

# 地層中における 還元性物質の速度論的研究 (III)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J1601.98-001	1998.3.31

この資料は技術管理室保存資料です  
閲覧には技術資料閲覧票が必要です  
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1998年3月

東北大学大学院理学研究科  
大本 洋・林 謙一郎

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

319-11

茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

1998年3月

## 地層中における還元性物質の速度論的研究 (III)

大本 洋・林 謙一郎

### 要旨

高レベル放射性廃棄物地層処分計画において最も重要なことは、処分場の長期的安全性を証明することである。廃棄物容器や廃棄物の溶解、また、放射性元素による地下水の汚染は、処分場が還元的環境に保たれることにより抑制される。したがって、過去3ヶ年間、動燃の委託研究として行ってきたわれわれの研究の主目的は、地下処分場が、天然災害等のワーストシナリオにおいても長期的に還元環境を維持されるかどうかを定量的に検討することであった。この目的達成のために、次の3つのグループの研究を行った。(1) 種々の室内実験により、通常岩石中に存在する重要な還元剤(黄鉄鉱；有機酸；ピチュメンおよびケロジェンなどの有機炭素；オリビンなどの鉄珪酸塩鉱物)と溶存酸素の反応メカニズムと反応速度を明らかにする。

(2) 天然地下水の化学組成の解析により、天然地下環境における酸化還元反応のメカニズムおよび反応速度を明らかにする。

(3) 天然のアナログである24億年前に生成したウラン鉱床の地球化学的研究により、なぜこれらの鉱床においてU、Thなどアクチノイド元素が20億年以上保存されてきたのかを明らかにする。

上記3つのグループの研究は、同一の結論に達した。それは、深部地下水を還元的に保持する役割は、主として黄鉄鉱によってなされる、である。

室内実験によって得られた黄鉄鉱の酸化反応速度定数を用い、種々の天然災害による地質・水文学的環境の変化にともない、処分場にマグマが直接進入するという事態が起こらない限り、地表面の高さが海拔300 m以上の場所で、地下500 m以深に設置される処分場は、100万年以上にわたり安定であることが予測される。

本報告書は、大本洋・林謙一郎が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号・・・・・・090D0198

事業団担当部課室：東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室 石川博久

東北大学大学院理学研究科

March, 1998

**Kinetics of Redox Reactions in Geologic Formations (III)**

Hiroshi Ohmoto and Ken-ichiro Hayashi

**Abstract**

An major task in underground nuclear waste disposal programs is to demonstrate the long term stability of repository sites. Corrosion of canister and vitrified wastes and migration of many radioactive elements will be minimized if repository sites remain anoxic. Therefore, the main objective of our studies during the past three years was set to quantitatively evaluate the long term stability of redox condition in underground repository sites even under worst-case scenarios. This objective was approached through the following three types of research: (1) Laboratory experiments to understand the mechanisms and rates of reactions between dissolved oxygen and a variety of reductants that occur in common rocks: pyrite, organic carbons (organic acids, bitumen, kerogen), ferrous-bearing silicates (olivine); (2) Analyses of chemical compositions of groundwaters to obtain information on the mechanisms and rates of redox reactions in groundwater; (3) Geochemical studies of natural analogues (uranium ore deposits) formed 2.4 billion years ago to understand the reasons why U, Th, and other actinides have remained in these deposits for periods over 2 billion years. The above three approaches have reached the same conclusion: pyrite is the most important compound in most geologic formations that maintains groundwater in a reduced state. Quantitative calculations using the experimentally determined rate constants have resulted in a suggestion that small amounts (~0.1 - 1 %) of pyrite present in underground repository will maintain repository sites under reduced conditions for more than 100 million years even under worst-case scenarios.

Work performed by Hiroshi Ohmoto and Ken-ichiro Hayashi under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Hirohisa Ishikawa

Radioactive Waste Management Project,

Waste Development Division

Tokai Works,

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Graduate School of Science, Tohoku University

## 目次

	ページ
はじめに	1
第一章 黄鉄鉱の酸化・還元速度の実験的研究	2
1.1 はじめに	2
1.2 水溶液中における黄鉄鉱酸化に伴う表面変化	2
1.2.1 実験方法	3
1.2.2 結果と解釈	3
1.2.2.1 黄鉄鉱の酸化モデル	9
1.3 閉鎖系における溶存酸素による黄鉄鉱酸化	11
1.3.1 実験	11
1.3.2 結果と解釈	12
1.3.2.1 水溶液内の化学反応	12
1.3.2.2 溶存酸素の減少量から算出した黄鉄鉱の酸化速度	18
1.4 開放系における溶存酸素と黄鉄鉱の反応	26
1.4.1 実験方法	26
1.4.2 結果と解釈	26
1.4.2.1 水溶液内の化学反応	26
1.4.2.2 $\Sigma\text{Fe}$ および $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ の増加量から算出した黄鉄鉱の酸化速度	28
1.5 まとめ	34
第二章 有機物と酸素の酸化還元反応実験	36
2.1 有機酸のバックグラウンド	36
2.2 フミン酸による溶存酸素の消費速度の測定	36
2.2.1 実験方法	36
2.2.2 分析方法	37
2.2.3 実験結果	37
2.2.4 反応生成物	41
2.2.5 反応速度	45
2.2.6 黄鉄鉱との比較	48
第三章 フミン酸とオリビンの酸化反応実験 およびケロジェンの酸化反応実験	51
3.1 フミン酸とオリビンの酸化反応実験	51
3.1.1 試料	51
3.1.2 実験方法	51
3.1.3 分析方法	52

3.1.4	実験結果	52
3.1.5	考察	69
3.1.6	昨年度の研究データとの比較	69
3.2	ケロジェンの酸化反応実験	69
3.2.1	試料の抽出	70
3.2.2	実験方法	70
3.2.3	分析方法	70
3.2.4	実験結果	77
3.2.5	昨年度の研究データとの比較	77
3.3	まとめ	77
第四章	天然地下水における酸化還元反応 およびウラン元素の運搬メカニズムの解析	78
4.1	研究の背景と問題点	78
4.2	地下水のEh、pHおよびDO値支配のメカニズムと反応経路	83
4.3	地下水の酸化剤としてのNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> の重要性	94
4.4	地下水におけるウラン運搬と濃度規定のメカニズム	99
4.5	まとめ	104
第五章	ナチュラルアナログにおけるウラン、トリウム、稀元素 およびシリカの長期的挙動の研究	109
5.1	研究の背景と目的	109
5.2	"碎屑性起源"ウラン鉱床の生成プロセスからみた 放射性元素、稀元素およびシリカの挙動	111
5.3	"碎屑性起源"ウラン鉱床の保存プロセスからみた 放射性元素、稀元素およびシリカの挙動	120
第六章	ワーストケースシナリオにおける 地下処分場の長期的安定性の検討	120
6.1	封鎖後の地下処分場が酸化的環境から 還元的環境への移行に要する時間	121
6.2	定常状態における地下処分場の還元的環境の保持	126
6.3	ウランのマスバランスから推定する 地下処分場の長期的安定性の検討	131
6.4	天然災害に伴う地下処分場の安定性の検討	131
引用文献		137

図 · 表目次

	pages
Fig. 1.1. X-ray photoelectron S (2p), Fe (2p <sub>3/2</sub> ) and O (1s) spectra of central part of a Hanawa pyrite surface after reaction with O <sub>2</sub> in DDW for 31 days at 65 °C.	4
Fig. 1.2. Comparison of the relative abundance of S-, Fe-, and O-bearing surface species among different crystal surfaces after oxidation by dissolved oxygen.	5
Fig. 1.3. AES depth profiles of center on a Hanawa pyrite after oxidation in DDW at 65 °C for 31 days.	6
Fig. 1.4. Comparisons of the relative abundance of various S-, Fe-, and O-bearing species in a Hanawa pyrite surface based on XPS and AES analyses.	7
Fig. 1.5. Oxidation model of pyrite in initial stages.	8
Fig. 1.6. Model for pyrite oxidation by DO.	10
Fig. 1.7. Experimental data of O <sub>2</sub> consumption, ΣFe production and ΣSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> production during oxidation of Hanawa pyrites at 25 °C.	13
Fig. 1.8. ΣFe versus ΣSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> plots for experimental solutions using Hanawa pyrite.	15
Fig. 1.9. Relationships between O <sub>2</sub> consumption and ΣFe production during oxidation of pyrite from Hanawa at 25 °C.	16
Fig. 1.10. Relationships between O <sub>2</sub> consumption and ΣSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> production during oxidation of pyrite from Hanawa at 25 °C.	17
Fig. 1.11. Changes of Eh and pH values of solutions of experimental series H.1, H.2, and H.3 at 25 °C.	19
Fig. 1.12. Changes with time in the degree of saturation (SI) with respect to Fe(OH) <sub>3</sub> amorphous during oxidation of Hanawa pyrite at 25 °C.	20
Fig. 1.13. Plots of log mO <sub>2</sub> vs. time of the experimental solutions during oxidation of Hanawa pyrite at 25 °C.	21
Fig. 1.14. Comparison of the rate constants for pyrite oxidation between this study and Kamei et al., (in prep.).	21
Fig. 1.15. Plots of rate constants for pyrite oxidation vs. pH at 25 °C.	22
Fig. 1.16. Arrhenius plots of rate constants of pyrite oxidation in a temperature range of 25 °C to 65 °C.	24
Fig. 1.17. Comparison of oxidation rates of pyrite obtained in this study and those expected from the equation of Williamson and Rimstidt (1994) at 25 °C.	25

Fig. 1.18. Experimental data of $\Sigma\text{Fe}$ and $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ productions during oxidation of Hanawa pyrite at 25 °C.	27
Fig. 1.19. $\Sigma\text{Fe}$ vs. $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ plots for experimental solutions using Hanawa pyrite.	29
Fig. 1.20. Changes in Eh and pH values of solutions of experimental H-series.	30
Fig. 1.21. Changes with time in the degree of saturation (SI) with respect to $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphous during oxidation of Hanawa pyrite.	31
Fig. 1.22. Plots of log rate vs. log $\Sigma\text{Fe}$ and $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ of the experimental solutions during oxidation of Hanawa pyrite.	32
Fig. 1.23. Arrhenius plots of oxidation rates of Hanawa pyrite in a temperature range of 25 °C to 65 °C.	33
Fig. 2.1. Change of solution pH during reaction of huic acid and dissolved oxygen.	42
Fig. 2.2. Change of solution pH at 45 °C.	43
Fig. 2.3. Change of dissolved oxygen content by the reaction of humic acid and oxygen.	44
Fig. 2.4. Change of log DO during reaction of humic acid.	46
Fig. 2.5. Linear relations between log DO and time at 65 °C and humic acid/water ratio $\sim 0.0009$ .	47
Fig. 2.6. Consumption of dissolved oxygen by the reaction with humic acid and with pyrite + humic acid.	50
Fig. 3.1. Change of dissolved oxygen content (initial dissolved oxygen = 19 mg/l).	55
Fig. 3.2. Change of dissolved oxygen content (initial dissolved oxygen = 12 mg/l).	56
Fig. 3.3. Change of pH (initial dissolved oxygen = 19 mg/l).	57
Fig. 3.4. Change of pH (initial dissolved oxygen = 12 mg/l).	58
Fig. 3.5. Change of Eh (initial dissolved oxygen = 19 mg/l).	59
Fig. 3.6. Change of Eh (initial dissolved oxygen = 12 mg/l).	60
Fig. 3.7. pH vs. Eh diagram (initial dissolved oxygen = 19 mg/l).	61
Fig. 3.8. pH vs. Eh diagram (initial dissolved oxygen = 12 mg/l).	62
Fig. 3.9. Change of Mg concentration in solutions (initial dissolved oxygen = 19 mg/l).	63
Fig. 3.10. Change of Mg concentration in solutions (initial dissolved oxygen = 12 mg/l).	64



Fig. 3.11. Change of Fe concentration in solutions (initial dissolved oxygen = 19 mg/l).	65
Fig. 3.12. Change of Fe concentration in solutions (initial dissolved oxygen = 12 mg/l).	66
Fig. 3.13. Change of dissolved oxygen content. Olivine + humic acid, olivine only (this year), and humic acid (last year).	67
Fig. 3.14. Influence of humic acid on the pH change. Olivine + humic acid, olivine only (this year), and humic acid (last year).	68
Fig. 3.15. Change of pH, Eh, and dissolved oxygen during the oxydation of kerogen.	73
Fig. 3.16. Comparison of O <sub>2</sub> consumption rate between kerogen and humic acid.	74
Fig. 3.17. Comparison of pH change during the oxydation of kerogen.	75
Fig. 4.1. Schematic illustration of a nuclear waste disposal plan by PNC based on Report PNC TN1410 93-059 "Research and Development on Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste.	79
Fig. 4.2. The objectives and approaches in this study.	80
Fig. 4.3. Figure illustrating three principal mechanisms.	82
Fig. 4.4. A geologic cross section of a groundwater aquifer in the Berkshire district, England.	84
Fig. 4.5. Concentrations of selected compounds and elements in groundwater samples from the Berkshire district, England are plotted as a function of distance from the main recharge area located at north.	85
Fig. 4.6. Relationships between the contents of dissolved oxygen (DO) and the Eh values of the Berkshire groundwater.	86
Fig. 4.7. Relationships between the contents of dissolved oxygen (DO) and Fe of the Berkshire groundwater.	88
Fig. 4.8. Relationships between the contents of dissolved oxygen (DO) and SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> of the Berkshire groundwater.	90
Fig. 4.9. Relationships between the contents of dissolved Fe and Eh of the Berkshire groundwater.	91
Fig. 4.10. The Eh-pH relationships of the Berkshire groundwater are compared with the stability fields of amorphous goethite and siderite at $\Sigma\text{Fe}$ contents of 10 <sup>-5</sup> and 10 <sup>-6</sup> M.	92
Fig. 4.11. A geologic cross section of a groundwater aquifer in Jutland, Denmark.	93
Fig. 4.12. Vertical profiles of concentrations of aqueous species in groundwater, contents of pyrite and total organic carbon in rocks of well T1 in Jutland, Denmark.	95

Fig. 4.13. Vertical profiles of concentrations of aqueous species in groundwater, contents of pyrite and total organic carbon in rocks of well T5 in Jutland, Denmark.	95
Fig. 4.14. The pE - pH - Fe values of groundwater at Nordic Main, Canada.	96
Fig. 4.15. The relationships between the nitrate and DO contents of the Berkshire groundwaters.	97
Fig. 4.16. U contents and Eh values of the Berkshire Groundwaters.	98
Fig. 4.17. U and DO contents of the Berkshire Groundwaters.	100
Fig. 4.18. Comparisons of the uranium contents of the Berkshire groundwaters with those estimated from experimental studies on the solubility of uraninite.	101
Fig. 4.19. The stability fields of aqueous uranium species and of uraninite.	102
Fig. 4.20. Comparison of the Eh-pH values and U contents of groundwaters in the Palmottu uranium deposit, Finland with the stability fields of aqueous U species and $U_3O_7(s)$ .	103
Fig. 4.21. A schematic illustration of dominant redox reactions in groundwater.	105
Fig. 4.22. Comparison of field-measured groundwater Eh values and potentials computed from the concentrations of individual redox couples.	106
Fig. 4.23. The two dominant pathways for oxidation of pyrite in nature.	107
Fig. 4.24. The Eh-pH-Fe <sup>2+</sup> relationships of natural waters.	108
Fig. 5.1. The two major types of uranium deposits hosted in alluvial sediments, and the currently accepted theories for their formations.	110
Fig. 5.2. Comparison of geochemical characteristics of an average uranium deposit and of an average nuclear repository.	112
Fig. 5.3. Paragenesis of important minerals in the 2.4 Ga uraninite deposit at the Stanley Mine, Elliot Lake district, Canada.	113
Fig. 5.4. A back scatter electron (BSE) density map of a detrital grain of uranothorite from the Stanley Mine.	115
Fig. 5.5. A back scatter electron (BSE) density map of an ore sample from the Stanley Mine.	116
Fig. 5.6. Solubilities of thorianite at 25 °C in aqueous solutions with various ligands.	117
Fig. 5.7. A back scatter electron (BSE) density map of a detrital crystal of apatite from the Stanley mine.	118
Fig. 5.8. A back scatter electron (BSE) density map of an ore sample from the Stanley mine.	119
Fig. 6.1. Oxidation potential of pyrite in rocks with density of 1.8.	123

Fig. 6.2. Oxidation potential of pyrite in rocks with density of 2.6	124
Fig. 6.3. Comparison of the oxidation rates of pyrite as functions of the pH of solution and the semiconductivity of pyrite.	125
Fig. 6.4. Time to consume DO in pore water by pyrite oxidation.	127
Fig. 6.5. A hypothetical example of groundwater flow through an underground repository.	128
Fig. 6.6. Comparison of the oxidation potentials by major reductants in rocks.	130
Fig. 6.7. Two contrasting scenarios for groundwater flows around a major fault zone through an underground repository.	132
Fig. 6.8. Long- and short-term changes in sea level during the Phanerozoic.	134
Fig. 6.9. Hydrogen and oxygen isotopic compositions of different stages of hydrothermal fluids during the formation of gold-bearing vein at Finlandia, Peru.	135

	pages
Table 2.1. Experimental data of reactions between humic acid and dissolved oxygen.	38
Table 2.2. Calculated rate constant of the consumption of dissolved oxygen.	49
Table 3.1 Experimental data of reactions of humic acid and olivine.	53
Table 3.2. Concentration of N, C, H in kerogen used for this study.	71
Table 3.3. Experimental data of reactions of kerogen.	72
Table 3.4. Comparison of velocity of humic acid and kerogen.	76

## はじめに

平成7年度より3ケ年の予定で動力炉核燃料開発事業団からの委託研究として「地層中における還元性物質の速度論的研究」を行ってきた。この研究は、「地下における放射性物質の移行は地下水の酸化還元状態に大きく支配される」、従って「処分場を還元的環境に保つことにより放射性物質の拡散を防ぐことができる」との仮定に基づき、天然岩石中の主要還元剤である黄鉄鉱および有機物と酸素を含む水との反応速度を実験的に求め、地下処分場の長期的還元性保持の可能性を明らかにすることを目的とした。

日本国内で考えられる地層処分場はどこにおいても、火成岩および堆積岩が主体の環境であり、それらの岩石中に含まれる主要還元剤は、硫化鉱物(ことに黄鉄鉱および磁硫鉄鉱)、有機物(有機酸、ピチュメン、ケロジェン)、および含鉄ケイ酸塩鉱物(オリビンなど)である。上記種々な還元剤により水溶液中の溶存酸素が、約20°~約65°Cの温度条件で、どのようなメカニズムおよび速度で反応するかを明らかにすることを目的とした様々な室内実験を過去3ケ年間にわたって行ってきた。その結果を本報告書の第一章~第三章にまとめる。

過去2ケ年間の種々の実験的研究のデータに基づくと、天然における地下水の溶存酸素の消費にとって最も重要であるのは、「黄鉄鉱と酸素の反応」である。したがって、最終年度はその問題についてについての系統的な実験研究に主力を注いだ。この研究は動力炉核燃料開発事業団の亀井玄人氏との共同研究として、また東北大学大学院理学研究科所属の間中光雄の博士論文研究の一環として行われた。本報告書の第一章は、間中光雄の博士論文の抜粋である。

有機物と酸素の酸化還元反応実験および酸化反応速度の評価は、天然の有機酸として最も重要であるフミン酸を用いて行ってきた。また、ケロジェンと酸素の反応実験や、フミン酸と黄鉄鉱が共存する系についても実験研究を行ってきた。これらの研究は主として、林謙一郎助教授によって行われてきた。その成果を第二章にまとめる。

含鉄珪酸塩鉱物の代表的鉱物であるオリビンと溶存酸素の反応速度がフミン酸の存在によってどのように影響を受けるか、また、フミン酸とケロジェンではどちらが酸化速度が速いか、という問題を明らかにするための一連の実験的研究を行ってきた。この研究は主として、東北大学大学院理学研究科の柴田英之の修士論文研究として行われている。その研究成果を第三章にまとめる。

室内実験の結果が天然に適用できるのか？地下処分場の還元性が、処分場の長期的安全性に本当に重要であるのか？放射性物質の地下での濃集散には、酸

化還元反応以外にも考慮しなければならない地球化学的パラメーターがあるのではないか？という疑問が生まれた。これらの疑問を解決するためには、地下水の酸化還元状態(Eh、pHおよび溶存酸素量)を規定する主要なメカニズム、反応速度、および地下水の放射性物質の量を規定するメカニズム(吸着度、溶解度、コロイド形成など)を解明しなければならない。それらの問題の解明のために、他の研究者によって報告された世界各地の地下水の化学組成のデータを詳細に解析した。その結果を第四章にまとめる。

地下廃棄物処分場の長期的安全性は、ナチュラルアナログである天然のウラン鉱床が数十億年前に生成してから現在まで、幾多の天然現象(地震、火山活動、断層活動、地殻変動、気候変動など)を経てきたにもかかわらず、なぜ保存されてきたか、という問題を解明することによっても検討できる。従って、第五章では、約27~24億年前に生成したウラン鉱床における元素濃集散の歴史について、過去約8ヶ年間、大本研究グループによって得られた知見をまとめる。

第六章においては、第一~第五章にまとめた事柄を全て考慮し、さまざまなシナリオにおける地球化学的環境の変遷が、地下処分場の長期的安全性にどのような影響を与えるかについて、広い地球化学的視野から検討する。

## 第一章 黄鉄鉱の酸化・還元速度の実験的研究

### 1.1 はじめに

黄鉄鉱の酸化プロセスは、地球化学分野をはじめ、種々の分野において重要な問題として研究されてきた。しかし、従来の水溶液中の黄鉄鉱の酸化の研究の多くは、溶液化学を中心とした研究であり、黄鉄鉱表面の物理的・化学的変化に注目した研究は少ない。そのため、黄鉄鉱の酸化の素反応(特に表面における反応)およびカイネティクス等は、十分には理解されていなかった。

本研究の主目的は、溶存酸素と黄鉄鉱との反応のメカニズムを、溶液の情報(pH、Eh、DO、Feおよび $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度)と表面の情報を合わせて総合的に評価することにより、解明することである。さらに、黄鉄鉱との反応によって消費された酸素の減少量を直接測定することにより、酸化速度則を確立することである。

### 1.2 水溶液中における黄鉄鉱酸化に伴う表面変化

### 1.2.1 実験方法

本研究で使用した試料は秋田県花輪鉱山産、松木鉱山産および鉛山鉱山産の黄鉄鉱であり、すべて黒鉄鉱床に伴うものである。松木産黄鉄鉱は微量元素2600ppm(特にAs、Coに富む)を含む。一方、花輪産黄鉄鉱は約650ppmの微量元素を含む。

酸化による黄鉄鉱表面の変化を知るために、大気と平衡にある65 °Cの純水中に黄鉄鉱を約30日間浸し、酸化実験を行った。黄鉄鉱の表面積に対する溶液の体積比は約 $10^{-4} \text{ m}^2/\text{l}$ である。反応期間中、定期的に試料を取り出し表面変化を観察した。その表面の変化を捕える手法として、形状変化に対して反射顕微鏡およびSEM、表面元素の定性分析にはEDAX、元素の結合状態に関してはX線光電子分光法(XPS)、結晶内部の化学組成定性分析にはオージェ電子分光法(AES)を用いた。

### 1.2.2 結果と解釈

SEM観察およびEDAXによる分析結果から、反応後の黄鉄鉱表面は荒れ、その表面の全域においてS、FeおよびOの多種化合物の存在が確認された。XPSによる反応後の黄鉄鉱表面のSについての分析結果をFig. 1.1aに示す。Sを含む表面種においてはFe-monosulfideが卓越し、次いでFe-polysulfideが多かった。水酸化鉄や酸化鉄の形成も確認された。

Fig. 1.2aには、Sを含む表面種の存在比の比較を示した。Monosulfideはすべての酸化後の黄鉄鉱の表面の大部分を占める。しかし、3試料とも酸化後の表面には、thiosulfateおよびsulfateのピークが確認されなかった。Feを含む表面種の存在比を比較するとFe(II)-Sの存在比は、花輪産、松木産、鉛山産の順に減少するが、その差は大きくない(Fig. 1.2b)。また、Fe(III)-Sの存在比とFe(III)-O-OHの存在比は相補的である(Fig. 1.2b)。Oを含む表面種においても酸化後の3試料の酸素の存在比は結晶面と関係付けられる(Fig. 1.2c)。

XPSの観察終了後、AESを用いて黄鉄鉱の1表面の中央部における表面から内部へのS、FeおよびOの存在比のdepth profileを得た。酸化後の花輪産黄鉄鉱の分析結果を原子比で表したのがFig. 1.3である。Sの原子比は結晶表面から内部にかけて増加し、約200nmで一定値(約66.7%)に達し、Feの原子比は表面(約10%)から約20nmまでに約33.3%に増加し、それ以深はほぼ一定で、Oの原子比は表面(約80%)から内部に向かって減少し約300nmの深さでゼロとなった。

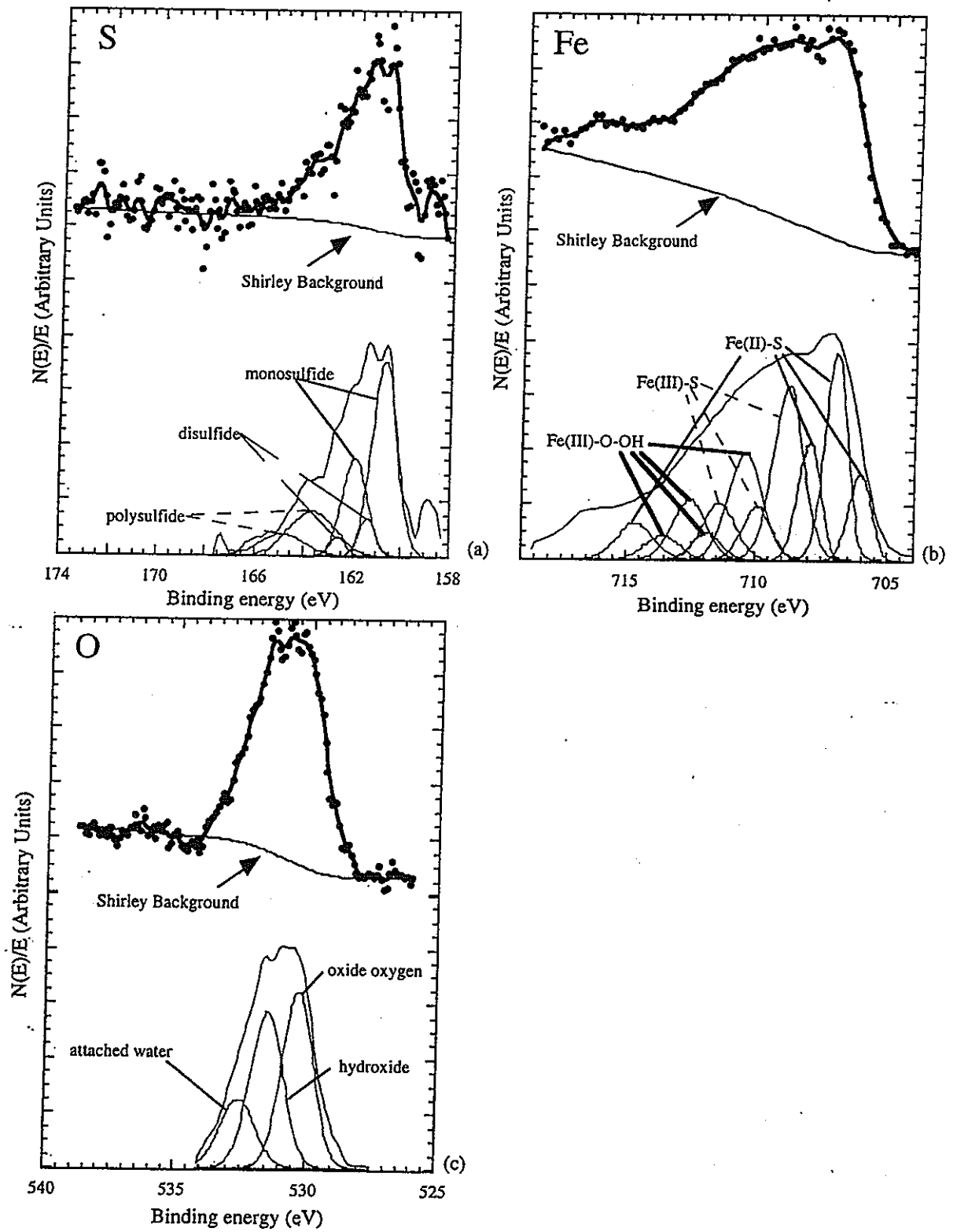


Fig. 1.1. X-ray photoelectron S (2p), Fe (2p<sub>3/2</sub>) and O (1s) spectra of central part of a Hanawa pyrite surface after reaction with O<sub>2</sub> in DDW for 31 days at 65 °C. The fitted peaks for various species are plotted under XPS spectra.



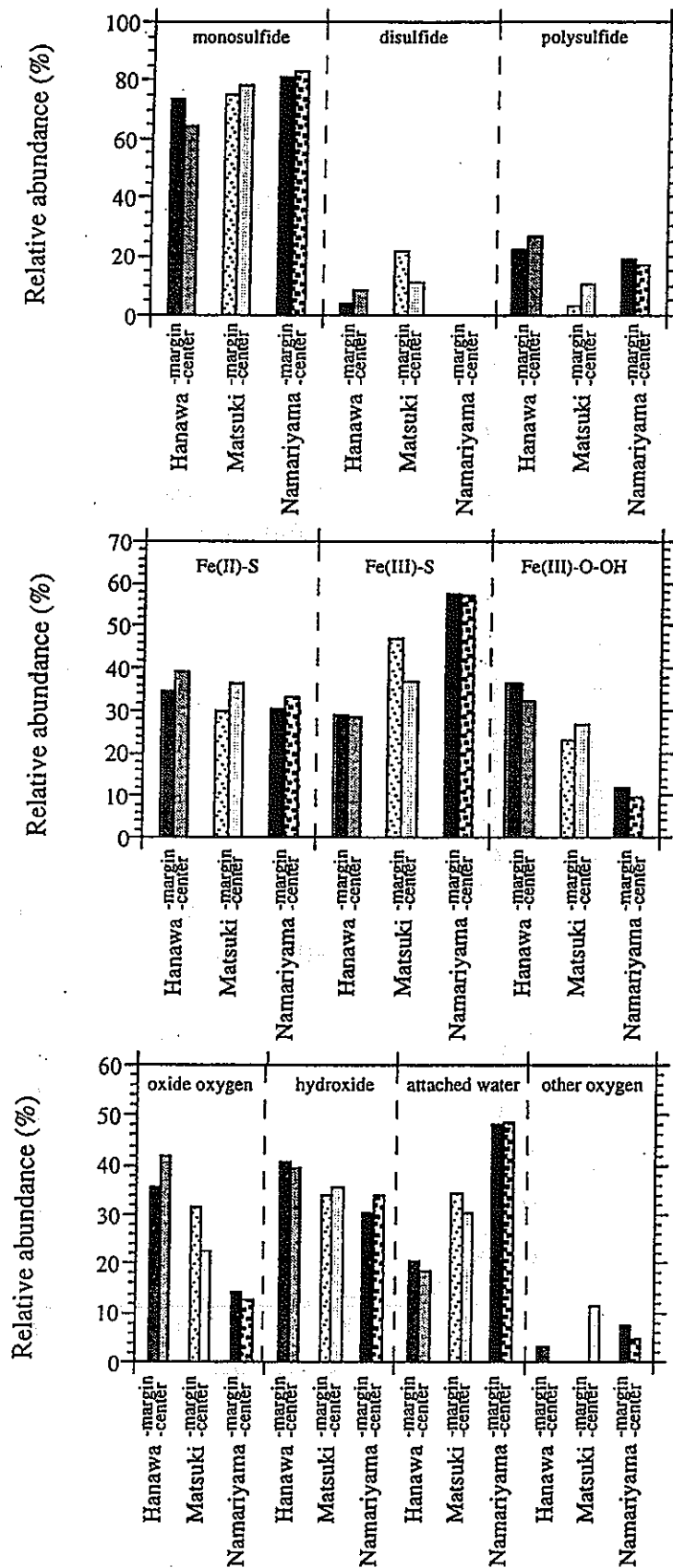


Fig. 1.2. Comparison of the relative abundance of S-, Fe-, and O-bearing surface species among different crystal surfaces after oxidation by dissolved oxygen.

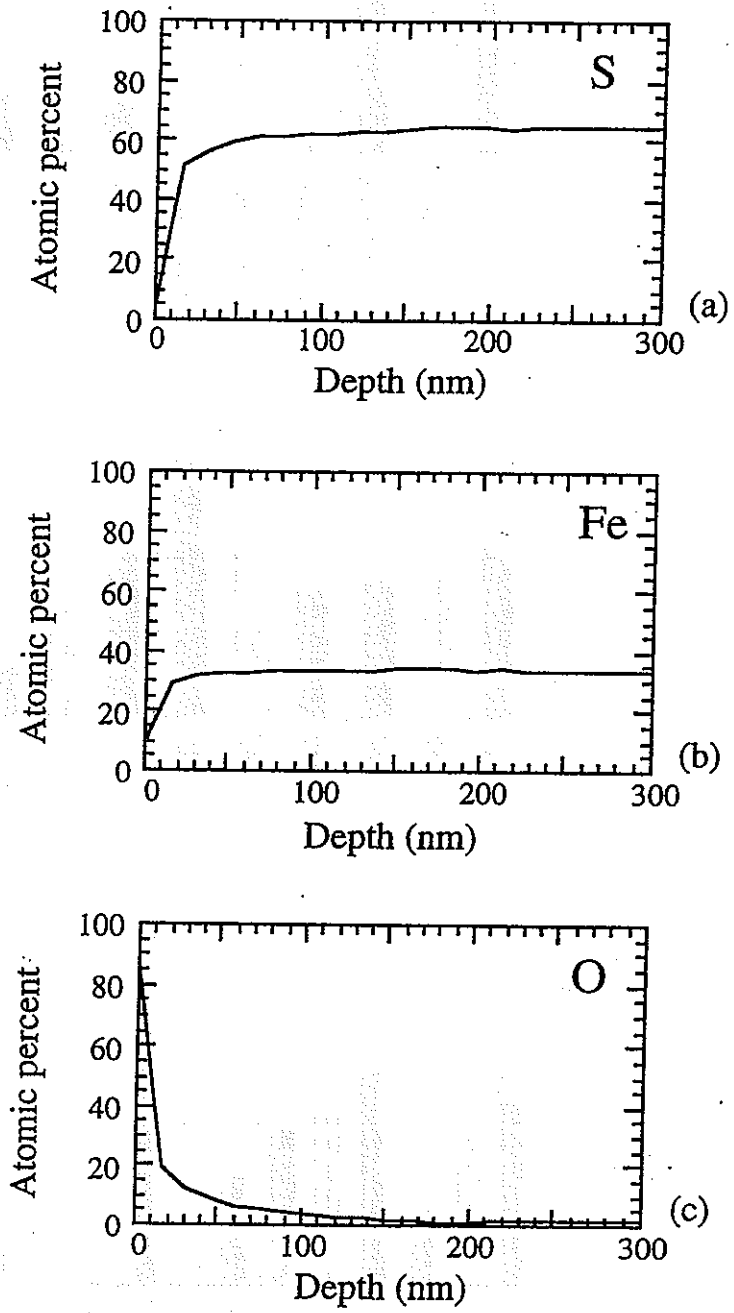


Fig. 1.3. AES depth profiles of center on a Hanawa pyrite after oxidation in DDW at 65 °C for 31 days.

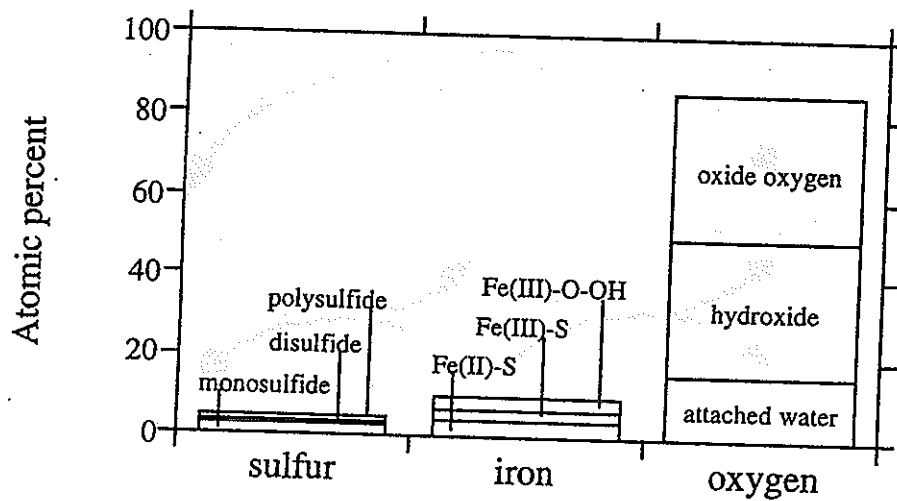


Fig. 1.4. Comparisons of the relative abundance of various S-, Fe-, and O-bearing species in a Hanawa pyrite surface based on XPS and AES analyses.

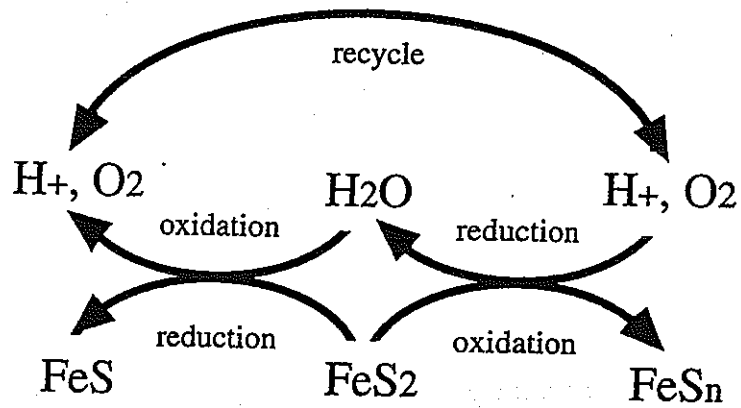
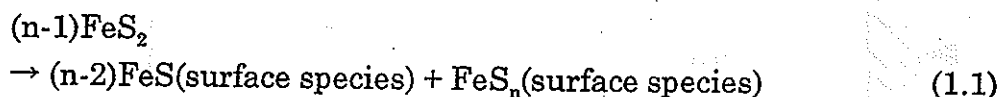


Fig. 1.5. Oxidation model of pyrite in initial stages. Pyrite is decomposed to iron-monosulfide and iron-polysulfide by reaction with DO (oxidant).

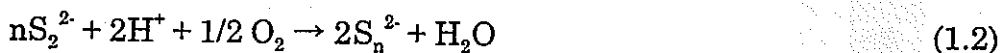
XPSおよびAESのデータをまとめることにより黄鉄鉱表面の変化を定量的に考察できる。Fig. 1.4は花輪産黄鉄鉱の反応後の表面のデータである。表面の周辺部の方が中央部よりもS種が多く、Fe種は周辺部より中央部の方が多い。また、酸化が進行すると環境と接する各表面の中央部と周辺部において各元素の結合状態および原子比が異なることが分かった。このことは、反射顕微鏡を用いて酸化後の黄鉄鉱表面を観察した結果、その表面の中央部に変色域が出現し、時間と共に変色域が周囲に広がった事実を反映する。

### 1.2.2.1 黄鉄鉱の酸化モデル

XPSによる黄鉄鉱の酸化後の表面化学種から次の反応初期の酸化モデルが考えられる(Fig. 1.5)。黄鉄鉱を取り囲む環境に溶存酸素および水素イオンが存在する場合、その環境と接する黄鉄鉱表層が次のように変化する。



(1.1)式は、disulfideからmonosulfideとpolysulfideへの分解反応であり、また、黄鉄鉱の硫黄の酸化還元反応でもある。硫黄の酸化状態の変化は電子の授受を伴い、disulfideからpolysulfideへは酸化反応で電子が放出される。一方、disulfideからmonosulfideへの反応は還元であり、その反応において電子が必要となる。電子の授受を何を媒体として行うかが問題となる。その媒体の候補として水、溶存酸素および水素イオンが挙げられる。それらを媒体とした反応でdisulfideからpolysulfideへの酸化反応は次のようになる。



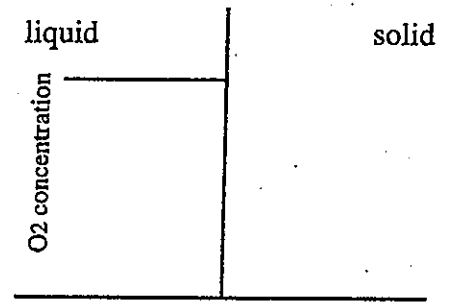
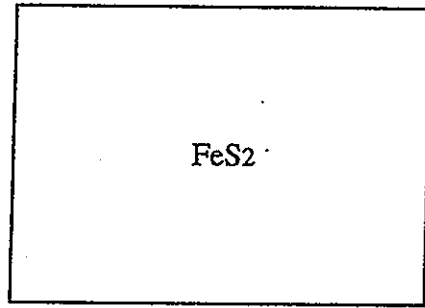
また、disulfideからmonosulfideへの還元反応は(1.3)になる。



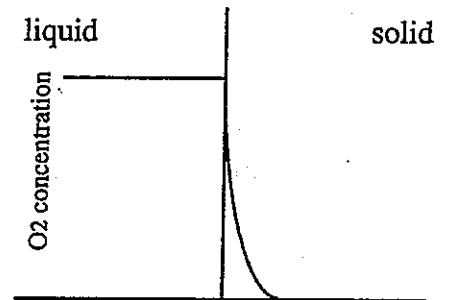
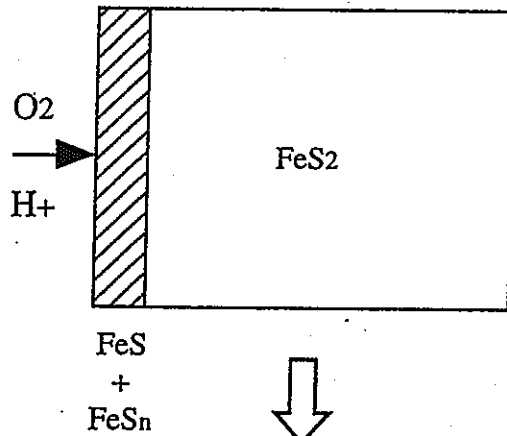
(1.2)式と(1.3)式から、水、溶存酸素および水素イオンが黄鉄鉱の表面に接近することによってiron-monosulfideおよびiron-polysulfideを形成させる引き金となることを示す。

上記の黄鉄鉱の酸化モデルが正しい場合、黄鉄鉱表面に形成した

(i) Before oxidation



(ii) Reaction surface



(iii) Reaction coating

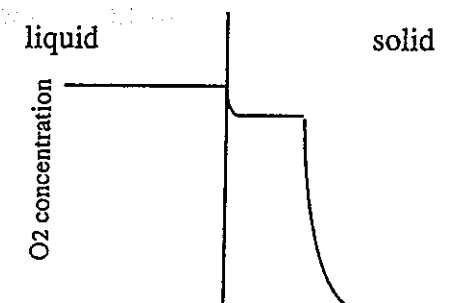
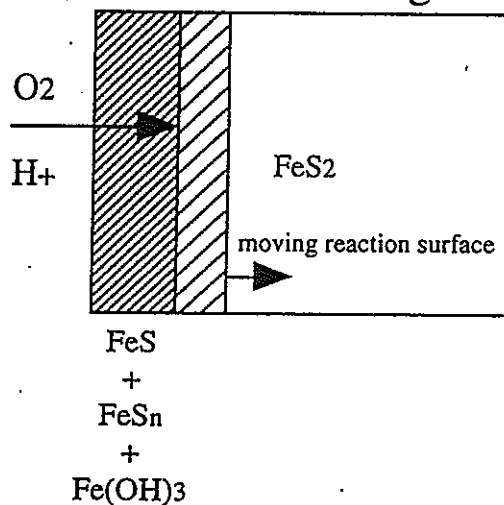


Fig. 1.6. Model for pyrite oxidation by DO. Reaction surface is comprised of iron-monosulfide and iron-polysulfide. The reaction surface migrates into the inside of pyrite crystal and reaction coating forms followed by the reaction surface. DO diffuses into pyrite and migrates with reaction coating.

iron-monosulfideおよびiron-polysulfideの一部と溶存酸素との反応が起こり、その際の生成物が水溶液中に放出される。iron-monosulfideをFeSとすると、その反応は次のようになる。



また、FeS<sub>n</sub>の反応は次のように表現される。

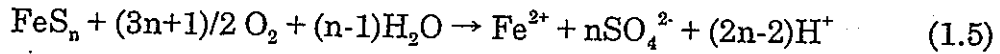
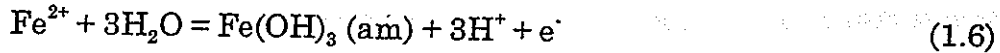


Fig. 1.6にXPSのデータとAESによるS、FeおよびOのdepth profilesの結果を合わせて考察した黄鉄鉱の酸化モデルを挙げる。上述の反応初期の酸化モデルから黄鉄鉱表面にはreaction surfaceが形成する。それと同時に形成されたiron-monosulfideおよびiron-polysulfideがそれぞれ(1.4)式、(1.5)式に従って溶存酸素と反応し、放出されたFe<sup>2+</sup>イオンがiron hydroxideを形成する。水酸化鉄の生成反応は次のようになる。



Fe(OH)<sub>3</sub>を主体とした混合物がreaction coatingとなる。Reaction coatingはそれ以上酸素と反応せず、酸素を黄鉄鉱内部へ導く通路となる。すなわち、溶存酸素がreaction coating中を拡散することによって、reaction surfaceは反応時間の経過と共に黄鉄鉱内部へ進行する。新たに形成されるreaction surfaceはreaction coatingに組み込まれ、reaction coatingも黄鉄鉱内部へと成長する。

反応初期においては(1.4)式の反応が卓越することが予想される。その理由としてmonosulfideおよびpolysulfide中の硫黄の酸化数の違いが考えられる。すなわち、monosulfide中の硫黄の価数よりもpolysulfide中の硫黄の価数の方が硫酸イオン中の硫黄の価数に近いことため反応が起りやすいことが示唆される。ただし、定常状態においては(1.4)式と(1.5)式が同時に進行すると考えられる。

### 1.3 閉鎖系における溶存酸素による黄鉄鉱酸化

#### 1.3.1 実験

黄鉄鉱と溶存酸素の反応によって消費される酸素量を直接測定する方法を用いて黄鉄鉱の酸化反応速度を求めるために、酸素に対して閉鎖系において黄鉄

鉱の酸化溶解実験を行った。実験は2種の黄鉄鉱を用い、25 °C、45 °C および 65 °C の温度、3.99~9.28の初期pHの条件のもと約100日間の反応時間で行った。黄鉄鉱石をメノウ乳鉢で粉碎後、ふるいにかけて、250~600 $\mu$ mを選別した。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 HNO<sub>3</sub>中で30秒各々超音波洗浄を行った。洗浄後の黄鉄鉱約0.5gを反応容器(内容積約120 mlのガラスバイアル瓶)に入れ、溶液を加え、密封した。黄鉄鉱の表面積に対する溶液の体積比は約10<sup>2</sup>m<sup>2</sup>/lである。黄鉄鉱の酸化反応の速度論的データを得るために、水溶液中のpH、Eh、DO、 $\Sigma$ Feおよび $\Sigma$ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度を継続的に測定した。

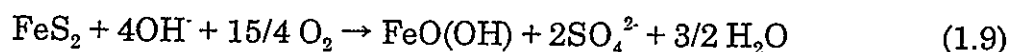
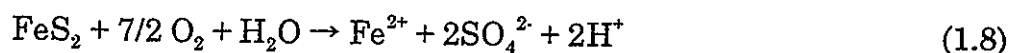
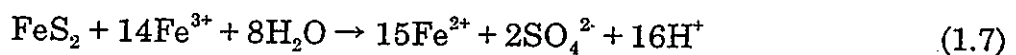
### 1.3.2 結果と解釈

花輪産黄鉄鉱を用いた実験におけるDOの時間的変化をFig. 1.7aに示す。25 °Cにおける各実験では、DOは反応時間と共に緩やかに減少する。H-1 seriesでは7.66 mg/lのDOが黄鉄鉱との反応により、実験終了時には2.73 mg/lとなった。一般的に、pHが高くなると、溶存酸素の減少量は大きくなった。

花輪産黄鉄鉱を用いた実験における $\Sigma$ Feの時間的変化をFig. 1.7bに、また、 $\Sigma$ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の時間的変化をFig. 1.7cに示す。 $\Sigma$ Feについて、アルカリ性水溶液中では、黄鉄鉱から溶脱したFe<sup>2+</sup>は直ちに沈殿し難溶性のFe(OH)<sub>3</sub>となるため、 $\Sigma$ Fe濃度は検出限界以下のものがほとんどであった。酸性水溶液では、初期pHが低くなると、黄鉄鉱から溶脱する $\Sigma$ Feは多くなる。また、 $\Sigma$ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は初期pHに依らず、同じ速度で増加した。アルカリ性水溶液中での $\Sigma$ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は酸性水溶液中のと比較すると低く、最終値は酸性水溶液中の値の約半分であった。

#### 1.3.2.1 水溶液内の化学反応

水溶液の組成の違いによって、黄鉄鉱はFe<sup>3+</sup>、または溶存酸素により酸化される。



水溶液中における溶存酸素による黄鉄鉱の酸化反応がどの反応式で行われた



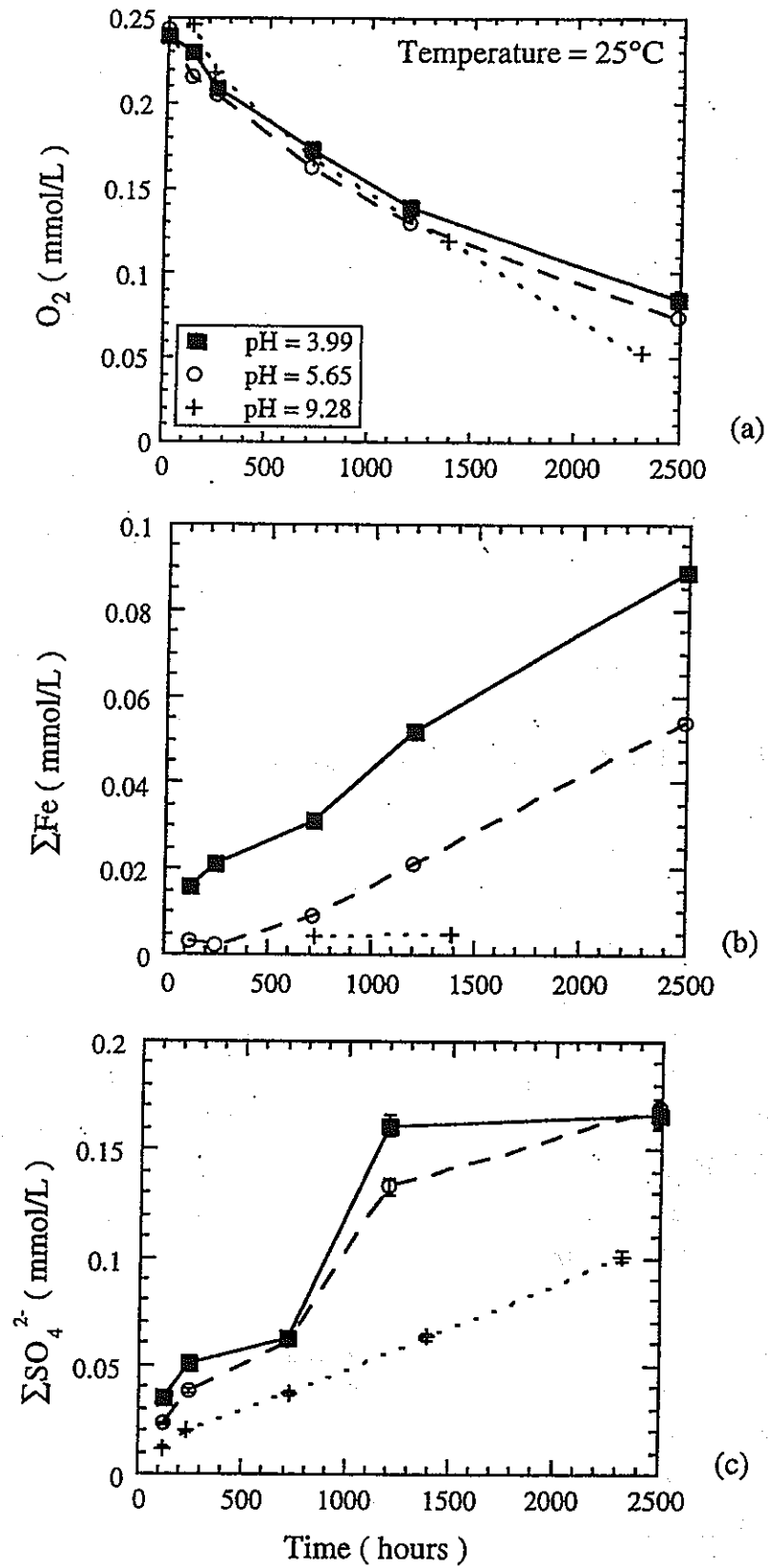


Fig. 1.7. Experimental data of  $O_2$  consumption,  $\Sigma Fe$  production and  $\Sigma SO_4^{2-}$  production during oxidation of Hanawa pyrites at 25 °C.

かは、消費された酸素量、生成した $\Sigma\text{Fe}$ および $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の関係から推察できる。花輪産黄鉄鉱を用いた実験における生成した $\Sigma\text{Fe}$ と $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の関係をFig. 1.8に示す。初期pH=3.99の水溶液中では、 $\Sigma\text{Fe}$ 対 $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ の濃度比がほぼ1:2になっている。このことから黄鉄鉱の酸化が(1.8)式で表わしたように進行していたことが示唆される。水溶液の初期pHが5.65の場合、実験開始直後、 $\Sigma\text{Fe}:\Sigma\text{SO}_4^{2-}=1:10$ であった関係が、時間の経過と共にその比が1:5の方にシフトした。これらのことは、pHが高くなるにつれ、黄鉄鉱から溶脱した $\text{Fe}^{2+}$ が酸化され、水酸化鉄の生成に消費されていることを示唆している。

酸性水溶液中における黄鉄鉱の酸化反応が(1.8)式の反応に従った場合、次の関係が成り立ち、消費した酸素量と生成した $\Sigma\text{Fe}^{2+}$ 量の関係は次のように表わすことができる。

$$\Delta m\text{O}_2:\Delta m\text{Fe}^{2+}=-7:2 \quad (1.10)$$

また、消費した酸素量と生成した $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ 量の関係は次のようになる。

$$\Delta m\text{O}_2:\Delta m\text{SO}_4^{2-}=-7:4 \quad (1.11)$$

(1.8)式に従って溶存酸素による黄鉄鉱の酸化反応が進行した場合、DO対 $\Sigma\text{Fe}$ プロット上の溶存酸素量の減少によって生成される $\Sigma\text{Fe}$ の増加量の関係は、Fig. 1.9に示した実線上を辿る。Fig. 1.9は花輪産黄鉄鉱を用いた場合に得たDO対 $\Sigma\text{Fe}$ 濃度の図である。初期pHの違いによりDO対 $\Sigma\text{Fe}$ 濃度の変化に違いが見られる。実線よりも上部に位置するDO vs.  $\Sigma\text{Fe}$ の変化軌跡は、溶存酸素のみによって黄鉄鉱の酸化が進行したのではなく、(1.7)式で表わされる $\text{Fe}^{3+}$ による酸化も進行したことを示唆する。一方、実線よりも下部に位置した軌跡は、 $\text{Fe}^{2+}$ が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成のために消費されたことを示す。

同様に、DO対 $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ プロット上の溶存酸素量の減少によって生成される $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ の関係は、Fig. 1.10に示した実線上を辿る。実験溶液の $m\text{O}_2$ と $m\text{SO}_4^{2-}$ の関係は実線よりも上部に位置した。これは、(1.8)の反応式から期待される $\text{SO}_4^{2-}$ 量に比べ、多量の $\text{SO}_4^{2-}$ が生成されたことを意味する。このことも、溶存酸素による黄鉄鉱の酸化反応(1.8)と $\text{Fe}^{3+}$ による黄鉄鉱の酸化反応(1.7)が同時に進行したことを示している。

アルカリ性水溶液中における黄鉄鉱の酸化反応の場合の(1.9)式から次のようになる。

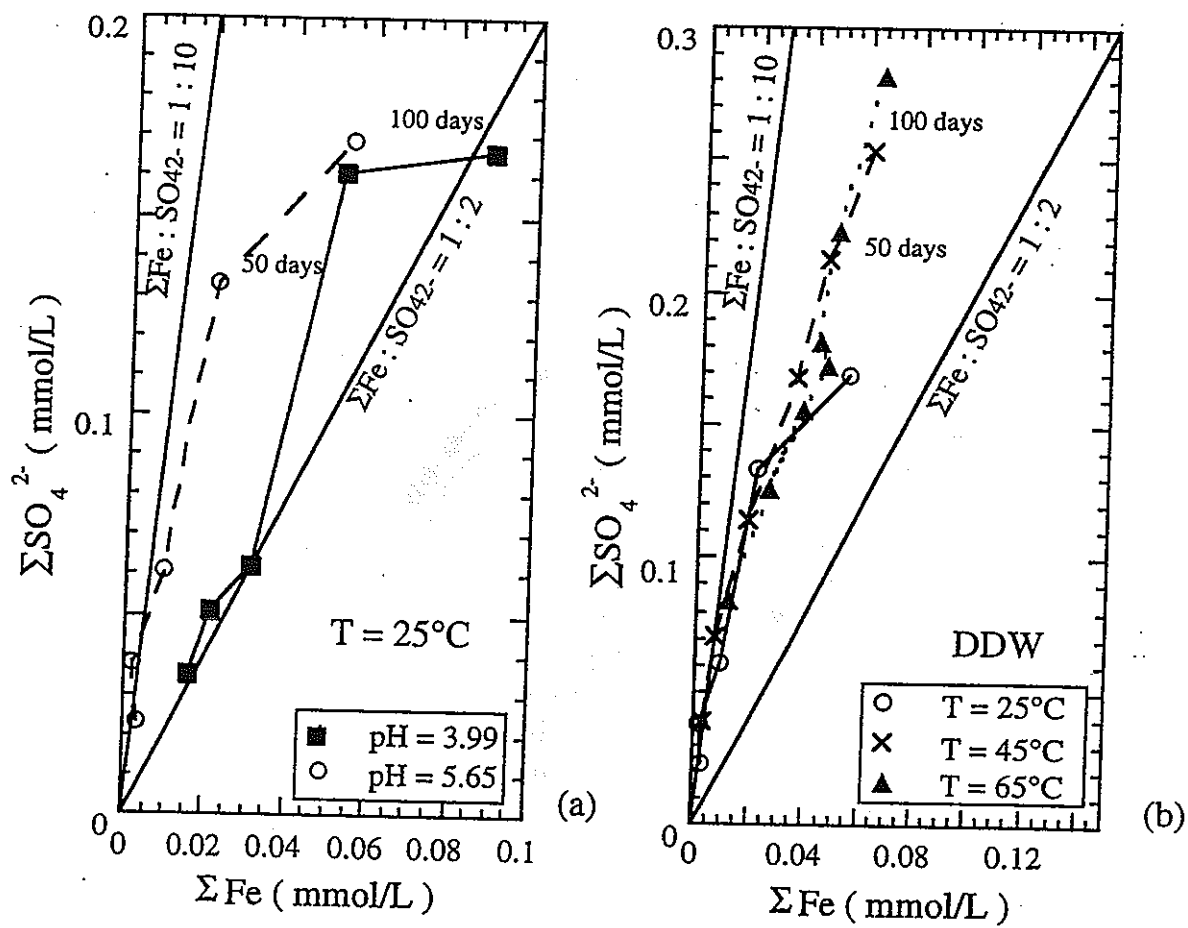


Fig. 1.8.  $\Sigma\text{Fe}$  versus  $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$  plots for experimental solutions using Hanawa pyrite. (a)  $\Sigma\text{Fe}$  and  $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$  contents increased with the  $\Sigma\text{Fe} : \Sigma\text{SO}_4^{2-} = 1 : 2$  in initial pH - 3.99 solutions. The  $\Sigma\text{Fe} : \Sigma\text{SO}_4^{2-}$  ratios changed from 1 : 10 to 1 : 5 and  $\Sigma\text{Fe}$  and  $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$  contents increased with the same  $\Sigma\text{Fe} : \Sigma\text{SO}_4^{2-}$  ratios with temperature.

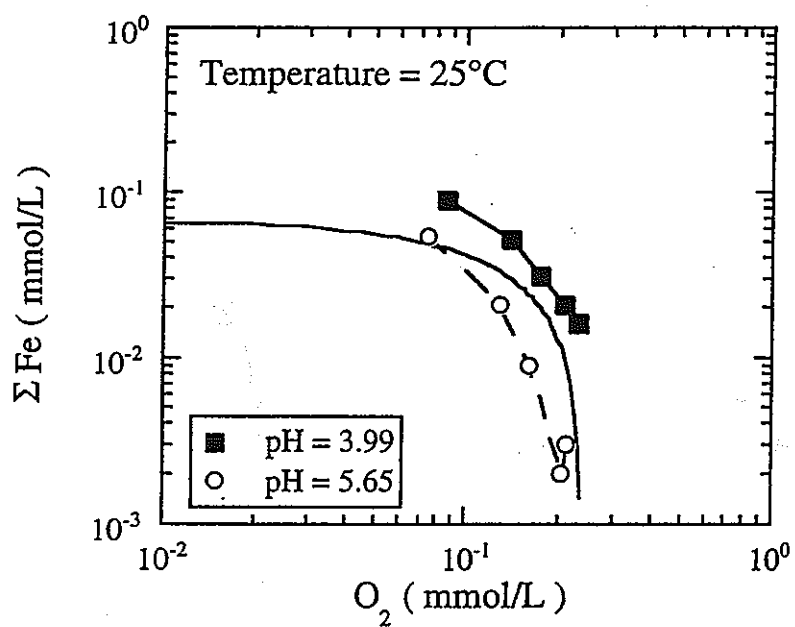


Fig. 1.9. Relationships between O<sub>2</sub> consumption and ΣFe production during oxidation of pyrite from Hanawa at 25 °C. The solid line represents the stoichiometric reaction of pyrite oxidation by DO.

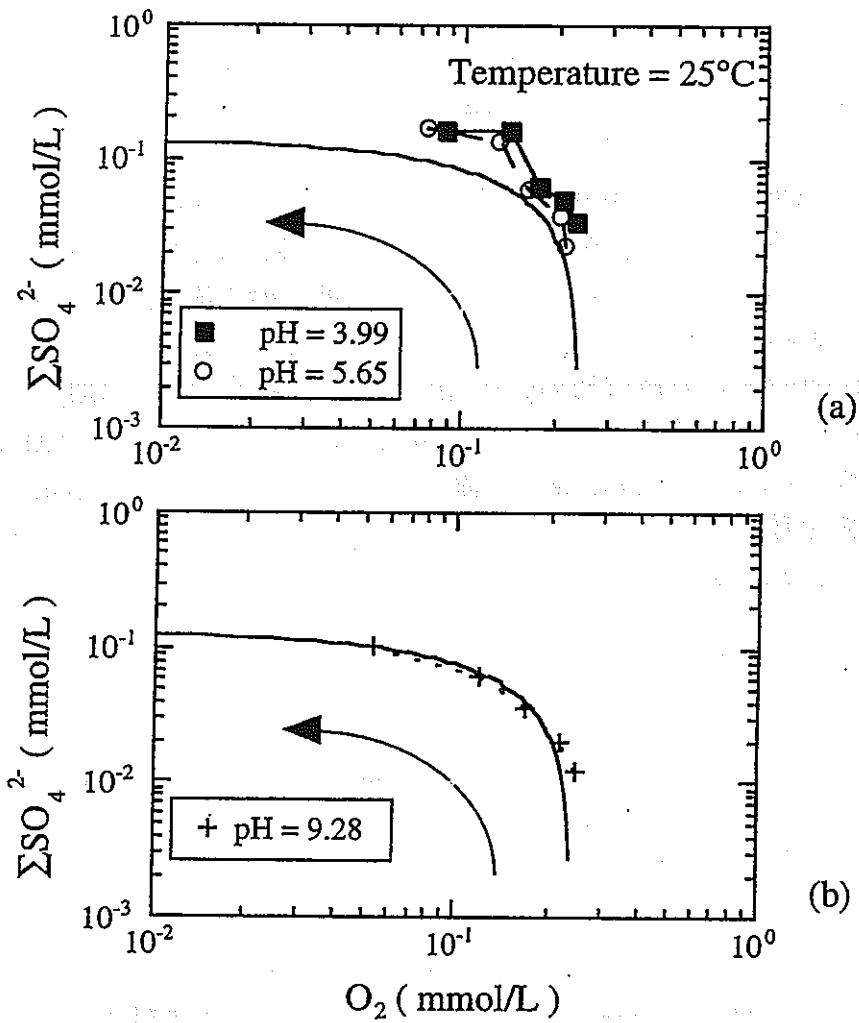
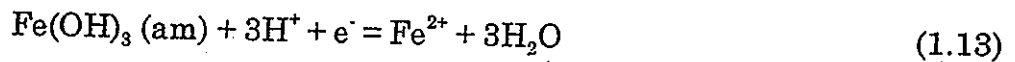


Fig. 1.10. Relationships between  $\text{O}_2$  consumption and  $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$  production during oxidation of pyrite from Hanawa at  $25^\circ\text{C}$ . The solid line represents the stoichiometric reaction of pyrite oxidation by DO.

$$\Delta mO_2 : \Delta mSO_4^{2-} = -15 : 4 \quad (1.12)$$

初期pH=9.28の条件では、花輪産黄鉄鉱を用いた実験溶液の $mSO_4^{2-}$ と $mO_2$ のデータは実線上に位置した(Fig. 1.10b)。実線上に位置するのは(1.9)式の反応のみによって $SO_4^{2-}$ が生成されたことを示し、黄鉄鉱から溶脱した $Fe^{2+}$ が即座に酸化され水酸化鉄となり、水溶液中の $Fe^{3+}$ の量が非常に少なかったためと考えられる。

(1.8)式および(1.9)式が酸化還元を伴う反応であるから水溶液中の黄鉄鉱の酸化反応経路を知るには、Eh-pH図を用いて考察することが有効である。Fig. 1.11は、それぞれH-seriesの25°Cにおける実験結果をプロットした図である。図内の溶液種、固相の境界は、 $\Sigma Fe=10^{-4}$  mおよび $\Sigma S=10^{-4}$  mの条件のもとで作成された。設定された $\Sigma Fe$ および $\Sigma S$ の濃度は実験終了時のそれぞれの値と一致する。図で明らかのように、すべての黄鉄鉱の酸化実験の反応開始点の溶液のEhとpH値は、 $Fe(OH)_3$ および $SO_4^{2-}$ の安定領域に位置したが、反応の進行に伴い、Eh-pHの変化経路は初期pHの値によって異なった。初期pHが3.99と5.65の溶液における実験終了時の $\Sigma Fe$ の濃度は、約 $10^{-4}$  mで、かつEh-pH図上の終了点は $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$ 境界近傍に位置する。このことから、実験終了時の水溶液の酸化還元電位は、(1.13)式の $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$  (am)対によってコントロールされていることが示唆される。



一方、初期pH=9.28の溶液では、黄鉄鉱から溶脱した水溶液中の $\Sigma Fe$ は、水酸化鉄となり沈殿し水溶液中から取り除かれるため、Eh-pH図上の溶液変化には反映されにくいと考えられる。

さらに、反応中の $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$  (am)対のSI(Saturation Index)を計算することによって、溶液と黄鉄鉱が定常状態に達したか否かを推察することができる。Fig. 1.12には25°CのH-seriesの時間に対するlog SIの変化を示した。初期pH=9.28の溶液を除いては、反応最終時におけるlog SIはゼロに近い値を示した。このことは、反応中は(1.13)式の反応が卓越していることを示唆し、 $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$  (am)対が水溶液中の酸化還元電位をコントロールしているという考えを支持する。

### 1.3.2.2 溶存酸素の減少量から算出した黄鉄鉱の酸化速度

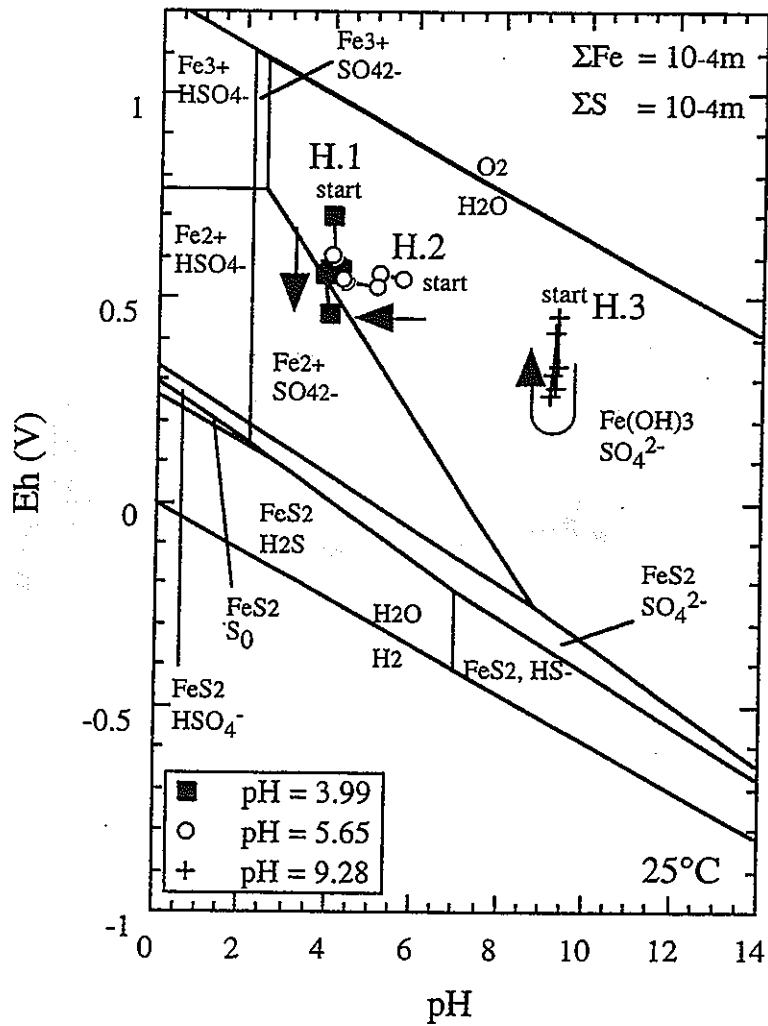


Fig. 1.11. Changes of Eh and pH values of solutions of experimental series H.1 ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 3.99$ ), H.2 ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 5.65$ ) and H.3 ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 9.28$ ) at 25 °C.

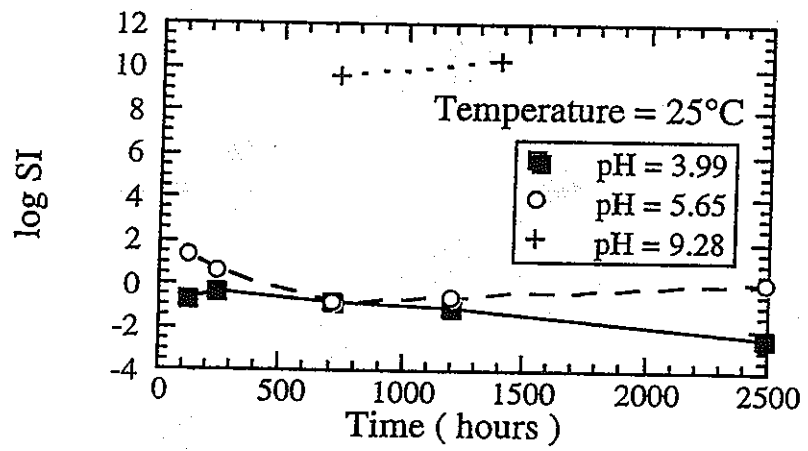


Fig. 1.12. Changes with time in the degree of saturation (SI) with respect to  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphous during oxidation of Hanawa pyrite at 25 °C.



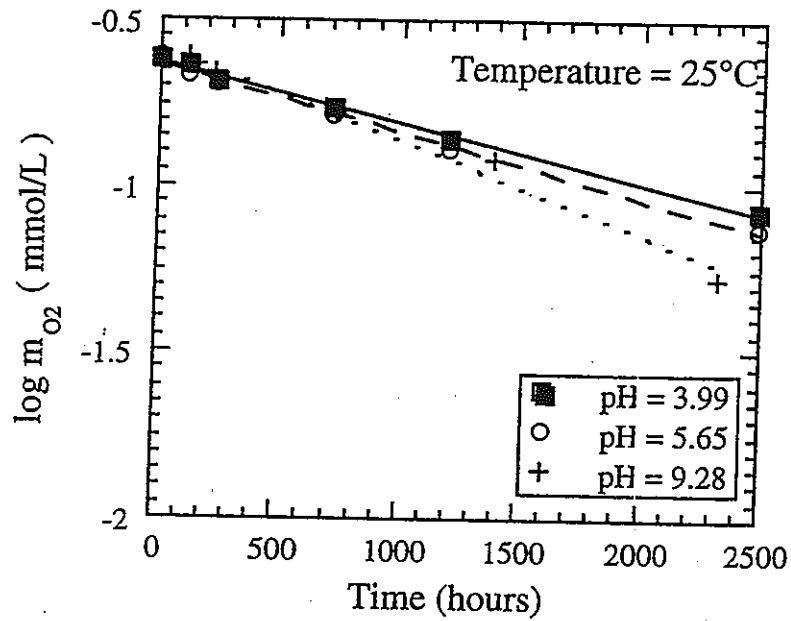


Fig. 1.13. Plots of  $\log m_{O_2}$  vs. time of the experimental solutions during oxidation of Hanawa pyrite at 25 °C.

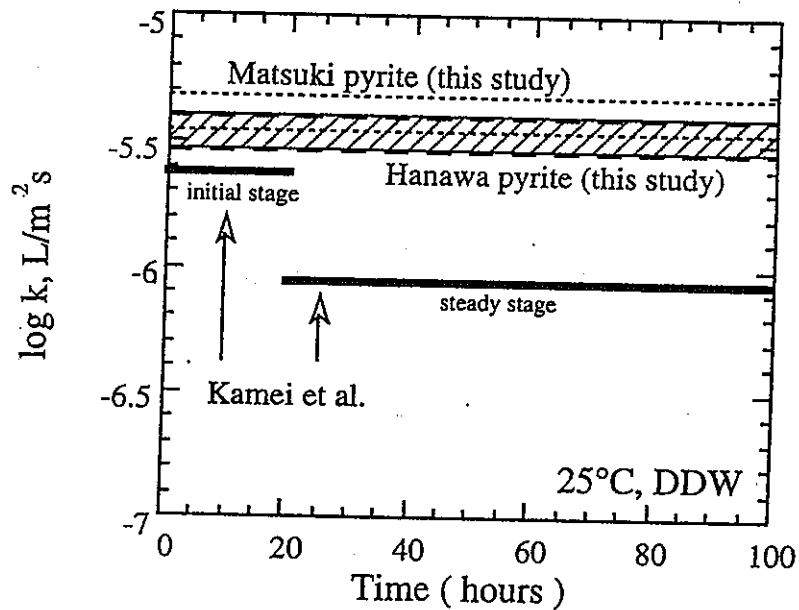


Fig. 1.14. Comparison of the rate constants for pyrite oxidation between this study and Kamei et al., (in prep.). The rate constants were calculated from the rates of  $O_2$  consumption.

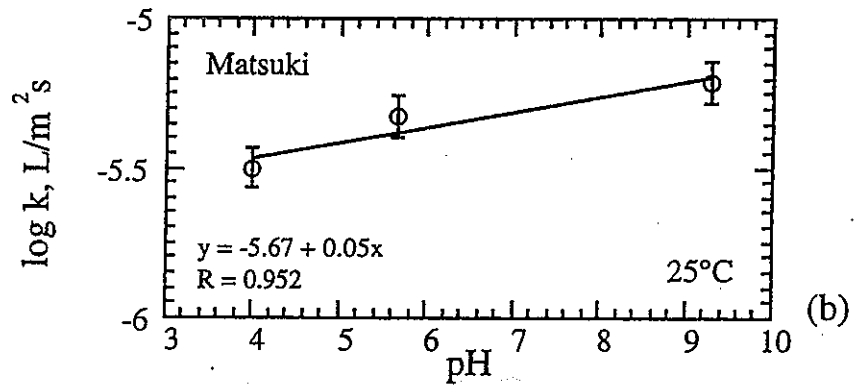
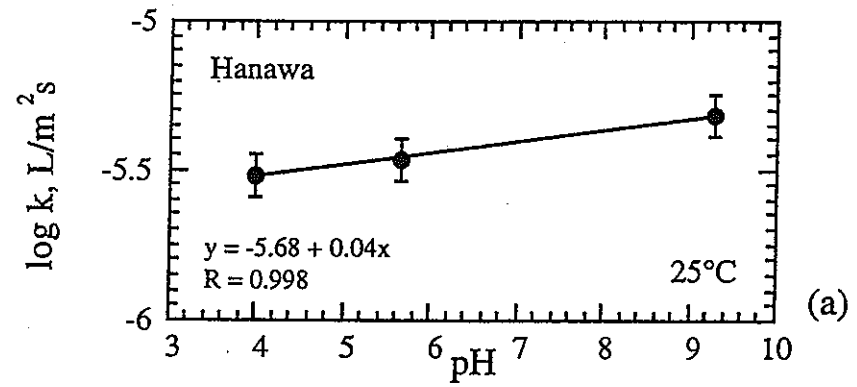


Fig. 1.15. Plots of rate constants for pyrite oxidation vs. pH at 25 °C. The oxidation rates increased with pH. (a) Hanawa pyrite. (b) Matsuki pyrite.

本研究においては、水溶液中の溶存酸素による黄鉄鉱の酸化速度を測定するために、反応時間に対する溶存酸素の消費量、 $\Sigma\text{Fe}$ の増加量および $\text{SO}_4^{2-}$ の増加量を測定した。花輪産黄鉄鉱を用いた実験の溶存酸素量の対数と反応時間の関係をプロットした図がFig. 1.13である。溶存酸素量の対数と時間の間には直線関係が見られる。このことから、黄鉄鉱による酸素の消費が1次反応であることが示唆される。図中の直線の傾きを基に溶存酸素と黄鉄鉱との反応の速度定数(k)を算出し、Kamei et al. (in prep.)のデータと本研究のデータを比較した(Fig. 1.14)。本研究の酸化速度定数の値は、Kamei et al. (in prep.)のinitial stageにおける値と一致する。Kamei et al. (in prep.)では、黄鉄鉱による酸素の消費メカニズムが2ステップあることが示唆され、本研究の45 °Cおよび65 °Cの実験から得たデータと一致する。

Fig. 1.15には本研究のkと初期pHの関係を図示した。この図から、溶存酸素による黄鉄鉱の酸化速度則は次のように表現される。

$$-d[\text{pyrite}]/dt = k[\text{O}_2]\text{pH}^n \quad (1.14)$$

速度定数kは温度および黄鉄鉱の種類によって異なる。nは黄鉄鉱の種類によって異なる。花輪産黄鉄鉱の場合、25°Cで  $k = 10^{-5.68(\pm 0.02)}$   $1/\text{m}^2\text{s}$  および  $n = 0.04$  となった。松木産黄鉄鉱の場合、25°Cで  $k = 10^{-5.67(\pm 0.11)}$   $1/\text{m}^2\text{s}$  および  $n = 0.05 \pm 0.02$  となった。25°Cにおいて、kは初期pHとともに増加したが、試料による速度定数の差は顕著ではなかった。反応温度の上昇とともにkも増加したが、花輪産黄鉄鉱のkの方が反応温度の依存性が高かった。ただし、黄鉄鉱の酸化速度を求める場合、溶液のpHの範囲により、どの溶液種の濃度変化を基準とするかによって得られるk値が異なった。黄鉄鉱の酸化反応の活性化エネルギーは花輪産および松木産黄鉄鉱についてそれぞれ  $66 \pm 15 \text{kJ/mol}$  および  $47 \pm 14 \text{kJ/mol}$  を得た(Fig. 1.16)。

Fig. 1.17には、本研究によって得られた速度則とWilliamson and Rimstidt (1994)の速度則の比較を図示した。彼らは、Smith and Shumate (1970)、McKibben (1984)、Moses and Herman (1991)およびNicholson et al. (1988)によって求められた溶存酸素による黄鉄鉱の酸化の実験データをまとめ、次の速度則を導いた。

$$d[\text{pyrite}]/dt = 10^{-8.19(\pm 0.10)} m_{\text{DO}}^{0.5(\pm 0.04)} m_{\text{H}^+}^{-0.11(\pm 0.01)} \quad (1.15)$$

上式で、黄鉄鉱の酸化速度の単位は $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ である。初期条件として25°Cの

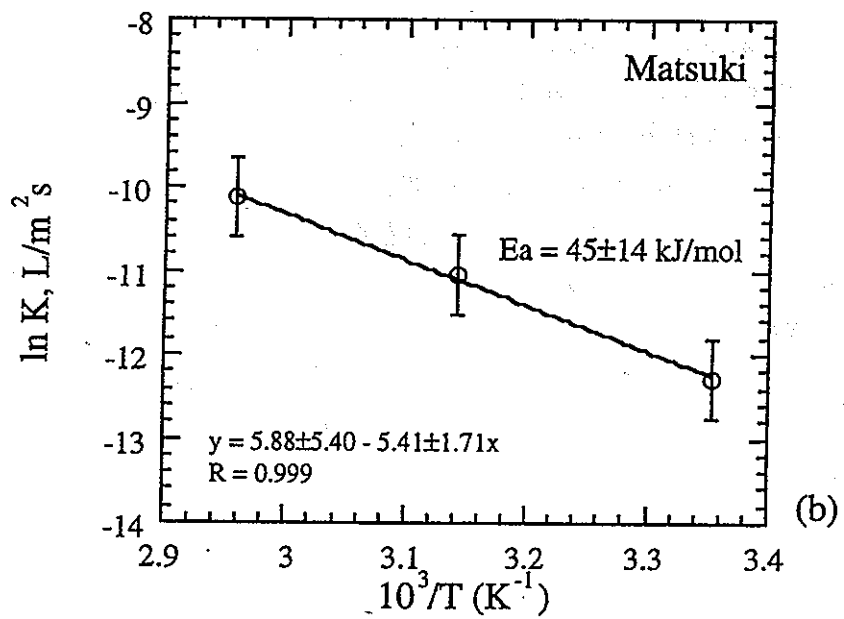
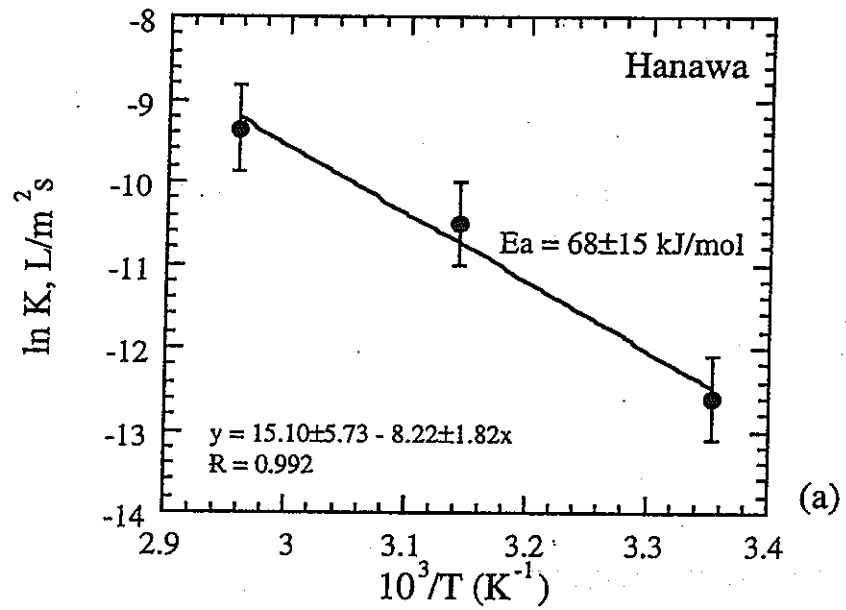


Fig. 1.16. Arrhenius plots of rate constants of pyrite oxidation in a temperature range of 25 °C to 65 °C.

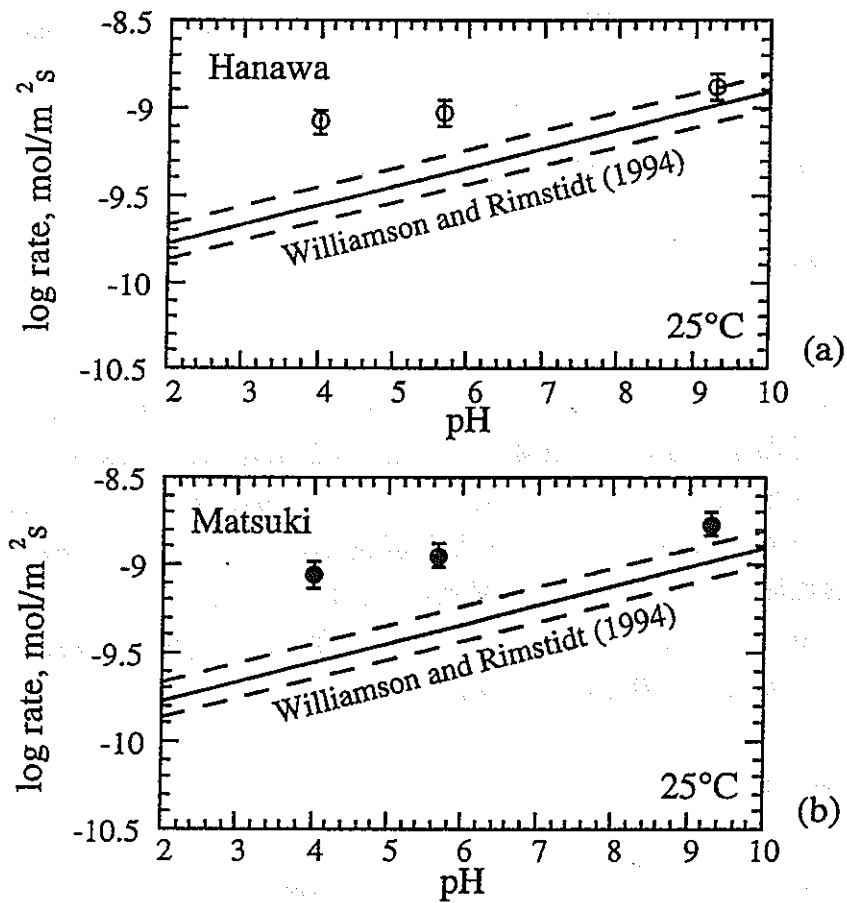


Fig. 1.17. Comparison of oxidation rates of pyrite obtained in this study (open and solid points) and those expected from the equation of Williamson and Rimstidt (1994) at 25 °C (solid and dashed lines). (a) Hanawa pyrite. (b) Matsuki pyrite.

もとで $m_{O_2}=10^{-3.56}$  mol/l、初期pHを3.99、5.65および9.28を設定した。(1.15)式から得られる黄鉄鉱の酸化速度は実線と破線(誤差)で示した。本研究より $O_2$ の減少量を基準とした反応速度は、エラーバー付きのシンボルで表わした。pH=9.28において花輪産および松木産黄鉄鉱の酸化速度は、ともにWilliamson and Rimstidt (1994)の式から得られる値と一致する。しかし、pH=5.65以下では、両試料の酸化速度はその期待される値よりも速かった。すなわち、反応速度のpH依存性は、Williamson and Rimstidt (1994)の推定値より小さいことが示唆される。

## 1.4 開放系における溶存酸素と黄鉄鉱の反応

### 1.4.1 実験方法

黄鉄鉱の酸化溶解モデルを溶液の情報と合わせて考察するために、酸素に対して開放な系において、溶存酸素による黄鉄鉱の酸化実験を行った。実験は、25°C、45°Cおよび65°Cの温度、1 atm、0.2 atmおよび $2 \times 10^{-5}$  atmの酸素分圧の混合ガスを絶えずバブルする条件で行った。黄鉄鉱をボールミルで粉碎し、粉末となった黄鉄鉱約10~0.5 gを反応容液(1000 ml)に入れ実験を開始した。黄鉄鉱の表面積に対する溶液の体積比は約23~0.7  $m^2/l$ である。反応時間は1日~16日間である。定期的にpH、Eh、 $\Sigma Fe$ 濃度および $\Sigma SO_4^{2-}$ 濃度を測定することによって、黄鉄鉱の酸化の速度論的データを取得した。

### 1.4.2 結果と解釈

黄鉄鉱の酸化のメカニズムを求め速度論を議論するために、黄鉄鉱と反応している溶液のpH、Eh、 $\Sigma Fe$ および $\Sigma SO_4^{2-}$ の値が反応時間とともにどのように変化したかを求めた。

全体的な傾向として、黄鉄鉱と反応している溶液のpH、Eh、 $\Sigma Fe$ および $\Sigma SO_4^{2-}$ の変化は、黄鉄鉱を含む水溶液にバブルするガスの酸素分圧によって大きく異なった。例として、Fig. 1.18には花輪産黄鉄鉱を使用した25°Cの実験結果を示した。 $\Sigma Fe$ と $\Sigma SO_4^{2-}$ は酸素分圧が高くなるほど増加し、溶液に対して黄鉄鉱の表面積が増大するほど増加した。

#### 1.4.2.1 水溶液内の化学反応

溶存酸素と黄鉄鉱の反応によって生成した $\Sigma Fe$ と $\Sigma SO_4^{2-}$ の濃度比が、反応温

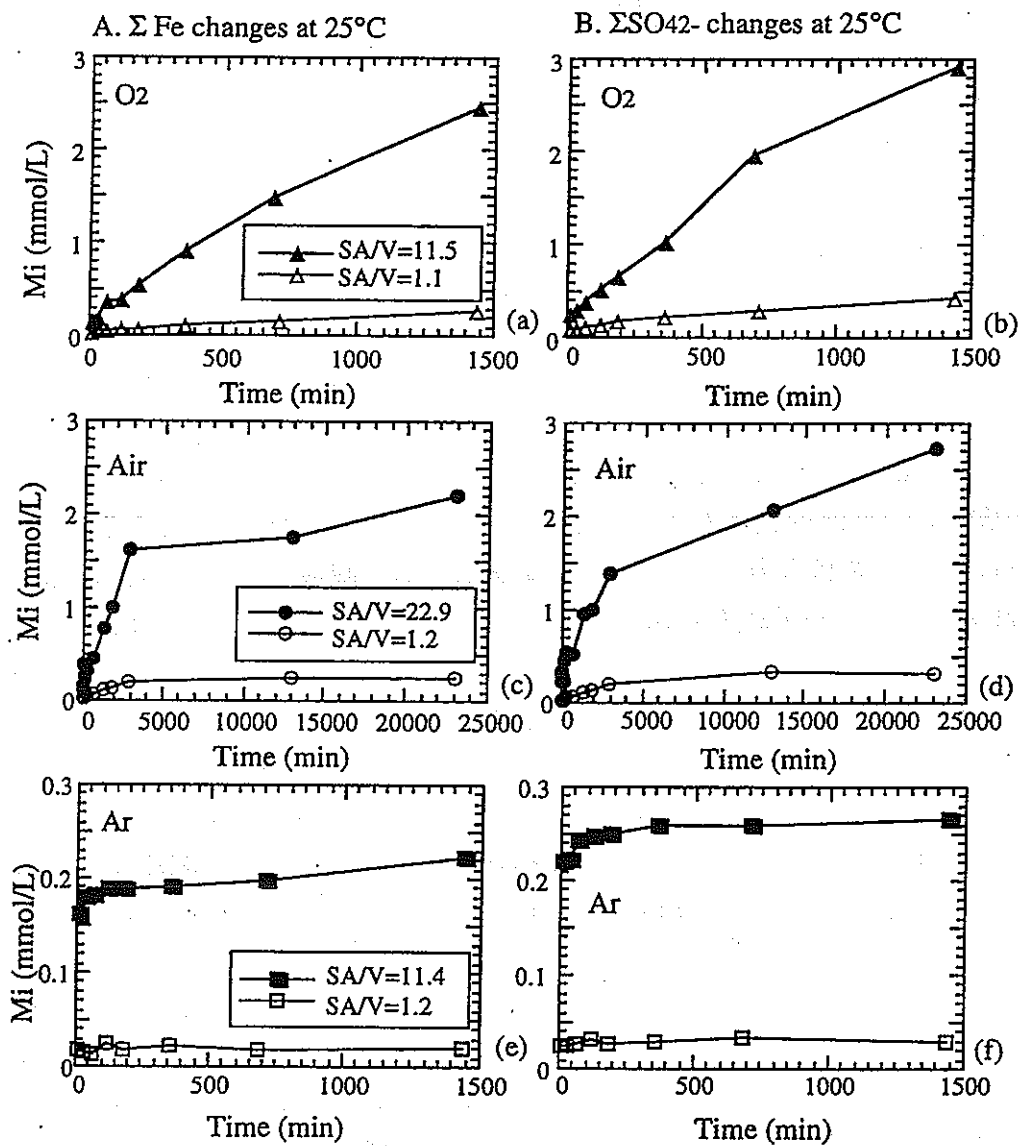


Fig. 1.18. Experimental data of  $\Sigma$ Fe and  $\Sigma$ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> productions during oxidation of Hanawa pyrite at 25 °C. (a) and (b): Gas = O<sub>2</sub>, SA/V = 11.5 and 1.1. (c) and (d): Gas = air, SA/V = 22.9 and 1.2. (e) and (f): Gas = Ar. SA/V = 11.4 and 1.2.

度および溶存酸素濃度に依存することが明らかとなった(Fig. 1.19)。Fig. 1.19には、松木産黄鉄鉱を実験に使用したときに得たデータを示した。O<sub>2</sub>ガス(P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 atm)をバブルした実験では、反応温度に依らずΣFeとΣSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度比は1:2である。空気(P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm)をバブルさせた場合、ΣFeとΣSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度比は反応温度に依存し、かつ反応時間にも依存する。一般に、初期ではΣFeとΣSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の比は1に近く、その後1:2に変化する。Arガス(P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2×10<sup>-5</sup> atm)に含まれる酸素量では、反応温度を65°Cに増加させてもΣFeとΣSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度比は1:1から変化しなかった。

閉鎖系の実験結果の解釈と同様にEh-pH図を用い、溶液種および固相の境界はΣFe = 10<sup>-3</sup> mおよびΣS = 10<sup>-3</sup> mの条件を設定した。設定したΣFeおよびΣSの濃度は、実験終了時のそれぞれの値に対応する。反応開始点の溶液のEhおよびpH値は、すべてFe(OH)<sub>3</sub>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の安定領域に位置したが、反応温度やバブルするガスが異なった場合、反応経路は異なった。実験終了時のEhとpH値はFe<sup>2+</sup>/Fe(OH)<sub>3</sub>境界近傍に位置していない。反応液のFe<sup>2+</sup>/Fe(OH)<sub>3</sub>(am)対の飽和度(SI)の時間的变化も、ゼロ以下であった(Fig. 1.21)。これらのことから、酸素に対して開放な系においては、黄鉄鉱と溶存酸素との反応溶液のEhおよびpH値は、Fe<sup>2+</sup>/Fe(OH)<sub>3</sub>対によってコントロールされないことが示された。

酸化後の黄鉄鉱の表面では、イオウ種におけるFe-monosulfideの存在比が大きく、かつFe-polysulfideの存在比が小さい(1.2.2節)。このことは、結晶表面に生成したFe-polysulfideの酸化反応がFe-monosulfideの酸化反応よりも速いことを示唆する。反応初期における溶液中のΣFeとΣSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度比が1:1であることは、Fe-polysulfideが選択的に酸化されるという考え方で説明される。

長時間O<sub>2</sub>と接触する様な定常状態においては、黄鉄鉱表面上のFe-polysulfideの存在比が減少する(1.2.2節参照)。このことから、初期反応速後はiron-monosulfideおよびiron-polysulfideの酸化反応がともに進行し、溶液中のΣFeとΣSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度比が1:2になることが示唆される。

#### 1.4.2.2 ΣFeおよびΣSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の増加量から算出した黄鉄鉱の酸化速度

開放系において、水溶液中の溶存酸素と黄鉄鉱の反応速度を反応時間に対するΣFeの増加量およびΣSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の増加量から算出した。一例として、花輪産黄鉄鉱を使用し、酸素ガスをバブルし続けた実験で得たデータをFig. 1.22に示した。この図では、黄鉄鉱の酸化速度は反応温度と共に増加することが示されている。反応速度から速度定数を算出し、その速度定数の対数を反応温度の逆数に対し



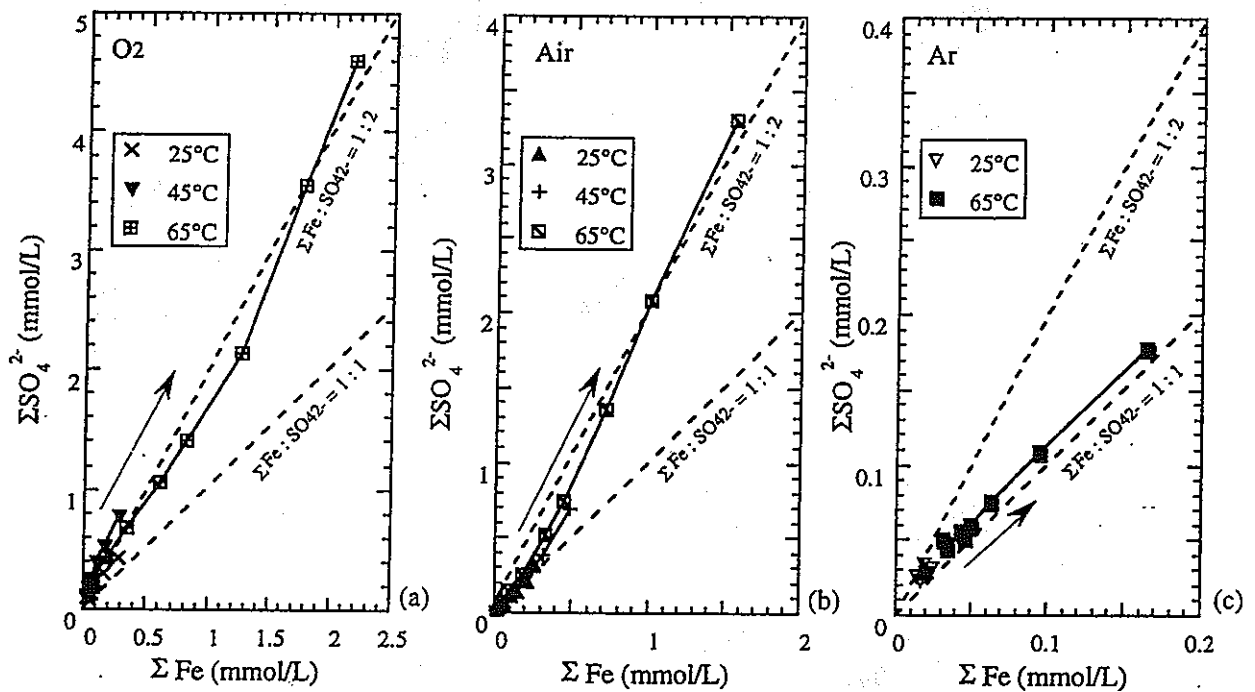


Fig. 1.19.  $\Sigma \text{Fe}$  vs.  $\Sigma \text{SO}_4^{2-}$  plots for experimental solutions using Hanawa pyrite. (a): Gas =  $\text{O}_2$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $45^\circ \text{C}$ , and  $65^\circ \text{C}$ . (b): Gas = air,  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $45^\circ \text{C}$ , and  $65^\circ \text{C}$ . (c): Gas = Ar,  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $45^\circ \text{C}$ , and  $65^\circ \text{C}$ .

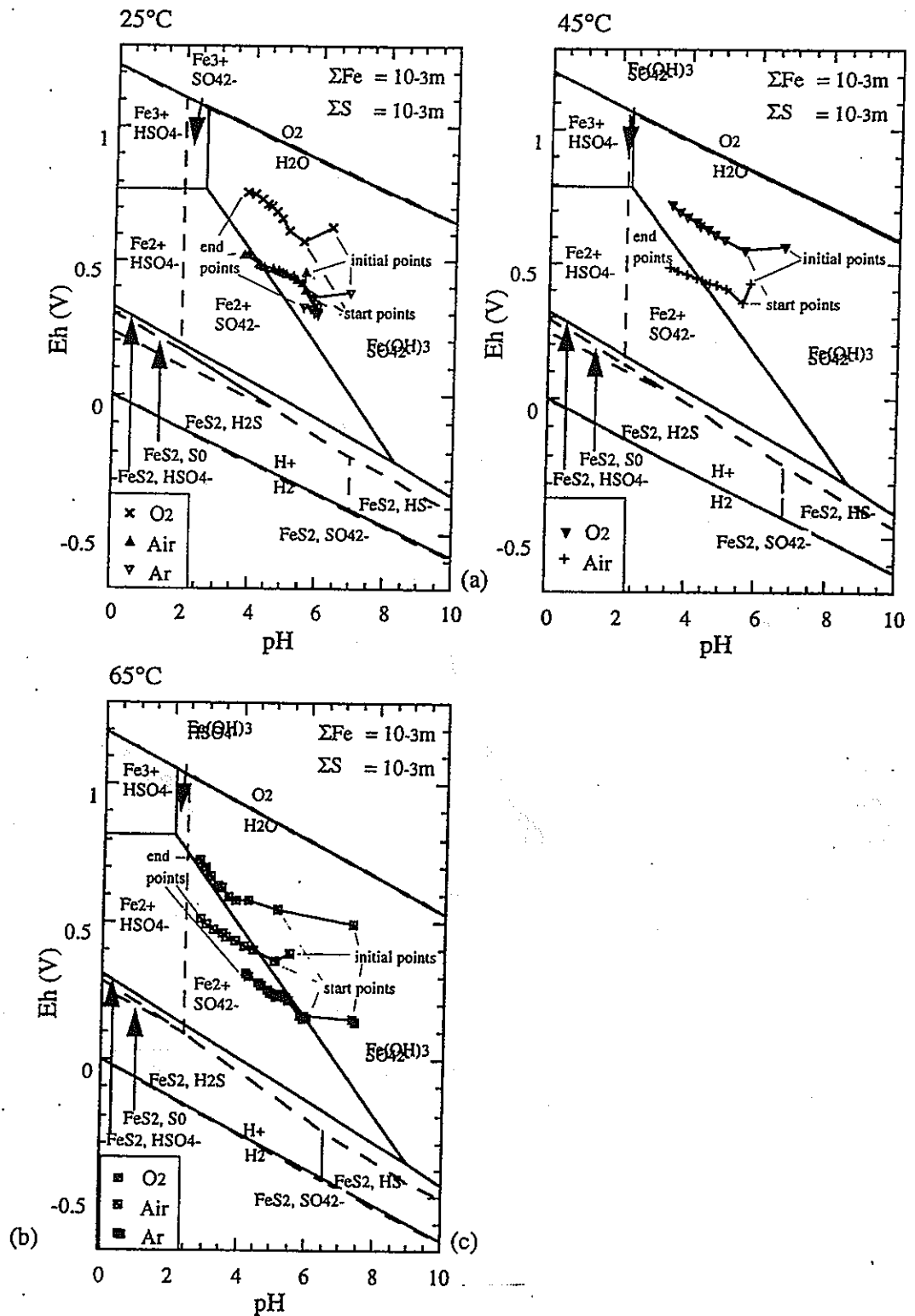


Fig. 1.20. Changes in Eh and pH values of solutions of experimental H-series. (a):  $T = 25^\circ\text{C}$ , gas =  $\text{O}_2$ , air, and Ar. (b):  $T = 45^\circ\text{C}$ , gas =  $\text{O}_2$  and air. (c):  $T = 65^\circ\text{C}$ , gas =  $\text{O}_2$ , air, and Ar. The "initial points" represent fluid compositions before reaction with pyrite. The "start points" represent fluid compositions immediately after (<1 min.) the starts of reaction with pyrite.

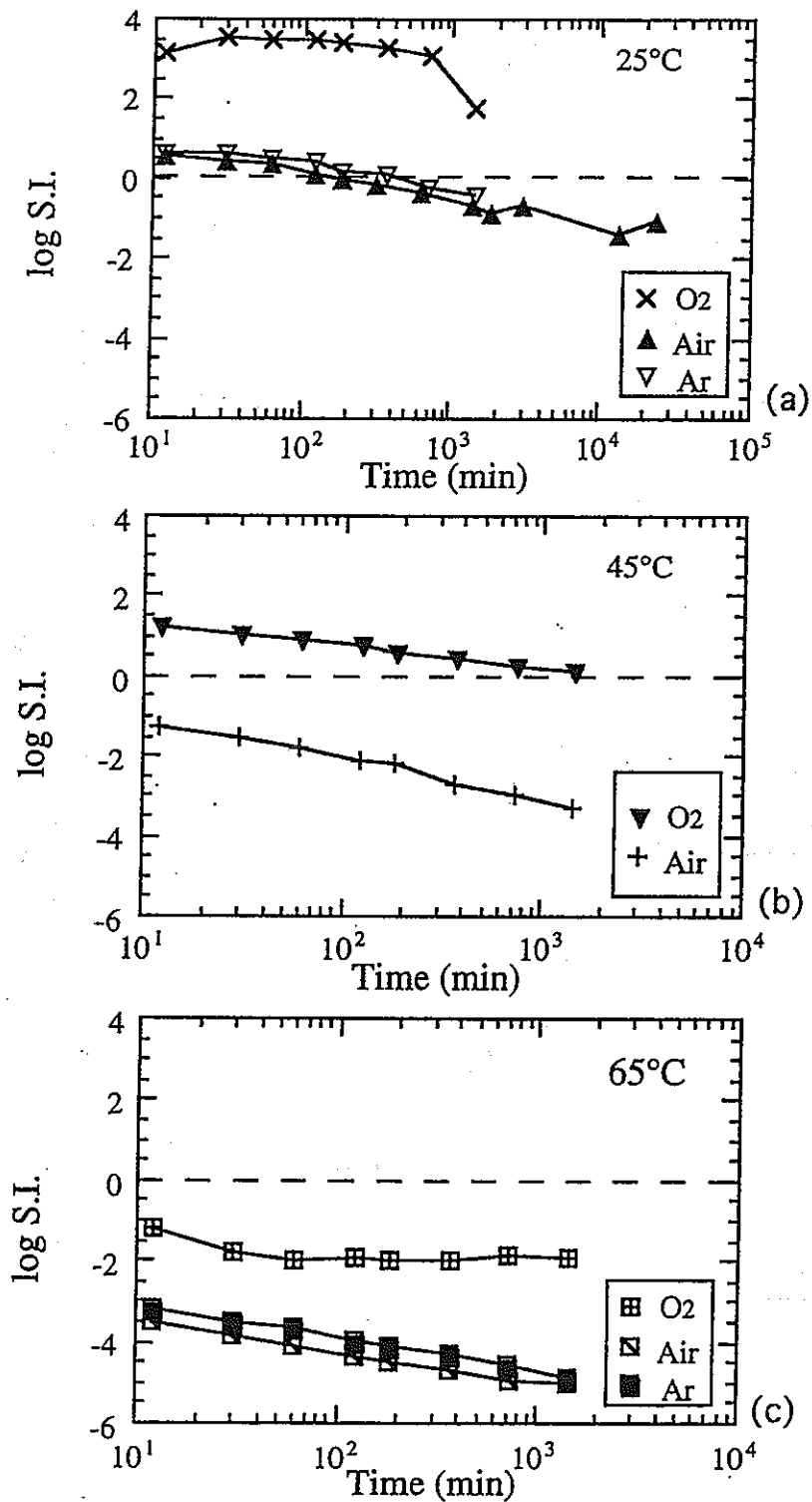


Fig. 1.21. Changes with time in the degree of saturation (S.I.) with respect to  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorphous during oxidation of Hanawa pyrite. (a):  $T = 25^\circ\text{C}$ , gas =  $\text{O}_2$ , air, and Ar. (b):  $T = 45^\circ\text{C}$ , gas =  $\text{O}_2$  and air. (c):  $T = 65^\circ\text{C}$ , gas =  $\text{O}_2$ , air, and Ar.

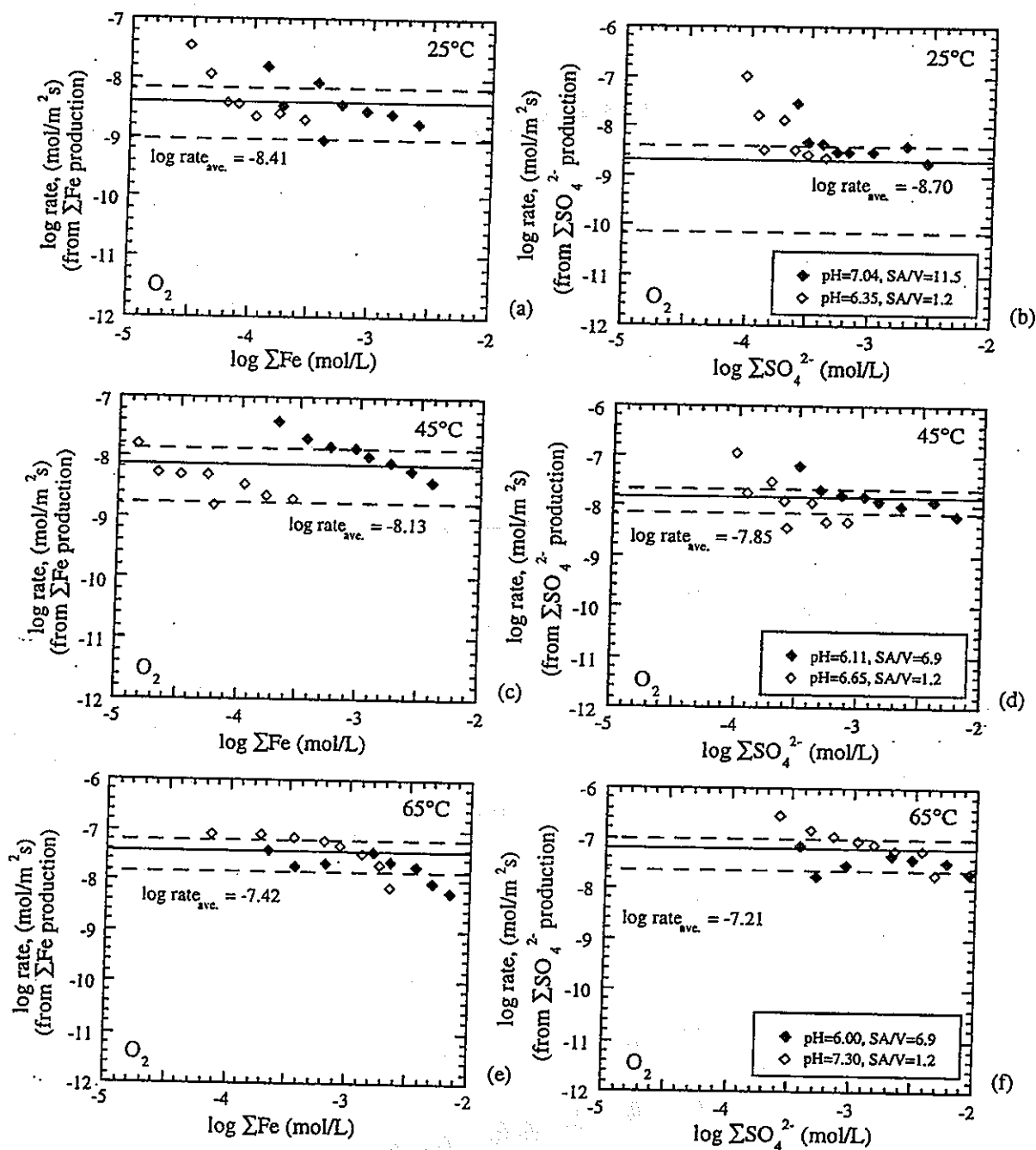


Fig. 1.22. Plots of  $\log \Sigma\text{Fe}$  and  $\log \Sigma\text{SO}_4^{2-}$  of the experimental solutions during oxidation of Hanawa pyrite. (a) and (b): Gas = O<sub>2</sub>, T = 25 °C. (c) and (d): Gas = O<sub>2</sub>, T = 45 °C. (e) and (f): Gas = O<sub>2</sub>, T = 65 °C.

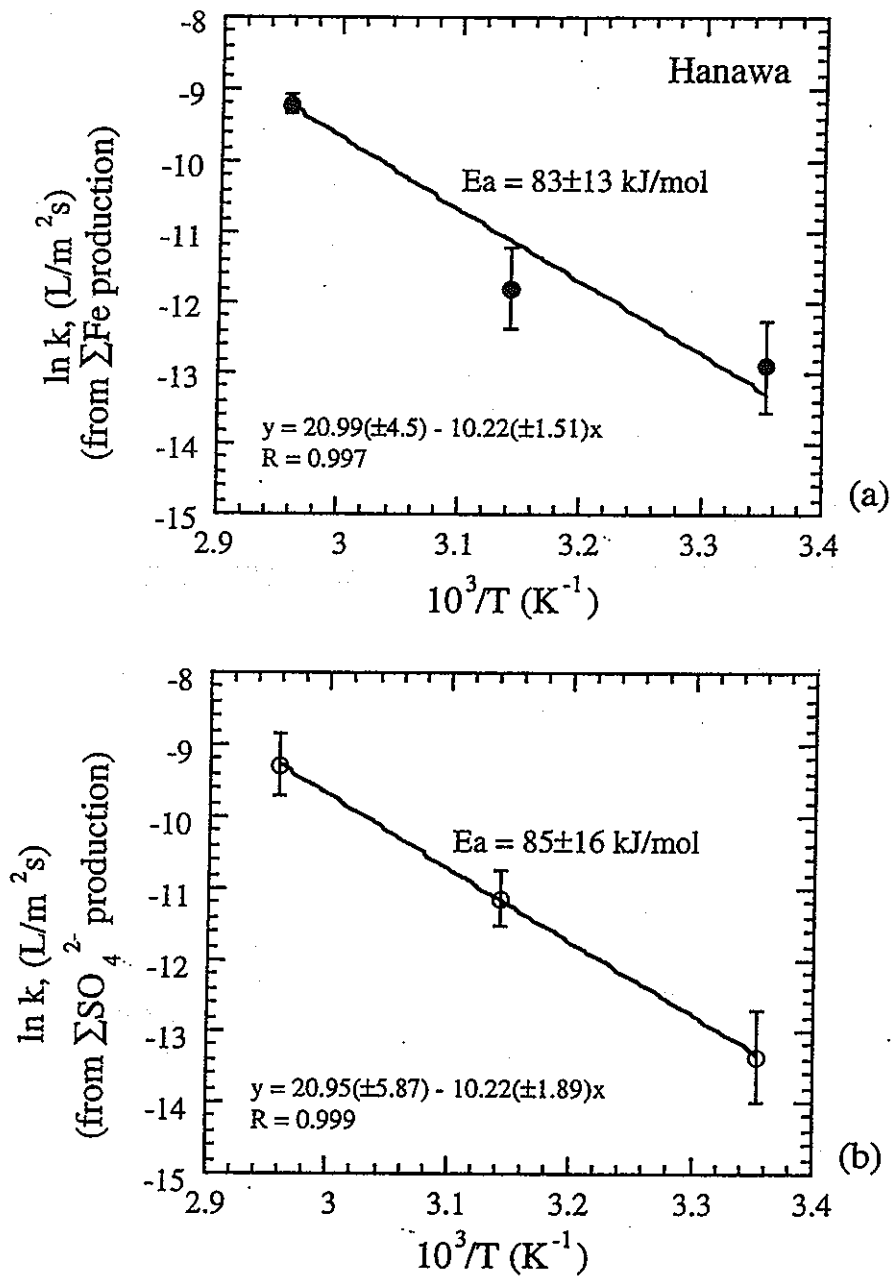


Fig. 1.23. Arrhenius plots of oxidation rates of Hanawa pyrite in a temperature range of 25 °C to 65 °C.

てプロットした図がFig. 1.23である。 $\Sigma\text{Fe}$ の増加量および $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ の増加量から算出した酸化速度定数は一致した。さらに、閉鎖系において溶存酸素の減少量から算出した定数(1.3.2.2節参照)とも誤差の範囲内で一致した。

## 1.5 まとめ

1.2~1.4節の実験データを統合し、黄鉄鉱と溶存酸素の反応における反応メカニズムの詳細が明らかとなった。最も重要なことは、黄鉄鉱の酸化溶解が2つのステップで進行する反応であることである。第一のステップは、黄鉄鉱表面が溶存酸素によってiron-monosulfideとiron-polysulfideに分解される(reaction surfaceの形成)反応。第二のステップは、分解生成物が溶存酸素と反応し溶液に濃集するか、あるいは溶解した $\text{Fe}^{2+}$ が酸化し $\text{Fe}^{3+}$ からなる水酸化鉄としてreaction coatingを形成する反応。黄鉄鉱の表面反応の進行は、溶液中の $\Sigma\text{Fe}$ と $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ の濃度比の変化に現われる。反応初期において、溶液に $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{SO}_4^{2-}$ を供給する主な反応はiron-polysulfideの酸化による。定常状態においては、iron-polysulfideと共にiron-monosulfideの酸化が重要となる。

酸素に対して閉鎖な系において約100日間の黄鉄鉱の酸化実験を行った結果、次のいくつかの点が明らかとなった。

(1) 黄鉄鉱と酸素の反応は1次反応であり、次の反応式が成立する。

$$-d[\text{pyrite}]/dt = k[\text{O}_2] \text{pH}^n$$

速度定数 $k$ は、温度および黄鉄鉱の種類によって異なる。花輪産黄鉄鉱の場合、25 °Cでの $k=10^{-5.68\pm 0.02}$ および $n=0.04$ である。松木産黄鉄鉱の場合、25 °Cでの $k=10^{-5.67\pm 0.11}$ および $n=0.05\pm 0.02$ である。松木産黄鉄鉱よりも花輪産黄鉄鉱の方が、 $k$ の温度依存性は高かった。

(2) 黄鉄鉱の酸化反応の活性化エネルギーは、花輪産黄鉄鉱の場合、 $66\pm 15$  kJ/molで、松木産黄鉄鉱の場合、 $47\pm 14$  kJ/molであった。

(3) 溶存酸素の減少量、 $\Sigma\text{Fe}$ の増加量および $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$ の増加量を基準として黄鉄鉱の酸化速度を測定し、比較した結果、溶液種により異なる酸化速度が得られた。このことは、反応速度則を求める過程において、どの溶液種の濃度変化を基準とするかが重要であることを示唆している。

(4) 黄鉄鉱が酸化することによって水溶液中へ $H^+$ 、 $Fe^{2+}$ および $SO_4^{2-}$ が放出されるが、水溶液中の酸化還元電位は $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$ 対によってコントロールされる。

(5)  $Fe^{3+}$ による黄鉄鉱の酸化反応は、従来 $pH < 3$ の条件においてのみ重要と考えられてきた。しかしながら、Moses and Herman (1991)のデータと本研究結果を合わせると、 $pH$ の範囲が4~7の間でも $Fe^{3+}$ が黄鉄鉱の酸化に関与することが分かった。このことは、黄鉄鉱の酸化速度を求める場合考慮しなければならない。

(6) Williamson and Rimstidt (1994)によってまとめられた黄鉄鉱の酸化速度則は、アルカリ性領域においては有効である。しかし、酸性領域においては、その式から期待される値は実際の速度よりも低く見積もられる。この傾向は $pH$ が低くなるにつれ大きくなる。

酸素に対して開放な系の実験結果からは、次のことが分かった。

(7) 溶存酸素と黄鉄鉱の反応によって生成される $\Sigma Fe$ および $\Sigma SO_4^{2-}$ の濃度比は、反応温度および溶存酸素濃度に依存する。反応温度の増加により、その比は1:1から1:2にシフトし、溶存酸素濃度の増加によっても1:1から1:2にシフトする。これは黄鉄鉱の表面が酸素と反応することにより、iron monosulfideとiron polysulfideに分解することを意味する。その比が1:1の場合、iron polysulfideの酸化が主となり、その比が1:2となるのは、iron monosulfideとiron polysulfideの酸化反応が共に重要となることが示唆される。iron monosulfideの酸化は反応温度の上昇または酸素分圧の増加によって促進される。

(8) 閉鎖系(天然においては地下水等に当てはまる)の実験において、溶液のEhおよび $pH$ 値は、 $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$  (am)対によってコントロールされていた。しかし、開放系においては、Eh- $pH$ 図上の溶液組成の変化およびSI(Saturation Index)の時間変化から、溶液のEhおよび $pH$ 値は、 $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$  (am)対によってコントロールされず、 $H^+$ /polysulfide対によってコントロールされた可能性がある。この違いが持つ意味については今後の研究課題である。

(9) 閉鎖系における黄鉄鉱の酸化速度則から期待される酸化速度は、開放系の実験結果から得た酸化速度と一致した。

## 第二章 有機物と酸素の酸化還元反応実験

### 2.1 有機酸のバックグラウンド

海洋生物および陸上生物の死骸(biopolymer)は堆積岩中に埋没し、続成過程において種々の形に変化していく。その変化の過程で、水溶性の有機酸(アミノ酸、フミン酸、フルボン酸、カルボン酸など)やガス(メタン、炭酸ガス、水素、窒素、硫化水素など)や有機溶媒に可溶性有機物(ピチュメン)と水にも有機溶媒にも不溶性有機物(ケロジェン)に分解していく。地下500 mまでの地下水にはかなりの量(数百ppmから数千ppm)の有機酸が存在することが知られているが、古い時代の堆積岩に残存する有機物は主にケロジェンであり、岩石中の有機炭素含有量としては約1 wt.%を占める。本研究の目的は、種々な有機物と地下水の溶存酸素の反応速度および反応メカニズムを解明することである。

昨年度に引き続きフミン酸による溶存酸素の消費速度を測定する研究を継続した。またケロジェンを用いて同様の実験を予察的に行った。フミン酸は分子量が2000~50000の植物起源の高分子有機酸であり、アルカリ溶液には溶けやすく、酸性溶液には溶けにくい性質を持つ。構造的には、多環芳香核に、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などが結合している。

### 2.2 フミン酸による溶存酸素の消費速度の測定

#### 2.2.1 実験方法

フミン酸および純水を反応容器に密封し、一定時間後に開封して溶液の組成(DO、pH、Eh)を測定した。反応容器には、内容積約120 mlのバイアル瓶を使用した。このバイアル瓶は、ゴムおよ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。

和光純薬工業より市販されている試薬フミン酸(Lot No. ESQ7991)を用いて実験を行った。実験に使用した水は、蒸留脱イオン水を約30分間再度沸騰させ溶存ガスを完全に追い出した後冷却し、さらに100%酸素ガス、酸素33%+窒素67%、酸素20%+窒素80%および酸素10%+窒素90%の混合ガスを約1.5時間バブリングして準備した4種類の溶存酸素濃度の水である。フミン酸/溶液比を変えるため、反応容器には約1.0 g、あるいは0.1 gのフミン酸と上記のように準備した純水約120 gを封入した。すなわち、フミン酸/水重量比は0.00088 ( $\pm 0.00003$ )および0.0081 ( $\pm 0.00007$ )の2種の条件で実験を行った。バ



バイアル瓶中には極力気泡を残さないように務めたが、65 °Cの実験では溶液の膨張により内圧が上がりすぎる恐れがあったので、0.5 ml程度の空気を残存させた。溶存酸素濃度およびフミン酸/水比の組み合わせにより、各温度ごとに以下のような10通りの実験条件を設定した。

	フミン酸/溶液比	初期溶存酸素濃度(mg/l)
シリーズ1:	約 0.0009	5.2
シリーズ2:	約 0.0009	5.4
シリーズ3:	約 0.0009	11.8
シリーズ4:	約 0.0009	12.2
シリーズ5:	約 0.0009	21.0
シリーズ6:	約 0.008	4.3
シリーズ7:	約 0.008	5.4
シリーズ8:	約 0.008	11.6
シリーズ9:	約 0.008	12.2
シリーズ10:	約 0.008	20.4

バイアル瓶は25 °C(恒温室)、45 °Cおよび65 °C(ウオーターバス)中に放置し、毎日一回攪拌した。温度の変動は1 °C以下である。

### 2.2.2 分析方法

一定温度に一定期間保ったバイアル瓶は、冷水により室温まで急冷(要する時間は通常10分程度)した後、直ちに開封した。ただし、25 °Cに保たれた容器はそのまま開封した。開封後直ちに約100 mlの溶液を用いて溶存酸素濃度(セントラル科学UD-1型)、pHおよびEhを測定した。残液約20 mlは0.45 μmのフィルターによって固形フミン酸を除去した後、プラスチック製のシリンジ中に保存した。後述するが、反応終了後の溶液は黄色に着色しており、肉眼でより反応が進んでいると考えられる実験条件の試料ほど濃く着色している。着色の原因は反応生成物が溶液中に溶けているためだと考えられるが、現時点ではどのような物質であるか不明である。

### 2.2.3 実験結果

25、45 および65 °Cにおいて合計236の実験を行った。実験結果はTable 2.1に示しているが、最長実験時間は1,824時間であった。実験後の溶液は黄色に着色しているが、実験温度、実験経過時間、フミン酸/溶液比、初期溶存酸素

Table 2.1. Experimental data of reactions between humic acid and dissolved oxygen at 25°C

Run No.	Humic Acid (g)	Water (g)	Duration (hours)	DO (mg/l)	pH	Run No.	Humic Acid (g)	Water (g)	Duration (hours)	DO (mg/l)	pH
Initial			0	5.38	6.01	Initial			0	12.20	5.65
HA 001	0.1110	122.26	89	4.66	5.58	HA 216	1.0001	121.14	66	10.34	5.54
HA 002	0.1050	121.81	140	4.78	6.65	HA 217	0.9899	123.72	140	10.00	5.61
HA 003	0.1177	121.91	243	6.00	5.88	HA 218	0.9899	121.93	257	9.45	5.68
HA 004	0.1024	122.30	362	4.46	5.93	HA 219	1.0021	123.21	378	8.97	5.54
HA 005	0.1044	122.29	579	5.63	6.18	HA 220	0.9975	122.89	713	9.59	5.58
HA 006	0.1126	121.10	674	3.54	6.31	HA 221	0.9988	121.62	1754	7.88	5.57
HA 007	0.1055	120.19	723	3.95	6.32	Initial			0	11.55	6.41
HA 008	0.1016	121.30	1052	5.14	5.80	HA 301	1.0072	123.50	113	7.80	5.70
Initial			0	20.98	5.97	HA 302	0.9948	122.74	258	7.43	5.49
HA 016	0.1327	121.10	73	20.56	5.92	HA 303	0.9950	124.15	382	9.01	5.60
HA 017	0.1114	121.92	124	19.45	5.90	HA 304	0.9961	122.04	502	8.50	5.61
HA 018	0.0986	123.15	222	20.60	6.02	HA 305	0.9991	121.39	735	7.98	5.52
HA 019	0.1021	124.01	369	21.02	6.26	HA 306	1.0000	121.27	1004	7.67	5.57
HA 020	0.0991	122.88	558	21.72	6.23	HA 307	1.0074	124.80	1239	7.12	5.32
HA 021	0.1012	122.39	653	22.47	6.33	HA 308	0.9940	122.75	1503	6.06	5.60
HA 022	0.0949	122.10	702	22.45	6.44	HA 309	0.9923	122.63	1743	6.18	5.59
HA 023	0.1015	123.42	1031	20.56	6.00	Initial			0	4.26	6.22
Initial			0	5.38	6.01	HA 311	1.0046	121.62	113	4.20	5.65
HA 031	0.9829	120.12	357	3.20	5.66	HA 312	0.9971	123.06	258	3.68	5.46
HA 032	0.9894	121.23	574	3.55	5.69	HA 313	0.9969	121.77	382	3.33	5.62
HA 033	0.9875	120.71	669	3.28	5.81	HA 314	0.9948	124.12	502	3.43	5.65
HA 034	0.9868	121.15	718	3.51	5.67	HA 315	1.0014	122.09	735	2.49	5.52
HA035	0.9826	121.79	1047	3.35	5.63	HA 316	0.9962	121.84	1004	2.48	5.63
HA 038	0.9929	121.71	144	5.65	5.55	HA 317	0.9995	122.05	1239	1.95	5.32
HA 039	0.9907	124.00	268	5.83	5.81	HA 318	0.9996	122.04	1503	2.16	5.55
Initial			0	20.44	6.07	HA 319	0.9973	121.25	1743	2.00	5.56
HA 046	0.9994	122.08	74	19.31	5.71	Initial			0	12.15	6.17
HA 047	0.9895	122.54	122	20.03	6.09	HA 321	0.1047	122.43	113	10.49	6.10
HA 048	0.9969	122.50	220	21.23	5.80	HA 322	0.0996	121.36	258	10.51	5.90
HA 049	1.0090	122.23	367	20.82	5.73	HA 323	0.1018	122.49	382	10.03	5.91
HA 050	1.0005	122.93	556	18.83	5.61	HA 324	0.1002	122.07	502	11.27	6.26
HA 051	1.0114	121.39	651	20.96	5.78	HA 325	0.1044	123.21	735	10.81	5.92
HA 052	1.0016	121.38	700	19.94	5.68	HA 326	0.1029	122.57	1004	11.08	5.80
HA 053	0.9889	122.87	1029	19.51	5.62	HA 327	0.0998	122.39	1239	11.23	5.61
Initial			0	11.82	6.14	HA 328	0.1008	123.29	1495	10.06	5.90
HA 201	0.1096	123.60	88	10.45	5.92	HA 329	0.1043	124.09	1743	10.36	5.95
HA 202	0.1075	122.41	127	10.10	5.83	Initial			0	4.26	6.24
HA 203	0.1041	123.25	210	10.65	5.99	HA 331	0.1063	123.15	113	5.21	6.19
HA 204	0.0998	122.65	327	9.58	5.71	HA 332	0.1048	122.58	258	5.65	6.12
HA 205	0.1031	122.53	448	9.75	5.85	HA 333	0.1021	124.79	382	5.28	6.14
HA 206	0.1060	124.12	783	11.00	6.10	HA 334	0.0990	123.14	502	5.49	6.46
HA 207	0.1073	124.96	1824	10.81	5.97	HA 335	0.1006	122.00	735	5.22	6.25
						HA 336	0.1120	124.64	1004	5.45	6.35
						HA 337	0.0998	123.88	1239	5.42	5.90
						HA 338	0.1021	123.02	1503	5.13	6.38
						HA 339	0.1038	12.76	1743	5.39	6.01

Table 2.1. continued (at 45°C)

Run No.	Humic Acid (g)	Water (g)	Duration (hours)	DO (mg/l)	pH	Run No.	Humic Acid (g)	Water (g)	Duration (hours)	DO (mg/l)	pH
Initial			0	5.19	6.22	Initial			0	11.95	5.95
HA 121	0.1044	119.74	47	4.96	5.61	HA 246	0.9878	122.01	66	8.24	5.48
HA 122	0.1009	122.49	99	4.73	5.96	HA 247	0.9897	122.63	140	7.77	5.51
HA 123	0.1025	121.41	248	5.24	6.32	HA 248	1.0102	122.32	257	6.76	5.43
HA 124	0.1000	122.32	437	4.75	6.06	HA 249	0.9975	122.27	378	6.14	5.40
HA 125	0.0996	121.44	532	4.66	6.14	HA 250	0.9901	124.43	713	4.98	5.37
HA 126	0.1016	120.52	581	4.57	6.06	HA 251	0.9917	120.48	1754	2.37	5.22
HA 127	0.1009	121.85	717	4.85	6.14						
Initial			0	18.79	6.12	Initial			0	11.00	6.39
HA 136	0.0977	122.05	47	20.08	6.24	HA 341	1.0089	122.47	113	7.10	5.51
HA 137	0.0983	121.85	99	20.69	6.23	HA 342	0.9977	122.16	258	6.53	5.41
HA 138	0.0996	123.51	248	21.39	6.21	HA 343	1.0042	121.83	382	5.52	5.25
HA 139	0.0997	120.18	437	19.10	6.03	HA 344	0.9994	121.82	502	4.97	5.22
HA 140	0.1037	122.09	532	20.46	5.97	HA 345	0.9989	122.13	735	4.20	5.24
HA 141	0.0989	120.09	581	19.84	6.13	HA 346	0.9990	121.78	1004	3.14	5.25
HA 142	0.1012	121.38	717	20.91	6.35	HA 347	0.9888	121.84	1239	2.45	5.17
						HA 348	0.9996	123.75	1503	2.33	5.26
Initial			0	5.02	6.19	HA 349	1.0022	121.91	1743	2.14	5.21
HA 151	0.9858	121.21	47	3.81	5.45	Initial			0	4.25	6.10
HA 152	0.9958	119.25	99	2.60	5.68	HA 351	0.9982	122.25	113	2.99	5.46
HA 153	0.9946	120.06	248	2.19	5.44	HA 352	0.9928	122.25	258	1.52	5.42
HA 154	0.9969	120.74	437	1.80	5.42	HA 353	1.0052	123.04	382	1.58	5.32
HA 155	1.0035	120.12	532	1.75	5.52	HA 354	0.9960	124.24	502	1.41	5.37
HA 156	0.9837	120.03	581	1.72	5.46	HA 355	0.9994	121.82	735	1.28	5.27
HA 157	1.0008	119.31	717	1.88	5.39	HA 356	0.9935	121.51	1004	1.49	5.22
Initial			0	20.23	6.22	HA 357	1.0025	122.50	1239	1.24	5.24
HA 166	0.9841	122.18	44	20.52	5.50	HA 358	1.0000	123.17	1503	1.48	5.27
HA 167	0.9929	121.13	96	21.20	5.76	HA 359	0.9952	121.99	1743	1.48	5.26
HA 168	0.9960	122.04	245	22.09	5.46	Initial			0	12.15	6.17
HA 169	0.9896	123.46	434	16.86	5.37	HA 361	0.1059	122.33	113	10.17	6.02
HA 170	0.9969	121.72	529	19.53	5.52	HA 362	0.0998	122.13	258	10.10	5.87
HA 171	1.0063	121.44	578	21.51	5.40	HA 363	0.1067	124.10	382	9.84	5.51
HA 172	0.9928	122.13	714	18.85	5.41	HA 364	0.0989	123.65	502	8.24	5.72
Initial			0	12.05	6.07	HA 365	0.1096	123.09	735	9.90	5.65
HA 231	0.1031	122.17	328	9.06	6.10	HA 366	0.1256	123.42	1004	9.49	5.56
HA 232	0.1096	122.18	136	9.07	5.95	HA 367	0.1050	124.19	1239	8.97	5.52
HA 233	0.0994	122.61	210	9.24	5.74	HA 368	0.0997	121.91	1503	8.53	5.72
HA 234	0.0990	123.59	327	8.43	5.86	HA 369	0.0981	122.72	1743	8.41	5.70
HA 235	0.0999	124.12	448	7.57	5.80	Initial			0	4.26	6.18
HA 236	0.1068	121.76	775	9.35	5.83	HA 371	0.1164	122.81	113	4.74	6.22
HA 237	0.1068	124.76	1824	7.56	5.56	HA 372	0.1011	125.03	258	4.67	6.53
						HA 373	0.0994	123.59	382	4.61	6.27
						HA 374	0.0993	124.18	502	4.70	6.13
						HA 375	0.1057	122.54	735	4.66	6.09
						HA 376	0.1023	123.55	1004	4.62	6.03
						HA 377	0.0997	123.17	1239	4.53	6.02
						HA 378	0.1032	122.54	1503	4.40	6.18
						HA 379	0.1076	123.25	1743	3.81	5.91

Table 2.1. continued (at 65°C)

Run No.	Humic Acid (g)	Water (g)	Duration (hours)	DO (mg/l)	pH	Run No.	Humic Acid (g)	Water (g)	Duration (hours)	DO (mg/l)	pH
Initial			0	5.92	5.87	Initial			0	11.53	5.55
HA 061	0.1042	119.50	50	4.72	6.24	HA 276	1.0041	123.54	66	5.96	5.35
HA 062	0.1042	119.95	146	4.31	5.51	HA 277	0.9970	121.97	140	5.53	5.23
HA 063	0.0993	117.81	270	4.25	6.00	HA 278	1.0090	121.45	257	2.68	5.15
HA 064	0.0986	118.72	389	4.70	5.55	HA 279	1.0016	123.87	378	1.66	5.12
HA 065	0.0994	118.80	533	3.06	5.77	HA 280	1.0040	122.00	713	1.54	5.18
HA 066	0.0973	116.42	629	2.62	5.96	Initial			0	11.20	6.32
HA 067	0.1013	116.98	766	2.92	5.81	HA 381	1.0062	123.94	113	4.96	5.24
HA 068	0.0962	118.23	1007	2.21	5.75	HA 382	1.0058	122.52	258	3.24	5.15
Initial			0	19.36	6.06	HA 383	1.0000	121.44	382	2.06	5.02
HA 076	0.1023	120.93	68	20.44	6.40	HA 384	0.9985	122.99	502	1.22	5.09
HA 077	0.1187	121.38	114	18.85	5.68	HA 385	0.9998	122.32	735	1.63	4.99
HA 078	0.0980	121.28	238	16.82	6.06	HA 386	1.0005	123.35	1004	1.25	5.02
HA 079	0.0991	120.20	357	20.67	5.71	HA 387	0.9910	122.95	1239	1.16	4.96
HA 080	0.0986	119.44	501	15.01	5.83	HA 388	0.9938	123.90	1503	1.46	4.98
HA 081	0.1051	123.39	597	14.95	5.94	HA 389	0.9849	122.35	1743	1.38	5.00
HA 082	0.0984	119.42	734	15.83	5.81	Initial			0	4.01	5.96
HA 083	0.0980	122.15	975	14.41	5.81	HA 391	1.0048	122.02	113	1.39	5.25
Initial			0	6.65	5.88	HA 392	0.9972	122.57	258	1.40	5.15
HA 091	0.9766	117.39	48	2.72	5.51	HA 393	1.0054	121.46	382	1.37	5.05
HA 092	0.9879	117.51	144	1.68	5.19	HA 394	0.9988	122.52	502	1.37	5.14
HA 093	0.9959	118.06	268	1.03	5.22	HA 395	1.0095	123.54	735	1.78	5.02
HA 094	0.9700	120.62	387	1.18	5.15	HA 396	1.0098	122.68	1004	1.55	5.06
HA 095	0.9702	118.52	531	1.14	5.14	HA 397	0.9976	123.31	1231	1.77	5.00
HA 096	0.9631	116.96	627	1.09	5.23	HA 398	0.9994	122.92	1495	1.31	5.00
HA 097	0.9724	117.07	764	1.14	5.02	HA 399	1.0023	122.07	1743	1.45	4.97
HA 098	0.9611	117.29	1005	1.14	5.06	Initial			0	12.20	6.05
Initial			0	20.39	6.07	HA 401	0.1026	123.39	113	9.18	5.62
HA 106	0.9654	118.83	68	18.17	5.53	HA 402	0.1009	123.47	258	8.91	5.69
HA 107	0.9526	119.24	114	19.32	5.20	HA 403	0.1044	123.53	382	8.00	5.38
HA 108	0.9614	120.38	238	15.34	5.16	HA 404	0.1087	122.59	502	7.91	5.59
HA 109	0.9658	120.18	357	14.51	5.10	HA 405	0.0987	123.97	735	6.74	5.54
HA 110	0.9589	122.09	501	11.55	5.03	HA 406	0.0992	123.83	1004	5.54	5.47
HA 111	0.9774	120.13	597	7.19	5.26	HA 407	0.1065	123.07	1239	5.00	5.32
HA 112	0.9692	122.19	734	4.91	5.02	HA 408	0.1036	123.73	1503	4.43	5.32
HA 113	0.9665	118.20	975	8.31	4.94	HA 409	0.1076	124.24	1743	4.12	5.49
Initial			0	10.61		Initial			0	4.24	6.19
HA 261	0.1063	124.28	88	8.70	5.50	HA 411	0.1051	122.40	113	4.07	5.57
HA 262	0.1046	125.05	136	7.82	5.83	HA 412	0.1020	124.84	258	3.91	5.63
HA 263	0.0985	124.65	210	8.26	5.55	HA 413	0.1038	123.21	382	3.50	5.42
HA 264	0.1079	123.52	327	6.55	5.47	HA 414	0.1027	123.42	502	1.56	4.83
HA 265	0.1050	122.27	448	7.08	5.46	HA 415	0.1018	121.58	735	3.01	5.49
HA 266	0.1035	122.81	783	5.15	5.57	HA 416	0.0971	122.98	1004	2.51	5.60
						HA 417	0.1038	123.75	1239	1.69	5.35
						HA 418	0.1043	123.31	1503	2.07	5.41
						HA 419	0.0994	123.48	1743	1.36	5.49

濃度、それぞれがより大きいほど、溶液の色が濃くなっている。このことよりフミン酸の分解生成物が着色の原因となっていることが示唆される。

Fig. 2.1に実験経過時間とpHとの関係を示す。実験溶液の初期pHは、その溶存酸素濃度に関わらず約6.0で、反応が進むにつれて下がる傾向にある(最小値は約5.0)。フミン酸/溶液比が0.0009の場合と0.008の場合とではpHの変化の様子が異なることが見出された。すなわち、フミン酸/溶液比0.0009の場合、500時間までの反応の初期には、pHが大きく上昇したり、また下降したりする現象が認められ、徐々に一定値に収束するようである。45 °Cの場合、Fig. 2.1cにこの様子が典型的に見られ、Fig. 2.2にはそれぞれのシリーズに分けて示した。フミン酸/溶液比が大きくなると(= 0.008)、100時間までの反応の初期にpHは大きく下がり(25 °Cの場合約5.6、45 °Cの場合約5.2、65 °Cの場合約5.0まで降下)、その後はほとんど変動しない。また反応開始後約600時間付近でpHが0.2ユニット程度上昇する現象が見られた(Fig. 2.1f)。この上昇は、異なる条件で行った複数のシリーズで確認され、とくに65 °Cで行った実験ではこの現象が顕著に認められるが、25 °Cおよび45 °Cでの実験でもやはり反応開始後500~700時間付近ではpHが上昇する様子が認められる(Figs. 2.1b and 2.1d)。

溶存酸素濃度の変化はFig. 2.2に示しているように、時間の経過と共に減少する。酸素の消費速度は、温度が高いほど、またフミン酸/溶液比が大きいほど速いことが解る。例えば、フミン酸/溶液比0.008、初期溶存酸素濃度約12 mg/lで行った実験の場合、それぞれの温度について反応開始後500時間の溶存酸素は25 °Cでは9 mg/l、45 °Cでは5 mg/lおよび65 °Cでは2 mg/l程度にまで減少した。溶存酸素濃度が大きく減少している65 °Cで行った実験結果では(Fig. 2.3e)、初期溶存酸素濃度と1000時間後の酸素濃度を比較したみかけの酸素消費速度( $dDO/dt$ )はシリーズ1 ( $2.1 \times 10^{-3}$ )、シリーズ2 ( $4.5 \times 10^{-3}$ )、シリーズ3 ( $8.0 \times 10^{-3}$ )、シリーズ4 ( $8.4 \times 10^{-3}$ )およびシリーズ5 ( $6.1 \times 10^{-3}$  mg O<sub>2</sub>/ 1.0 g humic acid/ 1 H<sub>2</sub>O/ hour)である。

#### 2.2.4 反応生成物

フミン酸は巨大分子であり、その構造中にカルボキシル基、アミノ基、水酸基など、多様な反応基が存在するため、非常に複雑な経路をたどった反応が生じていることが推定できる。ガスクロマトグラフ法により反応生成物の同定を試みたが、酢酸、ギ酸、プロピオン酸等の低分子量有機酸の濃度は検出限界以下であった。反応生成物の同定は今後の検討課題であるが、反応の進行に伴い溶存酸素濃度が減少していることから、今回の実験ではフミン酸の酸化分解物

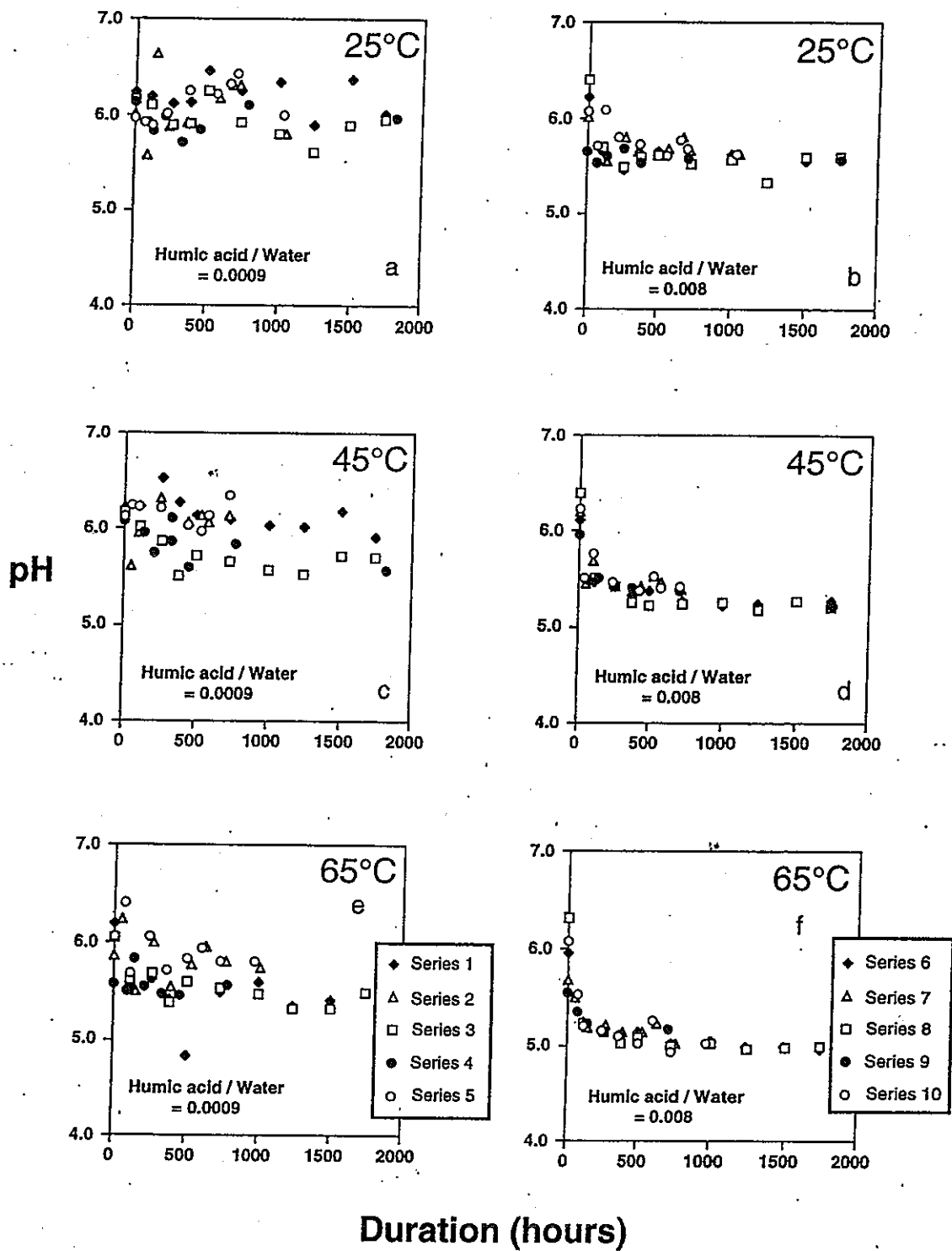


Fig. 2.1 Change of solution pH during reaction of humic acid and dissolved oxygen.

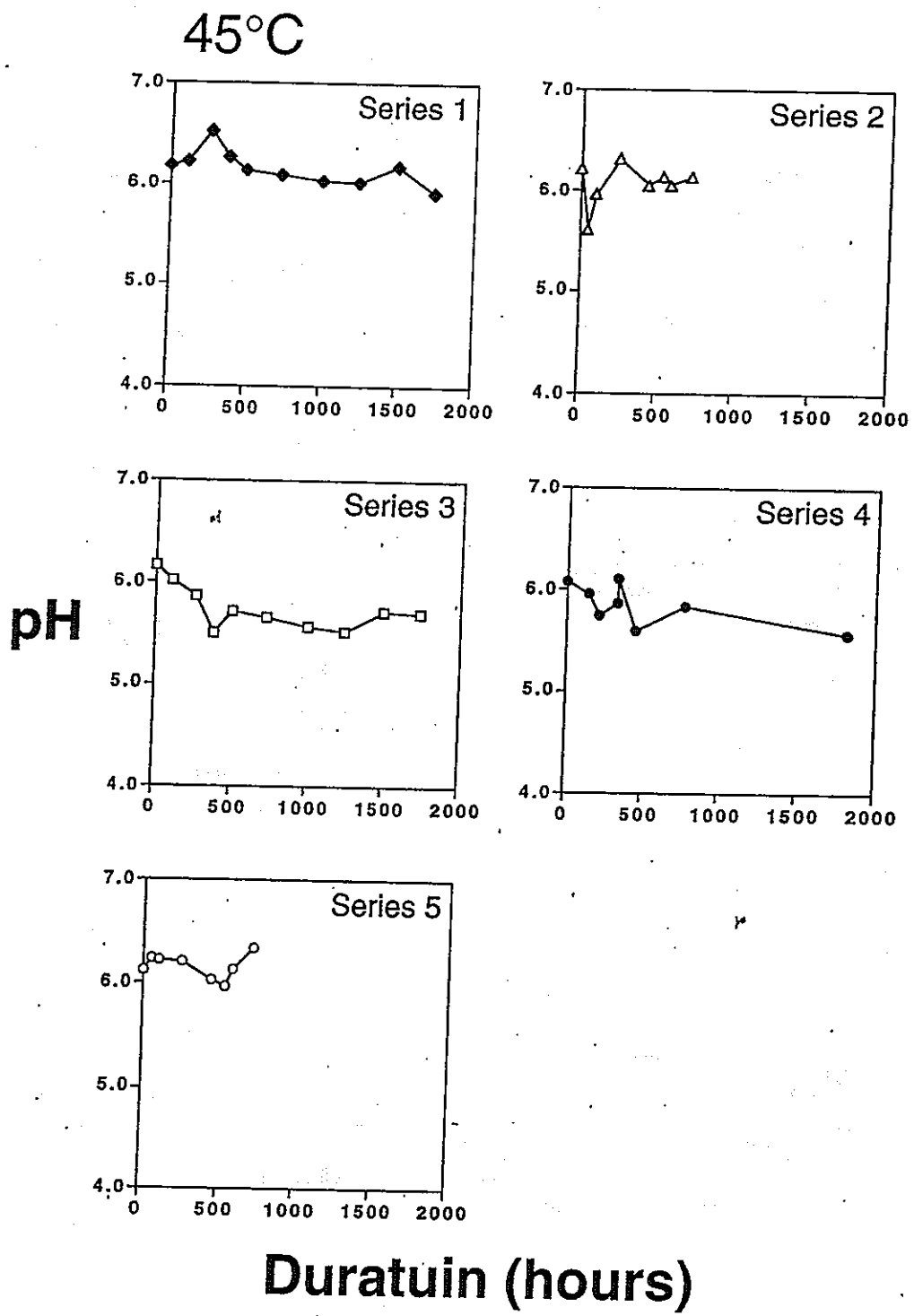


Fig. 2.2 Change of solution pH at 45°C.

Dissolved oxygen (mg / l)

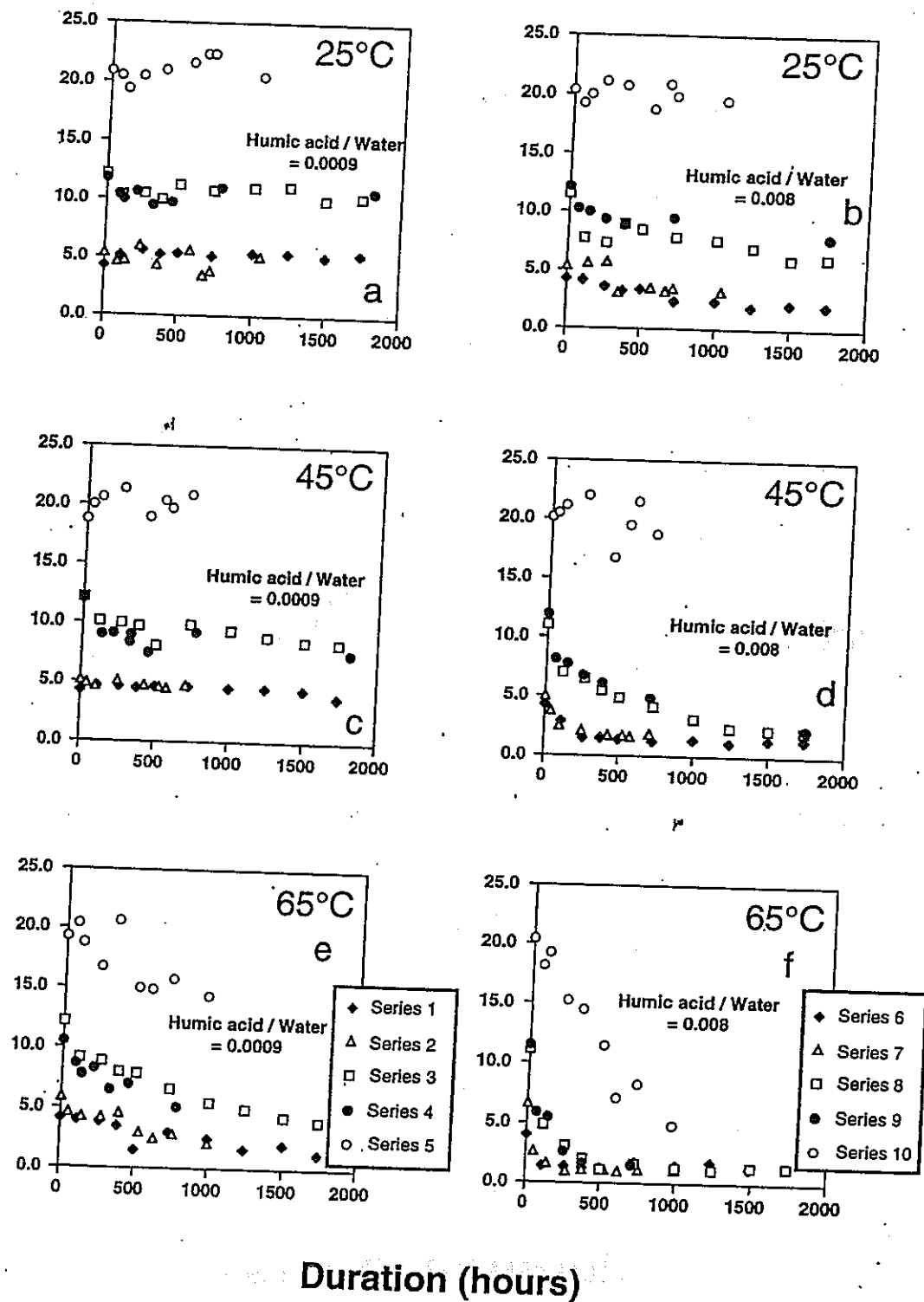


Fig. 2.3 Change of dissolved oxygen content by the reaction of humic acid and oxygen.



が生成していることが示唆される。溶液のpHが徐々に下がるので、別種の有機酸が生成している可能性が強い。前述のようにフミン酸／溶液比が小さい場合、反応の初期に溶液のpHが不規則に上昇したり下降したりすることが認められる。このことは、反応生成物は1種類ではなく、時間の経過に従って溶液中での優勢種が変わること、pHは溶液中の優勢種によりコントロールされていることを示すのであろう。またpHは最終的に一定値に収れんする傾向にあり、最終的には特定の有機酸が優勢になってくると思われる。

## 2.2.5 反応速度

今回行った実験では、使用したフミン酸の分子式および反応生成物が不明であるため厳密な速度論的解析を行うことは難しいが、フミン酸と酸素との一般式は以下のように記述できる。



ここでHAはフミン酸を、A、BおよびCは反応生成物を表し、m、n、a、b、cはそれぞれの物質の化学量論値を表す。上記反応の速度は、

$$\text{Rate} = k [\text{HA}]^x \cdot [\text{O}_2]^y \quad (2.2)$$

と表現され、ここでkは反応速度定数である。酸素の消費速度に注目すれば、速度式は

$$-d [\text{O}_2] / dt = k [\text{HA}]^x \cdot [\text{O}_2]^y \quad (2.3)$$

となる。今回行った実験では、フミン酸は酸素に比べ大過剰に存在し、その濃度の減少は無視できるので上記式は以下のように変換できる。

$$-d [\text{O}_2] / dt = k' [\text{O}_2]^y \quad (2.4)$$

k'はみかけの速度定数である。Fig. 2.4は  $\log [\text{O}_2]$  を時間に対してプロットした図であるが、各温度においてほぼ直線的な関係が見られる。65 °C、フミン酸／溶液比0.008の条件では(Fig. 2.4f)、酸素が反応の初期の段階で消費されて分析できなくなるため、とくに初期溶存酸素濃度が低い場合(シリーズ6-9)には、直線関係は反応のごく初期にしか認められない。以上のような直線関係は、この反応の次数が1次であることを示している。すなわち(2.4)式は以下のような

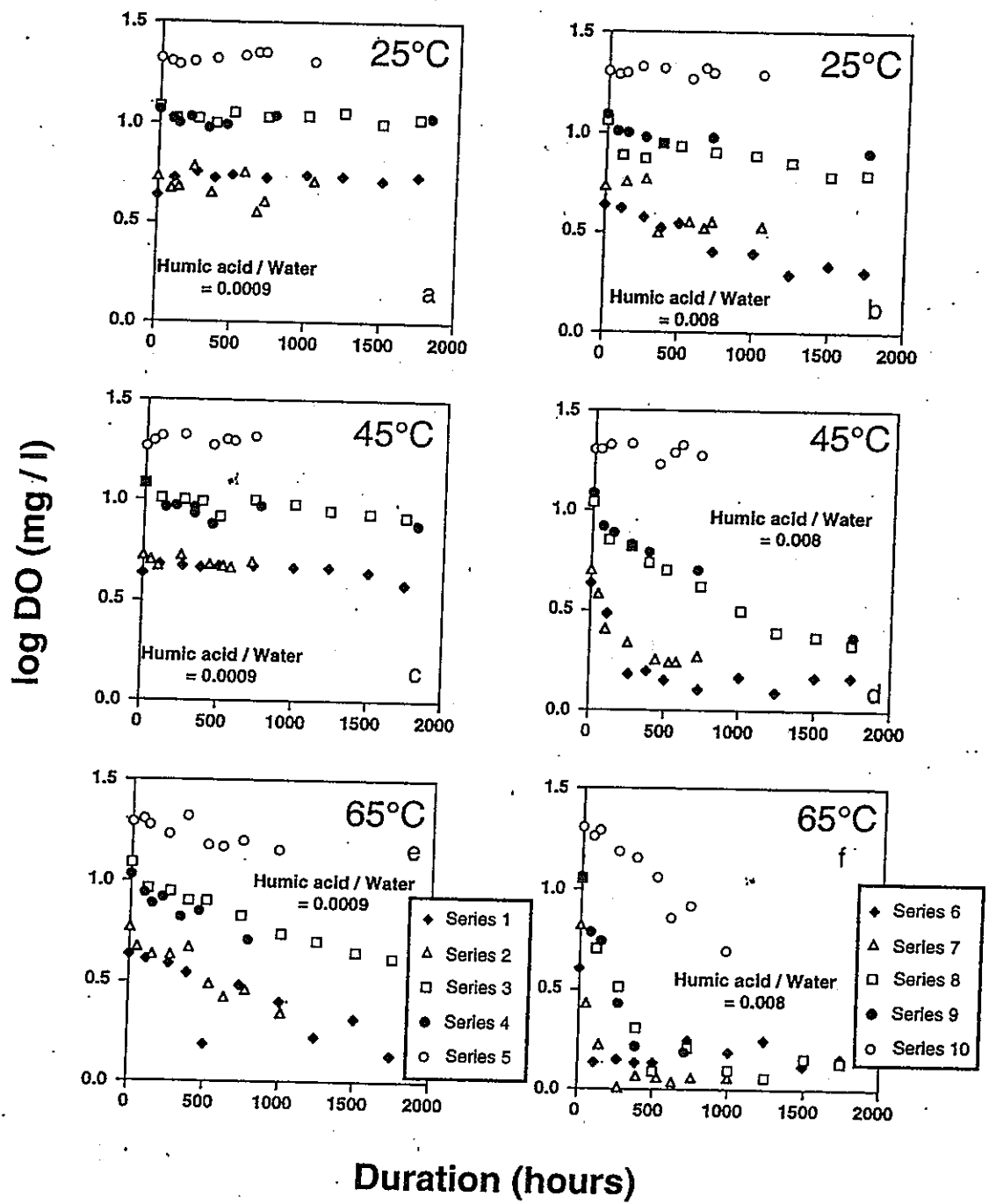


Fig. 2.4 Change of log DO during reaction of humic acid.

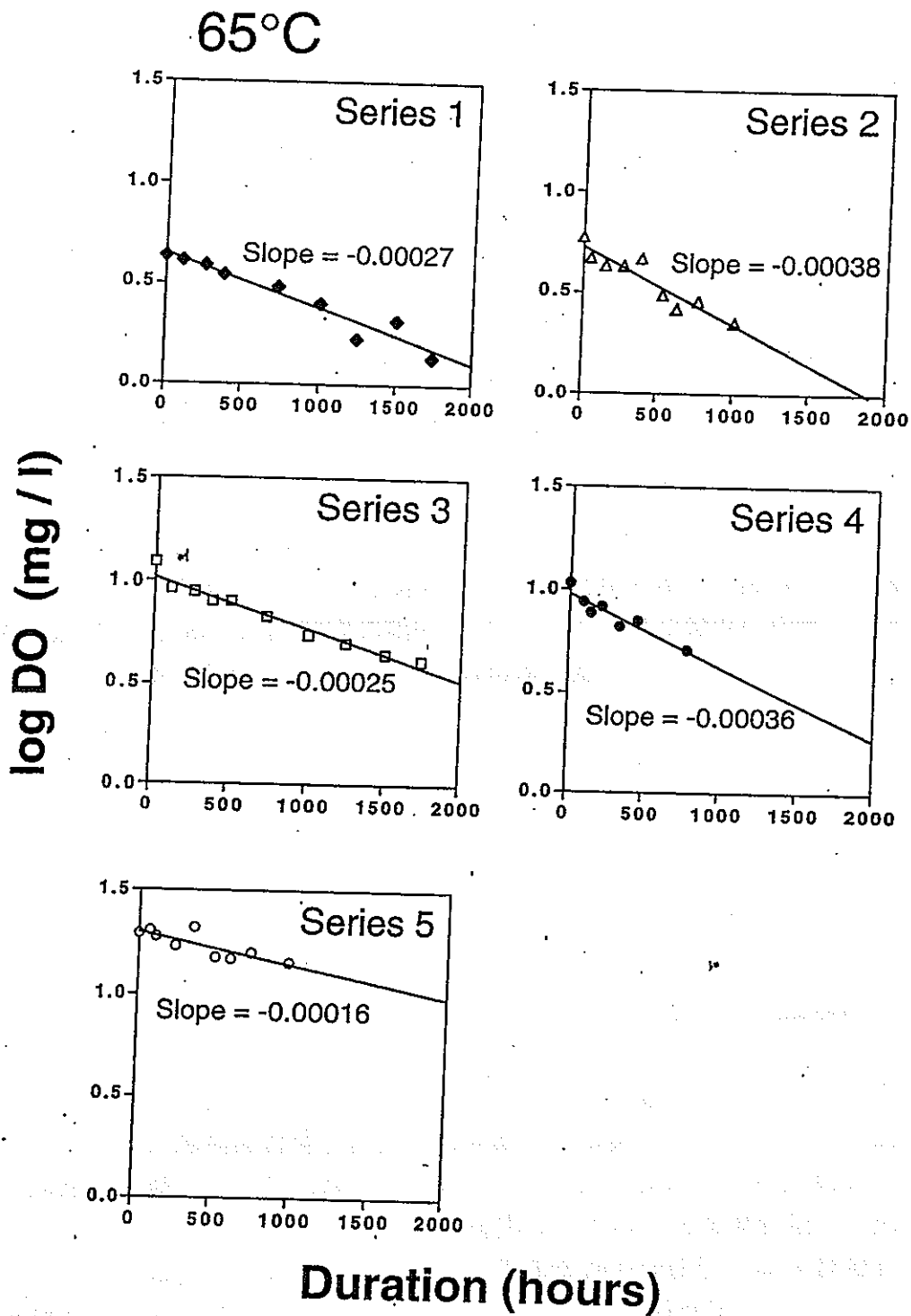


Fig. 2.5 Linear relations between log DO and time at 65°C and humic acid / water ratio ~0.0009.

るが、

$$-d [O_2] / dt = k' [O_2] \quad (2.5)$$

[HA]を定数として扱ったので、フミン酸と酸素の反応(1)式は擬1次反応であると考えられる。(5)の積分型は

$$-\log [O_2] = k' t + C \quad (2.6)$$

となり、 $t=0$ の時、 $C = [O_2]_0$  (初期酸素濃度)である。 $k'$ はFig. 2.4の直線の傾きとして求まり、 $65^\circ\text{C}$ における例を示せばFig. 2.5のようになる。

フミン酸の単位重量あたりの表面積の測定を $N_2$ -BET法で試みたが、表面へのガスの吸着が多く真空に引くことができず、測定値が得られなかったので、単位重量あたりの速度定数を算出した。各実験条件における $k'$ をTable 2.2に示しているが、表中の空欄はFig. 2.4において明瞭な直線関係が得られず、 $k'$ が算出できなかったことを表す。速度定数は以下のようにまとめられる。

$25^\circ\text{C}$ では、 $k = -1.1 (\pm 0.8) \times 10^{-5} \text{ mg O}_2 / \text{l} / 0.1 \text{ g humic acid/h}$ 、

$45^\circ\text{C}$ では、 $k = -4.6 (\pm 2.5) \times 10^{-5} \text{ mg O}_2 / \text{l} / 0.1 \text{ g humic acid/h}$ 、

$65^\circ\text{C}$ では、 $k = -2.6 (\pm 1.4) \times 10^{-4} \text{ mg O}_2 / \text{l} / 0.1 \text{ g humic acid/h}$

となる。

#### 2.2.6 黄鉄鉱との比較

以上のように、フミン酸により地下水中の溶存酸素が消費されることが実験的に確認されたが、フミン酸による酸素消費速度定数は黄鉄鉱のそれに比べ小さい。この点をさらに確認するために、 $45^\circ\text{C}$ においてフミン酸と黄鉄鉱を同時に溶液中の溶存酸素と反応させる実験を行った。結果はFig. 2.6に示すが、ここでは実験開始前の初期溶存酸素濃度、フミン酸/溶液比が同様の条件で行った2つのシリーズの実験値を同時に示している。黄鉄鉱を含む場合、実験開始後約500時間で溶存酸素がほぼ消費されており、酸素の消費という面から注目すると地質学的には黄鉄鉱の重要性がフミン酸よりは大きいと結論できる。

Table 2.2 Calculated rate constant of the consumption of dissolved oxygen

	25°C	45°C	65°C
Series 1	$-0.6 \times 10^{-5}$	$-2.4 \times 10^{-5}$	$-3.2 \times 10^{-4}$
Series 2	-	$-5.4 \times 10^{-5}$	$-4.6 \times 10^{-4}$
Series 3	$-1.4 \times 10^{-5}$	$-6.6 \times 10^{-5}$	$-3.0 \times 10^{-4}$
Series 4	-	$-4.8 \times 10^{-5}$	$-4.3 \times 10^{-4}$
Series 5	-	-	$-1.9 \times 10^{-4}$
Series 6	$-2.6 \times 10^{-5}$	-	-
Series 7	-	$-8.6 \times 10^{-5}$	-
Series 8	$-1.0 \times 10^{-5}$	$-4.1 \times 10^{-5}$	$-1.4 \times 10^{-4}$
Series 9	$-0.7 \times 10^{-5}$	$-3.9 \times 10^{-5}$	$-1.5 \times 10^{-4}$
Series 10	$-0.2 \times 10^{-5}$	$-0.6 \times 10^{-5}$	$-0.8 \times 10^{-4}$
Mean	$-1.1(\pm 0.8) \times 10^{-5}$	$-4.6(\pm 2.5) \times 10^{-5}$	$-2.6(\pm 1.4) \times 10^{-4}$

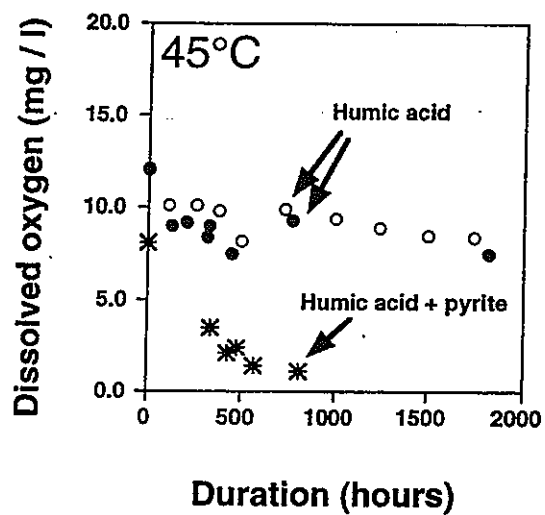


Fig. 2.6 Consumption of dissolved oxygen by the reaction with humic acid and with pyrite + humic acid.

### 第三章 フミン酸とオリビンの酸化反応実験およびケロジェンの酸化反応実験

#### 3.1. フミン酸とオリビンの酸化反応実験

##### 3.1.1 試料

オリビンは昨年度の実験と同様に、秋田県一の目潟産のペリドタイトノジュールから選別し、超音波洗浄したものをを用いた。オリビンは実験を行う直前に粉碎器にかけて数10  $\mu\text{m}$ サイズにしてものをを用いた。フミン酸は第二章の実験と同じ和光純薬工業より市販されている試薬フミン酸(Lot No.ESQ7991)を用いた。

##### 3.1.2 実験方法

オリビン0.1 g、フミン酸0.1 g、蒸留脱イオン水約120 gをバイアル瓶(容量120 ml)に入れ、ゴムとアルミニウムの二重栓で密閉し、25 °C(恒温室)、45 °C(ウオーターバス)、65 °C(ウオーターバス)に放置した。このときの水は、蒸留脱イオン水を100 %酸素ガスおよび酸素：窒素 = 1:2の混合ガスを約1時間半バブリングさせた溶存酸素量の異なる2種類の水を使用した。初期溶存酸素量は、100 %酸素ガスをバブリングした場合、約19 mg/l、酸素：窒素 = 1:2の場合、約12 mg/lである。オリビンとフミン酸の反応を促進させるため、バイアル瓶は1日1回の攪拌を行った。気泡はなるべく残さないように務めたが、45 °C、65 °Cのものは溶液の膨張により内圧が上がりすぎるのを防ぐために、約1 mlほど空気を残しておいた。実験は、下記のように温度、溶存酸素量をそれぞれ変えた6通りを、各測定時間分とフミン酸の影響を確かめるためにフミン酸を除いてオリビンだけをバイアル瓶に入れて、温度、溶存酸素量をそれぞれ変えた6通りの計84通りで行った。

	温度(°C)	初期溶存酸素量(mg/l)	
1. フミン酸+オリビン	25	約12 and 19	x 7本
2. フミン酸+オリビン	45	約12 and 19	x 7本
3. フミン酸+オリビン	65	約12 and 19	x 7本
4. オリビン	25	約12 and 19	x 7本
5. オリビン	45	約12 and 19	x 7本
6. オリビン	65	約12 and 19	x 7本

### 3.1.3 分析方法

溶存酸素量、pH値およびEh値の測定は、第二章の実験方法と同様の手法で測定した。また、残液約20mlをシリンジによって抽出し、0.1  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターによって固形フミン酸とオリビンを除去した後、陽イオンが錯体を形成するのを防ぐため、10%硝酸と混合させて容器に保存した。これを後に、原子吸光法を用いてオリビンから溶脱したMg、Feの濃度の測定を行った。

### 3.1.4 実験結果

オリビン+フミン酸およびオリビンのみの反応における溶存酸素量の減少度の比較をFigs. 3.1および3.2、Table 3.1に示した。初期DO値19 mg/lの場合、フミン酸の有無による溶存酸素量の変化には明瞭な違いは見られなかった。しかし、65°Cの条件では、フミン酸のある方が若干、減少の度合いが大きかった。初期DO値12 mg/lの実験(Fig. 3.2)においても同様に、オリビン+フミン酸の方が、若干減少の度合いが大きい。この傾向は、温度が高い条件のものほど明瞭である。例えば、65°C、約1500時間で5-7 mg/lの減少であった(Table 3.1)。

pHの変化の比較をする(Figs. 3.3 and 3.4)と、初期溶存酸素量の違いでは、pHの変化に違いは見られなかった。オリビン+フミン酸の方は、pHが約6から7に上昇し、その後一定の値をとるが、オリビンのみの方は、pHが約6から10に上昇し、徐々に減少する。また、その値は温度条件の高いものほど低い値をとり、25°Cで約10、65°Cで約9.5であった。

Ehの変化(Figs. 3.5 and 3.6)も、pHと同様、初期溶存酸素量の違いではEhの変化に違いは見られず、オリビン+フミン酸の方は、実験開始後すぐにEhが約640から600に減少して一定の値をとり、フミン酸のない方は約640から400に減少して一定の値をとる。これは、温度条件の違いによって差は見られなかった。

次に、原子吸光法によって測定したMgイオンの濃度を比較してみる(Figs. 3.9 and 3.10)。Mgイオンの濃度増加度は、すべての初期溶存酸素量と温度条件において、フミン酸の有無によって異なる。オリビンのみの方が、オリビン+フミン酸の方よりもMgイオンの濃度が0.2から1.2ppmほど高い。Feイオンの濃度(Figs. 3.11 and 3.12)は、初期溶存酸素量および温度条件に関わらず、Mgイオンに比べて低い値を示し、時間の経過によって数ppm減少する傾向を示す。



Table 3.1 Experimental data of reactions of humic acid and olivine

Run No.	Humic Acid (g)	Olivine (g)	Water (g)	pH	Eh (mV)	DO (mg/l)	Time (hours)	Mg (ppm)	Fe (ppm)
pure O <sub>2</sub> gas									
<b>Temp:25°C</b>									
Initial									
1	0.10016	0.10151	123.32	6.06	636.36	18.4	0		
2	0.09955	0.10394	124.28	7.01	594.36	19.6	46	0.1276	0.059006
3	0.10064	0.10074	123.75	6.76	606.36	17.8	113	0.2233	0.11801
4	0.09841	0.10147	122.6	6.87	601.36	19.9	280	0.1595	0.059006
5	0.10017	0.10155	121.49	7.34	573.36	19.1	502	0.2233	0
6	0.09962	0.09988	121.83	7.07	542.36	20.6	697	0.14322	0
7	0.10015	0.10238	121.95	7.07	609.36	20.5	1024	0.2387	0
				7.02	572.36	18.1	1579	0.42966	0.11801
Initial									
22		0.09979	121.82	6.42	649.36	18.4	0		
23		0.10261	121.6	9.96	432.36		52	1.2122	0.29503
24		0.10001	122.3	10.13	448.36	19.6	99	1.6907	0.17702
25		0.09991	123.33	10	439.36	19.6	316	1.6164	0.059006
26		0.10117	122.25	10.21	456.36	17.6	503	1.4993	0.059006
27		0.10015	123.66	10.16	453.36	21.5	699	1.6232	0.11801
28		0.10093	122.13	10.09	340.36	20.1	1007	1.6232	0
				10.01	440.36	17.6	1563	1.5277	0.078478
<b>Temp:45°C</b>									
Initial									
8	0.10061	0.10161	123.29	6.24	645.36	18.4	0		
9	0.09938	0.10074	122.07	6.97	583.36	16.4	44	0.1595	0.059006
10	0.09993	0.10494	123.03	6.99	587.36	16.8	114	0.2233	0.059006
11	0.10005	0.10268	123.38	6.95	561.36	18.3	278	0.3509	0.29503
12	0.09959	0.10156	123.38	7.07	580.36	19.8	500	0.4147	0.21655
13	0.10029	0.10313	121.55	6.84	532.36	19.1	695	0.98678	0.21655
14	0.10262	0.10395	123.61	6.94	618.36	17.1	1022	0.62062	0.11801
			123.93	7.01	576.36	15.1	1577	0.57288	0.09854
Initial									
29		0.10312	123.42	6.26	653.36	18.6	0		
30		0.10003	122.05	10	426.36	11	50	1.7251	0
31		0.10079	121.19	10.07	476.36	18.3	97	1.2441	0.09854
32		0.10271	123.64	9.88	430.36	15.1	315	1.6802	0.059006
33		0.10271	123.64	9.98	449.36	17.1	501	1.2336	0.059006
34		0.10137	121.14	9.91	450.36	19	697	1.7664	0.11801
35		0.10306	121.97	9.88	471.36	17.3	1005	1.9416	0.059006
		0.10254	121.11	9.76	435.36	16.3	1561	1.4789	0.11801
<b>Temp:65°C</b>									
Initial									
15	0.10132	0.10438	122.54	6.4	644.36	18.7	0		
16	0.10058	0.10069	120.49	6.9	573.36	15.3	41	0.37556	0.11801
17	0.09971	0.10168	122.19	6.83	586.36	16.4	111	1.5312	0.47205
18	0.10167	0.10494	120.84	6.75	544.36	18.1	276	0.5742	0.17702
19	0.09926	0.10435	121.44	6.7	554.36	14.6	498	0.78698	0.059006
20	0.10084	0.10134	121.85	6.45	537.36	7	692	0.82734	0.059006
21	0.10045	0.10673	121.28	6.54	448.36	14.1	1024	1.289	0.11801
Initial									
36		0.10046	123.98	6.4	649.36	18.6	0		
37		0.10157	121.3	9.86	423.36		49	1.8502	0.019472
38		0.10251	122.84	9.82	425.36	17.6	96	1.8078	0.15755
39		0.10001	122.2	9.57	432.36	14.6	313	1.3717	0.059006
40		0.10306	122.2	9.58	439.36	17.9	500	1.2227	0.059006
41		0.10306	121.12	9.55	437.36	17.3	695	1.5277	0.019472
42		0.10292	120.92	9.48	430.36	16.7	1004	1.098	0.11801
		0.10084	122.1	9.36	441.36	14.3	1559	0.76384	0.059006

Table 3.1 (cont.)

Run No.	Humic Acid (g)	Olivine (g)	Water (g)	pH	Eh (mV)	DO (mg/l)	Time (hours)	Mg (ppm)	Fe (ppm)
O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:2									
<u>Temp:25°C</u>									
Initial				7	578.36	12.5	0		
43	0.09834	0.10053	124.53	7.11	585.36	11.1	48	0.1276	0.059006
44	0.09999	0.10091	123.52	7.15	594.36	10.8	97	0.10247	0
45	0.10133	0.10045	123.06	6.85	597.36	10.6	308	0.1914	0.23602
46	0.10188	0.11036	121.94	7.15	581.36	9.9	496	0.2233	0.17702
47	0.10189	0.10125	124.28	7.12	546.36	9.8	713	0.22294	0.29503
48	0.10031	0.10171	124.3	6.99	559.36	9.4	1054	0.31842	0
49	0.09673	0.10411	123.37	7.13	536.36	8.9	1530	0.33418	0.059006
Initial				7.48	577.36	12.1	0		
64		0.10188	121.87	9.91	447.36	11.1	55	0.94648	0.019472
65		0.10133	120.9	10.06	475.36	11.3	100	0.7656	0.17702
66		0.10171	121.99	9.66	429.36	10.7	295	1.0345	0
67		0.10101	123.98	10.05	465.36	10.6	506	1.0025	0.059006
68		0.10009	120.88	9.99	491.36	10.8	724	1.3367	0
69		0.10221	123.1	9.94	426.36	10	1009	1.1458	0
70		0.10174	122.82	10.03	436.36	10.5	1632	1.5371	0
<u>Temp:45°C</u>									
Initial				7.04	577.36	11.5	0		
50	0.09951	0.10246	121.64	6.99	595.36	9.6	47	0.1914	0
51	0.09972	0.10112	121.74	7.13	550.36	9.5	96	0.2233	0.039534
52	0.10049	0.10181	122.86	7.14	584.36	9.2	308	0.3515	0
53	0.10217	0.10114	121.83	6.92	565.36	9	496	0.3515	0
54	0.10197	0.10124	121.02	6.85	576.36	8.5	712	0.38192	0
55	0.10298	0.10738	121.76	6.82	578.36	8.5	1053	0.42966	0.059006
56	0.10269	0.10093	121.22	6.95	550.36	6.8	1529	0.62062	0.039534
Initial				7.11	627.36	11.7	0		
71		0.10084	121.83	9.84	434.36	10.4	54	1.0741	0
72		0.10037	123.06	10.03	446.36	10.3	99	1.0846	0
73		0.10032	121.69	9.67	423.36	9.9	294	1.3847	0
74		0.10118	122.96	9.78	549.36	10.6	506	1.2093	0
75		0.10322	122.57	9.77	452.36	10.4	723	1.5119	0
76		0.10184	122.23	9.75	465.36	10	1009	1.289	0
77		0.10037	123.27	9.77	438.36	8.4	1631	1.4858	0.059006
<u>Temp:65°C</u>									
Initial				6.97	586.36	13	0		
57	0.10016	0.10525	122.27	6.78	596.36	10	46	0.2871	0
58	0.09999	0.10062	122.08	6.8	558.36	8.1	94	0.3515	0
59	0.10102	0.10828	121.34	6.77	570.36	8.2	306	0.66607	0.059006
60	0.10071	0.10702	122.55	6.69	562.36	5.5	494	0.5423	0.17702
61	0.09866	0.10088	123.05						0
62	0.10046	0.10838	121.17	6.49	550.36	5.4	1051	1.0025	0
63	0.10229	0.10119	122.62	6.5	555.36	3.9	1527	1.0025	0
Initial				6.62	620.36	12.4	0		
78		0.10364	120.89	9.74	415.36	9.4	52	0.90372	0.039534
79		0.10053	122.81	9.84	454.36	8.6	99	1.127	0
80		0.10135	121.62	9.48	373.36	7.7	294	1.3367	0
81		0.10649	121.83	9.6	540.36	8.5	505	1.3367	0
82		0.10094	122.44	9.48	447.36	8.7	722	1.1777	0.09854
83		0.10049	122.19	9.54	430.36	8.1	1008	1.1935	0.11801
84		0.10138	120.11	9.51	437.36	7.1	1630	1.3834	0.059006

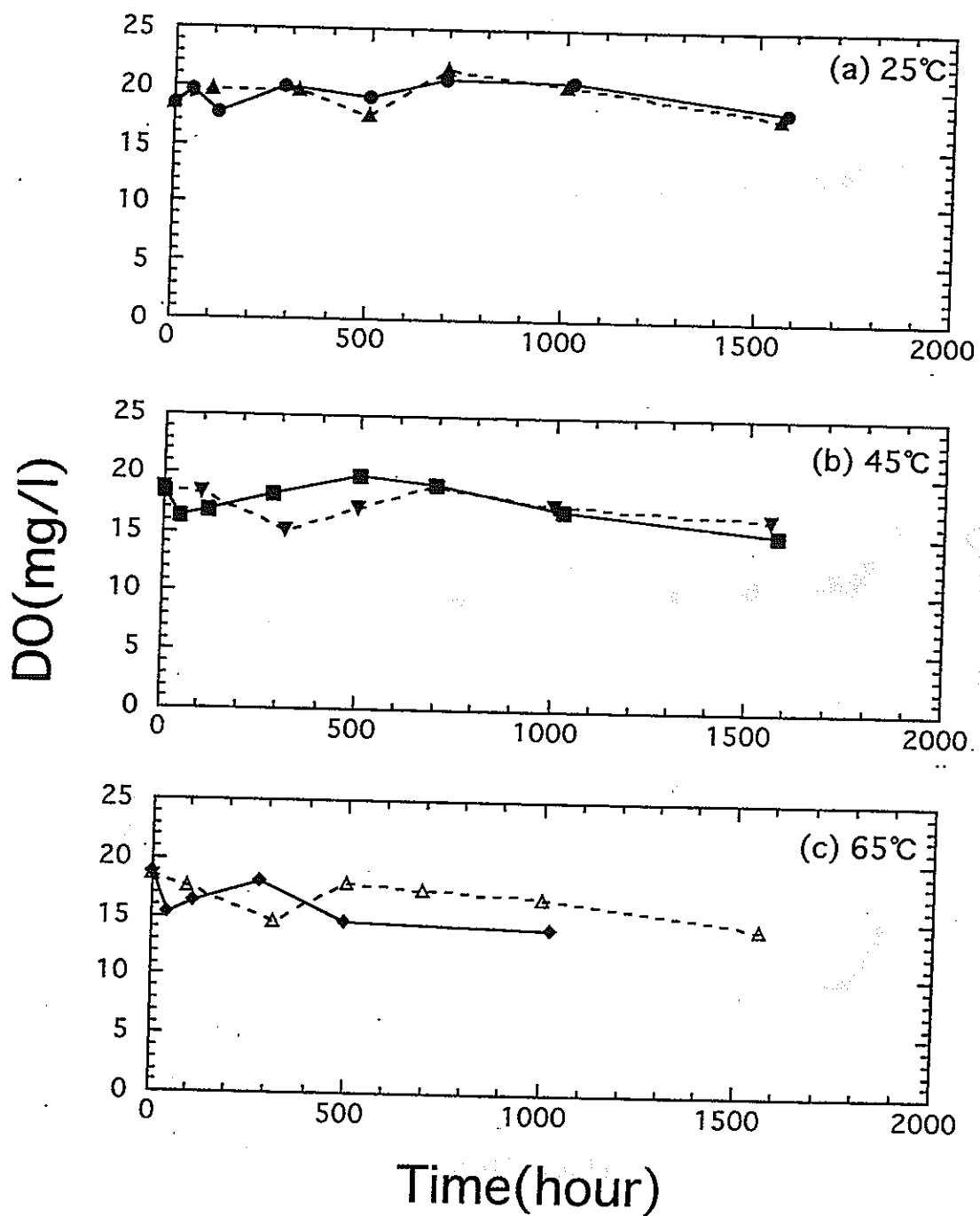


Fig. 3.1. Change of dissolved oxygen content (initial dissolved oxygen = 19 mg/l). Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

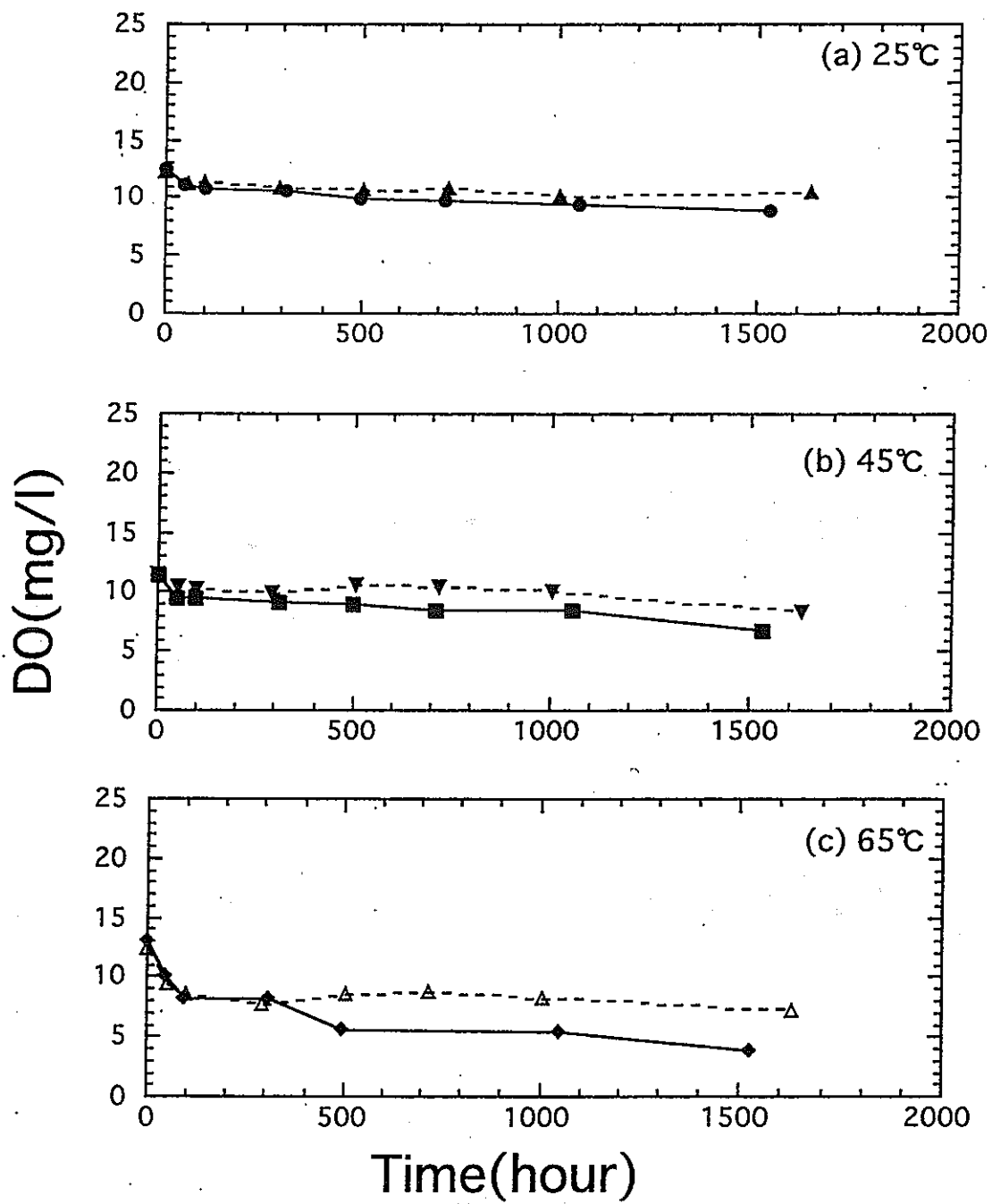


Fig. 3.2. Change of dissolved oxygen content (initial dissolved oxygen = 12 mg/l). Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

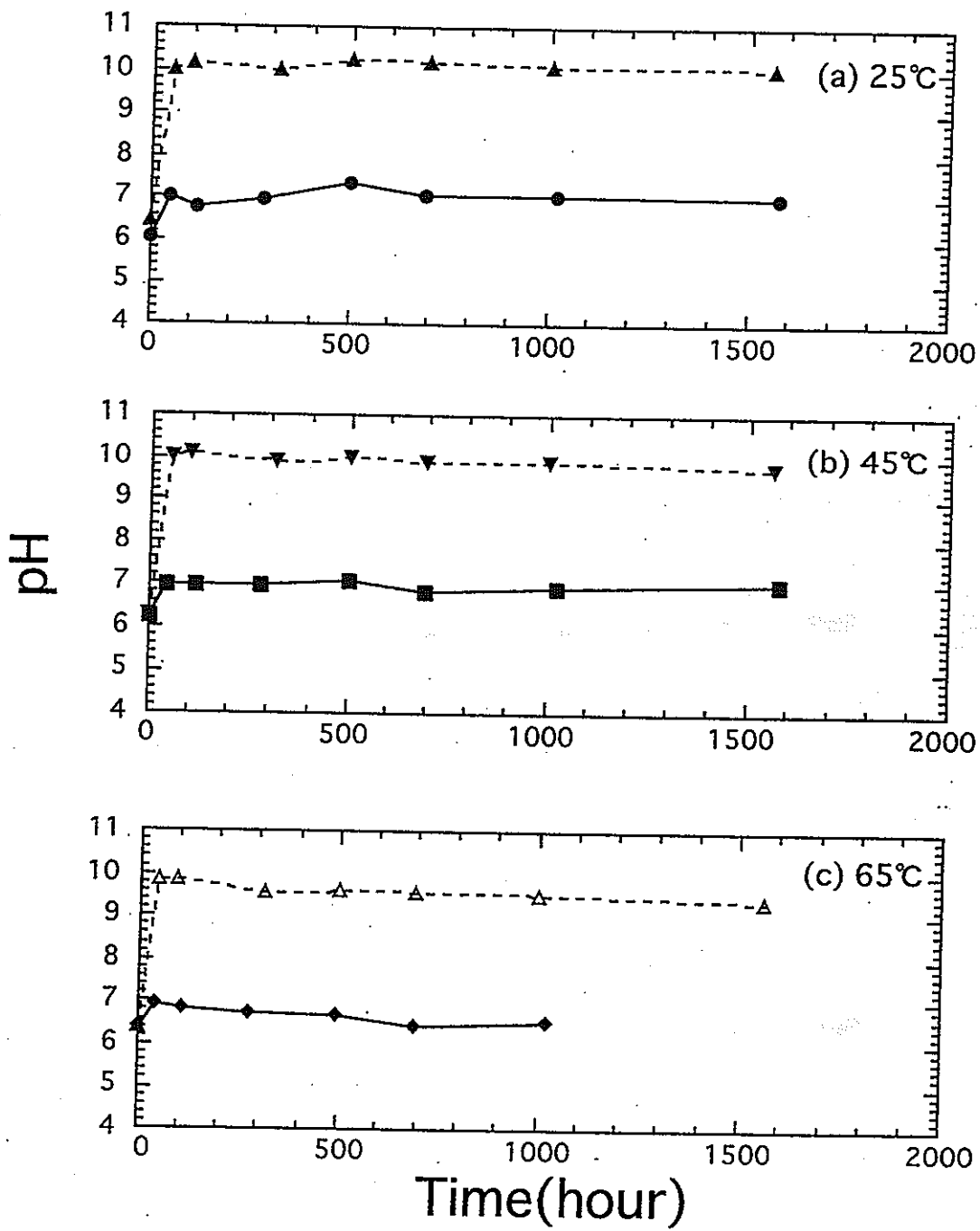


Fig. 3.3. Change of pH (initial dissolved oxygen = 19 mg/l).  
 Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

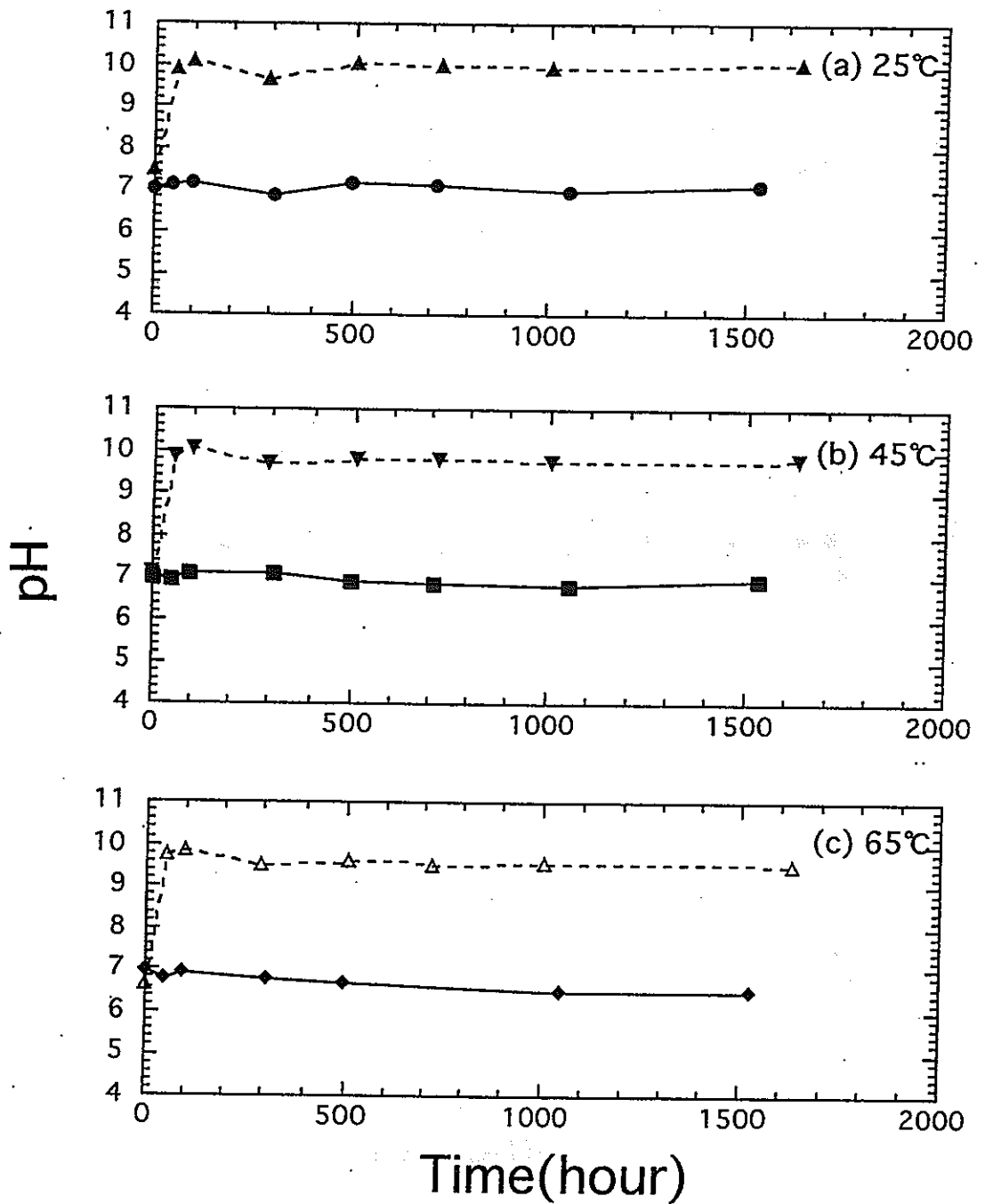


Fig. 3.4. Change of pH (initial dissolved oxygen = 12 mg/l).  
 Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

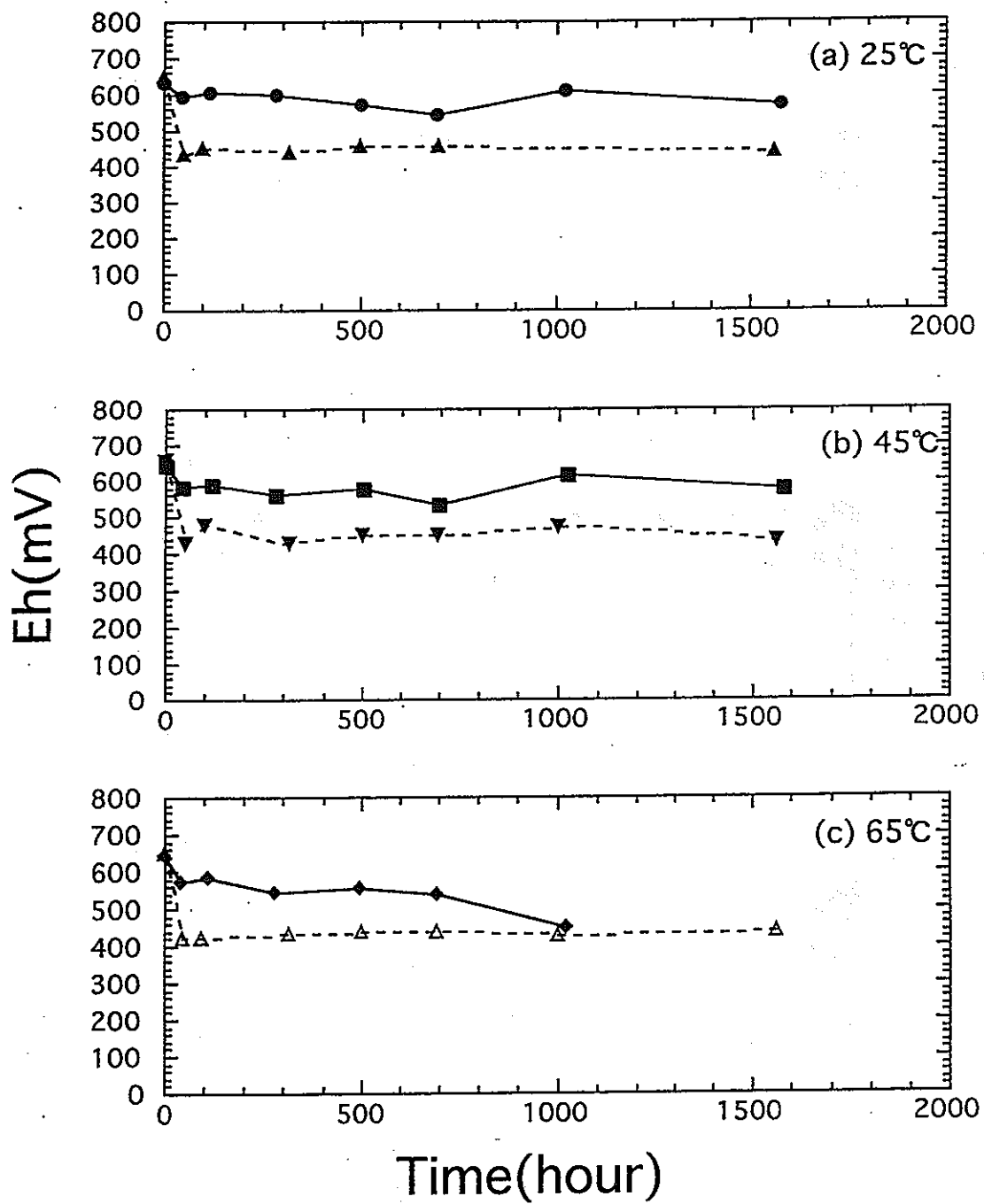


Fig. 3.5. Change of Eh (initial dissolved oxygen = 19 mg/l).  
 Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

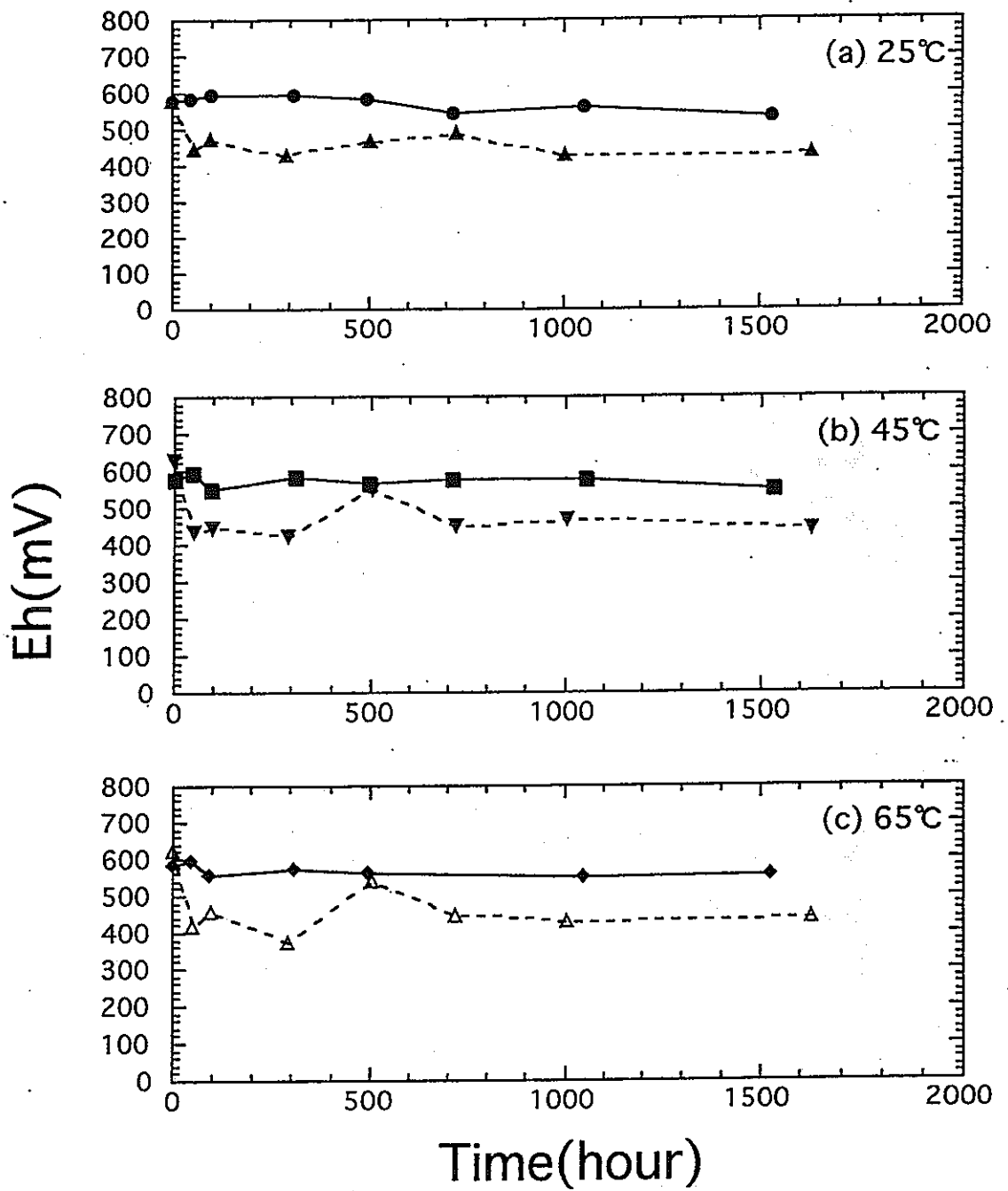


Fig. 3.6. Change of Eh (initial dissolved oxygen = 12 mg/l).  
 Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.



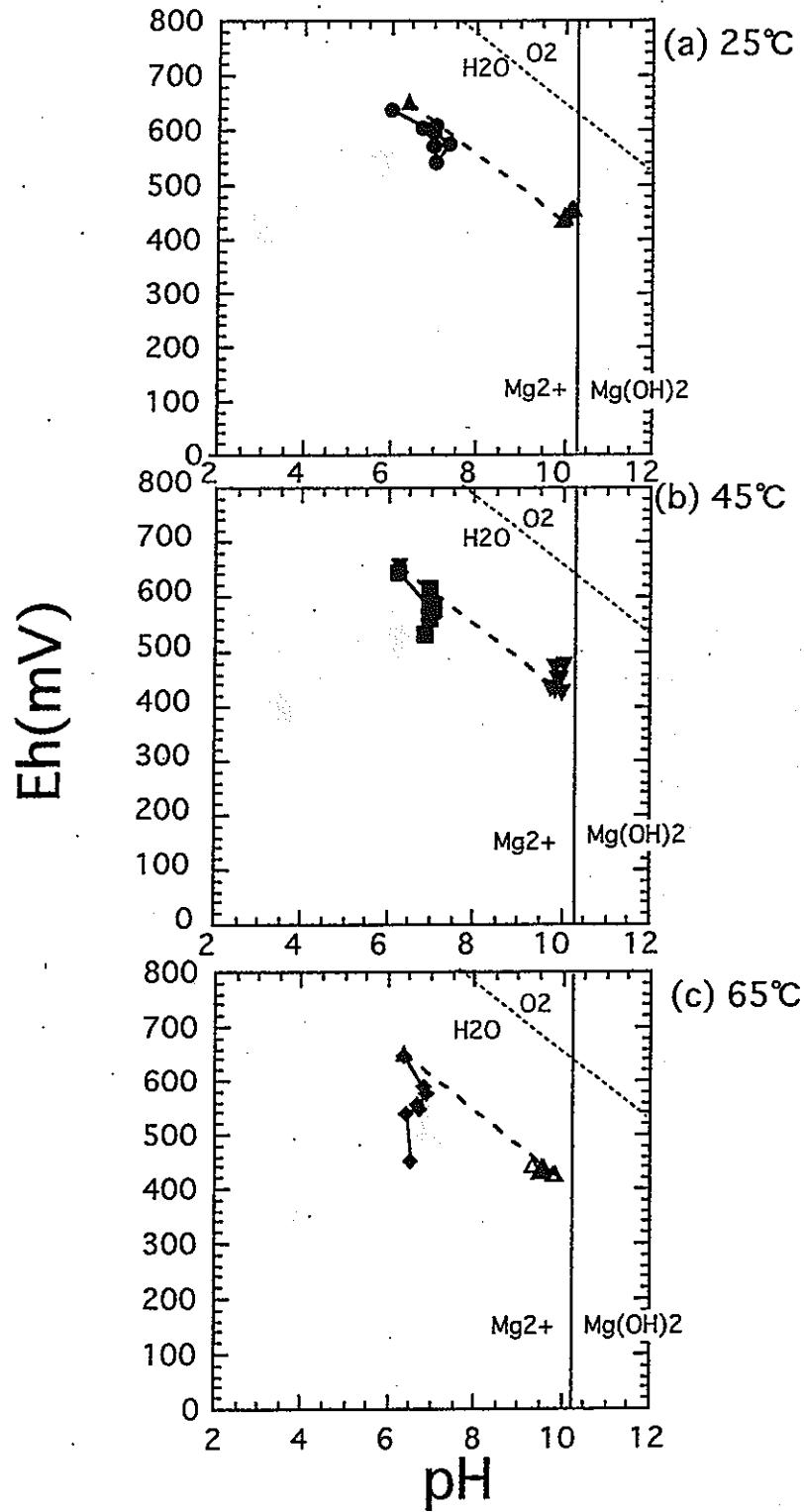


Fig. 3.7. pH vs. Eh diagram (initial dissolved oxygen = 19 mg/l). Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

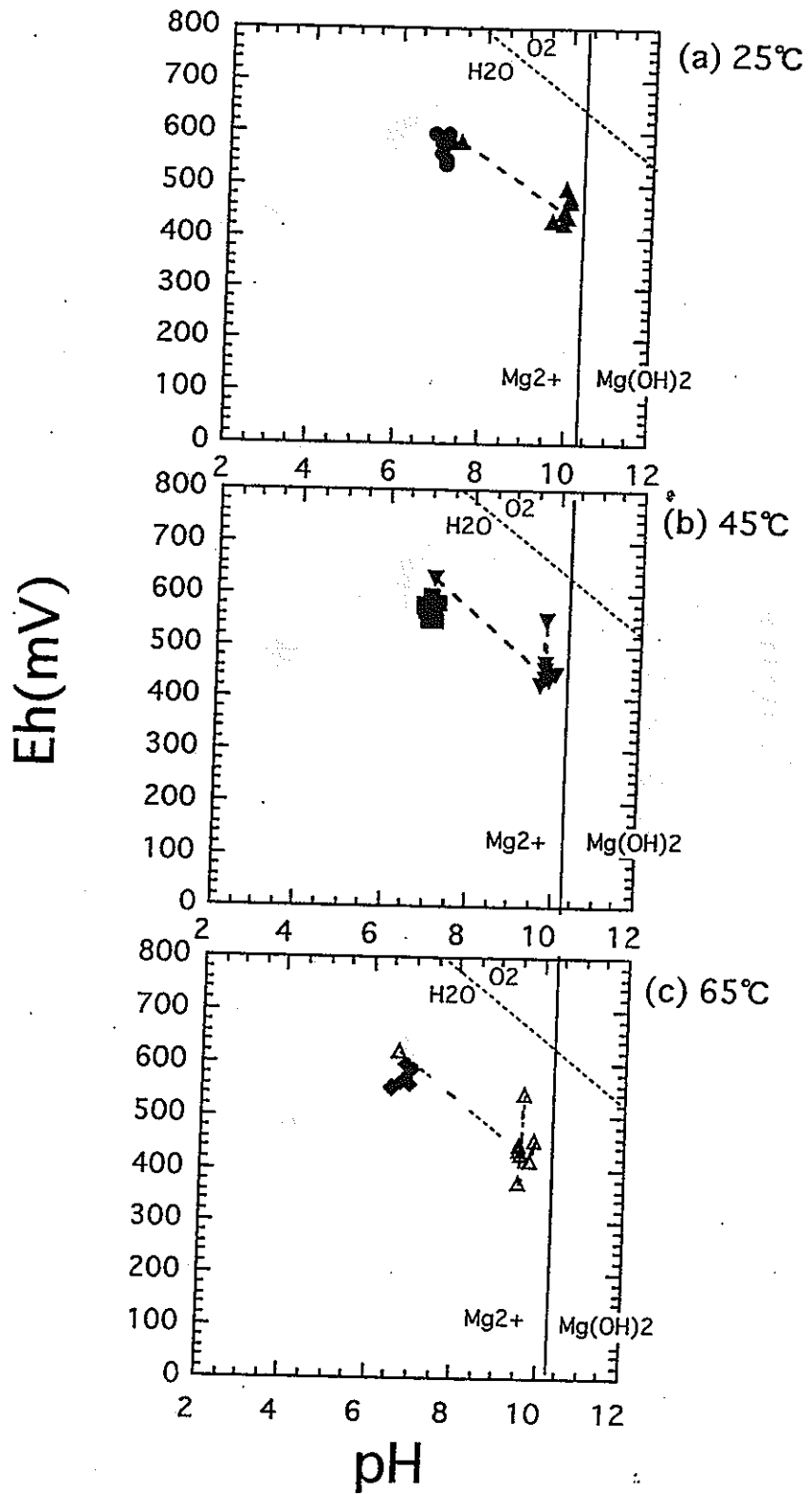


Fig. 3.8. pH vs. Eh diagram (initial dissolved oxygen = 12 mg/l). Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

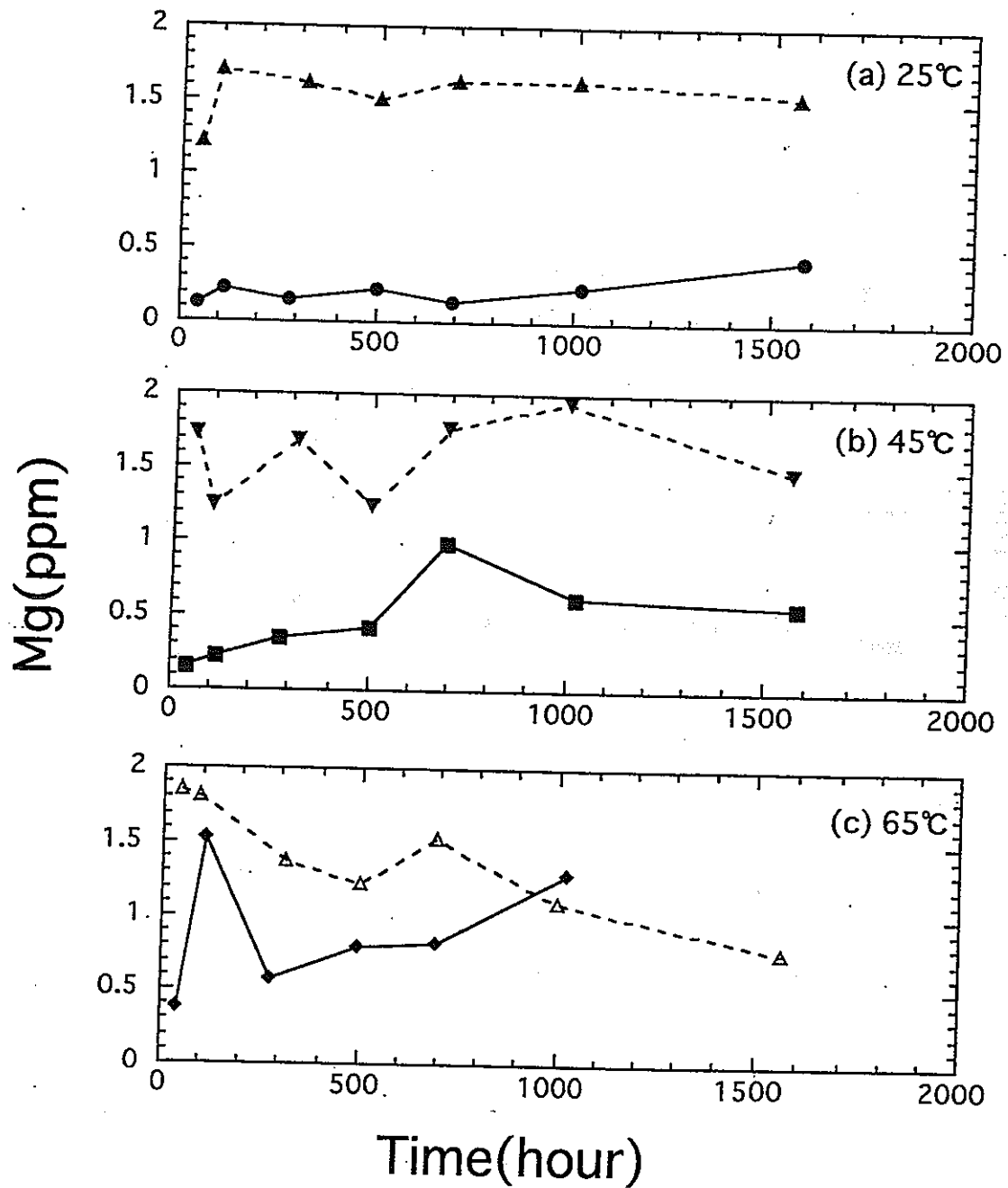


Fig. 3.9. Change of Mg concentration in solutions (initial dissolved oxygen = 19 mg/l). Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

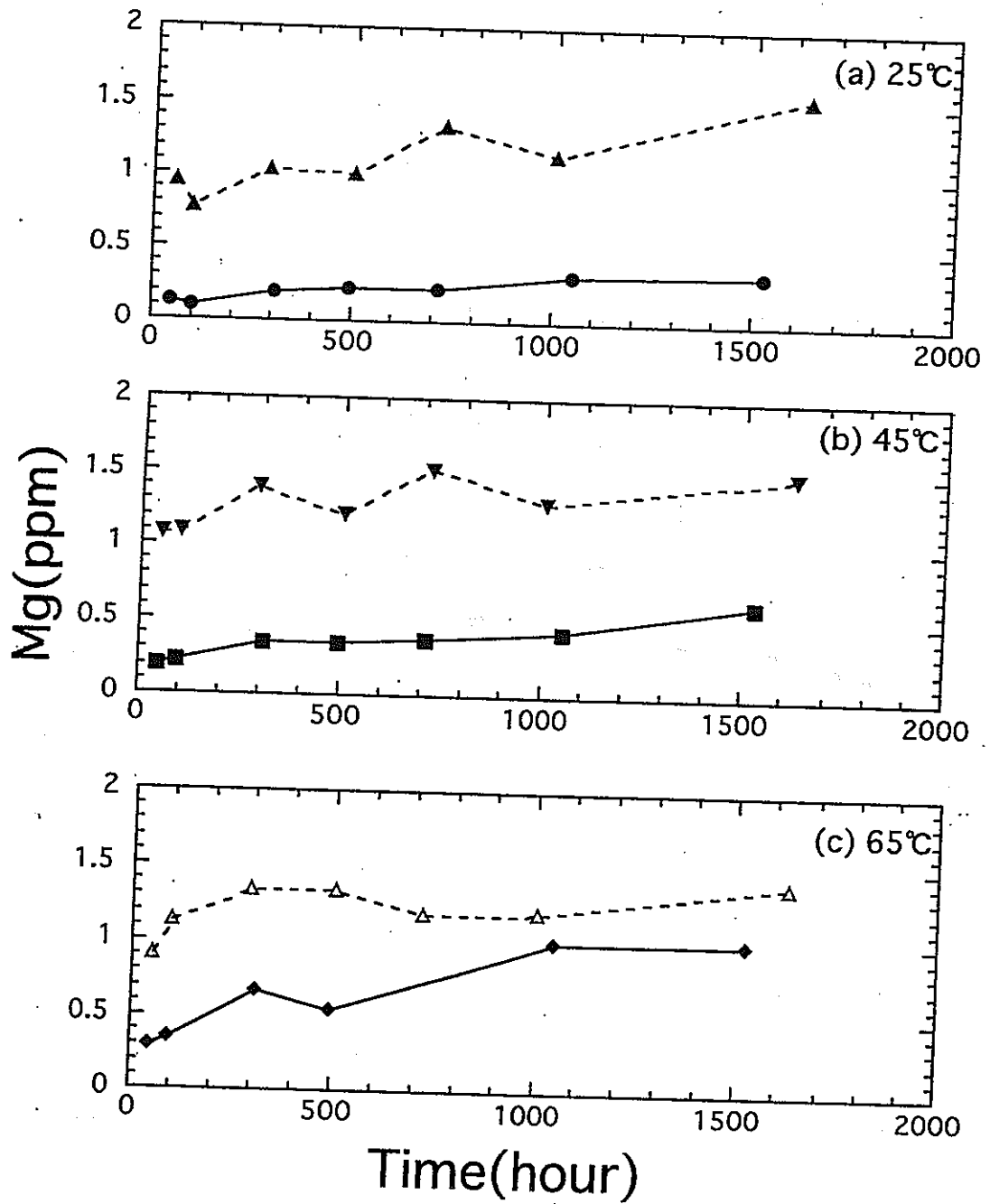


Fig. 3.10. Change of Mg concentration in solutions (initial dissolved oxygen = 12 mg/l). Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

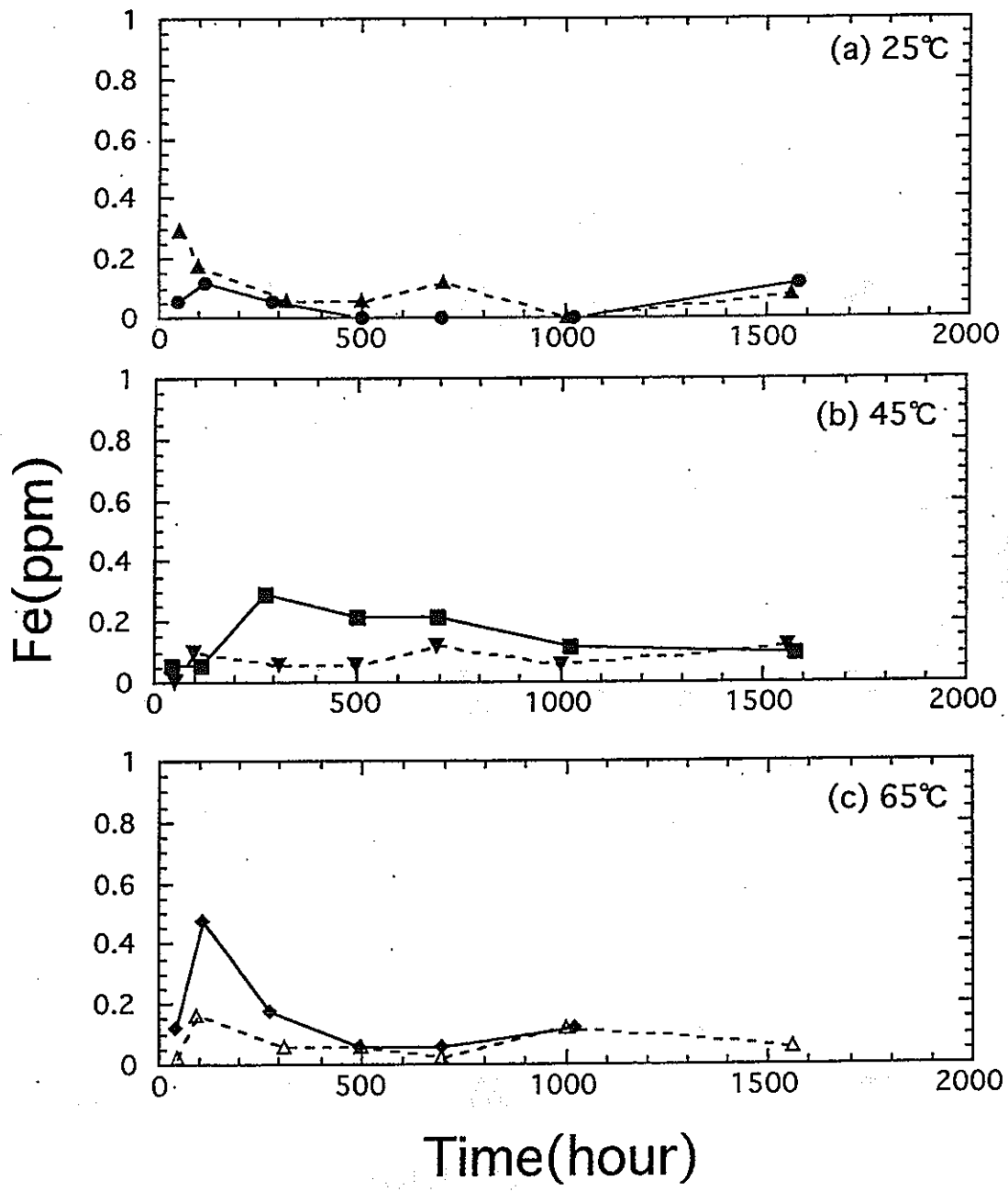


Fig. 3.11. Change of Fe concentration in solutions (initial dissolved oxygen = 19 mg/l). Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

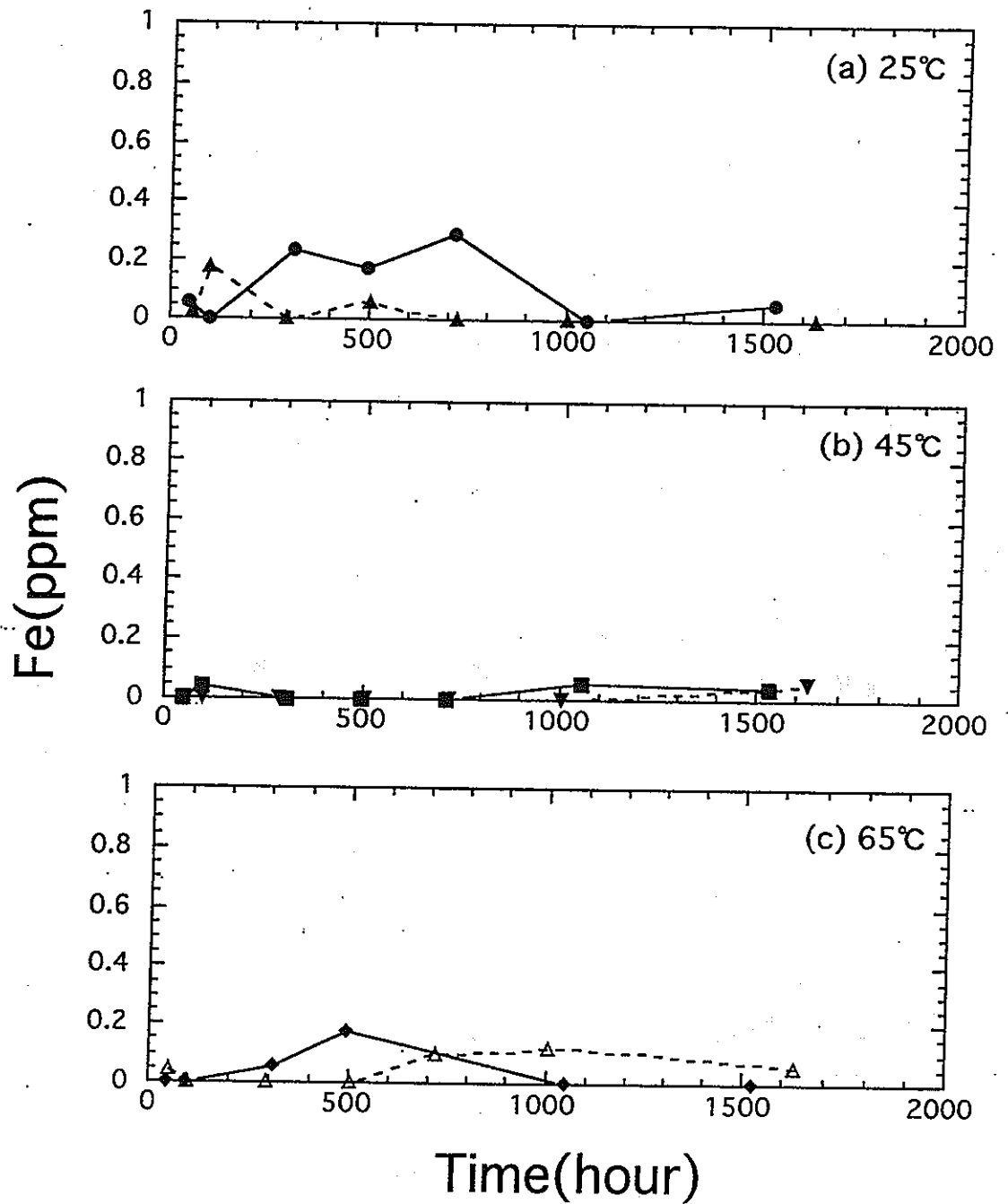


Fig. 3.12. Change of Fe concentration in solutions (initial dissolved oxygen = 12 mg/l). Solid line = olivine + humic acid; dotted line = olivine only.

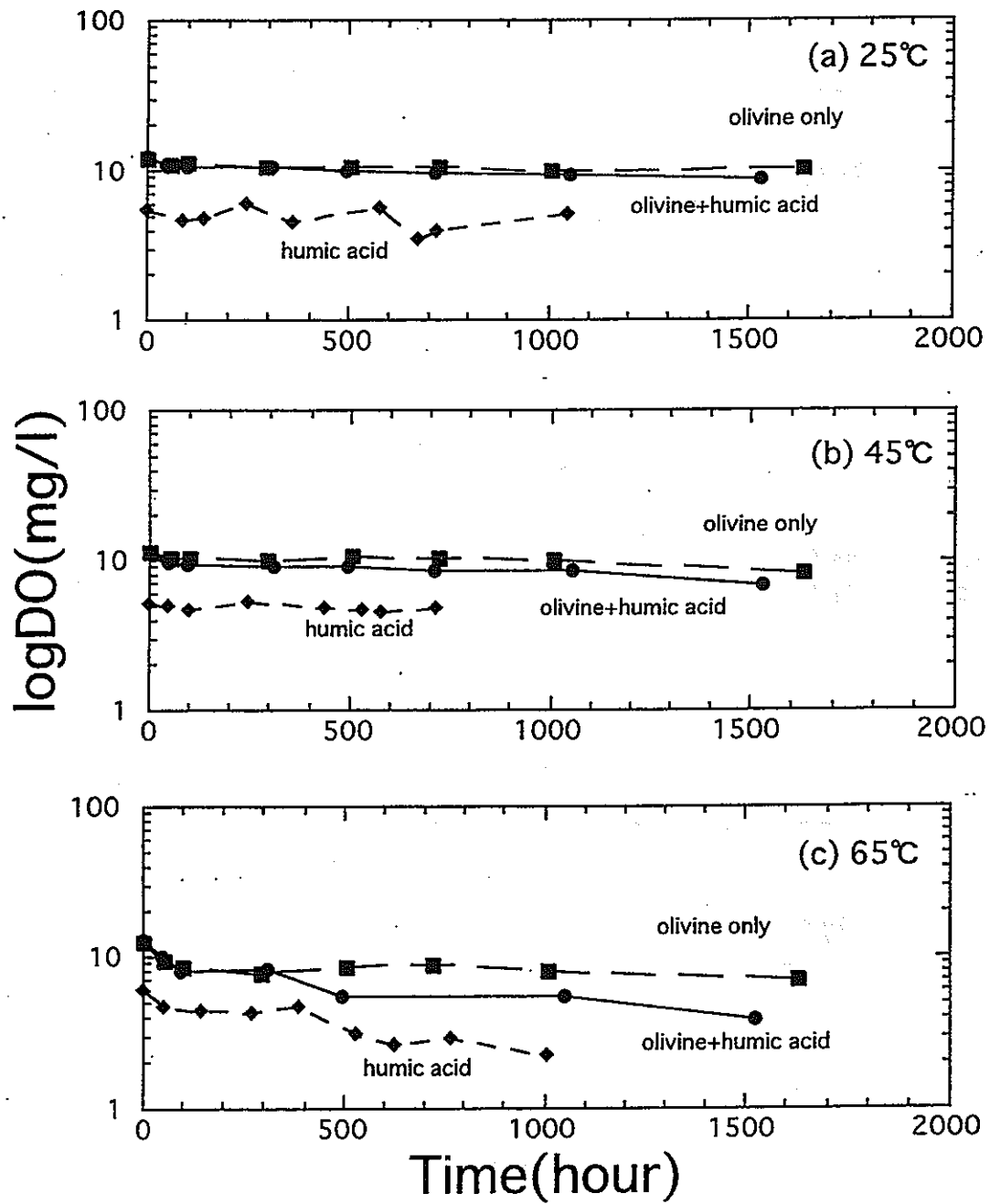


Fig. 3.13. Change of dissolved oxygen content. Olivine + humic acid, olivine only (this year), and humic acid (last year).

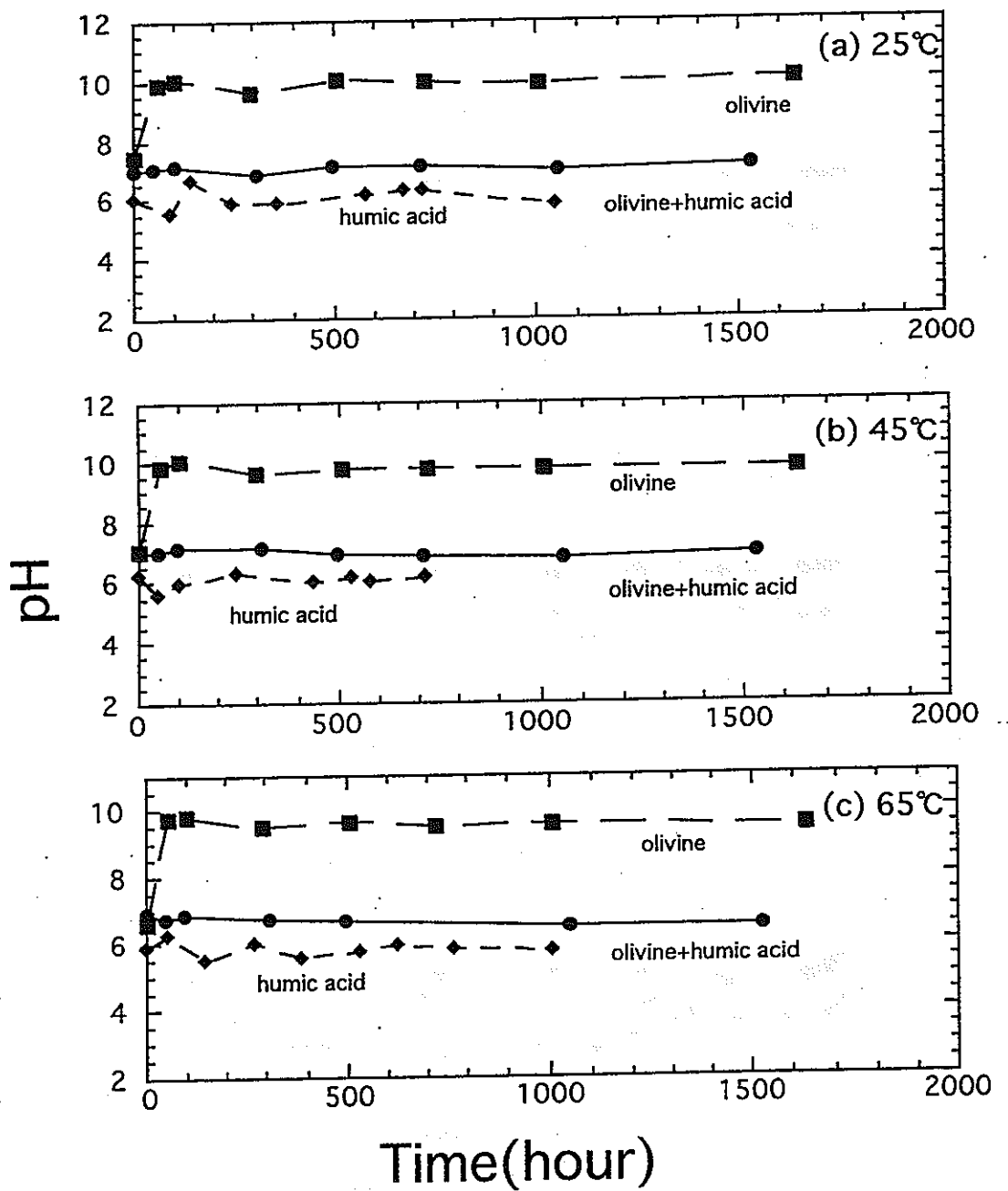


Fig. 3.14. Influence of humic acid on the pH change. Olivine + humic acid, olivine only (this year), and humic acid (last year).



### 3.1.5 考察

溶存酸素量の変化に関して、オリビン+フミン酸の方がオリビンのみの試料に比べて、若干溶存酸素量の減少が大きいということは、オリビンだけでなくフミン酸自体も酸化反応を起こしていることを示している。この影響は温度条件が高いほど大きくなっていることから、温度条件が高いほど反応が進んでいることがわかる。また、初期DO値19 mg/lの場合、溶存酸素量が初期値に比べてあまり変化してないが、これは初期値がDOメーターの測定限界(20 mg/l)を越えていたためではないかと思われる。

pHおよびEh値は、オリビンのみの場合、実験開始後、直ちに大きく変化した。これと同様の変化は、昨年度のオリビンとしゅう酸を用いて行った実験でも観察されている。これは、オリビンが水の中の $H^+$ を吸着して、MgとFeを溶脱させているためである。オリビン+フミン酸の場合、オリビンの反応と共にフミン酸が酸化分解し、有機酸が生成されているため、pHが上昇せず徐々に減少したと考えられる。

オリビンのみの方が、Mgイオン濃度が若干高いのは、オリビンから溶脱したMgイオンをフミン酸が吸着するためだと思われる。オリビンのみの場合、pHが10になるのは、Figs. 3.7および3.8から、 $Mg(OH)_2$ が形成されているためだと思われる。フミン酸のイオン吸着についてはさまざまな研究者によって研究されている。

### 3.1.6 昨年度の研究データとの比較

昨年度のフミン酸を用いて行った実験データを、本年度のデータと比較する。溶存酸素量の変化を比較する(Fig. 3.13)と、各温度条件において、オリビンのみの場合と比較してオリビン+フミン酸の場合における酸素減少度が大きい。これはフミン酸だけでなくオリビンも酸素を消費しているためだと思われる。

pHの変化(Fig. 3.14)では、フミン酸だけで行った実験の値が約5と、他の実験に比べて低く、時間と共に減少する傾向が見られる。これは、昨年度の報告書で述べたようにフミン酸自体が時間と共に分解して、他の有機酸を生成しているためではないかと思われる。

## 3.2 ケロジェンの酸化反応実験

### 3.2.1 試料の抽出

ケロジェンが市販されていないため、宮城県黒川郡大和町の水田の土からケロジェンを抽出して実験を行った。ケロジェンの抽出は、有機溶媒による有機物の除去と、塩酸およびフッ酸による珪酸塩鉱物の除去の2種類の行程によって行った。サンプルの土をフリーズドライによって乾燥させた後、サンプル約10 gずつをテフロンボトルに入れ、ベンゼン：メタノール=3:1をボトル8分目ほどに注ぐ。これを約15分間超音波洗浄器にかけた後、遠心分離器(1700rpm、15分間)を用いて固形物を沈殿させ、上澄み液を捨てる。これを3回繰り返した後、ドラフト内にて有機溶媒を蒸発させる。次に、塩酸(6N)をボトル8分目ほどに注ぎ、ウオーターバス(70 °C、12時間)に入れて放置し、その後、同様に超音波洗浄器、遠心分離器にかけて上澄み液を捨てる。塩酸処理の後、塩酸：フッ酸=1:1溶液でも同様にウオーターバス、超音波洗浄、遠心分離の処理を行い、この塩酸処理、塩酸フッ酸処理を3回繰り返す。残ったケロジェンは最後に中性にするため、蒸留脱イオン水による洗浄と遠心分離(1回目：1700 rpm、15分間、2回目：4500 rpm、15分間)を行い、自然乾燥させる。こうして残った固形物がケロジェンである。約150 gの土壌試料から、ケロジェン約1.8 gが抽出できた。カルロエルバ元素分析計を用いた成分分析(Table 3.2)によると、土壌中のケロジェン炭素含有量は2.09%であった。

### 3.2.2 実験方法

フミン酸を用いた実験と同様に、バイアル瓶にケロジェン0.1 g、蒸留脱イオン水120 gを入れ、気泡ができないようにしてゴム、アルミニウムの二重栓でふたをし25 °C(恒温室)、45 °C(ウオーターバス)、65 °C(ウオーターバス)に放置した。蒸留脱イオン水は、酸素：窒素=1:3の混合ガスを1時間半バブリングさせたものを用いている。また、ケロジェンの酸化反応を促進するため、バイアル瓶を1日1回攪拌した。バイアル瓶は、温度条件3通りと各測定時間分(50、100、300、500、700 min)5本の合計15本を用いた。

	温度(°C)	初期溶存酸素量(mg/l)
1. ケロジェン	25	約10 x 5本
2. ケロジェン	45	約10 x 5本
3. ケロジェン	65	約10 x 5本

### 3.2.3 分析方法

Table 3.2 Concentration of N, C, H in kerogen used for this study

No.	C(kerogen) in bulk rock	K-1	K-11	K-12	K-13	K-14	K-15
N	0.62	1.52	1.73	1.72	1.73	1.61	1.70
C	2.09	57.84	62.99	62.93	63.18	63.25	63.43
H	0.98	4.14	4.81	4.94	4.98	4.94	5.13

C(kerogen): C content in bulk sample as kerogen, K-1: kerogen before experiment, K-11: kerogen after 47hours, K-12: kerogen after 92 hours, K-13: kerogen after 334 hours, K-14: kerogen after 504 hours, K-15: kerogen after 674 hours. All oxydation experiment were performed at the temperature of 65°C. Analyses were made using a Kalro-Erba elemental analyzer.

Table 3.3 Experimental data of reactions of kerogen

Run No.	Kerogen (g)	Water (g)	pH	Eh (mV)	DO (mg/l)	Time (hours)
O2:N2=1:3						
<u>Temp:25°C</u>						
initial			6.32	608.36	10.3	0
1	0.10058	122.15	3.73	644.36	8.9	49
2	0.10003	123.56	3.75	664.36	8.3	94
3	0.10026	122.67	3.74	633.36	8.1	336
4	0.10002	123.87	3.62	646.36	7.4	506
5	0.09968	122.43	3.64	648.36	6.0	676
<u>Temp:45°C</u>						
initial			6.01	667.66	10.2	0
6	0.09991	121.59	3.68	621.36	8.0	47
7	0.09985	121.18	3.67	624.36	8.2	92
8	0.10003	122.20	3.67	584.36	6.3	334
9	0.10021	121.73	3.64	583.36	5.9	505
10	0.10022	124.09	3.68	589.36	4.6	675
<u>Temp:65°C</u>						
initial			6.04	666.36	10.3	0
11	0.10008	122.64	3.65	582.36	5.6	47
12	0.10118	120.40	3.67	554.36	4.4	92
13	0.09979	121.99	3.63	530.36	2.2	334
14	0.10011	120.22	3.69	455.36	1.3	504
15	0.09946	123.48	3.70	309.36	1.2	674

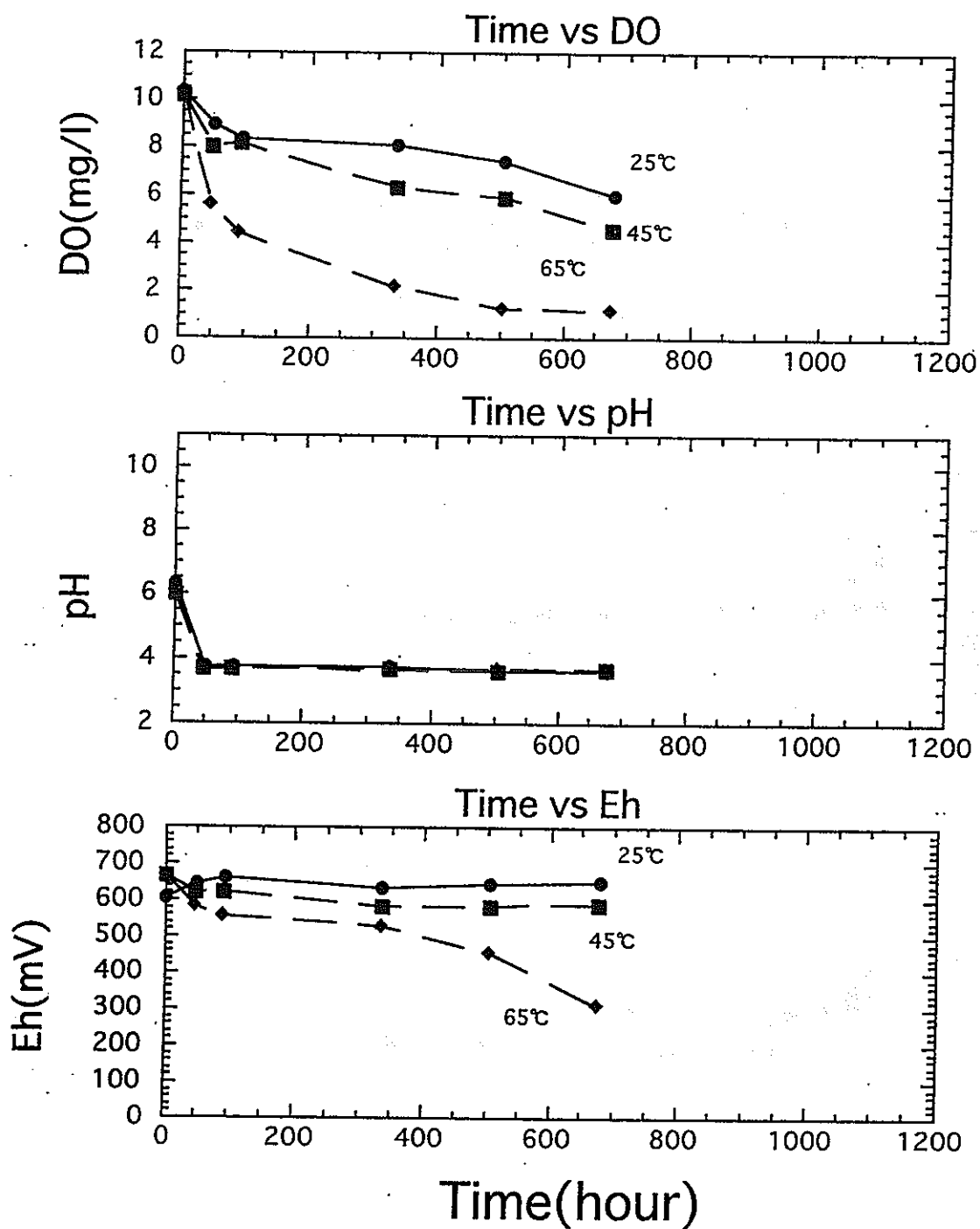


Fig. 3.15. Change of pH, Eh, and dissolved oxygen during the oxydation of kerogen.

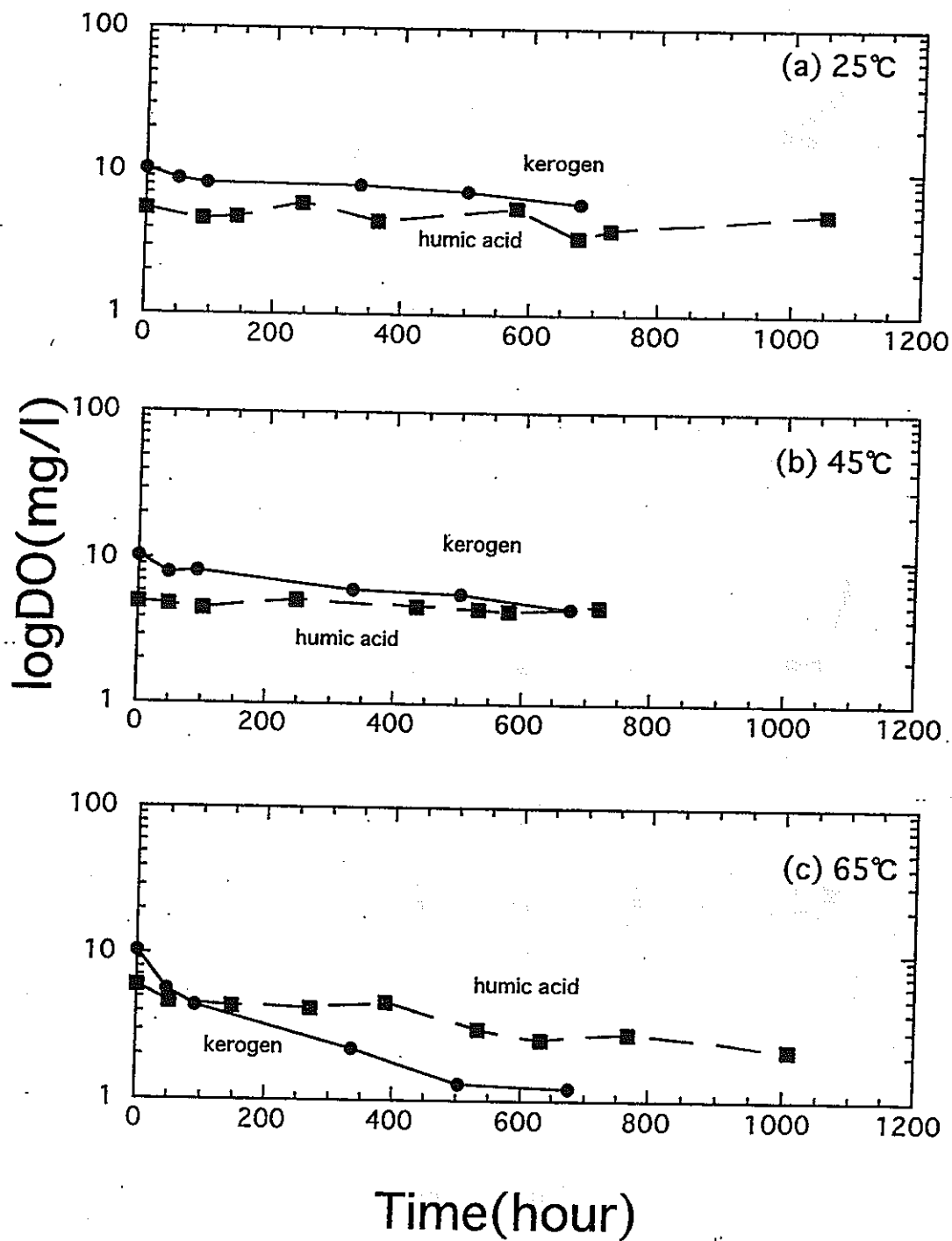


Fig. 3.16. Comparison of  $O_2$  consumption rate between kerogen and humic acid.

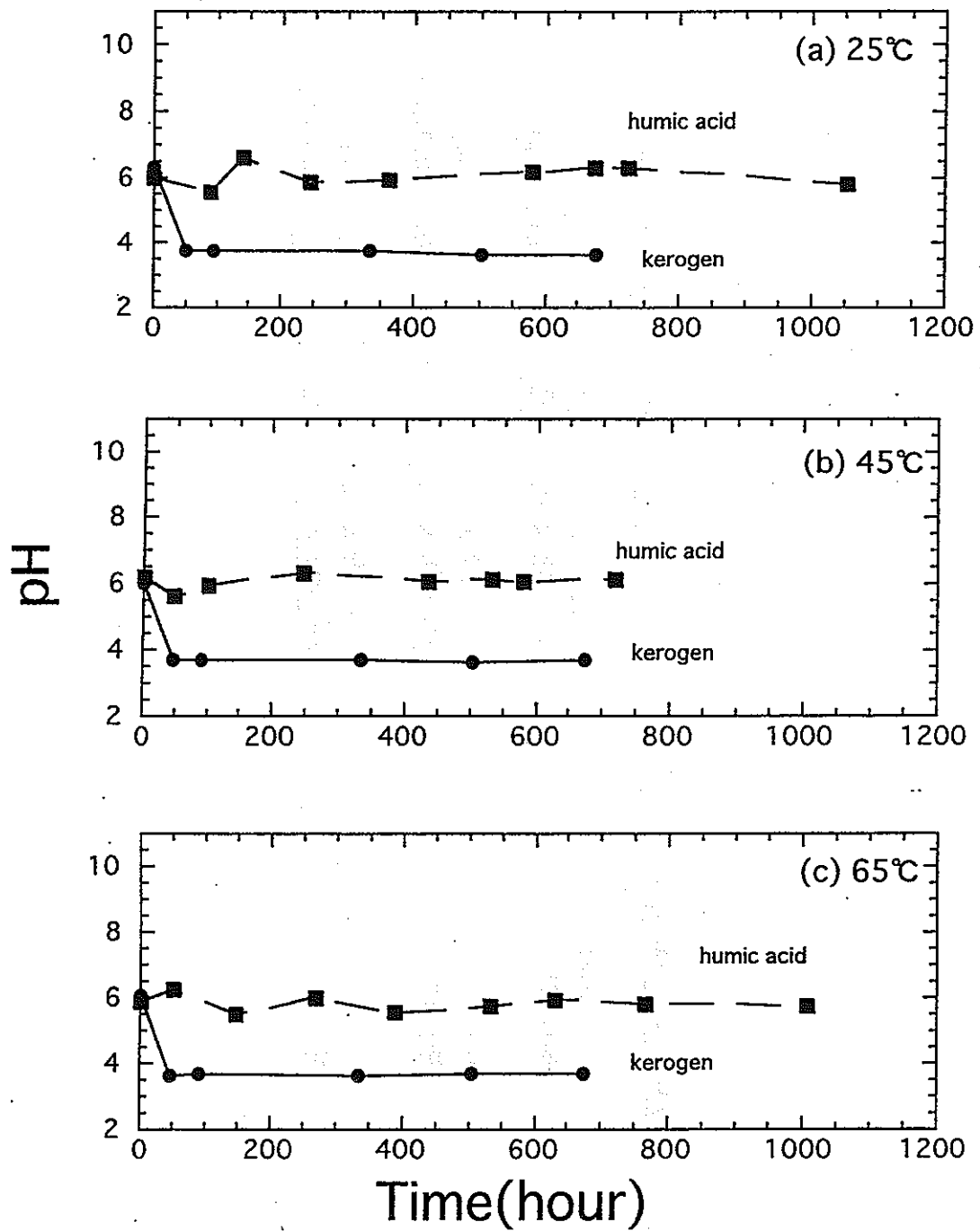


Fig. 3.17. Comparison of pH change during the oxydation of kerogen. Kerogen (this year), humic acid (last year).

Table 3.4 Comparison of velocity of humic acid and kerogen

Temp.	type of sample	O <sub>2</sub> consumption rate
25°C	humic acid	-1.4537 x 10 <sup>-3</sup> mg O <sub>2</sub> /l/0.1g humic acid/hour
	kerogen	-11.148 x 10 <sup>-3</sup> mg O <sub>2</sub> /l/0.1g kerogen/hour
45°C	humic acid	-1.1977 x 10 <sup>-3</sup> mg O <sub>2</sub> /l/0.1g humic acid/hour
	kerogen	-15.776 x 10 <sup>-3</sup> mg O <sub>2</sub> /l/0.1g kerogen/hour
65°C	humic acid	-7.4939 x 10 <sup>-3</sup> mg O <sub>2</sub> /l/0.1g humic acid/hour
	kerogen	-24.562 x 10 <sup>-3</sup> mg O <sub>2</sub> /l/0.1g kerogen/hour

(calculated from Fig 3.17)



溶存酸素量及びpH値、Eh値の測定は第二章の実験と同様の手法で測定した。

### 3.2.4 実験結果

ケロジェンとの反応による溶存酸素量の減少(Fig. 3.15)は、温度条件によって明瞭な違いが見られる。温度が高いほどDO値の減少が速い。例えば、約700時間後においては、25 °Cで8mg/l、65 °Cで3mg/lに減少した。pH値は、各温度条件とも実験開始直後に約6から約3.7に減少し、その後一定の値をとった。Eh値は、各温度条件において、時間とともにやや減少の傾向を示した。この傾向は温度が高いほど顕著であった(Table 3.3)。

### 3.2.5 昨年度の研究データとの比較

昨年度に報告したフミン酸を用いて行った研究データを、本研究のデータと比較する。溶存酸素量の変化は、各温度条件とも、フミン酸よりもケロジェンの方が減少が大きい。この傾向は温度が高いほど顕著である(Fig. 3.16)。第二章の方法と同様に、酸素の消費速度を求めた結果をTable 3.4に示した。ケロジェン炭素量(Table 3.2)は、実験前に比べて、酸素との反応により数%ほど増加している傾向が見られる。これは、ケロジェンの分解により生成されたhydrocarbonsのH/C比が残留するケロジェンよりも高いため、と考えられる。pHの変化(Fig. 3.17)では、各温度条件ともケロジェンの方がpH値が低くなっている。これはケロジェンの方がフミン酸よりも酸化分解が速く、他の有機酸などが生成されているためではないかと思われる。

## 3.3 まとめ

フミン酸とオリピンを用いて行った実験においては、酸素がフミン酸とオリピンの反応にカップリングして消費されるのではなく、フミン酸、オリピンがそれぞれ別々に酸素と反応して分解しているような傾向が見られた。

ケロジェンを用いて行った実験においては、ケロジェンの酸化分解の速度がフミン酸に比べてかなり大きいことが示された。しかし、この反応に対するプロセスは全くわかっていない。また、この酸化分解速度は今回実験に用いた地域の水田のケロジェンのものであって、異なった環境したで生成したすべてのケロジェンに対して適応できるような一般的な酸化分解速度ではない。異なった熟成度を持つケロジェンと酸素の反応速度の研究が今後の課題である。

## 第四章 天然地下水における酸化還元反応および ウラン元素の運搬メカニズムの解析

### 4.1 研究の背景と問題点

動燃が中心となり計画している地下処分場の概念をFig. 4.1に示す。高レベル廃棄物は、ガラス化され(vitrified waste)、カーボンスティールからなるoverpackに封入され、ベントナイトからなる緩衝材(buffer)でパックされる。約4万本が約2.2 km x 2.5 km x 5mの容量を持つ地下処分場に収納される予定である(動燃レポートPNC TN1410 93-059, 1992)。地下処分場は地表から数百m以上の深度に作られる。日本における地下処分場およびその周辺岩石は、頁岩や泥岩を主体とした堆積岩および火山岩や深成岩の火成岩と考えられる。

処分場設置計画において最も重要なことは、地殻変動などで、急激に地表水が地下処分場に浸入するという最悪事態が起こった場合に、どの程度の放射性物質による地下水の汚染がおこり、人間社会に影響をもたらすかを正確に予測することである。大本グループによる研究は、Fig. 4.2に示したように、酸化還元反応の室内実験(第一章~第三章)、天然河川水の化学組成の解析(第四章)、および天然ウラン鉱床の研究(第五章)という3つのアプローチから(Fig. 4.2)、地下処分場の安定性についての研究を行ってきた。

地下水の化学的進化は次の3つの段階(過程)に分けて問題を考慮する必要がある(Fig. 4.1)。

第一段階は、地表水が地下処分場に達するまでの過程。主要な問題は、この段階において地下水の化学組成、ことにEh、pHおよび溶存酸素量はどのように変化するか。

第二段階は、第一段階を経た地下水がベントナイトやカーボンスティールやガラス固体と反応する過程。この段階における主要問題は、最悪の場合、どれだけの量の放射性物質が地下水に移行することができるか。

第三段階は、放射性物質に富んだ深部地下水が再び地表に戻るまでの過程。この段階における主要問題は、第二段階でもし地下水が放射性物質に汚染されたとして、その後、地表に戻る過程で岩石と反応し、地下水組成はどのように変化するか。地表に到達した地下水にはどの程度の放射性物質が含まれるか。

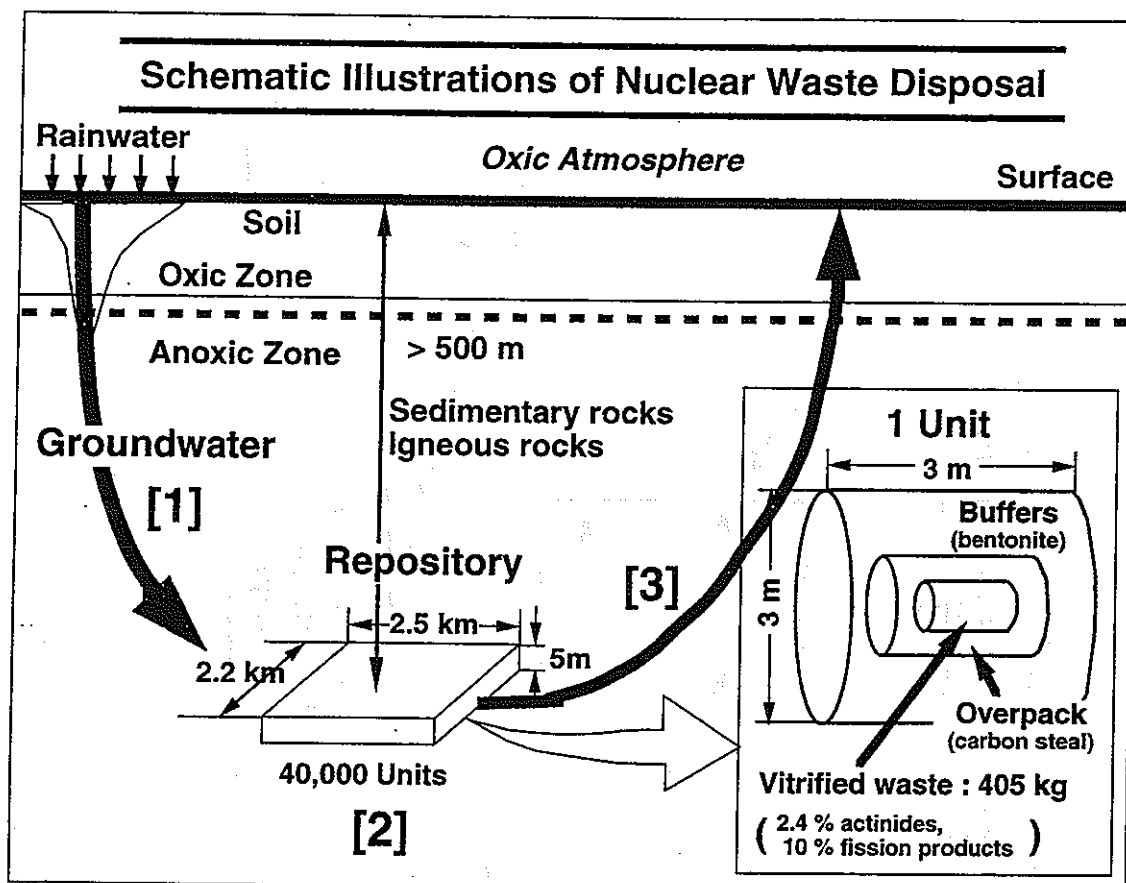


Fig. 4.1. Schematic illustration of a nuclear waste disposal plan by Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation based on Report PNC TN1410 93-059 "Research and Development on Geological Disposal of High-Level Radioactive Waste. [1] refers to the processes of water-rock interaction between the land surface and the repository site, [2] to those in the repository, and [3] to those between the repository site and the land surface.

## Objectives and Approaches

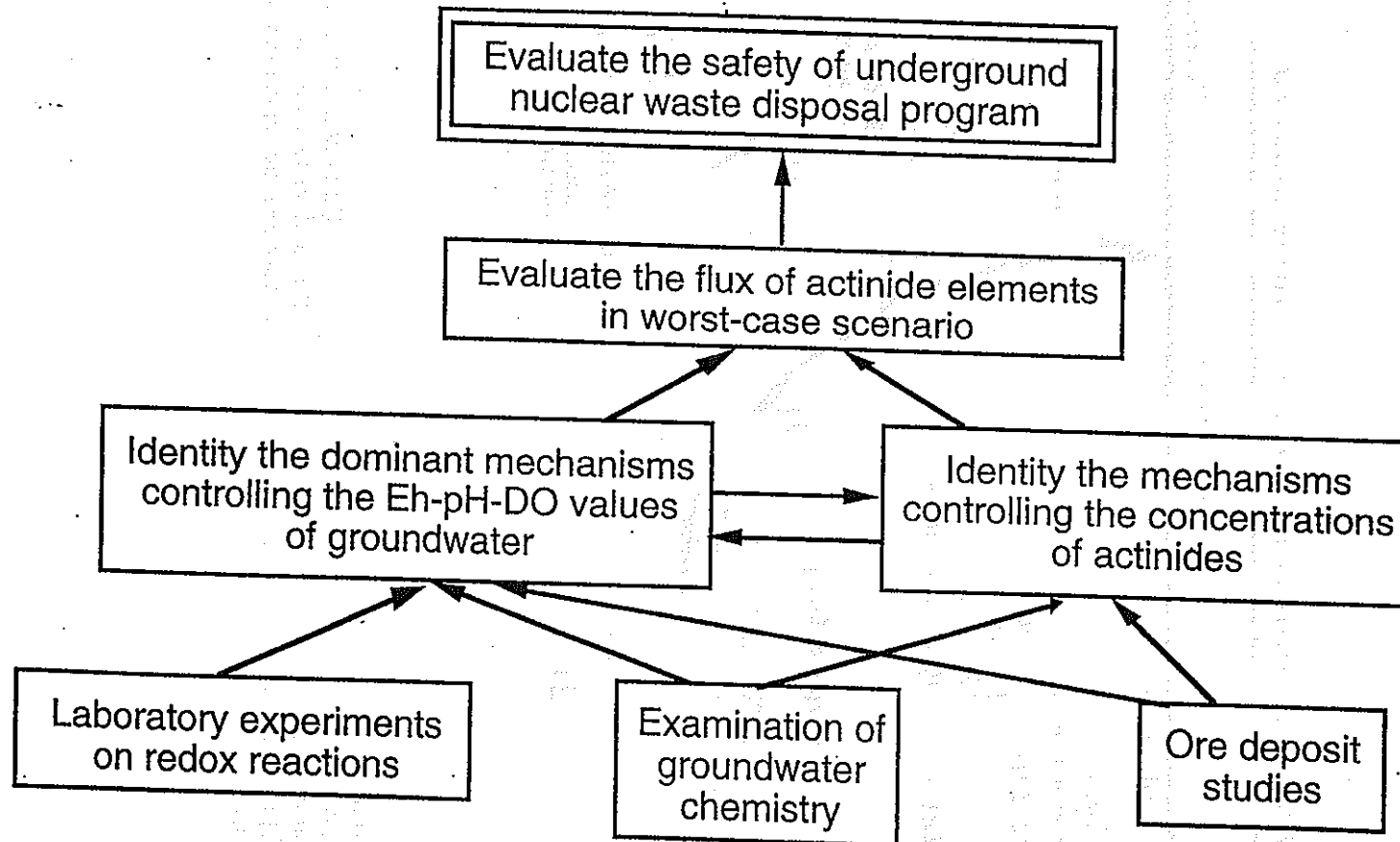


Fig. 4.2. The objectives and approaches in this study.

上記の問題に対してreasonable (妥当)な解答を与えるためには、まず、次の問題を解決する必要がある。

1. 天然の水溶液において、酸化還元電位(Eh)、pHおよび溶存酸素量(DO)の間には、化学的平衡が成り立っているか？ 化学的平衡が成り立っている場合には、溶液の酸化還元度は、Eh値、DO値どちらで表示しても同じ意味を持つ。しかし、もし平衡に達していない場合、溶液の酸化還元度の指標はEh値またはDO値のどちらの値を用いて表現するのが適当であろうか？

2. 地下水のEh、pHおよびDO値を支配する主要な反応は何か？黄鉄鉱との反応か、有機物との反応か、それ以外の反応か？

3. 地下水と岩石の反応が進行するにつれ、すなわち、地下水が深部に移行するにつれ、どのような速度でEh、pHおよびDO値が変化するか？

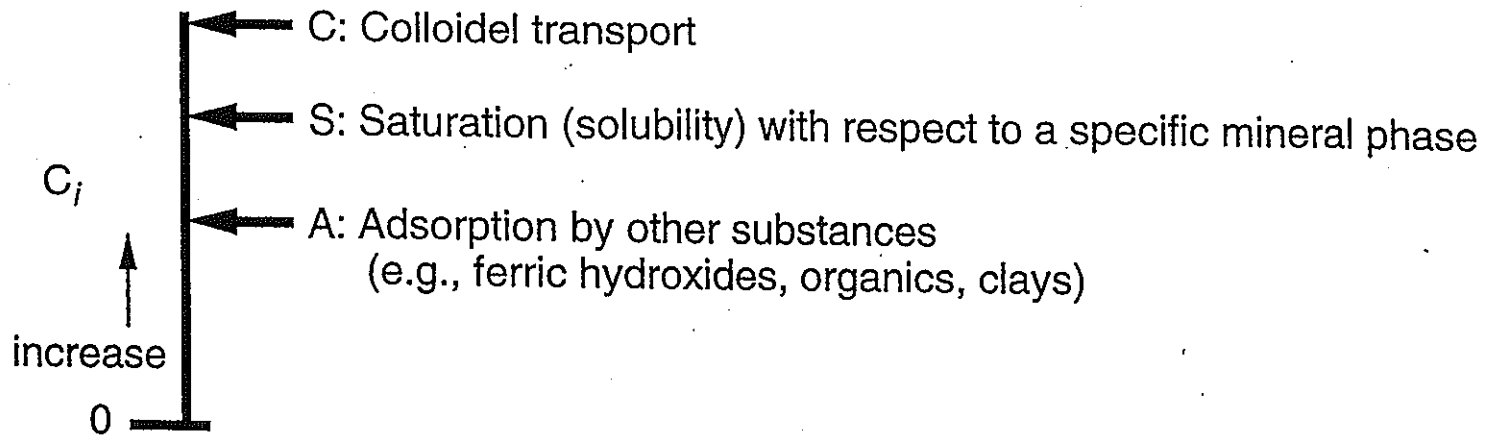
4. 地下水では、溶存酸素以外にも、 $\text{NO}_3^-$ や $\text{SO}_4^{2-}$ は重要な酸化剤の役割を果たすのであろうか？

5. ウランなどの放射性元素は、地下水に主としてどのような形で運ばれるのか？ 溶液種としてか、コロイドとしてか？ この問題は、Fig. 4.1における第二段階および第三段階において、最大どれだけの量の放射性元素が地下水によって運搬されるかという問題に関わってくる。もし、コロイドとして運搬される場合には、水溶液種(aqueous species)として運搬されるよりもはるかに多量の元素が運搬され(Fig. 4.2)、溶液中の放射性元素濃度はEhやDO値と無関係である可能性が高くなる。この場合、水溶液の酸化還元反応の研究は重要でなくなる。

もし、放射性元素が主に水溶液種として運搬される場合、次の段階における主要な問題は、水溶液種の濃度が、ある特定の鉱物(例えば閃ウラン鉱)の溶解度(S value)によって規定されているか、水酸化鉄や有機物や粘土鉱物等による吸着(A value)によって規定されているかである(Fig. 4.2)。S値およびA値は、水溶液と共存する鉱物種、鉱物の結晶度や錯体を形成する物質(配位子)の存在量、pH、Eh、温度および圧力に依存する。したがって、水溶液の化学組成(Eh、pH、DOなど)の研究が重要となる。

6. 上記5に関連した問題は、多くのアクチノイドを含む鉱物の正確な溶解度の値は何か、である。例えば、

## Controls of Concentration of Radioactive Elements in Aqueous Solutions



S and A values depend on:

- minerals (e.g., uraninite, carnotite; crystalline, amorphous)
- ligand concentration (e.g.,  $\Sigma\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\Sigma\text{PO}_4^{3-}$ , organic acids)
- pH
- Eh (DO)
- T, P

Fig. 4.3. Figure illustrating three principal mechanisms (adsorption, solubility, and colloid) for controlling the levels of concentration of radioactive elements in aqueous solutions.



の反応で代表される閃ウラン鉱( $\text{UO}_2$ )の溶解定数( $\log K$ の値)は、研究者によって-5から+5という10桁も異なる値が提唱されている。 $\log K = 5.0$ の値を用いれば、還元的な水でも酸性であればウランはmobileであり、一方、 $\log K = -5.0$ の値が正しければ、還元的な状態ではウランは全くimmobileということになる。アクチノイドを含む鉱物の溶解度の値が正確に求められていない主な原因は、溶解度が非常に低いため、室内実験によって正確な測定が困難なためである。

第四章においては、文献から選択した地下水の化学組成のデータを詳細に解析することによって、上記6つの問題を解明しようと試みる。

#### 4.2 地下水のEh、pHおよびDO値支配のメカニズムと反応経路

地下水のEh、pH、DO値を含め、様々な溶存種の存在量を一つの堆積盆中のaquiferをカバーする試料について、系統的に分析した研究は、予測したほど多くはない。例外的な研究としては、Edmund et al. (1987)によるイングランド、バークシャー地域の地下水の研究とPostma et al. (1991)によるデンマーク・ユトランド地域の地下水の研究がある。しかし、これらの論文は、化学分析値の報告が主体であり、化学組成がどのようなプロセスやメカニズムで変化したかについては解釈されていない。本報告書では、上記論文のデータを詳細に解析することによって、2.1節に挙げた6つの疑問点を明らかにする。

バークシャー地域の地下水はロンドンに供給される主要な水源である。この地域の地質および地下水層の模式図をFig. 4.4に示す。地下水域は東西約100 km、南北約80 kmの面積を占め、東西に伸びる向斜構造をもつ地質環境にある。主要な地下水層は地表下約100 m ~ 300 mの深部にあり、上部白亜紀の主として石灰岩からなる地層に胚胎されている。地下水は主として北部の向斜の翼部にあるrecharge area(供給源)から緩やかに南部に流れている。規模の小さなrecharge areaは南部の翼部にもあり、向斜軸の南部では地下水は南から北に流れている。この地域の雨量は750 mm/yrである。各地点に降った雨が割れ目にそってほぼ垂直に深部地下水層に供給され、北部recharge areaからの主流に合流し、地下水の一部となっている。地下水層が石灰岩に胚胎しているため、 $^{14}\text{C}$ 法によって得られた年代には大きな誤差がある。報告されている年代は、北部のrecharge areaから約20 kmの地点では約2000年以内。約50 kmの地点では1000~10000年である。これらの値から大本が推定した地下水の水平方向への流速は10 m/yrのオーダーとなる。

## Groundwater in Chalk Aquifer, Berkshire, England

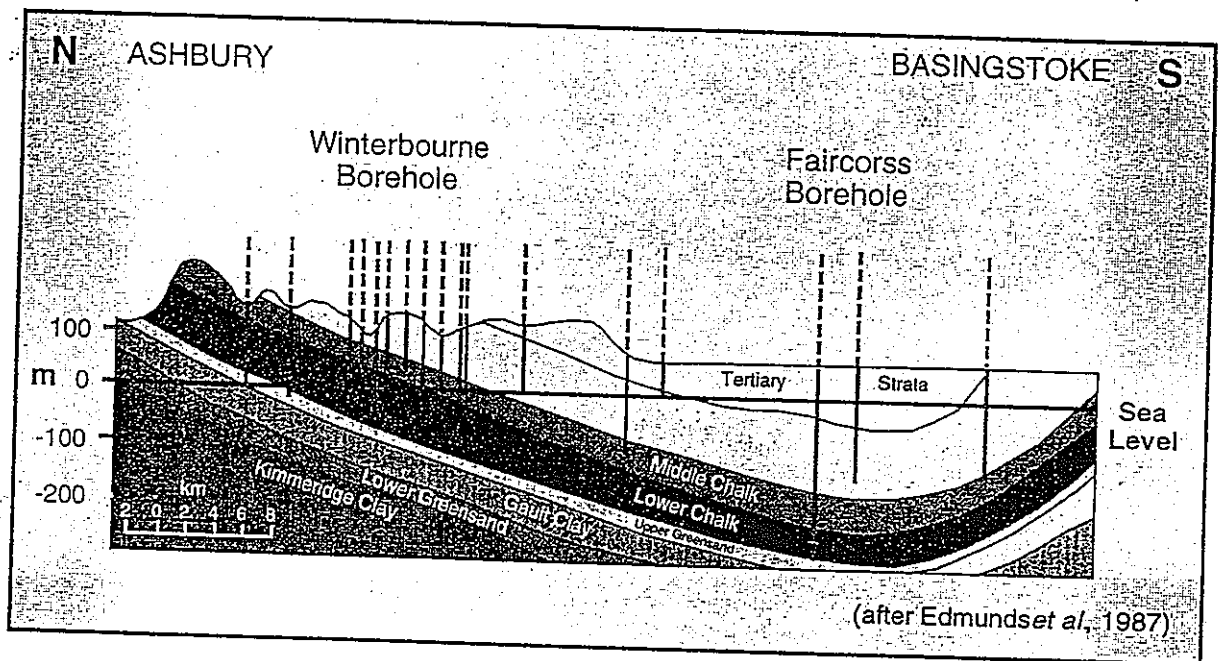


Fig. 4.4. A geologic cross section of a groundwater aquifer in the Berkshire district, England. The vertical lines represent the wells from which the groundwater samples were collected and studied by Edmunds et al. (1987).



Groundwater in Chalk Aquifer, Berkshire  
(data from Edmunds *et al.*, 1987)

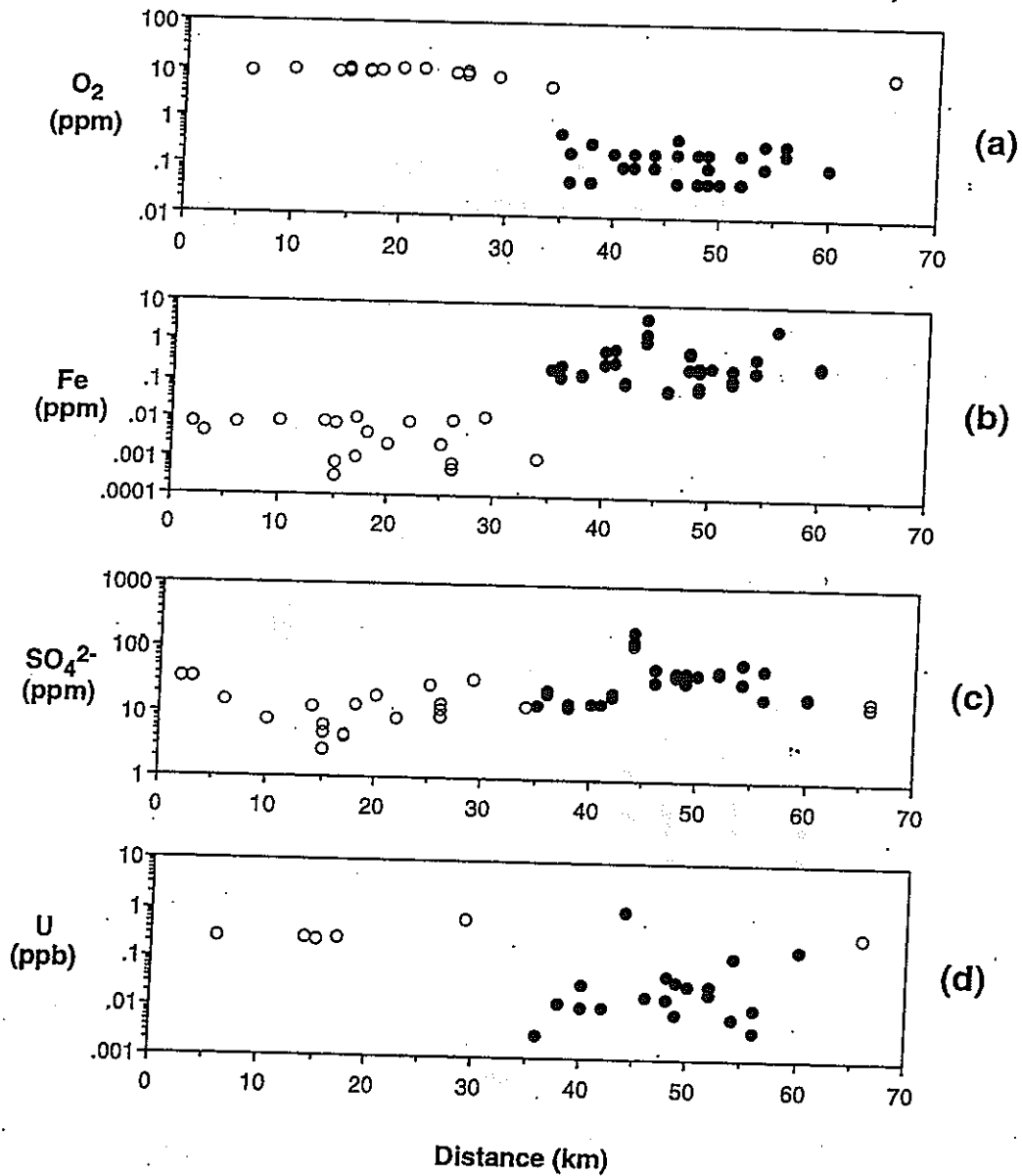


Fig. 4.5. Concentrations of selected compounds (O<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and elements (Fe and U) in groundwater samples from the Berkshire district, England are plotted as a function of distance from the main recharge area located at north. Open circles represent oxigenated groundwaters, and closed circles anoxic groundwaters. Note the sharp transition from oxic to anoxic conditions at about 35 km from the recharge area. An oxic groundwater at about 65 km is due to a minor recharge area located at south.

### Eh Values and DO Contents of the Berkshire Groundwater

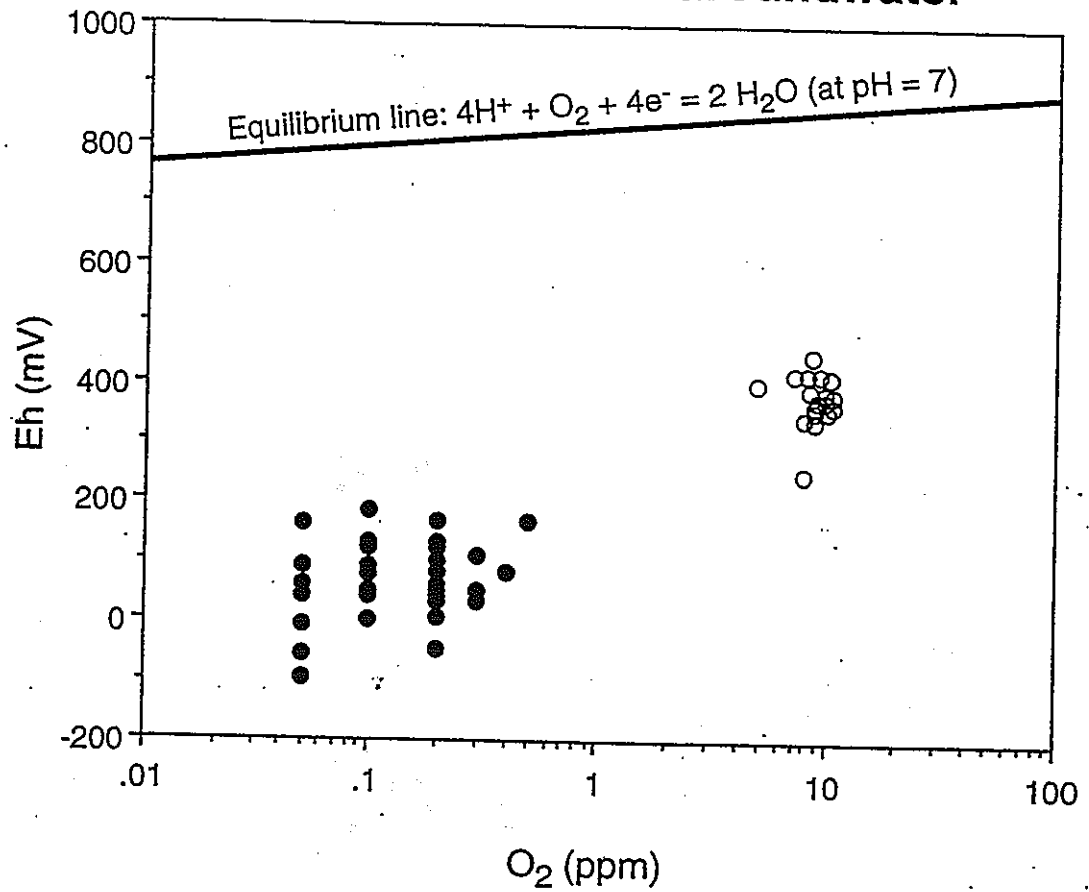
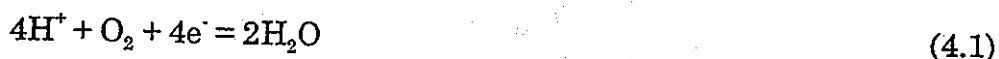


Fig. 4.6. Relationships between the contents of dissolved oxygen (DO) and the Eh values of the Berkshire groundwater. The symbols are the same as those in Fig. 4.5.

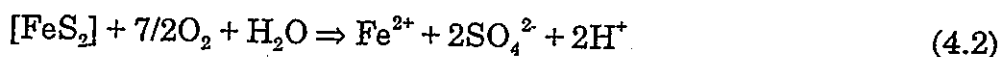
この地域の地下水の化学組成のデータから特に興味深いものを選びFig. 4.5～4.12を作成した。Fig. 4.5は、recharge areaからの距離が大きくなるにつれ、すなわち反応系における岩石/水比が増加するにつれ、地下水の化学組成がどのように変化するかを示している。重要なことは、約35 km以内の地下水と35 km以遠の地下水とは明瞭な違いがあることである。35 km以内の地下水は酸化的であり、DO、Eh値およびUの含有量が高く、FeおよびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の含有量が低い。一方、35 km以遠の地下水は還元的であり、DO、Eh値およびUの含有量が低く、FeおよびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の含有量が高い。

この地域の地下水のDOとEhの関係をFig. 4.6に示す。DOとEhの値の間にはゆるやかな相関があり、H<sup>+</sup>とe<sup>-</sup>とDO間において下記の反応の平衡が達成されている印象を与える。



しかしながら、H<sup>+</sup>とe<sup>-</sup>とDO間において平衡が達成されていれば、分析点はすべて equilibrium line上に乗らなければならないが、分析点は全て equilibrium lineから離れている。例えば、DOが約10 ppm(大気の酸素量と平衡にある量)の場合、Ehは約850 mVのはずである。しかし、実測値は約400 mVまで下がっている。DOが約0.1 ppmの場合、平衡のEh値は約800 mVと高いはずであるが、実測値はやはり約0 mVまで下がっている。逆にEh値が0 mVまで下がった水のDO値は平衡の場合、約10<sup>-70</sup> ppmまで減少すべきである。しかし、実際にはDO値は約0.1 ppmまでしか減少していない。これらのことは、地下水においてはEh、pHおよびDO間においては化学的平衡が成り立っていないことを示唆する。さらにDOの変化量よりもEhの変化量の方が大きいことから、100 °C以下の天然水の酸化還元状態の指標としては、DO値よりもEhを使用するほうが有効であると考えられる。

この地域の地下水のDOとFeの関係をFig. 4.7に示す。10 ppmのDO値を持つ地下水が黄鉄鉱と



で反応した場合、DOとFeの変化はFig. 4.7に示したline上に乗り、最終的にはDOがほとんどなくなり、Feの量が約5 ppmまで増加することが予測される。分析点がこのlineの近くに分布することは、DOの減少およびFeの増加は主として黄鉄鉱と水とDOの反応によるものであることを示唆する。

## Fe<sup>2+</sup> and DO Contents of the Berkshire Groundwater

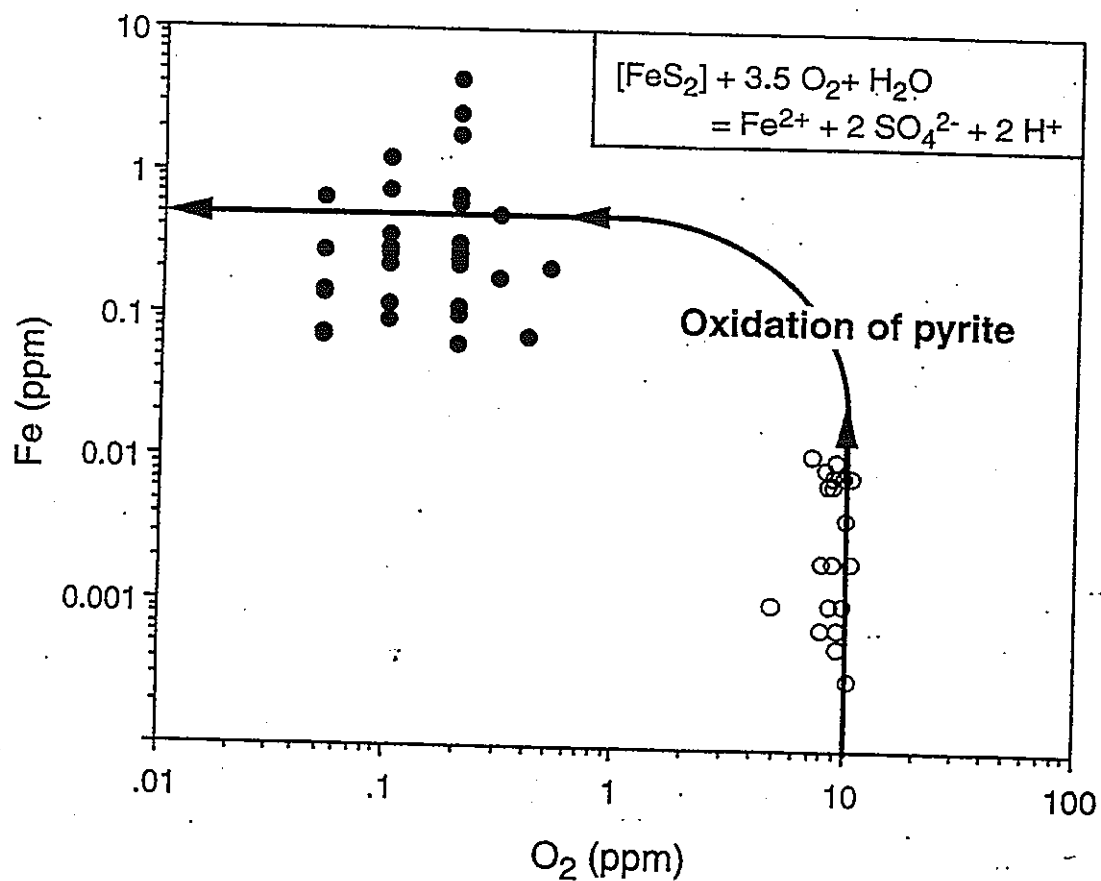


Fig. 4.7. Relationships between the contents of dissolved oxygen (DO) and Fe of the Berkshire groundwater. When the Fe in groundwater was produced mostly by reaction between pyrite and oxic groundwater (see the inserted equation), the DO-Fe relationships should lie on the solid line. The symbols are the same as those in Fig. 4.5.

地下水の $\text{SO}_4^{2-}$ がDOと黄鉄鉱の(4.2)式の反応によってのみ生成された場合、DOと $\text{SO}_4^{2-}$ の関係はFig. 4.8の実線上に乗ることが予測される。例えば、DOが1 ppm以下の地下水の $\text{SO}_4^{2-}$ の量は約17 ppmとなる。実際に、この地域の地下水のいくつかの試料はこの値に近く、黄鉄鉱とDOの反応が地下水のDOの消費において重要な反応であることを示している。一方、17 ppmより高い $\text{SO}_4^{2-}$ の量を含む地下水は地下水層の岩石に含まれる石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を溶脱したことによると考えられる。

パークシャー地域の地下水のpHの値は約7.5である。この値は、石灰岩および粘土鉱物(sericite)などによってpHが規定されていることを示唆する。Ehの値はFeの増加に伴い減少している(Fig. 4.9)。Recharge areaから35 km以内の地下水のEh、 $\text{Fe}^{2+}$ およびpHの値は、非結晶質水酸化鉄と溶液が平衡にある値と一致する(Fig. 4.10)。35 km以遠の地下水のEh、 $\text{Fe}^{2+}$ およびpHの値は、非結晶質水酸化鉄とFe炭酸塩鉱物(siderite)が平衡にある時の値と一致する。これらのことは、地下水のEhの値は上記黄鉄鉱とDOの反応により生成された $\text{Fe}^{2+}$ と非結晶質水酸化鉄とFe炭酸塩鉱物との平衡により規定されていることを示唆する。

Postma et al. (1991)によって研究されたデンマーク・ユトランド地域の地下水の地質環境をFig. 4.11に示す。この地域の地下水層は第四紀砂岩層に胚胎され、地下15 mから約90 mの深部に存在する。この地域の平均年間降雨量は710 mm/yr、recharge areaにおける地下水への供給量は375 mm/yrである。地下水の水平方向への流速は、約45 m/yr、地表から地下水層への垂直方向への流速は平均0.75 m/yrと推定されている。このことから、地表から50 m深部に存在する地下水の年代は約70年程度と推定できる。すなわち、この地域の地下水は、前記パークシャー地域の地下水と比べ、浅く、若く、速い速度で移動している地下水といえる。

この地域において2.5 kmの距離間に掘削された8本のボーリング孔から採集された地下水の化学組成のデータから代表的な2本(T1およびT5)について、地下水組成の垂直方向への変化のデータを示したのが、Figs. 4.12およびFig. 4.13である。T1の地表は森林に覆われ、T5地域は農耕地であり、地下水への肥料(特に $\text{NO}_3^-$ )の混入が見られる。

T1のsectionにおける20 mの厚さを持つ地下水の化学組成のプロファイル(Fig. 4.12)は次のとおりである。DOの値は、上部8 m(標高45 ~ 37 m)では0.3 mMole/kg(約10 ppm)でほぼ一定であるが、それ以深で急激に減少し、約9 m

## SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and DO Contents of the Berkshire Groundwater

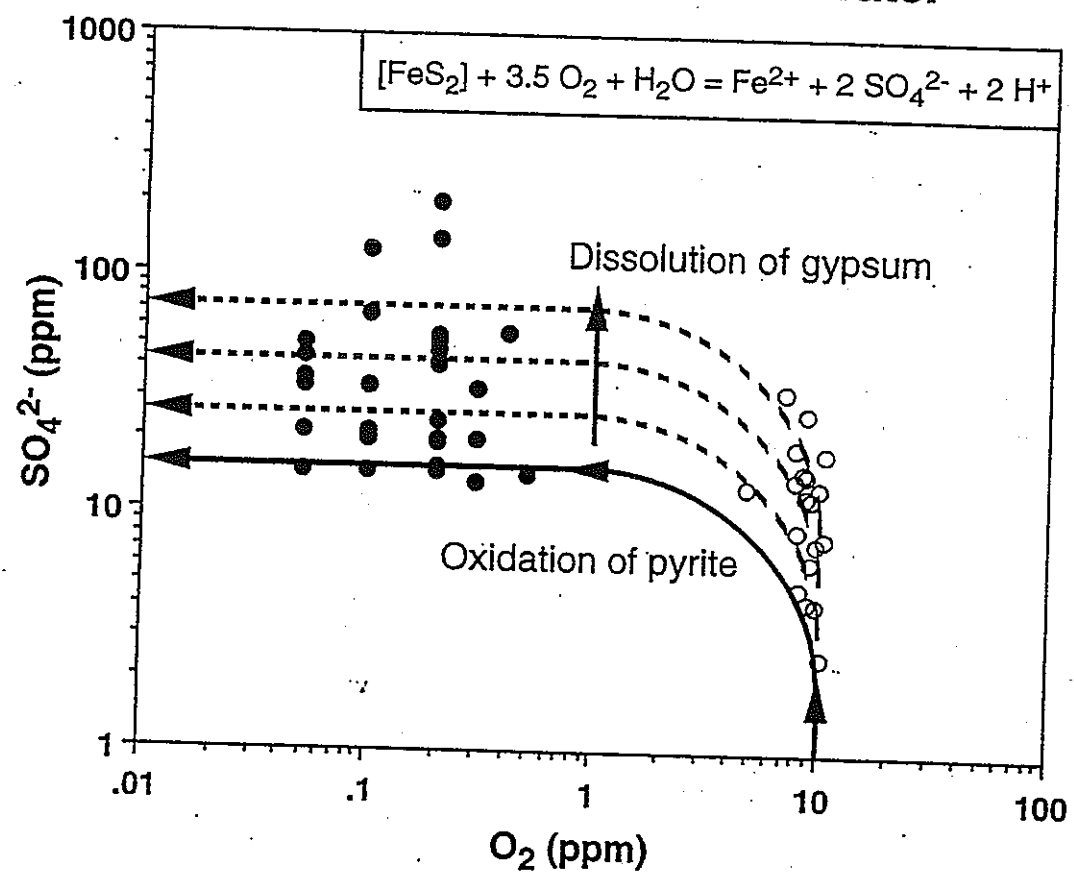


Fig. 4.8. Relationships between the contents of dissolved oxygen (DO) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> of the Berkshire groundwater. When the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in groundwater was produced mostly by reaction between pyrite and oxic groundwater (see the inserted equation), the DO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> relationships should lie on the solid line. The symbols are the same as those in Fig. 4.5.

### Eh Values and Fe Contents of the Berkshire Groundwater

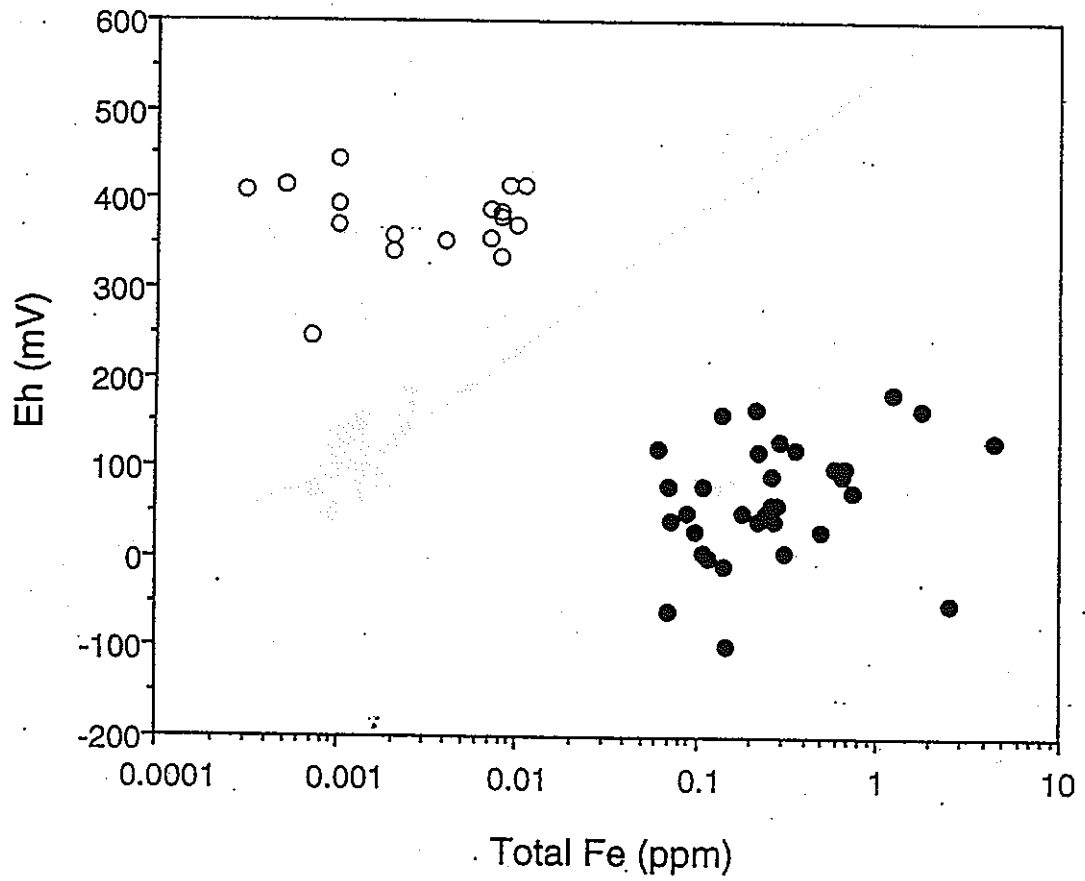


Fig. 4.9. Relationships between the contents of dissolved Fe and Eh of the Berkshire groundwater. The symbols are the same as those in Fig. 4.5.

## Controls of Eh and pH in the Berkshire Groundwater

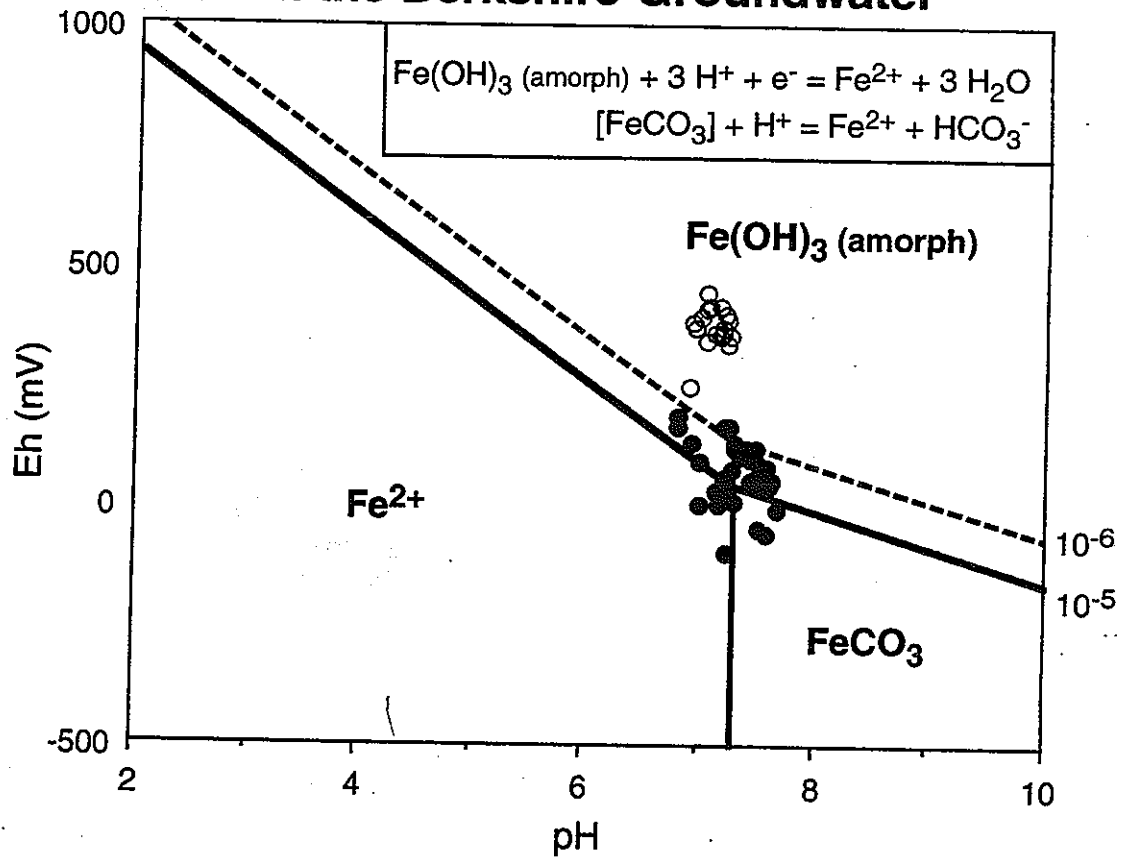
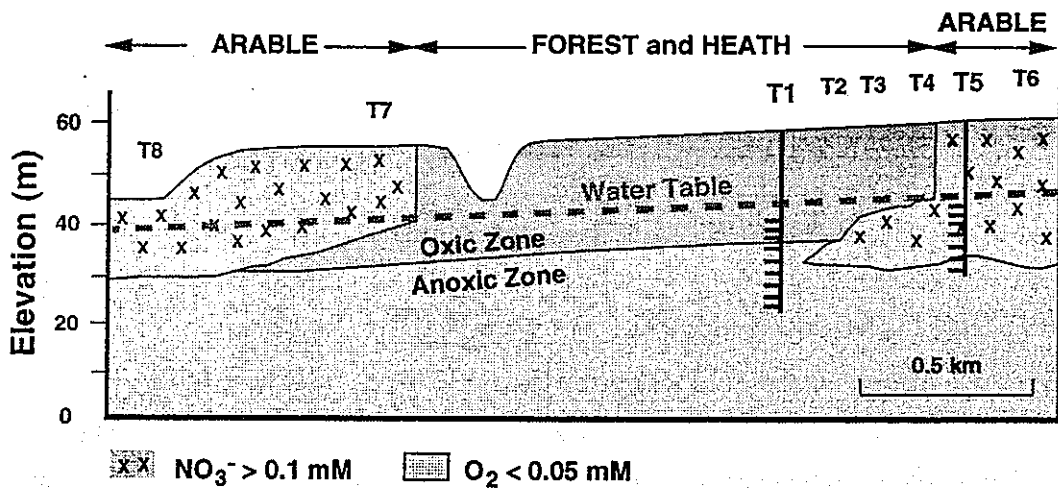


Fig. 4.10. The Eh-pH relationships of the Berkshire groundwater are compared with the stability fields of amorphous goethite and siderite at  $\Sigma\text{Fe}$  contents of  $10^{-5}$  and  $10^{-6}$  M. The symbols are the same as those in Fig. 4.5. Note that the oxic groundwaters appear to be supersaturated with respect to amorphous goethite, while the anoxic groundwaters appear to be in equilibrium with amorphous goethite and siderite.



## Groundwater in Sandstone Aquifer, Jutland, Denmark



Recharge rate: 375 mm/yr

Flow rate (along the flow line): 45–60 m/yr

Flow rate (vertical): 0.75 m/yr

(Date from Postma *et al.*, 1991)

Fig. 4.11. A geologic cross section of a groundwater aquifer in Jutland, Denmark. The vertical lines represent the wells from which the groundwater samples were collected and studied by Postma *et al.* (1987).

の深度(標高 36 m)では検出限界(0.1 ppm?)以下となっている。その変化に伴い、地下水の $\text{Fe}^{2+}$ および $\text{SO}_4^{2-}$ が増加している。岩石中の黄鉄鉱の量は上部9 mではほとんどゼロであるが、9 m以深では10 mMole/kg(約0.1 wt.%)の $\text{FeS}_2$ 量である。これらのデータは、DOの消費は岩石中の黄鉄鉱との反応によることを示唆している。同様の結論はT5のsectionにおける種々化学組成のプロファイルからも得ることができる(Fig. 4.13)。

T1およびT5のDOプロファイル、および地下水の年代を考慮にいと、岩石中に存在する黄鉄鉱とDOの反応速度は速く、DOは、地下水が垂直方向に2 m移動する時間(1.5年)内にほとんど全て消費されることを示唆する。

この地域の地下水層の岩石に含まれる有機物の起源は、第三紀の堆積物中に含まれていた亜炭などの熟成度の高いものと考えられる。岩石中の残存有機物(TOC)の量は相対的に地下水層の上部では下部よりも減少している傾向が見られる(約30 mMoles/kg vs. 約100 mMoles/kg; Figs. 4.12 and 4.13)。しかし、減少の傾向は、黄鉄鉱の減少率より顕著ではない。これらのことは、熟成度の高い有機物とDOの反応速度は、黄鉄鉱とDOの反応速度に比べてはるかに遅いこと、しかしながら、1万年単位の時間スケールでは、地化水の還元剤として無視できない役割を果たすことを示唆している。

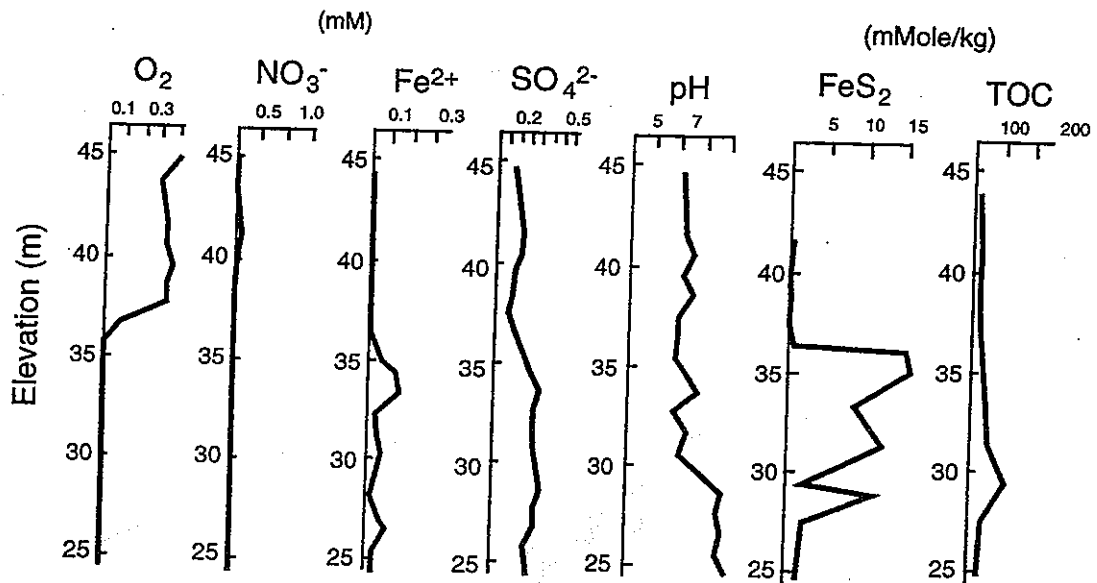
ユトランド地域の地下水のEhの値は計測されていないため、EhとDOの関係、さらにEh、pHと $\text{Fe}^{2+}$ の関係については考察できない。しかしながら、それら3者の関係は多くの地下水について測定されている。その例として、Dubrovsky et al. (1985)によって研究されたカナダ・ノルディック地域の地下水のデータをFig. 4.14に示す。ほとんどの地下水の組成が $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ との平衡条件に近いことは、前記パークシャー地域の場合と同様に地下水のEh、pHの値は溶液の $\text{Fe}^{2+}$ と水酸化鉄の平衡によって規定されていることを示唆する。

#### 4.3 地下水の酸化剤としての $\text{NO}_3^-$ の重要性

パークシャー地域の地下水においては $\text{NO}_3^-$ の量とDOの量には正の相関が見られる(Fig. 4.15)。DOが約10 ppmの地下水には20~50 ppmの $\text{NO}_3^-$ が含まれる。DOが1 ppm以下の地下水では、 $\text{NO}_3^-$ の量も1 ppm以下に減少している。これらのことは $\text{NO}_3^-$ も黄鉄鉱によって還元されていることを示している。

ユトランド地域における地下水においても(Figs. 4.12 and 4.13)、 $\text{O}_2$ に富む上部の地下水は $\text{NO}_3^-$ に富み、 $\text{O}_2$ の減少と $\text{NO}_3^-$ の減少が平行して行われているこ

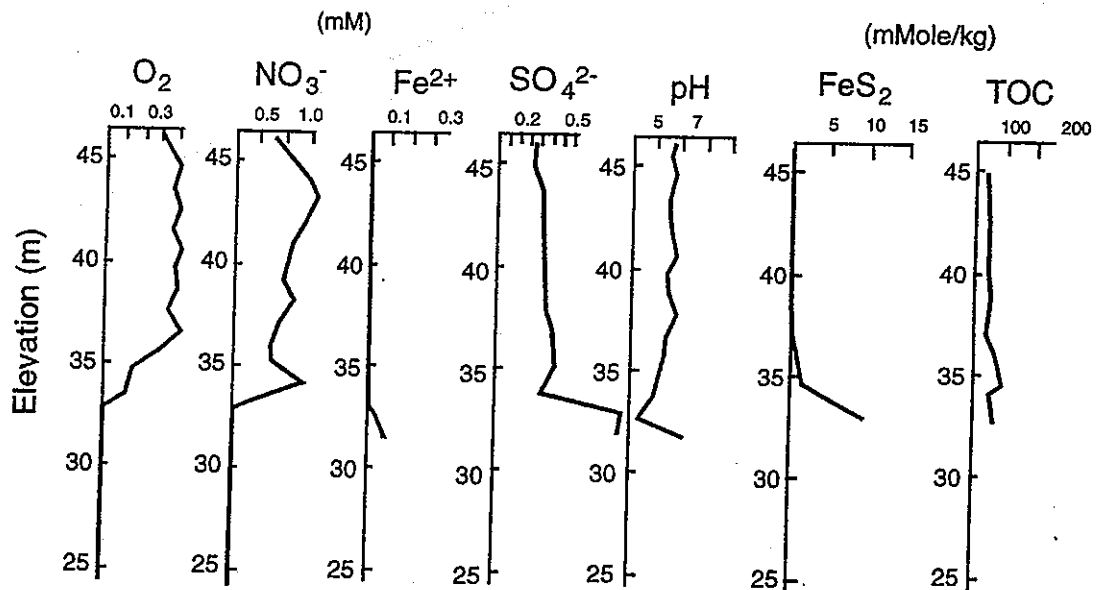
## Groundwater in Sandstone Aquifer, Jutland, Denmark (T1)



Data from Postma et al. (1991)

Fig. 4.12. Vertical profiles of concentrations of aqueous species (O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH) in groundwater and contents of pyrite (FeS<sub>2</sub>) and total organic carbon (TOC) in rocks of well T1 in Jutland, Denmark.

## Groundwater in Sandstone Aquifer, Jutland, Denmark (T5)



Data from Postma et al. (1991)

Fig. 4.13. Vertical profiles of concentrations of aqueous species (O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH) in groundwater and contents of pyrite (FeS<sub>2</sub>) and total organic carbon (TOC) in rocks of well T5 in Jutland, Denmark.

Groundwater at Nordic Main, Canada  
(Dubrovsky et al., 1985)

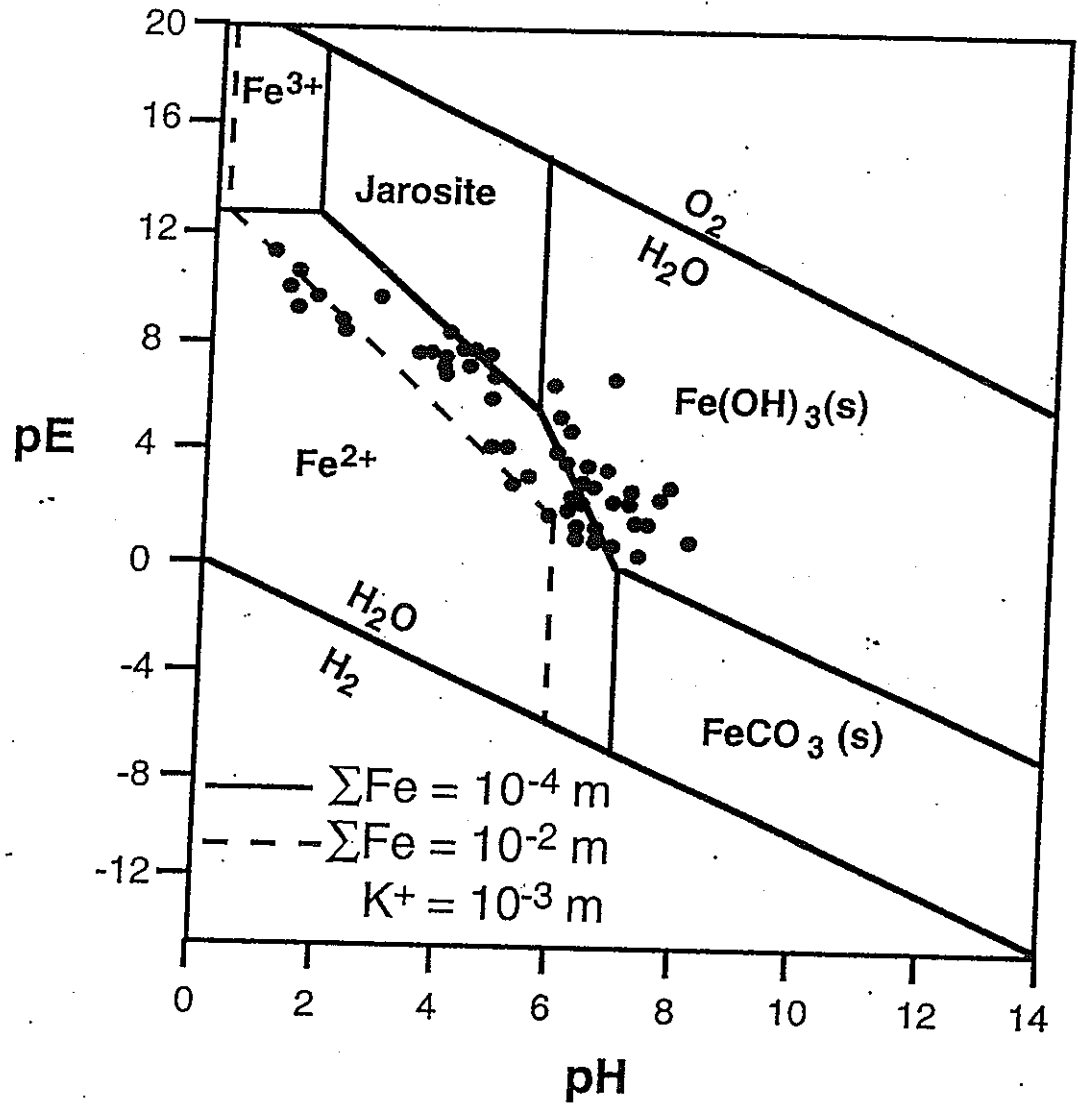


Fig. 4.14. The pE - pH - Fe values of groundwater at Nordic Main, Canada (Dubrovsky et al., 1985) appear to be those in equilibrium with the Fe-bearing minerals.

### Nitrate and DO Contents of the Berkshire Groundwater

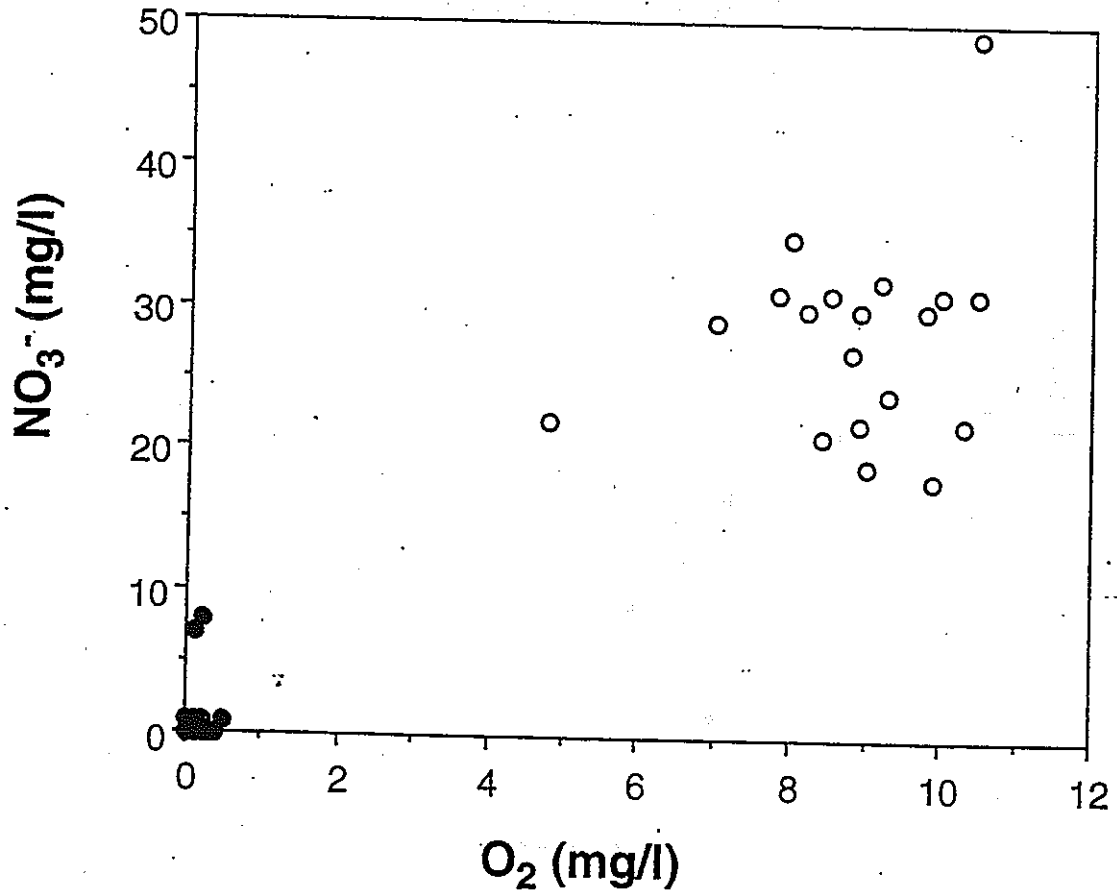


Fig. 4.15. The relationships between the nitrate and DO contents of the Berkshire groundwaters. The data are from Edmunds et al. (1987), and the symbols are the same as those in Fig. 4.5.

### Uranium Contents and Eh Values of the Berkshire Groundwater

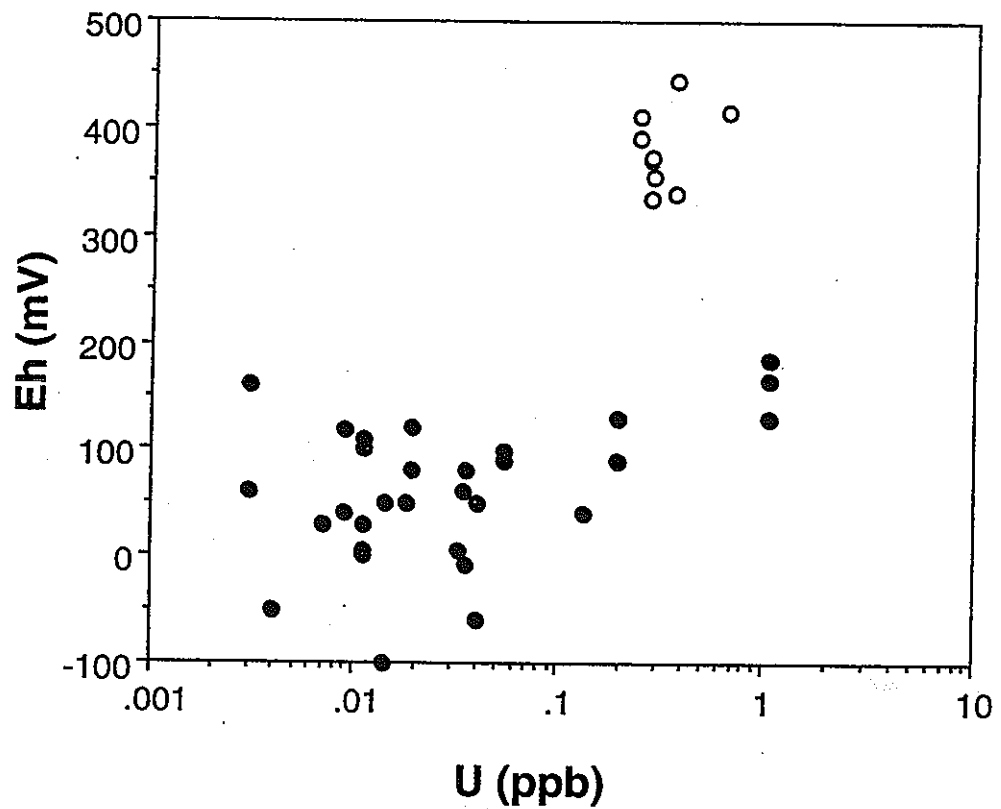
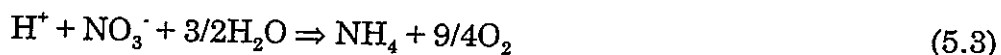


Fig. 4.16. U contents and Eh values of the Berkshire Groundwaters. The data are from Edmunds et al. (1987), and the symbols are the same as those in Fig. 4.5.

とを示唆している。



で示されるように1 molの $\text{NO}_3^-$ は2.25 molの $\text{O}_2$ と相当する酸化能力を持つ。例えば、パークシャーやユトランド地域の地下水に見られる30 ppmの $\text{NO}_3^-$ は、約35 ppmのDOに相当する。すなわち、通常の地表水に含まれる $\text{NO}_3^-$ は $\text{O}_2$ (約10 ppm)の3倍以上の酸化能力を有するということである。現在の地下水に含まれる $\text{NO}_3^-$ は、大部分肥料起源のものであり、農耕活動が行われる以前の地下水では、無視できる量しか存在しなかったと考えられる。しかし、日本の現在および将来の地下水における酸化還元反応では、 $\text{NO}_3^-$ はDO以上の重要な役割を果たすことが予測される。

#### 4.4 地下水におけるウラン運搬と濃度規定のメカニズム

パークシャー地域の地下水のウランとDOまたはEhの関係をFigs. 4.16と4.17に示した。DOの高い(10 ppm)地下水は、約0.2 ppb( $10^{-9}$  M)のウランを含み、DOの低い(0.1 ppm)地下水は、一般的に0.1 ppb以下のウランしか含まない。同様に、Ehの高い地下水は、Ehの低い地下水に比べてウラン濃度は高い。このように溶液に含まれるウランの量とDOおよびEhが相関することは、ウランはコロイドとしてではなく、溶液種として地下水で運搬されることを示唆する。

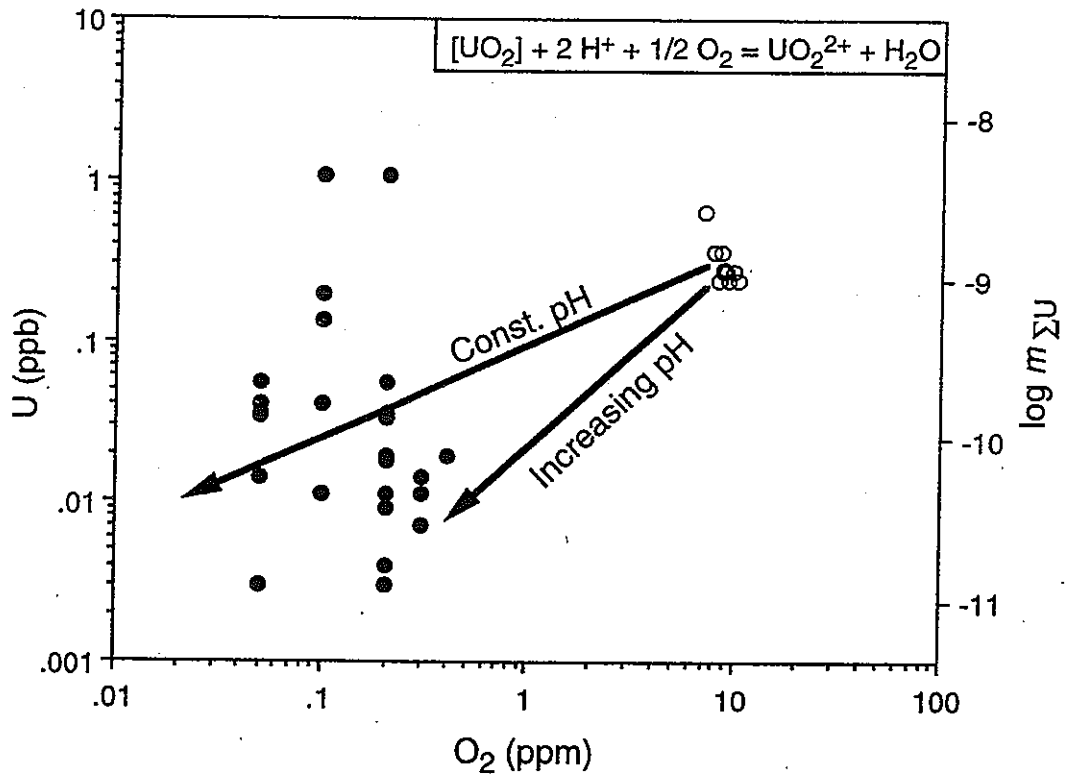
パークシャー地域の還元的地下水は、 $10^{-10}$ ~ $10^{-11}$  Mのウランを含む。この値を還元状態下の $\text{UO}_2$ の溶解度(Fig. 4.18)と比較することにより、この地下水中のウラン量は $\text{UO}_2$ の溶解度によって規定されていること、さらに



反応式の平衡定数(log K)は約+2.5であることが推定される。すなわち、Eh-pH diagram (Fig. 4.19)では、 $\text{UO}_2$ の安定領域は、Ryan and Rai (1983)によって得られた領域に近い、広い領域を持つことが示唆される。

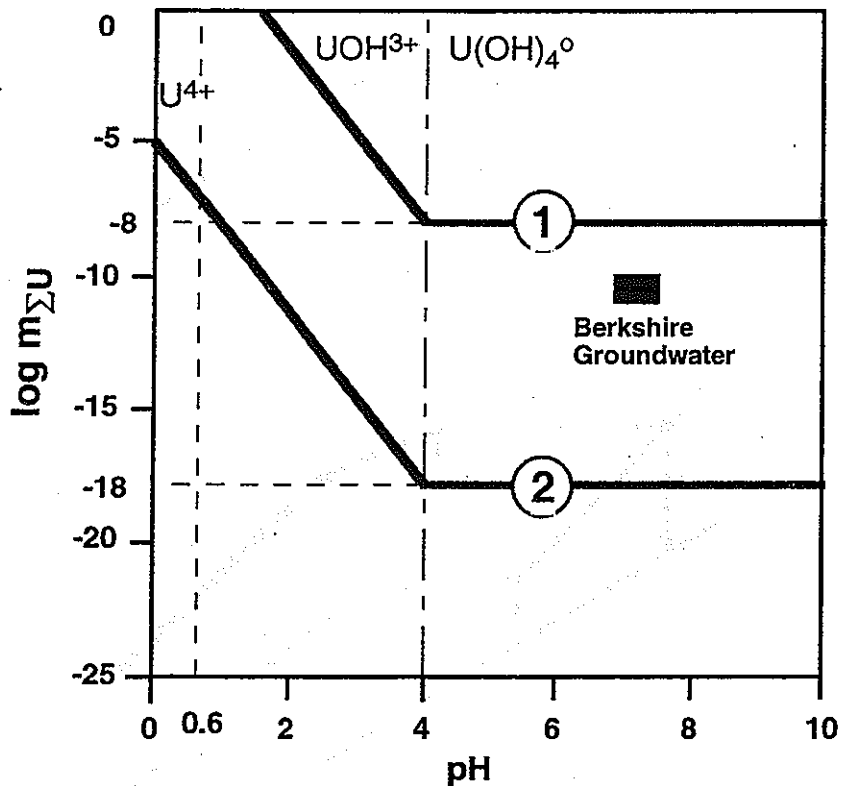
Langmuir (1997)に引用されているフィンランド・パルモッツウラン鉱床の地下水のEh、pH、ウラン濃度とウラン鉱物( $\text{U}_3\text{O}_7$ )の溶解度との関係をFig. 4.20に示す。この鉱床の地下水には平均 $2 \times 10^{-3}$  Mのtotal carbonate、 $10^{-2}$  Mの $\text{SO}_4^{2-}$ および $10^{-8}$  M(約2 ppb)のウランを含む。この溶液組成下における $\text{U}_3\text{O}_7$ (s)のEh-pH面における安定境界と、地下水のEh-pHの値がよく合致することが

### Uranium and DO Contents of the Berkshire Groundwater



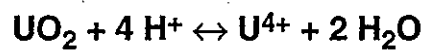


## Solubility of $\text{UO}_2$ as $\text{U}^{4+}$ Species (25°C)



① Ryan and Rai (1983) and Rai et al. (1990)

② Grenthe et al. (1992) and Langmuir (1997)



$\log K = +5.0$  ①

$-5.0$  ②

Likely  $\log K$  value is  $+2.5$

Fig. 4.18. Comparisons of the uranium contents of the Berkshire groundwaters (data from Edmunds et al., 1987) with those estimated from experimental studies on the solubility of uraninite by (1) Ryan and Rai (1983) and Rai et al. (1990), and (2) Grenthe et al. (1992) and Langmuir (1997).

### Solubility of $\text{UO}_2$ (25°C)

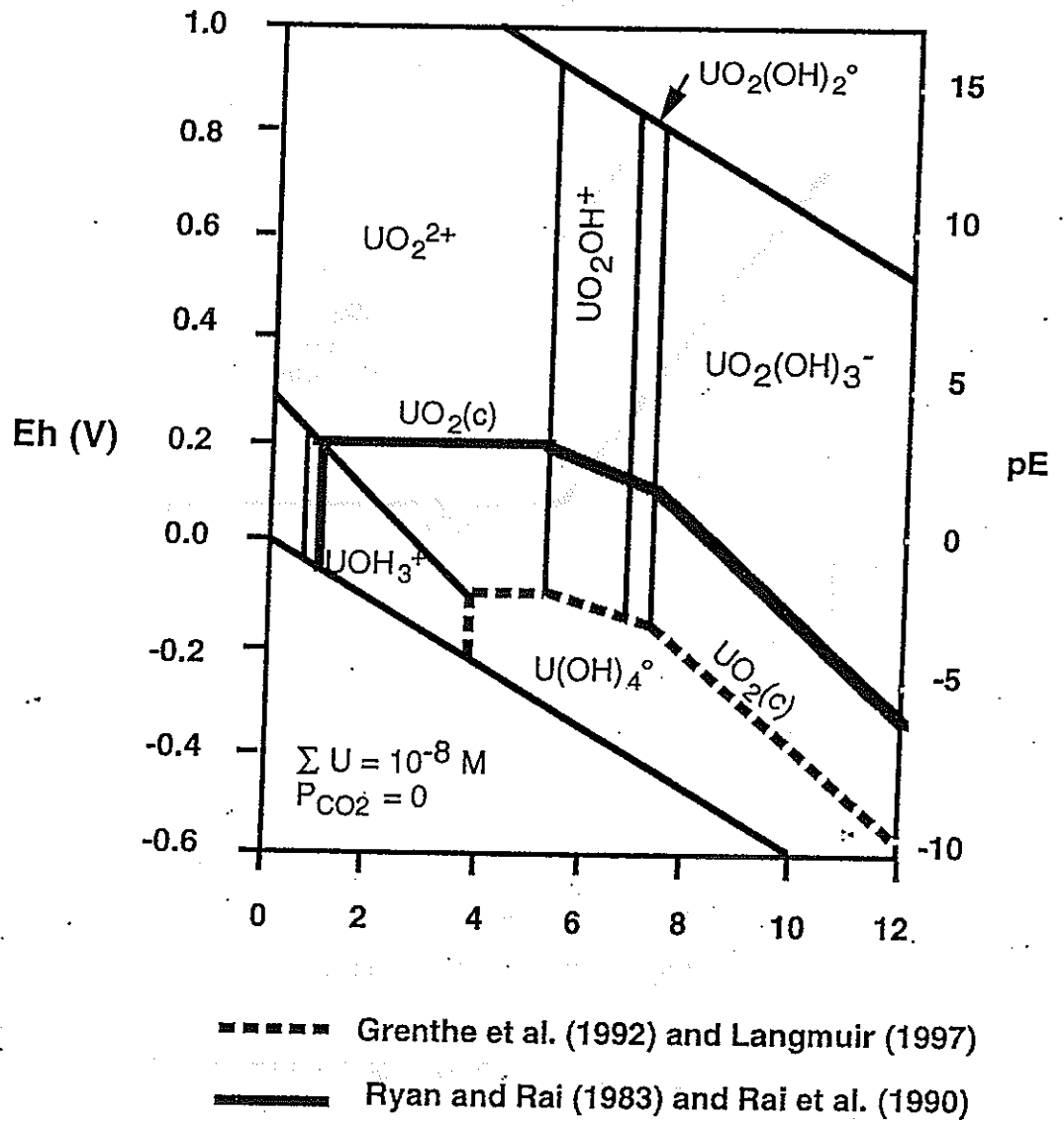
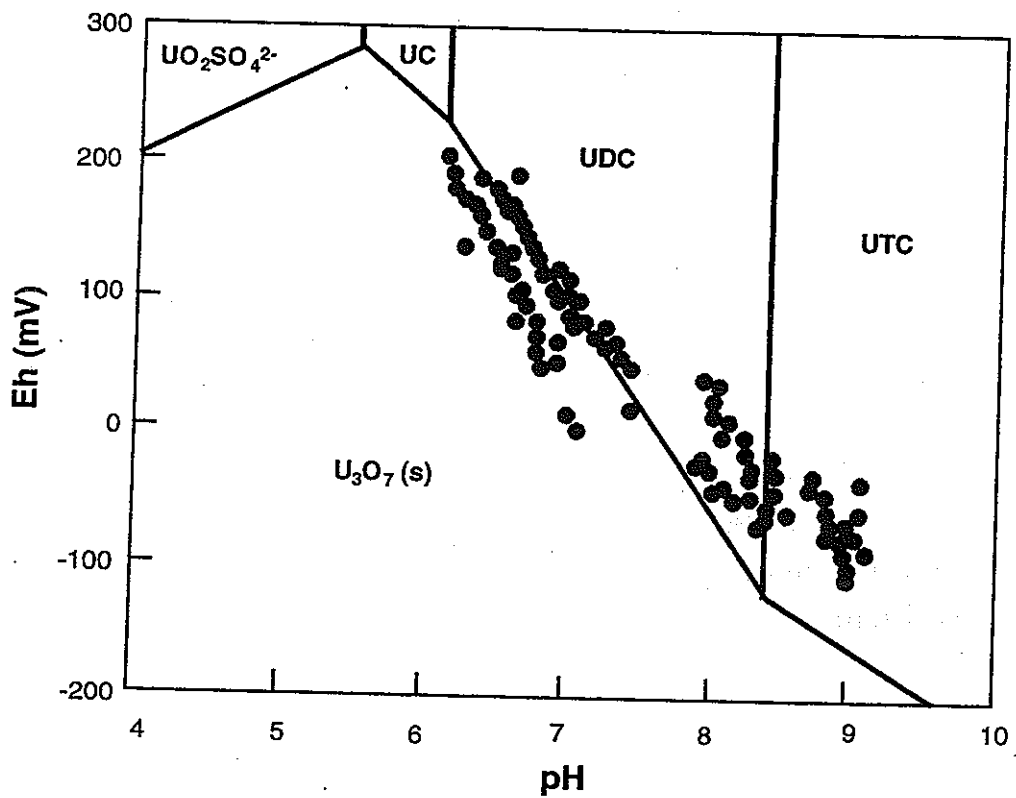


Fig. 4.19. The stability fields of aqueous uranium species and of uraninite. There is a large uncertainty in the stability field of uraninite, reflecting the large uncertainty in the solubility constant for uraninite (see Fig. 4.18).



(Langmuir, 1997)

Fig. 4.20. Comparison of the Eh-pH values and U contents of groundwaters in the Palmottu uranium deposit, Finland with the stability fields of aqueous U species and  $\text{U}_3\text{O}_7(\text{s})$ .

らも、地下水によるウランの運搬はコロイドとしてではなく、溶液種として行われ、最大濃度はウラン鉱物の溶解度によって規定されることを示している。

上記の地下水組成およびウランと錯体を形成する種々配位子の濃度をも考慮に入れると、還元的地下水のウランの濃度の最大値は約10 ppb、通常値は約0.01 ppbと推定できる。

#### 4.5 まとめ

4.1節にあげた6つの疑問に対して次のような解答が得られた。

1. 100 °C以下の天然の水溶液において、Eh、pHおよびDO、3者の間には通常平衡は成り立っていない。天然水の酸化還元度の指標としては、DO値よりもEh値が有効である。

2. 地下水のDO値は、主として黄鉄鉱との反応によって減少する。反応によって生成された $\text{Fe}^{2+}$ と溶液のプロトン( $\text{H}^+$ )および電子( $\text{e}^-$ )の量、および溶液から生成された $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の間では、非常に速く化学平衡が成立する。したがって、溶液のEh-pHの値は



の反応によって規定されている。黄鉄鉱の酸化によって生成された $\text{SO}_4^{2-}$ は、DOと同じようにEh-pHと非平衡である。これらの関係の模式図をFig. 4.21に示す。

3. 地下水のEhとpHの変化は、Figs. 4.22および4.23で示したBの経路を経て、黄鉄鉱が酸化され、生成された $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と溶液の $\text{Fe}^{2+}$ の平衡条件に沿ってEhが減少、pHが増加し、最終的には $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と $\text{FeCO}_3$ と粘土鉱物が平衡にある条件(Ehが0~-200 mVおよびpHが7~8)に収束して行くと予測できる。黄鉄鉱との反応によりDOおよび $\text{NO}_3^-$ などの酸化剤がほとんど消費されるのに要する時間は、通常の地下水においては約10年から1000年と考えられる。反応時間の差は地下水の流速、岩石中の黄鉄鉱の量および間隙率と透水率などの違いによって生じると考えられる。

4. 溶存酸素以外に、肥料起源の $\text{NO}_3^-$ が現在および将来の地下水の重要な酸化剤であると考えられる。 $\text{SO}_4^{2-}$ は100 °C以下では酸化剤の役割を果たさないと考えられる。

# Dominant Redox Reactions in Groundwater

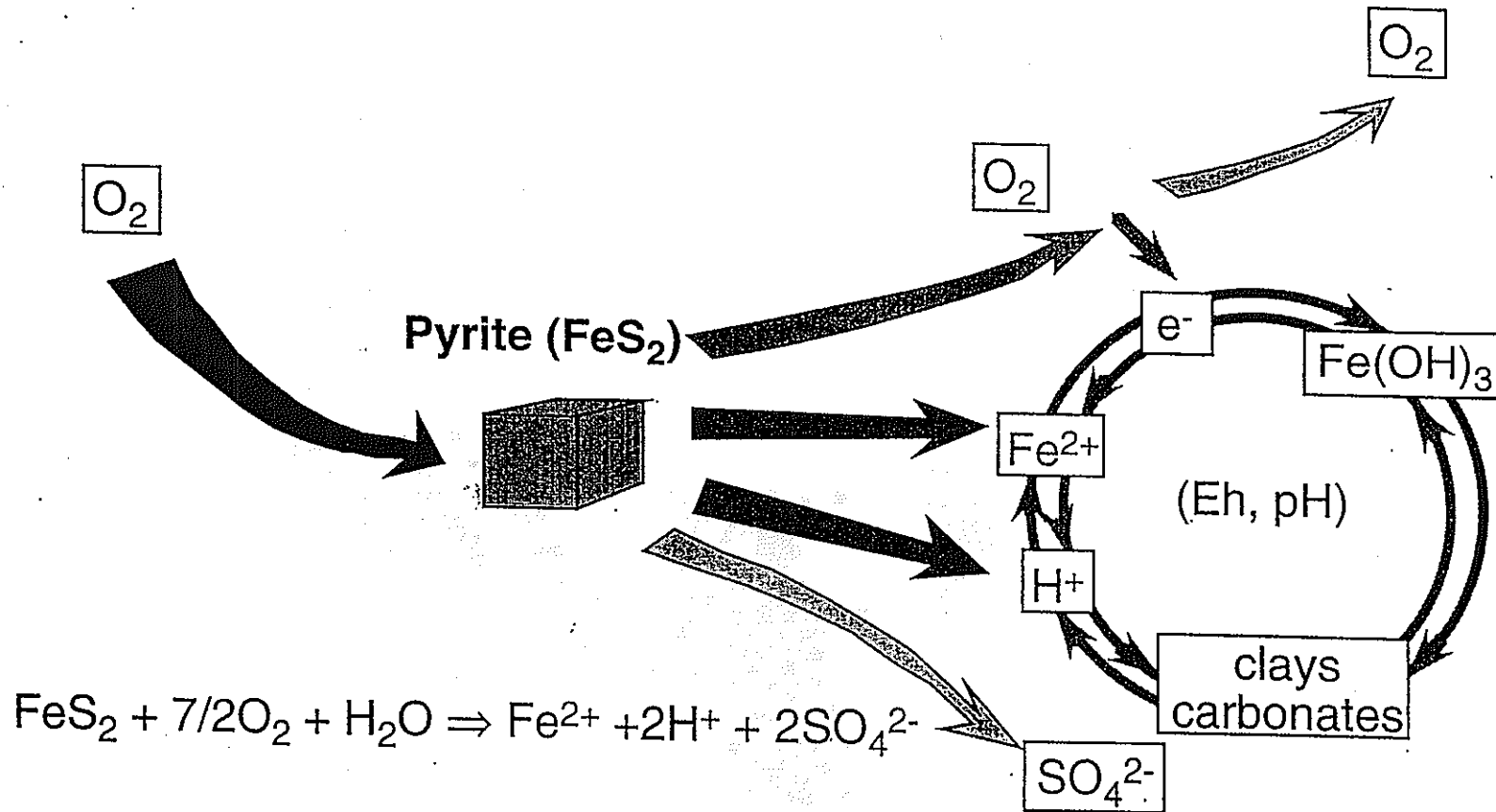


Fig. 4.21. A schematic illustration of dominant redox reactions in groundwater. Reaction between dissolved  $\text{O}_2$  and pyrite appears to be the dominant mechanism for producing aqueous  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{H}^+$ , and for consuming dissolved  $\text{O}_2$ . Chemical equilibria appear to be easily established among  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $e^-$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , clays, and carbonates. However,  $\text{O}_2$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  appear to be non equilibrium with the other chemical species.

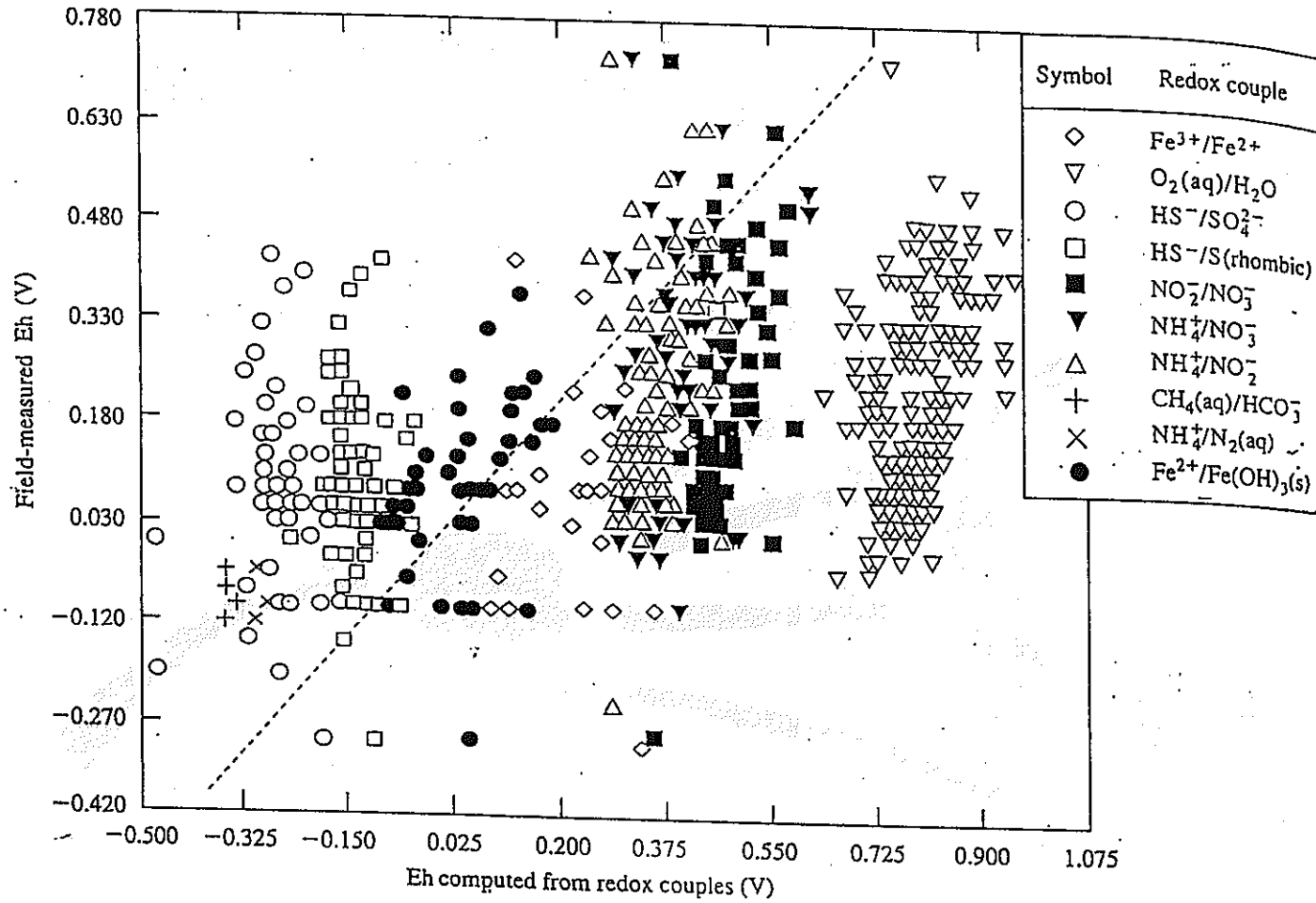


Fig. 4.22. Comparison of field-measured groundwater Eh values and potentials computed from the concentrations of individual redox couples. From Lindberg and Runnels (1984).

010225

## Pathways for Oxidation of Pyrite in Nature

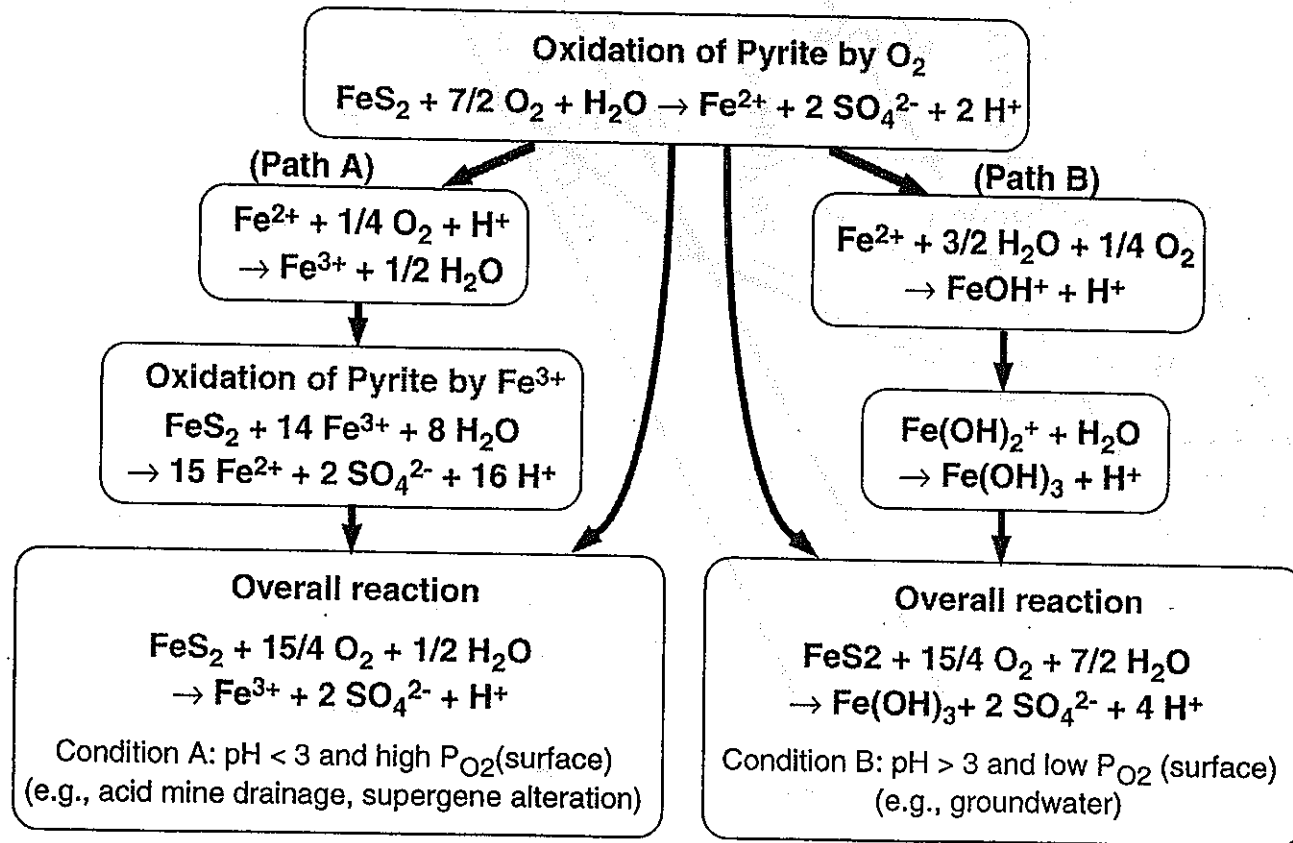


Fig. 4.23. The two dominant pathways for oxidation of pyrite in nature.

# Oxidation of Pyrite

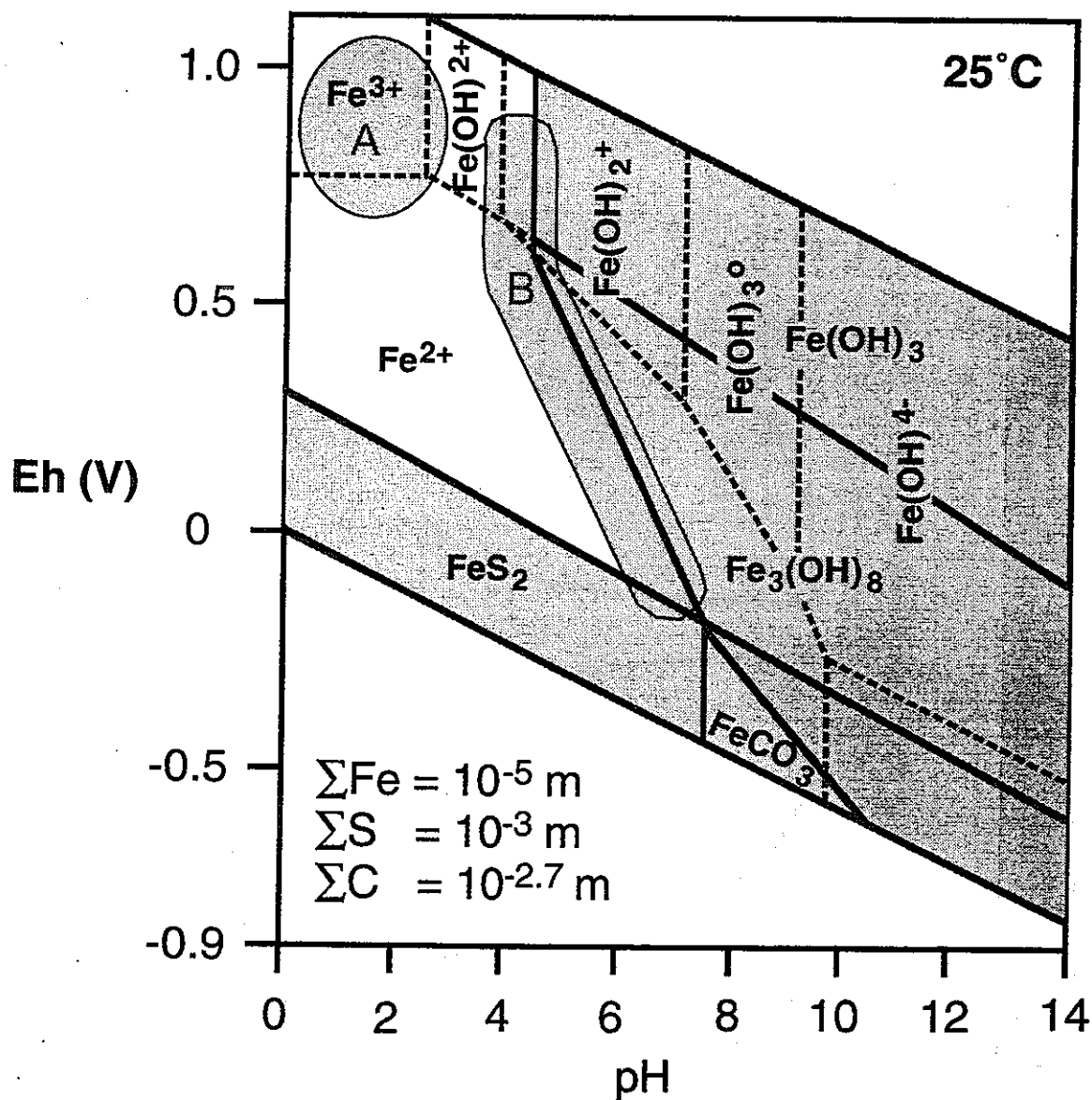


Fig. 4.24. The Eh-pH- $\text{Fe}^{2+}$  relationships of natural waters. A and B refer to those in Fig. 4.23.



5. ウランはコロイドとしてではなく、溶液種として地下水によって運搬される。溶液中のウラン濃度は、ウランを含む主要鉱物( $UO_2$ など)の溶解度によって規定される。同様のことが、他のアクチノイド元素にも当てはまると考えられる。アクチノイド元素を含む多くの鉱物の溶解度はEh、pHに依存し、一般的に還元的な水溶液ほどアクチノイド元素を運搬する能力は低くなる。このことは地下処分場を還元的環境に保っていくことの重要性の根拠となる。

6. 還元的な地下水によって運搬されるウランの濃度は0.01~10 ppbの範囲と考えられる。この値は、コロイド説から考えられる最大濃度(1000 ppm?)よりは数桁低い。したがって、たとえ天然現象が起こり、地下処分場に侵入した地下水が一時的にアクチノイド元素によって汚染されても、その最大値は10 ppbを超えることはないと考えられる。

## 第五章 ナチュラルアナログにおけるウラン、トリウム、 稀元素およびシリカの長期的挙動の研究

### 5.1 研究の背景と目的

堆積岩に胚胎されるウラン鉱床は主として2つのタイプがある(Fig. 5.1)。第一は"碎屑性起源"ウラン鉱床と呼ばれるもので、石英レキ岩層に存在し、全て22億年以前に生成した。このタイプの鉱床として代表的なものは、カナダ・エリオットレーク地域および南アフリカ・ウィットーウォーターズランド地域に多数存在する。第二は広義の"地下水起源"ウラン鉱床で、主として砂岩層に存在する。このタイプの鉱床で最も古いものと考えられてきた鉱床は、天然原子炉として有名なオクロ鉱床であり、約20億年前に生成した。大本は、オクロ鉱床の生成プロセスを明らかにする目的の地球化学的研究をフランスの研究者と共同で行った(Gauthier-Lafaye, Weber, and Ohmoto, 1987)。さらに、過去8ヶ年間、東北大学およびペンシルヴァニア州立大学の大本研究グループは、文部省および米国科学財団の支援のもとに、カナダ・エリオットレーク地域および南アフリカ・ウィットーウォーターズランド地域の"碎屑性起源"ウラン鉱床の地球化学的研究を続けてきた。これらの鉱床の研究から得られたウラン、トリウム、稀元素およびシリカの挙動についての知見は、放射性廃棄物地下処分場の長期的安定性の評価にとって非常に有効である。なぜならば、これらのウラン鉱床はサイズや地質環境とも放射性廃棄物地下処分場に類似する所が多く、なぜこれらのウラン鉱床が生成後現在まで、20億年以上も安定に保存されてきたかという疑問を解くことによって、放射性廃棄物地下処分場も将来20億年の

Two major types of Uranium Deposits in Alluvial Sediments

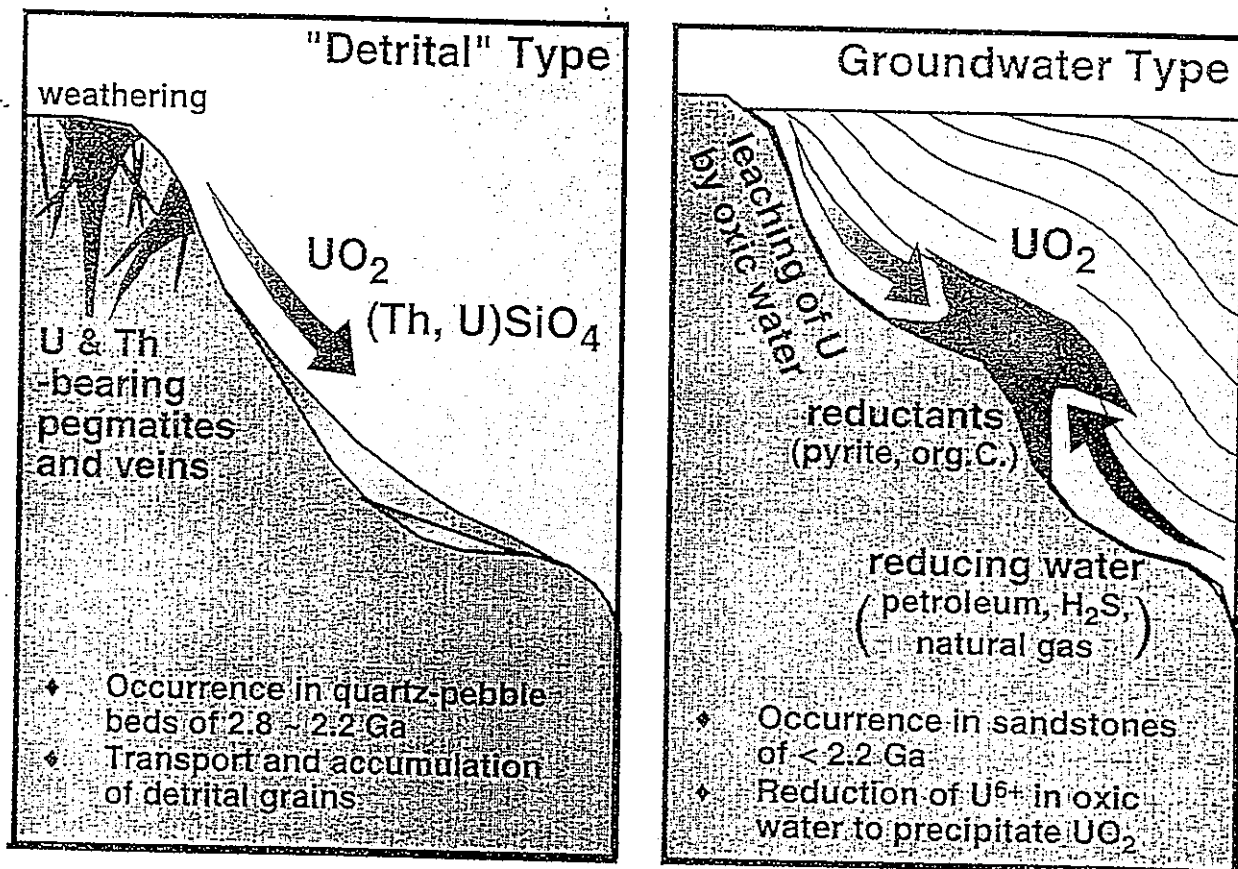


Fig. 5.1. The two major types of uranium deposits hosted in alluvial sediments, and the currently accepted theories for their formations.

期間にわたって安全に保存されるであろうとの予測も可能となるためである。

"碎屑性起源"ウラン鉱床は、一般に薄い(~5 m)層状として産し、一つの鉱床の平均サイズは約 $1.4 \times 10^2 \text{ km}^3$ であり、動燃が計画している地下処分場のスケールと似ている(Fig. 5.2)。ひとつのウラン鉱床の平均ウラン含有量は約0.1%で、ウランの総量は、約 $5 \times 10^4 \text{ ton}$ である。一方、地下処分場のウラン総量は約 $4 \times 10^2 \text{ ton}$ である。すなわち、平均のウラン鉱床に存在するウランの量は地下処分場の約100倍もある。現存する"碎屑性起源"ウラン鉱床は22億年以前に地表近くで生成し、その後地下数kmまで埋没され200~400 °Cの温度の熱変質を受け、その後再び地表近くまで隆起し、多くの鉱床は少なくとも過去10億年間にわたり地表から1 km以内の環境下に存在してきた。これらの地質環境は、現在および将来の地下処分場の環境に相当すると考えられる。

## 5.2 "碎屑性起源"ウラン鉱床の生成プロセスからみた放射性元素、稀元素およびシリカの挙動

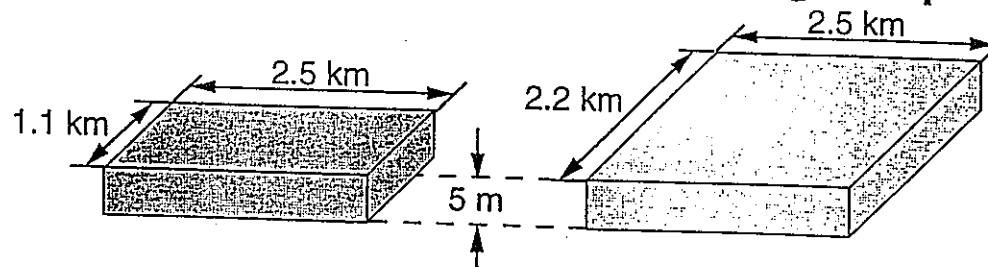
"碎屑性"ウラン鉱床の生成プロセスについて、従来、学界において支配的な考え方をFig. 5.1に示す。閃ウラン鉱(uraninite- $\text{UO}_2$ )および含ウラントリウム石(uranothorite - $(\text{Th}, \text{U})\text{SiO}_4$ )に富んだペグマタイトや石英脈が地表に露出し、風化・碎屑され、鉱物粒が河川水によって運搬され、河川床に堆積したものと考えられてきた。Uraniniteは酸素を含む水の中では不安定であるため、"碎屑性"uraniniteの存在が22億年以前の大気は酸素に乏しかったという、大気進化の大きな根拠となってきた。

しかしながら、最近、南アフリカおよびイギリスの鉱床探査専門家や地質学者が中心となって提唱されだした"碎屑性"ウラン鉱床の生成プロセスについての学説は、上記の説とは全く異なる(Barnicoat et al., 1997など)。彼等の説によれば、"碎屑性"といわれてきたuraniniteは、碎屑鉱物として石英レキ岩層に堆積したのではなく、20億年以降の"地下水起源"ウラン鉱床と同じようなプロセスによって生成された。すなわち、酸素に富む地下水が、石英レキ岩層に微量に存在したウランを抽出しながらレキ岩層を下方に流れて行った。一方、堆積盆の深部で生成された石油は、石英レキ岩層を上方に移行して行った。ウランに富む酸化的な地下水と、還元的な石油が遭遇した時uraniniteが沈殿した(Fig. 5.1)。

大本グループは微小領域における鉱物組織の観察および鉱物組成の分析から、"碎屑性"ウラン鉱床は基本的には、Barnicoat et al. (1997)によって提唱された

### Average Formation of an U Deposit

### Dissolution of Nuclear Waste in an Average Repository



◆ Volume (km <sup>3</sup> )	=	1.4 • 10 <sup>-2</sup> km <sup>3</sup>	2.8 • 10 <sup>-2</sup> km <sup>3</sup>
◆ Rock mass (ton)	=	3.6 • 10 <sup>7</sup> ton	7.2 • 10 <sup>7</sup> ton
◆ Total U (ton)	=	5 • 10 <sup>4</sup> ton	4 • 10 <sup>2</sup> ton
			(1 canister = 10 kg U ; 40,000 canisters)
◆ Average U content (%)	=	0.14 %	0.0006 %
◆ U content in groundwater	during ore formation	≈ 10 ppb (oxic)	after repository
			0.1 ppb (anoxic)
◆ Total amount of H <sub>2</sub> O (ton)	for precipitation of all U	≈ 5 • 10 <sup>12</sup> ton	for dissolution of all U
			4 • 10 <sup>12</sup> ton
◆ Fluid flow rate (m/y)		≈ 10 m/y	1 m/y
◆ Porosity (%)		≈ 10 %	1 %
◆ Time to form or dissolve the deposits		≈ 2 m.y. (to form)	40 G.y. (to dissolve)

Fig. 5.2. Comparison of geochemical characteristics of an average uranium deposit and of an average nuclear repository. Hydrological characteristics of groundwater during the formation of a uranium deposit are also compared with those during dissolution of nuclear wastes.

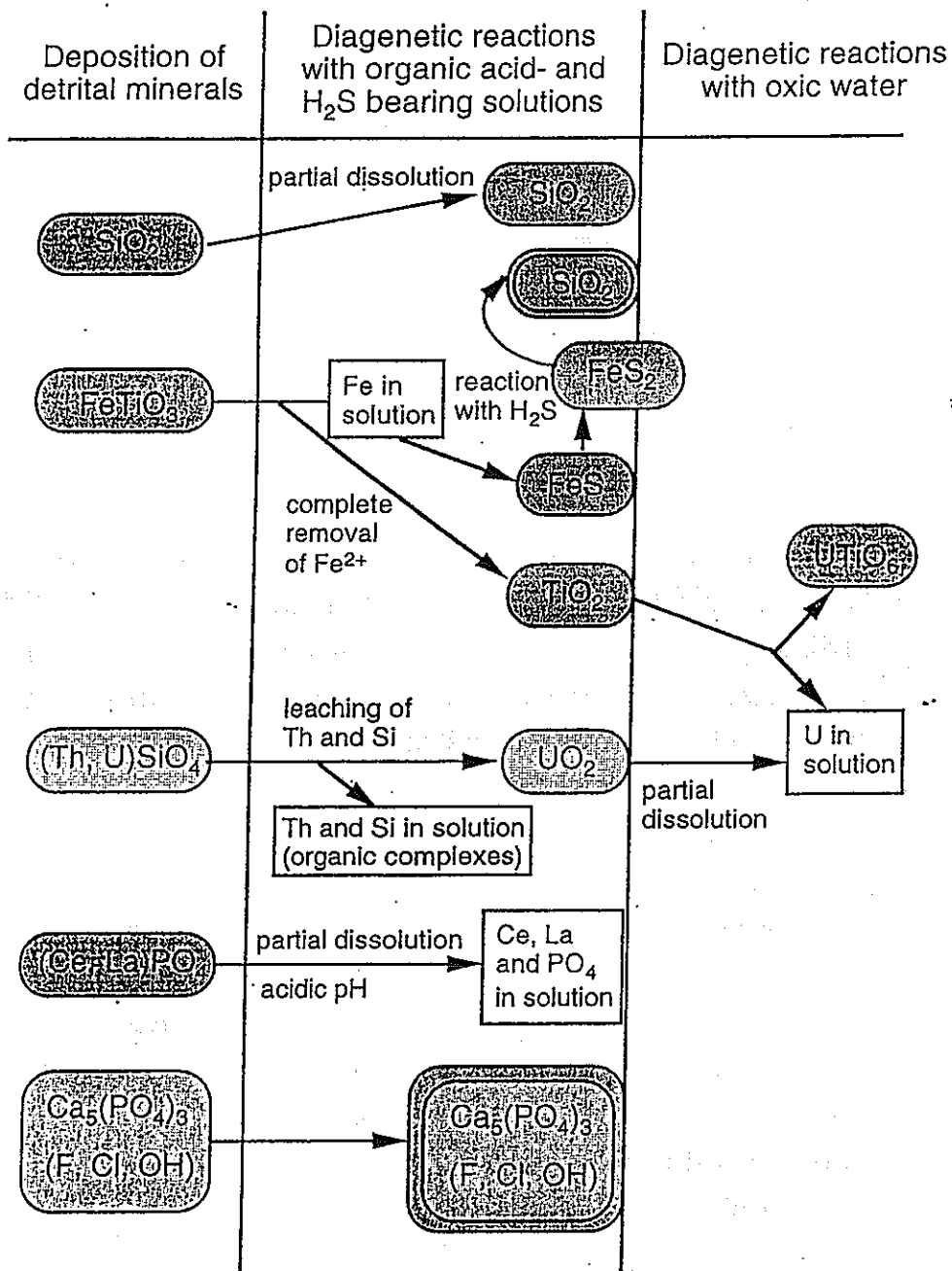


Fig. 5.3. Paragenesis of important minerals in the 2.4 Ga uraninite deposit at the Stanley Mine, Elliot Lake district, Canada (Mock and Ohmoto, 1997).

プロセスによって生成された可能性が高い、との結論に達した (Mock and Ohmoto, 1997)。さらに、ウラン、トリウムや稀元素の挙動について新しい知見が得られた (Fig. 5.3)。すなわち、このタイプに存在するUとThは、元来 uraninite ( $\text{UO}_2$ ) としてではなく、碎屑鉱物の uranothorite ( $(\text{Th}, \text{U})\text{SiO}_4$ ) の粒子として石英レキ岩層に堆積したものであり、堆積後、uranothorite が地表水起源の酸化的地下水や深部堆積盆起源の還元的地下水や石油との繰り返しの反応により、Th および Si が溶脱し uraninite に変化した (Fig. 5.4)。また、uranothorite から U が  $\text{U}^{6+}$  溶液種として溶脱され、その  $\text{U}^{6+}$  が石油や黄鉄鉱によって還元され  $\text{UO}_2$  として沈殿したり、碎屑鉱物の ilmenite と反応し branninite として沈殿した可能性が示唆された (Fig. 5.5)。

トリウム鉱物の常温水における溶解度は非常に低い (Fig. 5.6)。そのため、地表に近い地下環境でトリウム鉱物の溶解がおり、Th の溶脱がおこる可能性は少ないと考えられてきた。しかしながら、上記ウラン鉱床における uranothorite の溶解現象 (Fig. 5.3)、およびトリウム有機錯体の重要性 (Fig. 5.6) は、石油などを含む地下水によって、放射性廃棄物中のトリウムが溶脱される可能性を示唆する。他のアクチノイド元素の多くも、有機物との錯体として地下水によって運搬される可能性を示唆している。ウラン鉱床内に見られる U/Th 比の変動も、Th および U の移動、再濃集が起こったことを示唆する。また、uranothorite から Th と共に Si が溶脱されていること、その周辺部では石英結晶の溶解現象が観察されることなどから、vitrified waste は、石油など有機物に富む地下水との遭遇があれば、溶解が促進される可能性が示唆される。したがって、そのような可能性の少ない環境を処分場として選択する必要がある。

ネオジウム (Nd) などの稀元素は、もともと monazite などの碎屑鉱物として石英レキ岩層に堆積したと考えられるが、地下水との反応によって溶脱され、apatite 鉱物の割れ目や周縁部に再濃集した組織が観察される (Fig. 5.7)。このことは、稀元素は特殊環境下では、地下水によってかなり運搬されることを示唆する。稀元素の挙動についての地球化学は、将来重要となろう。

"碎屑性"ウラン鉱床および"地下水起源"ウラン鉱床の生成が、何年かかっている行われ、どれほどの量の地下水が生成に関与したか、という問題は正確には解決できない。しかしながら、地下水に含まれるウランの含有量などは、現在の地下水の知識 (第四章参照) を基にして、ある程度推測できる。酸化的な地下水の U の濃度を 10 ppb 位とすると、平均的なウラン鉱床に存在する総ウラン量 ( $5 \times 10^4$  ton) を賄うためには、最低  $5 \times 10^{12}$  ton の地下水が必要となる。これだけの量の水が、間隙率 10 % のれき岩層を平均 10 m/yr の流速で流れていたとする

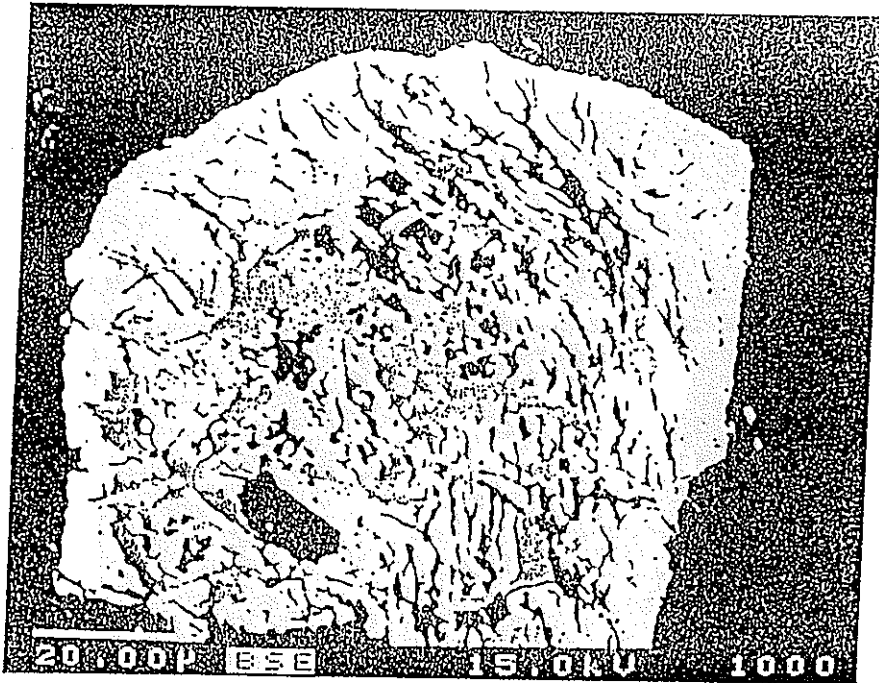


Fig. 5.4. A back scatter electron (BSE) density map of a detrital grain of uranothorite from the Stanley Mine. The grain is replaced by uraninite (white areas) from the grain margins and fractures; the residual uranothorite (gray areas) occurs mostly in the interior of the grain.

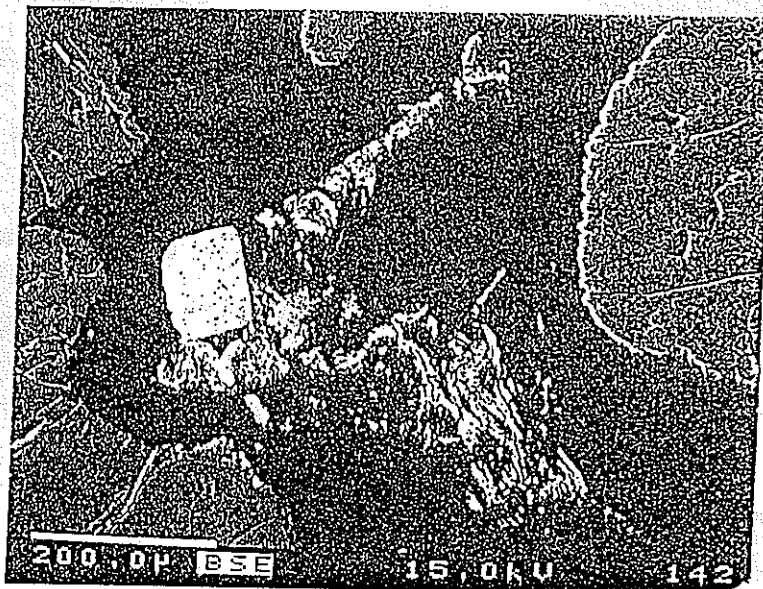


Fig. 5.5. A back scatter electron (BSE) density map of an ore sample from the Stanley Mine. The rectangular grain is a detrital uranithorite which is partially replaced by uraninite. The aggregates of small crystals (white) which extend from the uranithorite grain are composed mostly of brannerite. The large gray crystals surrounding the uranium-bearing minerals are pyrite.



## Thorianite ( $\text{ThO}_2$ ) Solubility

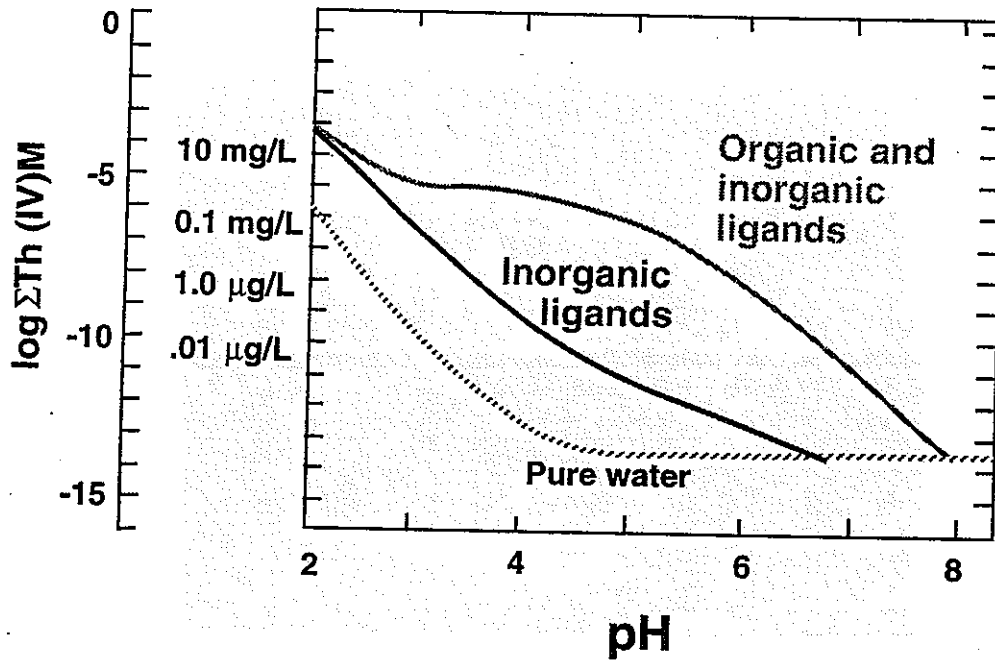


Fig. 5.6. Solubilities of thorianite at 25 °C in aqueous solutions with various ligands (Langmuir, 1996).

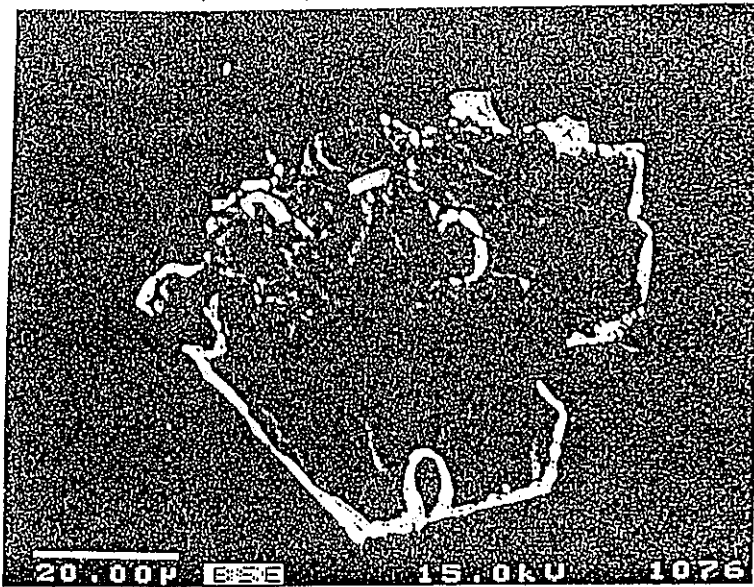


Fig. 5.7. A back scatter electron (BSE) density map of a detrital crystal of apatite from the Stanley mine. The white areas in the margins are monazite, suggesting dissolution - reprecipitation of rare earth elements during diagenesis - hydrothermal stages of the host rocks.

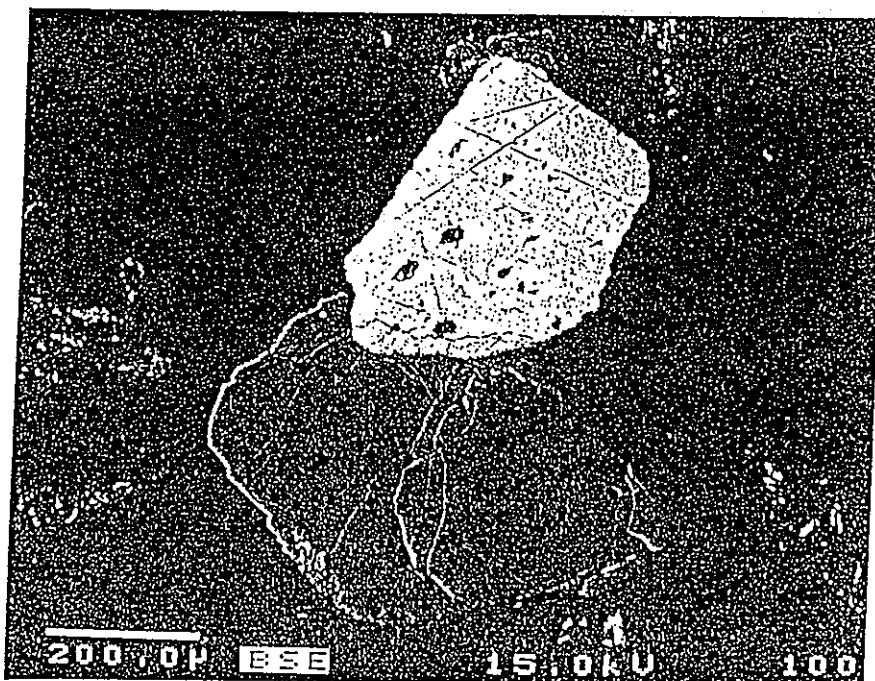


Fig. 5.8. A back scatter electron (BSE) density map of an ore sample from the Stanley mine, showing a close association of uraninite (light gray) and pyrite (dark gray).

と、鉱床生成には最低約200万年の年月が必要であったといえることができる。

### 5.3 "碎屑性起源"ウラン鉱床の保存プロセスからみた放射性元素、稀元素およびシリカの挙動

前節では、"碎屑性"ウラン鉱床の生成が母岩の生成後約200万年かかり形成されたと推定した。その後、20億年間にわたる地下水との反応にもかかわらず、現在まで保存されてきたのはなぜなのか。

上記の疑問に対する答えは、"碎屑性"ウラン鉱床の岩石試料中におけるウラン鉱物の分布についての研究から発見することができた。カナダ・エリオットレークおよび南アフリカから採集した岩石試料すべてにおいて共通していることは、ウラン鉱物、特にuraniniteはミクロのスケール(~100ミクロンから~cm)において黄鉄鉱および有機物、特に黄鉄鉱と密接な関係があることである(Figs. 5.5 and 5.8)。このタイプのウラン鉱床における黄鉄鉱は、碎屑性のもの、堆積岩の続成過程において硫酸還元細菌によって生成されたもの、堆積岩が地下深部に埋没された後、熱水作用によって生成されたもの、など様々なプロセスによってつくられたものが存在する(Mock and Ohmoto, 1997)。この鉱床における有機物は、石油が固結した可能性が高い(Barnicoat et al., 1997)。

上記のようなウラン鉱物の産状および組織は、黄鉄鉱および有機物が局所的に還元的環境を作り、20億年間にわたり、地下水へのウラン鉱物の溶解を抑制してきたことを示唆する。すなわち、石英れき岩層に含まれている、1%以下の少量の黄鉄鉱および有機物がウラン鉱を20億年間保護してきたといえる。放射性廃棄物地下処分場およびその周辺の岩石にも同じ程度の量の黄鉄鉱および有機物が存在する。したがって、放射性廃棄物地下処分場の環境は長期的に還元的状態を保持し、放射性物質の地下水への拡散を抑制すると予測される。この予測の定量的な考察は次章で行う。

## 第六章 ワーストケースシナリオにおける地下処分場の長期的安定性の検討

第一から第三章にまとめられた室内実験の結果、第四章にまとめられた地下水化学組成の検討の結果、および第五章にまとめられたウラン鉱床における放射性物質の長期的濃集散への知見をも含め、地質環境および天然減現象の変動についてのいくつかのシナリオを設定し、各シナリオにおいての酸化還元条件

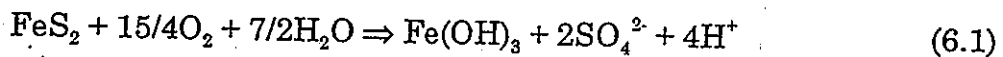
の時間的変化および放射性元素の拡散について定量的考察を行い、地下処分場の長期的検討を行う。

### 6.1 封鎖後の地下処分場が酸化的環境から還元的環境への移行に要する時間

放射性廃棄物の埋没作業中および作業直後、処分場には、地下水がほとんど存在せず、地表の大気と同じ組成を持った空気が充満していたとする。そして、処分作業終了後、処分場および地上までの物質運搬路(エレベーター通路など)の空間は、碎石によって充填されたと仮定する。第一の問題は、処分場が酸化的な状態から還元的状態に移行するのにどのくらいの時間を要するか、である。

処分場は、地下水面よりさらに深い深度に存在するため、周囲の岩石は水に飽和し、地下水の循環が行われていると考えられる。したがって、処分場および地表への通路は、非常に短い期間(1ヶ月以内)で地下水に飽和し、周囲の地下水系の一部になることが予測される。

処分場封鎖直後の水の溶存酸素量(DO)の最大値は、大気との平衡値である約10 ppmと考えられる(全ての水が処分場の大気と接していたのではないため、このDO値はあくまで最大値である)。この間隙水に含まれる酸素を消費するに十分な還元剤が処分場の岩石中に存在するかは、消費される黄鉄鉱と $O_2$ の量の関係を示す次の反応式から求められる。



上式は、1 molの $FeS_2$ (119.8 g)は15/4 molの $O_2$ (120 mg)を消費することができることを示している。岩石中の $FeS_2$ の含有量をc%、岩石の密度をd (g/cm<sup>3</sup>)、そしてporosity(間隙率)をp%とすると、岩石1000 g中に存在する黄鉄鉱が消費する酸素量( $R_{cp}$ :  $O_2$  reducing capacity)の値は次のように示される。

$$R_{cp} = \{1000 \cdot (c/100) \cdot 15\} / 119.8 \cdot 4 \quad (6.2)$$

一方、1000 gの岩石中に存在するDOのモル数(TDO)は次の式で表わされる。

$$TDO = (1000/d) \cdot (p/100) \cdot 10 \cdot 10^{-6} / 32 \quad (6.3)$$

従って、 $R_{cp}$ とTDOの比(R)は次のように単純化される。

$$R = R_{cp}/TDO = (c \cdot d/p) \cdot 10^5 \quad (6.4)$$

Fig. 6.1は、岩石の密度が1.8(緩衝材ベントナイトの密度)の時のR値を岩石の黄鉄鉱含有量および間隙率の関数として表わした。緩衝材におけるFeS<sub>2</sub>含有量が0.56 wt.% (S: 0.3 wt.%)および間隙率が33 % (伊藤ら、1994)の場合、R値は、 $3 \times 10^3$ となる。すなわち、岩石中の黄鉄鉱によって消費しうる酸素の量は、処分場封鎖直後にベントナイトの間隙水中に存在しうる最大酸素量の $3 \times 10^3$ 倍存在するということを示している。

Fig. 6.2は岩石密度を2.6に変えた時のR値を、黄鉄鉱の含有量と岩石の間隙率の関数として示した。処分場の充填岩石のFeS<sub>2</sub>含有率が1 wt.% (S含有率0.54 wt.%)、間隙率が10 %の場合、R値は $2.6 \times 10^4$ となる。地下処分場の体積を $2.8 \times 10^2 \text{ km}^3$ (Fig. 6.2)とすると、上記R値は $2.6 \times 10^4 \times 2.8 \times 10^2 = 700 \text{ km}^3$ の水に10 ppmの含有量で含まれているDOの全てが、処分場に存在する黄鉄鉱によって消費されうるということを示す。別の見方をすれば、琵琶湖の水量( $27 \text{ km}^3$ )の26倍の水すべてが、処分場を通過しても地下処分場は黄鉄鉱によって還元的環境に保たれることを示唆する。

上記の計算は、黄鉄鉱と酸素との反応が速く、地下水が処分場を流れる時間内にDOが消費されうると、という仮定の下に行われた。この仮定の妥当性を以下で検討する。

第一章の研究から明らかになったpyriteの酸化反応の速度式は、次のように簡略化される。

$$dm_{O_2}/dt = -k \cdot (s/w) \cdot m_{O_2} \quad (6.5)$$

上式においてkは反応速度係数であり、黄鉄鉱の化学組成および半導体的性質、溶液のpHおよび温度に依存する。S/W値はpyriteの表面積と反応する水の量の比である。すなわち、S/W値が10倍になれば、酸素の消費速度も10倍になることを示す。

Fig. 6.3は、25 °C、pHが3.9または9.2、およびS/W値が $20 \text{ m}^2/l$ の場合、p型またはn型半導体的性質を持つ黄鉄鉱によって、溶存酸素が時間と共にどのように減少して行くかを示している。例えば、溶存酸素量が約1/100 (0.01 ppm)以下に減少するのに要する時間は、約1年前後であることを示している。

# Oxidation Potential of Rock

( $\rho = 1.8$ )

$$\left( R = \frac{\text{O}_2 \text{ oxidizing capacity}}{\text{max. O}_2 \text{ in rock}} \right)$$

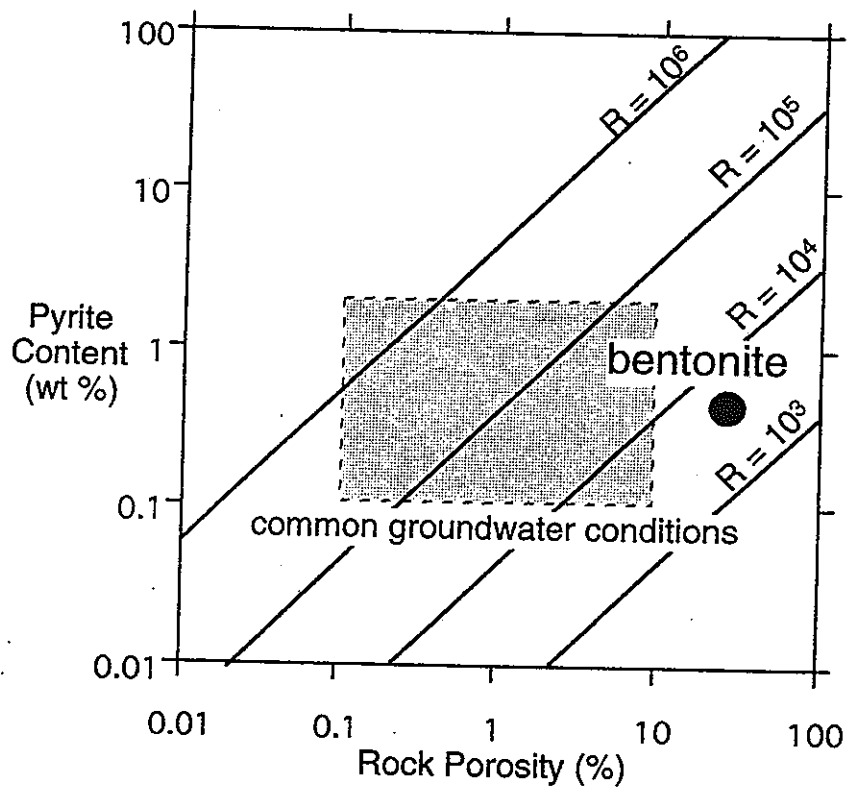


Fig. 6.1. Oxidation potential of pyrite in rocks with density of 1.8.

# Oxidation Potential of Rock

( $\rho = 2.6$ )

$$\left( R = \frac{\text{O}_2 \text{ oxidizing capacity}}{\text{max. O}_2 \text{ in rock}} \right)$$

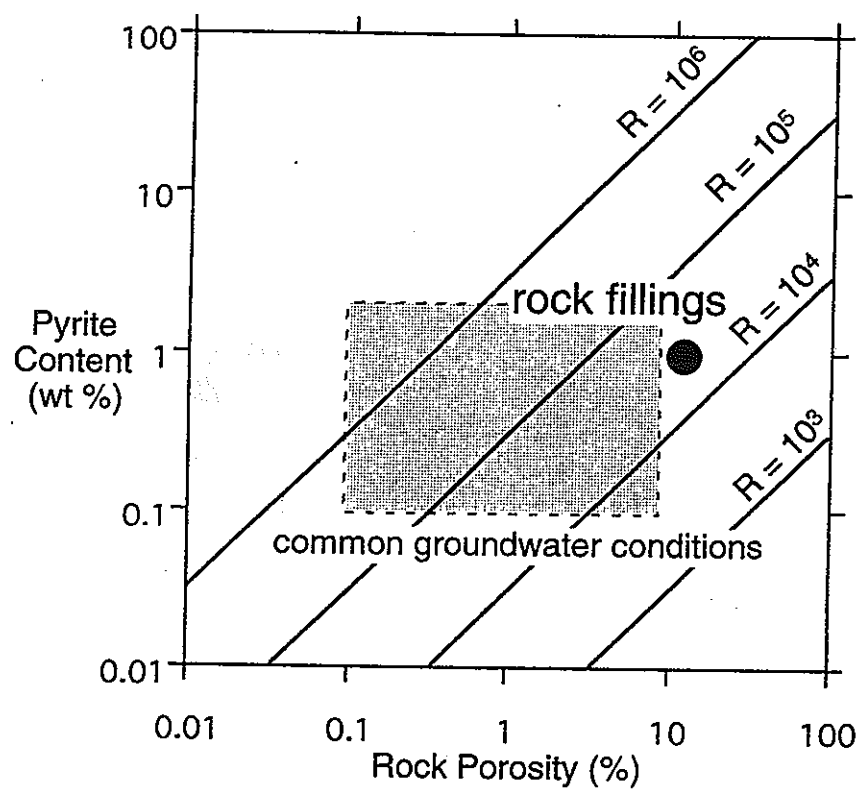


Fig. 6.2. Oxidation potential of pyrite in rocks with density of 2.6



### Consumption of O<sub>2</sub> by Pyrite

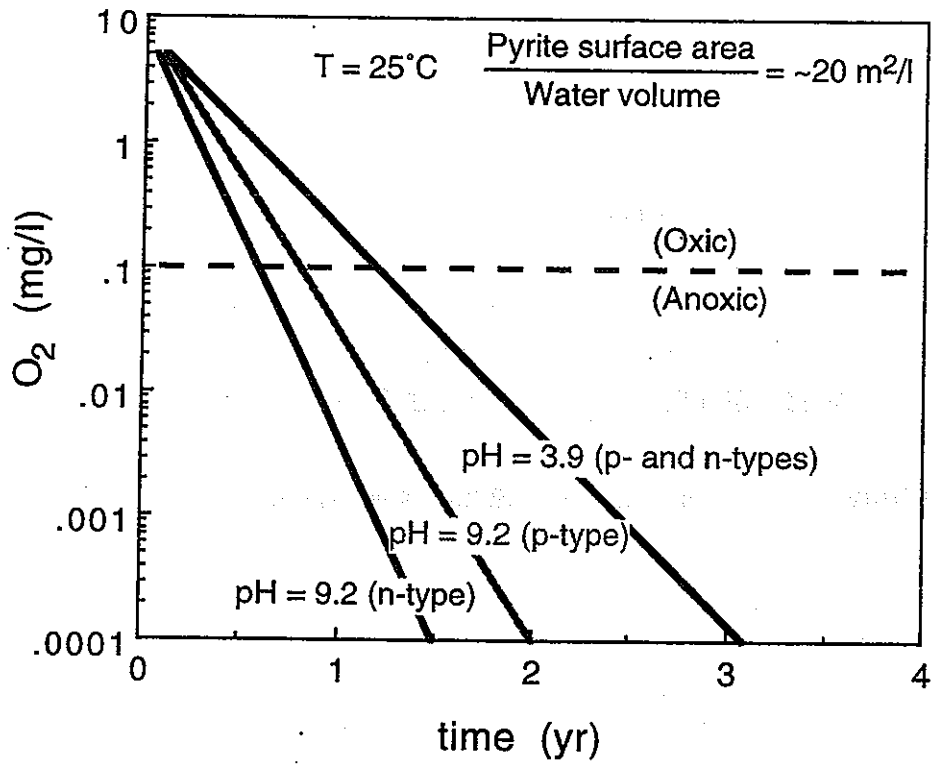


Fig. 6.3. Comparison of the oxidation rates of pyrite as functions of the pH of solution and the semiconductivity of pyrite (data from Manaka, 1998).

水に飽和する岩石中のS/Wは、黄鉄鉱の含有量c(wt %)、粒度(一辺a cmの立方体)、密度(5.0 g/cm<sup>3</sup>)、および岩石の密度dと間隙率pと次式で結び付けられる。

$$S/W = (0.12 \cdot c \cdot d) / (a \cdot p) \text{ (m}^2/\text{l)} \quad (6.6)$$

Fig. 6.4はS/W値および溶存酸素量を1/100に減少させるのに要する時間を、岩石中の黄鉄鉱含有量および間隙率の関数として示した。例えば、ベントナイト緩衝材においては、c=0.56、d=1.8、a=0.03(一辺300 μ meterの粒子サイズ)、およびp=33である。したがって、この場合のS/W値は0.122 m<sup>2</sup>/lとなる。このS/W値は、Fig. 6.3におけるS/W値の約1/100であるので、ベントナイト緩衝材中に存在する酸素量を1/100に減少するのに必要な時間は約100年と推定される。一方、処分場の充填岩石においては、c=1、d=2.6、a=0.03(一辺300 μ meterの粒子サイズ)、およびp=10とする。この場合のS/W値は1 m<sup>2</sup>/lとなり、この条件では、処分場に存在する酸素量を1/100に減少させるのに要する時間は約10年と推定される。すなわち、処分場の封鎖から最大100年後には、処分場のすべての環境は還元的になると予測できる。

## 6.2 定常状態における地下処分場の還元的環境の保持

処分場の封鎖から約10年経過後は、処分場の地下水の化学的性質は周囲の岩石中の地下水の化学的性質と同じと考えられる。処分場を含む地下水系のスケールや種々の水文学的性質は、気候や処分場近辺の地表の地形および地下の地質構造によって大きく異なる。一例として、地下水のrecharge area(供給源)が約10 km離れた地域にあり、1.5度の斜度を持つ地下水層を流れ、地下処分場に達し、その後1.5度の斜度を持つ地下水層を上昇し、再び地表に戻ってくると想定する(Fig. 6.5)。地表下10 mまでの岩石層の黄鉄鉱含有量をc=1、d=2.6、a=0.03、p=10とし、それ以深の岩石はporosityのみ低い(p=1)とし、さらに地下水の平均流速を1 m/yrと仮定する。この系の上部層におけるS/W比は、1 m<sup>2</sup>/lとなり、Fig. 6.4を適用すれば、地下水に含まれる溶存酸素は約10年で消費されると予測できる。すなわち、recharge areaから地下10 mの深度に達する期間内で溶存酸素濃度は10 ppmから0.1 ppmに減少し、それ以深の地下水は還元的であると考えられる。下部層におけるS/W値は10 m<sup>2</sup>/lとなり、Fig. 6.4を適用すれば、1年ごとに溶存酸素量は1/100ずつ減少すると予測できる。地表から処分場に到達するまでの時間は約10<sup>4</sup>年であるので、処分場に達した地下水の溶存酸素量は10<sup>-7</sup> ppmまで減少したと計算できる。しかし、実際には、(6.5)の速度式が溶存酸素量が非常に低い状態でも適用できるかどうか、不明であるため、上記の計算値である溶存酸素量が10<sup>-7</sup> ppmか、それとも10<sup>-3</sup> ppmになる

## Time to Consume DO in Pore Water by Pyrite Oxidation

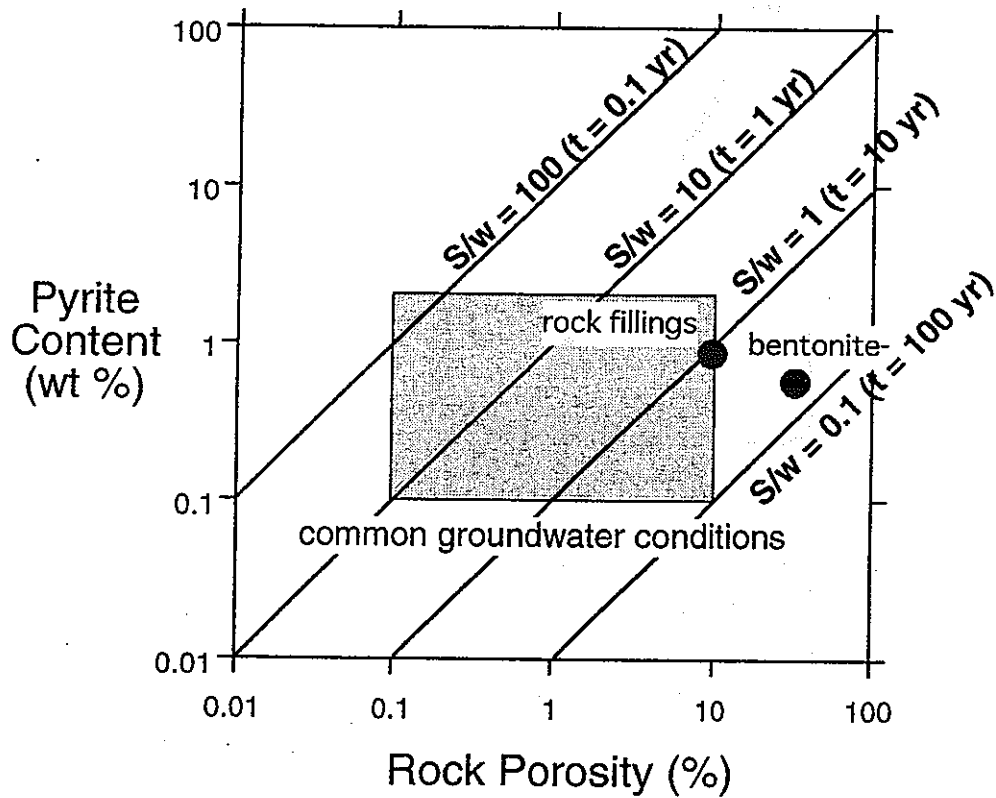


Fig. 6.4. Time to consume DO in pore water by pyrite oxidation. The S/W values are the ratios of surface area of pyrite to volume of water in a system (in unit of  $m^2/l$ ). The t values are the time to consume 99.99 % of dissolved  $O_2$  with the initial content of  $10 \text{ mgO}_2/l \text{ H}_2\text{O}$ .

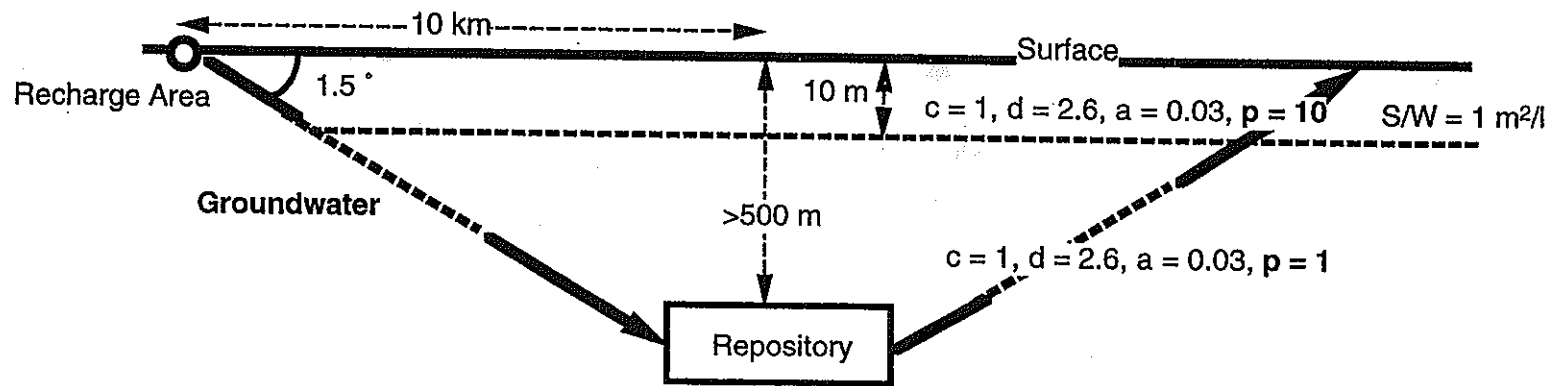


Fig. 6.5. A hypothetical example of groundwater flow through an underground repository.  $c$ : pyrite content (wt %) in rock,  $d$ : density of rock ( $\text{gm}/\text{cm}^3$ ),  $a$ : average grain size of pyrite crystals in rock (in cm),  $p$ : porosity (%) of rock.

かは不明である。しかし、いずれの場合でも処分場における地下水の溶存酸素量は"皆無"として取り扱って差し支えないものと考えられる。

処分場に達した地下水の溶存酸素量が最大0.1 ppmの場合、処分場に存在する黄鉄鉱によって消費されうる酸素量と地下水に含まれる酸素量の比(R値)は、Fig. 6.2に示した値の100倍となる。このことは、 $7 \times 10^3 \text{ km}^3$ の100倍である $7 \times 10^4 \text{ km}^3$ の水が処分場を通過するまでの期間、還元性を保たれるということになる。この水量は琵琶湖の水量の2600倍に相当する。

地下水の流れに対する処分場の断面積を $2.2 \text{ km} \times 5 \text{ m}$ とする(Fig. 5.2)と、処分場への年間地下水流入量(flux)は次の式で表わされる。

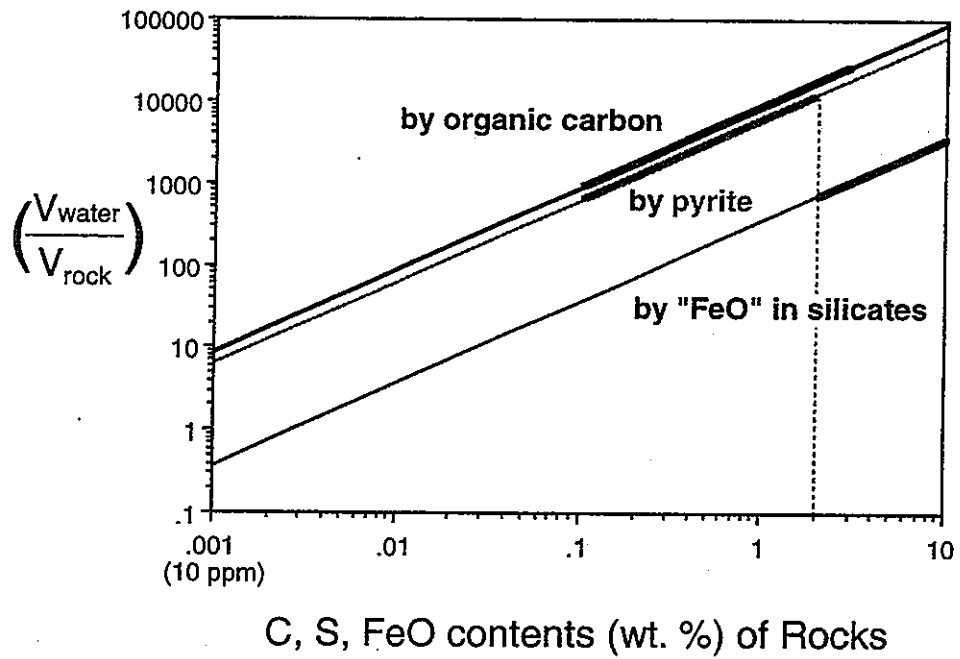
$$\text{flux} = 1.1 \cdot f_r \cdot p \cdot 10^7 \text{ km}^3/\text{yr} \quad (6.7)$$

上式において、 $f_r$  = flow rate (m/yr) および  $p$  = porosity である。例えば、 $f_r = 1 \text{ m/yr}$  および  $p = 1\%$  の場合、地下水流の量は  $1.1 \times 10^7 \text{ km}^3/\text{yr}$  となる。この条件で  $7 \times 10^4 \text{ km}^3$  の総水量を供給するためには、 $7 \times 10^{11}$  年必要とする。すなわち、地下処分場は定常状態では、そこに存在する黄鉄鉱のみで、永久的に還元的環境に保たれているであろうと予測できる。

岩石中の還元剤としては、黄鉄鉱以外にも、有機炭素および含鉄珪酸塩鉱物が存在する。これらの還元剤による酸素消費速度は、黄鉄鉱に比べて約1ケタ以上遅い(第一章～第三章参照)。すなわち、黄鉄鉱が存在する限り、地下水の溶存酸素は、まず黄鉄鉱との反応によって消費され、黄鉄鉱が全部消費された後、反応しやすい有機炭素(ピチュメンや有機酸)によって消費され、その後含鉄珪酸塩鉱物によって消費されるということになる。

Fig. 6.6は8mg/lの溶存酸素を含む水の量とそのDOをすべて還元するために必要な岩石の比を岩石中のC、S、FeO量の関数として示している。通常岩石中に存在する有機炭素量(0.1 - 3 wt %)およびFeO量(2 - 10 wt %)によって消費される量は、黄鉄鉱によって消費されうる酸素量と同程度であることが示されている。このことは、黄鉄鉱が全部消費された後でも、通常岩石には多大の還元剤が存在していることを示している。以上の考察から、一般的な地質環境では、深部地下水は常に還元的に保たれていること、深部地下水が酸化的性質を保つのは、C、S、FeOの少ないチャートや石灰岩層などの特殊な岩石環境に限られるといえる。

## Major Reductants in Rocks and their Reducing Capacities




---

<u>Conditions</u>	• Initial DO content in water :	8 mg/l H <sub>2</sub> O
	• Rock density :	2.6 g/cm <sup>3</sup>

---

Fig. 6.6. Comparison of the oxidation potentials by major reductants in rocks. The heavy parts of solid lines represent common ranges in normal rocks.

### 6.3 ウランのマスバランスから推定する地下処分場の長期的安定性の検討

地下水がガラス固化体(vitrified waste)と反応し、放射性物質を溶脱するためには、overpackの厚さ30 cmのカーボン鋼を腐食させなければならない。それがはたして地質学的環境で起こりうる可能性があるかどうかについては、本研究の対象外であるので詳しい検討を行わなかった。しかし、地球化学の常識から考えて、厚さ30 cmのカーボン鋼が地下環境で腐食され、vitrified wasteが地下水と接触する可能性があるとは考えられない。しかしながら、万一vitrified wasteが地下水と反応を起こす事態が起こった場合、vitrified wasteは何年間で消滅するか、という推定は可能である。

Vitrified wasteと反応して還元的な地下水に含まれるUの濃度は、もし地下水に $\text{PO}_4^{3-}$ や $\text{HCO}_3^-$ や有機物が少ない場合は、0.1 ppb程度と推定できる(第四章参照)。この場合、処分場に存在する $4 \times 10^2$  tonのUを溶解するために必要な地下水の総量は $4 \times 10^{12}$  ton ( $4 \times 10^3$  km<sup>3</sup>)となる。6.2節において推定した地下水のfluxの値( $1.1 \times 10^7$  km<sup>3</sup>/yr)を用いれば、 $4 \times 10^3$  km<sup>3</sup>の量の地下水を地下処分場を移動させるためには、約 $4 \times 10^{11}$  yrを必要とする。この値は、定常状態では地下処分場の放射性物質は、永久的に安定であることを示している。

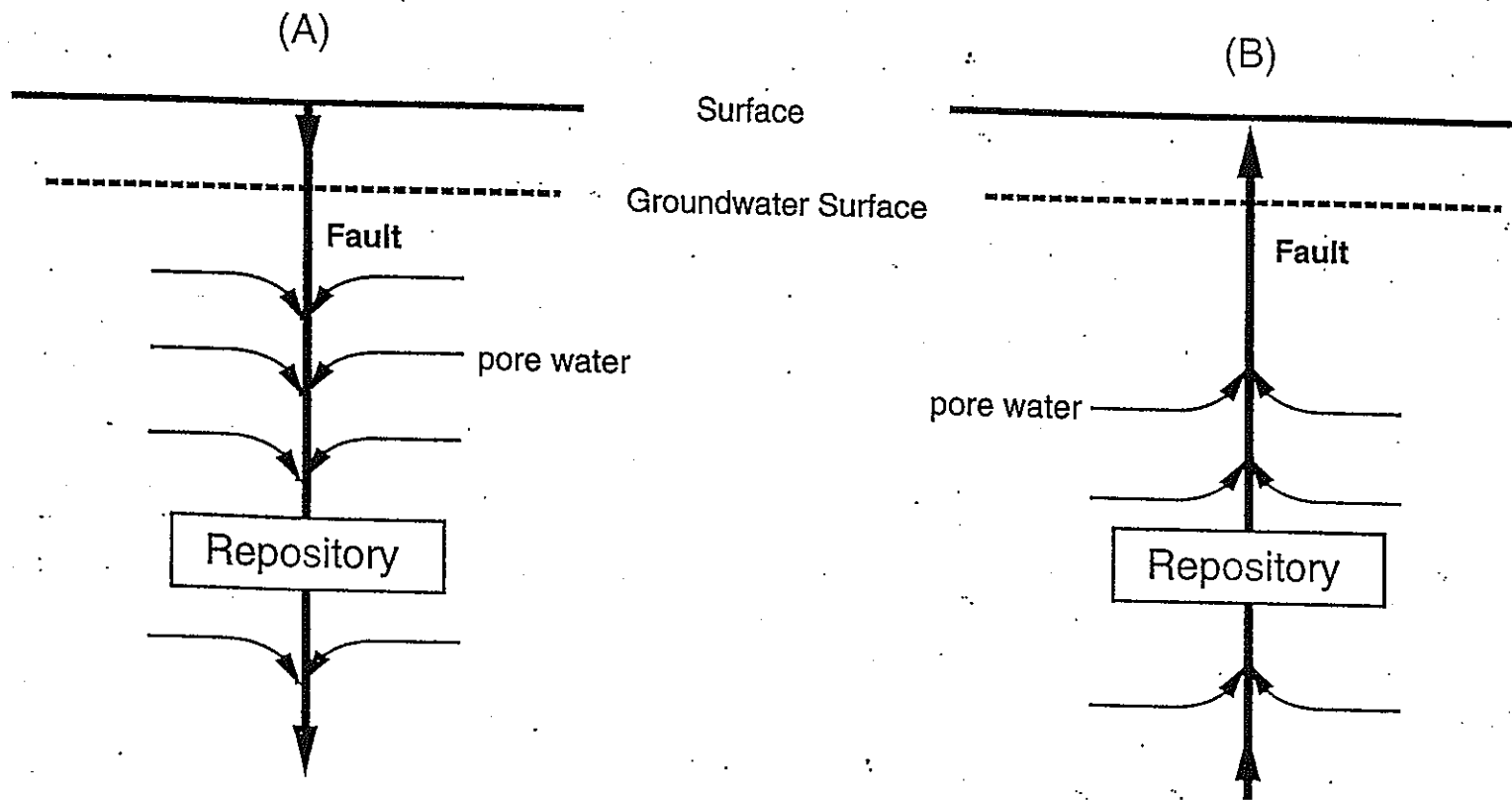
### 6.4 天然災害に伴う地下処分場の安定性の検討

天然災害として考えられることは、(1)地震や火山爆発など、瞬間的破壊活動が起こった場合、(2)処分場と地表を結ぶ断層が生じた場合、および(3)気候変動、海水準の変動、地形の大規模な変動などによって、地下水系が、徐々に、しかし長期的に(1000年以上のスケールで)大きな変化を起こした場合の3つに大別できる。

(1) 処分場の開発段階において掘削された空間が、封鎖時において碎石によって全て充填されていれば、地下深部の物理的振動は周囲の岩石に容易に伝播される。したがって、処分場が直接マグマの進入を受ける場合以外では、地下処分場が破壊されるとは考えられない。

(2) 地殻運動によって、処分場と地表を結ぶ断層が生じた場合、断層にそって上部から処分場に向かって下方向に水が流れる(Fig. 6.7A)か、処分場から地表に向かって上方向に水が流れるか(Fig. 6.7B)は、その地域の水系における定常時における水の流れ、地形、および地下地質構造から容易に予測できる。いずれの場合においても、地下水面以下の断層面を流れる水は、深部の間隙水であ

## Groundwater Flow along a Fault through a Repository



-132-

Fig. 6.7. Two contrasting scenarios for groundwater flows around a major fault zone through an underground repository.



り、還元的な性質をもつことが予測される。断層を流れる地下水のflow rateの値が通常値よりも100倍高い値(100 m/yr)となり、地下水のUの濃度が通常値の100倍高い値(10 ppb)となった場合においても、地下処分場の全てのウランを溶解させるためには、 $4 \times 10^7$  yrの年月を必要とすると計算される。すなわち、処分場を貫く断層が生じて、ウランが短期間で地上に移行する可能性は非常に少ないといえることができる。

(3) 地球上に存在する陸水の総量は $3.27 \times 10^{22}$  gであり、その87%が極氷として存在する(Holland and Peterson, 1996)。すなわち、極氷量は海水量の約2%に相当する。気候の温暖化によって全ての極氷が溶けた場合、単純に考えると、 $3700 \text{ m} \times 0.02 = 77 \text{ m}$ の海水準の上昇が予測される。しかしながら、地質時代を通し、海水準は現在より+300 m ~ -200 mの範囲で大きく変化し、+300 mほど高かった時代は200 - 300 Maの周期で訪れ、高海水準の期間は20 - 100 Ma続いたと考えられている(Fig. 6.8)。過去の海水準が77 m以上にも達したのは、プレートテクトニクスの活動が現在より活発であり、中央海嶺帯が現在より高かったため(すなわち、底上げ現象)と考えられている。したがって、地下処分場の地表面が現在の標高300 m以上の所に設置されていれば、将来も海面下になる可能性は少ない。しかし、それ以下の低地に設置された場合、その地表は海面下に埋没し、処分場を流れる地下水は陸水起源ではなく、海水起源となる可能性がある。水の塩濃度が高くなるにつれて、一般に固体の溶解度は高くなるため、海水との反応でoverpackおよびvitrified wasteの溶解速度も速くなり、処分場の長期的安定性は低くなると予測できる。

気候、海水準、地形変化や地殻運動によって起こりうる地下水系の変化は、地下水の変動、流速、流量の変化にとどまらず、非常に大規模な変化を起こし、recharge areaやdischarge areaが全く異なった水系に変化する場合がある。たとえば、約900万年前に生成したペルーのFinlandia金鉱床においては、鉱床の生成期間(たぶん50万年以内)において、ある時期にはアンデス山脈の局所(50 km以内)に降った天水起源の地下水が流れ、ある時期には、数百キロ以上離れたアマゾン低地帯に降った天水起源の地下水が流れたことが、その鉱床の鉱物中に含まれている液体包有物の水素と酸素の同位体比の研究から示唆されている(Kamille and Ohmoto, 1977)。同様の大規模な地下水系の変動は他の多くの鉱床の生成過程において起こった可能性が高いことが認められている(Ohmoto, 1986)。すなわち、日本のように地殻運動が活発な所では、地下処分場の地下水系は数万年の単位で大きく変わる可能性を考慮する必要がある。しかし、たとえ地下水系の水文学的性格が大きく変化しても、処分場の岩石環境は変わらないため、処分場の還元的環境に変化が起こることは考えられない。

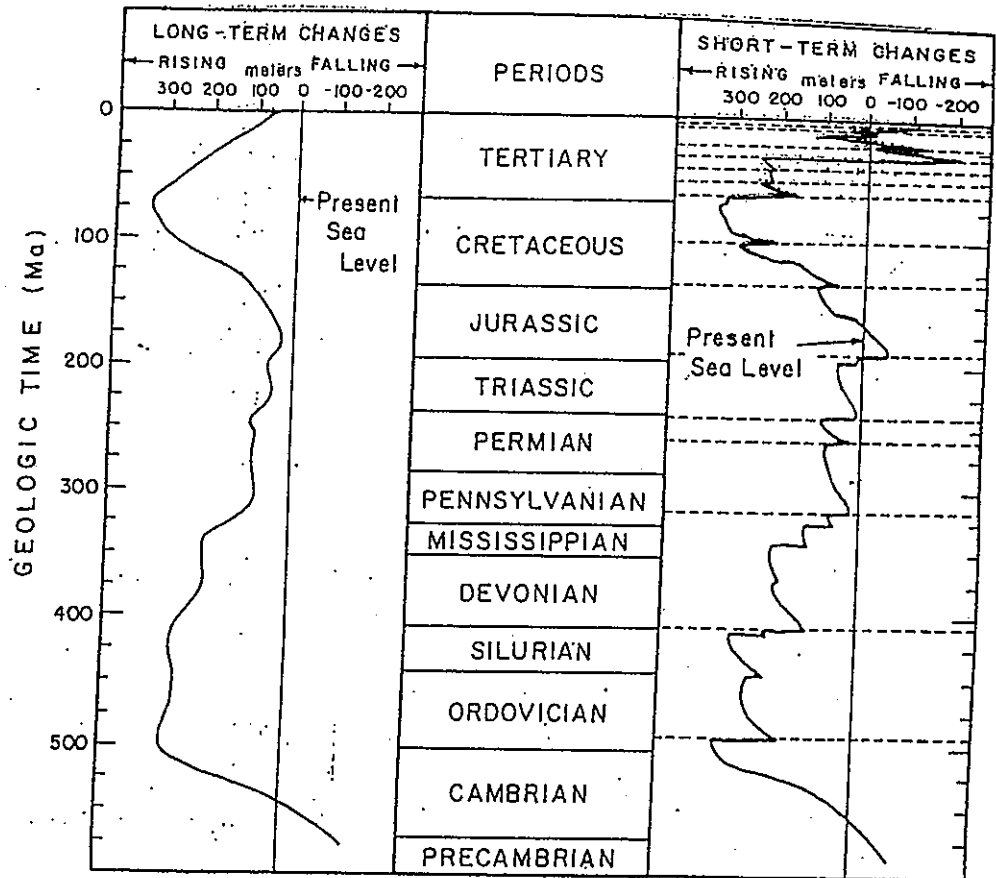


Fig. 6.8. Long- and short-term changes in sea level during the Phanerozoic. Modified after Vail and Mitchum (1979).

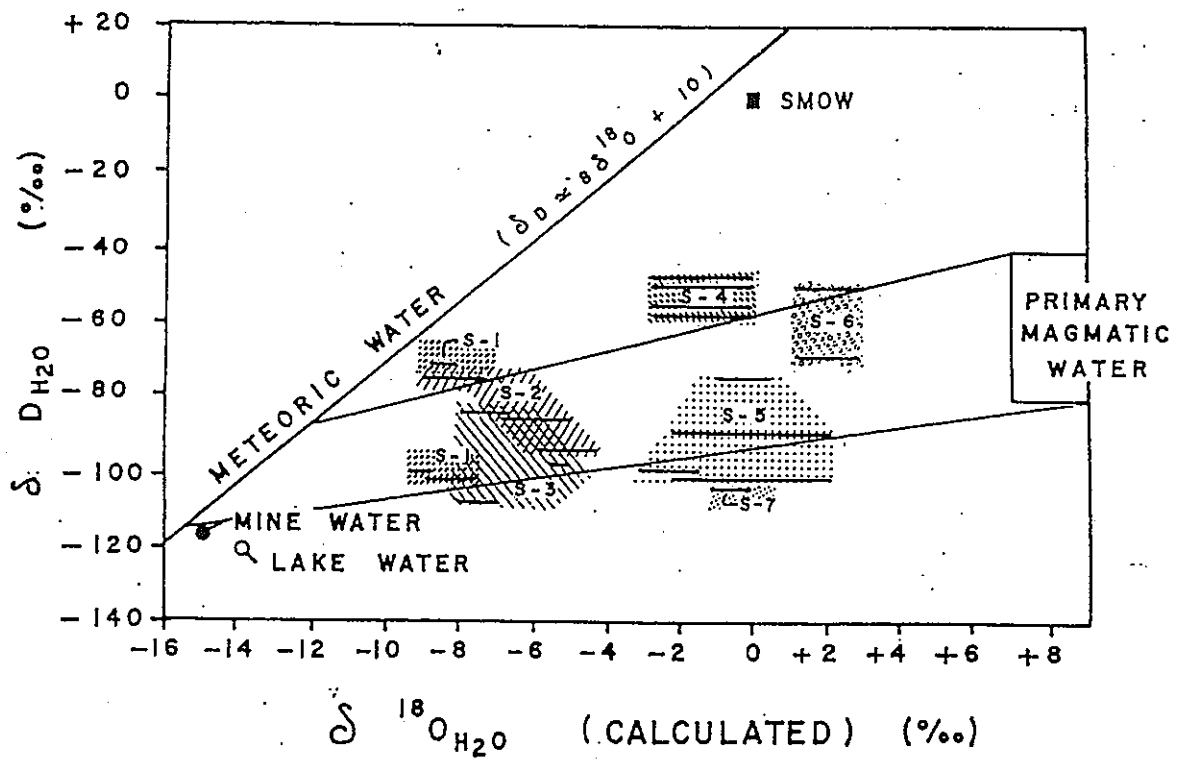


Fig. 6.9. Hydrogen and oxygen isotopic compositions of different stages of hydrothermal fluids during the formation of gold-bearing vein at Finlandia, Peru (from Kamilie and Ohmoto, 1977).

以上、様々な方向から地か処分場の化学的安定性を検討した結果、火山活動の活発な地域や特殊岩石地域を除き、地下500 m以下に設置された処分場は、100万年以上の期間、安定であろうとの結論に至る。

## 引用文献

- Dubrovsky, N. M., Cherry, J. A., Reardon, E. J., Lim, T. P., and Vivyurka, A. J. (1985) Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake Uranium District: 1. The groundwater zone: *Canadian Geotech. J.*, 22, 110-128.
- Edmund, W. M., Cook, J. M., Darling, W. G., Kinniburgh, D. G., Miles, D. L., Bath, A. H., Morgan-Jones, M., and Andrews, J. N. (1987) Baseline geochemical conditions in the Chalk Aquifer, Berkshire, U.K.: A basis for groundwater quality management. *Applied Geochemistry*, 2: 251-274.
- Gauthier-Lafaye, F., Weber, F., and Ohmoto, H. (1989) Natural fission reactors of Oklo: *Economic Geology*, 88, 249-265.
- Holland, H. D. and Peterson, (1996) *Living Dangerously*. Princeton University Press.
- 伊藤雅和、岡本真由美、鈴木啓三、柴田雅博、佐々木康雄 (1994) ベントナイトの鉱物組成分析: 日本原子力学会誌, 36, 1055-1058.
- Kamei, G., Manaka, M., and Ohmoto, H. (in prep.) Rate law of pyrite oxidation by dissolved oxygen in a closed system (I).
- Kamille, R. J. and Ohmoto, H. (1977) Paragenesis, zoning, fluid inclusion, and isotopic studies of the Finlandia Vein, Colqui district, central Peru: *Economic Geology*, 72, 950-982.
- Langmuir, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall Inc.
- McKibben, M. A. (1984) Kinetics of aqueous oxidation of pyrite by ferric iron, oxygen and hydrogen peroxide from 1-4 and 20-40 °C. Ph.D. thesis, Pennsylvania State Univ.
- Mock, R. and Ohmoto, H. (1997) Mineralogy and petrogenesis of the uraniferous quartz-pebble conglomerates of the Stanleigh mine, Elliot Lake, Ontario: Report of the Grant-in-aid for International Scientific research (Grant No. 07041081)
- Moses, C. O. and Herman, J. S. (1991) Pyrite oxidation at circumneutral pH: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 471-482.
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W., and Reardon, E. J. (1988) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1077-1085.
- Ohmoto (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits: J. W. Valley, H. P. Taylor, Jr., and J. R. O'Neil. eds., *Reviews in Mineralogy Volume 16: Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*:

- Mineralogical Society of America, p.41-90.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., and Larsen, F. (1991) Nitrate Reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling: *Water Resources Research*, 27, 2027-2045.
- Ryan, J. L. and Rai, D. (1983) The solubility of uranium (IV) hydroxide in sodium hydroxide solutions under reducing conditions: *Polyhedron*, 2, 947-952.
- Smith, E. E. and Shumate, K. (1970) Sulfide to sulfate reaction studies. in *Proc. 2nd Symp. Coal Mine Drainage Res.*, pp. 1-11.
- Williamson, M. A. and Rimstidt, J. D. (1994) The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5443-5454.