

緩衝材の長期安定性評価に関する 調査研究及び技術レビュー

(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2003年3月

財団法人 原子力安全研究協会

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2003

2003 年 3 月

緩衝材の長期安定性評価に関する調査研究及び技術レビュー
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

高須 亜紀*

要 旨

今後の地層処分研究開発は、これまで幅広い地質環境を対象として整備してきた調査技術や評価手法等を実際の地層処分環境へ適用し、その信頼性を確認すること(実際の地質環境への地層処分技術の適用性確認)および現実的なシステムの長期挙動を評価・理解し、これまでの簡略かつ保守的な考え方で評価したシステム性能の裕度を確認すること(地層処分システムの長期挙動の理解)が主要目標となる。

この状況を踏まえ、(財)原子力安全研究協会内に、国内の粘土科学の専門家からなる「緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会(委員名簿参照)を設置し、以下のテーマについて、横断的な検討を行なった。

- ・ 第2次取りまとめ等の既往の性能評価報告書における緩衝材の長期安定性の評価方法の確認と問題点および課題の抽出
- ・ サイクル機構等において現在実施されている緩衝材の長期安定性評価に関する研究に対するレビュー

本報告書は、その調査結果を取りまとめたものである。

本報告書は、(財)原子力安全研究協会が核燃料サイクル開発機構との契約により実施した業務成果に関するものである。

機構担当部課室：環境保全・研究開発センター処分研究部処分バリア性能研究グループ

* (財)原子力安全研究協会

Investigation and Technical Reviews on the Long Term Stability of Buffer
(Document Prepared by Other Institute, Based on the Contract)

Aki Takasu *

ABSTRACT

The main objectives of future research and development of geological disposal are to confirm that previous investigation and assessment method which have been arranged for generic geological environment will apply to real geological disposal environment, and the margin of system performance, which was assessed under simple and conservative viewpoint in the past, with assessment and recognition long term behavior of realistic system.

Under present condition, we organized clay science specialist committee in Nuclear Safety Research Association and considered following themes comprehensively.

- To confirm the assessment methods for long term stability of the buffer in ‘ H12 : Project to establish the scientific and technical basis for HLW disposal in Japan’ and in other performance assessment reports, and to pick up subjects from them.
- Review on the research for long term stability assessment in Japan Nuclear Cycle Development Institute and in other researchers.

This report is summarized the result of investigation.

The work was performed by Nuclear Safety Research Association under contract with Japan Nuclear Fuel Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Barrier performance Group, Waste Isolation Research Division

* Nuclear Safety Research Association

緩衝材の長期安定性評価に関する調査研究専門委員会

委員構成

平成15年3月現在

(順不同・敬称略)

委員長	井上 厚行	千葉大学理学部地球科学科教授
委員	佐藤 努	金沢大学自然計測応用研究センター助教授
〃	小峯 秀雄	茨城大学工学部都市システム工学科助教授
〃	小崎 完	北海道大学工学研究科量子エネルギー工学専攻助教授
〃	桑原 義博	九州大学比較社会文化研究院環境変動部門助手
〃	河野 元治	鹿児島大学農学部土壌科学研究分野助教授
〃	月村 勝宏	独立行政法人産業技術総合研究所深部地質環境研究 センター副研究センター長

目 次

1.	はじめに.....	1
1. 1	背景.....	1
1. 2	調査方法	3
1. 3	報告書の構成	3
2.	緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱いとレビュー.....	4
2. 1	緩衝材の設計要件と設計仕様.....	4
2.1.1	第2次取りまとめに基づく緩衝材の設計要件.....	4
2.1.2	緩衝材の設計仕様.....	5
2. 2	緩衝材の長期安定性評価の方法	6
2. 3	緩衝材の変化過程（変質シナリオ）の現象理解.....	7
2.3.1	変質シナリオの分類.....	7
2.3.2	シナリオの前提.....	8
2.3.3	想定シナリオ.....	8
2. 4	処分システムの性能評価における変質シナリオの取り扱い	16
2.4.1	温度影響.....	16
2.4.2	オーバーパック影響.....	19
2.4.3	コンクリート支保影響.....	19
2. 5	緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱いに対するレビュー結果	21
2.5.1	熱的変質に関する温度制御（100℃）の見直しと見解.....	25
2.5.2	セメントの高 pH による変質評価に関する見解と評価手法の提案...27	
2.5.3	鉄オーバーパックの腐食生成物による変質評価に関する見解.....	31
2.5.4	変質挙動全般に対する見解.....	33
3.	緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画とレビュー.....	37
3. 1	緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画概要	37
3. 2	セメントのベントナイトへの影響評価研究.....	38

3.2.1	コンクリート浸出液条件におけるベントナイト変質二次生成物の検討	38
3.2.2	コンクリートとベントナイトのマスバランスによるベントナイト溶解の可能性検討	40
3.2.3	セメント影響によるベントナイト変質評価のアプローチ	42
3.2.4	サイクル機構における研究計画.....	43
3. 3	ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験的検討	47
3. 4	鉄オーバーパックの緩衝材への影響評価研究.....	50
3. 5	緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画に対するレビュー結果	53
3.5.1	セメントのベントナイトへの影響評価研究に対するレビュー結果.....	56
3.5.2	鉄オーバーパックの緩衝材への影響評価研究に関するレビュー結果.....	60
4.	おわりに.....	63
	参考文献	65
付録：委員会委員による情報提供資料		
付録 1	Effect of pH on smectite dissolution rates under alkaline conditions (佐藤委員)	付-1(69)
付録 2	緩衝材の Fe 型化と Ca 型化に関する基礎的研究例 (小崎委員)	付-6(74)
付録 3	原子間力顕微鏡による粘土鉱物の形態観察および溶解過程 その場観察(桑原委員)	付-27(95)
付録 4	風化環境での鉱物 - 微生物相互作用 (河野委員)	付-35(103)
付録 5	地球表層反応の特徴 (月村委員)	付-50(111)

目 次

図 2.1-1	緩衝材の仕様設定.....	6
図 2.2-1	緩衝材の長期安定性評価の流れ.....	7
図 3.2-1	浸漬液の pH と圧縮ベントナイト（ケイ砂 30%混合、乾燥密度 1.6Mgm ⁻³ ）間隙水との関係（谷口ら，1999） [38].....	39
図 3.2-2	スメクタイト（モンモリロナイト）の溶解反応式.....	41
図 3.2-3	リファレンスケースにおけるコンクリート支保の厚さと モンモリロナイト溶解率の試算.....	42
図 3.2-4	モンモリロナイトの溶解速度を考慮した地球化学・物質移行連成解析 （1000 年後の解析結果）.....	43
図 3.2-5	高アルカリ領域における変質研究のアプローチ.....	44
図 3.2-6	スメクタイト初期溶解速度の取得例[31],[42].....	44
図 3.2-7	化学的変遷モデルと解析体系.....	45
図 3.2-8	規格化反応速度と飽和度指数との関係.....	45
図 3.3-1	Na 型ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験結果.....	47
図 3.3-2	Ca 型化ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に 関する実験結果.....	48
図 3.3-3	高アルカリ性条件下で変質させたベントナイト系緩衝材.....	49
図 3.3-4	高アルカリ性条件下で変質したベントナイト系緩衝材のコロイド ろ過効果に関する実験結果.....	49
図 3.4-1	鉄 ベントナイト相互作用に関する既往の研究からの 分析結果（その 1）.....	51
図 3.4-2	Fe 型スメクタイトの変質メカニズムのイメージ.....	52
図 3.4-3	Fe 型スメクタイトを出発物質とした水熱試験.....	52

表 目 次

表 2.1-1	放射性核種の隔離のための緩衝材の設計要件 [1]	4
表 2.1-2	人工バリアが成立するための要件 [1]	5
表 2.5-1	緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱いに関する レビュー結果の整理表	23
表 3.2-1	高 pH 下でのモンモリロナイト変質の試験結果 (久保ら,1998) [31]	39
表 3.2-2	ベントナイト溶解モデル (二次鉱物の設定例)	46
表 3.4-1	鉄 ベントナイト相互作用に関する既往の知見 (水熱試験)	51
表 3.5-1	緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画に対するレビュー結果の整理 (セメントのベントナイトへの影響評価研究)	55
表 3.5-2	緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画に対するレビュー結果の整理 (鉄オーバーパックスの緩衝材への影響評価研究)	56

1. はじめに

1. 1 背景

核燃料サイクル開発機構（以下、「サイクル機構」）という）では、高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性を示すことを目的とした報告書「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 ―地層処分研究開発第2次取りまとめ―」（以下、「第2次取りまとめ」という）[1]を平成11年11月に国に提出した。第2次取りまとめでは、以下の3つの大きな成果から、わが国においても地層処분을事業化の段階に進めるための技術的基盤が信頼性をもって整ったものと総括している。

- ・ 地層処分概念の成立に必要な条件をみだす地質環境がわが国に広く存在し、特定の地質環境がそのような条件を備えているか否かを評価する方法を開発した。
- ・ 幅広い地質環境条件に対して人工バリアや処分施設を適切に設計・施工する技術を開発した。
- ・ 地層処分の長期にわたる安全性を予測的に評価する方法が開発され、それを用いて安全性を確保しうることを確認した。

これを受けて、わが国の地層処分研究は、事業化の段階へ歩を進めることになった。今後は、これまで幅広い地質環境を対象として整備してきた調査技術や評価手法等を実際の地質環境へ適用し、その信頼性を確認すること（実際の地質環境への地層処分技術の適用性確認）、および現実的なシステムの長期挙動を評価・理解し、これまでの簡略かつ保守的な考え方で評価したシステム性能の裕度を確認すること（地層処分システムの長期挙動の理解）が主要な研究開発目標となる。サイクル機構では、これらの大きな2つの目標に対して、各分野においてそれぞれ研究開発課題を以下のように設定して取り組んできている。

① 深地層の科学的研究

- ・ 深部地質環境の不均質性等の理解と、地質環境の調査・評価技術の実際の地質環境への適用（検証・改良）
- ・ 地質環境の長期安定性やナチュラルアナログ研究による長期評価の信頼性向上
- ・ 地下施設への工学技術の適用性の例示

② 処分技術の信頼性向上

- ・ 人工バリア長期挙動に関する個別・連成現象のより現実的評価基盤整備
- ・ 深地層の研究施設での確認が必要な工学要素技術の適用・検証

③安全評価手法の高度化

- ・ 安全評価に係るデータの蓄積と信頼性向上
- ・ 個別現象の理解に基づくモデルの高度化、信頼性向上
- ・ 実際の地質環境に起因する不確実性に配慮した評価手法の改良

本調査研究では、上記課題の主に②の研究開発課題に着目し、放射性廃棄物の地層処分システムにおいて廃棄体を格納する容器（オーバーパック）と岩盤の間に配置される粘土材料からなる緩衝材の長期安全性評価を対象とすることとした。緩衝材には、地下水の移動抑制、放射性元素の収着による移行の遅延、あるいは岩盤からの応力の緩和による廃棄体の保護等の機能が期待されている。また、放射性廃棄物処分の安全評価は、 10^7 年を超えるような長期の時間を考慮していることから、緩衝材材料の長期的な性能変化の可能性を評価することが求められている。「第2次取りまとめ」では、ベントナイトの長期的な変質挙動について、処分場環境において想定される変化（以下“変質シナリオ”という）を列挙し、既往研究の調査に基づいてそれぞれの発生可能性を議論している。しかしながら、わが国の粘土科学の専門家のレビューを必ずしも十分に受けて来たものではない。また、同報告書においても、高アルカリ環境下での長期安定性等については、データの拡充が必要である等の問題提起をしている。

これらの状況を考慮して、本調査研究では以下の検討を行った。

- ① 「第2次取りまとめ」等の既往の性能評価報告書における緩衝材の長期安定性の評価方法の確認と問題点および課題の抽出
- ② サイクル機構等において現在実施されている緩衝材の長期安定性評価に関する研究に対するレビュー
- ③ 上記の検討を踏まえ、残された課題の解決に関する具体的な研究

なお、レビューにあたっては、以下のような視点にポイントをおいた。

- ・ 設定しているシナリオは妥当なのか
- ・ 考慮すべき現象や環境は考慮されているか
- ・ 時間的変遷を念頭においた場合に、他の材料（セメント、オーバーパック等）との相互作用をどのように考えるのか
- ・ 性能評価上の重要性をどのように考えるのか

1. 2 調査方法

(財)原子力安全研究協会内に、国内の粘土科学の専門家からなる「緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会（委員名簿参照）」を設置し、委員会の場において、サイクル機構から提示される緩衝材の長期安定性評価に関する情報について横断的な検討を行った。また、これらの検討にあたっては、各委員より、必要となる関連情報の提供をいただきながら進めた。

1. 3 報告書の構成

1章には、背景情報、調査方法および報告書の構成等の本調査のフレームワークを述べている。2章には、第2次取りまとめを中心とした既往の性能評価報告書における緩衝材の長期安定性に関する評価内容とそのレビュー結果について、3章には、サイクル機構における現在の研究課題の設定と今後の取り組み計画およびそれらに対するレビュー結果についてまとめている。最後に4章ではまとめと、抽出した課題に対する解決のための研究手法に関する検討を行った結果を示す。また、付録として、レビューを行うにあたり委員会委員から提供いただいた関連情報に関する資料を添付する。

2. 緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱いとレビュー

2. 1 緩衝材の設計要件と設計仕様

2. 1. 1 第2次取りまとめに基づく緩衝材の設計要件

地層処分における人工バリアの基本的な役割は、放射性核種を地下環境に漏出しないことである。このために、オーバーパックでガラス固化体を包み込み、地下環境から隔離することとしている[1]。オーバーパックと岩盤の間に設置される緩衝材に求められる基本的な要件は、長期的な安全確保の観点から、ガラス固化体からの放射性核種が漏出した際の核種の移動を極力抑えることである。この基本要件を満足するためには、緩衝材が表 2.1-1 に示すような機能が必要であり、第2次取りまとめにおいては、これらの機能を満たすために緩衝材の設計上考慮すべき項目を設定している。

表 2.1-1 放射性核種の隔離のための緩衝材の設計要件[1]

基本的な要件		機能・役割	設計上考慮すべき項目（設計要件）	内 容
放射性核種の隔離のための要件	放射性核種の移行抑制	地下水の移動の抑制	①低透水性を有すること	低透水性を有することにより緩衝材中の地下水の動きを遅くして、結果的に緩衝材中の物質の移動が遅くなるようにするとともに、ガラス固化体の溶解速度や核種の溶出を抑制すること
		溶解した核種の収着	②高い収着性を有すること	ガラス固化体から放射性核種が溶出した場合、それを収着することによって放射性核種の移行を抑制すること
		コロイドの移行防止	③コロイドフィルトレーション機能を有すること	放射性核種がコロイドとして移行することを妨げること
		地下水の化学的環境の変動の緩和	④化学的緩衝性を有すること*1	地下水の pH や還元性などを化学的に緩衝することにより地下水の化学的条件を好ましいものとする

注) *1：この特性を有していれば人工バリアの機能向上に寄与することが期待される特性。

また、廃棄体を処分孔もしくは処分坑道に埋設する場合、製作・施工が可能であることも基本的な要件として求められる。さらに、埋設後、所要の期間、人工バリアの機能に有意な影響を与えないため、人工バリアの性能にかかわる熱移動、水分移動、核種移行および応力緩和などに関する性質に有意な影響を及ぼさないことなどについても十分考慮する必要がある。人工バリアが成立するための緩衝材の設計要件をまとめると表 2.1-2 になると考えられている。

表 2.1-2 人工バリアが成立するための要件[1]

基本的な要件	機能・役割	設計上考慮すべき項目（設計要件）	内 容	
人工バリアが成立するための要件	製作・施工が可能であること	施工，その他で生じたすき間などを充填できること	⑤自己シール性を有すること 地下水の浸入にともなう膨潤によって，定置時の周辺岩盤とのすき間や緩衝材内に生じたすき間を充填できること	
		施工可能な特性を有すること	⑥施工可能な締固め特性を有すること	既存の技術によって所要の密度が得られるような締固め特性を有すること
			⑦施工可能な強度を有すること	ブロック方式による施工を想定した場合，据え付け時のハンドリングに必要な力学的特性を有すること
	所要の期間，人工バリアに有意な影響を及ぼさないこと	応力緩衝性を有すること	⑧変形能を有すること	廃棄体埋設後，オーバーパックの機能が維持される期間，緩衝材が変形能を有することによりオーバーパックの腐食膨張と岩盤のクリープ変形を力学的に緩和できること
			⑨力学的に安定に支持できる強度を有すること	廃棄体埋設後，オーバーパックの機能が維持される期間，オーバーパックを力学的に安定に支持でき，地震に対しても健全性を維持できる力学的特性を有すること
		ガラス固化体および緩衝材の変質の抑制	⑩良好な熱伝導性を有すること	良好な熱伝導性を有することにより，ガラス固化体の発熱を外部に伝え，ガラス固化体の安定な形態を損なうような熱による変質を生じさせないこと 人工バリアの性能にかかわる熱移動，水分移動，核種移行，応力緩和などに関する性質に有意な影響を及ぼすような緩衝材の熱的な変質が生じないこと

2. 1. 2 緩衝材の設計仕様

2.1.1 項で示した機能と設計要件を満足するよう、熱特性、水理特性および力学特性といった基本特性を考慮して、緩衝材の仕様が設定される。第2次取りまとめ及びそれ以降のJNCの試験においては、基本特性のうち以下の観点からの検討を経て、緩衝材の材料の仕様をベントナイト 70wt%とケイ砂 30wt%混合、乾燥密度 1.6Mgm⁻³と設定している（図 2.1-2 参照）。

- ・ 物質移動に関連する特性におけるコロイドフィルトレーション効果
- ・ 締固め特性における現場締固め方式の適用範囲
- ・ 締固め特性における機械成形加工方式の適用範囲
- ・ 炭素鋼の不動態化条件

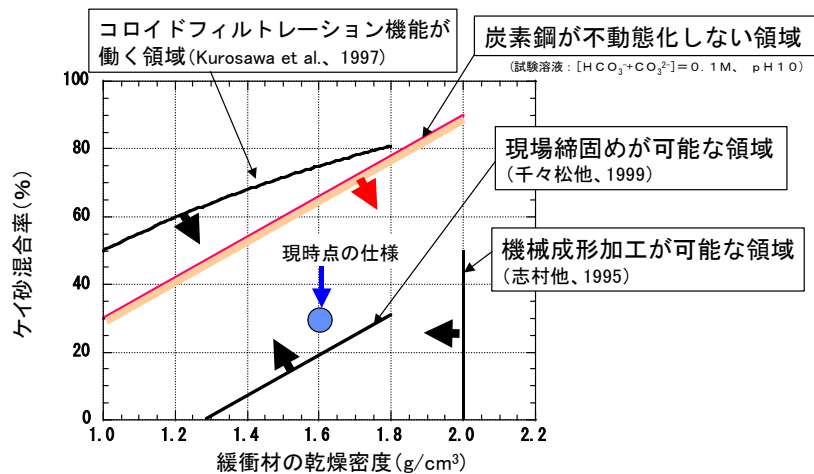


図 2.1-1 緩衝材の仕様設定

2. 2 緩衝材の長期安定性評価の方法

わが国において、近年とりまとめが行なわれた地層処分研究開発に関する報告書[1]～[3]において、緩衝材の長期安定性評価は重要な課題の一つとして取上げられ、議論されている。いずれの評価においても、はじめに処分場環境において想定される緩衝材（ベントナイト）の変化過程（変質シナリオ）を列挙し、それぞれの発生可能性と緩衝材性能に対する影響の可能性を議論している。その評価の流れは、図 2.2-1 に示す通りである。

まず、①処分環境で発生する可能性があると考えられる変質過程（変質シナリオ）を抽出する。ここでは、可能性に対する確率的な定量評価はせずに潜在的に可能性があると考えられる変質シナリオはすべて列挙する。次に②各変質シナリオに関する現状での現象理解の整理とともに、当該シナリオの発生可能性の検討を行う。この際、当該シナリオに対する現象理解が不十分で発生可能性が判断できないシナリオについては、③当該シナリオの発生可能性に関する情報を得るために試験/研究を実施する必要がある。あるいは、発生可能性の判断をはじめから回避して、発生を仮定し、変質後の材料に対して緩衝材性能を確認する試験を実施するということもあり得る。ただし、この後者の試験研究の実施にあたっては、変質後の緩衝材材料の様相が推定可能であり、なおかつ変質後の材料は、既存の処分コンセプトを覆すことが無い程度の要求性能を有していると推定される場合のみ有効である。②において明らかに発生可能性が低いと判断されるシナリオは、評価の対象から排除され、一方、発生可能性が高いと判断されるシナリオについては、④発生による緩衝材性能の変化を評価する必要がある。ここで、発生したとしても期待される緩衝材

性能が十分に発揮されると判断される場合には、発生可能性を認めた上で、評価上は考慮する必要はない（OK）と判断される。変質による緩衝材性能への影響が無視できないか、その影響が判断できない場合は、⑤処分システム的设计等により、緩衝材が設置される環境を変更することで、当該シナリオの発生を回避する。回避できない場合には、⑥変質が進展して行く程度を推定するための試験/研究、および⑦変質の進展にともない変化する緩衝材性能を明らかにする為の試験研究を実施する必要が生じる。

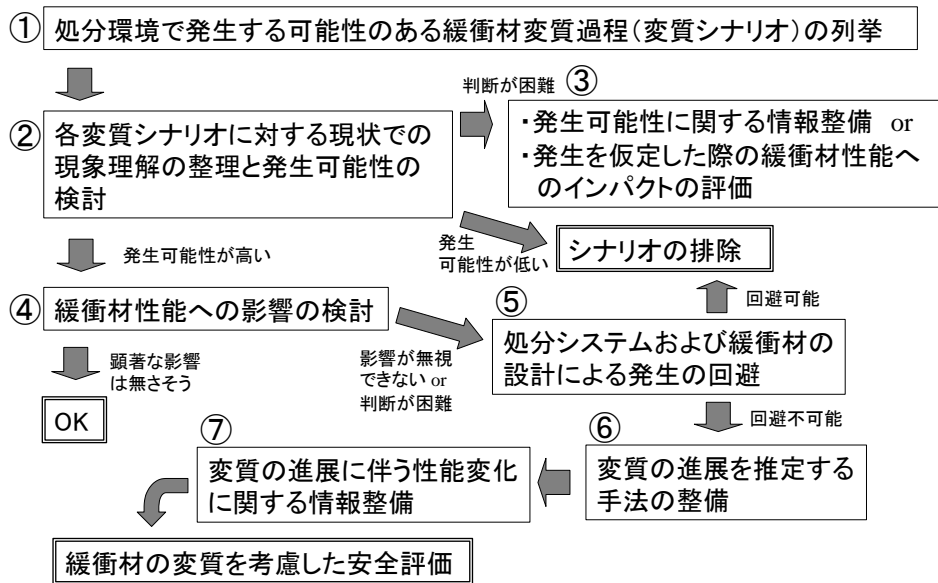


図 2.2-1 緩衝材の長期安定性評価の流れ

2. 3 緩衝材の変化過程（変質シナリオ）の現象理解

本節では、緩衝材の変質シナリオを整理し、各シナリオについて、現象の説明、発生要因及び変質が発生した際に緩衝材性能に及ぼす影響について整理する。

2. 3. 1 変質シナリオの分類

緩衝材性能の多くが、主成分鉱物であるスメクタイトの特性に起因していることに着目し、2.3.3項で変質のシナリオを(1) スメクタイトのイオン型の変化、(2) スメクタイトの結晶化学的变化を伴う変化、(3) 二次鉱物の沈殿等による圧縮状態での二次的な変化、に分類して議論する。(2)項では、鉱物学的な変化のみを議論することとし、随伴して発生する現象は(3)項で議論することとする。すなわち、イライト化であれば、スメクタイトがイライト結晶となることによる直接的な変化を(2)項で議論することとし、変質過程で観察され

るシリカセメンテーション等の影響は(3)項で議論する。

2. 3. 2 シナリオの前提

処分環境で想定される現象あるいは懸念されると報告されている現象のみをとりあげる
こととし、地表付近で観察される風化過程等は議論から排除する。処分環境の想定は次の
通りである。ガラス固化体を炭素鋼製のオーバーパックに入れ、地下数百メートル以深の
岩体に埋設する。その際、オーバーパックと岩体の間には、厚さ数 10cm～1m 程度の緩衝
材（ベントナイト）を設置する。坑道支保としてコンクリート材料の利用はあり得るとし
て考慮することとする。温度は、シナリオの想定段階では特に規定せず、百数十度程度
までを考えることとする。

2. 3. 3 想定シナリオ

(1) スメクタイトのイオン型の変化

①Ca型化

1) 現象の解説および発生要因

ベントナイト中のNa型スメクタイトがCaイオンとイオン交換を行うことによりCa
型スメクタイトに変化すること。Caイオンの供給源として、浸入する地下水中のCa
イオン及び、ベントナイト中に存在する方解石の溶解によりもたらされるCaイオンが
ある。また、コンクリート材料を利用する場合には、コンクリート材料からのCaイオ
ンが、Ca型化をより促進することが想定される。

2) 発生による緩衝材性能への影響

Ca型については、Na型ベントナイトをCa型に調製した試料を用いて、透水係数、膨
潤応力、一軸圧縮強度、弾性係数、水の実効拡散係数、及び一部の評価対象元素のみ
かけの拡散係数に関するデータ取得が実施されている。これらの試験結果によれば、
乾燥密度 1.6Mgm^{-3} を越えるような密度の圧縮成型体では、Ca型に調製したベントナイ
トの緩衝材性能がNa型と比較して劣るというデータは得られていない[4]～[7]。しかし
ながら、Ca型化ベントナイトは、体積が拘束されていない条件では体積膨張性能が劣
ることが明らかとなっており[8]、この性能の違いが処分場での緩衝材施工条件や、
緩衝材の時間変化を考慮して問題となるか否かについて検討することが必要である。

②Fe型化

1) 現象の解説および発生要因

オーバーパック材料として炭素鋼を使用した場合に、ベントナイト／オーバーパック相互作用の結果として生じる可能性がある。すなわち、オーバーパック／緩衝材境界に鉄イオンが供給され、ベントナイト中を拡散し、鉄イオンがベントナイト中の交換性陽イオンと交換することにより、Fe型ベントナイトとなることが考えられる。イオンとしては、間隙水のpH、Eh条件により、 Fe^{2+} あるいは $Fe(OH)^+$ が考えられる。

2) 発生による緩衝材性能への影響

ベントナイトをFe型に調製した試料を用いて透水係数、膨張応力等の緩衝材特性を測定したデータは存在しない。ただし、イオン型の変化のみであれば、スメクタイトの持つ基本的な性能は大きく変わることは無いものと考えられ、Naが二価の陽イオンに変化するという点では、Ca型化と同程度の変化（すなわち、高密度の圧縮成型状態ではNa型と比較して劣るということはない）であると推定される。

(2) スメクタイトの結晶化学的变化を伴う変化

ここでの緩衝材性能への影響に関する議論では、原則として、スメクタイトの変質が進み、完全に变化した状況で想定し得る性能変化を議論する。従って、変化がスメクタイトの一部であり、多くのスメクタイトが残存している状態では、その変化は小さいものと考えられる。また、スメクタイト含有率の低下が、ケイ砂混合と同様に取扱えるのであれば、いずれの変質シナリオに対しても、ケイ砂混合試料に対して測定された各種の緩衝材特性に関するデータが変質の影響把握に利用可能であると考えられる。

①イライト化

1) 現象の解説および発生要因

イライト化は、天然の埋没続成作用や、熱水変質作用の結果として広く認められる現象である。イライトはスメクタイトと同様の2:1型フィロケイ酸塩であるが、スメクタイトに比べ、四面体の負電荷が高く、層間にカリウムが固定されていることで、イオン交換性能および層間膨張性能に劣るものである。変質は、イライト／スメクタイ

トの混合層を経て進み、イライト化率0～50%は不規則型混合層、それ以降は規則型混合層へと変化する。

2) 発生による緩衝材性能への影響

・核種の収着

イライトは層間陽イオンが固定されており、スメクタイトに比べ陽イオン交換容量が低いいため、イオン交換性の核種の収着機能は低下する。結晶端（edgeサイト）への表面錯体的な吸着の低下は大きくないと推定される。

・核種の拡散

イライト化した試料に対する信頼できる拡散データは存在しないが、同程度の圧縮状態のベルギーのモル地下研究所で取得されるboomclay（スメクタイトとほぼ同量のイライト、およびより多量のパーミキュライトを含む）が、Cs、Tc、Npに対しクニゲルV1よりも低いみかけの拡散係数（吸着の効果を含む）を示すことなどから、著しい性能劣化（実効拡散係数の増大）は認められないものと予想される。

ただし、拡散係数は、圧縮状態の試料の空隙構造に依存するために、鉱物学的変化からのみでは議論は困難である。

・コロイドろ過特性

イライトの圧縮成型体に対する試験結果は存在しない。変質生成物が混合物として取り扱いが可能であれば、ベントナイト/ケイ砂混合物に対して、ケイ砂混合率を変化させたコロイドろ過試験の結果から、スメクタイト含有率がある程度低下してもコロイドろ過特性は失わないと考えられる。

ただし、コロイドろ過特性は、圧縮状態の試料の空隙構造に依存するために、鉱物学的変化からのみでは議論は困難である。

・透水性

乾燥密度 1.2Mgm^{-3} の条件で新潟県村上産のセリサイトとクニゲルV1の透水係数を比較すると、クニゲルV1が 10^{-12}m/s 程度であるのに対し、セリサイトが 10^{-10}m/s 程度であり、約2桁高い値を示している。透水係数が3桁上昇すると緩衝材領域の拡散支配が担保できなくなるため、この変化の程度が重要となる。

・膨張性、自己シール性

イライトは層間膨張の性質がないことから、膨張性、自己シール性の低下が考え

られる。

・力学特性

可塑性の低下が予想され、クリープ変形はしにくくなる（オーバーパック沈下は起こりにくくなる）可能性がある。

・ガス移行特性

ガスの透気圧力が膨潤圧と同等であるとするならば、ガスの透過性は良くなる方向である。しかし、透気が路を形成するものであるとすると、自己シール性の低下から、修復性の低下が懸念される。ただし、いずれも圧縮状態の試料の空隙構造等に依存するために、鉱物学的変化からのみでは議論は困難である

・化学的緩衝性

未変質の状態では、ベントナイト-地下水反応は、スメクタイトのイオン交換、スメクタイトedge siteの酸解離、随伴鉱物の溶解平衡により支配されているものと考えられている。したがって、スメクタイトの変質によりイオン交換特性等が変化することから、緩衝性能の変化が予想される。

②バイデライト化（スメクタイトの電荷量、分布の変化）

1) 現象の解説および発生要因

イライト化に至らない、スメクタイトの微細な変化である。一部の骨格中心金属元素の置換が進み、層電荷量、分布が変化（より四面体の電荷が増加）する。

2) 発生による緩衝材性能への影響

スメクタイトグループ内での変化であり、結晶化学的な変化による著しい性能低下は考えにくい。核種収着特性に変化が起こる可能性はある。同変化に伴って懸念されているシリカセメンテーションについては、2.3.3 (3) ①項で議論する。

③クロライト化(Mg-Type)

1) 現象の解説および発生要因

天然に広く産出するクロライトの形成にはある程度Mgの存在が必要であることから、現在の処分システムにおいては、発生することは考えにくい。Mgの代わりにFe(II)が入るようなクロライトの形成の可能性を完全に否定することはできないものの、2:1

層のおよび層間の両方にFe(II)からなる八面体層が形成される為には、先駆的に以下で議論するFe含有フィロケイ酸塩鉱物（pseudochlorite、 saponite 等）の生成が起こるものと考えられる。これらについては、2.3.3 (2) ④および⑤項で議論する。

2) 発生による緩衝材性能への影響

クロライトは非膨張性のフィロケイ酸塩鉱物であることを考えると、イライト化と同様の性能低下が予想されるが、クロライト試料を用いた各種緩衝材特性の測定等は行われていない。

④鉄サポナイト化・ノントロナイト化

1) 現象の解説および発生要因

鉄腐食生成物との相互作用で、八面体中の中心金属イオンの置換が起こる、あるいは、スメクタイトの溶解と二次鉱物の生成という形で、新しい鉄含有粘土鉱物が生成する。

2) 発生による緩衝材性能への影響

これらの鉱物はいずれもがスメクタイトであり、出発物質のモンモリロナイトがこれらの鉱物に置換されたとしても、緩衝材に求められる性能を著しく低下させるものとは考えられない。ただし、変質に伴うセメンテーション等による性能の変化については別途議論する。

⑤擬クロライト化（水酸化物層間の形成）

1) 現象の解説および発生要因

腐食生成物としての鉄水酸化物、あるいは他の鉱物学的な変質に伴い溶液中に放出されるアルミノ水酸化物等が層間に入り、スメクタイトの骨格は変化しないまま、層間をピラーしてクロライト様の鉱物（14Å非膨張層）が生成することが考えられる。

2) 発生による緩衝材性能への影響

この反応により、スメクタイトは非膨張層のフィロケイ酸塩鉱物に変化する為、イライト化と同様の性能低下が予想されるが、詳細は不明である。

⑥ゼオライト化・C-S-Hゲル化

1) 現象の解説および発生要因

高pH環境でスメクタイトが溶解し、二次鉱物としてゼオライトが生成することが室内試験、およびナチュラルアナログ研究で認められており、コンクリート材料を用いた際に、処分環境においても想定される。Naが豊富な100°C以上の高温条件の室内実験でアナルサイムの生成が認められている[9],[10]。また、Caが豊富なpH12.5以上の溶液系では、100°C以下の温度条件においてもC-S-HあるいはC-A-Hが生成することが実験により認められている[11]。

2) 発生による緩衝材性能への影響

・核種の収着

ゼオライトはイオン交換能を持つアルミノケイ酸塩鉱物であるが、その種類によっては、対象とするイオンの収着は期待できない（例えばアナルサイムはCsを吸着しない。ただし、変質の過程においてCsを取込めば、ポルサイトとして生成する）。したがって、性能は変化するものの、性能評価上の観点から良い方向か否かは不明である。C-S-Hゲルの核種の収着特性については、セメント系材料自身の核種の収着特性把握を目的として研究が進められている。しかしながら、C-S-Hゲルは化学組成にバリエーションがあり、収着特性もその化学組成に依存することが知られていることから、変質生成物の収着特性評価を行うためには、変質生成物のより詳細な同定およびC-S-Hゲルの収着特性の化学組成依存性等に関する知見の充足が必要である。

・核種の拡散、コロイドろ過特性、透水性、膨張性、自己シール性

ゼオライトは結晶構造内に大きな空洞を持つことから、結晶の真密度が $2.0\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度であり、一般にスメクタイト等よりも密度が低い。このため実際の反応機構を考慮せず物質の逸散や間隙水がなければ、結晶外部の空隙が減少する方向であり、拡散、透水といった形態の物質移行が抑制されることも考えられる。一方、膨張性、自己シール性については、ゼオライトは結晶膨張を起こさないことから、低下することが考えられる。したがって、自己シール性の低下から、移行経路の形成等による物質移行の可能性は否定できない。

ただしこれらは、圧縮状態の試料の空隙構造に依存にするために、鉱物学的変化

からのみでは議論は困難である。

- 力学特性

可塑性の低下が予想され、クリープ変形しにくくなる（オーバーパック沈下は起りにくくなる）可能性がある。

- ガス移行特性

ガスの透気圧力が膨潤圧と同等であるとするならば、ガスの透過性は良くなる方向である。しかし、透気が路を形成するものであるとすると、自己シール性の低下から、修復性の低下が懸念される。ただし、いずれも圧縮状態の試料の空隙構造等に依存するために、鉱物学的変化からのみでは議論は困難である

- 化学的緩衝性

未変質の状態では、ベントナイトー地下水反応はスメクタイトのイオン交換、スメクタイトedge siteの酸解離、随伴鉱物の溶解平衡により支配されているものと考えられる。したがって、スメクタイトの変質によりイオン交換特性等が変化することから緩衝性能の変化が予想される。

(3) 鉱物学的な変化等にもなう圧縮状態での二次的な変化

①シリカセメンテーション

1) 現象の解説および発生要因

スメクタイトのシートのエッジ部分に、 SiO_2 等の二次鉱物の沈殿が生成し、シート同士を膠着させ、スメクタイト層間の膨張を妨げる。沈殿形成のメカニズムとしては、温度やpHの変化に伴う溶解度の変化、随伴鉱物の溶解と二次鉱物の生成、スメクタイトのイライト化、バイデライト化において、化学量論的に過剰となるシリカの沈殿が主たる要因と考えられている。

2) 発生による緩衝材性能への影響

実験的にセメンテーションによる性能劣化が認められた例としては、ストリップパでのFo-Ca clay（カオリナイト/スメクタイト混合層が主成分）を用いたバッファーマス試験がある[12]。この試験では、 100°C を越える温度を経験した試料が膨潤性の劣化、透水性の増加、可塑性の低下を示した例が報告されている。スメクタイトは試験後試料中にも明らかに存在していたが、カオリナイトおよび石英の喪失、硬石膏の生成お

よびシリカの沈着が認められていた。また、圧縮成型した MX-80 (乾燥密度 1.65Mgm^{-3}) を 130°C の鉄と接触させ、なおかつコバルト 60 の γ 線 (試料表面での吸収線量率約 4000Gy/h) に 1 年間曝された試料においては、スメクタイトの変化は顕著ではなかったものの、長石の喪失、硬石膏の生成等が認められている。加熱照射後試料は、透水係数は同じオーダーであったが、クリープ試験の結果、 100°C をこえる温度に曝された試料では、若干の硬化が認められている。さらに、荷重を低減した時の体積膨張を測定しているが、 130°C で最も高い線量を受けている試料には、ほとんど変化がないものの、 $95\sim 115^{\circ}\text{C}$ に加熱され比較的低い線量を受けていた試料では、体積膨張率がわずかに下がることが報告されている[13]。したがって、試料中のスメクタイト含有量に大きな変化が無い場合でも、 100°C を超えるような温度を経験することで、共存鉱物の溶解沈澱等によりセメンテーションが発生し、透水性、膨潤性、クリープ特性等に影響を与える可能性が示唆されている。

②腐食生成物によるセメンテーション

1) 現象の解説および発生要因

腐食生成物 (例えば、水酸化鉄) が緩衝材 / オーバーパック界面付近で沈殿し、上記のシリカセメンテーションと同様に、スメクタイトのシート同士を膠着させ、スメクタイト層間の膨張を妨げる。

2) 発生による緩衝材性能への影響

実験室において鉄腐食生成物を拡散した圧縮ベントナイトは硬化し、膨張性を失うとの報告[14]があるが、海水条件で炭素鋼試験片と 4 年間接触した圧縮ベントナイトに対し、微細な人工亀裂を作り、加水による亀裂修復機能を試験したところ、自己シール性が確認された[15]。しかしながら、緩衝材性能への影響を把握するためには、より長期の試験が望まれる。一般にスメクタイトの変質を伴わないセメンテーションは緩衝材空隙を塞ぐ方向であり、核種移行への悪影響は考えにくい。腐食生成物への核種収着の可能性を考えると核種収着性は増加することも期待される。また、可塑性の低下は、クリープ特性等の力学特性に影響を与える可能性がある。また、自己シール性の低下も懸念されるが、現状ではその影響は不明である。

2. 4 処分システムの性能評価における変質シナリオの取り扱い

本節では、上記の各変質シナリオを、温度影響、オーバーパック影響、コンクリート支保影響に分類して議論する。

2. 4. 1 温度影響

(1) イライト化と温度の関係

天然における埋没続成作用等により、100℃を越えた条件でイライト化（スメクタイト/イライト混合層の生成）が認められることは、一般的な認識となっており、地質温度計としても利用されている[16],[17]。ただし、地質温度計の議論は地質学的年代での話であり、速度（時間）の概念が欠如している。

天然の事例で、温度、時間履歴、化学環境等を明らかにしたナチュラルアナログ研究として、Kinnekuleベントナイト鉱床[18]や、村上鉱山の例[19]がある。前者では、ベントナイトが100～150℃で数百年間存在していたとし、後者では、海水環境で350℃から100℃まで350万年間にわたって冷却した条件においてイライト/スメクタイト混合層中のイライト層成分は20%程度であったとしている。

また、処分環境で曝される緩衝材温度の変化を考慮して、スメクタイトのイライト化の反応速度式が室内試験や、天然のイライト化から導出されている。これらの速度式を用いて、イライト化率の経時変化を計算した[20]。その結果、これらの反応速度式にしたがう限り、緩衝材温度が数十年間100℃を越え、最高温度が130℃程度になる場合でも、著しいイライト化は進行しないことが示された。

(2) シリカセメンテーションと温度の関係

一方、100℃を越える温度を経験した試料は、たとえスメクタイトの鉱物学的な変化が顕著でなかったとしても、緩衝材の性能劣化が起こることがあるとされている。そのひとつがシリカセメンテーションである。

シリカセメンテーションのメカニズムのひとつとして、スメクタイトのイライト化に伴い、スメクタイトあるいは随伴鉱物の溶解が起こり、アモルファスシリカの沈殿が起こることが考えられている。しかし、スメクタイトのイライト化を伴わない場合でも、随伴鉱物の溶解と二次鉱物の沈殿により、セメンテーションは起こると考えられている。また、緩衝材内での温度勾配が大きい場合には、高温側で硫酸塩や炭酸塩の沈殿が生成

し、それが、セメンテーション物質となる可能性があるとしている[21]。

天然のベントナイト鉱床の例では、Busachi鉱床では、200°Cを越えるような温度を経験したと思われる試料が、30%程度のイライト層を含む混合層鉱物に変化するとともに、著しいセメンテーションを起こしているとされており、膨潤圧や透水係数に大きな変化はないものの、クリープ特性に変化が認められている[22]。また、100~150°C程度の温度を経験したとされるKinnekule鉱床のベントナイトにおいては、スメクタイト重層体の端にシリカが沈着していることが電子顕微鏡観察により確認されている。

実験によるものとしては、ストリッププロジェクトにおいてベントナイトの水熱試験を実施しており、90°Cで270日間処理された試料が鉱物学的な変化は認められないものの、試料の剪断強度が増すという報告がある[23]。この試験においては、溶液中におけるSi等の濃度変化の温度依存性についてもデータ取得を行っており、100°Cを越える温度では、温度上昇に伴ってSiの溶解が急激に促進されることが示されている。また、仏国のFo-Ca Clay（主成分鉱物はスメクタイト/カオリナイト混合層）を用いたストリップ鉱山での原位置試験では、ヒータ近傍で130~150°Cの温度を40カ月程度経験した試料が、膨潤圧力の低下、3桁程度の透水係数の増加、クリープ特性の変化を示している[24]。ただし、Fo-Ca Clayはカオリナイト成分が多く、その溶解挙動は、他の一般的なベントナイトとは異なることが予想される。したがって、この結果を一般化することには、問題があると考えられる。

(3) その他の温度による変化

100°Cを越える条件下に緩衝材を曝すことによる緩衝材性能の低下に関しては、上記の知見の他に下記のものがある。

①蒸気劣化

Couture(1985)はカラムにベントナイト/ケイ砂（あるいは玄武岩）混合物を充填し、150~60°Cの水蒸気を透過させた。その試料に対し、透水試験を実施したところ、透水係数が増加し（特に200°C以上で）、さらに水への分散性、スメクタイトの層間膨張性が変化したとしている[25]。

この水蒸気によるベントナイト性能の劣化はCoutureがはじめに報告したことからCouture現象とも呼ばれている。処分環境でのベントナイト最高温度を100°Cとする理由の一つに、この知見からベントナイトを蒸気に曝すべきではないとの考えもある。この

後、Oscarson et al.(1988)が異なるベントナイトを用いて110°C以上で同様の現象を確認している[26]。いずれの場合も、X線回折による明確な鉱物組成の変化は認められておらず、鉱物粒子間のセメンテーション等が原因として考えられるものの、詳細な評価が必要である。

②膨張率

小峯(1997)は、ベントナイト粉末を電気炉にて所定時間加熱した温度履歴を受けたベントナイトの膨潤変形試験を実施した。試験は初期乾燥密度 $1.10\sim 2.20\text{Mgm}^{-3}$ の供試体に対し、鉛直圧 9.8kPa を作用させて行った。その結果、 110°C で1年間以上加熱された試料では膨潤率が低下し、より高温ではより短期から膨潤率低下の傾向が認められることを報告している[27]。これらの温度履歴を有するベントナイトのメチレンブルー吸着量測定と、試料接触液のNaイオン濃度分析から、温度履歴を有することによるベントナイト中のモンモリロナイト含有率の低下やベントナイトからのイオンの浸出が膨潤変形能力に影響を及ぼしているものと考察している[28]。しかしながら、この試験は小さい鉛直圧で大きな膨張率を示す各条件で行われていることから、実際の処分システムに対応した条件において、どのような挙動を示すのかを確認する必要がある。

(4) 緩衝材性能に対する温度設定の考え方

上記のように、緩衝材温度が 100°C を越えることにより、緩衝材性能になんらかの変化が現れる可能性があることは明らかであり、保守的に、この変化の可能性を避けるとすれば、処分環境での緩衝材最高温度を 100°C 以下に抑えるべきであるとの結論に達する。わが国の性能評価報告書では、この結論に従い、緩衝材最高温度が 100°C 以下となるように廃棄体間隔等の設計を行っている。しかしながら、経済性の観点からは、廃棄体離間距離を低減した処分場設計が望ましく、 100°C を超える環境に曝される緩衝材にどのような変化が起こるのかを、より詳細に検討するとともに、緩衝材の機能担保の観点から緩衝材全量域が全時間に渡って 100°C 以下である必要があるか否かを検討する必要がある。ちなみに、スイスNagraの性能評価報告書[29]においては、内側最大 150°C とし、緩衝材の1/3は 100°C を越える設計を採用している。

2. 4. 2 オーバーパック影響

(1) 鉄の供給とイオン交換

想定シナリオに示したように、炭素鋼の腐食により供給されるFeにより、スメクタイト層間の交換性陽イオンとFe(II)が交換する。このことは、ベントナイト鉱山における鋼製支保周辺のベントナイト[30]、および試験室において還元の海水条件で炭素鋼試験片と接触していた圧縮ベントナイト[15]の分析からも明らかとなっている。処分環境におけるFe型化の程度を推定する為には、オーバーパックと緩衝材境界での鉄濃度が重要であるが、これは、腐食速度に依存するFe供給速度と、Fe(OH)₂やシデライトといった腐食生成物の生成の速度、さらに緩衝材中への移行とのバランスで決定されることから、現状で推定することは困難であり、実験的な情報の拡充が必要である。

(2) 鉄の影響によるスメクタイトの変質

イオン交換によるFe型化以外の変質については、上述のベントナイト鉱山支保周辺のベントナイトや炭素鋼接触ベントナイトでは同定できなかったが、より長期における挙動の推定の為には、Fe型化したベントナイトを出発物質とした水熱試験等、反応の加速による現象推定や、天然に参考となる対象があれば調査を行なう等、変質シナリオの発生可能性の同定を行う必要がある。

(3) 緩衝材性能に対するオーバーパックからの鉄影響の考え方

Fe型化については、起こり得るとしながらも、Fe型化試料の緩衝材性能に関するデータが存在しないことから、同じ二価イオンであるCaと同様であると推定し、その影響は大きくないと判断されている。また、鉄含有フィロシリケートへの変質シナリオに関しては、ベントナイト鉱山支保周辺等で認められなかったことから、速やかには起こらない変質過程としているが、判断をするための情報の拡充が望まれている。

2. 4. 3 コンクリート支保影響

(1) アルカリ(Na、K、Ca)の供給とイオン交換

普通ポルトランドセメントの浸出溶液は、初期は高濃度(1M程度)のNaOH、KOH溶液(pH14程度)であり、次にCa(OH)₂の溶解度に規定されるpH12.5の溶液となる。初期の期間においては、Na、Kが卓越するが、Ca(OH)₂が溶液組成を支配する期間が比較的長

く継続すると考えられるため、この期間において緩衝材のCa型化が発生する。Ca型化の評価の考え方については、想定シナリオに示したとおりである。

また、初期にセメントから浸出するKの影響についても、イライト化の観点から評価することが望ましい。緩衝材材料中のスメクタイトの結晶化学的特性によっては、Kの浸入によるK固定が発生する可能性がある。

(2) アルカリによるスメクタイトの溶解と二次鉱物の生成

普通ポルトランドセメントの浸出溶液を模擬した溶液を用いた、スメクタイトのバッチ変質試験では、pH11.5以上でC-S-Hゲルの生成が認められるが、pH10.5では2年間の変質試験で顕著な変質は認められなかった[30]。NaOH溶液でpHを調整したアルカリ溶液に対するスメクタイトの溶解試験においても、pH11を超える条件で、溶液中に顕著なSi、Alの増加が認められている。また、圧縮ベントナイトを用いた変質試験では、pH14で100°Cを超える条件でアナルサイムの生成が認められている。これらの試験結果から、スメクタイトはpH11を超えるアルカリ溶液では安定ではなく、比較的容易に溶解すること、二次鉱物としては、C-S-Hおよびアナルサイムが生成することがわかる。これらの二次鉱物の生成は、ヨルダンマカーリンに存在する天然セメント周辺で認められる鉱物とも調和的である。

(3) 緩衝材性能評価におけるセメント材料の選定と高pHによる緩衝材変質の考え方

第2次取りまとめにおいては、上述のとおり、普通ポルトランドセメントを用いた環境下で緩衝材は安定に存在しないと考えられることから、浸出液をpH11程度に押さえることができる低アルカリ性セメントを利用することとし、緩衝材の著しい変質は避けられるものとして評価を行った。

しかしながら、低アルカリ性セメントの施工実績が十分でないことや、普通ポルトランドセメントを利用したとしてもセメントの劣化と併せた定量的な経時変化を推定することで、著しい緩衝材の劣化は発生しないことが予測できるのではないかとの推測のもと、普通ポルトランドセメントの利用を前提とした緩衝材の安定性評価も進められてきている。物質移行と化学反応を連成させた地球化学コードによる予察的な解析も進められているが、この際は、pH等の溶液条件に依存した精緻なスメクタイトの溶解速度式や、二次鉱物の沈殿速度に関する情報が必要である。さらに、溶解と二次鉱物の沈殿に

よる、空隙構造の変化が物質移行に及ぼす影響等を考慮する必要があることから、精緻な予測解析には多くの困難がともなう。さらに、変質材料の緩衝材性能（膨潤や物質移行）の評価が必要となることから、性能評価に持込むためには、さらなるモデルの開発を進めるとともに、評価上の簡略化についても検討する必要がある。

2. 5 緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱いに対するレビュー結果

2.1～2.4節で示した、第2次取りまとめ等の既存の性能評価報告書[1]～[3]における緩衝材の長期安定性評価の取扱いに関して、委員会委員によるレビューを行った。

本レビューでは、今後想定される経済性の観点から、廃棄体の定置間隔を小さくする検討、すなわち緩衝材の温度制御の見直しに関する検討について、また第2次取りまとめ以降も引き続き知見の充足が求められているセメントの高pHによる変質、鉄オーバーパックの腐食生成物による変質の検討について、テーマ毎に分類することとした。テーマ毎に分類したレビュー結果を、さらに現在のサイクル機構における研究開発の取組み状況を勘案して、「A. 合意（専門家に認知）されている内容」、「B. 不足している内容と指摘（今後実施すべき）内容・項目」、「C. 設計等の取扱いで検討できるもの」および「D. 情報共有する内容」を軸にして整理を行った。整理した結果を表2.5-1に示す。

なお、表 2.5-1 には主要部分を示しているため、コメントの詳細内容については、2.5.1～2.5.4 項の記載を参照されたい。

表 2.5-1 緩衝材の長期安定性評価における現状の取扱いに関するレビュー結果の整理表

	熱的変質に関する温度制限(100°C)の見直しと見解	セメントの高 pH による変質評価に関する見解と評価手法の提案	鉄オーバーパックの腐食生成物による変質評価に関する見解	変質挙動全般に対する見解
A 留意されている内容	<ul style="list-style-type: none"> ・ 続成作用におけるスメクタイトのイライト化は約 50°C から始まり、約 100°C で規則型混合層構造を形成し、200°C 前後で完了することがこれまでの一般的な認識である。 ・ 現時点では、スメクタイトのイライト化に関する速度論的データはかなり曖昧である。「曖昧な」データに基づいた温度履歴と「推定値に幅のある」天然の研究例に基づいて、温度制限 (100°C) を変更することは科学的根拠が希薄で危険性をはらむものである。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 高 pH 溶液によるスメクタイト (ベントナイト) のゼオライト化は一般的に起こると予想される。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 基本的には Ca 型スメクタイトと大差ないものとみなして差し支えないであろう。 ・ 基本的には還元環境が達成されているものと予想される。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 鉱物学的にみると、月布産のスメクタイトは必ずしも「標準的な」スメクタイトではない。層電荷や化学組成の異なるいくつかのスメクタイト試料を用いた同様の研究も行うべき。 ・ 層状粘土鉱物 (イライト、パイデライト、クロライト、サポナイト、ノントロナイト) への変化は、pH10 以下の領域では、Si や Al の濃度が低いために反応が遅く、実際に起こらない可能性が高い。
B 不足している内容と指摘 (今後実施すべき内容・項目)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 制限温度が 100°C を超えるのであれば、その温度条件での物理特性試験、化学特性試験が必要である。 ・ 実験室でのイライト化実験とナチュラルアナログによる傍証 (ただし難しい) 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 精度のよいスメクタイトの溶解速度データの取得が必要。 <ul style="list-style-type: none"> - 層電荷や化学組成の異なるいくつかのスメクタイト試料を用いた同様の研究を行う。 - 他の金属イオン (Na、K 等) の影響確認。 - 微生物代謝生成物の影響評価。 ・ 計算で得られた鉱物変化が実際に (成形体において) 観察できるかどうかを確認する。溶解速度の異なる条件等での「地球化学・物質移行連成解析」の実施、結果の比較検討。 ・ 粘土鉱物の安定限界 pH (pH=11?) 設定根拠の明確化 (溶解速度基準値?) ・ スメクタイト (ベントナイト) のゼオライト化 (C-S-H 化も含む) の確認試験 (共存鉱物、溶液組成 (Ca 濃度) の影響を含む)。 ・ 高アルカリ環境のナチュラルアナログ研究の推進。 ・ バッチ法とフロー式実験結果の相違の確認とデータの整理。 ・ セメント溶脱水環境下での緩衝材の膨潤特性調査 	<ul style="list-style-type: none"> ・ Fe-サポナイト、バーチェリン、クロライトの生成についての検討。 ・ 鉄型モンモリロナイトの特性と Ca 型の特性試験。処分環境における Fe の濃度と解析に用いた Fe(II) の実効拡散係数の妥当性確認。 ・ 比較的溫度が高い条件での、鉄型化反応ならびにその特性評価。 ・ 析出反応物の輸送制限に基づく遅延効果。 ・ 鉄イオンが存在する環境下での緩衝材の膨潤特性調査。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 「緩衝材特性」の具体的な列挙及び、それぞれの性能の影響の再整理。 ・ ニアフィールドの温度変化を含む時系列 (乾燥期、再冠水期、・・・) での K イオンの拡散挙動検討。 ・ Ca イオンの拡散フロントの特性等の検討。 ・ ブロック状のベントナイトを用いた試験の実施。 <ul style="list-style-type: none"> －スメクタイト劣化データ取得。 －輸送に関するデータ取得。 ・ イオン型の変化に伴って物性変化が起こらないことの確認。 <ul style="list-style-type: none"> －Ca イオンの実効拡散係数取得。 －Ca 型の透水係数の再実験。 －Ca 型と Na 型の拡散係数の温度依存性。 ・ スメクタイトの溶解に及ぼす微生物代謝生成物の影響評価。 ・ Fe 型化、Ca 型化、pH 変化、変質などの相乗効果の検討。 ・ 処分環境、問題設定をしながらの課題の抽出作業。 ・ 供試体レベルの研究の実施。 ・ 温度履歴を受けた緩衝材の膨張特性への定量影響評価とメカニズム解明。
C 設計等の取扱いで検討		<ul style="list-style-type: none"> ・ 低アルカリセメントを使用すると、地下水の pH が下がるので、スメクタイトの結晶化学的反応が遅くなる可能性もある。 		<ul style="list-style-type: none"> ・ 設計の観点に立ち、実際の圧縮ベントナイトの系での変質の影響を性能評価シナリオの重要な部分から対応することが重要。これらの検討から、例えば乾燥密度が効くのか、モンモリロナイト含有率が効くのか等を把握していく。 ・ ある寸法の供試体を作って、透水試験や膨潤圧・膨潤変形試験、自己シール模型実験などを行う方法で変質を念頭に置いた環境条件で実験を行うことは非常に重要である。
D 情報共有する内容	<ul style="list-style-type: none"> ・ 吸着力が低下してしまったベントナイトから陽イオン (特に Na イオン) が周辺の水に溶出する。天然の例から、もともとスメクタイト (モンモリロナイト的組成) が存在し、それが海水系の溶液と反応する場合が最も低温でイライト化が起こる (始まる) といった傾向が窺える。 ・ スメクタイトがパイデライト的組成であったり、あるいは火山ガラスとの反応の結果、溶液が Na に富むアルカリ性になると、混合層鉱物の生成温度は上昇する傾向にある。 ・ 混合層鉱物の出現する温度 (100°C) は、1) 出発物質の性質、2) 反応に関与する溶液の性質、3) 温度勾配、および 4) 反応機構によって変化する可能性がある。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 初期にコンクリートから溶出する KOH の挙動が不明。シリカ溶解度の高いアルカリ領域で高い温度勾配があると温度の低い場所に析出する可能性は若干ある。 ・ 高 pH 条件でのスメクタイトの溶解: 他のケイ酸塩鉱物や火山ガラスなどを出発試料とした室内実験からも同様の結果が得られている。微生物がケイ酸塩鉱物やセメントの溶解及び劣化を促進する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ フランスでは、オーバーパックとスメクタイトの反応によってクロライトやバーチェリンが生成するとして、それに関連する研究が多数実施されている。 ・ 腐食生成物によるセメンテーションは溶解度が低いので大部分がオーバーパックの表面近傍に結晶として沈殿する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 「緩衝材性能」について具体的に列挙するとともに、それぞれの性能に対する影響の程度を細かく論じるようにした方が良い。 ・ 得られたデータを解釈する時に曖昧性の原因を避けるために、実験にはクニピア F をさらに純化した「純粋な」スメクタイトを使用すべきである。 ・ pH の関数としてだけでなく、反応溶液の過飽和度の程度 (自由エネルギー) の関数としても整理しておくことが望まれる。

2. 5. 1 熱的変質に関する温度制御 (100°C) の見直しと見解

・コメント1

この温度制限 (100°C) はそもそもスメクタイトのイライト化に関する天然の産状 (ナチュラルアナログ) の研究に由来するものであろう。Aoyagi and Kazama (1980)[17]などで代表されるように、続成作用におけるスメクタイトのイライト化は約 50°C から始まり、約 100°C で規則型混合層構造を形成し、200°C 前後で完了することがこれまでの一般的な認識である。一方で、これよりも高い温度条件でイライト化が進行している例も天然から多数報告されている。比較的高い温度の例は熱水作用に伴うイライト化やベントナイトの続成・熱水作用であることが多い。

天然の温度データを評価する際には以下の点を念頭に入れて置かねばならない。つまり、天然におけるスメクタイトのイライト化反応には、①前駆物質あるいは出発物質としてもともとスメクタイトが存在し、それがイライト化を被る場合、②ベントナイトの生成や多くの熱水作用のように、もともと火山ガラスあるいは造岩鉱物であったものが、水-岩石反応の結果としてスメクタイト、イライトあるいは混合層鉱物が生成する場合の2つがある。地層処分では一般に、前者を引用するが多いが、後者のケースもナチュラルアナログとしては重要である。後者の例として、最近の報告例 (Inoue et al., 2002, 投稿中) では、スメクタイト、イライトあるいは混合層鉱物といった鉱物はその場の温度・化学的環境に支配されて火山ガラスから直接生成したものと解釈された。このケースでは、混合層鉱物 (スメクタイト成分約 50% の規則型構造) が初めて出現する温度は約 150°C、それより低温ではスメクタイトが生成している。この比較的高い転移温度は溶液の化学組成に支配された結果であり、生成するスメクタイトの組成と密接に関係している。混合層鉱物へ変化する直前のスメクタイトの組成は通常続成作用等で報告されているモンモリロナイト的なものではなく、むしろバイデライト的な組成で特徴づけられる。このような天然の研究例から言えることは、前に引用した混合層鉱物の出現する温度 (100°C) が、①出発物質の性質、②反応に関与する溶液の性質、③温度勾配、及び④反応機構によって変化する可能性があるということである。断言はできないが、天然の例から、もともとスメクタイト (モンモリロナイト的組成) が存在し、それが海水系の溶液と反応する場合が最も低温でイライト化が起こる (始まる) といった傾向が窺える。元のスメクタイトがバイデライト的組成であったり、あるいは火山ガラスとの反応の結果、溶液が Na に富むアルカリ性になったりすると、混合層鉱物の生成温度は

上昇する傾向にある。

スメクタイトーイライト反応の実験的研究により、これまでに活性化エネルギーや頻度因子といったデータが多数報告されている。しかし、これらの研究の多くは反応機構をまったく考慮せず、単に実験データを簡単な実験式に当てはめたものである。反応機構を考慮して、天然のデータのフィッティングから速度パラメータを求めた研究 (e. g., Velde and Vasseur, 1992) [32]は例外である。さらに、実験データを天然に応用した研究 (Huang et al., 1993) [33]では、スメクタイトーイライト反応が温度の上昇につれて連続的に進行することを仮定している。最近の研究ではこの仮定は疑問視されている。スメクタイトのイライト化反応は、ある温度に達した時パンクチュアルに規則型混合層鉱物がスメクタイトに混じって出現し、その後両者の割合が変化するという考えもある。現時点では、スメクタイトのイライト化に関する速度論的データはかなり曖昧なものであると認識すべきであり、したがって、そのような「曖昧な」データに基づいた温度履歴と「推定値に幅のある」天然の研究例に基づいて、温度制限 (100°C) を変更することは科学的根拠が希薄で危険性をはらむものであると言わざるをえないのではないか。

小峯ら (1997) が示した例にみられるように、100°C以上に加熱したベントナイトでは緩衝材として要求される膨潤特性等に変化が起こるようである。ただし、低鉛直圧下での膨潤変形特性についてのみである。その機構の詳細は不明であるが、変化するという事実が確認されている以上、安易に制限温度を 100°C以上に設定することは避けなければならない。上限温度を例えば 130°Cに設定した時、緩衝材が 100°C以上の温度に曝される期間は 100 年あるいはもう少し長くなるかもしれない。この温度変化はイライト化に対する影響としては軽微であるかもしれないが、ベントナイトの特性変化に対する効果としては未知の領域であり、より詳細な実験的確認が必要である。

・コメント 2

スメクタイトのイオン型の変化が進行しても透水性は低いままと指摘されているが、透水性が低いままであるならば、この変化の影響度は低いことになる。ただし、イオン型の変化は反応が速く 100°C前後で十分に反応が進行するため、反応に伴って物性変化が起こらないことを十分に確認しておく必要がある。

2. 5. 2 セメントの高pHによる変質評価に関する見解と評価手法の提案

・コメント1

精度のよいスメクタイトの溶解速度データが明らかに不足している。バッチ実験は企画されているようだが、バッチのデータは信頼性に乏しいと言われているため、バッチ実験の他にフロー式の実験を並行して行う必要がある。さらに取得したデータは、pHの関数としてだけでなく、反応溶液の過飽和度の程度（自由エネルギー）の関数としても整理しておくことが望まれる。これによって、取得データを使用したシミュレーションの精度が向上する。

他の多くの実験と同様、溶解実験においてもスメクタイトの試料としてクニゲル VI あるいはクニピア F を使用する研究が多い。しかしながら、この試料にはスメクタイト以外の鉱物が相当量含まれているため、得られたデータを解釈する時に曖昧性の原因となっている。これを避けるために、実験にはクニピア F をさらに純化した「純粋な」スメクタイトを使用すべきである。また鉱物学的にみると、月布産のスメクタイトは必ずしも「標準的な」スメクタイトではないため、例えば、層電荷や化学組成の異なるいくつかのスメクタイト試料を用いた同様の研究を行うことが望まれる。このことによって、単に実験データの信頼性向上の観点からだけでなく、品質管理の観点からも重要な知見が得られると考えられる。さらに変質挙動に関する同様の研究は、スメクタイトだけでなく、ベントナイト中の不純物あるいは化学的緩衝能力の高い鉱物についても、純粋な試料を用いて別個に行い、加えて混合物について実施することによって、より詳細（原理的）なデータが得られる。

ニアフィールドにおける高 pH 溶液による緩衝材の変質過程がすでにシミュレートされ、興味深い結果が報告されている。シミュレーションと入力データの信頼性を評価するためには、計算で得られた鉱物変化が実際に（成形体において）観察できるどうかを確認する必要がある。

初期にコンクリートから溶出する KOH の挙動が不明である。K イオンの拡散挙動はどうであるのか、ニアフィールドの温度変化を含む時系列（乾燥期、再冠水期、・・・）で検討しておく必要があるのではないかと考えられる。同様に、Ca イオンの拡散フロントの特性等も検討しておくことは重要な情報であると考えられる。

・コメント2

ゼオライト化やC-S-Hゲル化は、反応が進行して緩衝材を劣化させる可能性が高いので重要である。地下水がセメントと反応するとCaを多く含みpHが高く（例えば12以上に）なる。そうなった場合、スメクタイトが不安定でゼオライトやC-S-Hゲルが熱力学的に安定になる。また、pHが高くなるとSiやAlの濃度が高くなるので反応も速くなる。したがって、ゼオライト化やC-S-Hゲル化は化学反応の面からは起こりやすいといえる。しかし、そうだととしても実際に起こるとは限らず、一般に地下は圧密されており透水係数が低いため、アルカリ溶液が緩衝材内部に浸透せずに反応が進行しないことも考えられる。また、低アルカリセメントを使用すると、地下水のpHが下がるので反応速度が遅くなる可能性もある。この反応が進行したとしても、反応に伴う性能の劣化も思ったほど進行しない可能性もあるし、性能が変化したとしても実際には問題がない範囲である可能性もある。これらのような、様々な点を検討する必要がある。

・コメント3

シリカセメンテーションは起りにくいため、この反応の重要性はやや低いと考えられる。シリカセメンテーションが起りにくいのは、人工バリア内にシリカの供給源があまりないためである。セメントはCaが過剰でシリカ分が不足しており、オーバーパックは主成分が鉄でありシリカ分は存在しない。ベントナイトには石英砂があるが、石英はシリカ鉱物の中で最も溶解度が低い結晶相であるために、この石英が溶けて別の場所に析出する可能性は低い。ただし、高pH条件下でのクニゲルV1の溶解実験では、不純物として含まれるシリカ鉱物（石英あるいは玉髄）もスメクタイトと同時に溶解することが知られていること、シリカ溶解度の高いアルカリ領域で高い温度勾配があると、温度の低い場所に析出する可能性があることに留意する必要がある。

・コメント4

イライト化した試料中の拡散に対して、boomclay（イライトを含む）のデータとの比較から、「著しい性能劣化は認められないものと予想される」と述べているが、それで十分であろうか。イライト量以外のパラメータの相違の影響を考慮する必要があるのではないか。

・コメント 5

高 pH 条件でのスメクタイトの溶解速度の基礎データは必ずしも多いとは言えない。これまでも報告されているように、高 pH 条件では、スメクタイトの溶解はかなり速いと予想される。このことについては、他のケイ酸塩鉱物や火山ガラスなどを出発試料とした室内実験からも同様の結果が得られている。ここで、第2次取りまとめでは、(久保ほか, 1998) [31]を引用し、「pH11 で温度が 100°C以下の条件では、スメクタイトの溶解速度も遅く.... 粘土鉱物の安定限界を pH11 として取り扱う...」と述べている。しかし、この論文での溶解速度がどれくらいで、どれくらいをもって溶解速度が遅いのかは不明である。

例えば、最近の論文[34]で、KOH 溶液によるスメクタイトの溶解実験の結果が報告されているが、80°Cにおいて pH = 11.5 (この値は実験温度における pH 値. 同溶液の 35°Cでの pH は 12.6) : $k = 7.5 \times 10^{-11} (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1})$ 、pH = 12.1 : $k = 9.7 \times 10^{-11} (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1})$ 、pH = 12.6 : $k = 1.2 \times 10^{-10} (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1})$ というデータがある。仮に、粘土鉱物の安定限界を pH11.5 とした場合、この論文で示された pH = 11.5 の時の溶解速度が pH = 12.1 時の溶解速度よりも十分遅いといえるのか、あるいはそれをどう評価するのか、など問題があると考えられる。

同論文では、異なる 2 産地のスメクタイトの溶解実験から、2 者の溶解速度が異なることも報告している (80°C、pH = 11.5 : $k_{(\text{smectite1})} = 7.5 \times 10^{-11} (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1})$ 、 $k_{(\text{smectite2})} = 1.3 \times 10^{-10} (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1})$)。この結果において smectite2 の溶解速度は、smectite1 の pH = 12.6 時の溶解速度に匹敵しており、「pH = 11.5 だから溶解速度が遅い」と言えるのかどうか疑問が残る。実際に緩衝材に使用するベントナイト中のスメクタイトの溶解速度データを獲得することが必要である。

また、溶解実験時に使用する溶液の種類、あるいは金属イオンの濃度によってスメクタイトの溶解速度が異なる可能性がある。石英や長石の溶解速度が、同じ pH 条件下であっても溶液中の Na、あるいは K 濃度の違いによって変化することが報告されている (例えば、[35])。ただし、スメクタイトの場合、同様の結果になるかどうか明確ではなく、その影響が小さい可能性もある。今回の場合においては、セメントからもたらされる Ca イオンの影響が強いと考えられるため、Ca(OH)₂ 溶液を中心とした溶解実験が重要となるだろう。第2次取りまとめにおいて、Ca(OH)₂ 溶液を用いたスメクタイトの溶解実験の結果を使用しているようであるが、その論文[30]も含めて検討する必要がある。

鉱物の溶解実験において注意しなければならないことに、バッチ式実験であるかフロー式実験であるかを知ることが重要である。(今回対象としている環境が閉鎖系(バッチ式)に近いと考えるにしても、) 鉱物の本来の溶解速度データはフロー式実験からもたらされることもある。

まとめると、以下の通りである。

- ・ 粘土鉱物の安定限界を pH11 として取り扱う妥当性について、どれくらいの溶解速度をもって安定とするのか? (溶解速度の基準値?)
 - ・ 実際に緩衝材として使用するベントナイト中のスメクタイトの溶解速度データが必要
 - ・ セメント系支保材料によりもたらされると考えられる Ca イオンに富む高 pH 溶液 (例えば、Ca(OH)₂ 溶液) を用いたスメクタイトの溶解実験の実施、および、他の金属イオン (Na、 K 等) の影響について
 - ・ 参考資料に引用されている溶解実験の方式の確認と、データの信頼性・妥当性についての再確認
- ・ コメント 6

高 pH 溶液によるスメクタイト (ベントナイト) のゼオライト化は、一般的に起こると予想される。スメクタイト (ベントナイト) のゼオライト化の詳細を把握する必要があり、条件によっては緩衝材の温度は 50~140°C 程度になるということであれば[2]、少なくともその温度範囲でのゼオライト化を把握しなければならない。第2次取りまとめにおいては、二次生成鉱物としてアナルサイムを挙げているが、高 pH の NaOH 溶液による火山ガラスの変質実験では、アナルサイムはむしろ高温・高 Na 濃度領域で生成・安定であり、150°C 以下でやや Na 濃度が低くなると chabazite や Phillipsite 等のゼオライト鉱物が生成されることが報告されている。TRU 廃棄物処分概念検討書において 200°C での変質実験の例を挙げているが、これは参考にはなるが、むしろ 50~140°C 付近の実験例を確認・整理すべきではないか。なお、この 200°C の実験において、「Ca(OH)₂ 飽和溶液では6ヶ月後においてもそのほとんどがモンモリロナイトとして存在していた」と報告されているが、久保ほか (1998) [31]では、「Ca(OH)₂ 溶液において pH11 以上であれば 100°C 以下でもモンモリロナイトは溶解し、二次鉱物を生成する」という逆の実験結果もあり、両論文の再確認あるいは再実験の実施が必要であると考えられる。

また、クニゲル・ベントナイト中には、29～38 wt%の石英・玉髓成分が含有しているため、ベントナイト全岩の場合とスメクタイトのみの変質実験では、溶脱する Si 量が異なることが予想され、ゼオライト生成過程に違いが見られる可能性がある。加えて、溶液中に溶脱した、あるいは存在する金属イオンの種類によって、生成するゼオライト鉱物の種類が変わることが多くの変質実験で報告されている。今回の場合、溶液中に Ca イオンが多く存在することが予想されるため、そのような環境下に近い変質実験の結果を整理し、不十分であれば実験を実施する必要がある。

まとめると、以下の項目について確認・整理が必要である。

- ・ 50～140°Cにおけるスメクタイト（ベントナイト）のゼオライト化（C-S-H 化も含む）
- ・ スメクタイトだけでなくベントナイト全岩による高 pH 条件での変質実験例
- ・ Ca イオンに富む溶液との変質実験例

2. 5. 3 鉄オーバーパックスの腐食生成物による変質評価に関する見解

・コメント1

オーバーパックスの腐食は埋設後再冠水期（～100年）より後の時期に起こるシナリオと考えられる。この時期には、掘削時に外気から導入された酸素の大部分は消費されてしまい、基本的には還元環境が達成されているものと予想される。もし予想された通りならば、FeはFe(II)として溶解するであろう。溶出したFeはCa型スメクタイトとのイオン交換反応によってトラップされる。Feに対する分配係数やFe型スメクタイトの特性に関するデータは不足しているが、基本的にはCa型スメクタイトと大差ないものとみなして差し支えないであろう。

一方で、Fe-サポナイト、バーチェリン、クロライトの生成については検討しておく必要がある。特に、上限温度を上昇させた場合、再冠水期がいつ頃になり、その時の温度はどれくらいなのかについて検討すべきであろう。低温ではクロライトなどは生成しないかもしれないが、温度の上昇にともなってその生成の確率は高くなる。天然の例では、海嶺山麓部にみられる低温の熱水湧出に伴ってK、Feに富む粘土鉱物（サポナイト、ノントロナイト）の生成はしばしば観察されている。これらの粘土鉱物は堆積物中のスメクタイトから変化したものではなく、溶液から直接沈澱生成したものが多いためである。フランスでは、オーバーパックスとスメクタイトの反応によってクロライトやバーチ

ェリンが生成するとして、それに関連する研究が多数実施されている。したがって、温度制限の変更の可能性との絡みで、スメクタイトのクロライト化も再検討する必要がある。

・コメント 2

腐食生成物によるセメンテーションは起こりにくいので、この反応の重要性は低いと考えられる。腐食生成物としては、 FeOOH (3価鉄)、磁鉄鉱 Fe_3O_4 などが考えられるが、このどちらも溶解度が低いのでセメンテーションを起こしにくいだろう。pH10 以上のアルカリ領域では FeOOH の溶解度は低く、すぐに沈殿する。このため Fe はベントナイトの内部には侵入しない。 Fe_3O_4 も同様にすぐに沈殿すると考えられる。 Fe_3O_4 の溶解度は FeOOH に比べると若干高いが、磁鉄鉱は結晶となりやすく、大部分がオーバーパックの表面近傍に結晶として沈殿するだろう。

・コメント 3

- ・ Fe 型化の解析に、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度を用いているが、これは妥当か。解析に用いた Fe(II) の実効拡散係数の妥当性ととも検討する必要があるのでは。
- ・ Fe 型モンモリロナイトの特性を Ca 型とほぼ同じとするのはおそらく多くの場合正しいと思われるが、実験的に確認できる点のみでも、それを行うことが望まれる。
- ・ ベントナイト鉱山における Fe 型化の調査において、支保の腐食のアノードおよびカソード反応はそれぞれどこで起こっていると考えているのか。アノード反応が選択的に進行した場所のみの観察結果になっていないだろうか。もし、そうならば、pH の低下を伴っていると思われる。
- ・ ベントナイト鉱山における Fe 型化の調査などの際に、どのようなデータの収集が望ましいか（後の検討の際に必要なものか）、専門家の意見をまとめておく価値が感じられる。また適当なナチュラルアナログが見つかった場合に、色々な角度からの共同研究ができると良い。共通のサンプルに対して、様々な視点から見ることは重要である。また事前にどのようなデータが必要なのかを考える必要もある。
- ・ Fe 型化反応ならびにその特性評価は、比較的温度が高い条件で行う必要があるだろう。現状の室温での実験では、処分環境と相違が生じるおそれがある。
- ・ 擬クロライト化の問題において、層間をピラーする研究はかなり行われている。Fe

型化は、温度上昇により生じ、擬クロライト化により鉄水酸化物等の柱ができるということのようにある。Fe-モンモリロナイトに係る文献検索を行った際、触媒の分野でピラーに関する文献が検索された。そのような文献調査等から、ピラーする条件がある程度把握できるかもしれない。これによって、ピラーしない条件がわかれば、この問題はクリアできる。

- ・ 腐食生成物によるセメンテーションにおいて、「腐食生成物を拡散した圧縮ベントナイトは硬化し膨張性を失う」との引用があるが、この現象とセメンテーションを結ぶ根拠は何か。腐食による含水率の低下、水素ガスの発生など別の因子も考慮しなくてはならないのではないか。

2. 5. 4 変質挙動全般に対する見解

・コメント1

さまざまな変質シナリオに対する「緩衝材性能」の影響について検討しているが、「緩衝材性能」には、低透水性、自己シール性、応力緩衝性などがあり、それぞれの性能に対して影響程度が異なる。条件によっては膨潤圧には影響をほとんど及ぼさないが、膨潤変形（体積膨張性能と記述されている）には大きく影響する旨の記述がある。したがって、「緩衝材性能」について具体的に列挙するとともに、それぞれの性能に対する影響程度を細かく論じる必要がある。

・コメント2

設計への反映を意識した検討も行うべきではないか。「乾燥密度を増加させることにより、この変質に対する影響は小さくなる傾向にある」、「モンモリロナイト含有率の高いベントナイトの方が影響が小さい傾向にある」等のことが記述できれば、設計で行う材料選定や仕様設計に定性的であるが反映させることができるのではないだろうか。ただし、実際に取り組むにあたっては大変なため、性能評価シナリオ上重要な部分から対応していくべきである。

・コメント3

ある寸法の供試体を作って、透水試験や膨潤圧・膨潤変形試験、自己シール模型実験などを行う方法で変質を念頭に置いた環境条件で実験を行うことは非常に重要であると

考える。従来、粉体で行っていた実験を、供試体を用いて行う実験は意味がある。ガラス固化体から溶出してきた核種がコロイドになり、それがベントナイトを簡単に通過してしまうような変質は、性能評価上非常に問題になる。性能に関する優先順位と併せて検討する必要がある。また、沿岸海洋底下処分の場合には緩衝材は必要ない、というシナリオも存在するように、実際の処分システムを考慮して、そのシステムが有する安全性に影響のあるものと、無いものも併せて考慮する必要がある。

・コメント4

層状粘土鉱物（イライト、バイデライト、クロライト、サポナイト、ノントロナイト）への変化は、実際に進行する可能性が低いので、その重要性はやや低い。層状粘土鉱物が安定な pH10 以下の領域では、Si や Al の濃度が低いために反応が遅く、その反応は実際に起こらない可能性が高い。

・コメント5

- ・ Ca イオンの実効拡散係数が得られていない。
- ・ Ca 型の透水係数が 1 桁以上ばらついているのは、仕方がないのか。再実験で値を特定できないか。
- ・ Ca 型と Na 型の拡散係数は、乾燥密度 1.6 Mgm^{-3} 以下では顕著な差がないとしているが、これは温度条件が変わった場合でもそのように考えてよいのか。
- ・ Ca 型化、Fe 型化の際の、粘土の特性は連続的に変化するのか。拡散係数および透水係数を空隙率の関数とすることの妥当性をどう考えるか。
- ・ 変質反応の際に、ブロック状のベントナイトを用いた実験を行うことには賛成。ブロック中の、炭酸、鉄、カルシウム、ナトリウム、水酸化物イオン（水素イオン）の輸送に関するデータも把握する必要があるだろう。
- ・ 析出反応物（例えば、水酸化第一鉄や炭酸カルシウムなど）による輸送制限が生じて、全体として反応が遅延されることは期待できないだろうか。
- ・ イライト化した試料中の拡散に対して、boomclay（イライトを含む）のデータとの比較から、「著しい性能劣化は認められないものと予想される」と述べているが、それで十分であろうか。イライト量以外のパラメータの相違の影響を考慮する必要があるのではないか。

- ・ かなり先の話になるかもしれないが、Fe 型化、Ca 型化、pH 変化、変質などの単独の影響を調べた後には、それらの相乗効果についても検討する必要があると思われる。事業化に向けて、定量的に示すことができる所は示していかなければならない。

・ コメント 6

鉱物学的な立場から緩衝材の安定性に影響を及ぼす因子を考えると、スメクタイトの溶解はきわめて重要な問題である。しかしながら、これらの反応の進行を予測するための基礎データは必ずしも十分ではないのではないかと。特に反応速度に関するデータが不足しているため、現段階では長期にわたる安定性の評価は困難である。反応速度に関する十分なデータを蓄積する必要がある。もちろん、反応速度を検討する場合、反応モデルの設定にもさらに考慮すべき問題がある。どのような反応モデルを設定するかで、反応速度は大きく変化するため、高アルカリ環境のナチュラルアナログ研究をさらに推進して、天然の反応系を詳細に検討することが重要である。

高 pH 環境にも種々の微生物が生息していることが知られている。処分場の建設に伴い微生物が入り込み、岩盤との界面、緩衝材とのバリアで反応が進むと考えられる。埋め戻し材内部は、極めて微生物にとって良い環境となる。微生物の種類によっては、スメクタイトの溶解反応が促進される場合もある。鉱物と微生物の共存下での実験例はあり、ケイ酸塩鉱物について溶解が 100 倍に促進された報告がある。これは有機分子が金属イオンと錯体を形成して飽和度を低下させることによって、溶解が促進されたことによる。このような微生物と鉱物との反応については十分な知見が得られているとは言えない。多くの微生物がケイ酸塩鉱物やセメントの溶解及び劣化を促進する点を考慮すると、今後、微生物と鉱物との反応は重要な検討課題であろう。

また、どのような工事を行うかにも依存するが、例えば、処分施設の建設工事で発破を行うと、N や P を地下空間にまき散らすことになる。また、重機の燃料やドリル工事の水による有機物汚染、さらに地表から様々な微生物が入り込むことになる。埋め戻し材の場合、埋め戻して 300 年くらいは酸化環境が保持され、その後還元環境に移行する。酸化環境条件下では、好気性微生物の活動により有機物の分解と CO₂ の発生が進行する。還元環境に移行すると嫌気性微生物の活動が活発になり、CO₂ と H₂ を代謝して CH₄ を生成するメタン菌と、CH₄ を SO₄²⁻ の還元剤として利用して、CO₂ と硫化物を生成する硫酸還元菌が微生物サイクルを形成することも考えられる。

このような地層処分における反応モデルを設定する場合には、天然の反応系を十分に検討したうえで、より実際に近いモデルを用いた反応速度等の基礎データを蓄積していくことが大切である。

3. 緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画とレビュー

3. 1 緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画概要

本節では本委員会での主要な検討課題である①温度制限の変更、②セメントによる高 pH 環境の影響、③オーバーパックの腐食に伴う鉄の影響に関する研究が、2. 2節で示した緩衝材の長期安定性評価の流れにおいて、どのような位置付けにあるかを概説する。

温度制限の変更に関しては、従来、100℃以下という設計で排除していたシナリオを再検討しようというものである。したがって、改めて“発生可能性に関する情報の整理”を行なうことが重要な研究課題と考えられる。サイクル機構においては、温度制限の変更について、現在実施中および実施予定のプログラムは無い。

セメントによる高 pH の影響に関しては、第2次取りまとめでは低アルカリ性コンクリートの利用により、顕著な変質を回避するという論理構築を行なったが、普通ポルトランドセメントの利用の検討が求められていることや、低アルカリ性コンクリートであっても緩衝材の長期安定性挙動のより詳細な評価が必要であるとの認識のもとに、高 pH 環境でのスメクタイトの溶解挙動に関する研究と、一部変質後試料の特性評価（コロイド透過試験）の試みを行なっている。本件については、3. 2節および3. 3節にて詳述する。

オーバーパックの腐食に伴う鉄の影響に関しては、坑道支保周辺の観察および室内試験から、イオン交換による Fe 型化はある程度発生すると判断している。第2次取りまとめでは、Ca 型化試料のデータから、緩衝材性能に顕著な影響は無さそうであるとの判断を行なったものの、より十分な情報に基づいた正確な判断を行なうことが望ましく、この観点から、現在実施している試験（3. 4節参照）のほか、以前実施していた緩衝材中の Fe 型化の時間空間的進展に関する研究の再開や、Fe 型化したベントナイトの緩衝材性能把握等サイクル機構において今後実施予定のプログラムとしては挙げられていないが取り組むべき研究課題として挙げられる。鉄の影響に関わる変質シナリオのうち、イオン交換以外については、発生可能性の判断が出来ていない状況であり、スメクタイト自身の変化に関して、発生可能性に関する試験研究を実施する必要がある。サイクル機構で実施中の研究については、3. 4節にて詳述する。

研究の実施にあたっては、処分システムの安全評価の枠組みの中でどこに位置づけら

れるかを確認した上で、現行の試験研究の調整や、不足している研究の立ち上げを行うことが重要である。

3. 2 セメントのベントナイトへの影響評価研究

本節では、セメント系材料によりもたらされる高 pH によるベントナイトの変質に関して、現在までに得られている知見を整理するとともに、サイクル機構（一部委託研究を含む）において実施中の研究の説明を行う。現在、進めようとしている研究のアプローチについては、（三原ほか，2003）[36]に詳細が示されている。

3. 2. 1 コンクリート浸出液条件におけるベントナイト変質二次生成物の検討

2.4.3 項にも記したように、普通ポルトランドセメント（OPC）を利用したコンクリートの間隙水の pH は、初期には、セメント中に存在する NaOH, KOH の浸出に支配され、最大約 13 になる。Na, K の浸出が終わると、Ca(OH)₂ の溶解平衡に支配され、間隙水の pH は 12.5 程度で長期間維持される。その後、Ca(OH)₂ が溶出していくと pH は徐々に低下する。したがって、セメント材料と接触する地下水は高 pH となり、その高 pH 溶液がベントナイトと接触することが想定される[37]。

緩衝材の長期安定性評価のためには、ベントナイトが想定される高 pH 溶液と接触した際にどのような変化が起こるのかを把握する必要がある。本節で紹介する試験は、粉末を用いている点、あるいは温度が現在の処分場設計温度に比べて高い点において実際の処分環境条件とは異なるが、環境条件に依存した材料自身の化学反応に対する知見の充足、温度影響の把握、粉末状態と圧縮状態での挙動の違いの把握という観点から、処分環境条件での緩衝材の変質評価に必要な室内試験である。

(1) 久保ら(1998)[31]の試験結果

粉末ベントナイトをアルカリ溶液と接触させた試験（温度 50～100℃、液固比 1000ml/g で閉鎖系で 1 年間実施）においては、pH11.5 以上では、X 線回折でスメクタイトのピークの減少が認められ、C-S-H 等の二次鉱物の生成が認められているのに対し、pH10.5 では 80℃で最大 720 日まで顕著な変化は認められなかった（表 3.2-1 参照）（久保ほか，1998）[31]。この知見から、現状では pH11 以上でベントナイトの変質が顕著であると判断し、これを低アルカリ性コンクリートの pH の目標値として考えている。

表 3.2-1 高 pH 下でのモンモリロナイト変質の試験結果（久保ら，1998）[31]

pH10.5~12.5 については水酸化カルシウムを、pH13 については NaOH 及び KOH を使用。
 温度 50~100℃、液固比 1000ml/g で閉鎖系での変質試験を 1 年間実施。

pH 温度	10.5	11.5	12.5	13
50℃	二次生成物は認められない。 (モンモリロナイトのCa型化は確認されている。)		180日でほぼモンモリロナイトは消失。二次生成物として30日でCAH(少)360日でCAHが炭酸化。	30日でほぼモンモリロナイトは消失。二次生成物として7日でCAHとCSH(少)。
80℃		Ca型化、180~360日混合層鉱物も確認。	90日でほぼモンモリロナイトは消失。二次生成物として30日でCSHとCASH(少)	14日でほぼモンモリロナイトは消失。二次生成物として7日でCSHとCASH。
100℃		Ca型化、二次生成物として3日でCSH(少)確認。	3日でほぼモンモリロナイトは消失。二次生成物として7日でCSHとCASH(少)。	7日でほぼモンモリロナイトは消失。二次生成物として3日でCSHとCASH。

(2) 市毛ら(1998)[9]の試験結果

圧縮ベントナイトを用いた試験（金属カラムごと試験液に浸漬し、フィルターを介して溶液と接触させる）においては、200℃、pH14 の条件（NaOH+KOH+Ca(OH)₂ 混合溶液）では、スメクタイトのピークがほとんど消失し、アナルサイムの生成が認められたが、pH12.5（飽和 Ca(OH)₂ 溶液）では、ゼオライト化は認められなかった。この原因のひとつに圧縮ベントナイト間隙水中の pH が外側と異なることが考えられる（市毛ほか，1998）[9]。この知見から、浸漬液が pH11 以上では変質が生じるものの、圧縮ベントナイトでは粉末状のベントナイトと比較して変質が生じにくいと判断している。図 3.2-1 に示されているように、浸漬液と間隙水の pH は異なることが実験的に確認されている。

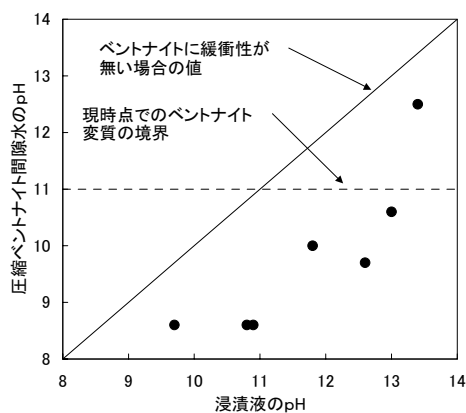


図 3.2-1 浸漬液の pH と圧縮ベントナイト（ケイ砂 30%混合、乾燥密度 1.6Mgm⁻³）間隙水との関係（谷口ら，1999）[38]

(3) 金 (2001) [39]の試験結果

水酸化カルシウム飽和溶液に NaOH 及び KOH を添加した pH11~13 の溶液にベントナイト (長石、石英を共存させた試験も実施) を浸漬させ、温度 50~150°C、液固比 10ml/g で閉鎖系の条件下で変質試験を 200 日まで実施した。その結果、100°C以下の温度(85°C)においてゼオライト(アナルサイム:NaAlSi₂O₅・H₂O)の生成が確認(pH13及び 12)され、石英を共存させたほうがゼオライトが生成しにくくなるという結果が得られている(金, 2001) [39]。この知見から、100°C以下においても二次生成物としてゼオライトとなる可能性がある。

また、Maqarin のナチュラルアナログ研究においては、高 pH プルーフによる母岩の変質物として、ゼオライト及び C(A)SH が観察[40]されており、これらの室内試験で認められている二次生成物と一致している。

3. 2. 2 コンクリートとベントナイトのマスバランスによるベントナイト溶解の可能性検討

スメクタイト (モンモリロナイト) の溶解反応式 (図 3.2-2) を仮定した化学量論計算から、コンクリート中のアルカリ (NaOH、KOH、および Ca(OH)₂) が、すべてスメクタイトの溶解に利用されるとしたマスバランス計算を行った。検討にあたっては、モンモリロナイト 1mol を溶解させるのに必要な水酸化物イオンモル量は 5.01mol、コンクリートからの水酸化物イオン量は、セメント中の Na、K、Ca 量によるもの (OH-モル数=Na のモル数+K のモル数+2×Ca のモル数) と仮定した。この検討により、以下の知見が得られた。

- ・ 乾燥密度 1.6Mgm⁻³ のケイ砂 30%混合のベントナイト (クニゲル V1 : モンモリロナイト含有量 50%と仮定) 1m³あたりのモンモリロナイトモル量は、約 1500mol となる。
- ・ コンクリート 1m³あたりのセメント量を 300kg と仮定すると、コンクリート中の Na モル量は約 30mol、K モル量は約 30mol、Ca モル量は約 3400mol となる。コンクリート 1m³あたりの OH-モル量は、約 6860mol となる。

- ・ モンモリロナイト 1mol を溶解させるのに必要な OH⁻モル量は 5.01mol であるから、1m³ のベントナイト中のモンモリロナイトを溶解させるのに約 7500mol の OH⁻モル量が必要。
- ・ したがって、ベントナイト 1m³ を溶解させるのに必要なコンクリート量は約 1.1m³(=7500mol/6860mol)となる。

これらの知見から、最大の緩衝材の溶解厚さの試算を行った結果、70cm 厚さの緩衝材中のスメクタイトが全量溶解するのに必要な普通コンクリートの支保厚さは、40～50cm となる (図 3.2-3 参照)。

本計算での仮定は、現実的ではなく、実際には水酸化物イオンは、モンモリロナイト以外の鉱物との反応等にも利用されることから、上述の緩衝材の溶解厚さの計算結果は実際には起こり得ない過剰に保守的な値ということになる。しかしながら、このような試算は、評価対象としている現象の影響の大きさの程度を予察的に把握する観点から重要である。さらに、仮にこのようなアプローチによる処分システムの評価で、システムの成立性を言えるのであれば、工学的な観点からは、詳細な現象理解を行なわなくてもよいという判断もあり得ることになる。したがって、このような工学的な判断に資する情報を考慮しつつ、評価の信頼性の向上を進めることが重要となる。

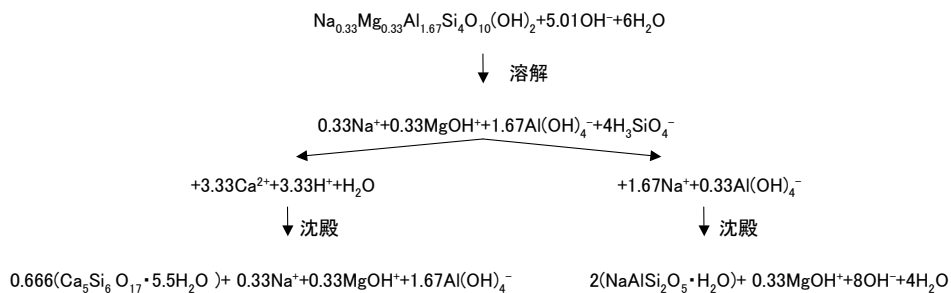
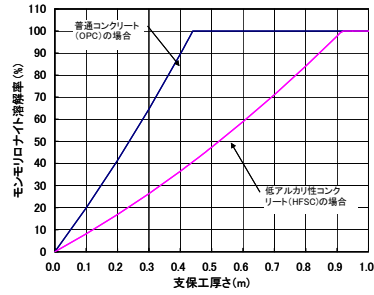
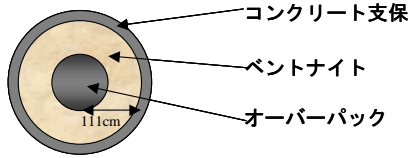


図 3.2-2 スメクタイト (モンモリロナイト) の溶解反応式

下図における断面のベントナイトとコンクリート支保の面積比が1.1となるとモンモリロナイトが全て溶解するものと仮定。
 ベントナイト厚さ70cmで固定(ベントナイトの外側半径111cm)。
 コンクリート支保の厚さをパラメータとしてモンモリロナイト溶解率を試算。



コンクリート支保の厚さとモンモリロナイト溶解率との関係
 (低アルカリ性コンクリートの場合は、単位OPC量120kg/m³と仮定)

→支保工厚さが40~50cmになるとモンモリロナイトを全て溶解させるだけのOH⁻イオンが存在。低アルカリ性コンクリートは、OPC量が少ないためにベントナイトの溶解への影響を低減することができる。

図 3.2-3 リファレンスケースにおけるコンクリート支保の厚さと
 モンモリロナイト溶解率の試算

3. 2. 3 セメント影響によるベントナイト変質評価のアプローチ

物質移行とスメクタイトの溶解/二次鉱物の沈澱を連成させた解析の適用性検討のための試解析を実施した。解析コードは、以下の機能を有する地球化学・物質移行連成コード PRECIP (英国地質調査所開発) を用いた。

- ・ 一次元 (移流・分散)
- ・ 固相の化学反応は、速度論を考慮 (溶解・沈殿) $(r = kA (a_{H^+})^n (1 - (Q/K)^m)^p)$
- ・ 固相の溶解・沈殿による間隙率の変化を考慮
- ・ 透水係数と拡散係数を間隙率の関数として変化可能

解析にあたっては、モンモリロナイトの溶解速度 Cama and Ayora (1998)[41]の報告値を使用し、境界条件は固定濃度とした。1000年後の解析結果を図 3.2-4 に示す。得られた知見は以下の通り。

- ・ コンクリート接触面から約 60cm までの領域 (全体の約 60%) のモンモリロナイトが消失。
- ・ コンクリート/ベントナイト界面の狭い領域において、カルシウムケイ酸塩鉱物 (トバモライト) の生成により間隙が閉塞。
- ・ 界面から数 cm~25cm の領域では間隙が増大。

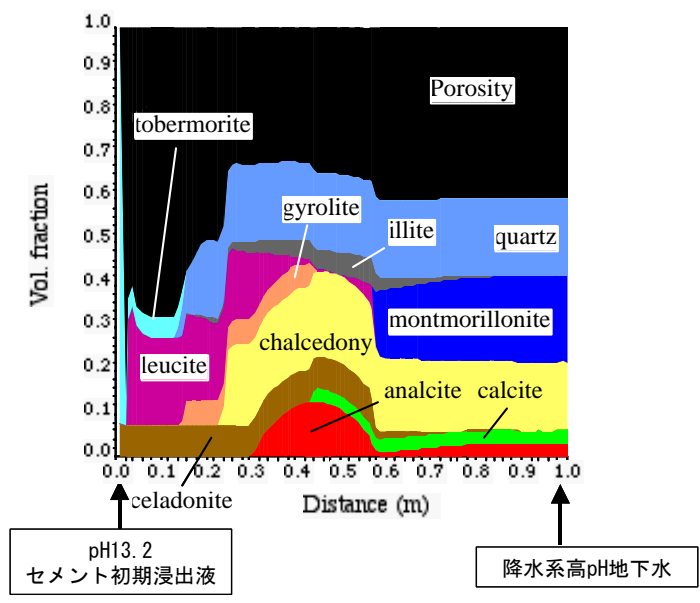


図 3.2-4 モンモリロナイトの溶解速度を考慮した地球化学・物質移行連成解析
(1000 年後の解析結果)

後述するように、このような地球化学・物質移行連成コードを用いた緩衝材変遷評価は、重要なアプローチのひとつであると考えている。ここでは、評価手法の有効性を検討するために、簡略的なパラメータ設定により、予察的な評価を行なった。本解析においては、コンクリート側の境界条件が固定濃度であり、コンクリートの劣化に伴うアルカリの供給という現象が取込まれておらず、アルカリの過剰供給となっている。また、取扱うことができるモンモリロナイトの溶解速度式が限定される等、計算コードの能力上の課題がある。さらに、二次鉱物の選定の妥当性等、専門的な知見が必要となる課題も抽出された。

3. 2. 4 サイクル機構における研究計画

上述した現状での理解を基に、研究のアプローチを整理し、1) 現象理解と基礎データの把握によるアプローチ、2) 実験的アプローチ、3) ナチュラルアナログ研究によるアプローチとに分類し、それぞれのアプローチで研究を進め、最終的にこれらを統合することでアルカリ変質評価モデルを構築することを計画している (図 3.2-5)。

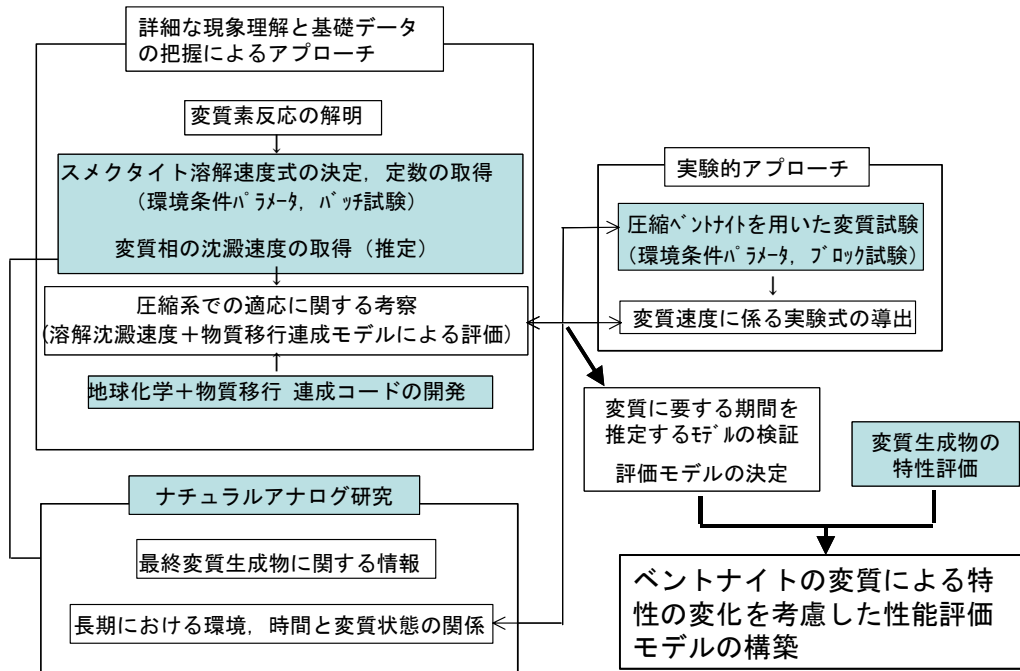


図 3.2-5 高アルカリ領域における変質研究のアプローチ

現象理解と基礎データの把握によるアプローチは、スメクタイトの溶解速度データを整備し、スメクタイトの溶解/二次鉱物の沈澱と物質移行を連成させた解析により、緩衝材の変質の進展を予測しようとするものである。この目的のために、バッチ法による精製スメクタイト溶解試験を実施するとともに、既往のスメクタイト溶解速度式および定数の調査・整理を行っている。図 3.2-6 に、スメクタイト初期溶解速度の取得例を示す。

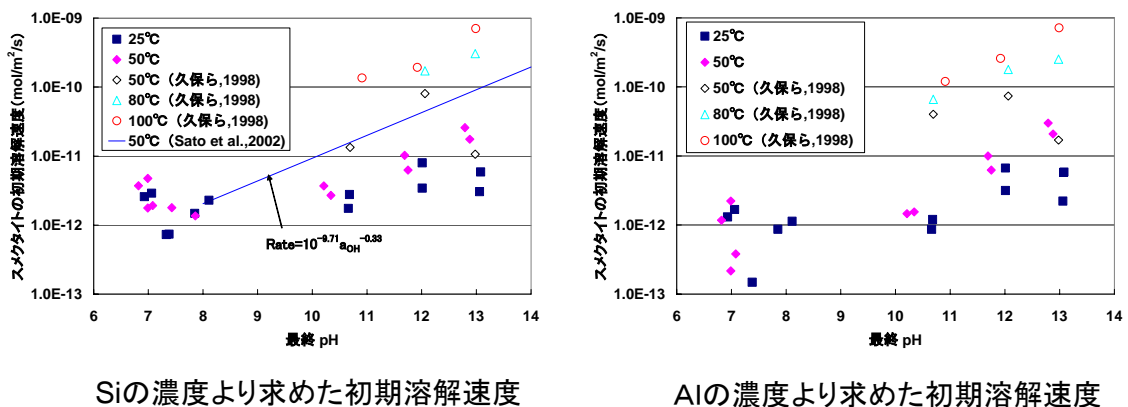


図 3.2-6 スメクタイト初期溶解速度の取得例[31], [42]

(久保らの試験[31]は、クニピアF使用、液固比は1000mL/g、実測値に基づき計算してプロットしている。)

また、連成コードの開発を行ない、既存データを用いて、コンクリート領域を含めた試解析を実施している。図 3.2-7 に化学的変遷モデルと解析体系を示す。この際、スメクタイトの溶解にともない、溶液が飽和に近付くことによりみかけの溶解速度が変化する効果を、速度式においてどのように取り扱うかが一つの問題であり、提案されている式に依存して、飽和の効果はスメクタイトの溶解に顕著に影響する結果となっている（図 3.2-8）。解析においては、二次鉱物の選定も重要であり、表 3.2-2 に示すような既往の室内試験で認められる鉱物（類似の典型的な鉱物を含む）や天然での類似事例（ナチュラルアナログ）の知見から選定した。

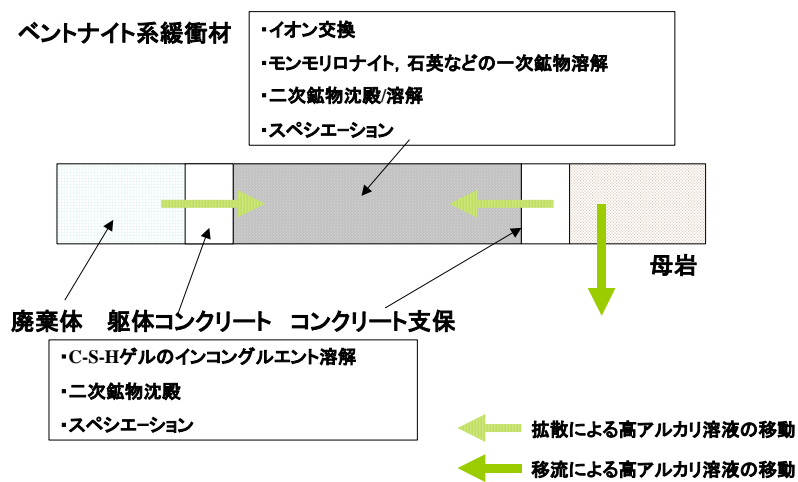


図 3.2-7 化学的変遷モデルと解析体系

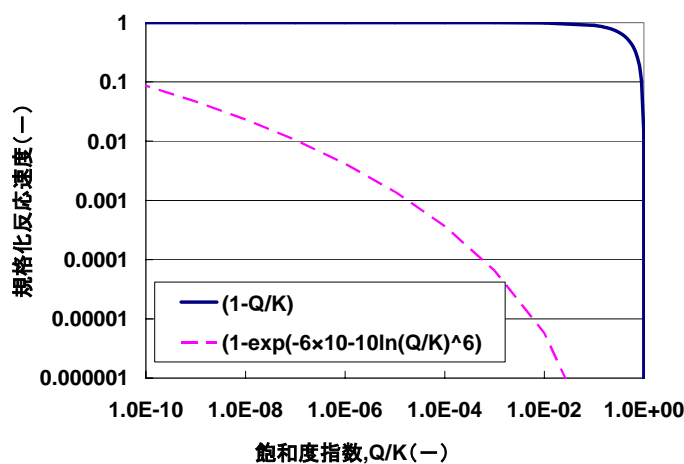


図 3.2-8 規格化反応速度と飽和度指数との関係

表 3.2-2 ベントナイト溶解モデル（二次鉱物の設定例）

鉱物		観察例		データの有無	
クラス	鉱物	実験	ナチュラルアナログ	溶解度積	溶解速度
反応式					
CSH (C/S大)	Hillebrandite	実験的には確認されていないが、典型的な鉱物である。		○	×
$\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 0.17\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2(\text{aq}) + 3.17\text{H}_2\text{O}$					
CSH (C/S小)	Tobermorite	実験的には確認されていないが、典型的な鉱物である。		○	×
$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{H}_{21}\text{O}_{27.5} + 10\text{H}^+ = 5\text{Ca}^{2+} + 6\text{SiO}_2(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}$					
ゼオライト(Na型)	Analcite	藤原 他, 1998[43] 市毛 他, 1998[9]	Savage, 1998[44]	○	○
$\text{Na}_{.96}\text{Al}_{.96}\text{Si}_{2.04}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3.84\text{H}^+ = 0.96\text{Na}^+ + 0.96\text{Al}^{3+} + 2.04\text{SiO}_2(\text{aq}) + 2.92\text{H}_2\text{O}$					
ゼオライト(Ca型)	Laumontite		Savage, 1998[44]	○	○
$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}$					

実験的アプローチとして、先に一部結果を示した圧縮ベントナイトを用いた変質試験を、温度、溶液条件、ベントナイト密度等のパラメータを変化させ、より長期間にわたる試験を実施してきている。この試験結果を用い、変質フロントの進展に関する経験式の導出を試みるとともに、前述のス멕タイトの溶解／二次鉱物の沈澱と物質移行を連成させた解析モデルの検証を行うことを計画している。

ナチュラルアナログ研究からは、生成二次鉱物に関する情報の抽出を行うこととしており、現在中央ヨルダンおよびアイスランドの温泉水（pH11程度）のサイトを調査対象として計画している。また、変質に関わる環境条件や時間の情報を十分に入手可能な場合には、ナチュラルアナログのデータを連成解析の検証データとして利用することも検討する。

以上、サイクル機構において実施が予定されている研究項目をまとめると以下の通りである。

○詳細な現象理解と基礎データの把握によるアプローチ

ース멕タイト溶解速度式の決定、定数の取得

- ・ 液相の Si などの濃度をパラメータとした溶解速度の取得
- ・ 他鉱物の溶解速度式の調査・整理

ー連成コードの開発

- ・ 変質に伴う物質移行パラメータの変化の考慮
- ・ 圧縮ベントナイトを用いた試験との比較

○実験的アプローチ

ー圧縮ベントナイトを用いた変質試験

- ・ 試験の実施と変質フロント進展の実験式の導出

○ナチュラルアナログ研究

ー調査サイトの選定 (特に、pH11 程度)

3. 3 ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験的検討

緩衝材がコロイドのろ過効果を有することにより、緩衝材中の核種移行解析においては、核種がコロイドとして移行するというシナリオを排除することができる。このことは、安全評価上、重要であり、緩衝材の長期安定性評価においても、変質後の材料がこの特性を有するか否かを確認することが必要である。本節では、変質前のケイ砂混合圧縮 Na 型ベントナイトのコロイドろ過特性、Ca 型化させたベントナイト、および高温高アルカリ条件で強制的に変質させた試料へのコロイド透過試験結果を示す。

Na 型ベントナイト (クニゲル V1) に対しては、ケイ砂混合率と密度をパラメータとしたいくつかの試験を実施し、試験に用いた金コロイド (粒径 15nm) がろ過される条件を明らかにした (図 3.3-1)。乾燥密度 $1.6\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ であれば、ケイ砂混合率 70%まではコロイドがろ過されるが、ケイ砂混合率が 80%を超えると金コロイドは供試体を透過してくることがわかる。

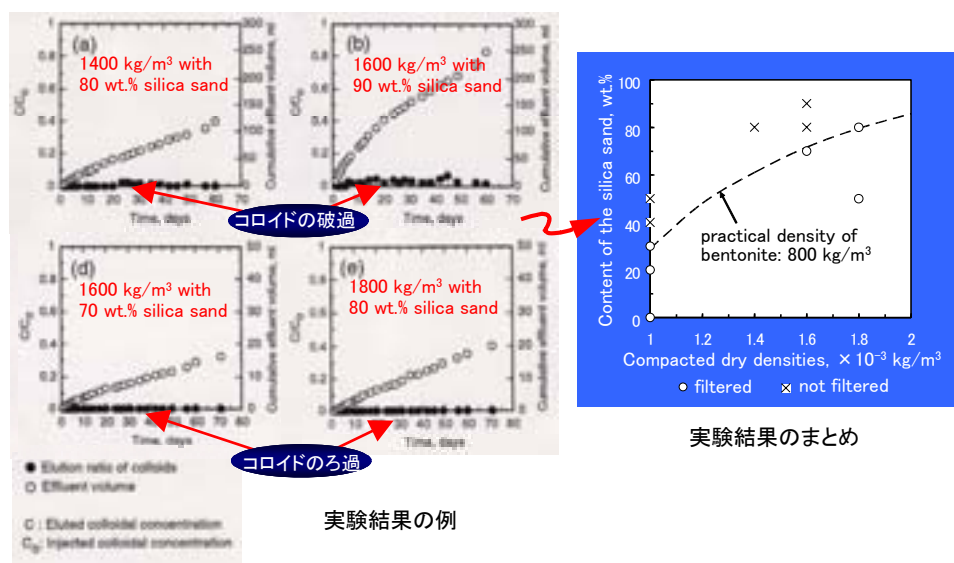


図 3.3-1 Na 型ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験結果

同様の試験をケイ砂混合率 70%の Ca 型化試料に対して実施した。Ca 型化処理は、粉末状態ではなく、Na 型のケイ砂混合試料に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を十分に透過させることで Ca 型とした。試験の結果、Ca 型化した試料であっても、コロイドをろ過する性能を有することが分かった (図 3.3-2)。

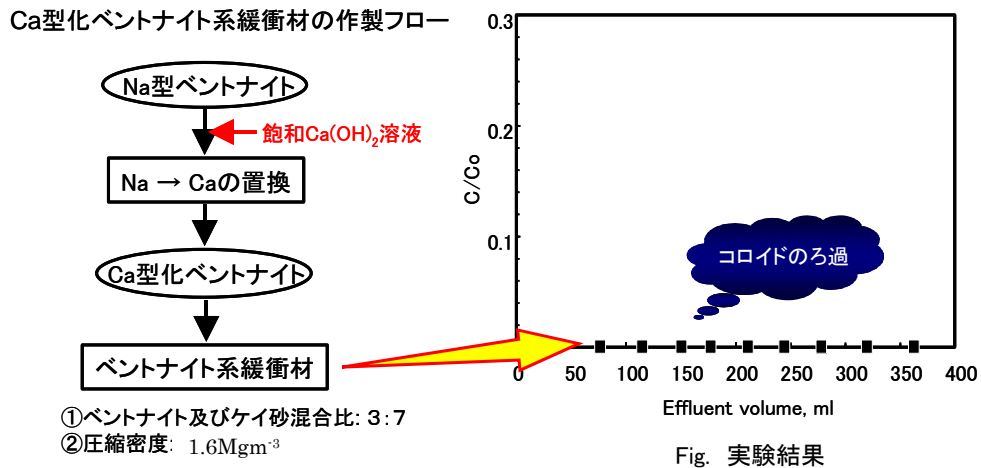


図 3.3-2 Ca 型化ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験結果

高アルカリによる変質試料として、圧縮成型したケイ砂混合ベントナイトをセメント浸出液を模擬した 2 種類のアルカリ溶液にカラムごと浸漬し、200℃で変質を起こさせた。その結果、pH14 の条件 ($\text{NaOH}+\text{KOH}+\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合溶液) で処理した試料では、スメクタイトが著しく消失し、二次鉱物としてカリ長石の生成が認められた。なお、前報告[9]での圧縮ベントナイト変質試験ではアナルサイムの生成が認められており、二次鉱物が異なるが、これは、前報告の試験では、アルカリ溶液へ浸漬する前に蒸留水で飽和しているのに対し、本試験では、未飽和のまま混合アルカリ溶液に浸漬したためと考えられる。pH12.5 (飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液) では、Ca 型化を示唆するスメクタイトの底面間隔の広がりはみとめられたものの、スメクタイトの溶解や二次鉱物の生成は認められなかった (図 3.3-3)。

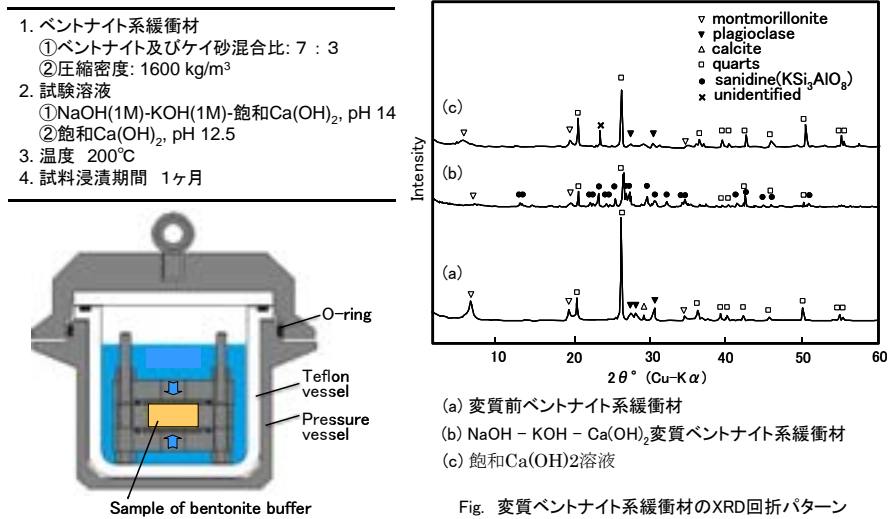


図 3.3-3 高アルカリ性条件下で変質させたベントナイト系緩衝材

コロイド透過試験では、同じ条件で処理したカラムを開封せず、透過試験装置にセットして実施した。pH14 の条件で処理した試料では、コロイドの透過が認められたが、pH12.5 の条件で処理した試料はコロイドろ過性能を有していた (図 3.3-4)。本試験の変質試験条件は、処分環境よりも過酷であり、そのまま処分システムの評価に利用することはできないが、変質生成物によっては、緩衝材のコロイドろ過性能を失う可能性があることを示唆している。

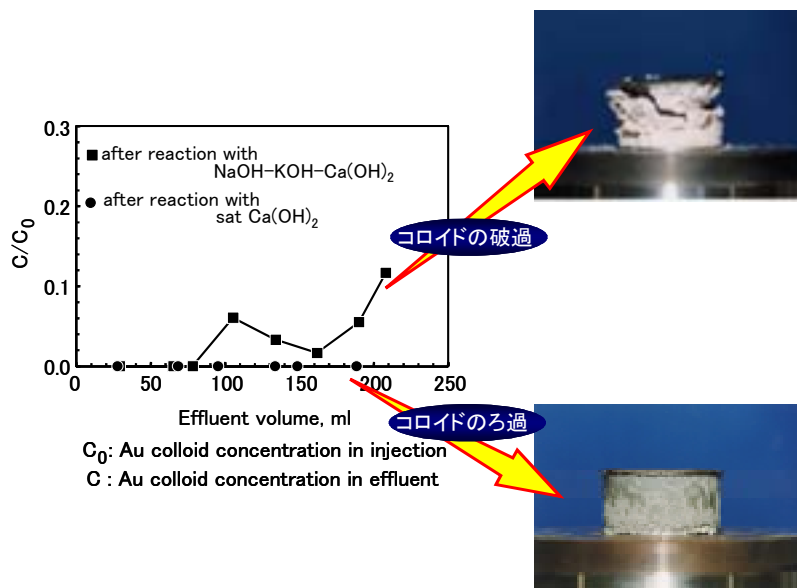


図 3.3-4 高アルカリ性条件下で変質したベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果に関する実験結果

サイクル機構では、本試験以降、異なる条件で処理した試料に対する、コロイド透過試験の実施は行なっていないが、処分環境で推定される変質生成物に対する知見が充足された段階で、試験の再開を考えている。

以上、サイクル機構において実施が予定されている研究項目をまとめると以下の通りである。

- ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過性に関する実験結果に基づけば、ベントナイトにケイ砂を混合させて緩衝材を施工する場合、ベントナイトを実質密度として 0.8Mgm^{-3} 以上含有させることによりコロイドはろ過されると考えられる。
- ただし、ベントナイト系緩衝材は、処分場を支保するために用いられるセメント系構築物から浸出するアルカリ性成分により化学的に変質することから、変質ベントナイト系緩衝材のコロイドろ過効果について研究を実施した。その結果、スメクタイト含有量が著しく減少するような変質が起こる場合には、ベントナイト系緩衝材には亀裂が生じて、コロイドのろ過効果が低下することが認められた。
- したがって、今後は実際の処分環境下におけるベントナイト系緩衝材の長期的な変質挙動を明らかにし、その条件でコロイドのろ過効果を担保できるか否かの評価が不可欠であると考えられる。

3. 4 鉄オーバーパックの緩衝材への影響評価研究

本節では、炭素鋼オーバーパックと緩衝材との相互作用による緩衝材の変質に関して、現在までに得られている知見を整理するとともに、サイクル機構において実施中の研究の説明を行う。

現在までの試験研究から、以下の知見が得られている。

- ・ ベントナイト鉱山の鋼製支保周辺のベントナイト（5年半接触）および炭素鋼試験片埋め込み室内試験のベントナイト（4年間接触）の分析結果（図 3.4-1）からは、層間陽イオンの Fe 型化以外に顕著な変化は同定されていない。
- ・ 鉄や鉄酸化物とベントナイトを混合したバッチ式の変質試験結果では、 250°C を超える条件で、三八面体スメクタイトや緑泥石の生成が認められている。また、低温でバーチェリンが生成している報告もある（表 3.4-1）。

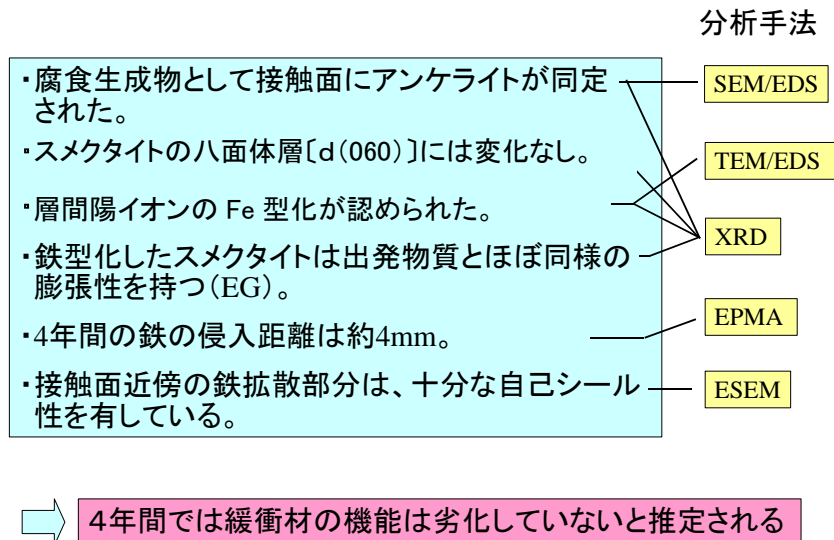


図 3. 4-1 鉄—ベントナイト相互作用に関する既往の研究からの分析結果（その 1）

表 3. 4-1 鉄—ベントナイト相互作用に関する既往の知見（水熱試験）

研究者	国	Fe源	温度	試験期間	反応生成物
Wilson*	UK	Iron	250°C	3カ月	tri-octahedral smectite
Guillaume*	F	Iron	300°C	~1年	Fe rich high-charge tri-octa. smectite -> Fe rich tri-octahedral chlorite
		mag+hem	300°C	~1年	saponite (部分的)
		Iron	80 °C	~1年	ほとんど変化なし
Lantenois*	F	Iron	80°C	90日	7 Å clay (berthierine)
大場**	JPN	magnetite	350°C	40日	smectite, quartz
			400°C	100日	smectite/illite, chlorite, quartz
			300°C	100日	smectite, quartz ☆
			350°C	40日	smectite/chlorite, illite, quartz ☆

*Abstracts of ANDRA meeting, ** JNC TJ8400 2001-054

☆ 出発物質: saponite

これらの現状での理解を基に、2つの実験的研究を実施中である。一つは、“Fe 型化が発生した後、それから先に変質は進まないのか？”という疑問（イメージを図 3.4-2 に示す）に対応することを目的とした、Fe 型化試料を出発物質とした水熱加速試験である。Fe 型化に調製したスメクタイトを出発物質とした水熱加速試験の手順および条件は図 3.4-3 に示す通りである。試験温度をあまり高くすると、処分環境と変質メカニズムが異なる可能性があるため、最高 250°Cとして実施する。初期に十分量の Fe²⁺が層間に存在することから反応が加速されることを期待し、まず比較的短期間（1週間～6

ヵ月)での予察的試験を実施する。試験結果を検討し、試験条件を変更した試験の継続、反応速度式の導出等を試みる。

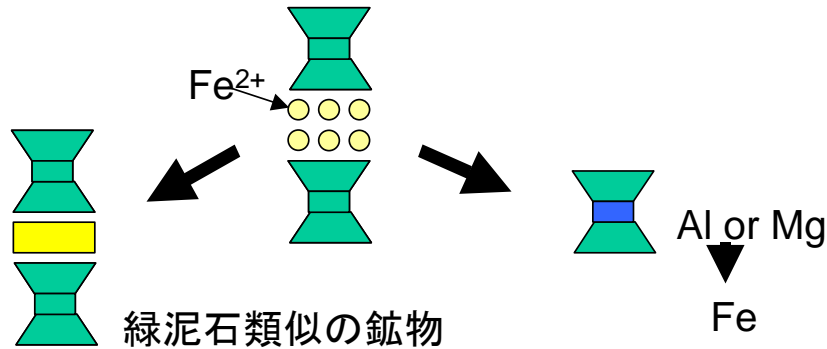


図 3.4-2 Fe 型スメクタイトの変質メカニズムのイメージ

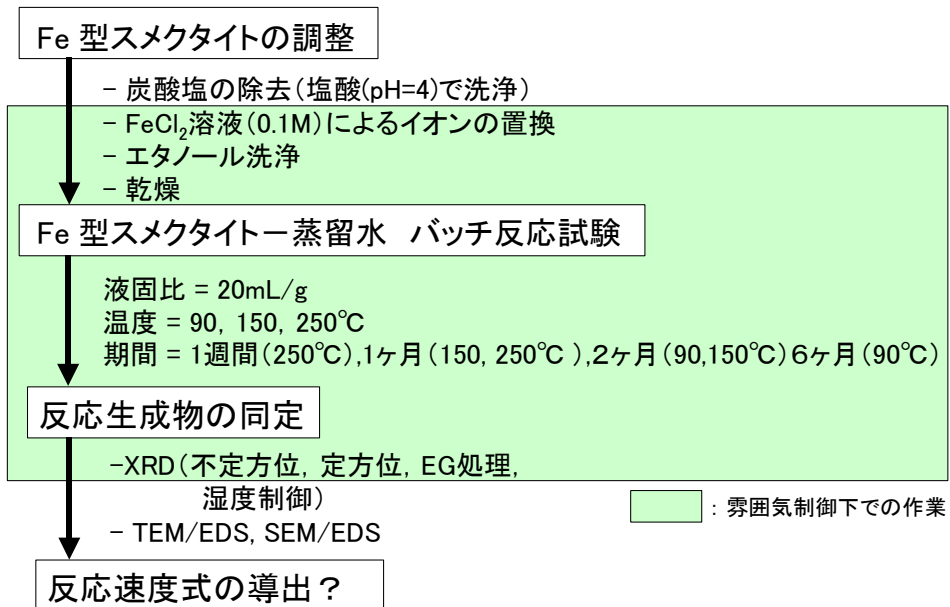


図 3.4-3 Fe 型スメクタイトを出発物質とした水熱試験

もう一つは、鉄粉-ベントナイト混合長期試験であり、現在、すでに6年ものを取り出し分析中である。反応面積を増加させるという意味では、粉末試料を用いた試験は有効である。また、高温条件での試験は必ずしも低温条件の加速試験にはならないとの指摘もあることから、低温(室温)での試験を実施している。試験条件および、予定している評価・分析項目は下記の通りである。

○ 試験条件

- － 雰囲気制御グローブボックス内にて実施
- － 脱気クニゲル V1 (10g) + 脱気鉄粉 (10g) + 脱気蒸留水 (100mL)
- － 試験期間：約 6 年間静置 (継続中)
- － 温度：室温 (約 23°C)

○ 評価・分析項目

- － 試験前後の重量変化 (蒸発水量把握) - 約 1.2%
- － pH、Eh (ゲルへの突き刺し測定) - pH=10.5、Eh (vs.SHE)
- － 溶液分析 (分析中) (Fe、Na、Si、Al、Mg、Ca、K)
- － 層間イオン抽出 (分析中)
- － 交換性陽イオン容量測定 (分析中)
- － XRD (不定方位、定方位、EG 処理、湿度制御) (分析中)
- － TEM/EDS、SEM/EDS (分析中)

また上述した炭素鋼埋め込み試験についても 10 年までの予定で試験を継続中である。

以上まとめると、鉄-ベントナイト相互作用については、処分環境で発生するシナリオの同定が出来ておらず、どのような変質が起こり得るかを探る段階にある。もう数年は、処分環境で発生する現象 (変質シナリオ) の特定に関する試験/研究を継続していく予定である。

3. 5 緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画に対するレビュー結果

3. 1～3. 4 節で示した緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画について、委員会委員によるレビューを行った。

その結果、サイクル機構の全体的な緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画に対しては、概ね妥当であるとの見解が示された。その上で、以下の点が指摘された。

- ・ 「緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画概要」において示された研究課題の抽出方法は合理的であり、十分納得のいくものである。ただし、現在のフローチャートは温度制限を 100°C 以下に設定した場合のものであり、温度制限を高温に変更した場合には、新たな検討課題が生じることもあるということを認識しておく必要がある。同様に、初期条件として与える地下水に関しても、降水系と海水系では異なる現象を考慮しなければならないこともあるので、初期

条件（温度条件や地下水組成等）の違いによる研究課題を抽出しておくことも必要かと思われる。

- ・ 100℃の温度制限むやみに変更するのは如何なものか。温度制限の変更が必要かどうかは不明であるが、もし緩衝材が～150℃くらいまで曝される可能性があるのであれば、少なくとも 150℃くらいまでの緩衝材の変質シナリオは理解しておくべきである。
- ・ 100℃以上を含む温度条件下において、変質の可能性に関する情報を整備し、変質した場合のインパクトを評価する。
- ・ 緩衝材の供試体レベルの研究が不足している。また、クニゲル V1 だけのデータを収集するのではなく、ベントナイトの種類を増やすべきである。

この他、「セメントの長期安定性評価に関する研究計画」と、「鉄オーバーパックの緩衝材への影響評価研究」それぞれに対して示されたレビュー結果を、以下の4つの視点からの整理を行ったうえで検討を行った。整理した結果を表3.5-1、3.5-2に、また整理をするにあたって検討した内容を併せて示す。なお、表にはコメントの主要部分を示しているため、コメントの詳細内容については、3.5.1～3.5.2項の記載を参照されたい。

【コメントの分類】

- ① サイクル機構試験計画の継続すべきもの、実施すべきもの
- ② 先生方の実施している、実施しようとしている研究の情報
- ③ 他機関に期待するもの／既存研究内容の情報
- ④ 必要性は高いが、あまり検討されていない研究（見落としていて本検討で気が付いたもの）。

表 3.5-1 緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画に対するレビュー結果の整理
(セメントのベントナイトへの影響評価研究)

コメント	①	②	③	④
溶解速度について <ul style="list-style-type: none"> 溶解速度に関するデータの取捨選択基準の明確化 バッチ法とフロー法の違いの検討 初期溶液組成に含まれるイオン種、その濃度の検討 初期溶液組成に含まれる有機分子やバクテリアの存在の検討 	○	○	○	
二次鉱物について <ul style="list-style-type: none"> 新たに生じる鉱物の沈殿生成速度 非晶質を含めた生成相の同定や定量 加速試験条件の理論的構築の準備 高 pH 下でのベントナイト変質による二次生成物設定の妥当性 			○	
その他 <ul style="list-style-type: none"> シミュレーション結果の再現の証明 ナチュラルアナログとなるサイトでの実証研究 ナチュラルアナログによる定性的理解 	○ ○	○		○

【表 3.5-1 に関する検討内容】

- 溶解速度と二次鉱物については本来切り離れた議論をするべきではないが、解析における取扱いでは、二次鉱物の選定に不確かさがあるのに加え、沈澱速度に関する情報が溶解速度に比べて著しく少ない。したがって、とりあえずは、瞬時沈澱等の簡易な方法で取扱った解析を行い、実験と対比させることで解析手法の妥当性確認を行うことが妥当だと考える。その意味で、溶解速度は精緻にデータを取得する努力を進めるのと比較すると二次鉱物の沈殿生成速度に関する研究の優先順位は下がる。
- 飽和すれば溶解は進まなくなることを考慮すれば、溶解度のデータを精緻に取得する必要はないのではないかという見解もあるが、感度解析を行うためにもある程度のデータの整理が必要。どのくらいの時間をかけてスメクタイトが溶解して変質するかを、オーダーレベルで説明できる必要がある。
- ナチュラルアナログは、処分システムを模擬したシステムのみを対象にするならば、研究対象は非常に限られる。研究対象の類似性をもう少し広げて考えると、我々が使おうとしているシミュレーション手法の妥当性の証明という観点で有効な研究となる。

表 3.5-2 緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画に対するレビュー結果の整理

(鉄オーバーパックの緩衝材への影響評価研究)

コメント	①	②	③	④
試験項目について <ul style="list-style-type: none"> ・ 低温での長期試験 ・ 100°C以下での鉄の溶解度の確認試験 ・ 天然の高鉄環境でのミネラル化の事例調査 ・ 試験スケールと実スケールのギャップを埋める試験 	○ ○		○	○ ○
試験手法について（現状の鉄型化試験へのコメント）* <ul style="list-style-type: none"> ・ Fe 型化の割合の評価 ・ 溶液中への金属 Fe 片の添加 ・ パイライト（還元剤）を含んだ系での実験 ・ 鉄の化学形情報の取得→メスバウアー分光法 ・ 微量の生成物を想定した分析電子顕微鏡等 ・ 二次鉱物の生成状況と反応溶液組成変化の追跡 				

* 試験手法については分類にそぐわないため、○印を付けていない。

【表 3.5-2 に関する検討内容】

- ・ 鉄との反応によるスメクタイトの変質については、スメクタイトが完全に他のものに変化してしまうということは想像しにくく、ある程度のスメクタイトが残存すれば、著しい緩衝材性能の劣化はないであろうとの評価ができそうな気はするが、変質に関する情報が未だ不十分であり、鉱物の変化に関する報告が出て来ていること等から、追実験を行う等してもう少し情報を充実させる必要がある。
- ・ ミネラル化については、海洋底のモンモリロナイトの報告例がある。

3. 5. 1 セメントのベントナイトへの影響評価研究に対するレビュー結果

(1) 溶解速度について

- ・ ベントナイトのアルカリ条件下での溶解速度のデータが不足している。
- ・ バッチ法とフロー法の違いを検討しておく必要がある。
- ・ 溶解速度に関するデータの取捨選択基準を明確にする必要がある。熱力学データの場合には、正しいか間違っているかの判断はナチュラルアナログとの比較により、鉱物等の産状が一致しているかどうかで判断している。溶解速度データの場合にも、そのデータを用いて実際に起こっていることが再現できるかが

問題である。例えば、圧縮したベントナイトを用いた実験データとナチュラルアナログの結果で、クロスチェックをする必要がある。

- スメクタイトの溶解速度データを出す場合は、よくコントロールされたシステムを十分考慮して、後々の解析（例えば地球化学コードを用いた計算）に使えるように心がけたい。例えば、試験の多くは、バッチ試験で行われているが、その場合は、実験の時間範囲内で定常状態で反応が進んでいるという条件がないと、一定条件での速度を求めたことにはならない。pH、イオン強度、飽和からのずれ等が速度を求めた時間範囲内で一定であったという確認が必要である。
- スメクタイト溶解速度式の決定において、定数の取得方法としてバッチ式の溶解実験を計画している事が疑問である。
- 実験条件において溶解速度は溶液中に含まれるイオン種、その濃度、有機分子やバクテリアの存在によって大きく変化するため、初期溶液組成についての十分な検討が必要である。
- 鉱物の溶解速度は、表面の水和層の厚さで異なるので、単純には比較しにくいとの問題がある(スメクタイトの場合も攪拌によって水和層の厚さあるいは鉱物表面の濃度を推定する必要がある)。

(2) 二次鉱物について

- 新たに生じる鉱物の沈澱生成速度の入力方法を検討する必要がある。
- 高 pH 下でのベントナイト変質による二次生成物としてゼオライトが挙げられているが、以降の解析に関しては、アナルサイムだけに注目している点とほぼ端成分の化学組成に限定している点が疑問である(クニゲル V1 には元々アナルサイムが 3.0~3.5wt.%程度含まれているので二次鉱物として生成するか確認が必要)。
- 二次生成物としてほとんどの実験で結晶相だけを報告しているが、かなりの非晶質が生成している可能性がある。
- 非晶質を含めた生成相の同定や定量を行う必要がある。変質箇所は、XRD、SEM 等で確認できるが、スメクタイトが観察される部位において、その性質を維持したまま残っているものなのか、性質を変えて残っているものなのか、というスメクタイトの性能の評価も併せて実施する必要がある。

- ・ 二次鉱物の選定は、不確実性は伴うもののナチュラルアナログで確認できる。バリデーションは1つの方法である。溶解度や熱力学データのレビューを行う場合には、現在考え得る影響を与える要因を検討したデータであるかどうかによりポイントを置く必要がある。過去の研究は、それぞれ目的が異なるので、条件にきちんと適合しているデータであることを確認すべきである。

(3) 試験方法について

- ・ 試験の多くは加速試験で行なわれるが、その条件が本当に加速しているという事を証明する理論的構築を準備しながら進める必要がある。
- ・ 溶解実験の方法としてはバッチ法と並行してフロー法での溶解試験が必要である。また、バッチ法とフロー法の違い、両者のデータがどのように異なるのか、処分場環境に適用するにはどちらの方法を採用すべきなのか、といった点で検討しておく必要がある。特に、今後実験を継続する場合、まずは実験方法の確立とその理論的根拠を明確にしておくことは重要かと思う。
- ・ 実際の地下環境は圧密されており、地下水がそんなに通る訳ではない。それを考えると、今の実験条件は少々過激である。反応速度は溶解速度ではなく水が染みこんでいく速度で決まるのではないか。今の実験条件は天然ではありえない。
- ・ 圧密ベントナイトを用いた変質試験も行われるようだが、試験の多くは、バッチ試験で行われるようであるので、それらをつなぐ方策を準備しながら進めていただきたい。

(4) コロイドろ過評価に関する実験

- ・ どのようなコロイド粒子が処分場環境では想定できるかの検討が必要である。
- ・ 温度や地下水系の変化によるコロイドの変化の検討が必要である。
- ・ 変質試験は高アルカリ条件で行い、コロイドのろ過実験は中性で行うという根拠が不明確である。
- ・ 今回の変質はかなりの高温で行われており、コロイド試験に用いられた試験体は、処分場で想定されているような低温では生成しえない鉱物で構成されたものとなっている。実験上の困難さは十分認知しているが、試験の意味自体が理

解しがたい。もし、ベントナイトの溶解のシナリオをもうけるのなら（三原さんの研究紹介にあるようなものを例に）、それに基づいた試験体をつくる方が重要と考えるし、より多くの試験が可能であり、重要な知見をそろえたデータになると思う。

- ・ ベントナイト中に存在する腐植物質のキャラクタリゼーション(分子量の測定と錯体形成能の定量化)の検討が必要である。
- ・ 分子量の違いによるコロイドろ過効果の検討が必要である。
- ・ 溶液 pH の違いによるコロイドろ過効果の検討が必要である。
- ・ 地下でベントナイトが圧密されている場合には、隙間が潰されて、変質しにくくなる場合やコロイドを通しにくくなる可能性もある。

(5) その他

- ・ 関連する鉱物の熱力学データの精度(異なるデータを使用した場合の変化幅が明確ではない)。
- ・ 圧縮ベントナイトを用いた実験におけるシミュレーション結果の再現性を証明することが必要である。
- ・ 我々の解析手法やツールが、天然現象を説明するに十分なものであることを証明するためにも、ナチュラルアナログ研究を充実していただきたい。特に、外国のプロジェクトに依存するようなものばかりでなく、日本の研究者を牽引しながらその知識をインテグレートするようなサイクル機構主体の大きなナチュラルアナログ研究を企画されたい。
- ・ 処分場で想定されるセメントーベントナイト界面の物理化学条件の設定を早期に行う必要がある。本当にコンクリートの成分が全溶解して高 pH、高 Ca 濃度の溶液がアタックするのだろうか?アタックしたとしても、それらが本当に拡散によってベントナイト中を移動するのであるか?これらを解決する糸口として、上記の物理化学的条件の見積もりが必須となる。例えば、溶存全炭酸濃度やそのスペシエーション、酸化還元電位などによってシナリオが随分変わってしまう。
- ・ ベントナイトの溶解度の評価で、シリカの溶解度を基にモンモリロナイトの溶解度上昇が謳われているが、現在の公表論文からの知見では、通常 Al の表面錯

体化学種で溶解度の上昇を考えているのが一般的。それが正しいかどうかはわからないが、公表されている論文の大勢は Al の化学種である。

- ・ 紹介された変質シミュレーションの結果において、予測されている 1000 年後の変質状態は、反応の進行が早過ぎると感じる。
- ・ シミュレーションに使っている沈殿速度の式は根本から考え直す必要がある。
- ・ 紹介された研究成果では、緩衝材供試体レベルの研究が不足している。また、クニゲル V1 だけのデータを収集をするのではなく、ベントナイトの種類を増やした実験が必要。

3. 5. 2 鉄オーバーパックの緩衝材への影響評価研究に関するレビュー結果

(1) 実施された試験について

- ・ 藤島ほか(2000) [15] において「層間陽イオンの Fe 型化が確認されたが膨潤性は保たれている」とあるが、この時の Na 型モンモリロナイトから Fe 型化した割合はどの程度なのか？(Na 型モンモリロナイトが残存していた場合での膨潤性を評価するのは問題がある。膨潤性は層間の Na/Fe 比によって変化するが、その変化が Na-モンモリロナイトと Fe-モンモリロナイトの機械的混合物で予想される Na/Fe 比に対して線形的な変化なのか、それとも固溶体効果による非線形的変化なのかは不明である。)
- ・ 「4 年間では緩衝材の機能は劣化していないと推定」とあるが、ここでの膨潤性の劣化とは Na 型と比較したものなのか？
- ・ ESEM の観察結果により「十分な自己シール性を有する」と結論されているが Na 型モンモリロナイトの残存量を考慮する必要がある。
- ・ 実際に処分場で自己シール性が求められる状態(地下水飽和)と ESEM の試料チャンバー内での環境とを同等として評価することに疑問がある。

(2) 添加物について

- ・ 溶液中に Fe(II)の添加のほかに、金属 Fe 片を添加する必要がある。
- ・ パイライト(還元剤)を含んだ系での実験も合わせて行う必要がある(Fe(II)から Fe(III)への酸化反応が進行した場合、イオン形態の変化による Fe(III)の放出現象や水酸化物化(擬クロライト化)が生じる可能性がある)。

(3) 分析方法について

- ・ 生成物が微量である場合を想定して分析電子顕微鏡等も必要である。
- ・ 「Fe 型スメクタイトを出発物質とした影響評価研究」において、メスバウアー分光法を取り入れてはどうか？(鉄の化学形に関する情報を得るには有効な手法である)。

(4) その他

- ・ 時系列変化に基づく処分場環境での鉄-スメクタイト反応の条件として適当であるかの検討が必要である。
- ・ 3 八面体スメクタイトの生成、緑泥石あるいは緑泥石/スメクタイト混合層鉱物の生成に関しては高温(>250°C)の変質実験によるもので、低温での長期試験の実施は必要である。
- ・ バーチェリンの生成に関しては溶解-沈澱反応によるもので、二次鉱物の同定だけではなく、生成状況と反応溶液組成変化を追跡する必要がある。
- ・ Fe 型を評価するのか？あるいは Fe 型が更に変質して行く先を検討するのか？(それによって、時間スケールや温度条件などが変わってくると考える)。
- ・ 既往の知見は、室内実験の成果をまとめたものであるが、天然には、高鉄環境でのミネラル化の事例があるはず。例えば、クロライトでも鉄クロライトの生成する環境に関する研究がないかどうか調べてもらいたい。個人的には、鉄がスメクタイト層間に陽イオンとして固定されてそれが鉄クロライトになってしまう環境は、非常に特殊な環境ではないかと感じている。
- ・ このような研究は、クロライト化あるいは鉄クロライト化という言葉で問題設定するのではなく、「鉄-スメクタイト相互作用」あるいは「極低温地質環境での鉄の振る舞い」くらいの広いテーマでとらえていかないと、今回のバーチェリンのような落とし穴を作ってしまうことになる。
- ・ 100°C付近以下では鉄の溶解度の高い酸性領域以外ほとんど考慮する必要がない。
- ・ Fe 型化から先の変化のイメージ図 (図 3.4-3) は、当初、図の左下への矢印、すなわち層間に入った Fe が水酸化物層に変化し、クロライト様の 14 Å-非膨張層を形成する過程に着目した物であった。バーチェリンの生成のような変質過

程は、いままで考慮していなかったが、本調査における検討や昨年 12 月にフランスで開催された国際会議では温度が高い所ではクロライトが生成し、低い場合にはバーチェリンができることが報告されている。バーチェリン生成に着目するのであれば、システムを考え直す必要があるかもしれない。

- ・ 図 3.4-3 の左側に進む反応であれば、ピラークレイ等も参考になる。仮に、クロライト化するなら、そのクロライト化したスメクタイトの特性（膨潤性能等）も調べておく必要がある。

4. おわりに

今後の地層処分研究開発は、これまで幅広い地質環境を対象として整備してきた調査技術や評価手法等を実際の地層処分環境へ適用し、その信頼性を確認すること（実際の地質環境への地層処分技術の適用性確認）、および現実的なシステムの長期挙動を評価・理解し、これまでの簡略かつ保守的な考え方で評価したシステム性能の裕度を確認すること（地層処分システムの長期挙動の理解）が主要目標となる。

この状況を踏まえ、本調査研究では以下のテーマについて、委員会の場において横断的な検討を行った。

- ・ 第2次取りまとめ等の既往の性能評価報告書における緩衝材の長期安定性の評価方法の確認と問題点および課題の抽出
- ・ サイクル機構等において現在実施されている緩衝材の長期安定性評価に関する研究に対するレビュー

緩衝材の長期安定性評価においては、はじめに処分場において想定される緩衝材（ベントナイト）の変化過程（変質シナリオ）を列挙し、それぞれの発生可能性と緩衝材性能に対する影響の可能性を検討することになる。本調査において、これまでの評価手法および考え方についてレビューを行った結果、情報の不足により現象の理解が不十分で発生の判断がつかないもの、工学的対策で回避できるもの、今後現象理解のための研究開発が必要なものなどの観点からの見解が提示された。

また、処分システムの安全評価の枠組みにおける位置づけを確認した上で、現行の試験研究の調整や不足している研究の立ち上げを行うことが重要であるとの観点から、上記の見解を踏まえた上で、サイクル機構における緩衝材の長期安定性評価に関する研究計画のレビューを行った。レビューにあたっては、サイクル機構が特に重要だと考えているセメントの高pHの影響とオーバーパックの腐食に伴う鉄の影響に関する研究に重点を置いた。その結果、現在の課題の抽出方法および全体計画については妥当であるが、データの不足や選択基準が必要であること、試験条件としてベントナイトの種類を増やした実験の必要性および有機分子等の影響を考慮すべき等のコメントが提示された。

今後は、抽出された課題の優先順位、実験規模、目標とするデータ取得時期を勘案しながら、これらのコメントを参考に現在の研究計画を見直し、他機関と連携をとりつつ効率

的な研究を進めていくことが必要である。このため、次年度以降本調査研究の一環として、取り組むべき研究テーマの予備的検討を行った。その結果、各大学において実施可能と考えられるテーマとしては以下のものが提示され、今後実行可能性を検討しつつ絞り込みを行う必要がある。

- ・ 取得されたデータに対するレビュー
- ・ ナチュラルアナログの観点からの地層処分環境下でのベントナイトの変質に関するレビュー
- ・ スメクタイトの溶解反応表面とその定量的取り扱いに関する研究
- ・ 原子間力顕微鏡による高 pH 下でのスメクタイトの溶解その場観察実験
- ・ 高 pH 溶液によるベントナイトの変質実験
- ・ スメクタイトの溶解に及ぼす腐植物質および微生物の影響
- ・ Na/Ca 型混在モンモリロナイト中の Ca イオンの拡散係数の測定
- ・ Na 型モンモリロナイト中の Ca イオンの実効拡散係数の測定
- ・ Na 型モンモリロナイト中の Fe²⁺ イオンの実効拡散係数の測定
- ・ 界面動電現象を利用したベントナイト中の鉄の腐食ならびに物質移行試験
- ・ 温度履歴を受けた緩衝材の膨潤特性への定量影響評価とメカニズム解明
- ・ セメント溶脱水環境下での緩衝材の膨潤特性調査
- ・ 鉄イオンが存在する環境下での緩衝材の膨潤特性調査
- ・ セメントによる高 pH 条件がスメクタイトに及ぼす影響に関する実験

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構 (1999) : わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 -地層処分研究開発第2次取りまとめ-.
- [2] 電力中央研究所 電気事業連合会 (1999) : 高レベル放射性廃棄物地層処分の事業化技術.
- [3] 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会 (2000) : TRU廃棄物処分概念検討書.
- [4] 前田宗弘, 他 (1998) : カルシウム型化及びカルシウム型ベントナイトの基本特性 -膨潤圧, 透水係数, 一軸圧縮強度及び弾性係数-, 動燃事業団技術資料, PNC TN8410 98-021.
- [5] 三原守弘, 他 (1995) : ナトリウム型ベントナイトのカルシウム型化に伴う形状因子の変化, 日本原子力学会「1995年秋の大会」予稿集, H66.
- [6] 嶺達也, 他 (1999) : セメント系材料の影響を受けた環境条件での圧縮成型ベントナイトに対する分配係数, サイクル機構技術資料, JNC TN8430 99-012.
- [7] 前田宗弘, 他 (1997) : カルシウム型化ベントナイトの圧密非排水三軸圧縮試験, 動燃事業団技術資料, PNC TN8410 97-314.
- [8] 三原守弘, 他 (1998) : Na型ベントナイトのCa化による最大膨潤率の変化, 日本原子力学会「1998年秋の大会」予稿集, p.849.
- [9] 市毛悟, 他 (1998) : 圧縮成型したベントナイトのアルカリ溶液における変質試験 日本原子力学会「1998年春の年会」予稿集, p.611.
- [10] 市毛悟, 他 (2002) : ベントナイトの長期安定性の検討 -セメント系材料の影響を受けた地下水中のベントナイト安定性の予備調査- JNC TN8430 2001-007.
- [11] 久保博, 他 (1997) : ベントナイト-消石灰系反応の促進試験 (その2) -消石灰濃度と温度の影響についての長期データ-, 第41回粘土科学討論会講演要旨集, pp144-145.
- [12] R. Pusch, et al (1993) : Hydrothermal field test with french candidate clay embedding steel heater in the Stripa mine, SKB TR 93-02.
- [13] R. Pusch, et al (1993) : MX-80 clay exposed to high temperatures and gamma radiation, SKB TR 93-03.
- [14] 出光一哉 (1994) : 鉄共存系緩衝材中でのウランの拡散挙動, 放射性廃棄物研究,

vol.1 pp.43-52.

- [15]藤島敦, 他 (2000) : 低酸素条件で鉄と接触していたベントナイトの特性評価, 第44回粘土科学討論会講演要旨集, pp.68-69.
- [16]J. F. Jr. Burst (1969) : Diagenesis of Gulf Coast Clayey Sediments and Its Possible Relation to Petroleum Migration, A.A.P.G. Bull 53, pp79-93.
- [17]K. Aoyagi ,T. Kazama (1980) : Transformational Changes of Clay Minerals, Zeolite and Silica Minerals During Diagenesis, *Sedimentology*, 27, pp.179-188.
- [18]R. Pusch (1983) : Stability of Deep-sited Smectite Minerals in Crystalline Rock, - Chemical Aspects-, SKBF/KBS Teknisk Rapport 83-16.
- [19] G. Kamei, et al (1992): Natural Analogue Study on the Long-term Durability of Bentonite. - Time- temperature condition and water chemistry on illitization at the Murakami deposit, Japan-.
- [20]石川博久, 他 (1994) : 放射性廃棄物地層処分における緩衝材のイライト化変質シミュレーション, 粘土科学, 34 pp149-156.
- [21]R. Pusch (1993) : Evolution of models for conversion of smectite to non-expandable minerals. SKB TR 93-33.
- [22] R. Pusch, O. Karnland (1988) : Geological evidence of smectite longevity. The Sardinian and Gotland Cases. SKB Technical Report 88-26.
- [23] R. Pusch, et al (1991) : Final Report of the Rock Sealing Project- Sealing Properties and Longevity of Smectitic Clay Grouts. Stripa Project Technical Report 91-30.
- [24]R. Pusch, et al (1993) : Hydrothermal field test with French candidate clay embedding steel heater in the Stripa mine,SKB TR 93-02.
- [25]R. A. Couture (1985) : Rapid Increase in Permeability and Porosity of Bentonite-Sand Mixtures due to Alteration by Water Vapor.
- [26] D. W. Oscarsson,et al : Clay Longevity Studies for the Canadian Nuclear Fuel Waste Management. Preprints of contributions to the workshop on artificial clay barriers for high level radioactive waste repository, Lund Sweden.
- [27]小峯秀雄, 他(1997) : ベントナイトの膨潤変形に及ぼす温度と加熱時間の影響, 第32回地盤工学研究発表会 発表講演集 pp.107-108.
- [28]小峯秀雄, 他 (1997) : 温度履歴によるベントナイトの膨潤変形の低下に関する一

- 考察, 第32回地盤工学研究発表会 発表講演集 pp.109-110.
- [29]Nagra (1994) : Kristallin-I, Safety Assessment Report, Nagra Technical Report NTB 93-22.
- [30]三ッ井誠一郎, 他 (1996) : 鉄と長期間接触していたベントナイトの変質 -山形県月布鉱山における事例-, 第40回粘土科学討論会講演要旨集, pp.118-119.
- [31]久保博, 他 (1998) : ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究, 地盤工学会誌, 第46巻, 第10号, pp.31-34.
- [32]B. Velde, G. Vasseur (1992) : Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space, American Mineralogist, Volume 77, pp. 967-976.
- [33]W. Huang, et al (1993) : An Experimentally Derived Kinetic Model for Smectite-to-illite Conversion and its use as a Geothermometer., Clay and Clay Minerals, Vol.41, No.2.
- [34] A. Bauer, G. Berger (1998) : Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80° C., Applied Geochemistry, Vol.13, pp.905-916.
- [35]P. M. Dove, S. F. Elston (1992) : Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25° C. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.56, pp.4147-4156.
- [36]三原ほか (2003) : ベントナイトの高アルカリ変質に関する研究, NUCEF セミナー予稿集 (submitted) .
- [37]A. Atkinson, et al (1989) : Evolution of pH in a Radwaste Repository, DOE Report No. DoE/HMIP/89/025 Part 1.
- [38]谷口直樹, 他 (1999) : ” ベントナイト中における炭素鋼の不動態化条件の検討”, サイクル機構技報, No.4, pp.87~91.
- [39]金善永 (2001):”ベントナイト構成鉱物のアルカリ溶液に対する影響”, JNC TN8400 2001-008.
- [40]W.R.Alexander,J.A.T.Smellie(1998)Maqarinnatural analogue project: synthesis report on Phases,and Nagra Unpublished Project Report, Nagra, Wettingen, Switzerland.

- [41]J. Cama, et al. (2000) : "Smectite dissolution kinetics at 80 and pH 8.8", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.64, No.15, pp.2701~2717.
- [42]T. Sato, et al. (2002) : "Effect of pH on Smectite Dissolution Rates under Alkaline Conditions", *Internatinal meeting on Clay in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Abstracts*, pp.11~12.
- [43]藤原啓司, 他 (1998) : "セメント-ベントナイトの相互作用に関する研究", 日本原子力学「1998春の年会」, p.612.
- [44] D. Savage (1996) : "Zeolite Occurrence, Stability and Behavior :A Contribution to Phase III of the Jordan Natural Analogue Project", U.K.DOE Report No: DoE/HMIP/RR/95.020.

付録：委員会委員による情報提供資料

Effect of pH on smectite dissolution rates under alkaline conditions

Tsutomu Sato

Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, Japan

M. Kuroda, S. Yokoyama

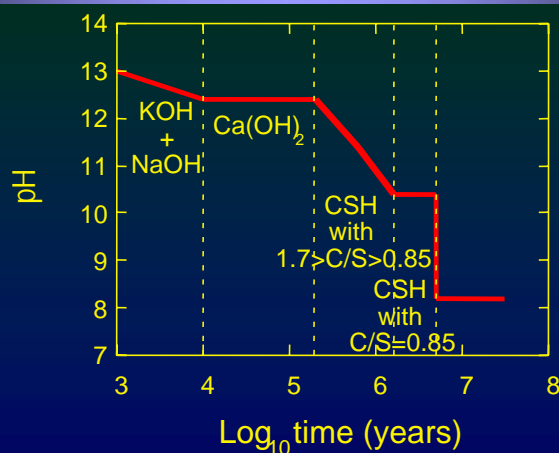
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan

S. Nakayama

Department of Fuel Cycle Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute, Japan

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

pH Evolution of Cement pore fluids



Predicted evolution of the pH within the near-field of the reference case U.K. Nirex Ltd. cementitious low and intermediate-level waste repository with an average cement content of 185 kg/m³ and a water flux density of 10-10 m/s. After 1000 years a pH of 13 will be attained which will gradually decline with time but remain above pH 10 for, at least, the first one million years (after Atkinson,1985).

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

Previous Studies -Smectite-high pH fluid interactions-

- 1970- Carroll and Starkey (1971), Eberl (1978)
- 1980- Push (1982), Inoue (1983), Kamameni and Roy (1983), Johnston & Miller (1984)
- 1990- Hayashi and Yamada (1990), Duerden (1992), Savage et al. (1992), Chermak (1992), Furrer et al. (1993), Chermak (1993), Eberl et al. (1993), Zysset and Schindler (1996), Karnland (1997), Bauer & Berger (1998), Cama and Ayora (1998), Amaya et al. (1999), Kubo et al. (1999), Bauer and Velde (1999)
- 2000- Taubald et al. (2000), Cama et al. (2000), Huertas et al. (2001), Rassineux, et al. (2001), Sato et al. (2001), Claret et al., (2002).

In the above studies...

- Different starting materials (purity???)
- Different experimental systems and conditions (flow-through or batch, temperature, solid/solution ratio, pH, and so on.)

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

In This Study...

Dissolution experiments using stirred flow-through reaction vessels in which steady-state rates were determined at basic pH conditions from 8 to 13.5.

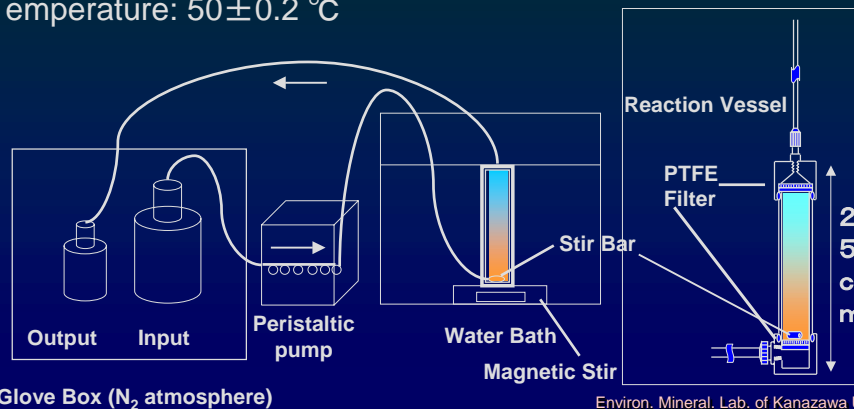


- (1) to determine reliable dissolution rates of smectite itself from neutral to highly alkaline condition
- (2) to formulate the effect of pH on smectite dissolution rate.

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

Experimental Setting

- System: Flow-through
- Reactor: Stirred Flow Teflon Cylindrical reactors (120mL in volume)
- Flow rate: 0.2 mL / min (Residence time: 10hrs)
- Temperature: 50 ± 0.2 °C



Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

Starting Material

Na-montmorillonite

(Kunipia-P[®]; Kunimine Ind. Co. Ltd)
purified from Na-bentonite (Kunigel V1)



Centrifugation
Na-saturation(1M NaCl)

Starting Material (< 2 μm fraction)
XRD (under controlled RH, EG, GK-test,
alkyl-ammonium method)
IR, SEM, AFM
XRF, N₂-BET

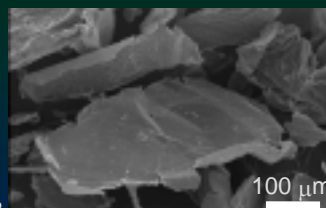


Fig. SEM image of the starting smectite.

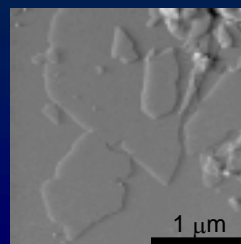


Fig. AFM image of the starting smectite in fluid cell

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

Solutions and Analyses

Solutions

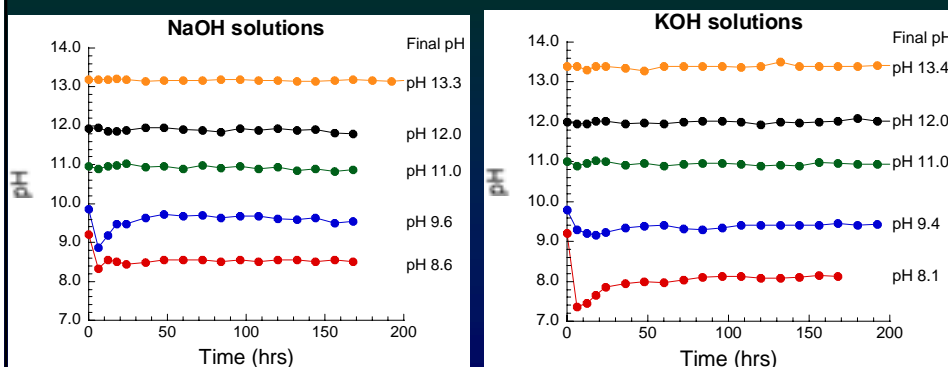
- NaOH-NaCl mixed solution
- KOH-KCl mixed solution
- pHs of input solution:
 NaOH: 9.2, 10.0, 11.0, 12.0 and 13.3
 KOH: 9.2, 9.8, 11.0, 12.0 and 13.4
- Ionic strength: 0.3 M

Analyses

Si: UV-Visible spectrophotometer
 (Molybdate blue method)
 Al: ICP-MS

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

pHs of Output Solutions



Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

Ongoing Works in Kanazawa

- Kinetics

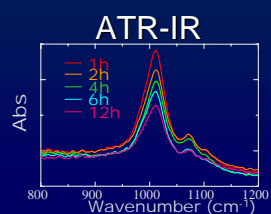
$$\text{Rate} = k e^{-E_{app}/RT} \cdot a_{H^+}^{n_{H^+}} \cdot \prod a_i^{n_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G_r)$$

Lasaga (1995)

Temperature
pH
Catalysis / inhibitor
Ionic strength
Deviation from equilibrium

- Mechanism (from *in situ* observation)

AFM observation in liquid cell



Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

Acknowledgements

The present study has been financially supported by

- Ministry of Economy and Industry, Japan.
- JAERI
- Kanazawa University, Japan

Environ. Mineral. Lab. of Kanazawa Univ.

緩衝材の鉄型化とCa型化に関する 基礎的研究例

小崎 完¹、香西直文²、大貫敏彦²、馬場恒孝^{2,3}、佐藤正知¹

¹北海道大学大学院工学研究科
量子エネルギー工学専攻

²日本原子力研究所東海研究所

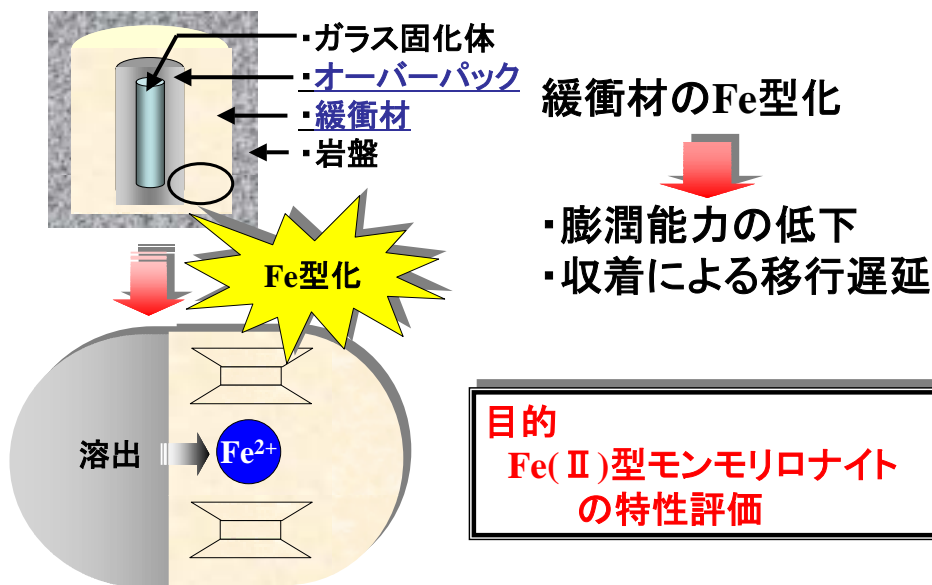
³核燃料サイクル開発機構 環境保全・研究開発センター

内 容

- 鉄型化モンモリロナイトの調製とその特性評価
- Cs⁺およびNa⁺イオンの拡散に及ぼす
Na型モンモリロナイトのCa型化の影響
- Na型モンモリロナイト中のCa²⁺イオンおよびFe²⁺
イオンの拡散挙動

鉄型化モンモリロナイトの調製とその特性評価

研究背景



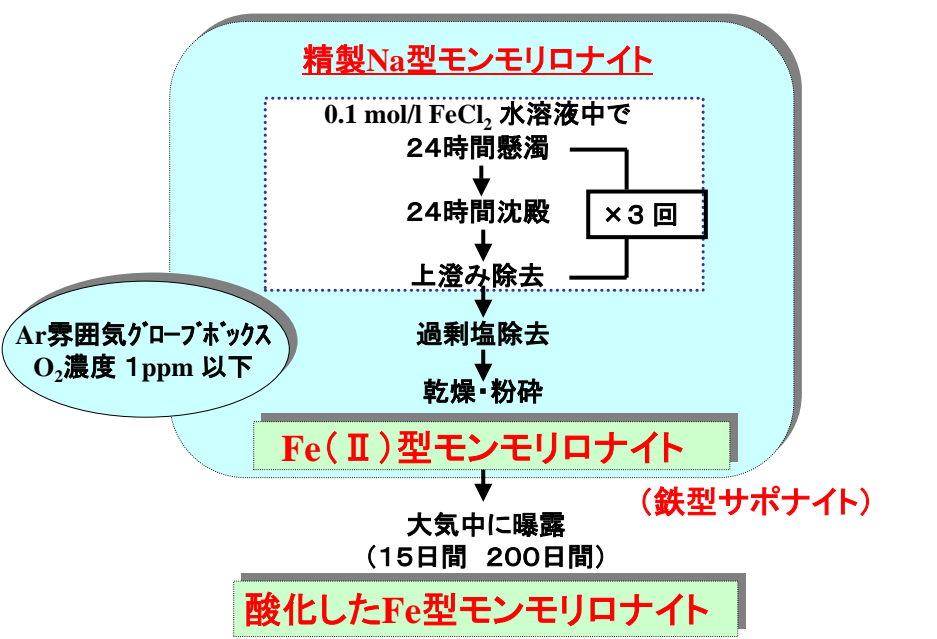
鉄型化モンモリロナイトの調製とその特性評価

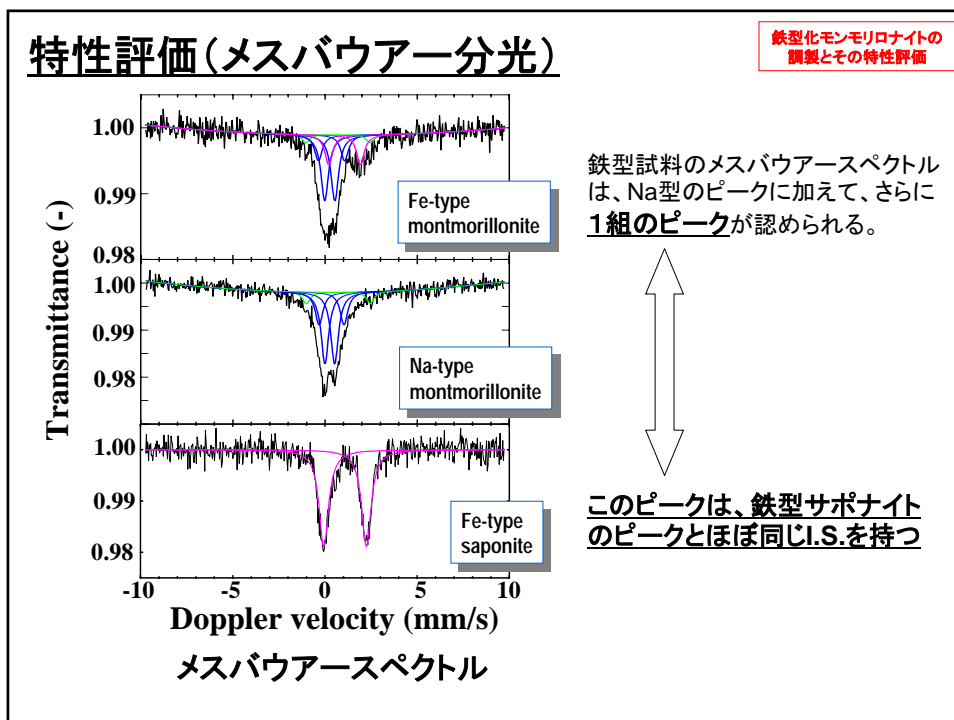
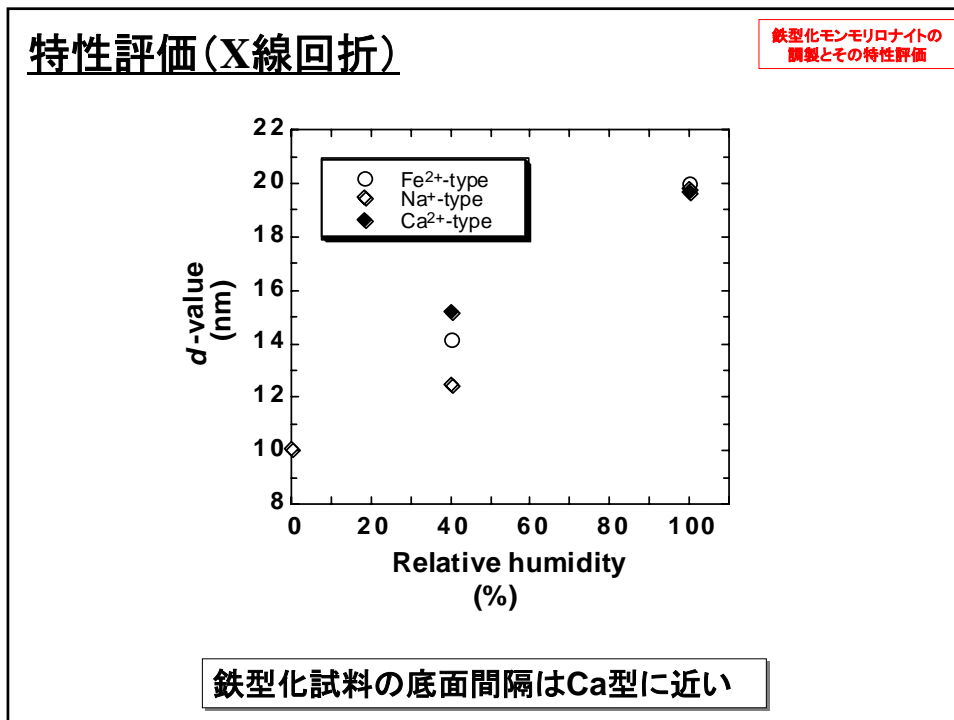
実験内容

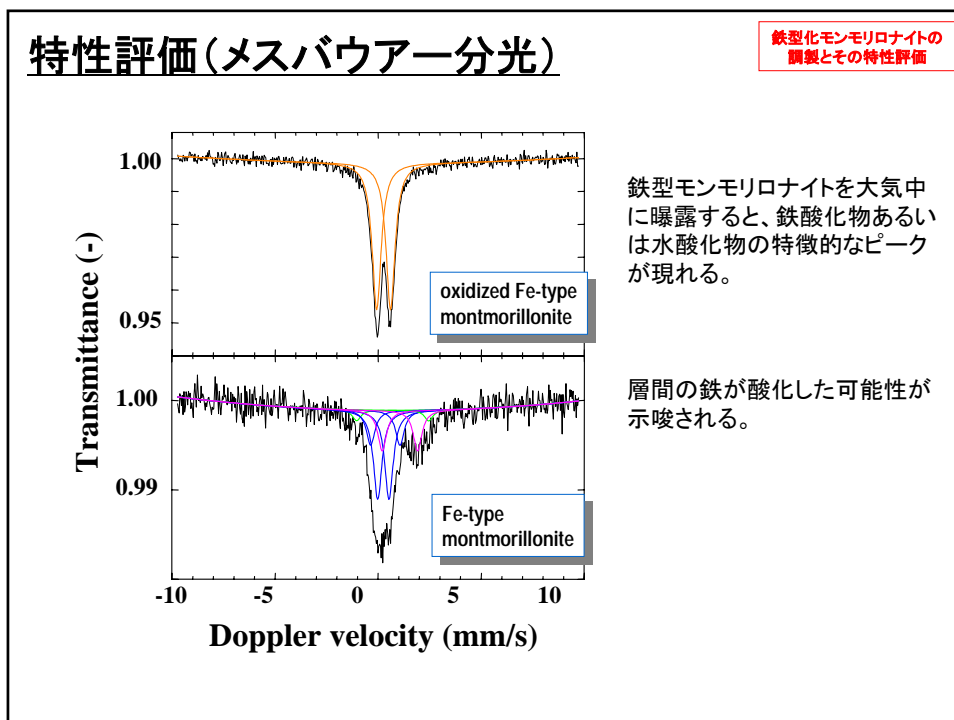
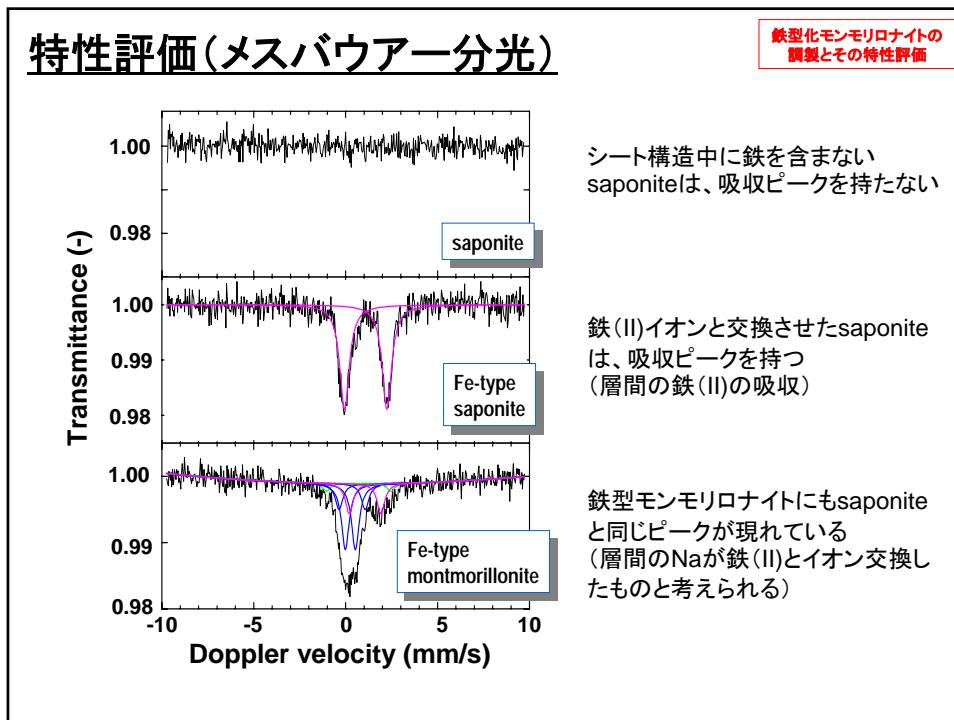
- ・Fe(II)型モンモリロナイトの調製
- ・特性評価
 - － X線回折法
 - －メスバウアー分光法
 - －選択的逐次抽出法
 - －示差熱分析法
- ・Se及びNpの収着挙動

鉄型モンモリロナイトの調製

鉄型化モンモリロナイトの調製とその特性評価

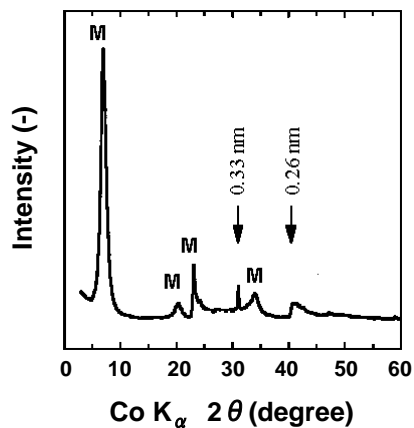






特性評価(X線回折)

鉄型化モンモリロナイトの
調製とその特性評価



酸化させた鉄型試料には、モンモリロナイトのピークの外、0.33nmと0.26nmに回折ピークが認められる。



Akaganeite(β -FeOOH)の可能性(?)

酸化させた鉄型モンモリロナイトのX線回折結果

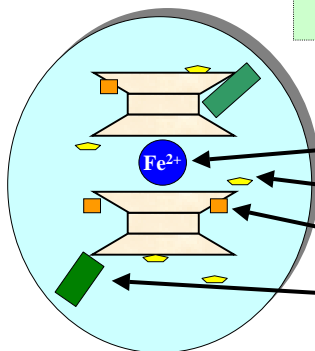
特性評価(選択的逐次抽出法)

鉄型化モンモリロナイトの
調製とその特性評価

選択的逐次抽出法

ある粘土鉱物が特定の試薬によって選択的に溶解されることを利用して行う分別・定量分析法

抽出剤の違いによりFeの化学形態は以下の4つに分類

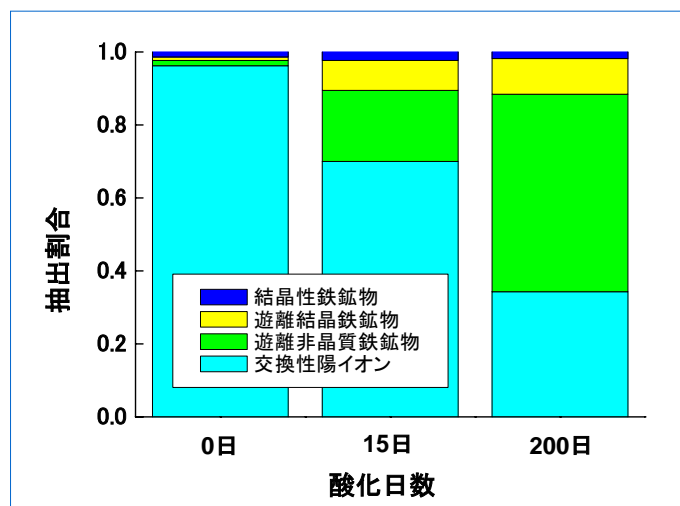


- ① 交換性陽イオン
- ② 遊離非晶質性
- ③ 遊離結晶性
- ④ 結晶性

吉永長則 他, 粘土化学, 23(1), 31-37 (1983)

特性評価(選択的逐次抽出法)

鉄型化モンモリロナイトの調製とその特性評価



- ・鉄型モンモリロナイト中の大部分の鉄は、交換性陽イオン(2価とするとCECと一致)。
- ・大気中では曝露時間とともに遊離鉄(結晶質、非結晶質)に変化する。

特性評価(まとめ)

鉄型化モンモリロナイトの調製とその特性評価

Fe(II)型モンモリロナイトの調製

- ①X線回折 : Na型と底面間隔に変化
- ②メスバウアー分光分析 : Na型とは異なる新たなピーク
: Fe(II)型サポナイトとI.S.の一致
- ③陽イオン交換容量 : Fe(II)と考えるとFe脱離量と一致
- ④示差熱分析 : Na型とは構造に大きな変化なし(?)

→ Feはモンモリロナイトの層間にFe(II)イオンとして存在

酸化したFe(II)型モンモリロナイトの調製

- ①酸化過程での色 : 白から黄色に変化
- ②メスバウアー分光分析 : Fe(II)型とは異なる大きなピーク
- ③X線回折 : モンモリロナイトとは異なるピーク
- ④選択的逐次抽出 : 酸化日数増加に伴い、析出量増加

→層間のFeは酸化日数増加に伴い、遊離鉄として析出

鉄型化モンモリロナイトの調製とその特性評価

収着挙動(実験方法)

-バッチ式収着実験-

pH: pH_{eq} 2-12

固液比: 1/100 (g/ml)

接触温度: 20°C

接触期間: 10日以上

固液分離: 遠心分離
(1.1×10^4 G 以上)

濃度測定: Se; ICP-AES
Np; 液体シンチレーションカウンター

-逐次脱離実験-

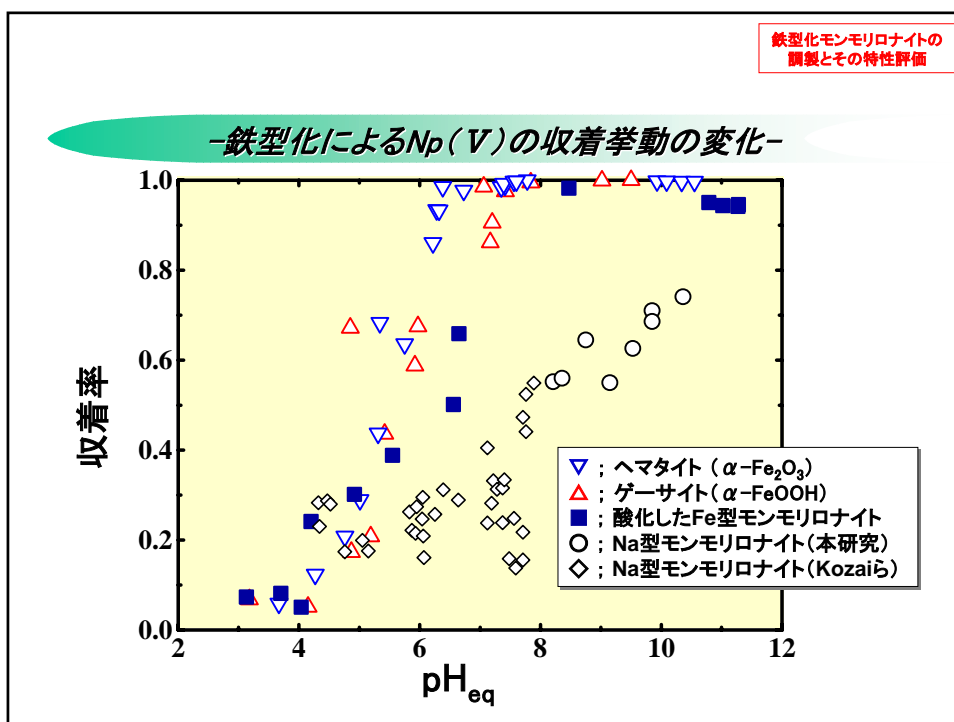
収着実験後の固相に**1M KCl**
固液比: 1/100 (g/ml)
密封20°Cで12時間以上接触
遠心分離 (1.1×10^4 G 以上)

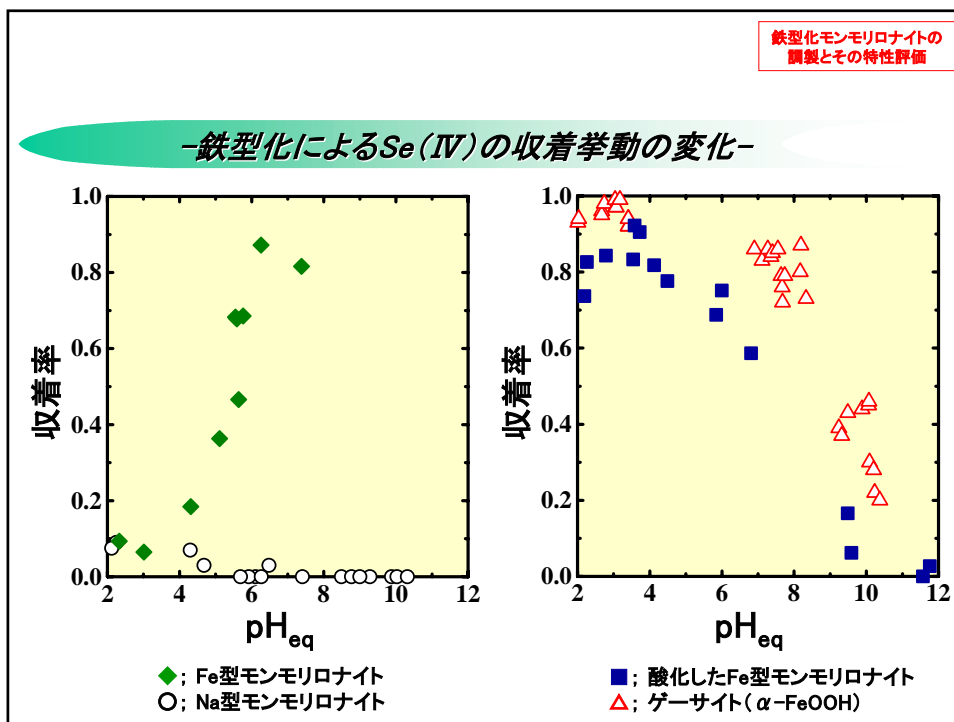
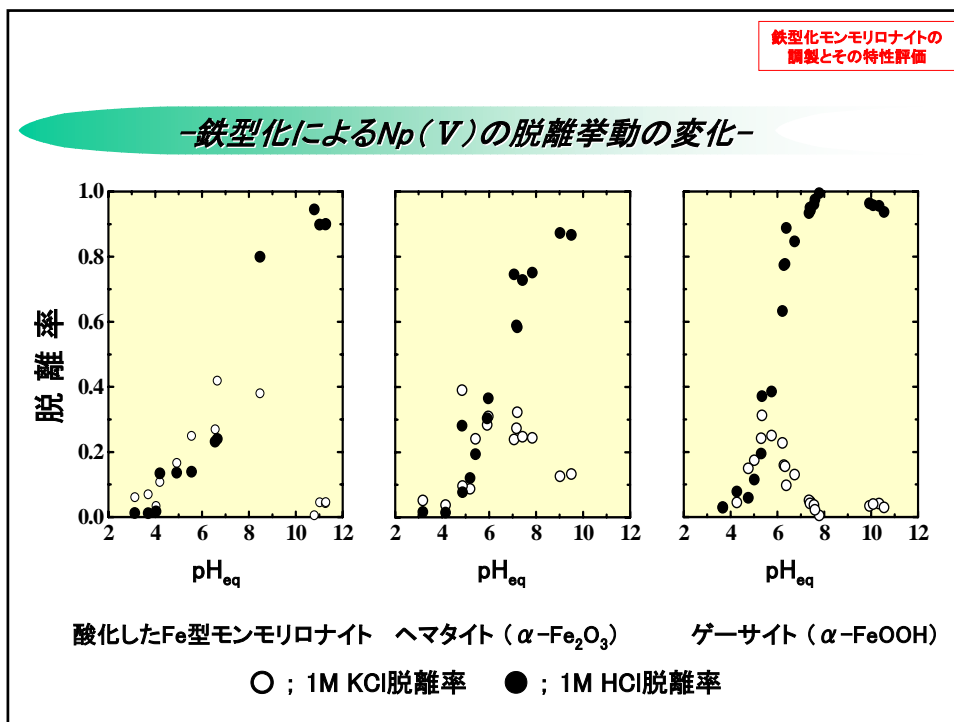
回収した固相に**1M KCl**

回収した固相に**1M HCl**

回収した固相に**1M HCl**

Fe型モンモリロナイトの実験
酸素濃度1ppm以下のAr雰囲気
溶液Eh: 520 mV (pH 2.0) ~ 27 mV (pH 11.8) 程度





結 論

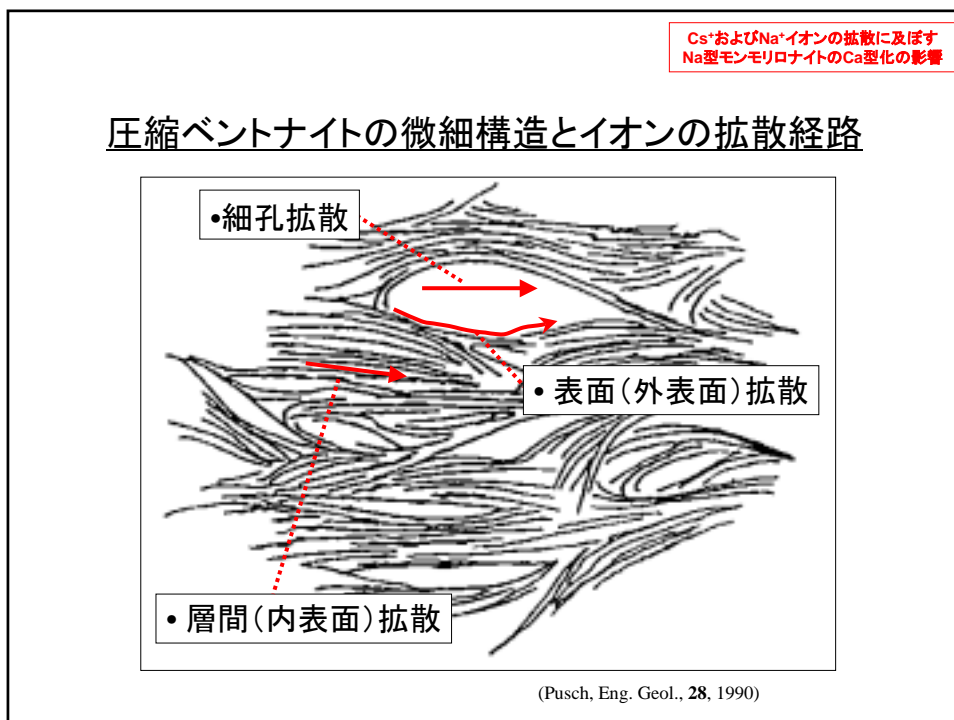
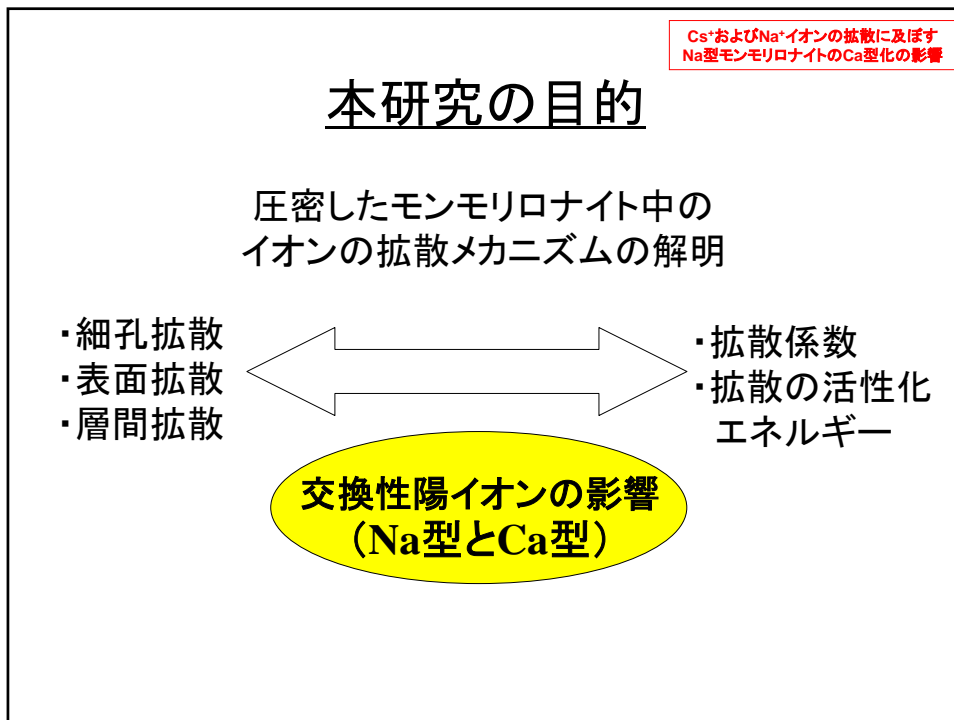
・ベントナイト中で予想されるpH領域においてSe(IV)、Np(V)の収着率は鉄型化により増加した

→オーバーパック腐食生成物の存在がSe(IV)、Np(V)など鉄と高い親和性のあると報告されていた核種の移行に対し遅延効果を生む

・Np(V)の収着・脱離挙動から、酸化した鉄型試料への収着は母体のモンモリロナイトではなく試料に生成した少量の鉄鉱物へ大部分のNp(V)が収着したと考えられる

鉄型化したベントナイトの核種移行遅延性能が健全なベントナイトとは明らかに異なる

Cs⁺およびNa⁺イオンの拡散に及ぼすNa型モンモリロナイトのCa型化の影響



Cs⁺およびNa⁺イオンの拡散に及ぼす
Na型モンモリロナイトのCa型化の影響

Na型およびCa型モンモリロナイト

交換性陽イオン	Na ⁺	Ca ²⁺
空隙サイズ	小	大
Cs ⁺ イオンの収着係数	大	小
イオンの位置	-----	層間 (選択的)

拡散実験

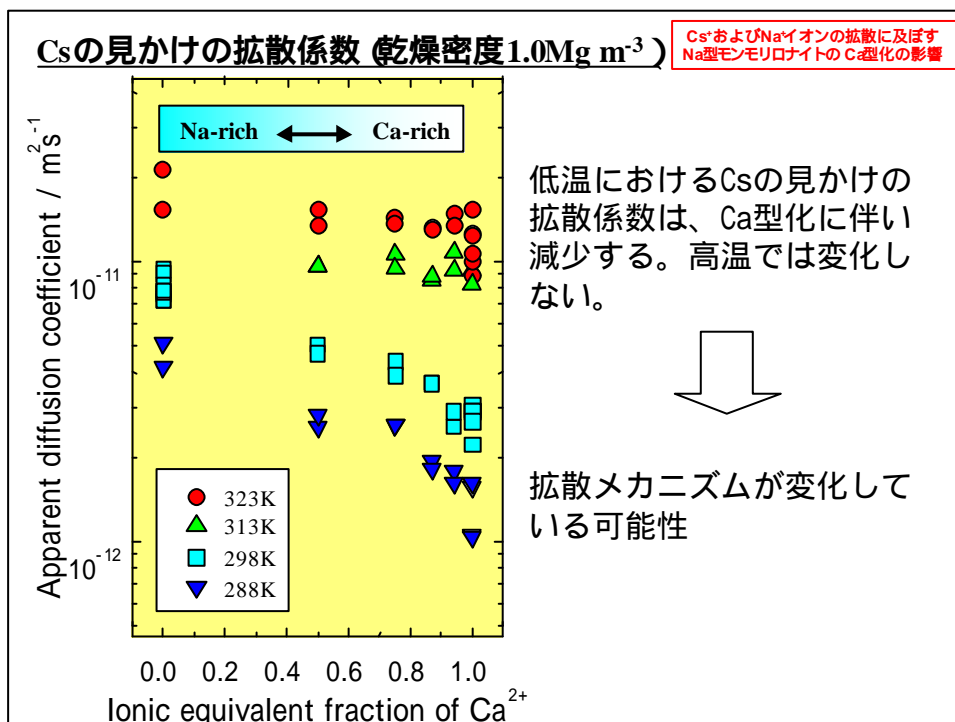
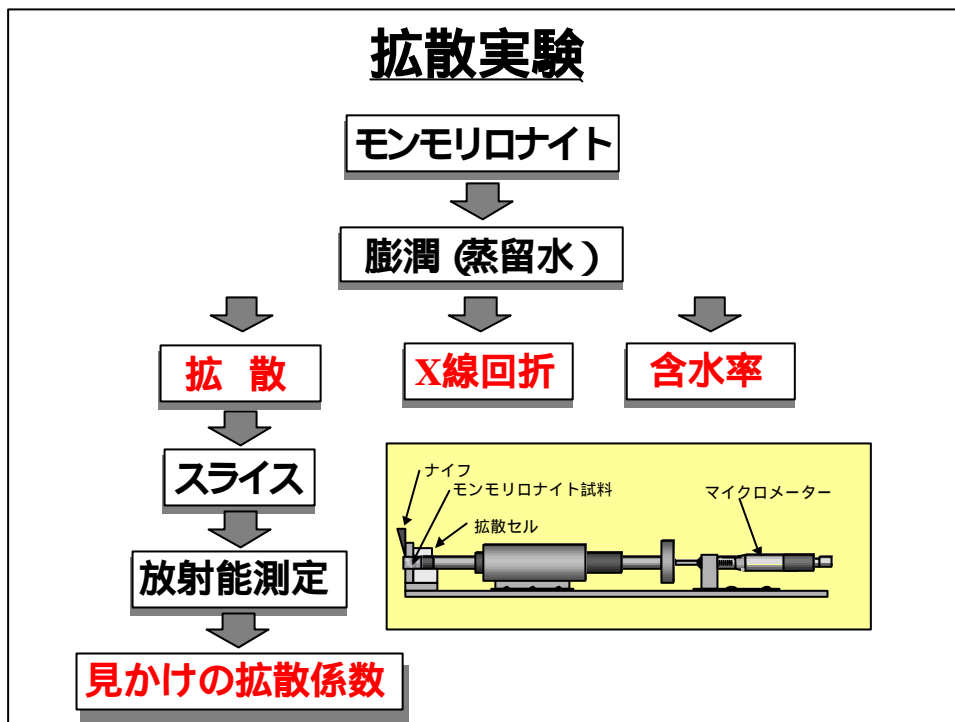


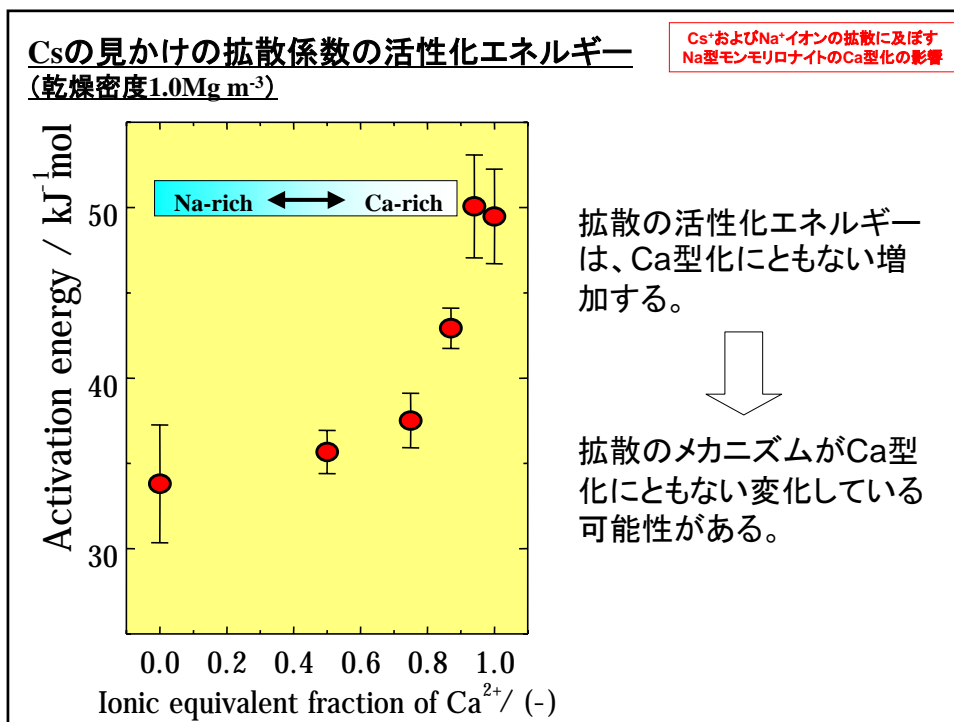
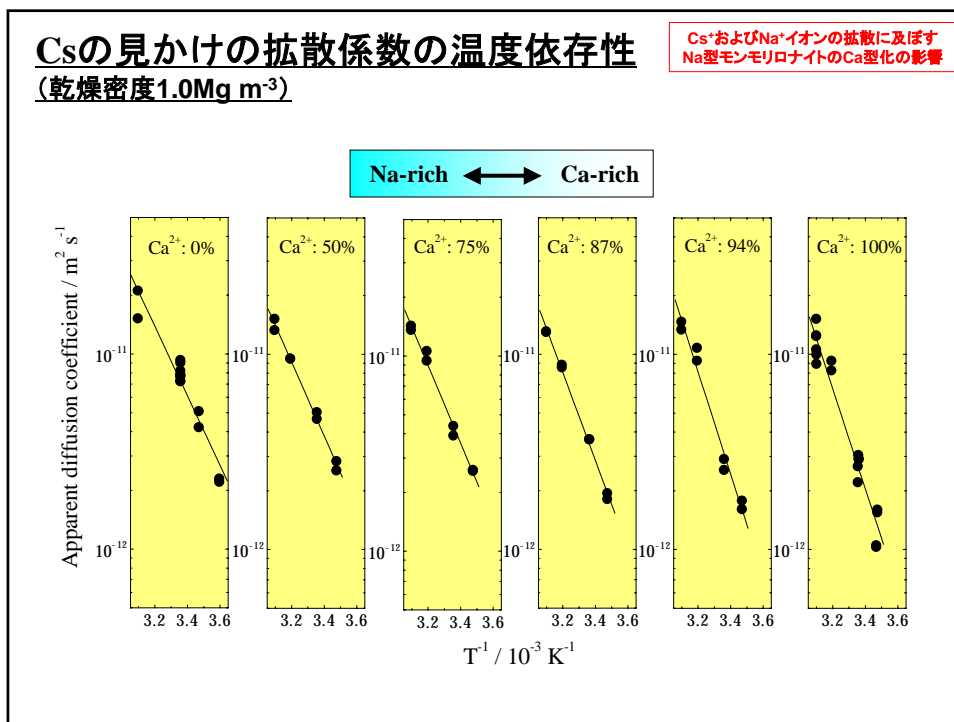
試料: Na型、Ca型モンモリロナイト
20mm×20mm φ

核種: ²²Na、¹³⁷Cs

膨潤: イオン交換水

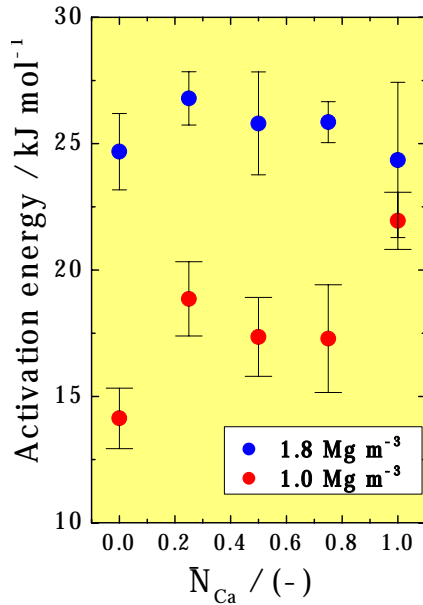
乾燥密度: 1.0、1.8 Mg m⁻³





Naの見かけの拡散係数の活性化エネルギー

Cs⁺およびNa⁺イオンの拡散に及ぼすNa型モンモリロナイトのCa型化の影響



活性化エネルギーに対する交換性陽イオンの影響

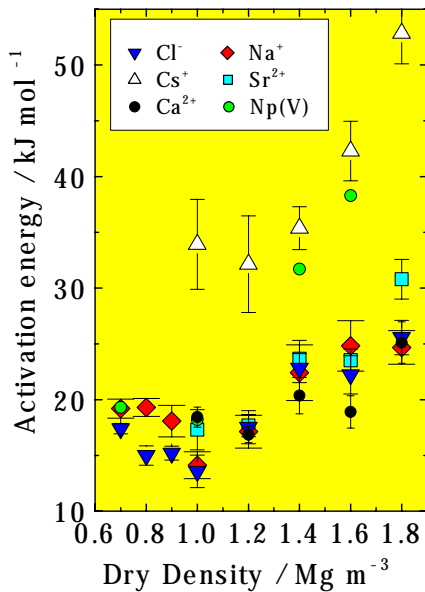
- ・高乾燥密度では影響なし (Na⁺、Cl⁻、Ca²⁺は同じEa)
- ・低乾燥密度ではステップ状に変化。



- ・高乾燥密度: 層間におけるイオン交換で拡散?
- ・低乾燥密度: 交換性陽イオンによって、微細構造の変化?

活性化エネルギーの乾燥密度依存性

Cs⁺およびNa⁺イオンの拡散に及ぼすNa型モンモリロナイトのCa型化の影響



- ・核種によって活性化エネルギーの

- 絶対値
- 乾燥密度依存性

が異なる

- ・乾燥密度1.8 $Mg\ m^{-3}$ では、Na⁺、Cl⁻、Ca²⁺はほぼ同じ値をとる



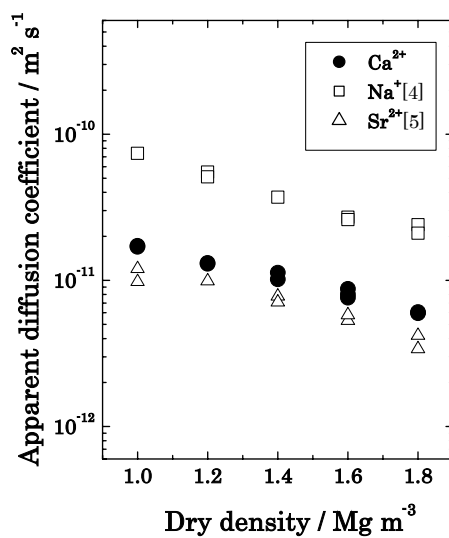
- ・複数の拡散プロセスが関与
- ・イオン交換の関与

Na型モンモリロナイト中のCa²⁺イオン およびFe²⁺イオンの拡散挙動

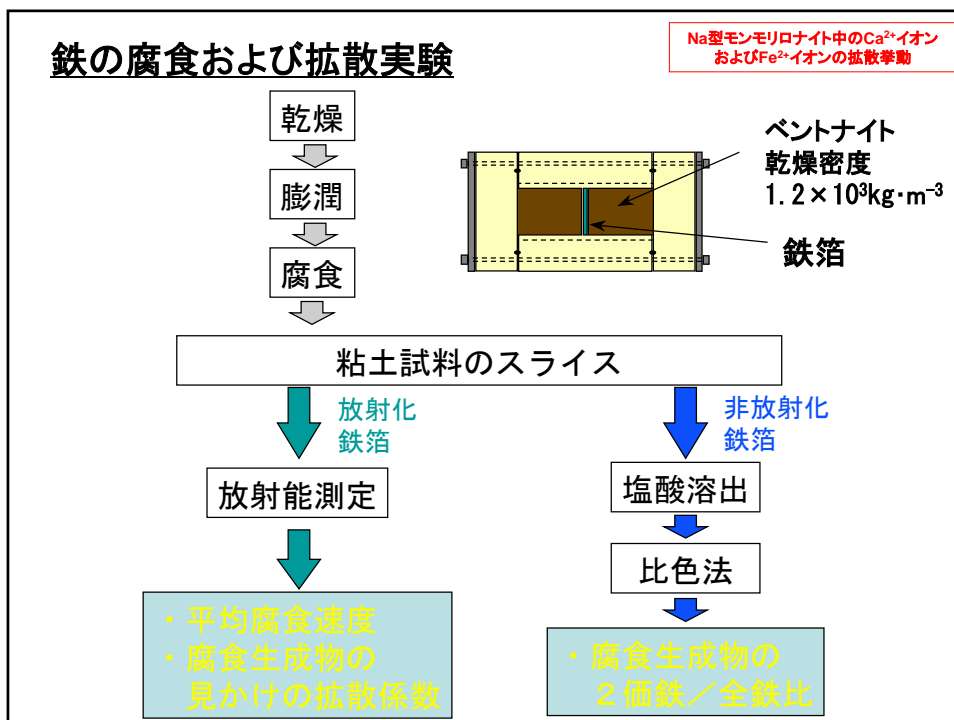
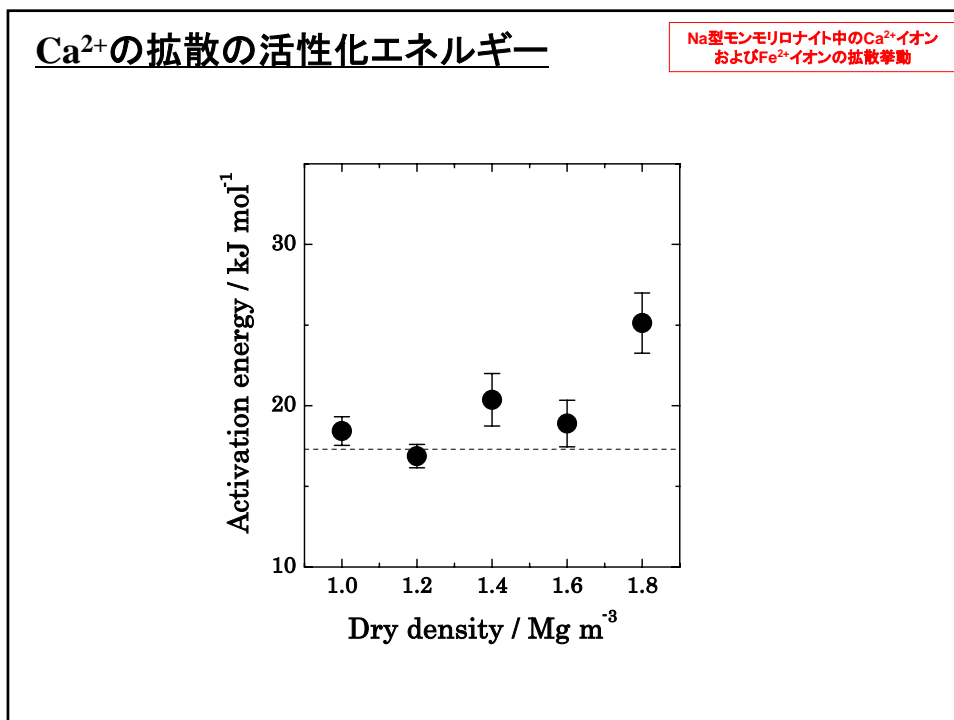
Ca²⁺の見かけの拡散係数

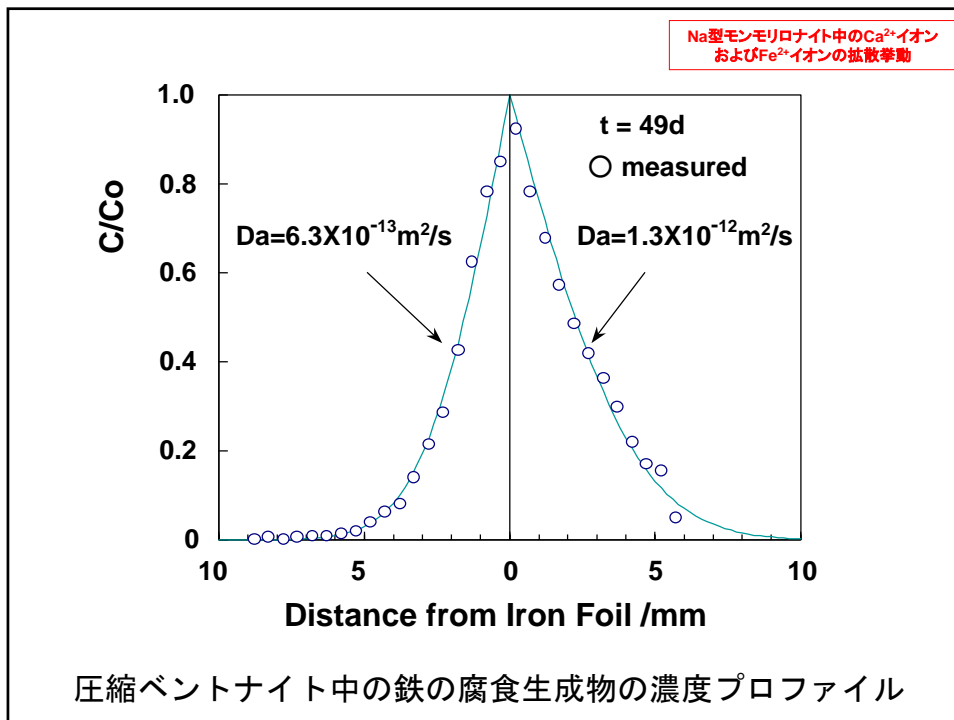
拡散温度298K

Na型モンモリロナイト中のCa²⁺イオン
およびFe²⁺イオンの拡散挙動



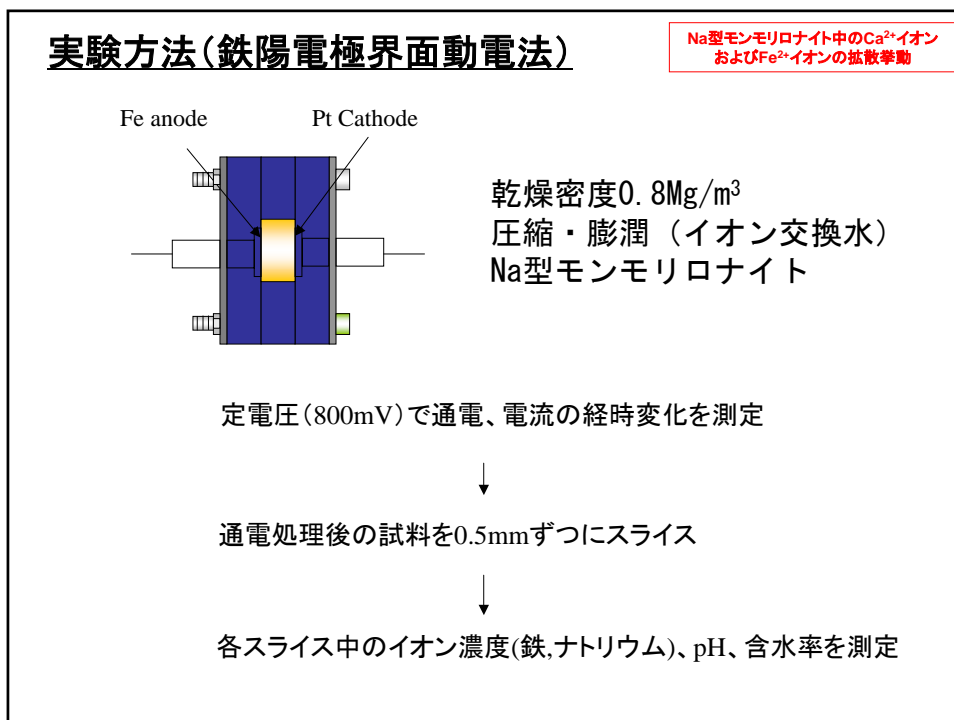
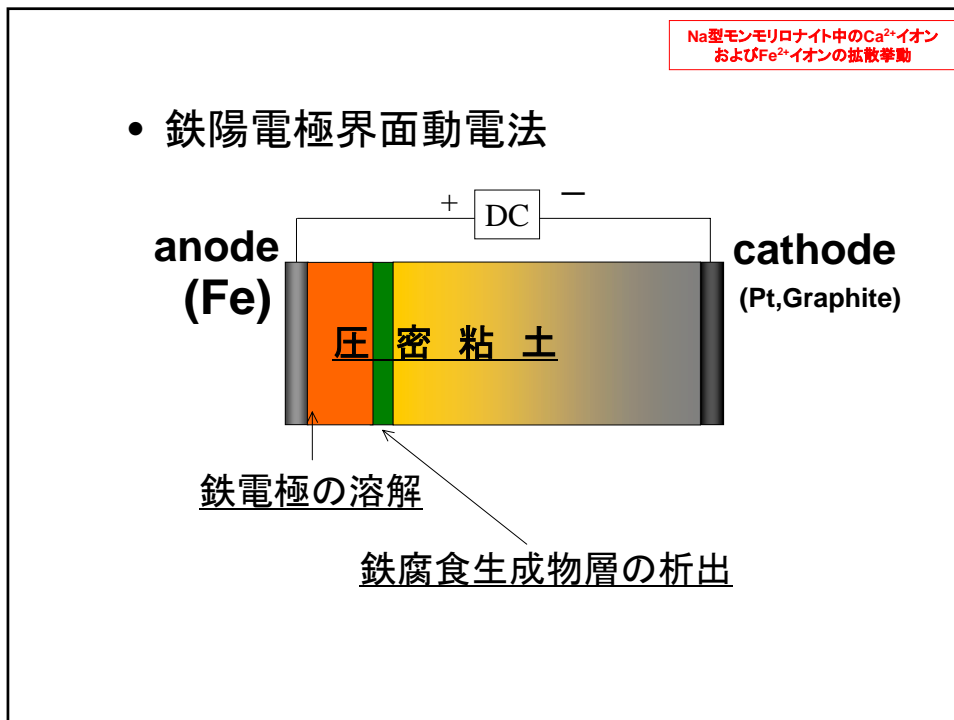
Ca²⁺イオンの見かけの拡散係数はSr²⁺イオンの値とほぼ同じである。

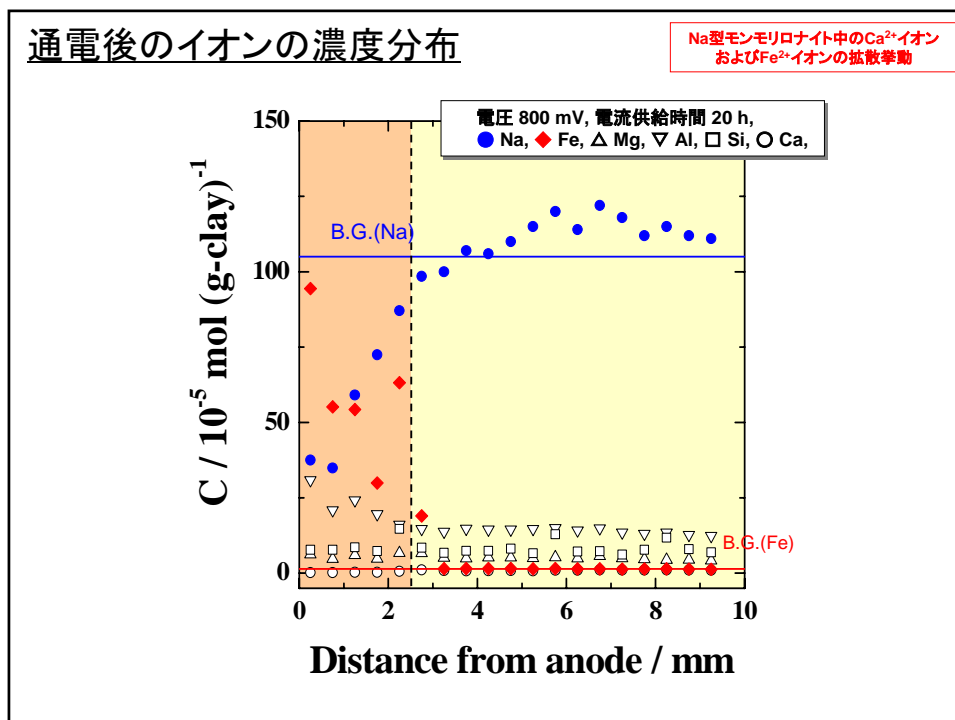
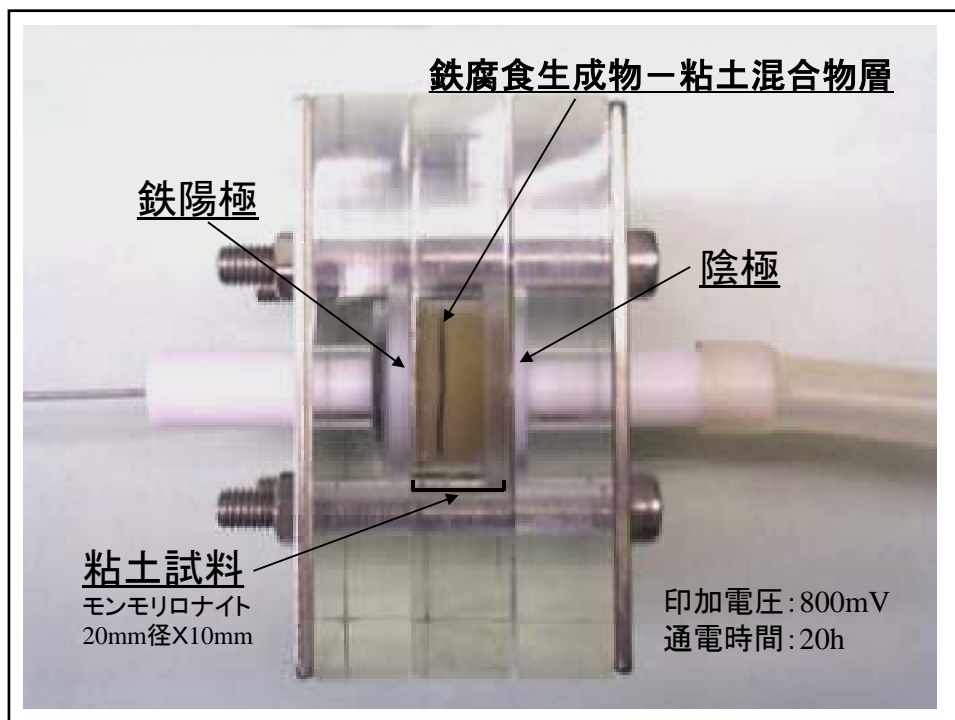




Na型モンモリロナイト中のCa²⁺イオン
およびFe²⁺イオンの拡散挙動

	ベントナイト試料	
	長時間乾燥試料 黄鉄鉱:酸化	24時間乾燥試料 黄鉄鉱:未酸化
平均腐食速度	~1.0 × 10 ⁻⁵ m/y	~3.2 × 10 ⁻⁶ m/y
見かけの 拡散係数	~1.3 × 10 ⁻¹² m ² /s	—————
鉄の 酸化還元状態	腐食生成物は2価 3価の鉄も存在	すべて2価





鉄陽電極界面動電法のまとめ

Na型モンモリロナイト中のCa²⁺イオン
およびFe²⁺イオンの拡散挙動

- 鉄陽電極を用いた界面導電法によって、粘土中に鉄腐食生成物と粘土から成る混合層が形成
- Na⁺イオン、鉄陽電極より溶出した Fe²⁺イオンは、電場により陰極側に移動
- 陰極で発生した OH⁻イオンが電場により陽極側に移動し、粘土中の pH 値が変化
- 電気浸透現象による粘土中の水の移行を確認
- 混合層は Fe²⁺イオンと OH⁻イオンの反応により形成

鉄陽電極界面動電法は、
- 粘土中の鉄の腐食の加速試験
- 粘土中のイオンの移行挙動試験
として有効な手法

参考文献

鉄型化モンモリロナイト

N. Kozai, Y. Adachi, S. Kawamura, K. Inada, T. Kozaki, S. Sato, H. Ohashi, T. Ohnuki and T. Banba, Characterization of Fe-Montmorillonite: A Simulant of Buffer Materials Accommodating Overpack Corrosion Product, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 38(12), 1141-1143(2001).

樫本裕輔、川村幸、小崎完、佐藤正知、香西直文、大貫敏彦、Na型モンモリロナイトの鉄型化に関する基礎的研究(3)、原子力学会2002年秋の大会、F62.

核種の拡散へのCa型化の影響

T. Kozaki, H. Sato, S. Sato and H. Ohashi, Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite, *Engineering Geology*, 54, 223-230(1999).

T. Kozaki, A. Fujishima, N. Saito, S. Sato and H. Ohashi, Effects of compaction and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite, Proc. of 6th International Workshop on Key Issues in Waste Isolation Research, 28-30 Nov., 2001.

Ca、鉄イオンの拡散挙動

T. Kozaki, Y. Adachi, K. Inada, S. Sato and H. Ohashi, Diffusion Behavior of Ca²⁺ Ions in Compacted Na-Montmorillonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV, 629-635(2001).

小崎完、河辺英樹、玉井秀明、佐藤正知、大橋弘士、高田實彌、森山裕丈：ベントナイト中の黄鉄鉱の酸化とそのオーバーバック材の腐食に与える影響、放射性廃棄物研究、Vol.3、33-40 (1996).

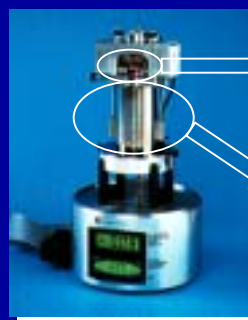
大橋弘士、佐藤正知、小崎完、鉄の酸化還元・元素濃集機能による能動的廃棄物処分および環境保全システムに関する基礎的研究(原子力基礎研究H11-003)、日本原子力研究所報告書、JAERI-Tech 2002-021.

原子間力顕微鏡による粘土鉱物の形態観察 および溶解過程その場観察

桑原 義博

九州大学大学院比較社会文化研究院

ATOMIC FORCE MICROSCOPE (AFM)



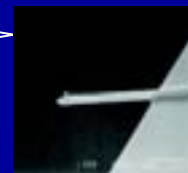
Multi-Mode SPM unit
(Digital Instruments)



Cantilever holder

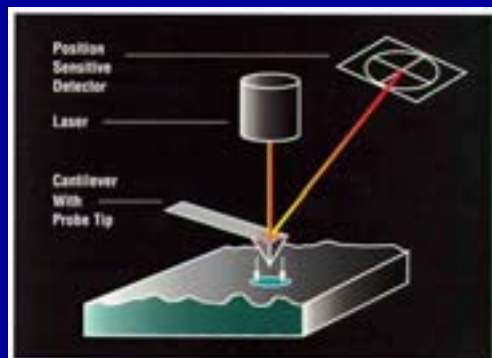


Piezo-electric scanner



Cantilever tip

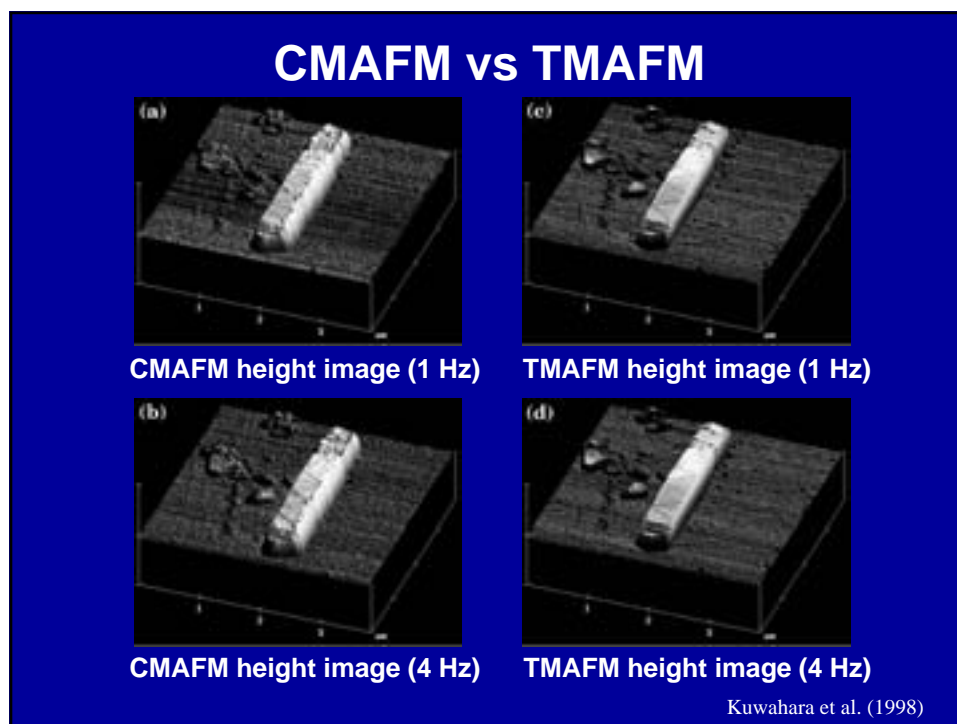
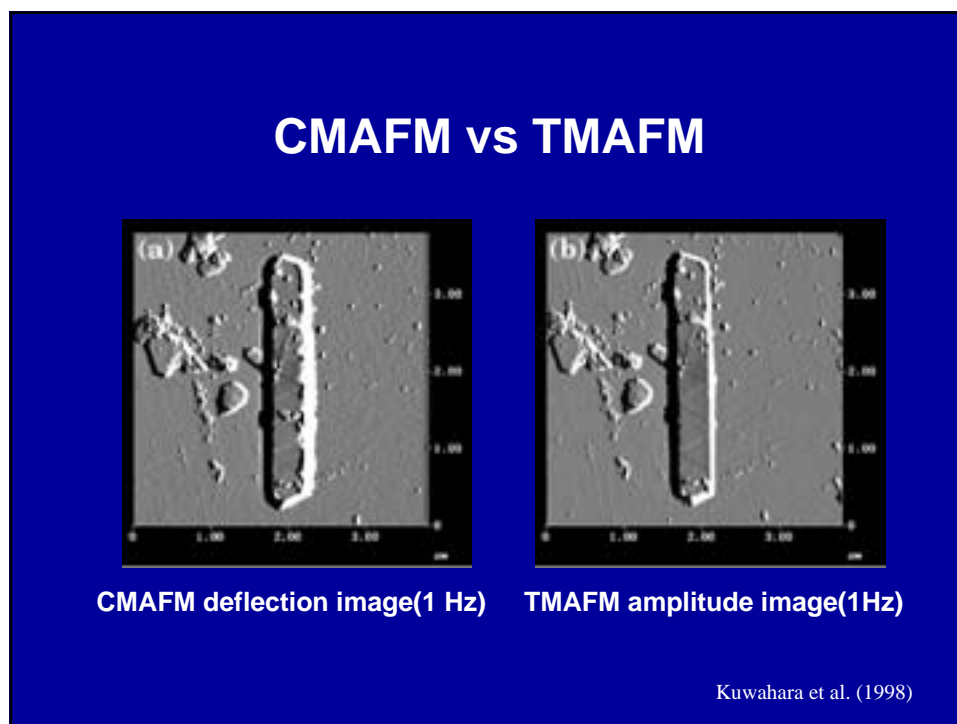
AFM IMAGING

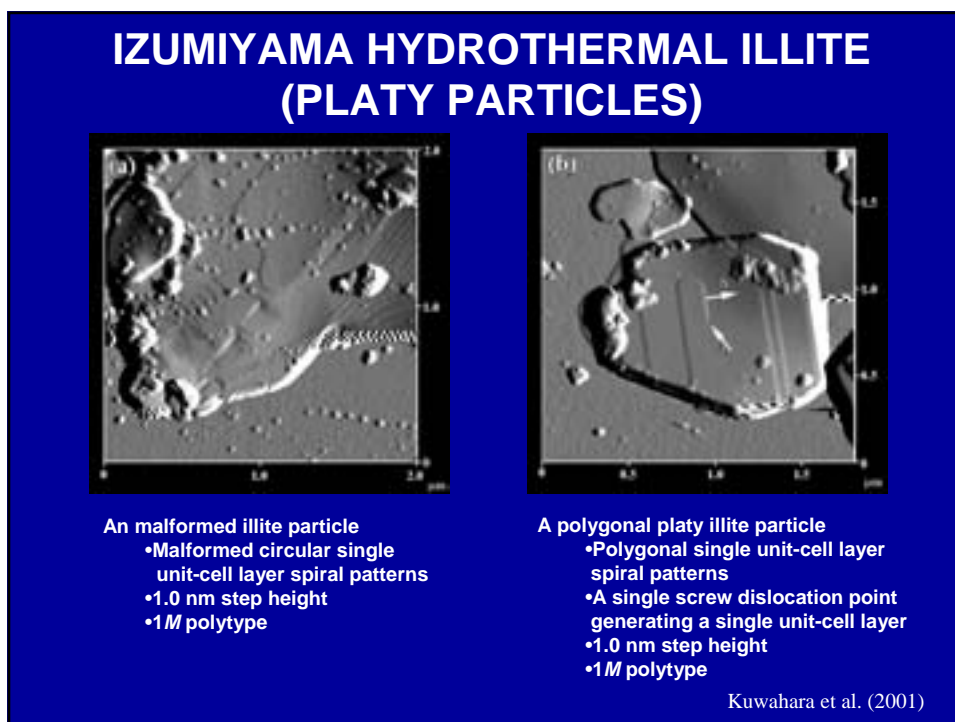
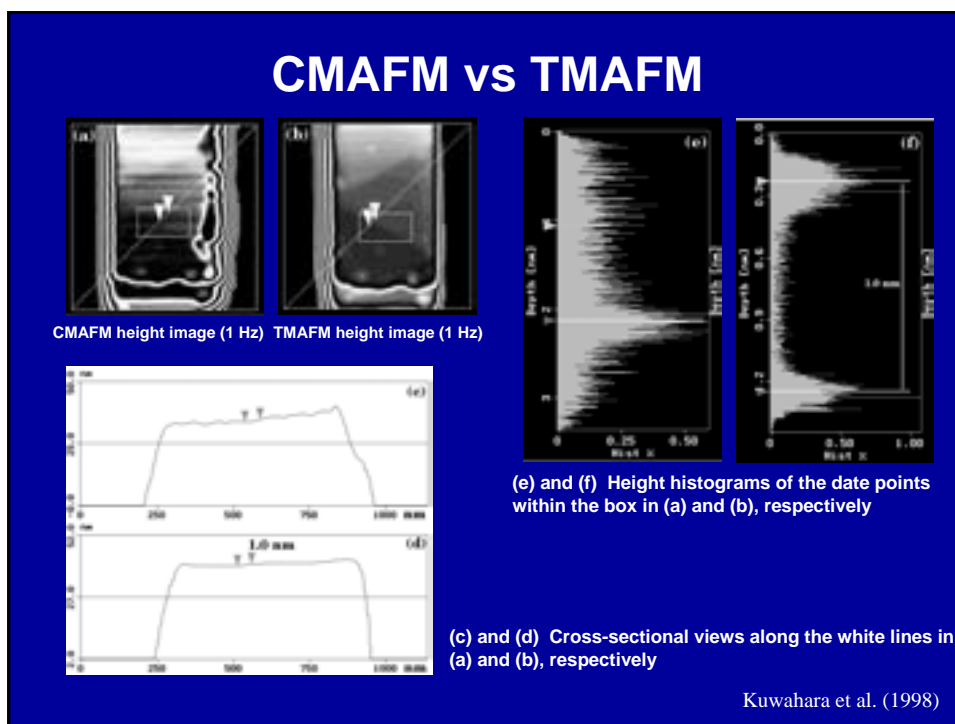


- Contact-Mode AFM (CMAFM)
- Tapping-Mode AFM (TMAFM)

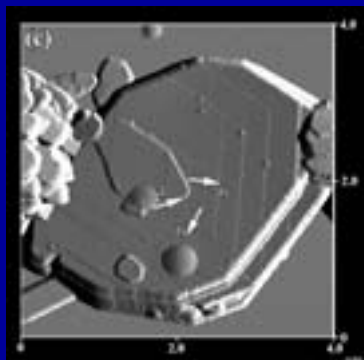
EXPERIMENTAL METHODS

- Sample: **Hydrothermal illite (Sample IZ2)** in the Izumiyama pottery stone from Arita, Saga Prefecture, Japan
- AFM: Nanoscope III with a multi-mode SPM unit (Digital Instruments, Inc.)
 - **TMAFM**
Cantilever : 125 μm -long Si cantilever
Images : Height and amplitude images
 - **CMAFM**
Cantilever : 200 μm , wedge-shaped Si_3N_4 cantilever
Images : Height and deflection images
- Scanner : J-head piezoelectric scanner
(125 μm XY scans and 5 μm Z scan)
- Scanning rates : 1.0 ~ 4.0 Hz
- Conditions : under ambient conditions



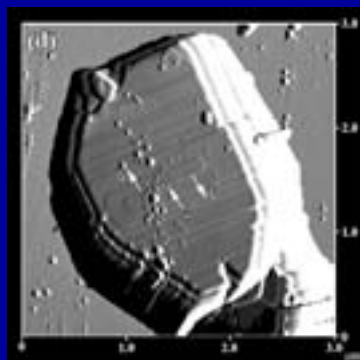


IZUMIYAMA HYDROTHERMAL ILLITE (PLATY PARTICLES)



A polygonal platy illite particle

- Interlacing patterns
- A single screw dislocation point generating a 120° rotation of two single unit-cell layers
- 1.0 nm and 2.0 nm step heights
- $2M_1$ polytype

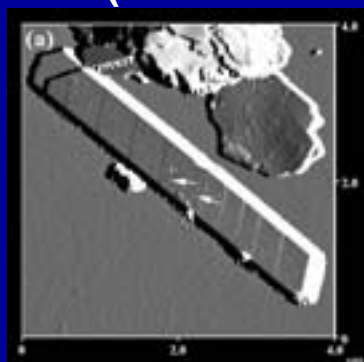


A polygonal platy illite particle

- Paired parallel step spiral patterns
- A single screw dislocation point generating a 180° rotation of two single unit-cell layers
- 1.0 nm step height
- $2O$ polytype

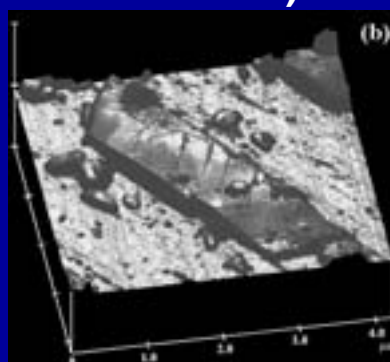
Kuwahara et al. (2001)

IZUMIYAMA HYDROTHERMAL ILLITE (LATH-SHAPED PARTICLES)



A lath-shaped illite particle

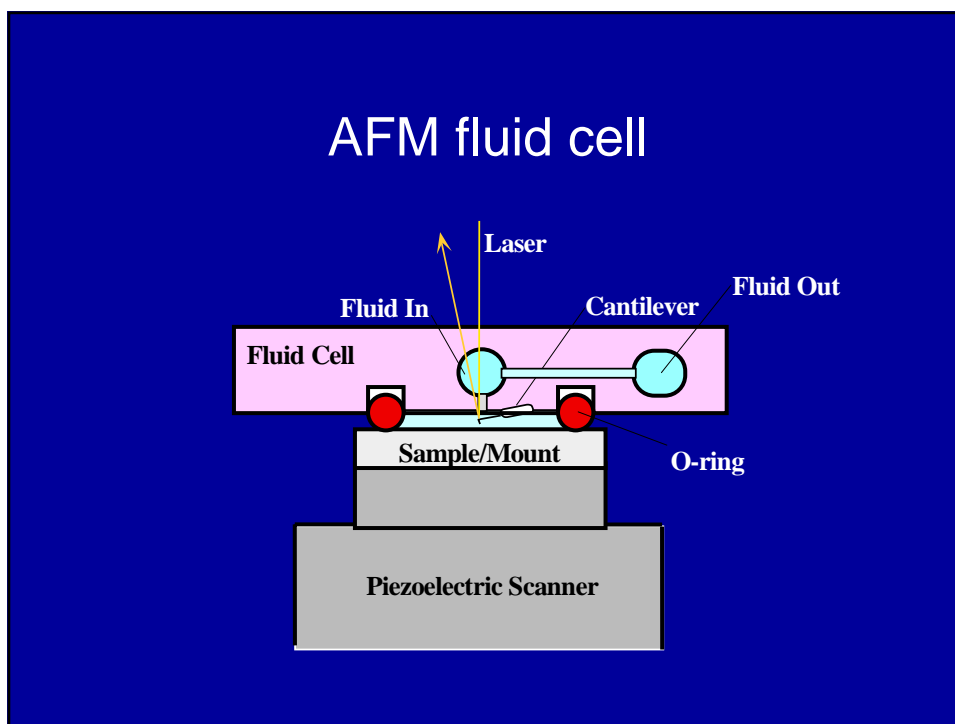
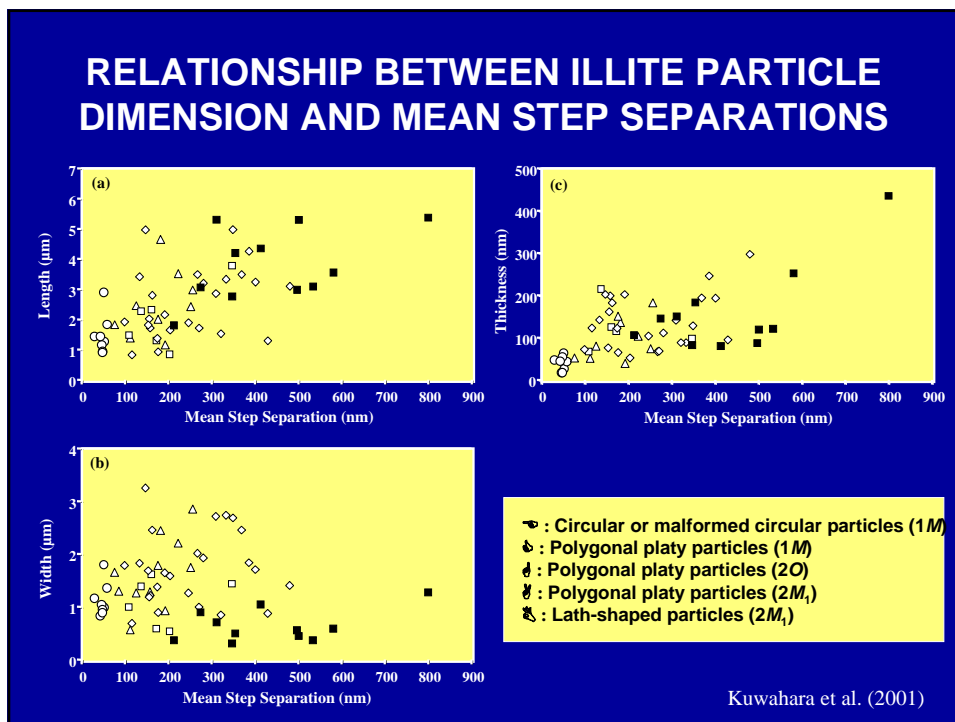
- Interlacing patterns
- A single screw dislocation point generating a 120° rotation of two single unit-cell layers
- 1.0 nm and 2.0 nm step heights
- Euhedral termination
- $2M_1$ polytype



A lath-shaped illite particle

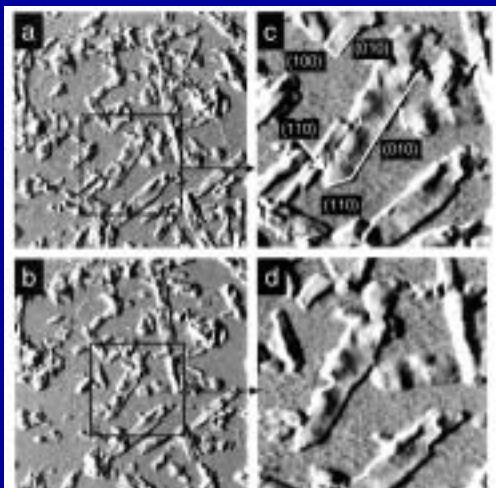
- Interlacing patterns
- A single screw dislocation point generating a 120° rotation of two single unit-cell layers
- 1.0 nm and 2.0 nm step heights
- Straight termination
- $2M_1$ polytype

Kuwahara et al. (2001)



Dissolution of hectorite: Real-time observations by AFM

Bosbach et al. (2000)



Sample: hectorite (trioctahedral smectite) (SHCa-1, Hector, California)
 Solution: pH 2 HCl solution
 Temperature: room temperature (22° C)
 Condition: flowing-through the cell with 5µL/min
 AFM scanning: CMAFM in fluid
 AFM tip: Si₃N₄ tip

- Clay immobilization in fluid AFM polyethyleneimine (PEI) coated-muscovite substrate

← After 40 min.

FIGURE 3. (a) Hectorite particles attached to a mica substrate imaged in-situ in pH 2 aqueous solution at 22°C (contact model, scan area : 1.5 × 1.5 µm²). The particle height represents one hectorite layer. (b) After 40 min, the lateral dimensions of all particles have been decreased due to dissolution of the edge surfaces, whereas the basal surfaces are not altered at all. (c) and (d) Close-up view of the central part of (a) and (b) (scan area : 400 × 400 nm²).

Dissolution rate, edge surface area (ESA) and total surface Area (TSA) of hectorite

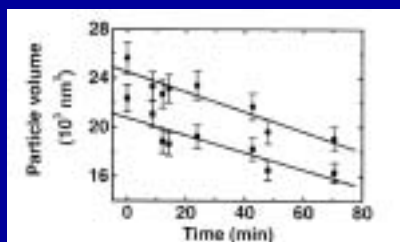


FIGURE 5. The volume of two individual hectorite particles consisting of one structural layer decreases linearly during a dissolution experiment with a constant rate.

Dissolution rate normalized to ESA:
 $7.3 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
 Dissolution rate normalized to TSA:
 $1.9 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

- phlogopite (Rufe and Hochella, 1999)
 dissolution rate normalized to ESA:
 $3.7 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
 dissolution rate normalized to TSA:
 $4.0 \times 10^{-12} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
- montmorillonite (Furrer et al. 1993)
 dissolution rate normalized to N₂ BET (32 m²/g):
 $\sim 10^{-14} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

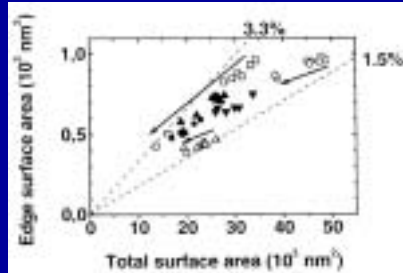


FIGURE 8. Reactive edge surface area vs. total surface area for eight individual particles (indicated by different symbols) measured in-situ during dissolution experiments. Arrows indicate the change of the particle dimensions during experiments. Constant ESA/TSA ratios are indicated by dashed lines. The contribution of the edge surface area to the total surface area varies between 1.5% and 3.3%. During dissolution experiments the ESA/TSA ratio of individual hectorite particles increased by up to 15%.

TSA: $\approx 730 \text{ m}^2/\text{g}$
 ESA: about 1.5-3.3% of the TSA
 (N₂ BET: 114 m²/g (Schlegel et al. 1999))

- Wyoming montmorillonite (Sposito 1984)
 N₂ BET: 20 m²/g, CBP BET: 800 m²/g

A F M (DI社製) による粘土鉱物の溶解過程 その場観察実験における問題点

- 研究室のA F Mでは、現在のところ室温での溶解実験しか行えない。専用温度可変装置アクセサリーがあるが、仮に装備しても50℃までの液中実験しか行えない。(O-リングで密封しているDI社製の液中セルでは、それ以上温度が高くなると液漏れを起こすと予想される)
- 高pH条件での溶解実験では、汎用のSi 探針、あるいはSi₃N₄ 探針が使えない。(ダイヤモンド探針を使うことになるだろうが、恐らく高価である)
- 液中での粘土試料の固定は、まだ不完全である。(改善の余地あり)

風化環境での鉱物-微生物相互作用 —バクテリアによるスメクタイトの溶解例—

河野元治（鹿児島大）

研究のバックグラウンド

風化環境に生息する微生物

地球表層での物質進化へのインパクト

スメクタイトの溶解実験

微生物の表面電荷とSiの吸着

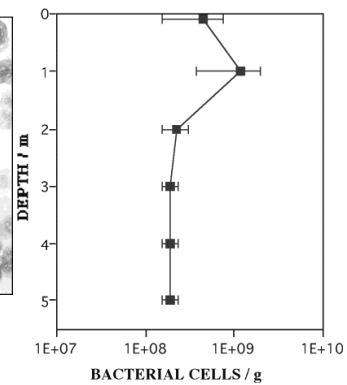
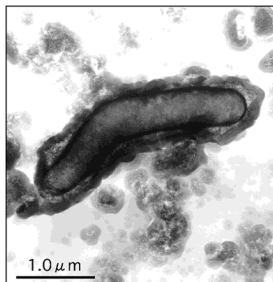
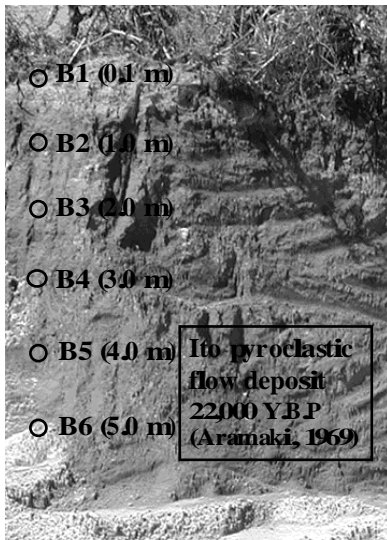
非微生物反応によるスメクタイトの溶解

貧栄養条件での微生物によるスメクタイトの溶解

富栄養条件での微生物によるスメクタイトの溶解

第4回緩衝材の長期安定性評価に関する調査専門委員会 (2002.2)

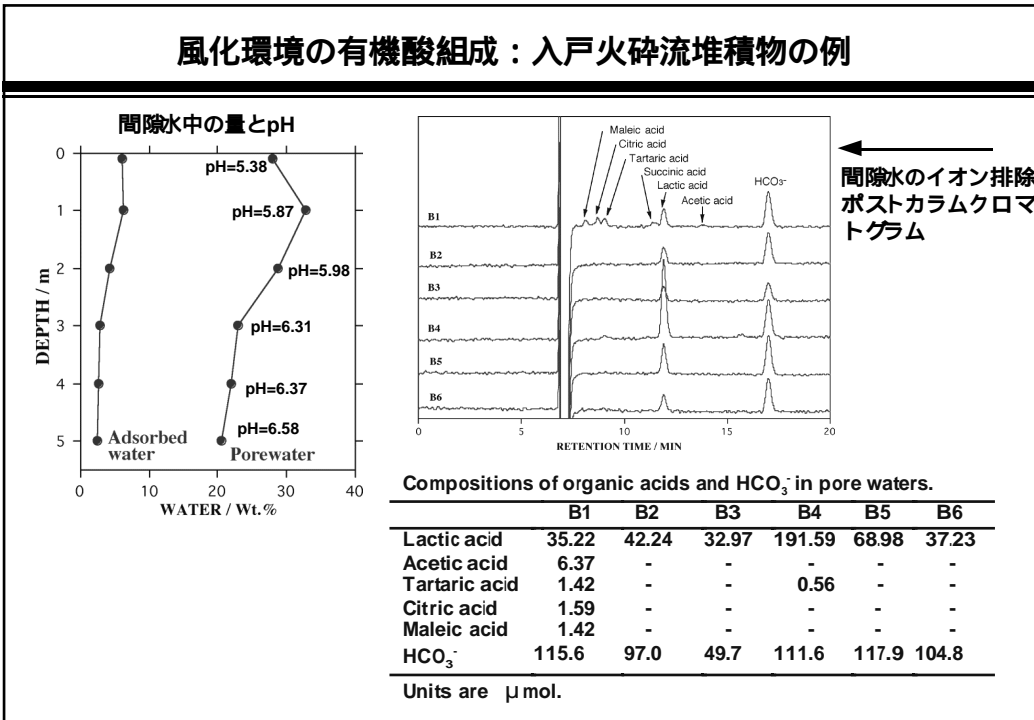
風化環境に生息する微生物：入戸火砕流堆積物の例



風化堆積物中の微生物量

$1.5 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9$ cells/g

風化環境の有機酸組成：入戸火砕流堆積物の例



微生物による鉱物の溶解と地球の物質進化へのインパクト

1) 鉱物の溶解促進因子

- ・ 間隙水のpH変化
- ・ 有機分子放出 (有機酸、多糖、酵素、その他)
- ・ 細胞表面へのイオン吸着
- ・ 酸化還元作用

2) 斜長石に対する溶解促進効果

- ・ Siの溶脱 数倍 ~ 10数倍
- ・ Alの溶脱 10 ~ 100倍

3) 地球の物質進化に及ぼす影響

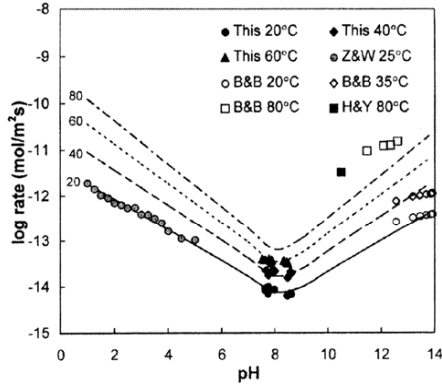
微生物生息域 地球表層のほぼ全域から地下数1000m

- 生息数
- ・ 風化堆積物中 10⁶ ~ 10⁹ cells/g
 - ・ 海底、湖底堆積物 10⁴ ~ 10⁶ cells/g
 - ・ 地下深部 10⁴ ~ 10⁶ cells/g

生息時間 38億年

スメクタイトの溶解速度と影響する因子

スメクタイトの溶解速度 (Huertas et al., 2001)



溶解速度に影響する因子

- 温度、pH、飽和度
- 反応系のイオン強度
- 炭酸イオン濃度
- 有機分子の種類と濃度
- 端面官能基に対する水素結合
- 溶液中での錯体形成

スメクタイトの溶解実験

Bacillus subtilis (JCM No. 2499)

培養 (YG培地, 30 , 10days)
 洗浄 (0.1mM HCl, 脱イオン水)
 凍結乾燥
 実験用試料

微生物の表面特性

微生物表面の電荷測定
 微生物表面へのSiの吸着実験

スメクタイト (クニピアF)

Na-飽和、脱イオン水洗浄
 H₂O₂処理 (90 , 24h)
 脱イオン水洗浄
 凍結乾燥
 実験用試料

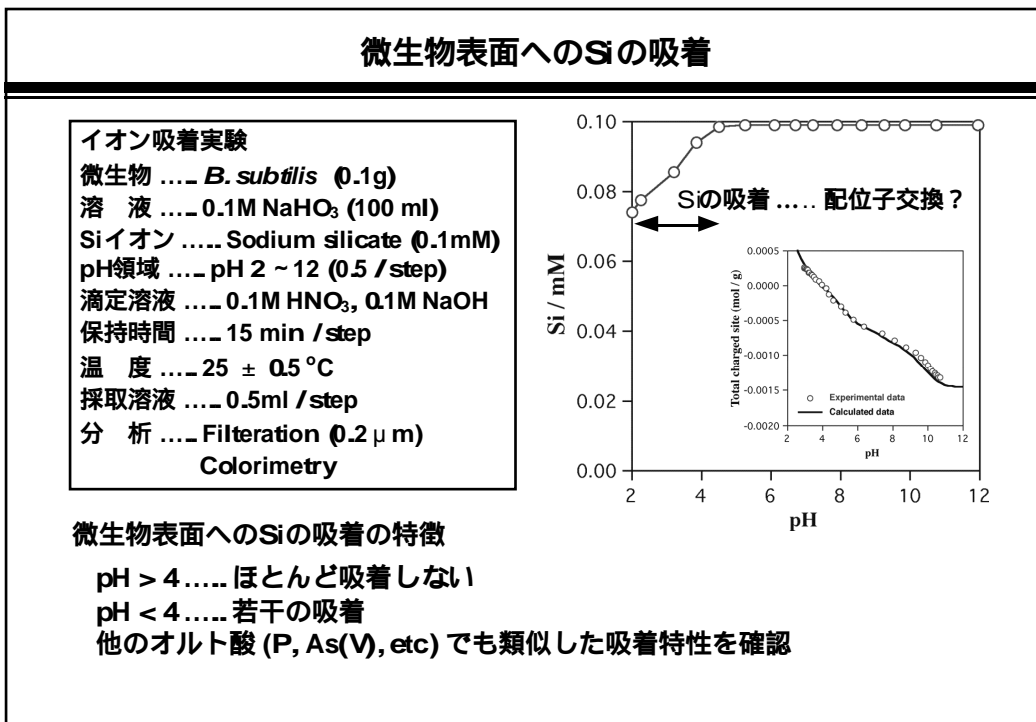
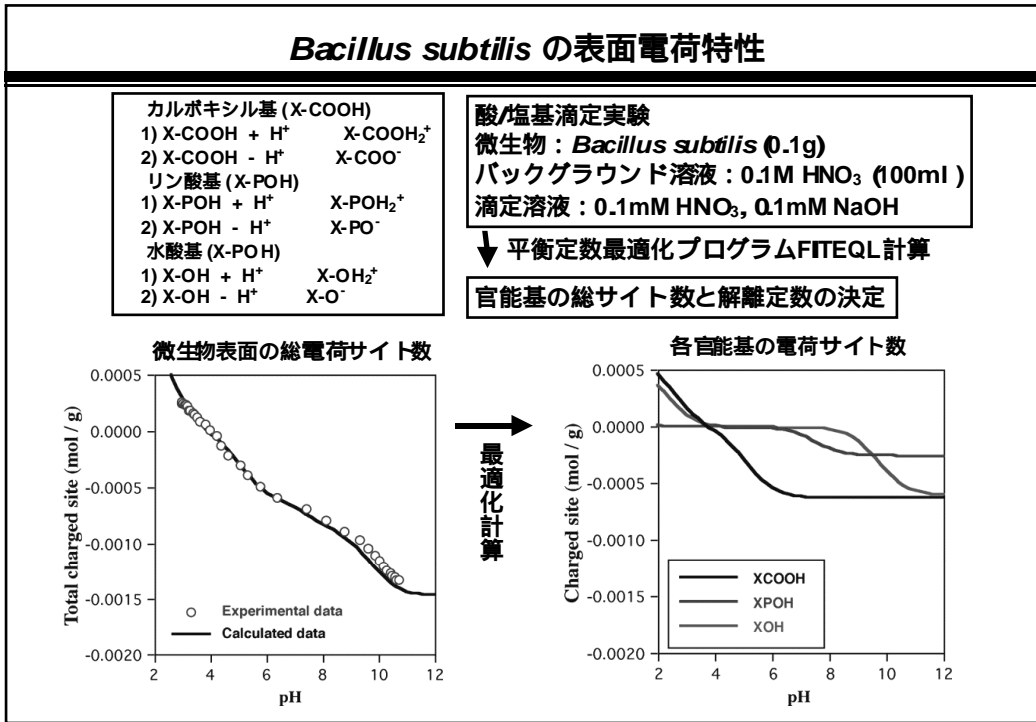
比表面積測定 (BET法)

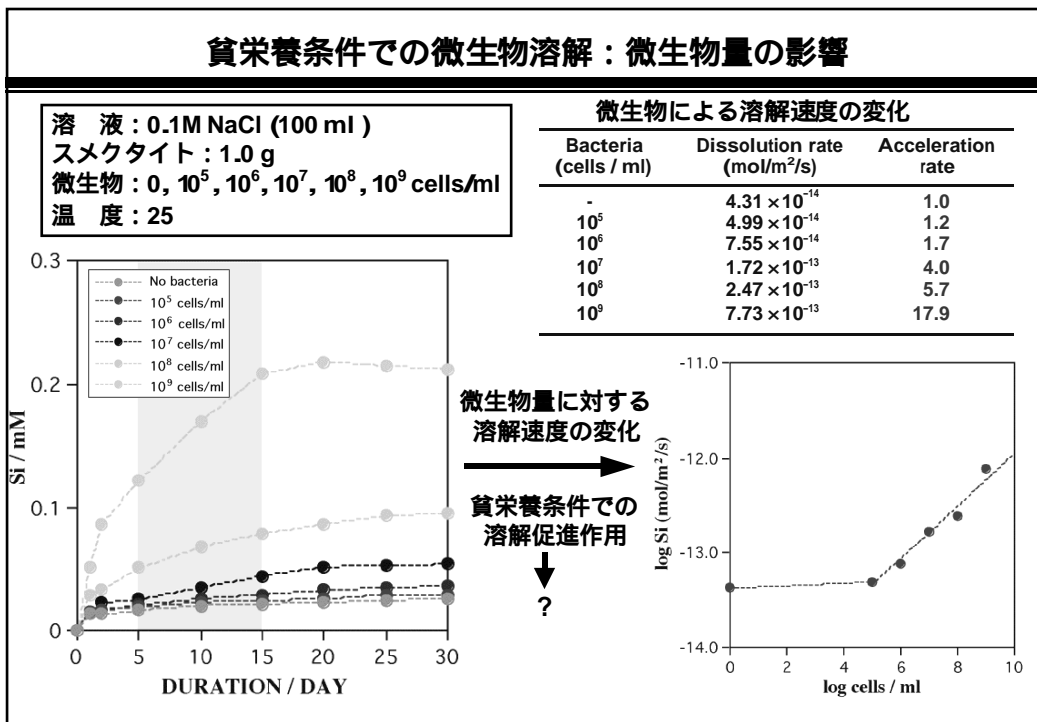
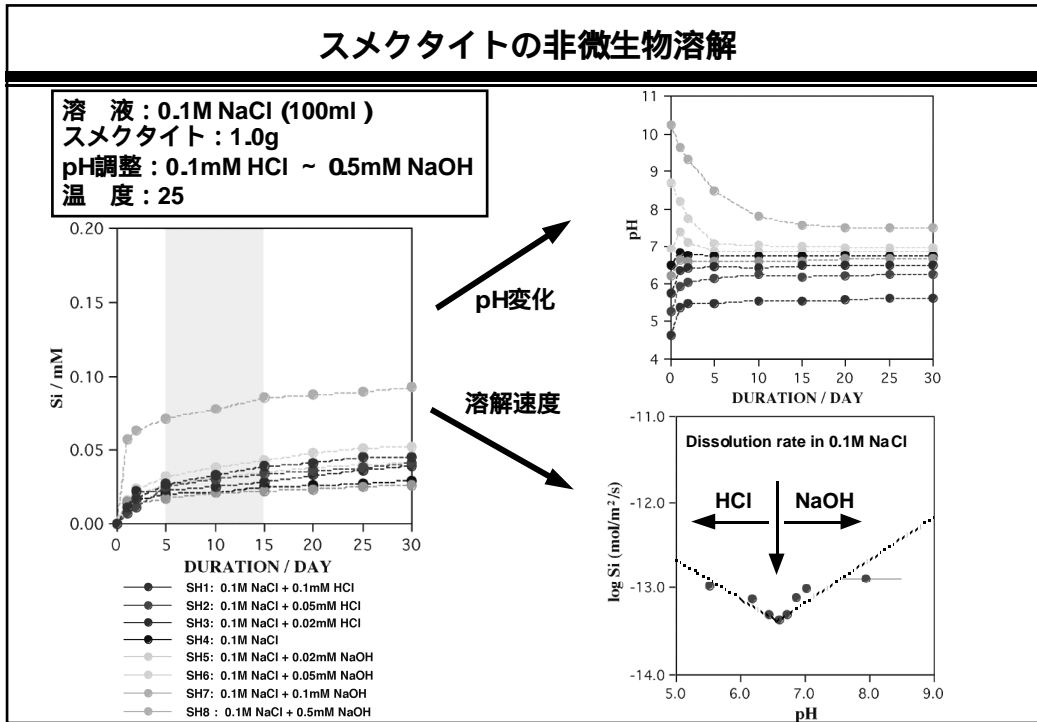
溶解実験 (バッチ法)

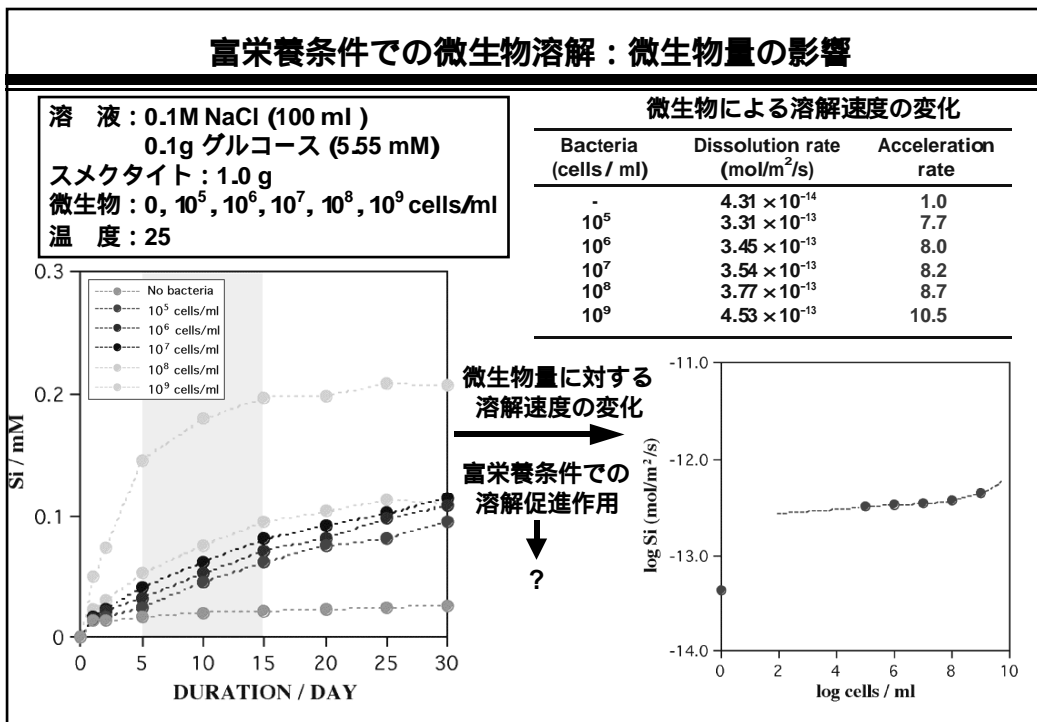
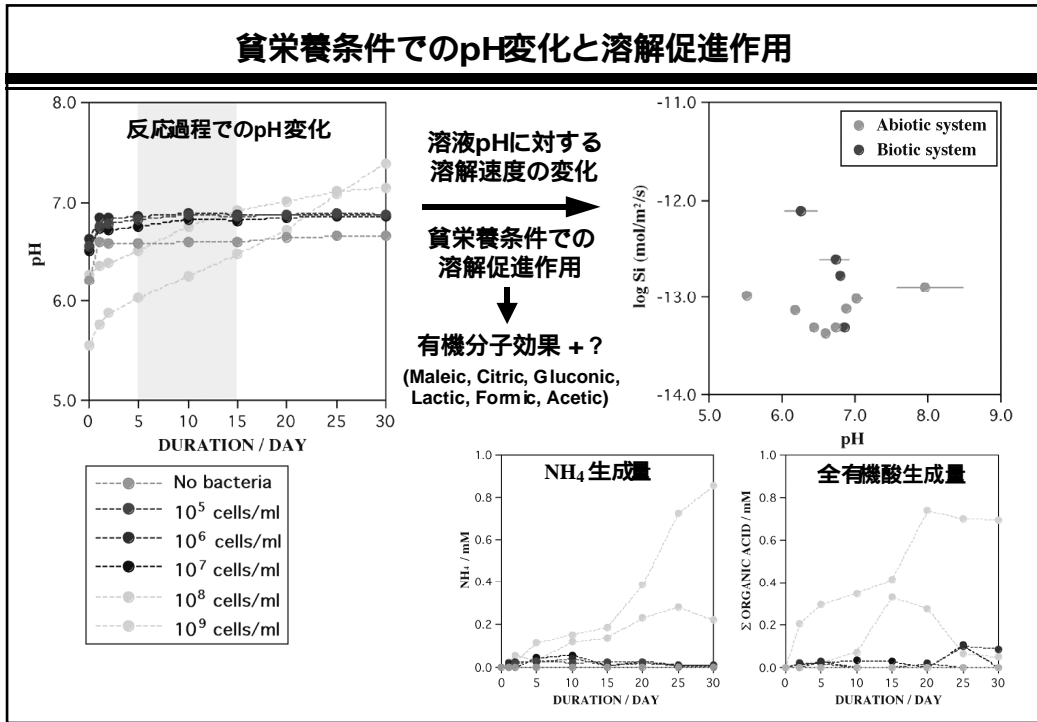
反応系: 試料: 1.0g, 溶液: 0.1M NaCl 100ml
 温度 25

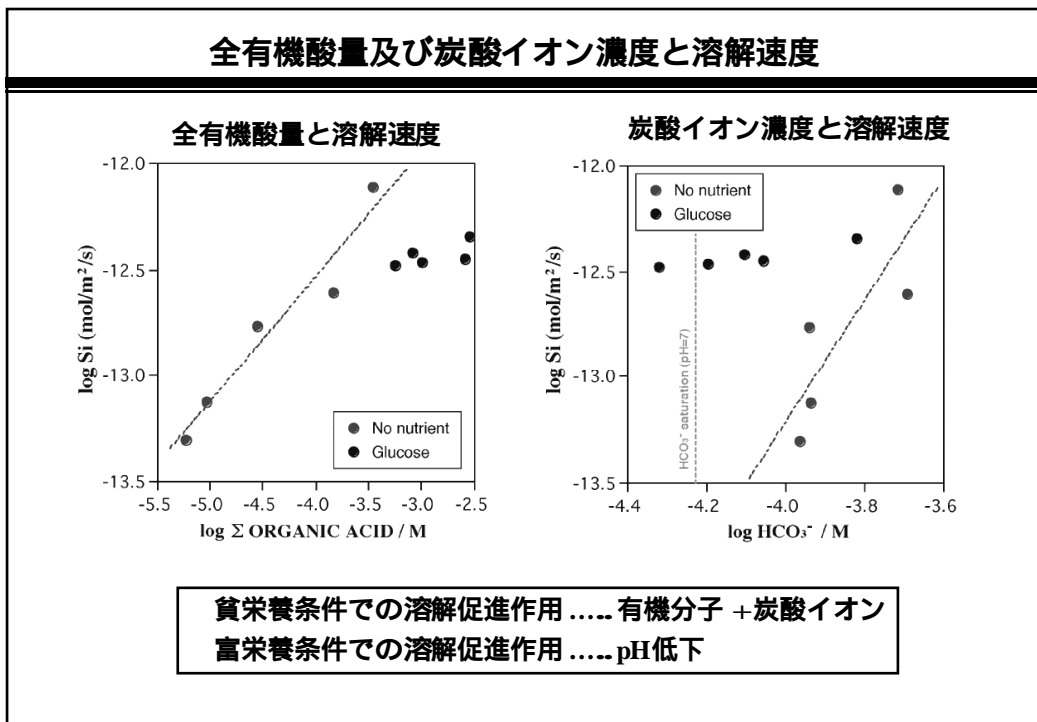
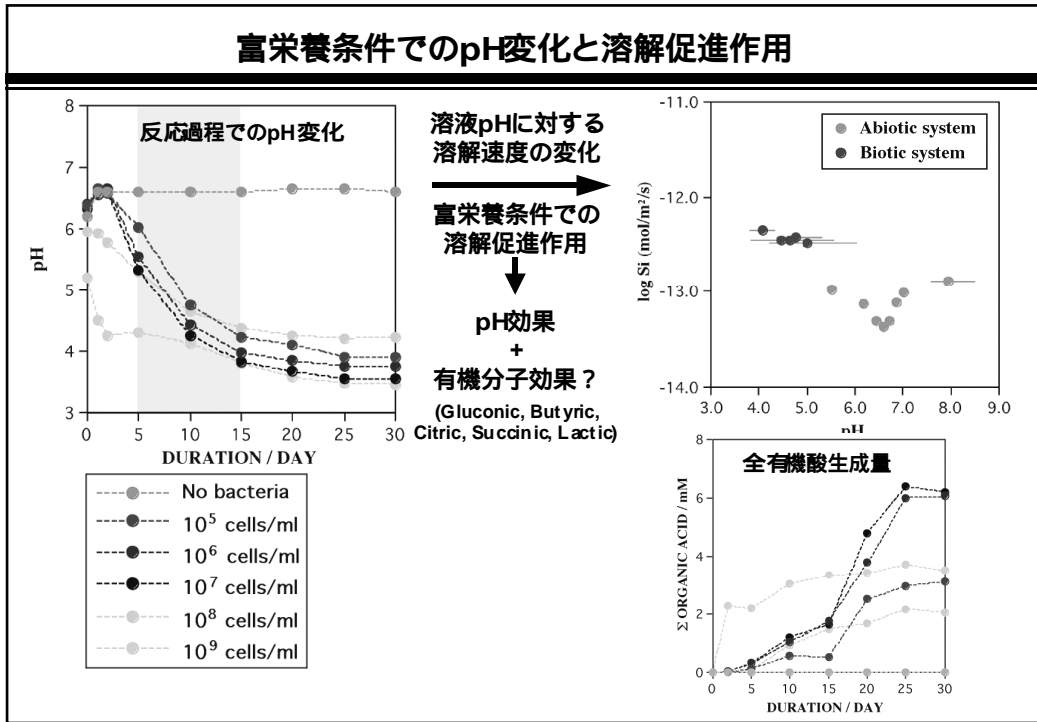
分析: 0.5ml / 5days, Si...比色法

pH条件の異なる非微生物反応系
 微生物を含む貧栄養反応系
 微生物を含む富栄養反応系









結論と今後の課題

貧栄養条件？ 溶解促進

微生物量 $< 10^5$ cells/ml → ほとんど影響なし

微生物量 10^5 cells/ml → 溶解促進 10^9 cells/ml → 18倍

溶解促進因子：有機分子 + 炭酸イオン

富栄養条件？ 溶解促進

微生物量に依存せず..... 8~10倍

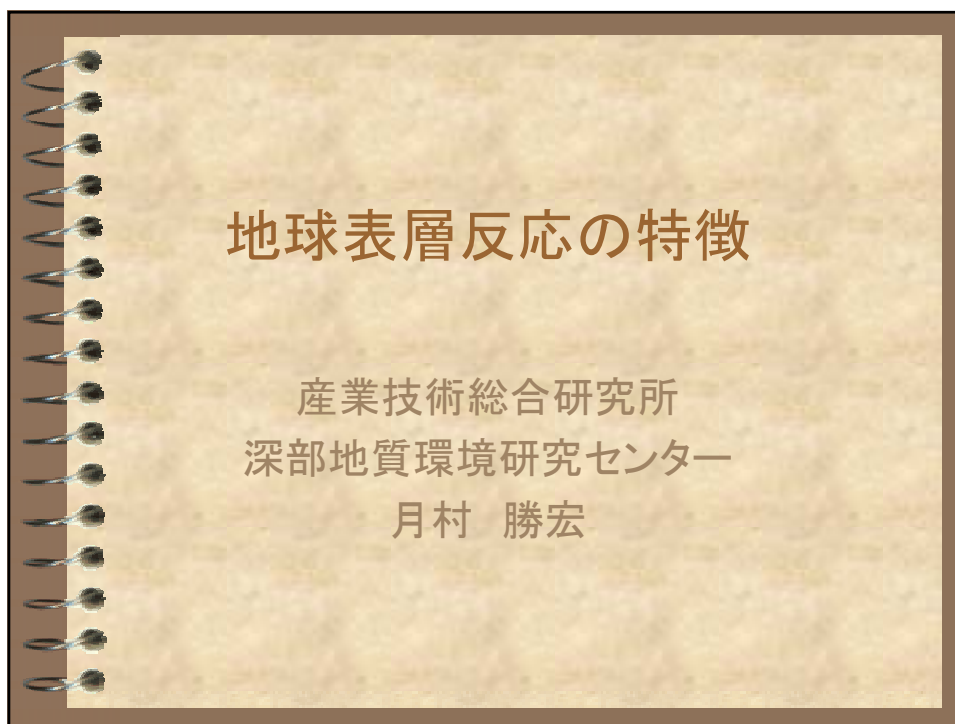
溶解促進因子：pH効果

今後の課題

微生物の代謝機構と放出される有機分子の同定・定量 → GCMS分析

鉱物溶解に対する微生物生成有機分子の影響評価 → 溶解実験

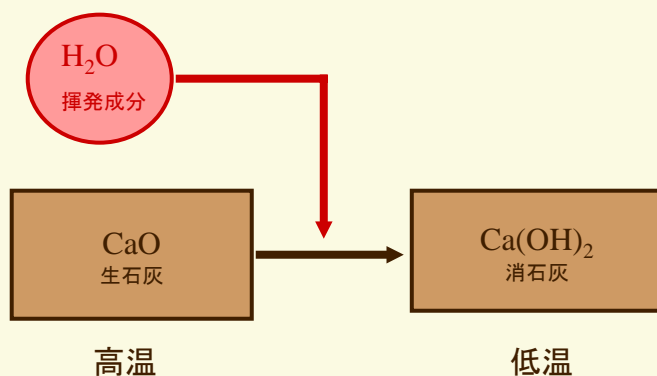
高アルカリ微生物 (*B. abalophilus*, etc.)及び深地下微生物 (*P. fluorescens*, *P. marginalis* etc.)による溶解実験



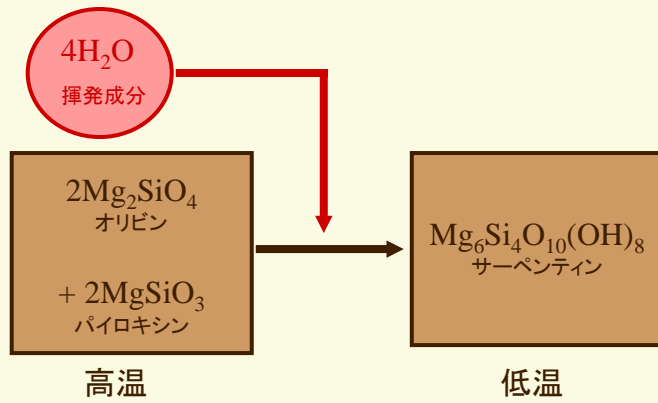
地球表層反応の2つの特徴

- 化学組成変化の特徴(熱力学で説明可)
 - 揮発成分を取り込む
- 生成物の構造の特徴(速度論で説明可)
 - 無秩序相になる

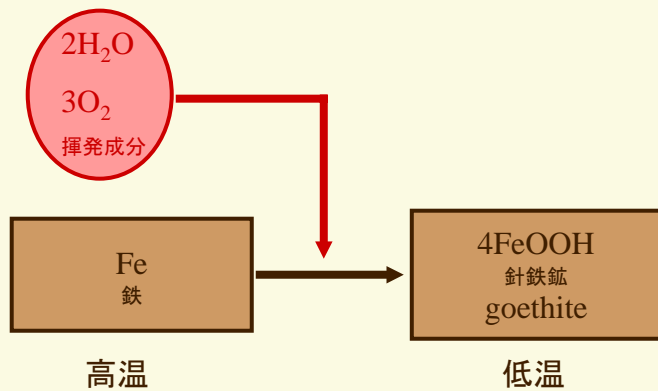
揮発成分を取り込む(1)



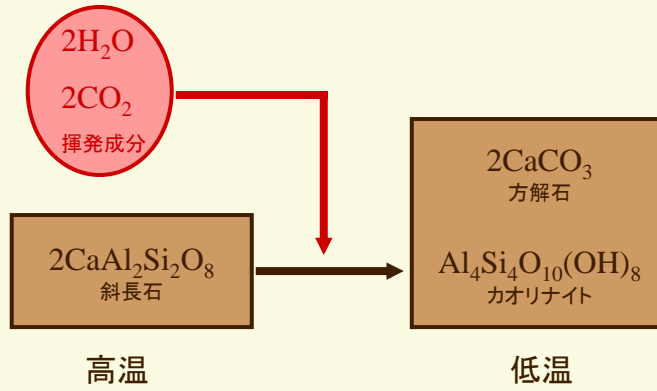
揮発成分を取り込む(2)



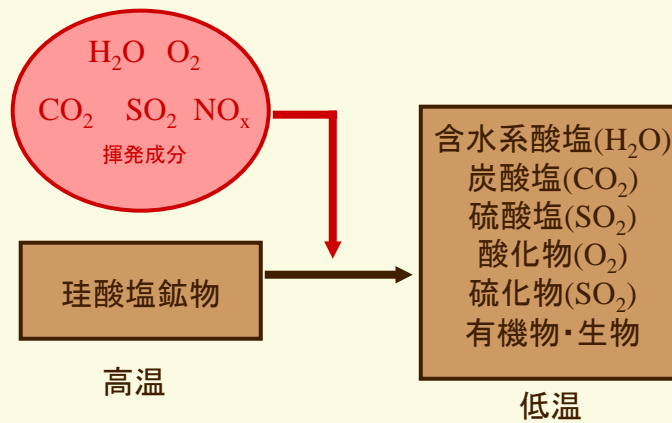
揮発成分を取り込む(3)



揮発成分を取り込む(4)



揮発成分を取り込む(5)



無秩序相ができる(1)

○無秩序相＝粘土

- 無秩序相⇔結晶でない
- ⇔大きくなるらない
- ⇔粘土

無秩序相ができる(2)

○＝粘土鉱物になる

- 0次元結晶(非晶質シリカ・アロフェン)
- 1次元結晶(イモゴライト)
- 2次元結晶(分散したモンモリナイト)
- 2.5次元結晶(無秩序に積層した粘土鉱物)
- 3次元結晶だが微結晶

無秩序相ができる(3)

- 低温で安定なのは, 秩序相である
- しかし, 実際は無秩序相ができる

高温で安定なのは

気体・液体
無秩序相
熱振動大

低温で安定なのは

固体
秩序相
熱振動小

無秩序相ができる(4)

- 熱力学的な安定関係で説明できない
- 生成速度の問題である

無秩序相ができる(5)

- 無秩序相は生成速度が速い
- 秩序層は生成速度が遅い
 - 特に温度が低いとき
 - 特に価数の大きい元素のとき
 - シリカ
 - ウランや超ウラン元素

無秩序相ができる(6)

- 無秩序相は溶解度が高い
 - シリカ
 - 石英: 5ppm
 - 非晶質シリカ: 100ppm
 - ウラン
 - 非晶質の方が結晶より4桁くらい高い

無秩序相ができる(7)

- 秩序相(結晶)ができやすい条件
 - 結合の弱い物質(1価, 2価)
 - 温度が高い
 - 溶液に不純物が少ない
 - 溶液の組成が結晶の組成に近い
 - 結晶と平衡のときの溶液の濃度が高い

地球表層反応の特徴

- 揮発成分を取り込む

- 無秩序相ができる