

黄鉄鉱の酸化に起因する堆積岩掘削ずり浸出水の酸性化ポテンシャル

(財) 電力中央研究所 正会員 五十嵐敏文

(財) 電力中央研究所 大山 隆弘

東京電力(株) 正会員 斎藤 典之

1. はじめに 放射性廃棄物の処分施設を堆積岩中に建設する際に、発生する掘削ずりに黄鉄鉱 (FeS_2) が含まれる場合、酸化雰囲気中で黄鉄鉱の酸化が進行し、ずり置場からの浸出水が酸性化することが予想される。さらに、そのような掘削ずりを再度、埋戻し材として使用する場合、ずり中に含まれる酸性水の地下施設へ及ぼす影響が懸念される。このような黄鉄鉱の酸化に起因する酸性水については、これまで一時的に貯水池で観測された事例が報告され¹⁾、また、溶出試験により酸性水の性状が明らかにされてきている^{2) - 4)}。しかし、どのような性状の堆積岩が酸化雰囲気中で酸性水を発生するかどうかについてはあまり明確に定量化されていない。そこで、酸性水を発生する堆積岩の性状を明らかにするために、全国各地より堆積岩試料を採取し、バッチ溶出試験を行った。

2. 堆積岩試料 日本に分布する代表的な新第三紀および古第三紀の地層の地表露頭における新鮮な箇所から岩石試料を採取した。それらの試料は、6地域からの砂岩、泥岩等で、合計 30 に及んだ。採取にあたっては、岩石片を現地でラップにより密封して実験室に持ち帰り、さらに実験室で真空パック内に保存した。溶出試験直前に風乾し、粒径 2 mm 以下に粉碎し溶出試験に供した。また、溶出試験とは別に、過酸化水素水を用いた pH 試験、X 線回折、全量化学分析を行った。

3. 試験方法 過酸化水素水を用いた pH 試験は、粉碎試料 2 g を過酸化水素水 20 mL に添加し、酸化反応を加速するために、必要に応じて加熱し、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ を測定した。全量化学分析では、固相を溶解した後、溶出水 pH に影響することが予想される黄鉄鉱や方解石 (CaCO_3) の成分である FeO 、 Fe_2O_3 、 SO_4 、全 S、 CO_2 、全 C の他、主要成分である SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 $\text{H}_2\text{O}(+)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(-)$ を分析した。溶出試験は、粉碎試料 10 g を溶存酸素で飽和した純水 200 mL に添加し、マグネチックスターラを用いて 300 rpm で 1 日あるいは 7 日間固液接触を行った。その後、溶液の水温、pH、電気伝導度 (EC)、酸化還元電位 (Eh) を測定し、ミリポア製 0.45 μm メンブレンフィルタにより固液分離を行った。ろ液に対して、主要元素である Ca、Mg、Na、K、Si、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} と微量元素である Fe、Mn、Al を分析した。 HCO_3^- の分析は硫酸滴定法により、その他の元素は ICP 発光分析法により分析した。

4. 試験結果と考察

(1) 溶出水 pH と元素濃度との関係

図-1 は全 30 試料に対する溶出水 pH と黄鉄鉱の酸化生成物である溶出水中 SO_4^{2-} 濃度との関係を示す。この図から、中性付近で SO_4^{2-} 濃度が若干高い試料も認められるが、固液接触時間に係わらず、pH の低下とともに SO_4^{2-} 濃度が上昇する傾向がわかる。このことは、pH の低下が黄鉄鉱の酸化に起因す

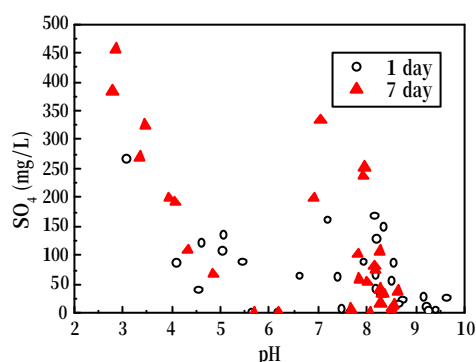


図-1 溶出水 pH と SO_4^{2-} 濃度との関係

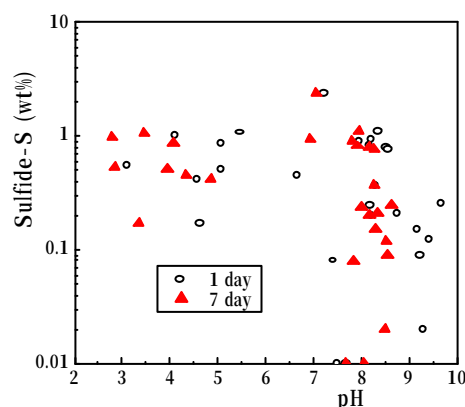


図-2 溶出水 pH と硫化物態 S との関係

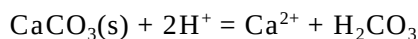
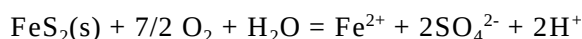
キーワード：黄鉄鉱、方解石、酸化、溶出、酸性化

連絡先：〒270-1194 我孫子市我孫子 1646 TEL: 0471-82-1181 FAX: 0471-82-5934

ることを示唆する。次に、溶出水 pH と固相中の硫化物態イオウ濃度との関係をプロットした。その結果を図－２に示す。ここで、硫化物態イオウ濃度は全イオウ濃度から硫酸態イオウ濃度を減じて算出した。この図においては、硫化物態イオウ濃度の増加によって溶出水 pH が低下する傾向は認められなかった。一方、溶出水 pH と固相中の炭酸態炭素濃度との関係を図－３に示す。この図から、炭酸態炭素濃度が 0.1 wt%以下では、pH 3 弱の酸性から pH 9.5 程度の弱アルカリ性までの広範な値を示すが、その濃度を超えると溶出水 pH が弱アルカリ性に収束する傾向が認められる。

(2) 溶出水 pH を決定する機構

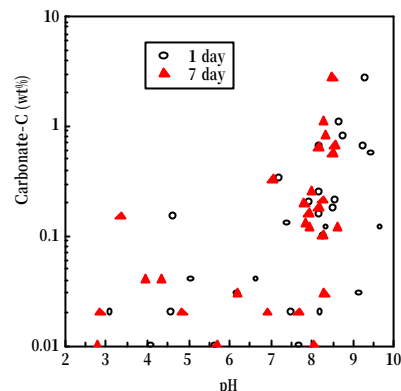
上記の結果から、硫化物態イオウだけでなく、炭酸態炭素も溶出水の pH に関与することが明らかになった。なお、X 線回折等の結果から、硫化物態イオウのほとんどは黄鉄鉱であり、炭酸態炭素のほとんどは方解石であることがわかっている。そこで、黄鉄鉱の酸化によって硫酸が発生するとともに、共存する方解石によってそれが中和されると仮定すると、以下の反応が溶出試験中に進行することが想定される。



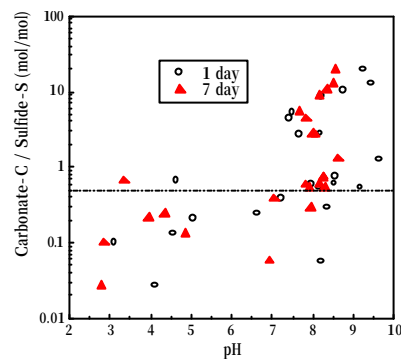
すなわち、化学量論的には、黄鉄鉱 1 mol (イオウとして 2 mol) の酸化によって水素イオンが 2 mol 発生し、それが方解石 1 mol の溶解に消費されることになる。そこで、固相中の炭酸態炭素と硫化物態イオウとのモル濃度比と溶出水 pH との関係を整理した。結果を図－４に示す。C/S=0.5 程度を超える炭酸態炭素を有する試料では溶出水は弱アルカリ性となるが、それ以下では酸性から弱アルカリ性までの広範な pH をとることがわかる。さらに、黄鉄鉱の酸化を極端に促進させたときの pH である $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ と固相中の C/S との関係を図－５に示す。この図から、完全に黄鉄鉱を酸化させた場合、溶出水 pH は $\text{C/S} < 0.5$ において pH 2～3 の酸性を示し、 $0.5 < \text{C/S} < 1.0$ において酸性～中性となり、 $\text{C/S} > 1.0$ において pH 8～9 の弱アルカリ性となることが明らかである。このことは、方解石の溶解速度よりも黄鉄鉱の酸化速度が小さいことが考えられるが、黄鉄鉱の酸化が完全に終了した場合の溶出水 pH は、固相中の方解石と黄鉄鉱との含有量比によって決定されるといえる。一方、純水を用いた溶出試験においては、黄鉄鉱の酸化が不完全であるため、方解石と黄鉄鉱の含有量比と溶出水 pH との関係は、方解石と黄鉄鉱の含有量比と $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ との関係ほど明瞭ではないが、固液接触時間の増加とともに、溶出水 pH は低下する傾向を示す。

5. まとめ 以上の結果から、堆積岩掘削ずり浸出水の pH は、固相試料中の黄鉄鉱含有量だけでなく、黄鉄鉱の酸化により発生する硫酸を中和する方解石含有量にも依存し、方解石と黄鉄鉱との含有量比によって浸出水 pH が決まることが明らかになった。なお、本報告は電力 10 社による電力共通研究の成果の一部を紹介したものである。

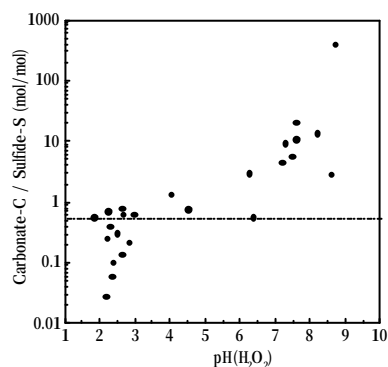
<参考文献> 1)五十嵐他：応用地質，38[5]，244(1997). 2) 五十嵐他：第 53 回土木学会年講演，VII-23，46(1998). 3)五十嵐他：第 54 回土木学会年講演，VII-292，584(1999). 4) 桜本：地下水技術，36[4]，29(1994).



図－３ 溶出水 pH と炭酸態 C との関係



図－４ 溶出水 pH と固相 C/S との関係



図－５ $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ と固相 C/S との関係