

温度・pHを制御した花崗岩の フロースルー溶解試験

川下 慧¹・喜多亮太²・安原 英明^{1*}・木下 尚樹¹

¹愛媛大学大学院 理工学研究科生産環境工学専攻 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町3番)

²愛媛大学 工学部環境建設工学科 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町3番)

*E-mail: hide@dpc.ehime-u.ac.jp

高レベル放射性廃棄物の地層処分施設ニアフィールドの岩盤では、廃棄体からの発熱や人口バリアに使用されるセメント材料の溶出による地下水の高アルカリ化が起因となり、岩盤構成鉱物の溶解・沈澱等の化学現象が活発化し、岩盤の水理学・力学特性に大きな影響を及ぼすことが予想される。つまり、地下岩盤空洞の長期性能評価を行うには、原位置岩盤の溶解機構の詳細な把握が必要不可欠である。そこで本研究では、花崗岩粉末試料を用い、様々な温度(20~70°C)・pH(6, 13)条件の下で、フロースルー溶解試験を行い、温度・pHに依存した花崗岩の溶解機構の評価を行った。その結果、温度、pH条件が高いほど溶解速度が速くなることが確認された。

Key Words : flow-through dissolution test, granite, ICP-AES

1. はじめに

熱水貯蔵システムや高レベル放射性廃棄物の地層処分において、地下岩盤空洞の長期性能評価が重要な課題とされている。処分施設近傍の岩盤では、廃棄体からの発熱や地下水の高アルカリ化により化学作用が卓越し、岩盤の水理学・力学特性に大きな影響を及ぼすことが予想される。つまり、地下岩盤空洞の長期性能評価を行うには、原位置岩盤の溶解機構の詳細な把握が必要不可欠である。しかし、岩盤中の温度、応力、化学組成、地下水の化学的性質により、岩盤の水理学・力学特性に及ぼす化学作用の影響は異なるものと考えられる。現状として、岩盤中に含まれる単一鉱物(長石、石英、黒雲母)の溶解機構の研究^{1)~6)}は進められているが、それらを主要鉱物とする花崗岩を対象とした溶解機構の研究はあまり進められていない。

そこで本研究では、岐阜県瑞浪産の花崗岩を粉末状にして、温度・pHを制御したフロースルー溶解試験⁷⁾を実施した。実験中に得られるOutput溶液中に溶解する元素量をICP発光分光分析により同定し、その結果を用いて、温度及びpHに依存する岩石構成鉱物の鉱物溶解速度を算出した。さらに、花崗岩不連続面の透水実験⁸⁾から得られた溶液濃度の経時変化(実験値)と、フロースルー溶解試験より算出した鉱物溶解速度定数を用いて元素濃度の経時変化を予測した結果(解析値)を比較・検討し、溶解機構の評価を行った。

2. フロースルー溶解試験

(1) 試験概要

本研究では、花崗岩の溶解特性を評価するために、岩石粉末試料を用いたフロースルー溶解試験を実施した。実験に使用した実験装置の模式図を図-1に示す。フロースルー溶解試験は、雰囲気pHを制御するためにN₂ガスを充填したグローブボックス内で、反応セル内の試料に連続的にInput溶液を送液することで実施される。その後、反応セルを通過した溶液を連続的にOutput溶液として採取し、両者の目的成分の化学組成から溶質濃度差を求めて、試料の溶解速度を算出することができる。本試験では、流量を0.1mL/minとし、Input溶液はpH-6の超純水、pH-13のNaOH水溶液の2種類とし、各溶液共に温度条件を20, 50, 70°Cの3種類に調整して実施した。

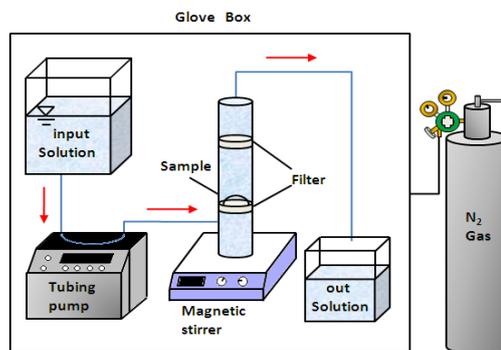


図-1 フロースルー溶解試験装置の模式図

表-1 蛍光X線分析結果

分析対象	分析結果 [wt.%]
SiO ₂	65.47
Al ₂ O ₃	11.56
K ₂ O	7.39
Fe ₂ O ₃	6.24
CaO	3.75
Na ₂ O	3.40
TiO ₂	0.55
MgO	0.54
MnO	0.24
Cr ₂ O ₃	0.20
その他	0.66
計	100.0

本研究で使用した岩石は岐阜県瑞浪産花崗岩で、地下深度200m付近から採取したボーリングコアの一部を乳棒ですりつぶし粉末試料を作成した。粉末の粒径は、直径106-250 μ mにふるい分けを行った。実験開始前に、蛍光X線分析を実施し、岩石試料に含有している元素の定性・定量分析を行った(表-1)。また、対象となる岩石試料の溶解速度を算定する上で、試料の比表面積値が必要であることから、BET比表面積測定を行った。BET比表面積測定とは、粉体粒子表面に吸着占有面積が既知である分子を液体窒素の温度で吸着させ、その量から試料の比表面積を求める方法である。計測の結果、本試料の比表面積は、0.093m²/gであることが確認された。

(2) 実験結果

フロースルー溶解試験は、連続で200時間程度実施したが、その間 Output 溶液を4~12時間の間隔で採取し、溶液の pH の経時変化を観察するとともに、ICP 発光分光分析により構成主元素である Si, Al, K, Fe, Ca, Na, Mg の7種類について定量評価を行った。

定期的に採取した Output 溶液の pH を測定したところ、20, 50, 70°C の時の平均値(標準偏差)は、それぞれ 5.84 \pm 0.26, 5.86 \pm 0.31, 5.99 \pm 0.29 となり、若干の違いはあるが pH-6 の条件を制御できていることが確認された。同様に、pH-13 の条件では、温度に依存せずほぼ 12.7 であることが確認された。

つぎに、ICP 発光分光分析による各元素の定量分析結果の一例(温度条件 50°C)を図-2 に示す。図より明らかのように、Input 溶液の送液開始後100時間程度で、各元素濃度はほぼ定常状態に達していることが確認できる。pH-13 の実験結果の Na 濃度については Input 溶液に水酸化ナトリウムを使用したため、正確な分析結果が得られず、除去している。

構成元素の溶出濃度を比較すると、Si, Ca, Al が他の元素より比較的高い結果を示しており、特に Si 濃度

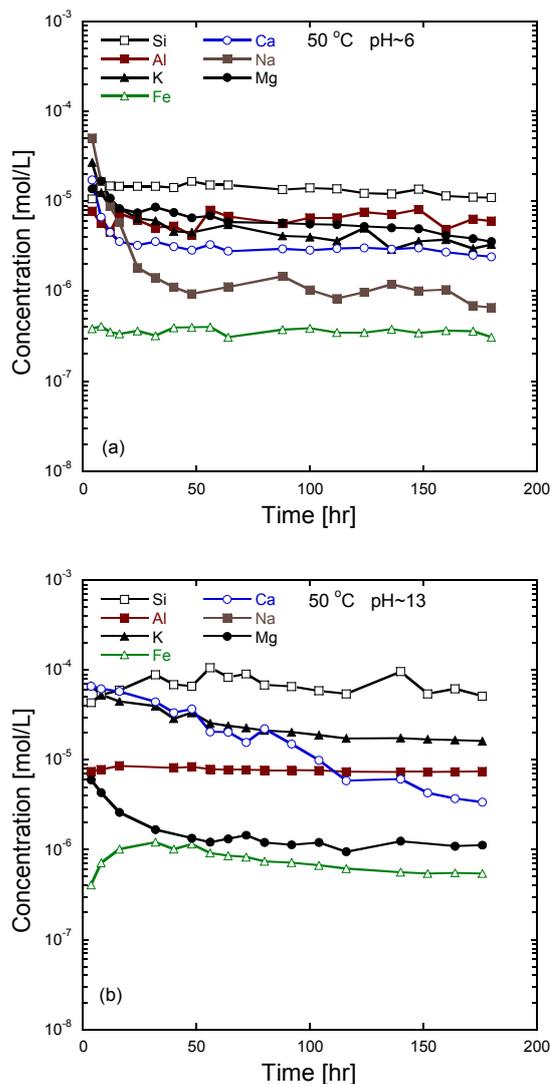


図-2 元素濃度の経時変化 (a)pH-6, (b)pH-13

が最も高い。温度条件に着目すると、試験開始後、温度の上昇に伴ってすべての元素濃度が高くなる傾向が確認された。また、pH条件に着目すると、pHが高い方が全体的に溶出濃度は高くなり、特に Si 濃度については pH-6 の値と比べて、約1オーダー近く高い濃度が検出された。

3. 溶解速度定数の算出

本章では、花崗岩の溶解現象を定量的に評価するために、温度・pH に依存する鉱物の溶解速度を算出する。溶解速度の算出には、ICP 発光分光分析の結果である各構成元素の溶出濃度値の経時変化から、定常状態であると仮定できる100時間以降の値と花崗岩粉末の比表面積値を使用した。溶解速度定数は次式で表される。

$$Rate_i[\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}] = \frac{C_i \cdot q}{v_i \cdot A_{BET} \cdot W} \quad (1)$$

ここで、 C_i : アウトプット溶液中の元素 i の平均濃度 [mol/m^3], q : 流量 [m^3/s], v_i : 化学量論係数, A_{BET} : 花崗岩粒子の比表面積 [m^2/g], W : 花崗岩粉末試料の質量 [g] である。

つぎに、花崗岩の溶解速度に対する温度の影響を評価するために、各元素の溶解速度定数と絶対温度の関係をアレニウスの式で表す。アレニウスの式⁹⁾は次式で定義される。

$$Rate_i(T) = A \exp(-E_{app,i} / RT) \quad (2)$$

ここで、 A : 頻度因子, $E_{app,i}$: 見かけの活性化エネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度である。式(1)で示した溶解速度定数と温度の関係 (アレニウスプロット) を対数近似することで $E_{app,i}$ を求めることができる。pH-13 条件における各元素のアレニウスプロットを図-3 に、また $E_{app,i}$, A を算出した結果を表-2 に示す。表-2 より明らかのように、算定された活性化エネルギーは、pH-13 の方が大きな値を示している。これは、pH が高い方がより大きな温度依存性を有しているためであると考えられる。

式(2)は、溶解速度に対する温度の影響のみを評価する関係式であるので、pH の依存性についても同時に評価可能な関係式を用いて、溶解速度定数を定義する。pH の影響も考慮したアレニウス式は次式で定義される。

$$Rate_i = A' \exp(E_{app} / RT) a_{H^+}^X \quad (3)$$

ここで、 A' : pH を考慮した頻度因子, a_{H^+} : 水素イオンの活量, X : 係数である。

式(1)を用いて算出した溶解速度定数と pH 値の関係を式(3)で近似することにより、pH に依存するアレニウス式を定義できる。導出された A' , X の値を表-3 に示す。

4. 鉱物濃度の経時変化予測

本章では、式(3)を用いて過去に実施された花崗岩不連続面の透水試験⁸⁾の再現解析を行う。花崗岩不連続面透水試験では、拘束圧 5MPa、温度 25 °C および 90°C の条件で 762 時間通水し、透水特性の経時変化を観察すると共に、定期的に排水を採取し溶液濃度を測定している。式(3)より、任意の温度における溶解速度定数を推定することができるので、流量に依存する鉱物濃度は、次式で表わすことができる。

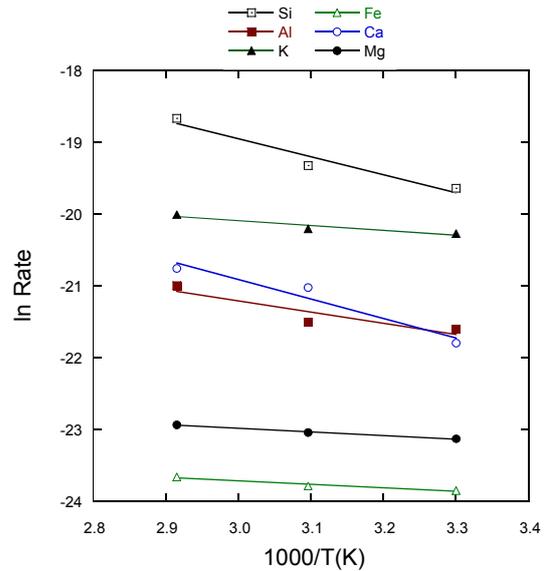


図-3 アレニウスプロット図 (pH-13)

表-2 頻度因子・活性化エネルギー ((a)pH-6, (b)pH-13)

(a) 元素名	頻度因子 A [$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}^2$]	活性化エネルギー [kJ/mol]
Si	9.77×10^9	7.58
Al	7.16×10^{10}	1.66
Mg	7.92×10^{10}	1.65
Ca	1.43×10^{11}	6.17
Fe	5.76×10^{11}	2.64
Na	5.12×10^{15}	-26.6
K	6.83×10^{10}	3.92

(b) 元素名	頻度因子 A [$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}^2$]	活性化エネルギー [kJ/mol]
Si	3.61×10^4	30.3
Al	6.09×10^7	18.8
Mg	1.69×10^7	21.3
Ca	2.49×10^9	6.82
Fe	1.40×10^9	10.0
K	1.59×10^7	12.9

表-3 pH を考慮したアレニウス式の関数

元素名	頻度因子 A' [$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}^2$]	水素イオン活量の係数
Si	4.17×10^{14}	-0.767
Al	2.61×10^{13}	0.492
Mg	1.43×10^{12}	0.392
Ca	3.54×10^{14}	0.373
Fe	1.37×10^{12}	0.232
K	1.16×10^{12}	0.396

$$C_i = \frac{Rate_i \cdot v_i \cdot A_{BET} \cdot \rho_{solid} \cdot V_{solid}}{Q} \quad (4)$$

ここで、 ρ_{solid} ：花崗岩密度[kg/m³]、 V_{solid} ：溶解に影響を及ぼす花崗岩の体積[m³]、 Q ：流量[m³]である。この時、化学量論係数 v_i については、今回の実験の反応前と反応後の物質組成式の整数比から 1 とし、溶解に影響を及ぼす体積 V_{solid} を不連続面内の間隙体積と等しいと仮定すると、式(4)は以下の式に変換できる。

$$C_i = \frac{Rate_i \cdot A_{BET} \cdot \rho_{solid} \cdot b \cdot w \cdot l}{Q} \quad (5)$$

ここで、 b ：水理的開口幅、 w ：透水方向に直行する不連続面幅[m]、 l ：透水方向に平行な不連続面長さ[m]である。式(5)を用いて予測した各元素濃度の予測値と透水試験時に採取した溶液濃度の実験値の経時変化の一例 (Si, K, Al の 3 元素) を図-4 に示す。

Al については、実験値をある程度精度よく再現できているが、Si, K に着目すると、25°C, 90°C のどちらも予測値が実験値を約 1 オーダー程度過少評価している。他の元素についても同様な傾向が得られた。これは、予測計算に使用した式(5)が粒子自由表面のみの溶解反応を考慮した式であるのに対して、実際の透水試験では、自由表面の溶解だけでなく、拘束圧による花崗岩不連続面のアスペリティ接触部の溶解・破碎等も寄与しているためと考えられる。

5. まとめ

本研究では、花崗岩粉末試料を用いて、温度・pH を制御したフロースルー溶解試験を行い、花崗岩の溶解速度を評価した。その結果、フロースルー溶解試験における各構成元素の溶出濃度の値は温度・pH に依存性を持ち、温度及び pH が高いほど溶解速度が速くなることが確認された。

また算出した溶解速度定数を基に温度・pH に依存する花崗岩の溶解速度式を導出した。これにより、任意の温度・pH 条件における花崗岩の溶解速度の推定が可能となった。導出された溶解速度式を用いて過去に実施された花崗岩不連続面に透水試験の再現解析を実施したところ、予測値は実験値を 1 オーダー程度過少評価する結果となった。この結果より、透水試験で観測された元素濃度は、不連続面内アスペリティ接触部の溶解が大きく影響を及ぼしていることが明らかとなった。

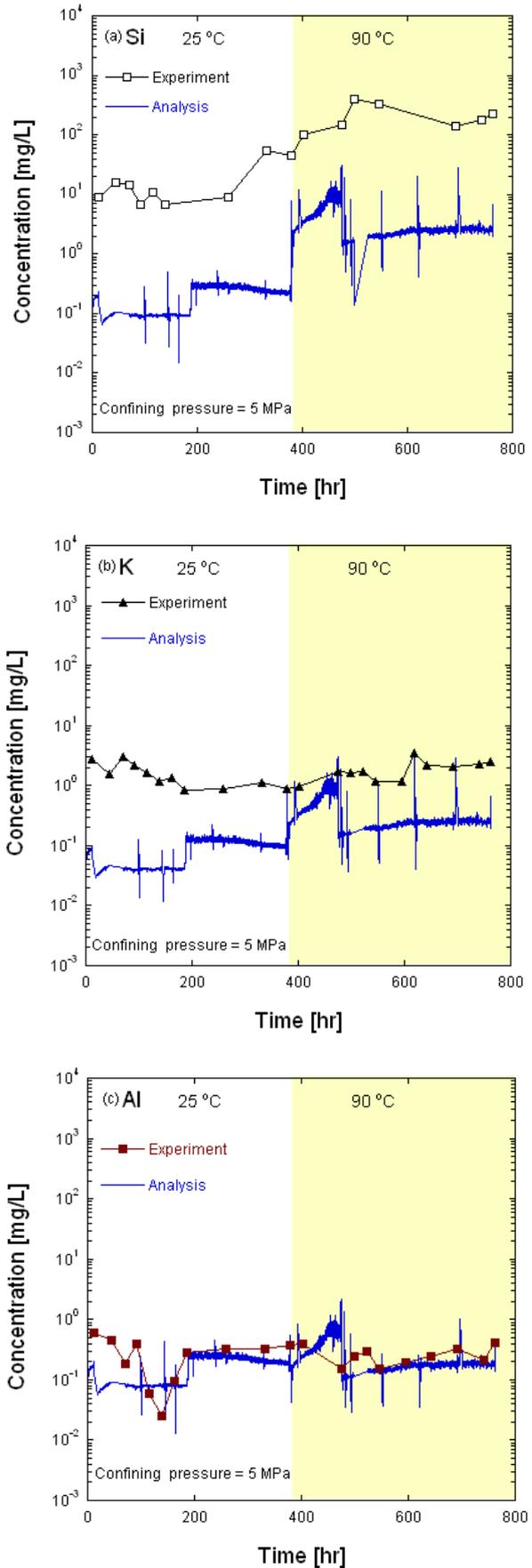


図-4 透水試験の予測解析値と実験値の比較 (a) Si, (b) K, (c) Al

今後は種々の温度および pH 条件にてフロースルー溶解試験を実施することによりデータを蓄積し、花崗岩の溶解機構を明確にしていく予定である。

謝辞：本研究は、平成21年度愛媛大学研究開発支援経費及び科学研究費補助金(No.20760315)の助成により遂行された。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Jefferson W. Tester, W.Gabriel Worley, Bruce A. Robinson, Charles O. Grigsby, Jeffrey L. Feerer : Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, pp2407-2420,1994
- 2) Harold C. Helgeson, William M. Murphy, Per Aagaard : Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, pp2405-2432, 1984
- 3) Roland Hellmann :The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, Issue 2, pp595-611, 1994
- 4) Lei Chou, Roland Wollast :Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, pp 2205-2217, 1984
- 5) Eric H. Oelkers, Jacques Schott :Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis *Geochimica et Cosmochimica Acta*,59, pp 5039-5053, 1995
- 6) James G Acker, Owen P Bricker : The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, pp 3073-3092, 1992
- 7) Cama j.,Ganor J.,Ayora C.,and Lasaga,A. : Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8 *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, pp.2701-2717,2000
- 8) 安原英明, 木下尚樹, Dae Sung Lee, 中島伸一郎, 岸田潔 : 力学-化学連成概念モデルによる花崗岩不連続面の透水・物質輸送経時解析, 土木学会論文集 C, 65, pp.41-52, 2009.
- 9) 例えば, D. Kondepudi and I. Prigogine : *Modern Thermodynamics*, John Wisely & Sons, New York, p.231, 1999

STIRRED-FLOW-THROUGH EXPERIMENT OF GRANITE UNDER TEMPERATURE AND PH CONTROLLED

Satoshi KAWASHITA, Ryota KITA, Hide YASUHARA, Naoki KINOSHITA

A series of stirred-flow-through experiment has been conducted to evaluate the kinetics of granite dissolution. Experiment was carried out at temperatures of 20-70°C, and pH 6 and 13. High Si, Al and Ca concentrations were observed throughout the experiment. In addition, the higher temperature and pH were prescribed, the faster dissolution rate was evaluated. After the experiment, predictive model analyses using the dissolution rates were conducted to examine the actual measurements of effluent concentrations observed from a companion flow-through experiment in a granite fracture. Predictions underestimated the experimental measurements by roughly one order of magnitude.