

## 特集 「数値解析技術」

## 浸透—地球化学連成解析の地盤環境問題への適用

三好 悟 三浦 俊彦  
田島 孝敏 木村 志照

## Application of hydro-geochemical simulator to the issues on geological environment

Satoru Miyoshi Toshihiko Miura  
Takatoshi Tajima Yukinobu Kimura

## Abstract

Recently, it has become clear that the chemical circumstances under which long-term geological evolution occurs must be properly evaluated in order to develop effective remediation programs for contaminated soil, landfills, radioactive waste repositories, and carbon dioxide capture and storage. The issue of acidic leakage from excavated rock stuck was assessed using a hydro-geochemical simulator, TOUGHREACT. We concluded that in order to properly investigate the phenomenon of acidic leakage from excavated pyrite-containing rock stuck, it is important to obtain accurate information about the following factors: intensity of rainfall, unsaturated flow properties of the excavated rock stuck, specific surfaces for oxidation reaction of pyrite, the species and the quantity of other minerals contained in the rock, and secondary minerals produced.

## 概 要

近年、汚染土壌の浄化、最終処分場、放射性廃棄物処分場、および、二酸化炭素地中貯留などでは、地盤の化学的環境とその長期的変遷を適切に評価することが重要視されているが、そのための評価ツールとして、浸透—地球化学連成シミュレータは有用である。米国のローレンスバークレイ国立研究所から導入した浸透—地球化学連成シミュレータTOUGHREACTを用いて、黄鉄鉱を含む盛土からの酸性水浸出问题について、酸性水の生成機構の確認と、関連物性値の影響感度の評価を試みた。その結果、黄鉄鉱を含む盛土からの酸性水浸出現象を適切に予測するためには、降雨浸透強度、盛土の不飽和浸透特性、酸化溶解反応に寄与する比表面積、盛土に含まれるその他の鉱物種と含有量、および、生成することが見込まれる2次鉱物などを適切に把握することが重要であるという結論を得た。

## 1. はじめに

近年、環境に対する社会的な関心の高まりや、地下の利用形態の複雑化などを背景に、地盤の化学的環境とその変遷を、数値解析などの手法を用いて適切に定量的に評価することが重要視され始めている。例えば、土壤汚染問題における、原位置不溶化や原位置浄化などによる処理効果の予測<sup>1), 2)</sup>、一般・産業廃棄物処分場における、発生ガスの挙動や場内水の浸出挙動の評価<sup>3)</sup>、放射性廃棄物処分における長期間の地下環境変遷の評価<sup>4)</sup>、また、二酸化炭素地中貯留における圧入後の二酸化炭素の形態の変遷や長期間の安定性評価<sup>5)</sup>などの事例が多く見られる。これらの事例のように、地盤環境の化学的物物理的变化を適切に予測評価することは、それぞれの事業の成立性に対して本質的に重要な問題であるにも関わらず、地下水など地下流体の流動と化学反応は相互に影響を及ぼし合い、各々の過程だけを記述する単純な数式等による予測は一般的に困難である。このような連成現象を適切に評価する手段の1つとして、浸透—地球化学連成解析技術が注目されている。

浸透—地球化学連成解析では、通常の地下水—物質移

行解析で考慮する移流・分散現象に加え、地下水中の溶存物質同士の化学反応や、溶存物質と地盤を構成する鉱物との化学反応を考慮することができる。浸透—地球化学連成解析コードは、これまでに商用や非商用のものが発表されているが、考慮することのできる化学反応の種類等はそれぞれのコードによって異なる。

当社では、米国のローレンスバークレイ国立研究所(LBNL)より、代表的な浸透—地球化学連成解析コードであるTOUGHREACT ver.1.2 (以下、TOUGHREACT)を導入し、いくつかの地盤環境問題への適用を開始したところである。ここでは、TOUGHREACTの機能や用いられている支配方程式などについて概説するとともに、適用事例の1つとして、黄鉄鉱を含む掘削ずりによる盛土から酸性水が浸出するという現象について、酸性水の生成機構の確認と、関連物性値の酸性水浸出に対する影響感度を評価することを目的として、TOUGHREACTによる数値シミュレーションを試みた例を紹介する。

海成堆積岩地域や変質帯地域では岩盤中に黄鉄鉱が含まれる場合があるが、建設工事等によってそのような岩盤が掘削され、いわゆる掘削ずりとして、盛土等に転用されて酸化雰囲気暴露した場合、還元環境で安定し

ていた黄鉄鉱が酸化し、硫酸酸性の浸出水を生成することがある<sup>6),7),8)</sup>。この現象は、降水が盛土に浸入し流下する飽和—不飽和浸透現象と、盛土に含まれる黄鉄鉱と降水由来などの酸素による化学反応との連成現象である。

連成現象を記述するために多くの方程式と物性値が用いられる。通常、土質やサイト条件に固有な物性値は、実験その他によって取得されるが、ここでは想定値を用いることを基本として、不確実性が高く酸性水浸出への影響が大きいことが予測される物性値についてはパラメトリックに設定し感度解析を行う。

## 2. TOUGHREACTの概要

### 浸透—地球化学連成解析コードTOUGHREACT

TOUGHREACTは、非等温・多成分・多相系流体シミュレータとして実績のあるTough2V2<sup>12)</sup>をベースとし、多様な化学反応を考慮できる物質移行数値シミュレータである<sup>11)</sup>。3次元での熱—多相流—地球化学の連成解析が可能であり、離散化に積分式差分法を用いていることから、解析モデル形状に関して自由度が高く、複雑な地形や亀裂系などの不均質場をモデル化することも可能である。

取り扱うことができる化学反応は、水溶性化学種の化学平衡、ガス相の液相への溶解、鉱物の溶解及び沈殿、表面錯体の形成、イオン交換反応、溶質の放射性崩壊などである。また、酸化還元反応は通常の水溶性化学種と同様に扱うが、電子の濃度ではなく溶存酸素濃度に基づいて計算する。

以下では、以下の黄鉄鉱の酸化溶解の検討で用いる範囲について、TOUGHREACTで用いられている支配方程式について詳述する。

TOUGHREACTにおける $\tau$ 相 ( $\tau = l, g, \dots$ ) の質量保存側は式(1)のように表される。

$$\frac{\partial}{\partial t}(nS_\tau \rho_\tau) = -\nabla \cdot (\rho_\tau \mathbf{u}_\tau) + q_\tau \quad (1)$$

ただし、 $t$ : 時間(T),  $n$ : 間隙率(-),  $S_\tau$ :  $\tau$ 相の飽和度(-),  $\rho_\tau$ :  $\tau$ 相の密度( $\text{ML}^{-3}$ ),  $\mathbf{u}_\tau$ :  $\tau$ 相のダルシー流速( $\text{LT}^{-1}$ ),  $q_\tau$ :  $\tau$ 相の吸込み/湧出し項( $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$ )である。

$\tau$ 相のダルシー流速は、拡張したダルシー則により式(2)のように求められる。

$$\mathbf{u}_\tau = -k \frac{kr_\tau}{\mu_\tau} (\nabla P_\tau - \rho_\tau \mathbf{g}) \quad (2)$$

ただし、 $k$ : 絶対透過係数( $\text{L}^2$ ),  $kr_\tau$ :  $\tau$ 相の相対透過係数(-),  $\mu_\tau$ :  $\tau$ 相の粘性係数( $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$ ),  $P_\tau$ :  $\tau$ 相の圧力( $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$ ),  $\mathbf{g}$ : 重力加速度( $\text{LT}^{-2}$ )である。

地球化学的反應系を記述するために、いくつかの基本化学種を規定した上で、水溶性錯体や鉱物種などその他の化学種を二次化学種として、式(3)のように基本化学種を組合せた化学反応式の形で表すことが行われる<sup>11)</sup>。

$$X_i = \sum_{j=1}^{N_C} \nu_{ij} X_j \quad i=1, \dots, N_R \quad (3)$$

ただし、 $X$ : 化学種,  $i, j$ : それぞれ、二次化学種およ

び基本化学種を示す添え字,  $N_R$ : 二次化学種の総数,  $\nu_{ij}$ :  $i$ 番目の二次化学種を生成する化学反応式における $j$ 番目の基本化学種の化学量論的係数である。

例えば、 $i$ 番目の二次化学種のモル濃度 $c_i$ は、基本化学種の濃度の関数として式(4)のように表される。

$$c_i = K_i^{-1} \gamma_i^{-1} \prod_{j=1}^{N_C} c_j^{\nu_{ij}} \gamma_j^{\nu_{ij}} \quad (4)$$

ただし、 $c_i$ :  $i$ 番目の二次化学種のモル濃度,  $c_j$ :  $j$ 番目の基本化学種のモル濃度,  $\gamma_i, \gamma_j$ : それぞれ、 $i$ 番目の二次化学種,  $j$ 番目の基本化学種の活量係数,  $K_i$ : 平衡定数である。

$\tau$ 相の基本化学種  $j$  ( $1, 2, \dots, N_C$ ) の移行は、式(5)のように、移流拡散方程式に吸込み湧出し、および、固液相間の移動フラックスを加味した方程式によって表される。

$$\frac{\partial}{\partial t}(nS_\tau C_{j\tau}) = -\nabla \cdot (\mathbf{u}_\tau C_{j\tau} - D_\tau \nabla C_{j\tau}) + q_{j\tau} + r_{j\tau} \quad (5)$$

ただし、 $C_{j\tau}$ :  $\tau$ 相における $j$ 種の濃度( $\text{mol L}^{-3}$ ),  $D_\tau$ :  $\tau$ 相における拡散係数( $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ),  $q_{j\tau}$ :  $j$ 種の吸込み/湧出し項( $\text{mol L}^{-3}\text{T}^{-1}$ ),  $r_{j\tau}$ :  $j$ 種の固液相間の移動項( $\text{mol L}^{-3}\text{T}^{-1}$ )である。この $r_{j\tau}$ によって、岩石—地下水反応のような液相—固相間の化学反応と物質移行の連成現象を記述することが可能になる。

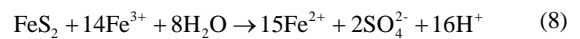
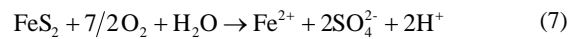
例えば、ある鉱物種  $j$  の溶解化学反応速度 $R_j$ ( $\text{mol T}^{-1}$ )は、一般的には式(6)のように表される<sup>13)</sup>。

$$R_j = k_j A_j \left[ 1 - \Omega_j^\theta \right]^\eta \quad (6)$$

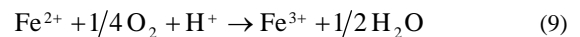
ここに、 $k_j$ : 反応寄与表面積あたり溶解速度( $\text{mol L}^{-2}\text{T}^{-1}$ ),  $A_j$ : 反応寄与表面積( $\text{L}^2$ ),  $\Omega_j$ : 鉱物種  $j$  の飽和度,  $\theta, \eta$ : 経験的指数である。この $R_j$ を体積あたりに換算することによって上記の $r_{j\tau}$ が得られる。

## 3. 黄鉄鉱の常温酸化溶解

黄鉄鉱が酸化し硫酸を生じる化学反応は、直接的には酸素によるものと、鉄(III)イオンによるものがあり、化学反応式はそれぞれ(7)式、(8)式のような<sup>3)</sup>。



(2)式の反応はすばやい反応であるが、次のように鉄(III)イオンを生成する鉄(II)イオンの酸化反応(9)が律速となる。



(7)式と(9)式の反応は、鉱山などにしばしば生息する鉄酸化細菌の作用により加速される。(7)式の反応が鉄酸化細菌の働きによって黄鉄鉱の溶解が進行する場合と、(7)式の反応は化学的に起きながら、(9)式の反応が鉄酸化細菌の働きによって加速され、生成した鉄(III)イオンによ

り黄鉄鉱の溶解が進行する場合がある。自然界における黄鉄鉱の酸化経路で重要なものは、このように鉄酸化細菌など微生物の働きによる酸化と、鉄(III)イオンや酸素による化学的酸化である<sup>3)</sup>。

化学的酸化については、溶存酸素濃度、鉄(II)イオン濃度、鉄(III)イオン濃度、およびpH等の影響因子によって、酸化速度がどのような関数で表されるかという速度論的研究がよく行われてきた。Williamsonらは、先行研究成果も合わせて多数の実験結果から重回帰分析によって、25℃における黄鉄鉱の酸化反応の速度式を次のように求めた<sup>9)</sup>。

$$r_{DO} = 10^{-8.19} \cdot m_{DO}^{0.5} \cdot m_{H^+}^{-0.11} \quad (10)$$

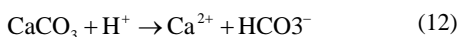
$$r_{Fe^{3+}} = 10^{-6.07} \cdot m_{Fe^{3+}}^{0.93} \cdot m_{Fe^{2+}}^{-0.40} \quad (11)$$

ただし、 $r_{DO}$ ：溶存酸素による黄鉄鉱酸化速度 [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]、 $m_{DO}$ ：溶存酸素濃度 [mol L<sup>-1</sup>]、 $m_{H^+}$ ：水素イオン濃度 [mol L<sup>-1</sup>]、 $r_{Fe^{3+}}$ ：溶存酸素が存在する場合の鉄(III)イオンによる黄鉄鉱酸化速度 [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]、 $m_{Fe^{3+}}$ ：鉄(III)イオン濃度 [mol L<sup>-1</sup>]、 $m_{Fe^{2+}}$ ：鉄(II)イオン濃度 [mol L<sup>-1</sup>]とする。

盛土現場等の酸性水浸出問題への速度式の適用について、微生物の活動による速度論的反応を考慮する必要性<sup>3)</sup>や、黄鉄鉱を含む掘削ずりの盛土において酸化溶解速度を実質的に規制する反応比表面積の現実的な設定方法<sup>5)</sup>などについて、様々な議論がある。また、五十嵐<sup>1)</sup>は、黄鉄鉱を含む掘削ずりの埋立てにおいて黄鉄鉱の酸化溶解を現実的に評価する場合、掘削ずりの性状、盛土の条件を考慮した速度論的な取扱いが確立されていないことを指摘するとともに、盛土の酸性化を干渉する方解石などの鉱物の影響も考慮する必要があることなどを述べている。

ここでは、黄鉄鉱が含まれる掘削ずりを用いた盛土等からの酸性水の生成について、主要な機構を黄鉄鉱の化学的酸化による溶解反応として、影響感度の大きな要因を抽出するため、浸透—地球化学連成解析コードを用いて、黄鉄鉱を含む飽和—不飽和状態の盛土に雨水等が浸潤し酸性化する現象の数値シミュレーションを試みる。その際、式(7)と式(8)の酸化溶解反応の違いによる影響を調べるとともに、盛土環境において不確実性の高いパラメータである反応比表面積の影響を検討する。

さらに、盛土の酸性化を緩衝する可能性のある鉱物として少量の方解石が含まれているケースを設定する。方解石は、酸性の環境では式(12)のように水素イオンと反応しカルシウムイオンと重炭酸イオンを生じる。



この反応は、(7)式や(8)式の黄鉄鉱の酸化溶解反応に比べて非常に速いことがわかっている<sup>14)</sup>ことから、ここでは、式(12)の化学反応を平衡反応とみなすことにする。

#### 4. 方法

本研究では、高さ10mの盛土に黄鉄鉱が少量含まれて

おり、盛土表面(GL=0m)から酸素で飽和した雨水が飽和—不飽和浸潤することで黄鉄鉱が酸化して酸性の地下水が生成することを想定し、これを鉛直1次元モデルによって100グリッドに離散化近似し、水素イオン、鉄イオン、硫酸イオンなど地下水中の水溶性化学種の濃度の変化、および、固相に含まれる黄鉄鉱などの鉱物の体積含有率の変化を、TOUGHREACTを用いて数値シミュレーションによって求めた。

盛土の飽和透水係数を1.00x10<sup>-3</sup>cm sec<sup>-1</sup>として、不飽和特性をFig. 1のように定めた。相対透過係数および毛管圧は、それぞれ式(12)、式(13)のvan Genuchtenモデルにおいて、 $\lambda=0.457$ ,  $S_{lr}=0.15$ ,  $S_{ls}=1.0$ ,  $P_0=1.96x10^4$ Paとしたものである。この不飽和特性は、一般的な砂質土を想定したものである。

$$k_{rl} = \begin{cases} \sqrt{S^*} \left\{ 1 - \left( 1 - [S^*]^{1/\lambda} \right)^\lambda \right\}^2 & S_l < S_{ls} \\ 1 & S_l \geq S_{ls} \end{cases} \quad (12)$$

$$P_{cap} = -P_0 \left( [S^*]^{1/\lambda} - 1 \right)^{-\lambda} \quad (13)$$

ただし、 $S^* = (S_l - S_{lr}) / (S_{ls} - S_{lr})$ とし、 $P_{cap}$ ：毛管圧力(ML<sup>-1</sup>T<sup>-2</sup>)である。

この検討に関わる基本化学種および二次化学種をTable 1のように設定した。この表で示されるように、TOUGHREACTでは、水酸化物イオンや鉄(III)イオンなども二次化学種として取り扱うことになる。また、ナトリウムイオン、カルシウムイオンなどの陽イオンと塩化物イオンは通常の降水に含まれているが、今回は考慮しなかった。

浸透に関する初期・境界条件について、表層(GL0.0m)からの降雨浸透強度を1.0mm/dayで終始一定、下端

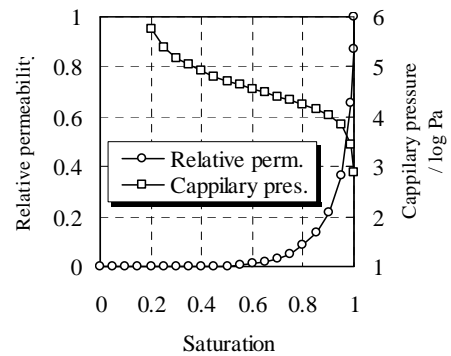


Fig. 1 想定した盛土地盤の不飽和特性 Assumed Unsaturated Flow Properties of Excavated Rock Stuck

Table 1 数値解析で考慮した水溶性化学種 Aqueous Species Considered in Simulation

基本化学種	H <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> (aq), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Fe <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
二次化学種	OH <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub> (aq), CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , FeOH <sup>+</sup> , FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Fe(OH) <sup>2+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> (aq), Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeOH <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> S(aq)

(GL-10.0m)の圧力を1.5atmで終始一定とした。また、地下水位をGL-5.0mに想定し、浸透の定常解析によって得られた飽和度分布を初期飽和度分布とした。初期圧力分布について、不飽和帯は初期飽和度から求められる毛管圧、飽和帯は地下水面を0atmとする静水圧分布とした。

基本化学種に関する初期・境界条件はTable 2のように定めた。不飽和帯の初期条件として、分圧0.2atmの酸素が溶解しており、その他の溶存種は含まれないものとした。飽和帯の初期条件として、不飽和帯の1/100の溶存酸素濃度を想定した。また、境界条件として、降雨は、それぞれ分圧0.20atmの酸素および $3.16 \times 10^{-4}$ atmの二酸化炭素が溶解しておりpHがやや酸性側で、最上部のグリッドに上記で定めた降雨強度1.0mm/dayで終始供給される。

以上に述べた解析条件をFig. 2に示す。

解析ケースをTable 3のように設定した。黄鉄鉱の酸化反応(7)と(8)は反応速度が大きく異なるので、化学反応(9)が全体の律速段階となる。ここでは2つの極端なケースとして、化学反応(8)を考慮しない、すなわち溶存酸素による酸化のみを考慮する場合と、化学反応(9)が化学的平衡状態とみなせ、化学反応(8)を考慮する場合を想定した。各々について、反応比表面積を3通りに設定した。したがって、解析ケース1から3では速度式(4)を用い、解析ケース4から6では速度式(4)と(5)の和を用いた。いずれのケースでも、盛土における黄鉄鉱の初期体積含有率を1.0%とした。

また、ケース7では、方解石の初期体積含有率を1.0%とし、方解石による酸性化の抑制を調べた。Huminicki and Rimstidt (2008)<sup>15)</sup>によれば、方解石の溶解によって生じたカルシウムイオンと、黄鉄鉱の溶解によって生成した硫酸イオンにより、石膏(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)の沈殿が生じることが考えられるので、ケース8ではこれを考慮する。石膏の沈殿の生成速度について、既往研究等により十分な知見が得られていないことから、ここでは、石膏の沈殿溶解が瞬時平衡反応であること、すなわち、カルシウムイオンと硫酸イオンの濃度が石膏の溶解度積によって終始制限されることを前提条件とした。

### 5. 結果

定常解析で求めた初期飽和度分布をFig. 3に示す。

方法の項で述べた解析諸条件により5年後までのシミュレーションを行った。その結果として、ケース1および4におけるpH、全水溶性鉄濃度、全水溶性イオン濃度、溶存酸素濃度を、それぞれFig. 4およびFig. 5に、ケース2,3,5,6におけるpHの分布をFig. 6に示す。また、ケース7,8におけるpHと水溶性イオウの濃度分布をFig. 7およびFig. 8に示す。

解析ケース1の結果について、pHは不飽和帯では1年後に最小値2.7程度まで低下しており、飽和帯でも徐々に低下し、5年後では4.0程度以下であった。水溶性イオウの支配的な種はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とHSO<sub>4</sub><sup>-</sup>で、最大濃度2.6mmol L<sup>-1</sup>程度、

Table 2 基本化学種濃度の初期および境界条件  
Initial and Boundary Conditions of Primary Species Concentration

基本化学種	濃度 (mol L <sup>-1</sup> )		
	初期条件		境界条件 降水
	飽和帯	不飽和帯	
H <sup>+</sup>	$1.000 \times 10^{-7}$ (pH=7.00)	$1.000 \times 10^{-7}$ (pH=7.00)	$2.199 \times 10^{-6}$ (pH=5.66)
O <sub>2</sub> (aq)	$2.596 \times 10^{-6}$	$2.596 \times 10^{-4}$	$2.596 \times 10^{-4}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—*	—	—
Fe <sup>2+</sup>	—	—	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	$2.196 \times 10^{-6}$

\* —は0と見なせるほど小さい濃度を表す。TOUGREACTの内部では、水溶性化学種濃度を対数で取扱うため、0ではない初期値を設定する必要がある。

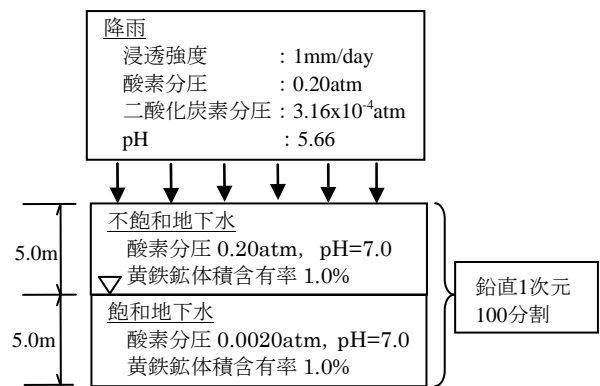


Fig. 2 解析条件の概要  
Outline of Simulation Conditions

Table 3 解析ケース  
Simulation Cases

解析ケース	反応寄与比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	考慮する酸化反応	その他
1	$1.0 \times 10^{-5}$	溶存酸素のみ	—
2	$1.0 \times 10^{-4}$		
3	$1.0 \times 10^{-6}$		
4	$1.0 \times 10^{-5}$	鉄(III)イオンも考慮	—
5	$1.0 \times 10^{-4}$		
6	$1.0 \times 10^{-6}$		
7	$1.0 \times 10^{-5}$		
8	$1.0 \times 10^{-5}$		方解石の体積含有率1.0%、かつ、二次鉱物として石膏を考慮

水溶性鉄の最大濃度は1.3mmol L<sup>-1</sup>程度であった。また、水溶性イオウ濃度と水溶性鉄濃度の比は各深度で概ね2:1で、反応式(1)の化学量論的關係と一致していた。溶存酸素濃度は、不飽和帯では初期値から増加し、飽和帯ではほぼ0mg L<sup>-1</sup>であった。

解析ケース1の黄鉄鉱の酸化反応による溶存酸素の消

費は地表面からの酸素供給より遅く、余剰の酸素が不飽和帯の下部に溜まり、本研究では気相の動きを考慮していないため、過飽和の溶存酸素濃度が形成されたと考えられる。飽和帯では初期の溶存酸素濃度がほぼ0mg L<sup>-1</sup>のため、飽和帯最上部に移行した溶存酸素はただちに黄鉄鉱の酸化に消費される。その結果生成した硫酸イオンや鉄(II)イオンなどが下部に移行している。飽和帯の下部では酸化溶解は進まず、硫酸イオンや鉄(II)イオンは生成しないので、下部ほど濃度が低い。

解析ケース4の結果について、pHは不飽和帯では1年後に最小値1.4程度まで低下しており、飽和帯でも徐々に低下し、5年後では最大4.0程度であった。水溶性イオウの支配的な種はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とHSO<sub>4</sub><sup>-</sup>で、最大濃度130mmol L<sup>-1</sup>程度、水溶性鉄の最大濃度は40mmol L<sup>-1</sup>程度であった。溶存酸素濃度はほぼ全域で0mg L<sup>-1</sup>であった。

解析ケース4では、酸化反応が速く進行するため、溶存酸素の消費が供給よりも速く、不飽和帯の溶存酸素濃度も1年以内で0mg L<sup>-1</sup>になった。また、酸化反応は地表付近でのみ進行し、生成したイオンが下部に移行するため、水溶性イオウ濃度と水溶性鉄濃度はほぼ一定値で分布する。5年後に地表付近で、水溶性イオウ濃度と水溶性鉄濃度が0mmol L<sup>-1</sup>になるのは、最上部のグリッドにおいて、黄鉄鉱がすべて酸化溶解したためである。水溶性イオウ濃度と水溶性鉄濃度の比が2:1より大きい理由は、反応(1)で生じたFe(II)イオンから平衡反応(3)によってFe(III)イオンが生成し、Fe(III)イオンがさらに黄鉄鉱を酸化して硫酸イオンを生成するという循環反応が生じているためである。

解析ケース1から3の解析結果において、反応比表面積が2オーダー変化すると最小pHは3.3から2.0程度まで変化したのに対して、解析ケース4から6の解析結果では、1.8から1.4程度までの変化であった。これは、酸化反応(2)が介在する場合、反応速度に応じた酸素が供給されず律速段階になったためである。また、飽和—不飽和モデルによる定式化のため気相の移行による酸素供給を考慮しなかったことも、解析ケース4から6において酸素供給が律速段階となったことの要因の1つと考えられる。

解析ケース7では、不飽和帯で最上部以外のpHが6.5程度、飽和帯では最大9.9程度で徐々に低下している。不飽和帯では、最上部では酸化溶解が進むが、下部に移行した酸性水は方解石によって中和されほぼ中性を維持した。飽和帯では、方解石の溶解平衡によってpHが高くなったが徐々に中和されている。解析ケース8の結果は、解析ケース7と同様であるが、pHはより中性に近く、溶解性イオウの濃度は30%程度低くなっている。これは、石膏の生成によって水溶性イオウ濃度が制限されることで、酸化反応の進行が抑制されたためと考えられる。

上記の結果から、実際の盛土における酸性水生成及び浸出を考える場合、酸素の供給の状態を把握することは重要である。酸素供給は、本研究での数値シミュレーションでは、降雨浸透強度と不飽和浸透特性に依存する。

本研究では、気相の移行を考慮しない飽和—不飽和浸透モデルを用いて定式化した、より現実的に酸素供給の状態を調べるためには、気相の移行を考慮した2相流モデルを適用することが考えられる。

酸素供給が律速過程ではない場合、黄鉄鉱酸化速度を評価するためには、反応比表面積の見積りが重要であることがわかった。結晶度の違いなどにより黄鉄鉱の溶解

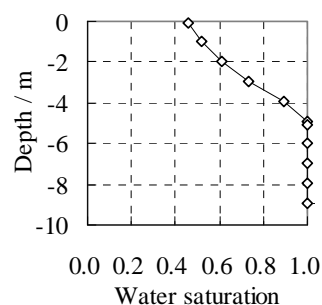


Fig. 3 定常解析で求めた初期飽和度分布  
Initial Saturation Profile Derived by Means of Steady-state Simulation

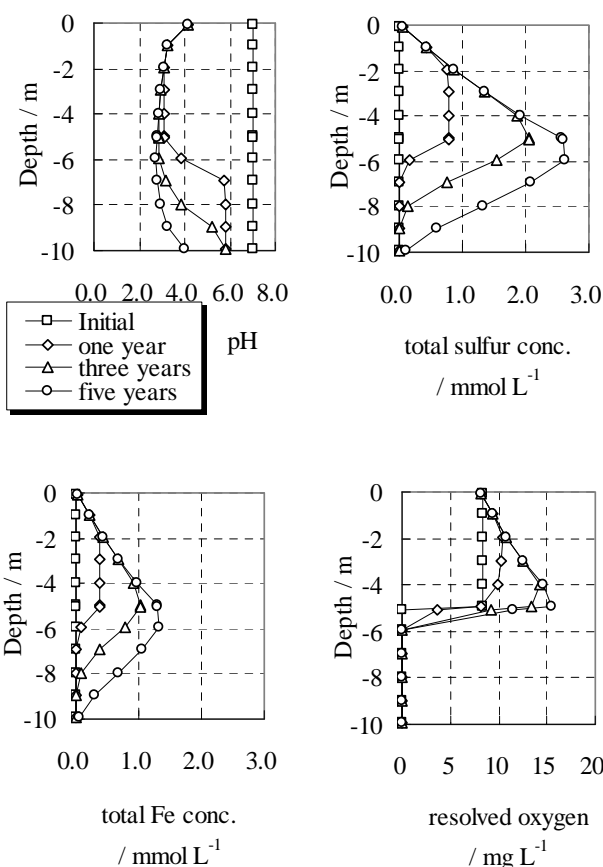


Fig. 4 解析ケース1における水溶性種濃度分布の時間変化  
Time Change of Profiles of Aqueous Species Concentration of Simulation Case 1

速度に幅があることが示されている<sup>8)</sup>が、黄鉄鉱の産状や盛土の粒径、締めめ密度などによって、反応比表面積は大きな不確実性を伴うことが考えられる。

方解石を含有するか否かは酸性化の進行に大きな影響を及ぼすことがわかったが、例えば、その他の炭酸塩鉱

物や、スメクタイトなど陽イオン交換能の大きな粘土鉱物などは、浸出水のpHに影響を及ぼすことが考えられるので、現実の盛土地盤を対象としたシミュレーションを行う場合は、盛土の構成鉱物をよく把握し、入力条件に加味することが重要であると考えられる。

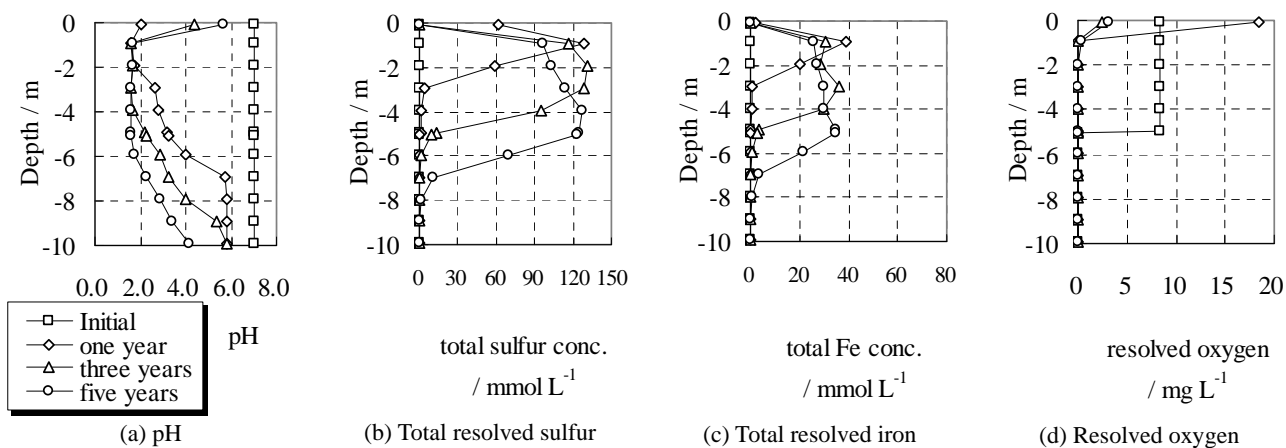


Fig. 5 解析ケース4における水溶性種濃度分布の時間変化  
Time Change of Profiles of Aqueous Species Concentration of Simulation Case 4

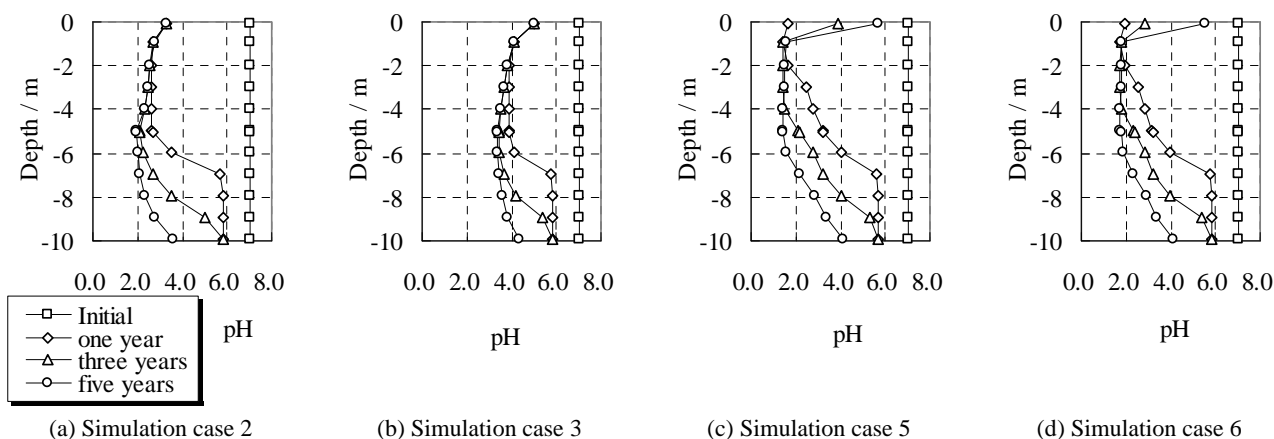


Fig. 6 解析ケース 2,3,5,6 における pH 分布の時間変化  
Time Change of pH Profiles of Simulation Case 2, 3, 5, and 6

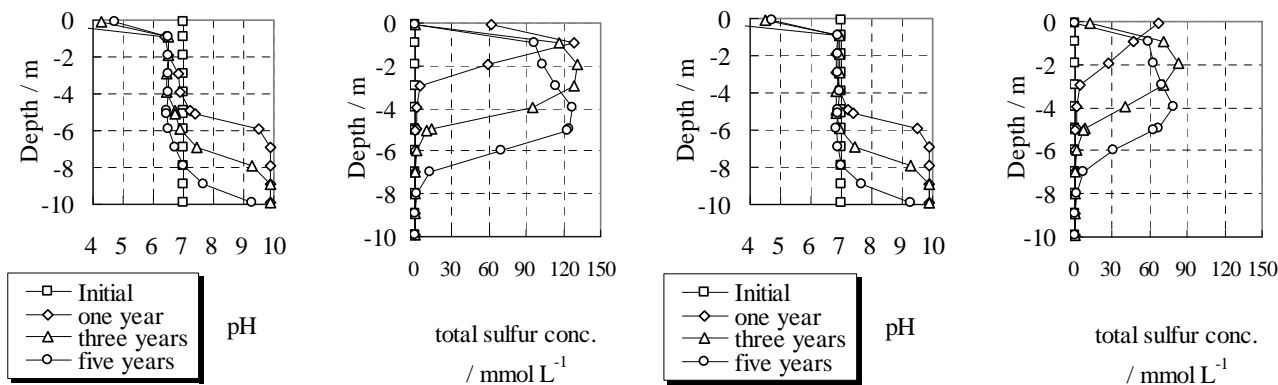


Fig. 7 解析ケース7におけるpHおよび水溶性イオウの濃度分布の時間変化  
Time Change of Profiles of pH and Total Sulfur Concentration of Simulation Case 7

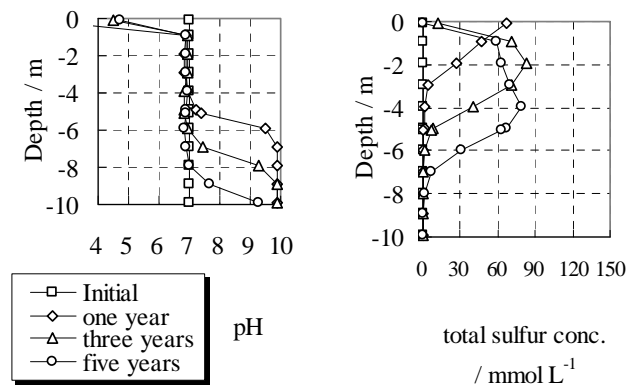


Fig. 8 解析ケース8におけるpHおよび水溶性イオウの濃度分布の時間変化  
Time Change of Profiles of pH and Total Sulfur Concentration of Simulation Case 8

また、2次鉱物の影響を示す例として、生成した固相石膏による制限を受けて黄鉄鉱の酸化反応が抑制されることが示唆された。また、本研究において考慮しなかったが、黄鉄鉱の酸化溶解によって盛土の間隙には鉄(II)イオンが放出されるが、これが酸化されて鉄(III)イオンを生じた場合、物理化学的条件によってはその酸化物が析出する可能性がある。このような2次鉱物は、その生成速度を把握することが一般に難しく、利用できる既存データも少ないが、例えば、本研究で石膏について行ったように、瞬時平衡を前提とした感度解析などによって影響を把握することが重要であると考えられる。

## 6. まとめ

地盤の化学的環境とその変遷をする目的で、浸透—地球化学連成シミュレータが重要視され始めている。よく用いられる浸透—地球化学シミュレータの1つであるTOUGHREACTで用いられている構成則や化学反応の定式化について概説した。また、黄鉄鉱を含む掘削ざりによる盛土から酸性水が浸出するという現象について、酸性水の生成機構の確認と、関連物性値の影響感度を評価するために、TOUGHREACTによる数値シミュレーションを試みた。

既往研究により、酸性水は、好気的環境に暴露された黄鉄鉱が酸素によって酸化溶解することにより生じるが、生成した鉄(II)イオンが酸化されて鉄(III)イオンを生じる場合は、鉄(III)イオンが酸化剤としてさらに黄鉄鉱を酸化溶解するという循環反応が生じて酸性化が進行することがわかっている。本研究では、それぞれの化学的酸化機構による反応速度について定量的研究を行ったWilliamsonら(1994)<sup>9)</sup>の成果から酸化速度式を適用し、盛土条件や不飽和特性などの物性値を想定してシミュレーションを実施した。その結果、酸素による酸化反応の反応速度は低く、浸出液のpHは最小2.7程度であったが、鉄(III)イオンによる酸化反応速度は高く、浸出液のpHは最小1.4程度まで低下するという結果を得た。

不確か性が高く、かつ、酸化反応への影響が大きいことが予測される物性値である反応比表面積について、パラメータスタディを実施したところ、酸素による酸化反応では反応比表面積は酸性化の度合いに大きく影響するが、鉄(III)イオンによる酸化を考慮する場合は、反応比表面積は酸性化の度合いにあまり影響しないという結果を得た。これは、鉄(III)イオンによる酸化反応は酸素を消費しない速い反応であるが、鉄(II)イオンから鉄(III)イオンの生成に酸素を必要とするため、反応全体では酸素供給によって律速されるためである。

さらに、黄鉄鉱の酸化を緩衝する鉱物として方解石が盛土に含まれている場合について、シミュレーションを実施したところ、酸性化の進行が抑制されることがわかった。また、石膏の生成を考慮した場合、考慮しない場合に比べて酸性化の進行が抑制されるという結果を得た。

これは、石膏の生成によって水溶性イオウの濃度が制限されることで、酸化反応の進行が抑制されたためと考えられる。

上記の結果を鑑み、盛土からの酸性水浸出を適切に予測するには、酸素の供給がどの程度なされるかを把握すること、ひいては、降雨浸透強度や不飽和浸透特性などの把握が重要である。また、反応比表面積、盛土を構成する鉱物、および、生成する2次鉱物を適切に設定することも重要であると考えられる。

## 参考文献

- 1) Zhiao Shi and Larry E. Erickson: Mathematical model development and simulation of in situ stabilization in lead-contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, B87, 99-116, (2001)
- 2) P.S. Birak and C.T. Miller: Dense non-aqueous phase liquids at former manufactured gas plants: Challenges to modeling and remediation, *Journal of Contaminant Hydrology*, 105, 81-98, (2009)
- 3) S. Gholamifard et.al: Modeling anaerobic bioreactor landfills in methanogenic phase: Long term and short term behaviors, *Water Research*, 42, 5061-5071, (2008)
- 4) E. Sonnenthal et.al: Approaches to modeling coupled thermal, hydrological, and chemical processes in the drift scale heater test at Yucca Mountain, *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 42, 698-719, (2005)
- 5) S.P. White et. al: Simulation of reactive transport of injected CO<sub>2</sub> on the Colorado Plateau, Utah, USA, *Chemical Geology*, 217, 387-405, (2005)
- 6) 五十嵐敏文: 緩衝鉱物による黄鉄鉱起因酸性水の中和現象, *地質と調査*, 108, 20-24, (2006)
- 7) 五十嵐敏文・大山隆弘・斉藤典之: 黄鉄鉱を含む堆積岩の溶出水酸性化ポテンシャルに関する実験的研究, *応用地質*, 42, 214-221, (2001)
- 8) 笹木圭子: 黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究, *鉱物学雑誌*, 27, 93-103, (1999)
- 9) M.A. Williamson and J.D. Rimstidt: The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5443-5454, (1994)
- 10) T. Xu, et. al: Pyrite oxidation in saturated and unsaturated porous media flow: A comparison of alternative mathematical modeling approaches, LBNL-42049, (2008)
- 11) T. Xu, et. al: TOUGHREACT user's guide: A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media, LBNL-55460, (2004)
- 12) Pruess, K. et.al: Tough2 user's guide, version 2.0, LBNL-43134, (1999)

- 13) A.C. Lasaga, et.al: Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2361-2386, (1994)
- 14) L.N. Plummer, et. al: The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5 °C to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>, *American Journal of Science*, 278, 179-216, (1978)
- 15) D. Huminicki and D. Rimstidt: Neutralization of sulfuric acid solutions by calcite dissolution and the application to anoxic limestone drain design, *Applied Geochemistry*, 23, 148-165, (2008)