消費される酸素のモル数の関係を反映する。

Figure 4 から直線関係が得られ、黄鉄鉱による酸素の消費が 1 次反応であることが確認された。そこで、Manaka (1997)によって提案された黄鉄鉱の酸化速度則に従い、pH=9.24 に対する黄鉄鉱の速度定数(k')を求めた。

$$R = -\frac{d[\text{pyrite}]}{dt} = -k' \frac{SA}{V} [O_2] \quad (20)$$

$$k' = \frac{4}{15} \frac{V}{SA} (2.303 \times k'') \quad (21)$$

ここで、SA は黄鉄鉱の全表面積(m^2)、V は水溶液の体積(m^3)であり、 k'' は Figure 4 中の直線の傾き(s^{-1})である。 k' は $1.46 \pm 0.09 \times 10^{-9} m s^{-1}$ の値をもつ。

イオン強度が異なった水溶液中の黄鉄鉱の酸化速度定数も上述と同様な手法で計算し、その結果を Figure 10 に示した。反応溶液のイオン強度が 0.03 および 0.13、0.43、0.73、1.03 mol dm⁻³ の場合、黄鉄鉱の酸化速度定数 k' はそれぞれ $2.70 \pm 0.08 \times 10^{-9}$ および $2.99 \pm 0.53 \times 10^{-9}$ 、 $3.38 \pm 0.46 \times 10^{-9}$ 、 $4.49 \pm 0.20 \times 10^{-9}$ 、 $4.58 \pm 0.12 \times 10^{-9} m s^{-1}$ であった。図から明らかなように、反応溶液のイオン強度が 0.03 mol dm⁻³ から 0.73 mol dm⁻³ の範囲では黄鉄鉱の酸化速度はイオン強度に依存するが、イオン強度が 0.73 mol dm⁻³ を超えると反応溶液のイオン強度と黄鉄鉱の酸化速度に依存性がなくなった。

4. 3. ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化速度

前述の黄鉄鉱の酸化速度則がベントナイト中においても成り立つ場合、(15)式はつぎのようになる。

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = \frac{D_e}{\phi} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - k_{app} [O_2] \quad (22)$$

初期条件として、つぎのように設定した。

溶液中の DO 濃度 = $2.40 \times 10^{-1} (\text{mol m}^{-3})$

セラミックフィルターの実効拡散係数 = $5.50 \times 10^{-10} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$

セラミックフィルター中に残存する DO 濃度 = $2.40 \times 10^{-1} (\text{mol m}^{-3})$

ベントナイト中の DO の実効拡散係数 = それぞれの乾燥密度における値 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

ベントナイト中に残存する DO 濃度 = 任意の値 (mol m^{-3})

黄鉄鉱の見かけの速度定数 = 任意の値 (s^{-1})

これらの設定値をもとに数値計算を行った結果、最も実測データに近い結果を Figure 8 の点線に示した。これらのデータは黄鉄鉱を添加した乾燥密度 $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の圧縮 Na 型ベントナイトの実験結果である。また、その時の黄鉄鉱の見かけの酸化速度定数を Table 4 にまとめた。見かけの速度定数は、黄鉄鉱の酸化速度定数(k')とつぎの関係にある。

$$k_{\text{app}} = k' \frac{SA}{V} \quad (23)$$

Table 4 には、 k' の値も示した。これらの k' 値を黄鉄鉱の重量パーセントに対してプロットした(Figure 11)。黄鉄鉱の重量パーセントが約 4%以下のデータを除けば、黄鉄鉱の酸化速度定数はほぼ一定値であった。約 4%以下のデータにおいてばらつきがあるのは、黄鉄鉱の量が少ないため、ベントナイト中に黄鉄鉱が均一に混ざらなかつたことによると考えられる。

その他の同一乾燥密度の条件の実験結果についても同様の手順で見かけの速度定数(k_{app})および黄鉄鉱の酸化速度定数(k')を求め、これらの値も Table 4 に示した。さらに、Table 4 にはそれぞれの圧縮 Na 型ベントナイトの乾燥密度における黄鉄鉱の酸化速度定数の平均値を示す。乾燥密度 0.8 および 0.9、1.0、1.1、 $1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の圧縮 Na 型ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化速度定数の平均値は、それぞれ $1.38 \pm 0.32 \times 10^{-8}$ および $1.10 \pm 0.24 \times 10^{-8}$ 、 $1.16 \pm 0.35 \times 10^{-8}$ 、 $9.36 \pm 2.23 \times 10^{-9}$ 、 $7.48 \pm 1.92 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ であった。圧縮ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化速度定数(k')は圧縮ベントナイトの乾燥密度(ρ)とつぎのような関係があることが示された。

$$k' = 3.94 \pm 1.06 \times 10^{-8} \exp(-1.33 \pm 0.28 \times 10^{-3} \rho) \quad (24)$$

Figure 12 には、pH=9.24 溶液中の黄鉄鉱の酸化速度定数は圧縮 Na 型ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化速度定数と比較させるためにのせた。この図から明らかなように、ベン

トナイト中の黄鉄鉱の酸化速度定数(平均値)は、溶液中のそれに比べ大きく、約 5.1~9.5 倍であった。このことについての原因は、現在のところ不明である。ただし、それに対するいくつかの原因が考えられる。(1)ベントナイト中の間隙水と炭酸/重炭酸バッファー溶液とのイオン強度の差による影響、(2)ベントナイトから溶脱したイオンによる影響(不純物効果)、(3)ベントナイト中の間隙水と実験 III 溶液との pH 値の違いによる影響、(4)黄鉄鉱の酸化反応におけるベントナイトの触媒作用などが挙げられる。これについては、今後の課題とする。

5.まとめ

電気化学的手法を用いることで、圧縮 Na 型ベントナイト中の溶存酸素の実効拡散係数を測定できた。イオン強度の高い溶液に乾燥密度 $0.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の圧縮 Na 型ベントナイトを浸した場合、ベントナイトの膨潤能力が阻害されるため得られた DO の De はイオン強度の低い溶液の場合よりも大きな値が求められた。しかし、乾燥密度が大きくなるとイオン強度の差異による影響は見られなくなった。そこで、ベントナイトの膨潤能力が十分にある場合ベントナイトの乾燥密度と溶存酸素の実効拡散係数はつきのような関係にあることが分かった。

$$De = 1.53 \pm 0.13 \times 10^{-9} \exp(-2.15 \pm 0.24 \times 10^{-3} \rho)$$

圧縮 Na 型ベントナイト中の黄鉄鉱は、拡散してくる溶存酸素を消費することが明らかとなった。さらに、乾燥密度 $0.5 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の圧縮 Na 型ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化速度定数は、炭酸溶液中のそれと比較すると約 5.1~9.5 倍であり、圧縮 Na 型ベントナイトの乾燥密度とつきのような関係式で表現される。

$$k' = 3.94 \pm 1.06 \times 10^{-8} \exp(-1.33 \pm 0.28 \times 10^{-3} \rho)$$

ラマン分光測定から、炭酸溶液中において溶存酸素と反応した黄鉄鉱表面には酸化物として $\text{Fe(OH)}_3(\text{am})$ および赤鉄鉱が形成していた。

6. 謝辞

本報告書は著者の Nuclear Technology (American Nuclear Society)への投稿論文に最新の実験データおよび解釈を付け加えたものである。本研究を進めるにあたり多く方々のご協力をいただき、感謝しています。JNC の本田明研究員および佐藤治夫研究員、柴田雅博研究員、検査開発(株)川崎学氏には、溶存酸素の拡散についての実験方法および結果について議論しコメントをいただきました。検査開発(株)佐竹憲治氏には、黄鉄鉱によ

る溶存酸素消費速度を測定するのを手伝っていただきました。ラマン分光器の測定にあたって、検査開発(株)森田光男氏には測定方法の改良のアドバイスをいただき、検査開発(株)陶山忠弘氏には貴重なデータをいただき、JNC の鈴木覚博士研究員には取得したスペクトルの結合ソフトの開発および分光測定に対するアドバイスをしていただきました。JNC の油井三和グループリーダーには粗稿の査読をしていただきました。JNC の亀井玄人研究員には研究協力者として終始変わらぬ温かいご支援をいただきました。

7. 引用文献

- (1) 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 PNC TN1410 92-081.
- (6) 笹本広、油井三和、浜克宏(1999) 釜石鉱山における坑道周辺岩盤中の地下水の酸化還元状態に関する調査・研究 JNC TN8400 99-013.
- (7) 川崎学、本田明(1994) ベントナイト中における溶存酸素の実効拡散係数の測定
日本原子力学会 1994 年秋の大会予稿集 K9
- (4) Wersin P., Spahiu K. and Bruno J. (1994) Time evolution of dissolved oxygen and redox conditions in a HLW repository. SKB TR 94-02.
- (5) Olphen Van H. and Fripiat J.J. (1979) Data handbook for clay minerals and other non-metallic compounds. Pergamon Press, New York.
- (6) 伊藤雅和、岡本真由美、鈴木啓三、柴田雅博 (1994) ベントナイトの鉱物組成分析 日本原子力学会誌、36, pp. 1055-1058.
- (7) Spahiu K. and Bruno J. (1992) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solutions. In L. Werme, P. Sellin, and N.Kjelbert. Copper canisters for nuclear high-level waste disposal. Corrosion aspects. SKB TR 92-26. Appendix, pp. 22-25.
- (8) Nicholson R.V., Gilham R.W., Reardon E.J. (1988) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 1077-1085.

- (9) Nicholson R.V., Gilham R.W., Reardon E.J. (1990) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 395-402
- (10) Skagius K. and Neretnieks I. (1982) Diffusion in crystalline rocks, In: W. Lutze (Editor), Proc. 5th Symp. On the Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Plenum Press, pp. 509-518.
- (11) 笹木圭子, 恒川昌美, 金野英隆 (1994) 酸性溶液における黄鉄鉱の酸化溶解の不定比性 *Bunseki Kagaku*, 43, 911-917.
- (12) 鈴木覚、間中光雄、森田光男 ラマン分光法による含水ベントナイト間隙水の測定
JNC 技術報告書 (準備中)
- (13) Manaka M. (1997) Mechanisms and kinetics of oxidative dissolution of pyrite in aqueous solutions. Ph.D. Thesis, Tohoku University, Japan.

Table 1 Effective diffusion coefficients of DO in compacted sodium bentonite (ex.I)

Dry density ($\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$)	Limiting Diffusion Current (nA)	Effective Diffusion Coeficient of Dissolved Oxygen ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
0.50	4118	5.37×10^{-10}
0.51	4080	5.33×10^{-10}
1.03	396	4.73×10^{-11}
1.26	262	3.65×10^{-11}
1.52	86	1.13×10^{-11}
1.78	42	5.99×10^{-12}
1.83	24	3.16×10^{-12}

Table 2 Effective diffusion coefficients of DO in compacted sodium bentonite (ex.II)

Dry density ($\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$)	Current density at steady state (nA cm^{-2})	Effective Diffusion Coefficient of Dissolved Oxygen ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
0.5	363	14.1×10^{-11}
0.5	413	16.0×10^{-11}
0.5	420	16.3×10^{-11}
0.5	451	17.5×10^{-11}
	Average	$16.0 \pm 1.4 \times 10^{-11}$
0.8	257	10.0×10^{-11}
0.8	264	10.2×10^{-11}
0.8	217	8.5×10^{-11}
0.8	244	9.6×10^{-11}
	Average	$9.6 \pm 0.8 \times 10^{-11}$
0.9	175	6.8×10^{-11}
0.9	181	7.1×10^{-11}
0.9	238	9.1×10^{-11}
0.9	232	9.0×10^{-11}
	Average	$8.0 \pm 1.2 \times 10^{-11}$
1.0	159	6.6×10^{-11}
1.0	205	8.3×10^{-11}
1.0	161	6.9×10^{-11}
1.0	200	7.8×10^{-11}
	Average	$7.4 \pm 0.8 \times 10^{-11}$
1.1	137	5.4×10^{-11}
1.1	150	6.0×10^{-11}
1.1	118	4.7×10^{-11}
1.1	155	6.1×10^{-11}
	Average	$5.6 \pm 0.6 \times 10^{-11}$
1.2	116	4.6×10^{-11}
1.2	124	5.0×10^{-11}
1.2	111	4.4×10^{-11}
1.2	90	3.6×10^{-11}
	Average	$4.4 \pm 0.6 \times 10^{-11}$

Table 3 Experimental results during oxidation of pyrite

Duration ($\times 10^6$ s)	Pyrite (g)	Solution ($\times 10^{-3}$ m 3)	SA/V ^a ($\times 10^3$ m $^{-1}$)	DO $\times 10^1$ mol m $^{-3}$	pH	Eh (V)
Temperature = 25°C						
0				2.59	9.24	0.196
0.07	0.5968	122.11	0.1470	2.61	9.19	0.422
0.16	0.5977	122.08	0.1470	2.18	9.18	0.376
0.5	0.5951	121.39	0.1470	1.74	9.18	0.397
0.83	0.5938	122.70	0.1450	1.31	9.19	0.387
1.18	0.5999	123.40	0.1460	0.95	9.18	0.369
1.43	0.5961	123.45	0.1450	0.86	9.16	0.346
1.69	0.6030	121.93	0.1480	0.50	9.13	0.333
1.95	0.5943	122.25	0.1460	0.68	9.11	0.325
2.29	0.5981	123.91	0.1450	0.35	9.16	0.343
2.55	0.5956	122.37	0.1460	0.41	9.15	0.327
Temperature = 60°C						
0				2.59	9.24	0.196
2.65	0.0304	122.26	0.0070	0.69	9.13	0.333
Temperature = 25°C						
NaCl = 0.00 mol dm $^{-3}$						
0				2.90	8.74	0.492
0.81	0.5996	122.96	0.1463	2.57	9.11	0.426
2.87	0.6052	121.07	0.1500	2.01	8.92	0.412
NaCl = 0.10 mol dm $^{-3}$						
0				2.88	8.70	0.470
0.74	0.5955	120.90	0.1478	2.35	8.79	0.435
2.75	0.5977	121.83	0.1472	2.00	8.68	0.428
NaCl = 0.40 mol dm $^{-3}$						
0				2.57	8.52	0.494
0.74	0.6016	122.99	0.1467	2.10	8.64	0.448
2.75	0.5934	123.59	0.1440	1.70	8.60	0.437
NaCl = 0.70 mol dm $^{-3}$						
0				2.29	8.40	0.500
0.74	0.6035	126.65	0.1430	1.89	8.50	0.465
2.75	0.6003	124.57	0.1446	1.30	8.44	0.450
NaCl = 1.00 mol dm $^{-3}$						
0				2.02	8.32	0.504
0.75	0.5956	126.90	0.1408	1.69	8.39	0.464
2.76	0.5953	126.63	0.1410	1.14	8.39	0.448

^aSA/V : Ratio of surface area of pyrite to solution volume. Specific surface area of the pyrite=0.03 m 2 g $^{-1}$.

Table 4 Rate constants of pyrite during oxidation by dissolved oxygen in bentonite

Dry Density ($\times 10^3$ kg m $^{-3}$)		Pyrite		Bentonite mass (g)	Water volume ($\times 10^{-7}$ m 3)	SA/V ($\times 10^3$ m $^{-1}$)	k_{app} (s $^{-1}$)	k' (m s $^{-1}$)
	wt%	mass (g)	SA (m 2)					
0.8	5	0.0397	0.0012	0.7487	6.6	1.81	1.90E-05 ^a	1.05E-08
0.8	5	0.0391	0.0012	0.7437	6.6	1.77	3.30E-05	1.86E-08
0.8	5	0.0399	0.0012	0.7458	6.6	1.81	3.50E-05	1.93E-08
0.8	10	0.0823	0.0025	0.7366	6.6	3.77	5.00E-05	1.33E-08
0.8	10	0.0840	0.0025	0.7427	6.5	3.86	7.40E-05	1.92E-08
0.8	10	0.0820	0.0025	0.7370	6.6	3.75	4.60E-05	1.23E-08
0.8	15	0.1273	0.0038	0.7270	6.5	5.87	9.10E-05	1.55E-08
0.8	15	0.1279	0.0038	0.7271	6.5	5.90	6.60E-05	1.12E-08
0.8	15	0.1269	0.0038	0.7280	6.5	5.86	8.00E-05	1.37E-08
0.8	20	0.1785	0.0054	0.7196	6.4	8.33	8.10E-05	9.72E-09
0.8	20	0.1793	0.0054	0.7169	6.4	8.36	8.40E-05	1.01E-08
0.8	20	0.1797	0.0054	0.7206	6.4	8.39	1.14E-04	1.36E-08
								Average $1.38 \pm 0.32E-08$
0.9	5	0.0440	0.0013	0.8416	6.2	2.11	1.40E-05	6.62E-09
0.9	5	0.0451	0.0014	0.8408	6.2	2.17	2.10E-05	9.69E-09
0.9	5	0.0441	0.0013	0.8389	6.3	2.12	2.30E-05	1.09E-08
0.9	10	0.0939	0.0028	0.8291	6.2	4.55	7.70E-05	1.69E-08
0.9	10	0.0922	0.0028	0.8315	6.2	4.47	5.00E-05	1.12E-08
0.9	10	0.0925	0.0028	0.8313	6.2	4.49	4.10E-05	9.14E-09
0.9	15	0.1476	0.0044	0.8192	6.1	7.23	8.10E-05	1.12E-08
0.9	15	0.1441	0.0043	0.8193	6.1	7.06	9.20E-05	1.30E-08
0.9	15	0.1462	0.0044	0.8199	6.1	7.17	7.20E-05	1.00E-08
0.9	20	0.2014	0.0060	0.8102	6.0	9.99	6.10E-05	6.10E-09
0.9	20	0.2025	0.0061	0.8086	6.1	10.04	1.23E-04	1.22E-08
0.9	20	0.2016	0.0060	0.8082	6.1	9.99	1.57E-04	1.57E-08
								Average $1.10 \pm 0.24E-08$
1.0	0.5	0.0052	0.0002	0.9417	6.1	0.26	3.00E-06	1.17E-08
1.0	2.5	0.0237	0.0007	0.9370	6.1	1.17	3.00E-06	2.56E-09
1.0	2.5	0.0241	0.0007	0.9362	6.1	1.19	3.50E-06	2.94E-09
1.0	2.5	0.0243	0.0007	0.9355	6.1	1.20	6.00E-05	5.00E-08
1.0	5	0.0464	0.0014	0.9296	6.0	2.30	2.70E-05	1.17E-08
1.0	5	0.0478	0.0014	0.9337	6.0	2.38	1.20E-04	5.05E-08
1.0	5	0.0478	0.0014	0.9334	6.0	2.38	8.50E-05	3.58E-08
1.0	13	0.1415	0.0042	0.9140	5.9	7.18	5.10E-05	7.10E-09
1.0	13	0.1417	0.0043	0.9135	5.9	7.19	7.50E-05	1.04E-08
1.0	14	0.1429	0.0043	0.9136	5.9	7.25	1.30E-04	1.79E-08
1.0	21	0.2354	0.0071	0.8959	5.8	12.20	1.60E-04	1.31E-08
1.0	21	0.2352	0.0071	0.8946	5.8	12.18	1.80E-04	1.48E-08

Table 4 (continued)

Dry Density ($\times 10^3$ kg m $^{-3}$)	Pyrite			Bentonite mass (g)	Water volume ($\times 10^{-7}$ m 3)	SA/V ($\times 10^3$ m $^{-1}$)	k_{app} (s $^{-1}$)	k' (m s $^{-1}$)
1.0	21	0.2354	0.0071	0.8951	5.8	12.19	1.25E-04	1.03E-08
1.0	27	0.3293	0.0099	0.8750	5.7	17.41	1.70E-04	9.77E-09
1.0	35	0.4688	0.0141	0.8647	5.4	25.89	1.90E-04	7.34E-09
1.0	36	0.4751	0.0143	0.8522	5.5	26.09	3.50E-04	1.34E-08
Average								<u>1.16±0.35E-08</u>
1.1	5	0.0542	0.0016	1.0246	5.5	2.93	1.80E-05	6.14E-09
1.1	5	0.0544	0.0016	1.0257	5.5	2.94	4.70E-05	1.60E-08
1.1	5	0.0541	0.0016	1.0261	5.5	2.93	2.10E-05	7.17E-09
1.1	10	0.1148	0.0034	1.0117	5.5	6.29	5.30E-05	8.42E-09
1.1	10	0.1144	0.0034	1.0133	5.5	6.28	5.70E-05	9.08E-09
1.1	10	0.1132	0.0034	1.0123	5.5	6.20	5.10E-05	8.22E-09
1.1	15	0.1781	0.0053	0.9980	5.4	9.90	9.50E-05	9.60E-09
1.1	15	0.1762	0.0053	1.0033	5.4	9.82	1.30E-04	1.32E-08
1.1	15	0.1751	0.0053	1.0026	5.4	9.75	9.10E-05	9.33E-09
1.1	20	0.2453	0.0074	0.9867	5.3	13.87	9.70E-05	6.99E-09
1.1	20	0.2468	0.0074	0.9869	5.3	13.97	1.86E-04	1.33E-08
1.1	20	0.2452	0.0074	0.9869	5.3	13.87	1.14E-04	8.22E-09
Average								<u>9.36±2.23E-09</u>
1.2	5	0.0594	0.0018	1.1200	5.2	3.44	1.10E-05	3.20E-09
1.2	5	0.0581	0.0017	1.1184	5.2	3.36	1.90E-05	5.66E-09
1.2	5	0.0590	0.0018	1.1221	5.2	3.42	2.70E-05	7.90E-09
1.2	10	0.1229	0.0037	1.1080	5.1	7.23	5.40E-05	7.47E-09
1.2	10	0.1240	0.0037	1.1063	5.1	7.29	1.01E-04	1.39E-08
1.2	10	0.1227	0.0037	1.1071	5.1	7.21	8.00E-05	1.11E-08
1.2	15	0.1940	0.0058	1.0935	5.0	11.61	7.30E-05	6.29E-09
1.2	15	0.1951	0.0059	1.0924	5.0	11.67	9.70E-05	8.31E-09
1.2	15	0.1935	0.0058	1.0920	5.0	11.57	6.50E-05	5.62E-09
Average								<u>7.48±1.92E-09</u>

*Read as 1.90×10^{-5}

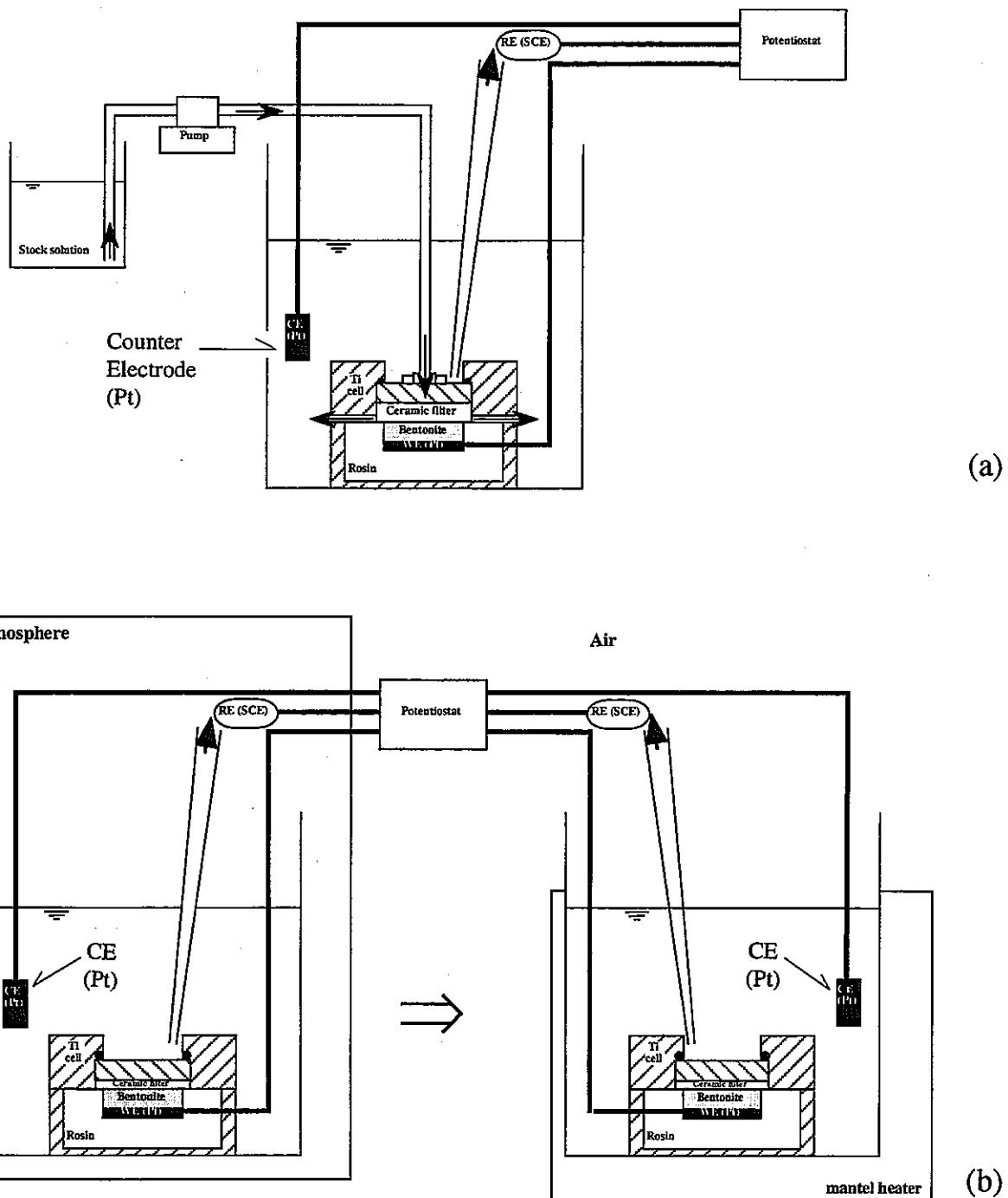


Figure 1 Schematic views of the diffusion cell used for measuring the effective diffusion coefficients (D_e) of dissolved oxygen (DO) in compacted sodium bentonite.
 (a) Diffusion cell designed to measure a diffusion current at steady state.
 (b) Diffusion cell designed to measure a current density with time at non-steady state.

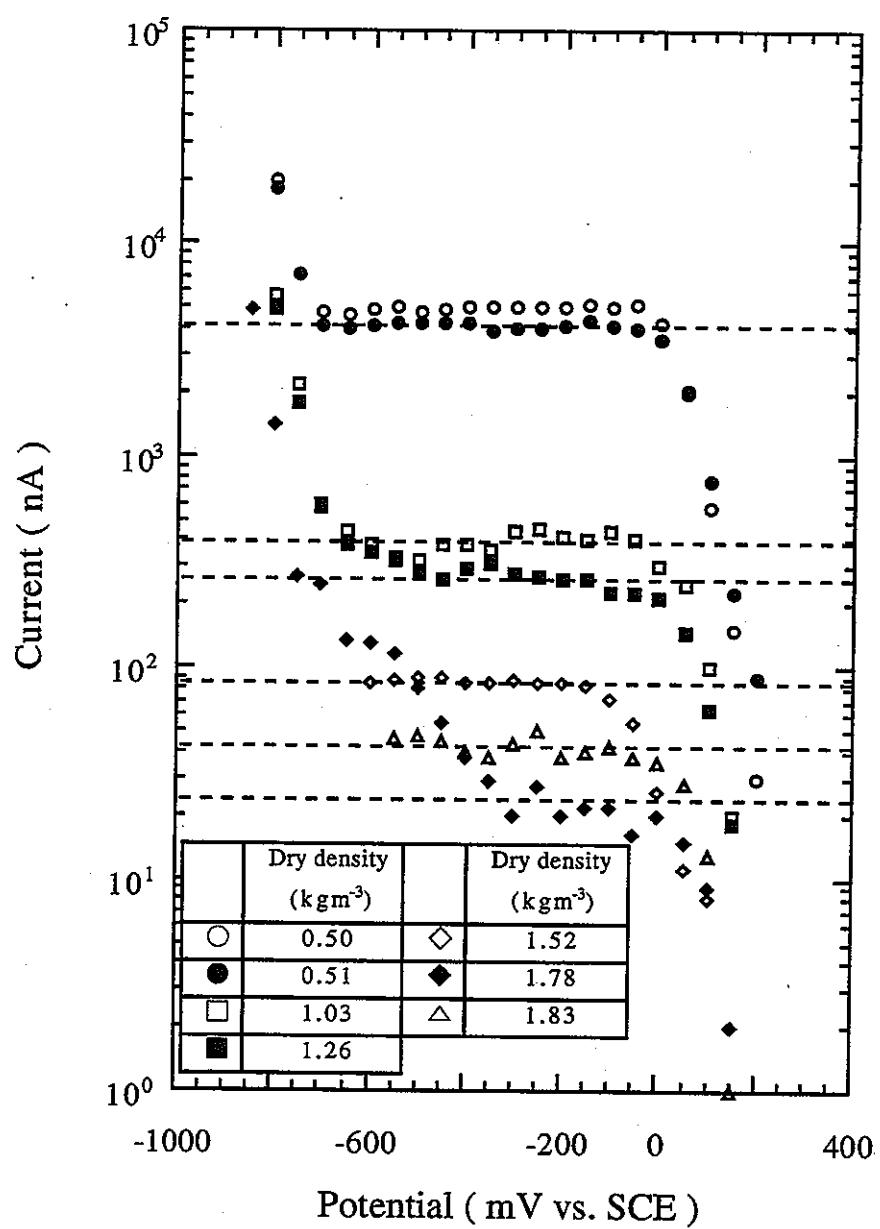


Figure 2 Changes of current (nA) for overpotential (mV vs. SCE) in compacted sodium bentonite.

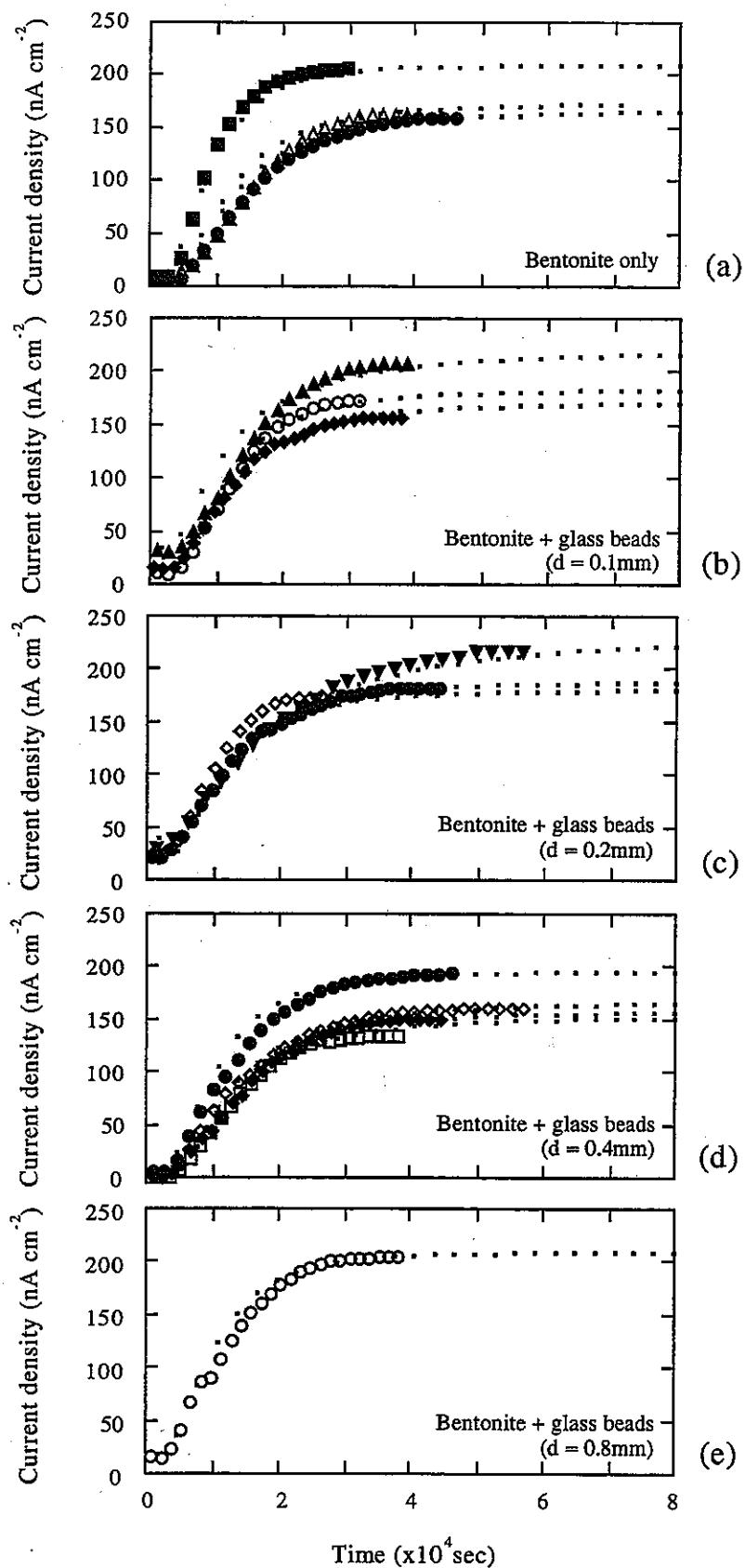


Figure 3 Changes of current density (nA) with time in compacted sodium bentonite and in that added to glass beads for a dry density of $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

(a) Sodium bentonite only. (b) Sodium bentonite added glass beads.

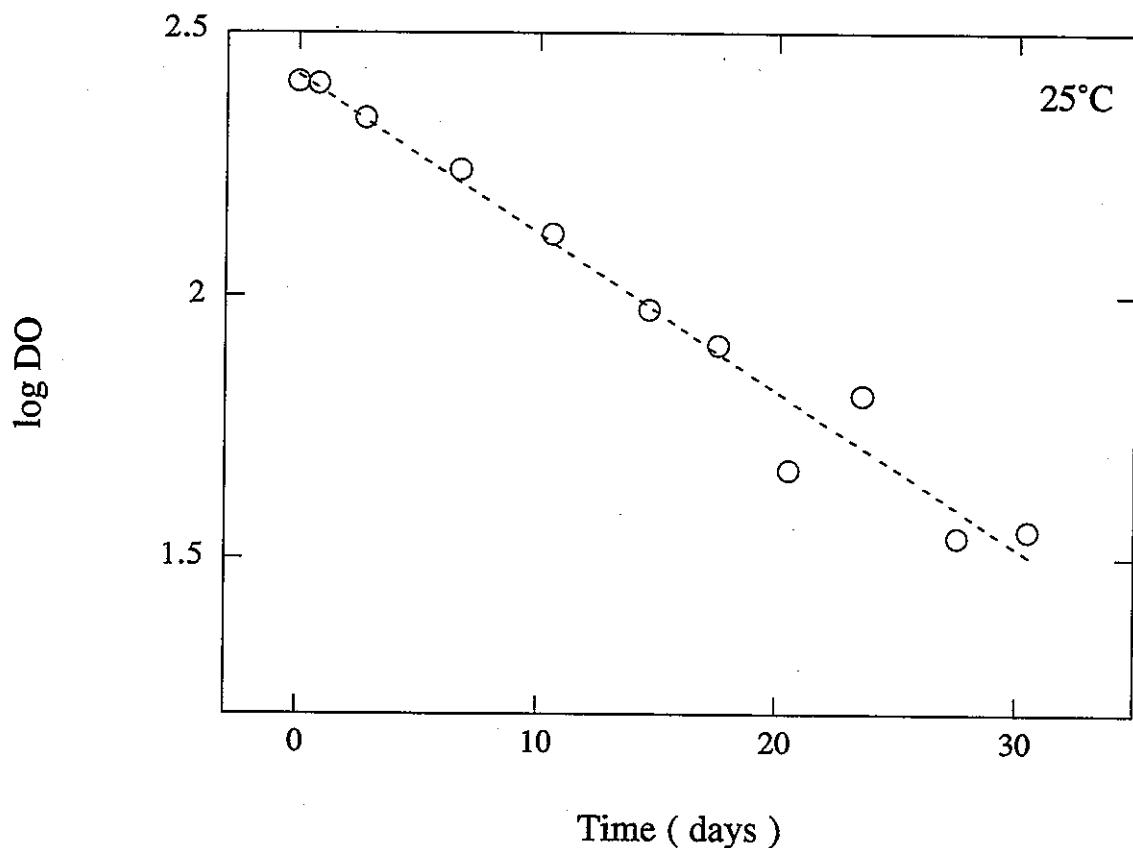


Figure 4 Plot of log DO vs. time during oxidation of pyrite in a low ionic solution.

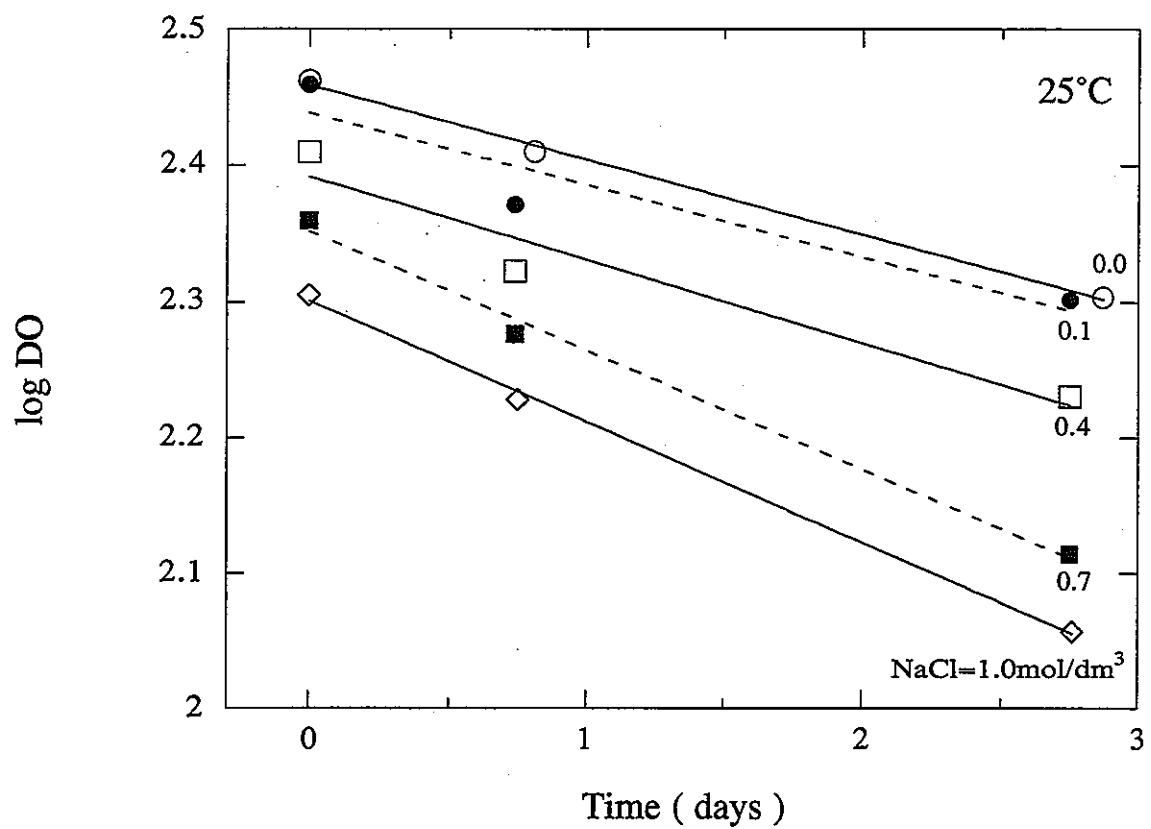


Figure 5 Plot of log DO vs. time during oxidation of pyrite in various ionic solutions.

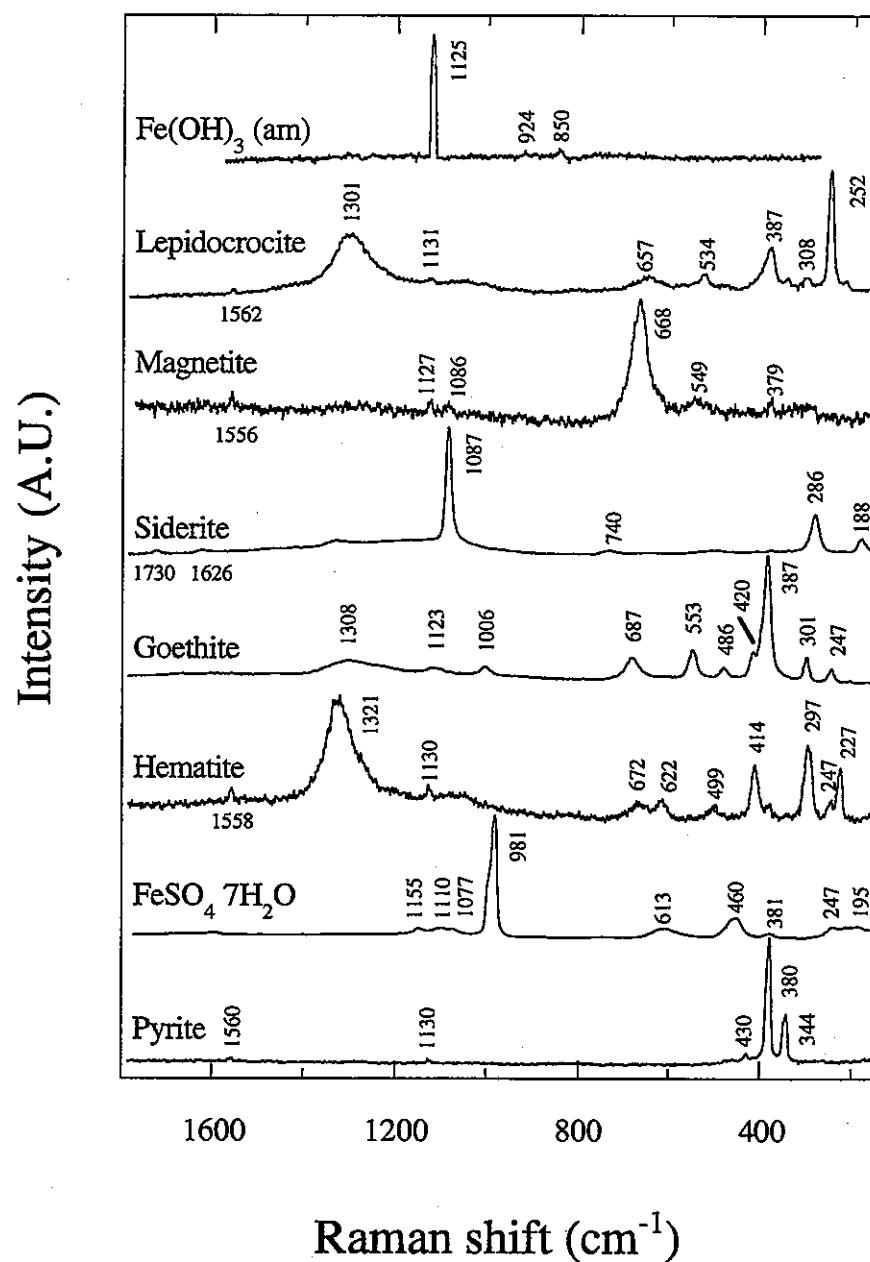


Figure 6 Raman spectra of reagent and natural samples.

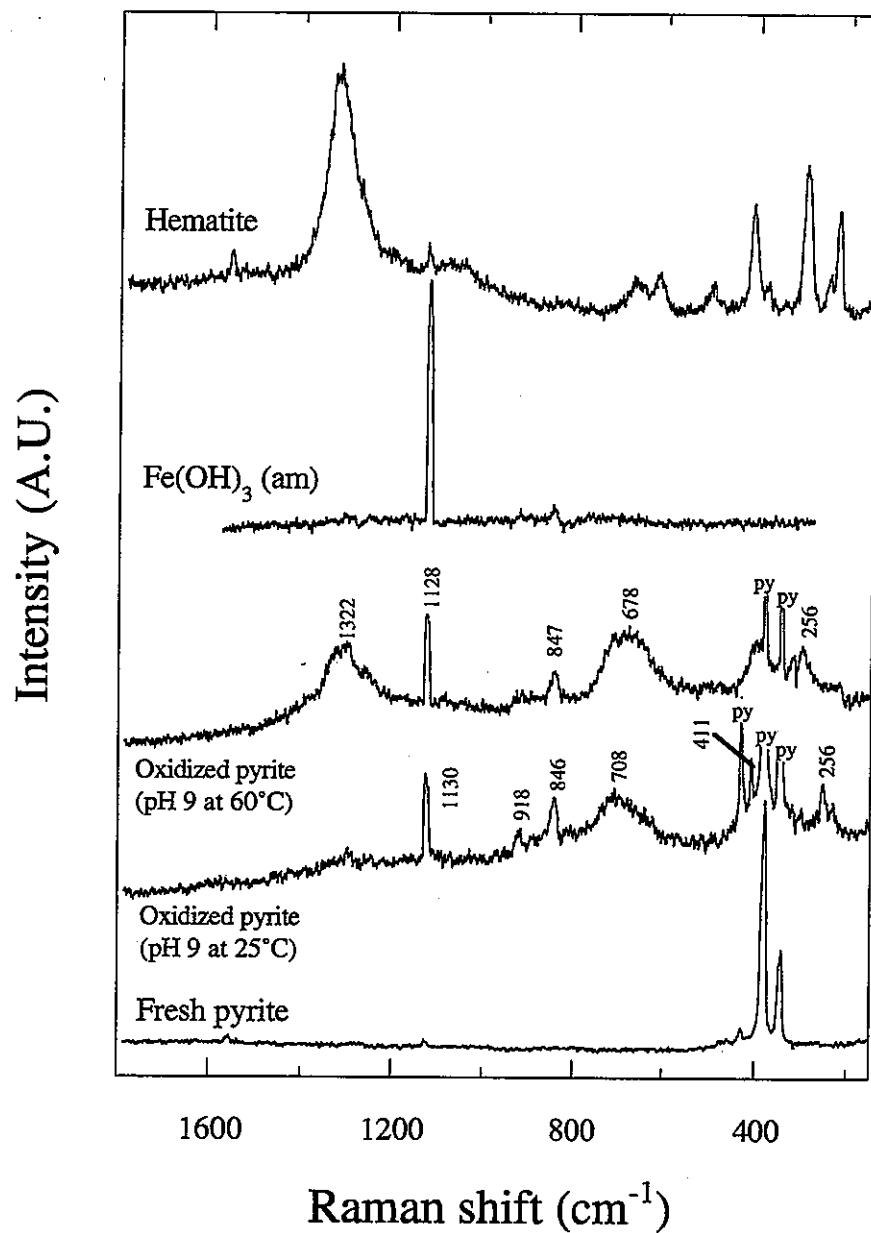


Figure 7 Raman spectra of oxidized pyrites.

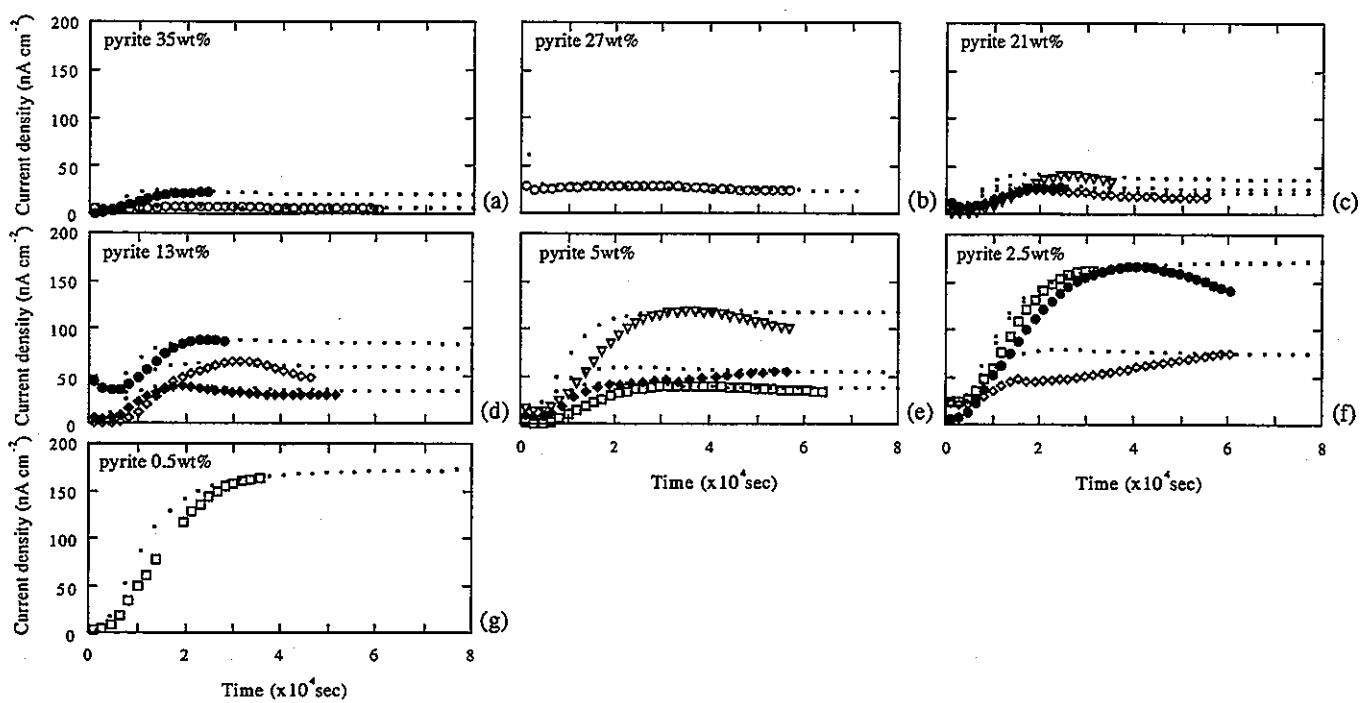


Figure 8 Changes of current density (nA) with time in compacted sodium bentonite added to pyrite for a dry density of $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

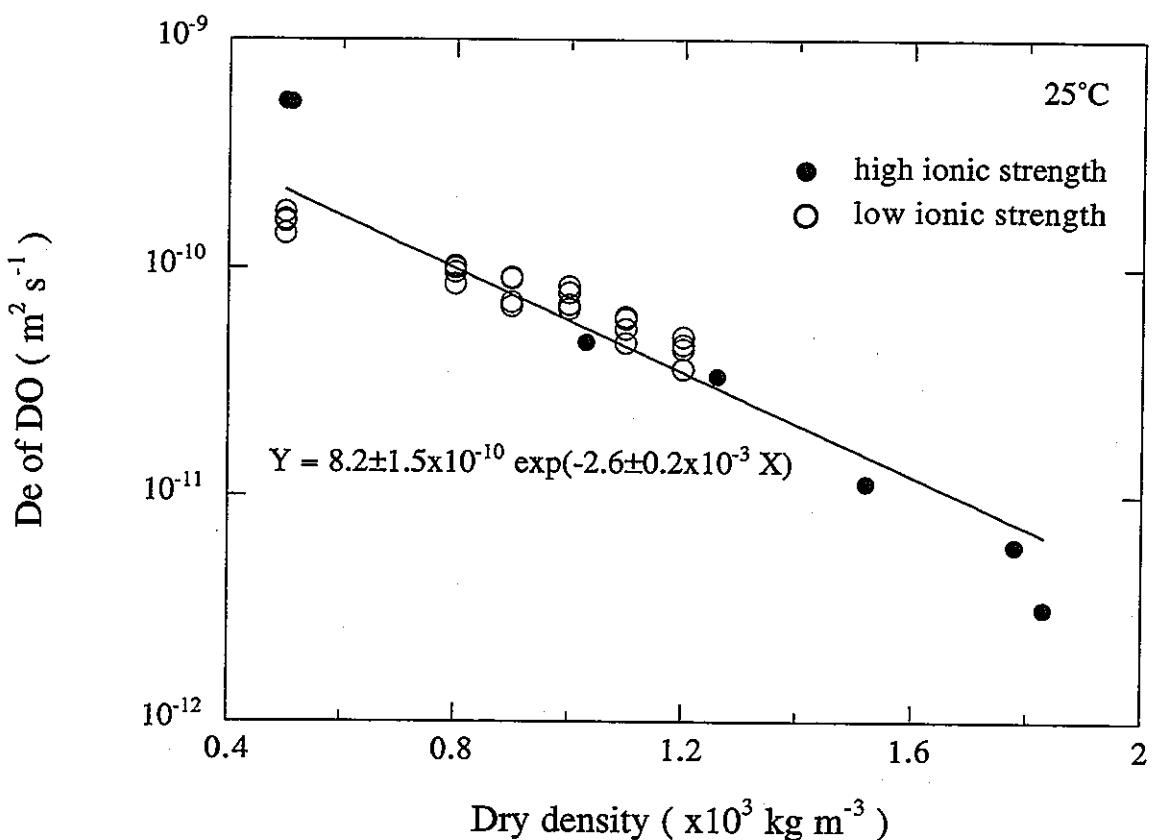


Figure 9 Effective diffusion coefficients (De) of dissolved oxygen (DO) as a function of dry bulk density.

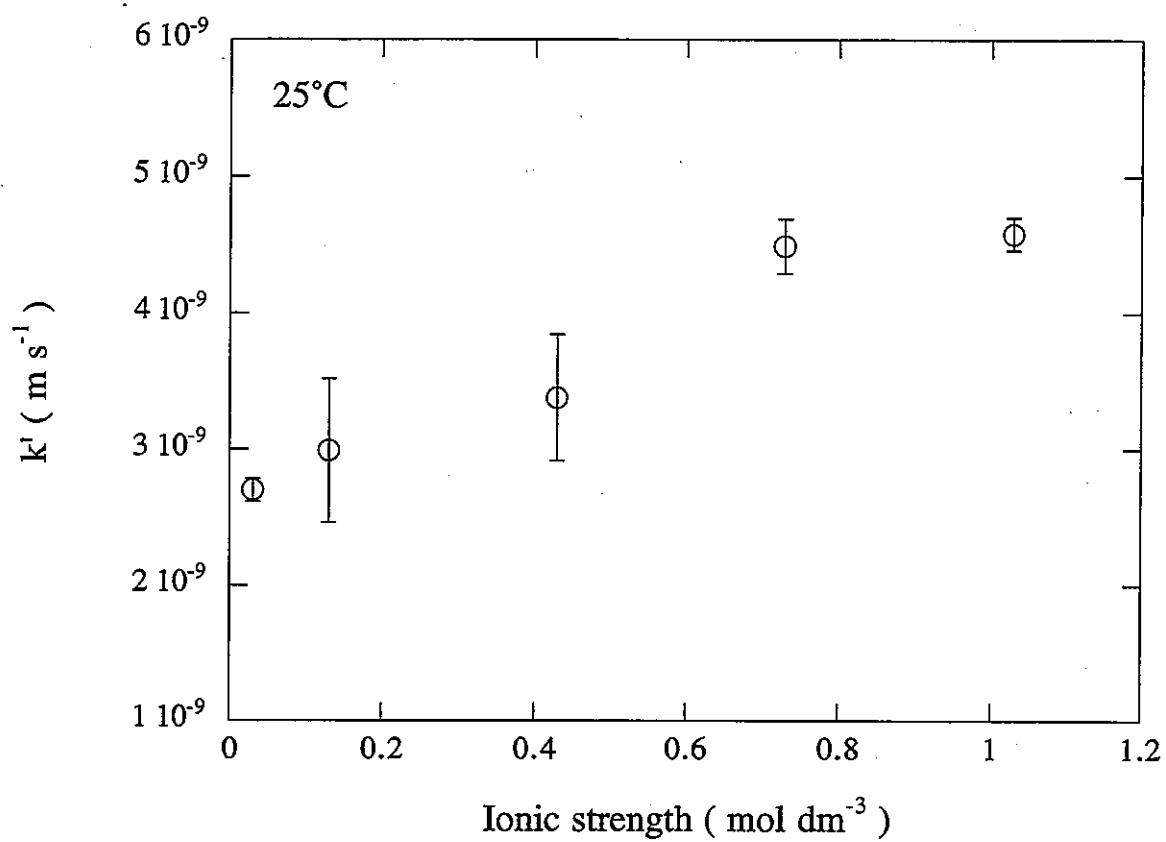


Figure 10 Rate constants of pyrite oxidation as a function of ionic strengths of solutions.

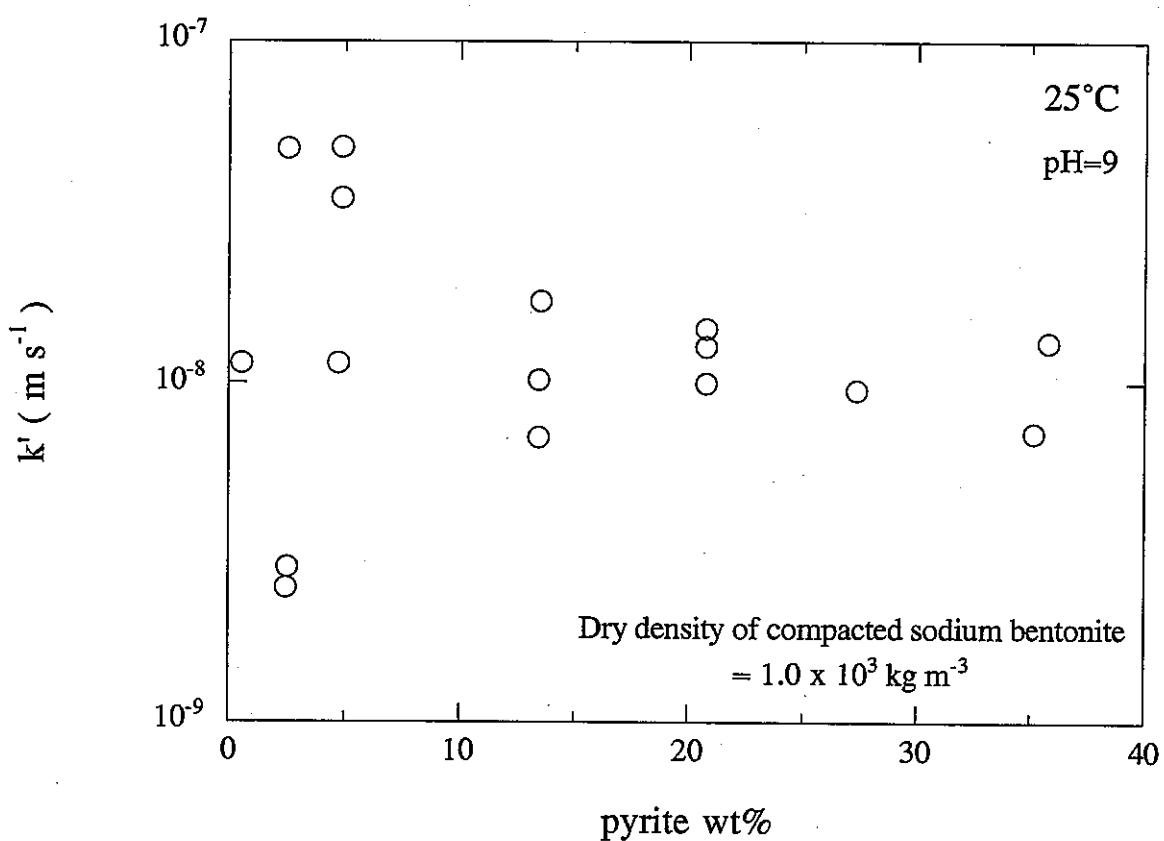


Figure 11 Rate constants of pyrite oxidation as a function of pyrite weight percent in compacted sodium bentonite for a dry density of $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

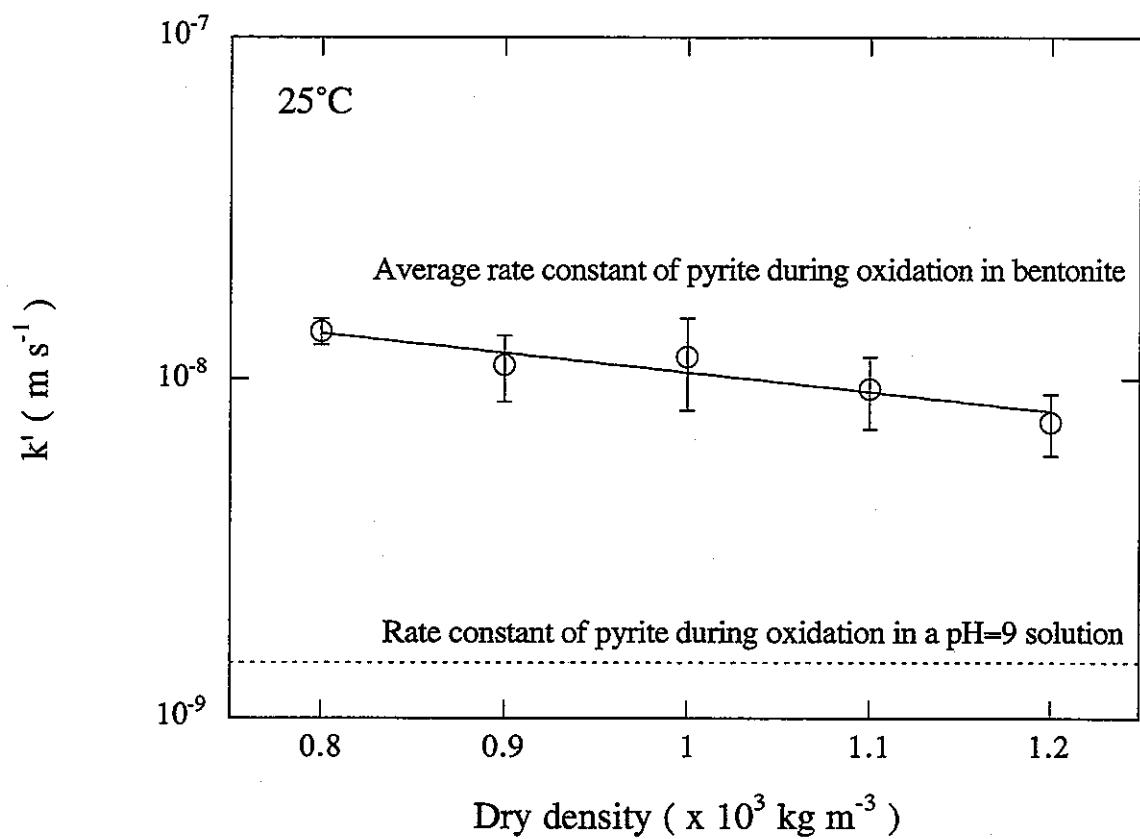


Figure 12 Rate constants of pyrite oxidation as a function of dry bulk density.