

地下環境下における岩石－水相互作用による 酸化還元機構

REDOX PROCESSES BY ROCK-WATER INTERACTION IN SUBSURFACE ENVIRONMENT

横溝理恵¹・広城吉成²・神野健二³

Rie YOKOMIZO, Yoshinari HIROSHIRO and Kenji JINNO

¹学生会員 九州大学大学院 工学府都市環境システム工学専攻 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

²正会員 工博 九州大学准教授 工学研究院環境都市部門 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

³正会員 工博 九州大学教授 工学研究院環境都市部門 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

Generally, deeper 300m depth part of subsurface is expected as the high-level radioactive waste (HLW) disposal site due to low mobility of chemical species and reductive condition. It can be assumed that deep subsurface environment becomes oxidative condition by excavation for geological disposal of HLW. It is important that oxidative condition returns to the previous reductive condition after backfilling the pit.

In this study, to evaluate whether once oxidized core sample changes to reductive condition again, the column experiments for rock-water interaction were carried out. In the experiments, granodiorite and crystalline schist were used, and they were filled with seawater or distilled water as pore water, respectively. From the results of the experiments using seawater and distilled water, both ORP values were shown to decrease.

Key Words : HLW, geological disposal, oxidation-reduction potential, column experiment, redox process, rock-water interaction

1. はじめに

現在、わが国は長期的なエネルギーの安定確保や放射性廃棄物の適切な処理・処分の観点から、原子力発電で使用した燃料について、有用な資源であるウランやプルトニウムを回収し、再び燃料として利用する「核燃料サイクル」を原子力政策の基本としている。しかしここで、使用済み燃料には再利用できない成分が含まれており、それが高レベル放射性廃棄物となり、その処分方法が問題となっている。現在では、考えられたいくつかの処分方法の中で地層処分が最も適切であるとされている。高レベル放射性廃棄物を、ガラスと混ぜて固化体にしてステンレス製の容器（オーバーパック）にいれ、さらに粘土で覆って地中へと埋めることが検討されている。地下深部は自然災害などの地上からの影響を受けにくく、沿岸帯水層では深部の塩水化した地下水は浅部の淡水地下水に比べ流れが非常に遅い。その上、溶存酸素が少な

く腐食が起こりにくい環境（還元的環境）のため、地層処分が適切である理由となっている。このため、現在までに高レベル放射性廃棄物の地層処分に関する様々な研究が行われている。例えば、「核種移行評価研究」に関しては地下水による放射性核種の溶解や移動の把握およびこれらの予測モデルの検討、「廃棄物隔離性評価研究」に関しては天然事象による廃棄物の移動や人工バリアの破壊によって漏出した放射性核種の移行に関する影響評価¹⁾ さらに地質環境特性の解明²⁾ などの研究がある。しかし、掘削によって地下深部の環境が空気に触れることで酸化的状況になることの影響や地層処分地が埋め戻された時に地下深部の環境が再び還元状態に戻るかどうかは現在のところほとんど解明されていない。

そこで本研究では、地下水の塩水化が確認されている沿岸部帯水層を研究対象とし、地層処分を検討する際の必要な条件の一つである再還元化について確認した。まず、塩水化地下水環境を把握するために、深度 100m の観

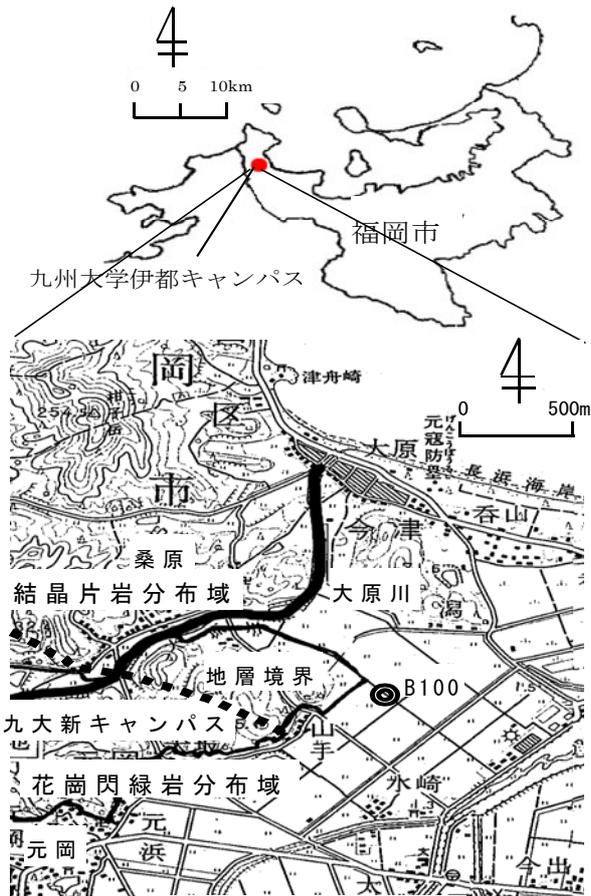


図-1 調査対象地域

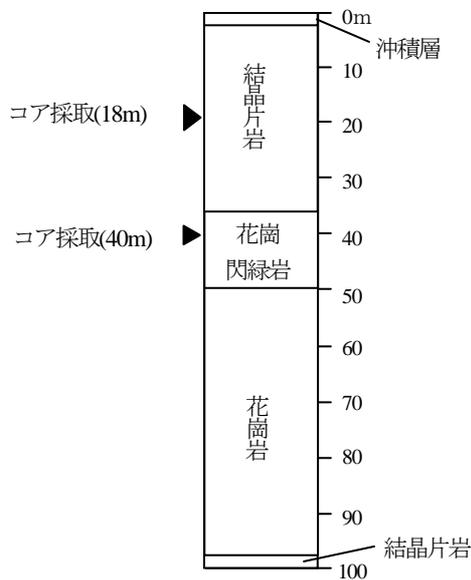


図-2 柱状図

測井を掘削し、ボーリングコアの採取及び観測井の水質や酸化還元状況を調査した。次に、地下環境が還元状況下にあったことを確認した後、採取したボーリングコアサンプルを用いて、それらを海水や蒸留水で満たした時、再び還元状況に変化（再還元化）するかどうかについて室内カラム実験を行った。

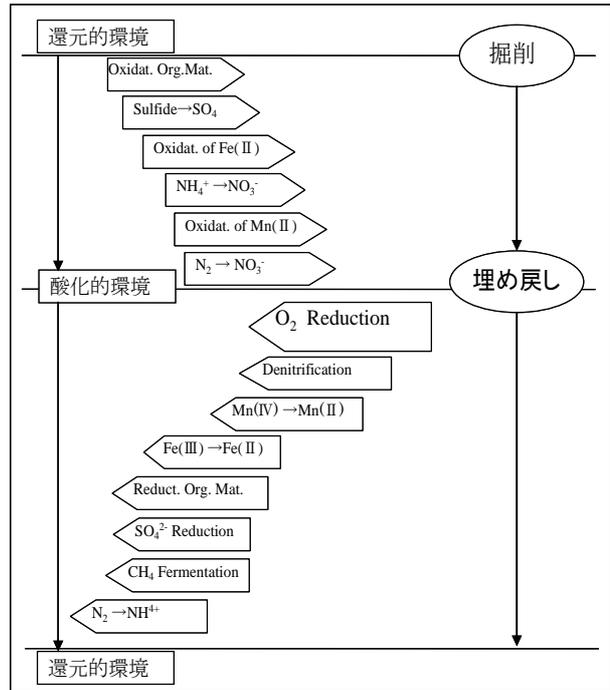


図-3 地層処分場の掘削、埋め戻しに伴う酸化還元スキーム

2. 調査地域の概要

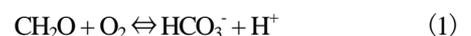
本研究の調査対象地域は塩水化地下水が確認されている九州大学伊都キャンパス周辺の福岡市西区元岡・桑原地区である^{3), 4)}。図-1は調査対象地域の概要及び観測井の位置(図中の◎印(B100))を示している。伊都キャンパス周辺は結晶片岩と花崗閃緑岩の二種類が分布している。次に、図-2はB100の柱状図およびコアの採取深度を示している。B100の深度は100mであり、地表面から深度2mまで沖積層が分布し、それ以深では結晶片岩(2~35m)、花崗閃緑岩(35~50m)、花崗岩(50~97m)、結晶片岩(97~100m)の順となっている。カラム実験用のコアサンプルとして、結晶片岩は深度18m、花崗閃緑岩は深度40mのボーリングコアを採取した。

3. 酸化還元反応

(1) 有機的還元

図-3⁵⁾は地下深部の地層処分場建設で行われる掘削と埋め戻しによって変化する地下深部の酸化還元スキームを示している。地下深部は元々還元的環境であるが掘削によって空気と接触し酸化的環境へと変化する。地下深部での処分場建設が終了すると、坑道などの埋め戻しにより空気との接触が遮断され、地下深部は再び還元的環境へ変化すると予想される。これら一連の化学種による酸化還元反応を式(1)~(5)に示す。

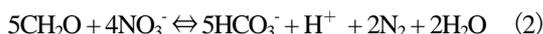
溶存酸素：



硝酸イオン：

表-1 各化学種の分析法

溶存酸素	ウインクラージ化ナトリウム変法
有機態炭素(TOC)	燃烧酸化-赤外線式TOC分析法
鉄(II)イオン	o-フェントロリン吸光光度法
溶存マンガン	ICP発光分光分析法
亜硝酸態窒素	標準法2 自動分析法
硝酸態窒素	標準法3 自動分析法
アンモニア態窒素	インドフェノール青吸光光度法
全窒素	銅・カドミウムカラム還元法
リン酸態リン	モリブデン青(アスコルビン酸還元)吸光光度法
全リン	ペルオキシニ硫酸カリウム分解法
硫化物イオン	ヨウ素滴定法



マンガンおよび鉄：



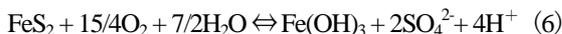
硫酸イオン：



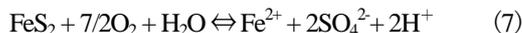
(2) 無機的還元

黄鉄鉱などの還元性鉱物が地層中に含まれている場合、埋め戻し後の酸素消費に無機的還元が寄与することが考えられる。

黄鉄鉱の酸化の全過程は式(6)で表される。



この反応は自然環境下では、しばしば二段階で進み、第一段階は酸素による硫化物から硫酸塩への酸化であり式(7)で表される。



続いて鉄(II)イオンは、式(8)のように酸素によって鉄(III)イオンへと酸化する⁶⁾。



4. 現地観測および実験方法

(1) 現地測定

室内カラム実験を行うにあたり、観測井(B100)において、EC(電気伝導度)、ORP(酸化還元電位)を測定した。測定にあたっては、まずORPが十分に安定するまでORPセンサーをB100の表層地下水中に静置し(約1時間)、その後数m間隔で鉛直下向きに測定した。また、本観測井を深度別に7箇所(GL-6m, GL-18m, GL-32m, GL-40m, GL-53m, GL-96m, GL-100m)採水し、イオンクロマトグラフ法によって主要イオン(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻)を分析した。なお、HCO₃⁻濃度は陽イオン・陰イオンの当量バランスより算出した。また、DO, TOC, Fe²⁺, 溶存マンガン, 亜硝酸態窒素, 硝酸態窒素, アンモニア態窒素, 全窒素, リン酸態リン, 全リン, 硫化物イオンについてそれぞれ表-1に示す方法に

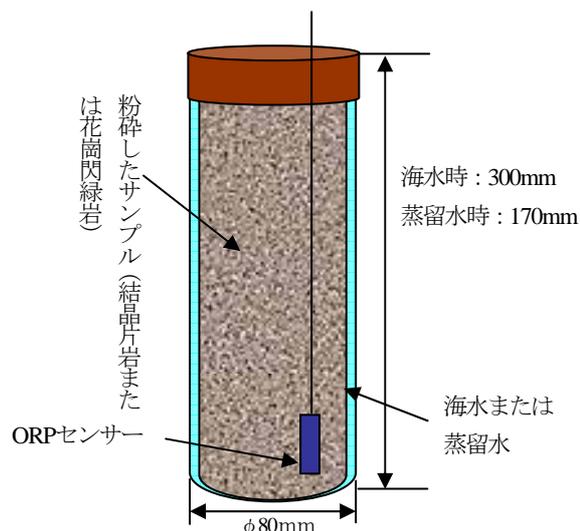


図-4 実験装置の概略

よって分析を行った。

(2) 室内カラム実験

図-4は実験装置の概略を示している。一般に、沿岸部における深層の塩水化地下水は、浅層の淡水地下水に比べ非常に遅い流速で、本報では後述のような地下水水質(図-5～図-8)を形成している。実験においては、塩水化地下水を想定した海水と、比較のため溶存物質をほとんど含まない蒸留水を用いた。また、岩石-水反応を早めるため、ボーリングコアサンプル(結晶片岩、花崗閃緑岩)を小さく砕き(直径1～5mm)比表面積を大きくした。次に、酸化還元状況を把握するためORPセンサーをカラム内部に設置し、粉碎した2種類のコアサンプルをそれぞれ2つのカラムに詰め、海水または蒸留水を下方より徐々に満たした。カラム内部が大気に接触しないように密封して暗室に静置した。本実験では、水温、ORPを毎日測定し、実験終了後、カラムを解体して、DO(溶存酸素)、TOC(有機態窒素)、Fe²⁺濃度を分析した。なお、限られたコアサンプル量のため、海水を満たした実験に比重をおき、粉碎した2つのコアサンプルを海水で満たした実験では高さ300mm、蒸留水で満たした実験では高さ170mmのカラムとした。

5. 結果および考察

(1) 観測井(B100)における水質特性

図-5は観測井(B100)の鉛直方向におけるEC、ORPの分布を示しており、図-6はpHと水温の分布を示している。ここで、標準ORPとは白金電極で測定した値を水素電極に換算した値である。また、トリリニアダイアグラムを用いた各深度の水質特性を図-7に、ヘキサダイアグラムを用いた水質特性を図-8に示している⁷⁾。図

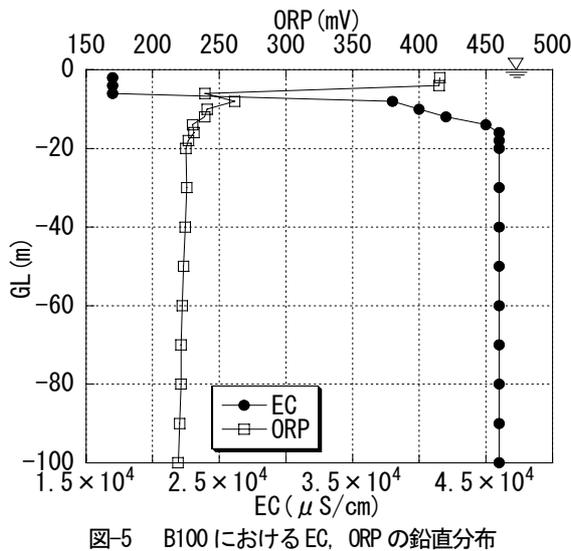


図-5 B100におけるEC, ORPの鉛直分布

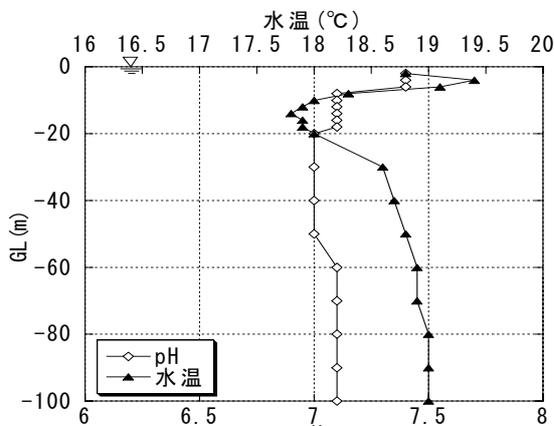


図-6 B100におけるpH,水温の鉛直分布

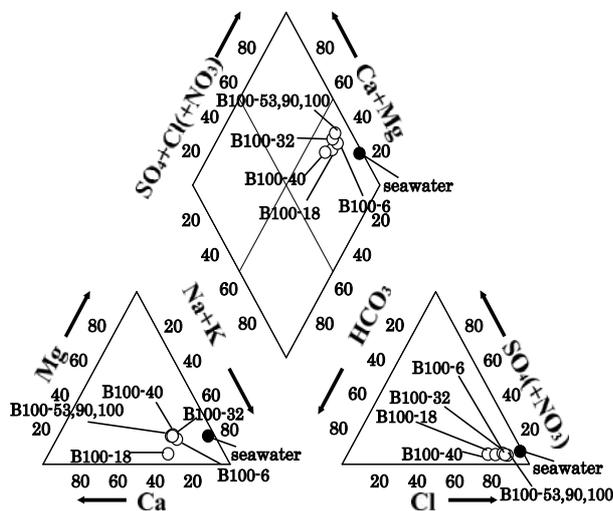


図-7 トリリニアダイアグラム

— 5より, B100 における EC は浅い深度では約 $17000\mu\text{S}/\text{cm}$ で中程度の塩水であるが, GL-6m で急激に上昇し始め, GL-16m 付近で約 $46000\mu\text{S}/\text{cm}$ で高塩水となっており明瞭な塩水濃度境界が見られた. 一方, ORP は GL-6m 付近までの中程度の塩水部では約 400mV であったが, 塩水濃度境界付近から急激に低下し約 230mV の値

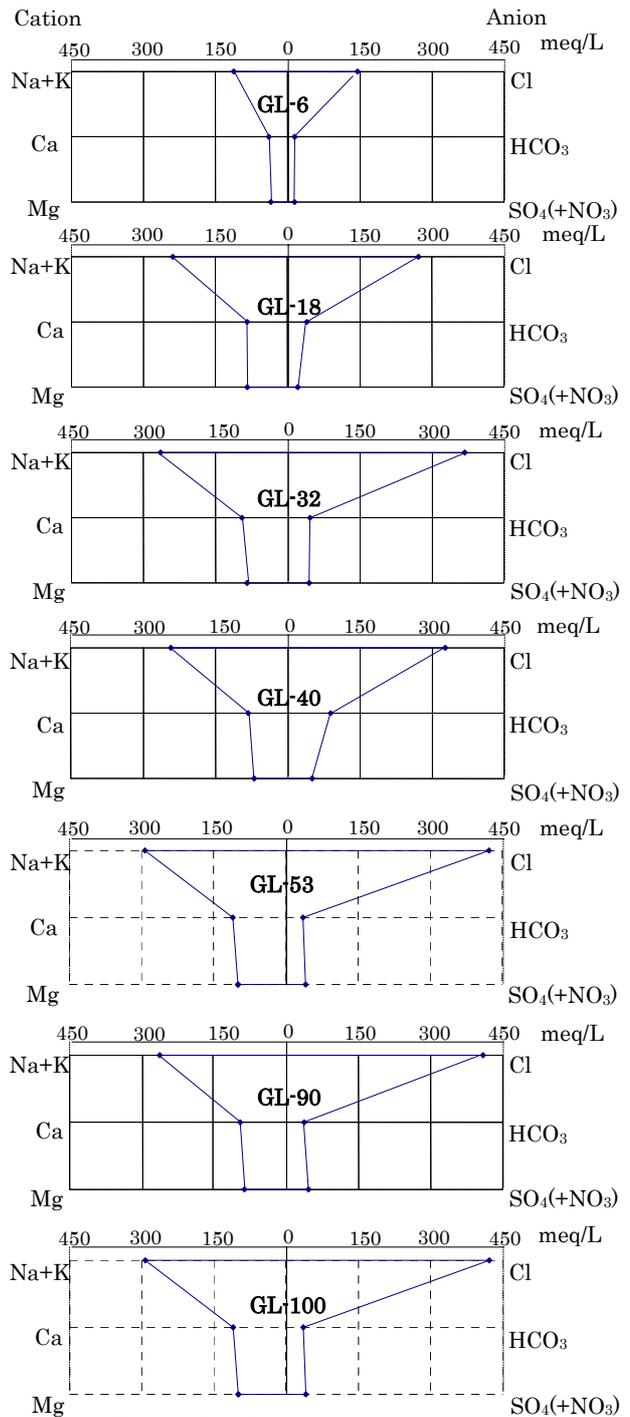


図-8 ヘキサダイアグラム

を示した. 一般に淡塩水境界よりも深部にある塩水化地下水は, 淡水地下水と塩水地下水との境界で生じるわずかなせん断力のみで流動する. したがって, 高塩水部では溶存酸素濃度の高い水の供給がほとんどなく, わずかに存在する微生物活動もしくは無機的還元によって酸素が消費され還元状態になったと考えられる. 図-6より, pHは塩水濃度境界までは7.4程度で, それ以深では約7.0を示した. 水温は地表面付近で約 19°C となっており, GL-20m 付近では約 18°C となっている. GL-20m 以深の水温は徐々に上昇し 19°C 程度を示した. 図-7より, B100

表-2 各深度における化学種

採水深度	GL-6m	GL-18m	GL-32m	GL-40m	GL-53m	GL-90m	GL-100m
溶存酸素(DO)	4.6	2.0	2.2	2.9	2.3	2.6	2.4
有機態炭素(TOC)	3.2	1.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
鉄(II)イオン	N.D.	0.10	0.41	0.24	0.23	0.23	0.23
溶存マンガン	2.6	4.3	4.4	4.2	4.1	3.7	4.3
硝酸態窒素	0.21	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
アンモニア態窒素	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.04
全窒素	0.49	0.12	0.08	0.12	0.07	0.14	0.07
リン酸態リン	0.009	0.013	0.013	0.018	0.013	0.020	0.019
全リン	0.019	0.020	0.017	0.021	0.017	0.026	0.026
硫化物イオン	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

単位はすべてmg/L

表-3 実験前後の水質

	実験前		実験後				定量下限値
	海水	蒸留水	海水		蒸留水		
			結晶片岩	花崗閃緑岩	結晶片岩	花崗閃緑岩	
溶存酸素(DO)	8.3	-	3.1	1.6	-	-	-
有機態炭素(TOC)	N.D.	-	71	76	7.2	7.5	1.0
鉄(II)イオン	N.D.	-	0.28	0.26	N.D.	0.04	0.03

単位はすべてmg/L

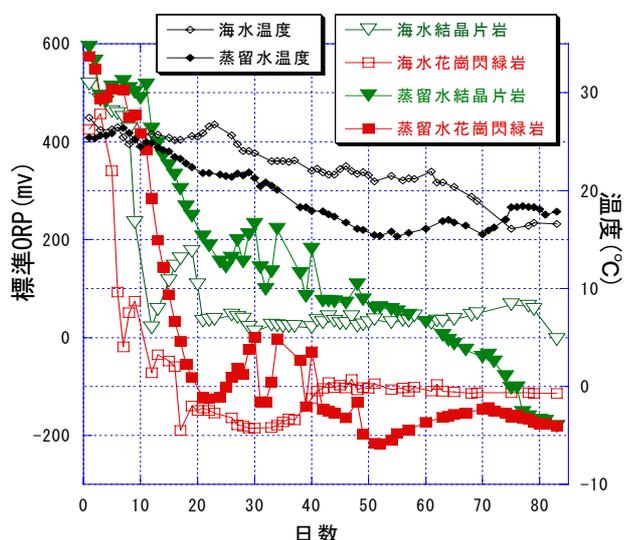


図-9 ORP 測定値の比較

の地下水は深度に関わらずアルカリ非炭酸塩型[Na₂SO₄ または NaCl 型]に分類された。また、図-8より、B100の全ての深度において、Na⁺と Cl⁻が卓越していることがわかる。

表-2は有機的還元反応と関係する化学種の分析結果を示している。表より、DOはGL-6mで4.6mg/L、GL-18m以深では2.0~2.9mg/Lとなっており塩水濃度境界より下層で低くなっていることがわかる。TOCはGL-32m以深で定量下限値未満であったのに対し、GL-6mでは3.2mg/Lとなっている。これは表層近くでは有機物の影響を受けやすいためと考えられる。鉄・マンガンについては塩水濃度境界以深で境界上層より高くなっている。また、硝酸態窒素は脱窒によって塩水濃度境界以深でN.Dとなっている。リン酸態リンは深部で高い値を示しており、リン酸イオンが吸着していた水酸化鉄が還元によって二価

の鉄イオンとなり、リン酸イオンが放出されたためであると考えられる。

(2) 室内カラム実験

図-9は室内カラム実験におけるORPおよび水温の経時変化を示している。水温については、海水を満たした粉碎結晶片岩カラムと粉碎花崗閃緑岩カラムの平均水温、同じく蒸留水を満たしたそれぞれのカラムの平均水温を示している。まず、海水を満たしたカラム実験では、ORPは花崗閃緑岩の場合、およそ18日目まで急激に低下し-200mV程度を示した。その後、ORPは若干上昇するものの、40日目以降は約-100mVで安定した。結晶片岩の場合は、ORPはおよそ10日目まで急激に低下し30mV程度を示した。その後、ORPはいったん上昇するものの約30mVで安定した。両者を比較すると花崗閃緑岩を用いた場合の方が速く還元状態となった。続いて、蒸留水を満たした場合のカラム実験では、花崗閃緑岩の場合は、ORPはおよそ20日目まで急激に低下し-100mV程度を示した。その後、多少の増減が見られたが、最終的には約-170mVで安定した。結晶片岩の場合はORPがおよそ20日目まで急激に低下し、その後、ORPは徐々に低下し最終的には約-170mVを示した。以上の結果から、蒸留水を用いたカラム実験においても、花崗閃緑岩を用いた場合の方が速くカラム内が還元状態になることがわかった。しかしながら、海水で満たした実験と蒸留水で満たした実験とを比較すると、最終的にはORP値に大きな差は見られなかったが、海水を満たした実験の方が、ORPの低下が速く始まるということがわかった。

表-3は実験終了後のカラム内の海水及びカラム内の蒸留水の水質を示している。なお、実験に用いた海水の

水質も併記している。まず、海水の場合は、カラムを満たす前の DO は 8.3mg/L であり、カラム実験終了後のそれぞれの DO 濃度は結晶片岩が 3.1mg/L、花崗閃緑岩が 1.6mg/L であった。これは、ORP の結果からもわかるように花崗閃緑岩の方が結晶片岩よりも還元がすすんでいるため、DO 濃度がより低くなったと考えられる。なお、鉄(II)イオン濃度はそれぞれ 0.28, 0.26mg/L となっており、鉄酸化物の還元も考えられる。一方、蒸留水を満たしたカラム実験では、用いたコアサンプルの量が少なかったため、カラム内容積が小さくなった。そのため実験終了後に採水したカラム内蒸留水量が少なく、TOC と鉄(II)イオンのみの分析となった。TOC と鉄(II)イオン濃度に関して蒸留水を満たした実験結果と海水のそれらとを比較すると、蒸留水を満たした実験では、TOC は 7.2mg/L (結晶片岩)、7.5mg/L (花崗閃緑岩)、鉄(II)イオン濃度は N.D. (結晶片岩)、0.04mg/L (花崗閃緑岩) であり、ともに海水を満たした実験結果に比べ低かった。したがって、微生物による活動はあまり行われなかったと考えられるが、実際には ORP 値は低下した。この原因としては、鉱物中に含まれる黄鉄鉱などの還元性鉱物による無機的な還元が示唆される。

6. 結論

本研究の調査対象地域で行われた現地測定によって、観測井 B100 では GL-6m 付近に塩水濃度境界が見られた。また、塩水濃度境界以深では急激な ORP の減少が確認された。これは、高塩水部はその流速が遅いため、溶存酸素濃度の高い水の供給がほとんどなく、わずかに存在する微生物活動もしくは無機的な還元によって酸素が消費され還元状態になったと考えられる。TOC は塩水濃度境界以深では低い値を示し、深部では有機物量が少ないことがわかった。鉄、マンガン、リン酸態リンの濃度は塩水濃度境界以深で高い値を示している。一方、硝酸態窒素は塩水濃度境界以深では検出されなかった。

コアサンプルを用いた室内カラム実験により、蒸留水を満たしたカラム実験でも再還元が生じることがわかった。海水を満たしたカラム実験結果と比較すると、ORP の最終的な値には大きな差は見られなかった。一方、観測井 B100 のコア採取深度(18, 40m)の ORP と比べると、

観測井の ORP は両深度で約 230mV であり、カラム実験の ORP の方が低くなった。これはコアサンプルを粉碎したことで比表面積を著しく大きくしたため還元しやすくなったと考えられる。

今回、結晶片岩、花崗閃緑岩を用いた再還元過程をカラム実験により確認することができた。塩水化地下水を想定して海水を 2 種類の岩石に満たし、ORP の変化を中心に考察した。参照として溶存化学種をほとんど含まない蒸留水を同じく 2 種類の岩石に満たした実験を行い、ORP が低下することを確認した。海水と蒸留水の両者の間には TOC と鉄(II)イオン濃度に違いがあることがわかった。今後は、この違いを明らかにする必要があり、そのためには岩石に付着している微生物の影響を極力なくした実験を行うことで、無機的な還元に関する定性・定量的評価を検討する必要がある。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、大橋伸行氏（現、大豊建設(株)）には大変ご助力を頂きました。ここに記して深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 佐久間秀樹: 高レベル放射性廃棄物と地層処分, 応用地質 3 2 巻 6 号, pp.2-10, 1992.
- 2) 核燃料サイクル開発機構: 高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する知識基盤の構築—平成 17 年取りまとめ—, 2005.
- 3) 大橋伸行, 広城吉成, 堤 敦, 神野健二, 新井田浩: 降雨浸透および地下水揚水の影響を受ける沿岸低地部帯水層における淡水～塩水境界の挙動特性, 地下水学会誌, 第 47 巻, 第 2 号, pp.235-251, 2005.
- 4) 広城吉成, 神野健二, 佐伯和利, 池見洋明, 岩月輝希, 松岡信明, 岡村正紀, 田籠久也: 環境同位体による塩水化地下水の地球化学的考察, 水工学論文集, 第 46 巻, pp.205-210, 2002.
- 5) 財団法人産業創造研究所: 塩水環境下処分技術調査成果報告書, pp.236-279, 2005.
- 6) C.A.J., APPELO, D.POSTMA: GEOCHEMISTRY, GROUNDWATER AND POLLUTION -2nd Edition-, pp.450-458, 2006.
- 7) 大橋伸行: 塩水化地下水の水質形成機構に関する地球化学的考察, 九州大学修士論文, 2005.

(2007. 9. 30 受付)